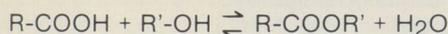


La théorie stéréoélectronique de l'hydrolyse Un pas en avant en chimie organique

Le professeur Pierre Deslongchamps, de l'Université de Sherbrooke, poursuit des travaux de recherche sur l'hydrolyse des esters et des amides. Il a émis l'hypothèse que la disposition spatiale des espèces chimiques intermédiaires dans de telles réactions d'hydrolyse détermine la nature des composés formés. Une série d'expériences basées sur la synthèse de divers composés organiques a confirmé la justesse de cette théorie.

Les parfums des fleurs, les aromes délicats des pommes, des oranges et des bananes, et un grand nombre de composés familiers de la vie courante tels que les savons et les graisses appartiennent à la famille chimique des esters. La Nature utilise les réactions de formation des esters (estérification) et de leur transformation (hydrolyse) pour la synthèse ou la modification de nombreux composés essentiels à la vie tels que les protéines et les hormones par exemple. Certaines protéines communément appelées enzymes ont la propriété de catalyser au sein des organismes vivants les réactions de formation et d'hydrolyse des esters et des substances qui leurs sont apparentées, les amides. La connaissance détaillée du mécanisme de formation ou d'hydrolyse des fonctions ester et amide est donc importante non seulement en chimie organique mais aussi en biochimie, où elle est essentielle pour comprendre le fonctionnement de la catalyse enzymatique.

Les esters, qu'on désigne par la formule générale $R-COO-R$, se forment dans la réaction dite d'estérification. Les chimistes expriment cette réaction réversible par l'équation



Dans cette équation, on appelle estérification la réaction entre un acide ($R-COOH$) et un alcool ($R'-OH$) pour donner un ester ($R-COOR'$) et de l'eau. La réaction inverse, dans le sens de droite à gauche dans l'équation, s'appelle hydrolyse.

Le professeur Pierre Deslongchamps, du département de chimie de l'Université de Sherbrooke, travaille depuis 1971 à élucider les secrets de la réaction d'hydrolyse. Comme nous l'explique le professeur Deslongchamps, il est bien connu aujourd'hui que la réaction d'hydrolyse est catalysée par les acides et par les bases; au cours de cette réaction, il y a formation d'un intermédiaire en forme de tétraèdre. Cet intermédiaire est constitué d'une pyramide à quatre côtés ayant à son centre un atome de carbone auquel sont reliés par des liens chimiques dits de valence quatre atomes ou groupes d'atomes.

Le professeur Deslongchamps a développé récemment une nouvelle théorie dite stéréoélectronique portant sur l'intermédiaire tétraédrique de la réaction d'hydrolyse. Il émet l'hypothèse que la conformation, c'est-à-dire la disposition spatiale précise qui est prise par l'intermédiaire tétraédrique est d'une importance vitale pour comprendre le mécanisme de décomposition de cet intermédiaire et par conséquent expliquer la nature des produits formés.

La vérification expérimentale de cette théorie n'a pas été facile car les intermédiaires présents dans cette réaction n'ont qu'une durée de vie d'environ 10^{-7} seconde (0,1 milliardième de seconde). De plus, à cause du fait que les réactions d'estérification et d'hydrolyse sont réversibles, il a été difficile de se rendre compte de l'importance de la conformation des intermédiaires; en effet, il y avait beaucoup de composés chimiques présents à la fois et donc beaucoup d'inconnues à résoudre, ce qui masquait les mécanismes de la réaction. Il a donc fallu prendre des méthodes détournées de synthèse organique pour fabriquer de façon stable les mêmes intermédiaires qu'on observe normalement dans l'hydrolyse des esters, les fragmenter et observer l'influence de leur conformation sur la formation d'esters. Le professeur Deslongchamps et son équipe de six étudiants diplômés et de six chercheurs post-doctoraux ont utilisé une gamme de cinq méthodes de synthèse

organique dont chacune prise isolément permettait de vérifier un aspect de la théorie stéréoélectronique, et dont l'ensemble ne laissait aucun doute sur la justesse des hypothèses de départ. Ces travaux de synthèse ont réclamé beaucoup de travail et d'ingéniosité car il a fallu mettre au point et inventer la plupart des synthèses nécessaires. Cependant, le professeur Deslongchamps bénéficiait déjà d'une vaste expérience dans le domaine de la synthèse organique. Il travaille en effet depuis une dizaine d'années à la mise au point de méthodes de synthèse de molécules organiques complexes à partir de "pièces détachées". Tout comme les constructeurs de maisons modernes peuvent construire des maisons en un temps record, à partir d'éléments préfabriqués, le professeur Deslongchamps a mis au point des techniques de synthèse organique exigeant un nombre d'étapes réduit de beaucoup si on les compare aux laborieuses synthèses classiques. La compétence du professeur Deslongchamps en ce domaine lui a valu de recevoir en 1971 la Bourse Commémorative E.W.R. Steacie du CNRC, bourse qui lui a permis de se dégager entièrement de ses tâches d'enseignement et de ne se consacrer qu'à la recherche pendant trois ans. M. Deslongchamps a également reçu le titre de "Fellow" de la Fondation Alfred P. Sloan de New York de 1970 à 1972.

Le développement de la théorie stéréoélectronique du professeur Deslongchamps a débuté en 1971 par la découverte dans son laboratoire d'une nouvelle réaction chimique, l'oxydation de la fonction acétale d'une aldéhyde en fonction ester par l'ozone.

Le professeur Deslongchamps et son équipe ont entrepris une étude du mécanisme de la réaction d'oxydation des acétals pour tenter de comprendre la formation des



Centre de l'Audio Visuel, Université de Sherbrooke

Andrée-Lucie Roy, one of Dr. Deslongchamps' M.Sc. students, at the lab bench.

Andrée-Lucie Roy, étudiante à la maîtrise sous la direction du professeur Deslongchamps, travaillant à un montage expérimental.