

## PARTIE C. Composition chimique du vernis d'un tableau (6 points)

Mots-clés : spectroscopie infrarouge, activité optique, stéréochimie, distillation.

### Données

- Bandes d'absorption en spectroscopie infrarouge

Liaison	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Bande : intensité
O-H alcool libre	3550 - 3700	Forte et fine
O-H alcool lié	3200 - 3600	Forte et large
N-H (amines et amides)	3100 - 3500	Moyenne à forte
O-H (acides carboxyliques)	2500 - 3200	Moyenne à forte, large
C-H	2850 - 3100	Moyenne à forte
C-H de CHO	2700 - 2900	2 bandes moyennes
C=O (esters, acides carboxyliques)	1700 - 1750	Forte
C=O (aldéhydes, cétones)	1700 - 1740	Forte
C=O (amide)	1650 - 1700	Forte
C=C	1620 - 1700	Moyenne
C-H	1370 - 1470	Forte (1 à 2 bandes)
C-N	1020 - 1220	Moyenne
C-O (étheroxydes)	1070 - 1150	Forte
C-O (alcools)	1010 - 1200	
C-O (esters)	1050 - 1300	Forte (1 à 2 bandes)

- Unités de pression (hors système international)
  - Le bar : 1 bar = 10<sup>5</sup> Pa
  - Le millimètre de mercure (mmHg) : 1 mmHg = 133,3 Pa
  - L'atmosphère (atm) : 1 atm = 101 325 Pa = 1,013 bar = 760,0 mmHg



Venise, à l'économie florissante, rayonne à travers toute l'Europe jusqu'au 18<sup>ème</sup> siècle. Les artistes y forment une école prestigieuse. Protégés par des princes très influents, croulant littéralement sous les commandes, ils améliorent les techniques existantes et innovent.

Les tableaux sont constitués d'un mélange complexe de matières, pigments colorés, résines, etc. Les résines naturelles sont fréquemment employées comme adhésifs ou comme constituants de mélanges oléo-résineux. L'identification des résines végétales utilisées dans certaines techniques des peintres est encore source de questionnements et d'analyses par les scientifiques actuels.

Ainsi une étude porte sur la caractérisation et l'identification des résines naturelles utilisées dans la « Madonna con Bambino e Angeli », ci-contre, de Antonello da Messina.

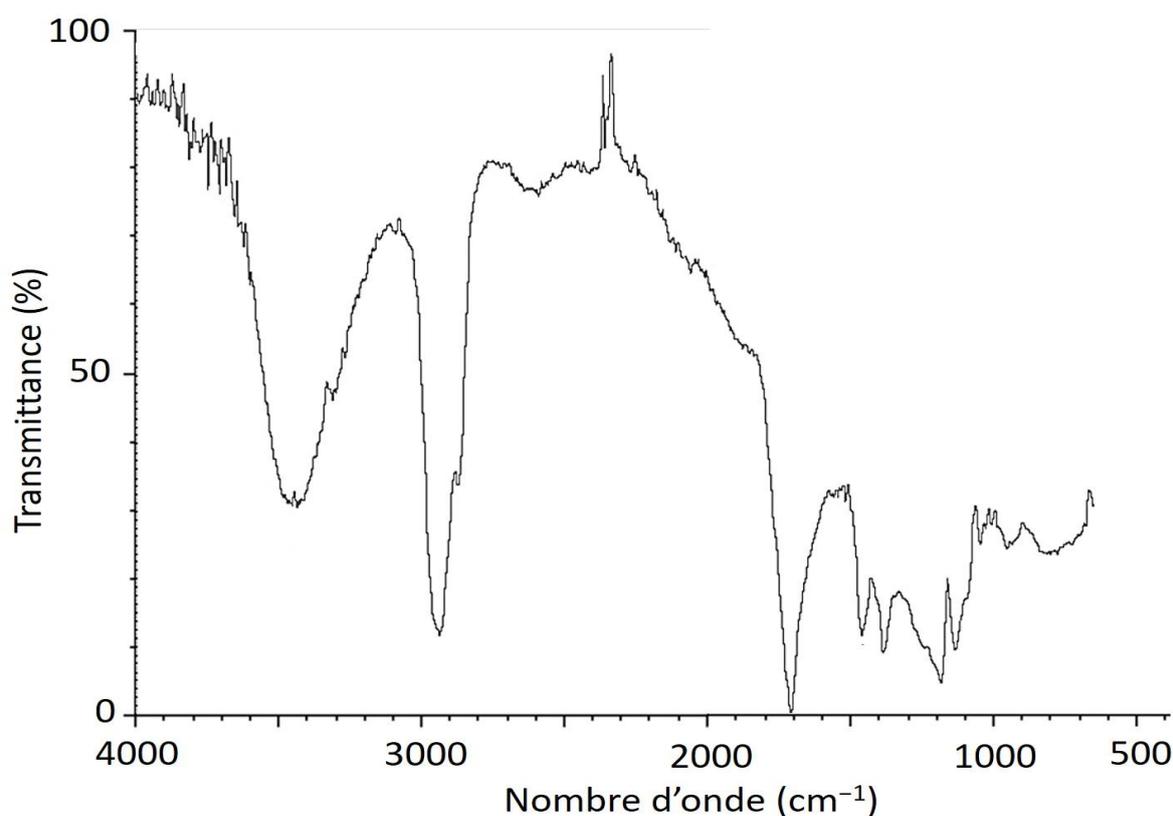
*D'après [www.connaissancedesarts.com](http://www.connaissancedesarts.com) ; Russo & Avino (2012), Chemistry Central Journal,6:59.*

