

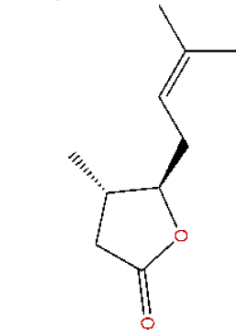
Annexe 1 (schéma 1)



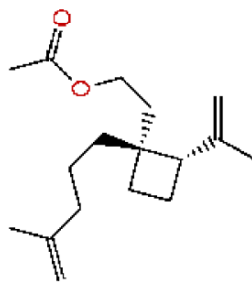
Phéromone sexuelle
du carpocapse

Phéromone sexuelle
de l'euémis de la vigne

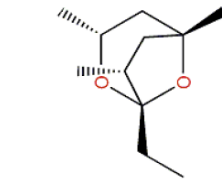
Phéromone sexuelle
de la processionnaire du pin



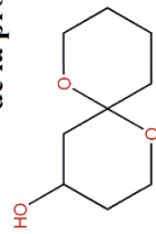
Phéromone sexuelle
de la pyrale
de la canne à sucre



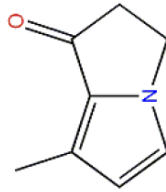
Phéromone sexuelle
de la cochenille
du laurier rose



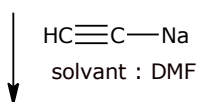
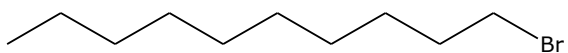
Phéromone
d'agrégation
du charançon
du bananier



Phéromone
de la mouche
de l'olivier



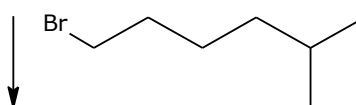
Phéromone
aphrodisiaque
des mâles
de danaidés



F



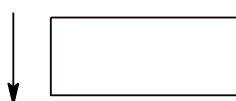
F'

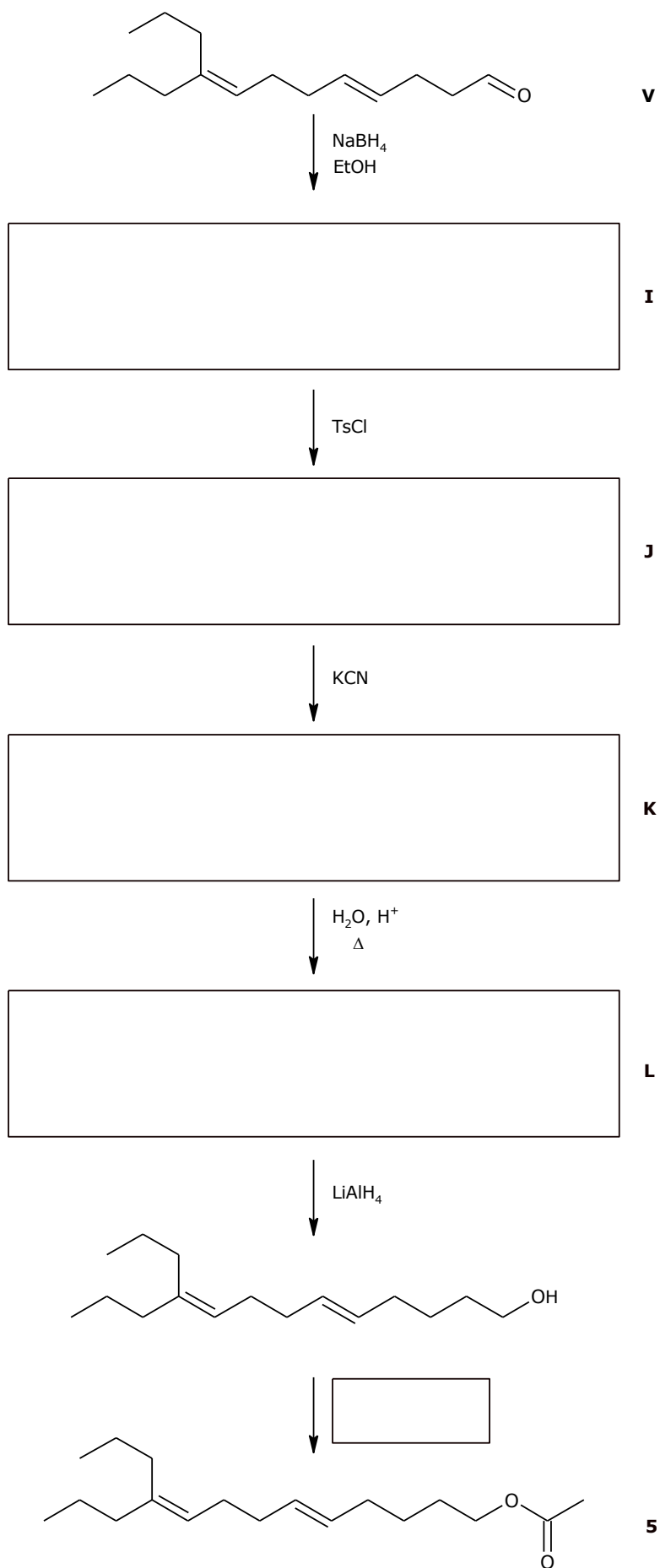


G



H





Document 1 : Découverte de la nature et du rôle des phéromones

Il est de tradition en France d'attribuer à l'entomologiste J.H. Fabre (1829-1915) les premières observations montrant l'attraction à distance des mâles du Grand paon de nuit (lépidoptère hétérocère) par « une substance d'extrême sensibilité » émise par une femelle nubile. Mais il a fallu attendre la seconde moitié du XXe siècle pour que de nombreux chercheurs mettent en évidence le rôle de substances particulières, les médiateurs chimiques, dans plusieurs phases essentielles du comportement des êtres vivants, depuis les plus primitifs jusqu'aux plus évolués, y compris l'homme. Lorsque ces médiateurs interviennent dans les relations entre individus de la même espèce, on les appelle phéromones [...]

