

# L'hydrolyse des esters

esters, produits finals de cette réaction. Ils ont d'abord démontré expérimentalement qu'il y avait une relation directe entre la conformation de la fonction acétale et sa réactivité. Le professeur Deslongchamps a de plus proposé une théorie selon laquelle le facteur décisif dans la décomposition de l'intermédiaire jusqu'au produit final est l'orientation dans l'espace des paires d'électrons libres, les orbitales, par rapport au lien carbone-hydrogène. Finalement, il a formulé l'hypothèse, qui fut confirmée par la suite, que cette réaction d'oxydation passe par la formation du même intermédiaire tétraédrique que l'on rencontre dans la réaction d'hydrolyse.

Au cours de ses études de la réaction d'oxydation des acétals, le professeur Deslongchamps constata un fait expérimental remarquable: dans une réaction donnée, on observait toujours la formation d'un seul ester alors que l'intermédiaire tétraédrique postulé devait conduire à deux types d'esters selon les règles de la chimie classique. Pour expliquer ce résultat, il a pensé que l'oxydation des acétals possédant une conformation précise et qui préférerait se fragmenter dans une seule direction, produisant ainsi un seul des deux esters possibles. La raison de cette préférence était, croyait-il, que la formation de l'ester que l'on observe de fait était favorisée parce que requérant moins d'énergie que celle de l'autre ester théoriquement possible. C'est cette déviation par rapport aux règles de la chimie classique qui a conduit le professeur Deslongchamps à la formulation de sa théorie sur le contrôle stéréoelectronique dans la réaction d'hydrolyse.

Par la suite, des expériences portant entre autres sur la synthèse et la réactivité des orthoesters, permirent de confirmer totalement la nouvelle théorie.

Depuis l'automne 1975, le professeur Deslongchamps se sert d'une technique qui consiste à utiliser une amide ou

un ester marqués avec un isotope rare de l'oxygène, l'oxygène-18, pour connaître la conformation précise de l'intermédiaire chimique de l'hydrolyse. La théorie stéréoelectronique lui permet de prédire la configuration de l'intermédiaire tétraédrique et les produits finals de la réaction d'hydrolyse. Ces produits sont analysés par le truchement de la spectroscopie de masse.

Grâce à des travaux comme ceux de M. Deslongchamps et de son équipe, la chimie organique perd peu à peu sa réputation de science imprécise, réservée à des chimistes qui ne savent préparer que des espèces de "soupes" contenant en plus du produit recherché divers produits indésirables. Les méthodes de M. Deslongchamps fournissent en effet des réactions quantitatives bien contrôlées, c'est-à-dire qu'il y a conversion complète des réactifs en produits finals désirés. Pour l'industrie chimique et l'industrie pharmaceutique, il est important de bien contrôler les réactions de synthèse des divers composés organiques pour obtenir un bon rendement et un minimum d'étapes de fabrication. Par ailleurs, étant donné que dans la cellule, les acides nucléiques sont reliés ensemble par des esters et des acides phosphoriques, la transposition des idées du professeur Deslongchamps conduira peut-être à contrôler la synthèse de l'ADN et des polynucléotides.

Dans le domaine médical, la compréhension des mécanismes des réactions d'hydrolyse par les enzymes est aussi un problème de grande importance. Les cellules des êtres vivants sont chacune un laboratoire de chimie d'une grande complexité où chaque réactif est une enzyme créée pour une fonction bien spécifique, sous un contrôle rigoureux. C'est en tenant compte de la nature tridimensionnelle des enzymes qu'on pourra préciser les mécanismes de leur action. □

**Michel Brochu**

**A general view of one of Dr. Deslongchamps' laboratories.**

**Vue d'ensemble de l'un des deux laboratoires du professeur Deslongchamps.**



Centre de l'Audio Visuel, Université de Sherbrooke