**Cette partie s'intéresse aux résines naturelles présentes dans le vernis du tableau « Madonna con Bambino e Angeli » d'Antonello da Messina.**

On fait l'hypothèse que le tableau de l'artiste utilise comme liant un mélange d'huile de lin et de térébenthine de Venise :

- l'huile de lin est constituée en particulier d'acides gras (acides carboxyliques à longues chaînes carbonées) et de triglycérides (esters) ;
- la térébenthine de Venise est obtenue par distillation de la résine de certains arbres (mélèzes, pins). Elle contient des terpènes, c'est-à-dire des hydrocarbures présentant une ou plusieurs liaisons doubles carbone-carbone.

La composition chimique du vernis est étudiée après prélèvement d'une fibre du tableau et analyse par différentes techniques spectroscopiques. Un spectre infrarouge (FTIR) obtenu lors de l'analyse du vernis sur cette fibre, est donné ci-après.



Spectre infrarouge du vernis du tableau « Madonna con Bambino e Angeli »

**Q29** - En exploitant le spectre infrarouge précédent, discuter de la validité de l'hypothèse réalisée sur la composition chimique du vernis (mélange d'huile de lin et de térébenthine de Venise).

Parmi les espèces chimiques présentes dans la térébenthine de Venise, on trouve de l' $\alpha$ -pinène, un terpène présent sous la forme de deux stéréoisomères : le (-)- $\alpha$ -pinène et le (+)- $\alpha$ -pinène et dont les structures sont indiquées ci-dessous :



le (-)- $\alpha$ -pinène



le (+)- $\alpha$ -pinène

**Q30** - Indiquer si la relation de stéréoisomérisation entre ces deux molécules, est une énantiomérisation ou une diastéréoisomérisation. Justifier la réponse.

On considère l'activité optique du (-)- $\alpha$ -pinène et du (+)- $\alpha$ -pinène.

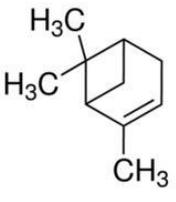
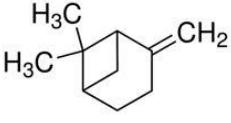
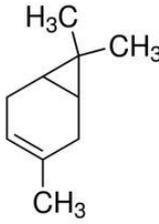
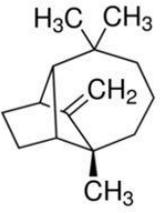
*Données* : pouvoirs rotatoires spécifiques à 22°C

- (-)- $\alpha$ -pinène :  $[\alpha]_D^{22} = -51^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{g}^{-1}$  ;
- (+)- $\alpha$ -pinène :  $[\alpha]_D^{22} = +51^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ .

**Q31** - Parmi les propositions suivantes, identifier les propositions correctes. Indiquer sur la copie les lettres associées aux propositions correctes, parmi a, b, c et d.

- L'activité optique du (+)- $\alpha$ -pinène est associée à la chiralité des molécules de (+)- $\alpha$ -pinène.
- L'activité optique du (-)- $\alpha$ -pinène est associée à la présence d'une liaison double carbone-carbone dans les molécules de cette espèce chimique.
- La valeur du pouvoir rotatoire du (+)- $\alpha$ -pinène est obtenue en mesurant l'angle de réfraction de la lumière à l'interface entre l'air et le (+)- $\alpha$ -pinène liquide.
- Lorsqu'une lumière polarisée rectilignement traverse une solution de (+)- $\alpha$ -pinène, la direction de polarisation de cette lumière tourne d'un angle correspondant au pouvoir rotatoire du (+)- $\alpha$ -pinène.

L' $\alpha$ -pinène (sous forme d'un mélange de (-)- $\alpha$ -pinène et de (+)- $\alpha$ -pinène) peut être extrait par distillation fractionnée d'une huile de térébenthine de pin. Les principaux terpènes constituant l'huile de térébenthine de pin sont indiqués dans le tableau ci-après.

Nom	$\alpha$ -pinène	$\beta$ -pinène	$\Delta$ -3-carène	longifolène
Structure				
Température d'ébullition (°C) à pression atmosphérique (760 mmHg)	156-158	164-165	168-169	254
Densité (à 25°C)	0,858	0,872	0,857	0,928

Principaux terpènes présents dans l'essence de térébenthine du pin *Pinus Longifolia*

**Q32** - À partir des données disponibles, justifier qu'en début de distillation fractionnée, l' $\alpha$ -pinène est présent en quantité très majoritaire dans le distillat.

**Q33** - Justifier la nécessité de recourir à une distillation sous pression réduite de 11 mmHg au lieu d'une distillation sous pression atmosphérique 760 mmHg.

Le schéma d'un montage de distillation sous pression réduite est donné ci-après.

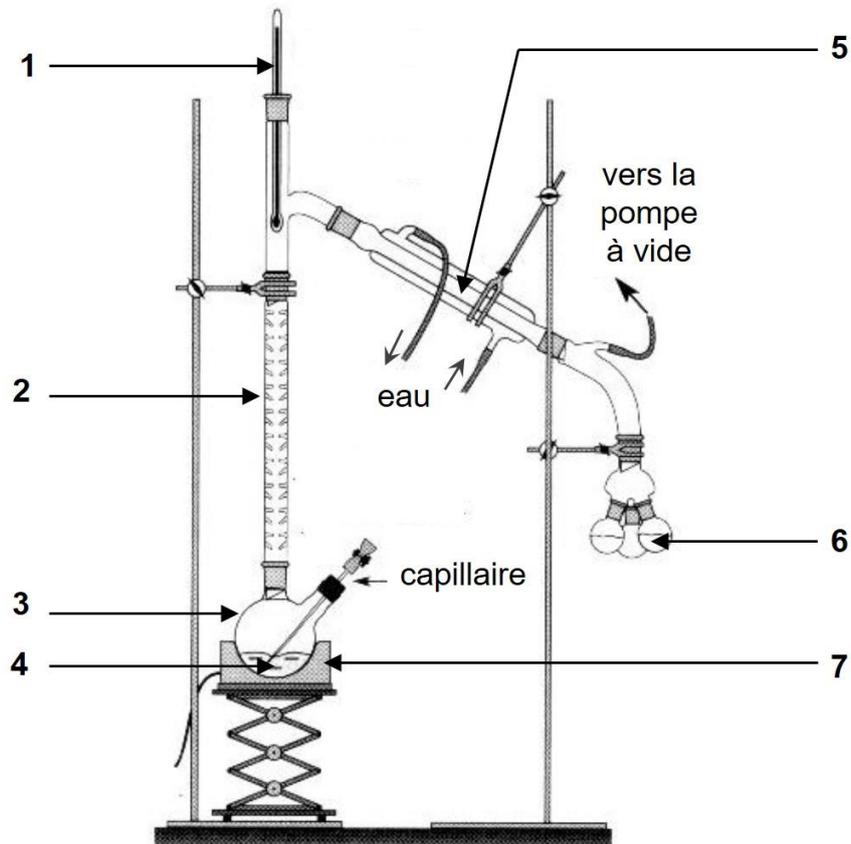
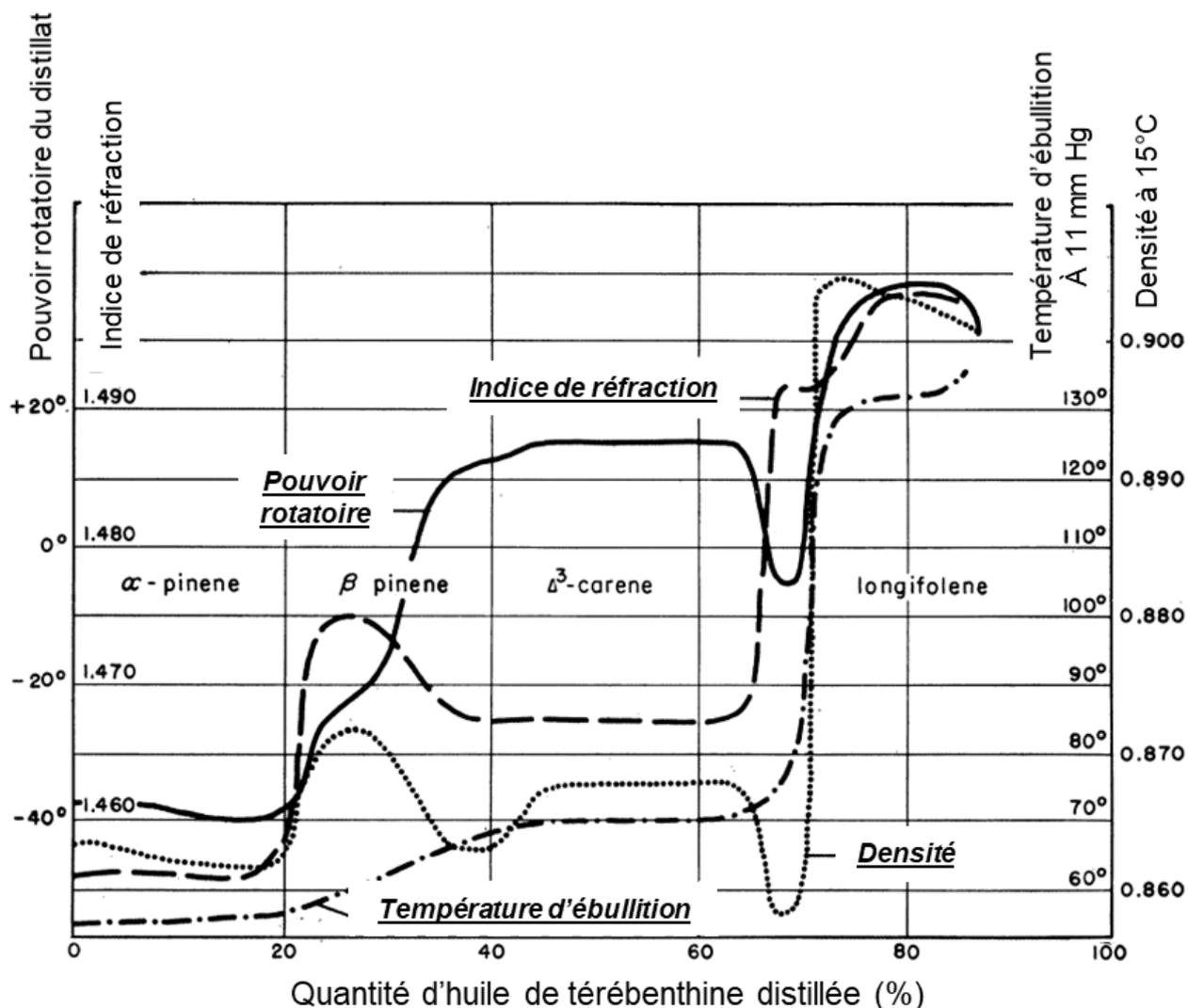


Schéma d'un montage de distillation fractionnée sous pression réduite

**Q34** - Légender le schéma précédent en reportant sur la copie les numéros indiqués.

Le document ci-après rend compte de l'avancée de la distillation sous une pression réduite de 11 mmHg : sur le graphique est représentée l'évolution de paramètres physiques en fonction de la quantité d'huile de térébenthine distillée.



D'après T. Mirov, Technical Bulletin N°1239, Juin 1961

Propriétés physico-chimiques du distillat récupéré par distillation fractionnée d'huile de térébenthine extraite du pin *Pinus Longifolia*

- Q35** - Estimer graphiquement la valeur du pouvoir rotatoire du distillat lorsque 20 % de la quantité d'huile de térébenthine de pin est distillée.
- Q36** - En déduire le nom du stéréoisomère de l' $\alpha$ -pinène qui est majoritaire dans le distillat obtenu.