On doit à A. Butenandt (1903-1995) l'isolement, l'identification et la synthèse en 1959-60 de la première phéromone sexuelle, celle du ver à soie (*Bombyx mori*) : le bombykol. Depuis cette date, qui a donné naissance à une nouvelle discipline, l'écologie chimique, le nombre de phéromones identifiées et synthétisées n'a cessé d'augmenter, en particulier chez les insectes. [...]

Les phéromones sont en général constituées d'un mélange, spécifique pour chaque espèce, soit de substances volatiles véhiculées par l'air (insectes) ou par l'urine (mammifères), soit de substances polaires véhiculées par l'eau (crustacés, poissons) ou perçues par contact (peptides des amphibiens). Les mêmes composés peuvent se retrouver chez plusieurs espèces, même très éloignées dans l'ordre systématique.

Jacquin-Joly E. Descoins C. Les phéromones, *L'actualité chimique*, sept 2012, n°366, pp.61-62

Document 2 : Identification des premières phéromones sexuelles

➤ Doc 2a : Phéromone sexuelle de la femelle du bombyx du murier

Dans les années 1960, Butenandt et ses collaborateurs isolèrent la première phéromone sexuelle, celle du ver à soie (*Bombyx mori*). Ils obtinrent 12 mg de « bombykol » à partir d'un demi-million de femelles du Bombyx du mûrier. Il leur fallut vingt années d'efforts et de recherches pour établir la structure de ce composé.

Pour en établir la formule topologique, ils lui firent subir des transformations chimiques :

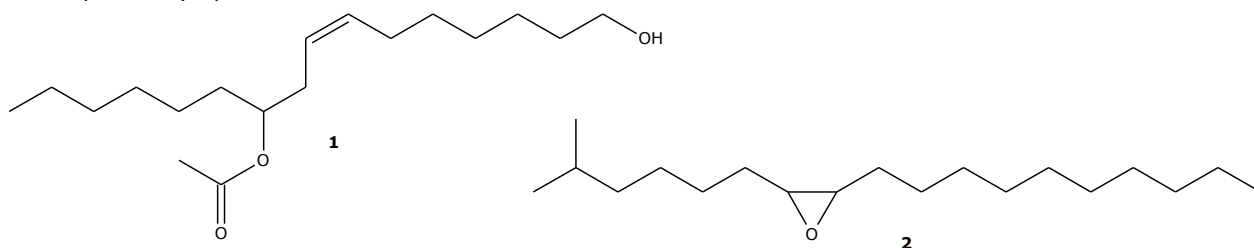
- une mole de bombykol absorbe 2 moles de dihydrogène en présence de palladium sur charbon à température ambiante et pression atmosphérique pour conduire à une mole d'hexadécane-1-ol ($C_{16}H_{34}O$). On n'observe pas de consommation de dihydrogène si le palladium est empoisonné par du sulfate de baryum.
- après oxydation permanganique d'une mole de bombykol puis coupure oxydante, sont isolés une mole d'acide butanoïque, 1 mole d'acide 10-hydroxydécanoïque ($C_{10}H_{20}O_3$) et 1 mole d'acide éthanedioïque ($C_2H_2O_4$).

La stéréochimie du bombykol fut établie en comparant l'activité biologique du bombykol naturel avec celle des divers isomères possibles obtenus par synthèse. Comme toutes les phéromones sexuelles, il s'agit d'un composé très actif. Les seuils d'activité déterminés au laboratoire sont donnés quand une réponse positive est observée chez 50% des insectes mis en présence de leur phéromone sexuelle. Ainsi, le bombykol de synthèse provoque une réponse positive à la dose de 192 molécules vraies par cm^3 d'air.

Le bombykol fut ainsi identifié comme étant le (10 E,12 Z)-hexadéca-10,12-diène-1-ol.

➤ Doc 2b : Phéromone sexuelle de la femelle du porthétria disparate

Peu de temps après l'identification du bombykol, Jacobsen et ses collaborateurs isolent en 1961 de la femelle du porthétria disparate, une espèce chimique pour laquelle ils proposent la structure **1**. Reprenant ces travaux quelques années plus tard, Beroza et ses collaborateurs déterminent en 1970, à partir de 78000 individus, la véritable structure **2** de cette phéromone nommée disparlure ; cet exemple pour lequel la première structure était fautive, illustre l'extrême difficulté des travaux menés sur de très petites quantités de substance et les progrès accomplis dans les techniques analytiques durant les années 60.



Rouessac A. et F., Morizur J.P. Structures et synthèses de phéromones d'insectes, *L'actualité chimique*, mai 1973

Document 3 : Synthèse de phéromones au laboratoire

➤ Doc 3a : Synthèse de la phéromone sexuelle de la tordeuse de pommes

La tordeuse de pommes est un lépidoptère très répandu dans les vergers des pommiers aux Etats-Unis. Une synthèse courte et efficace de sa phéromone sexuelle, le (8E, 10E)-dodéca-8,10-diène-1-ol **3** a été décrite par Descoins et Henrick en 1972 selon le schéma 3 ci-dessous :

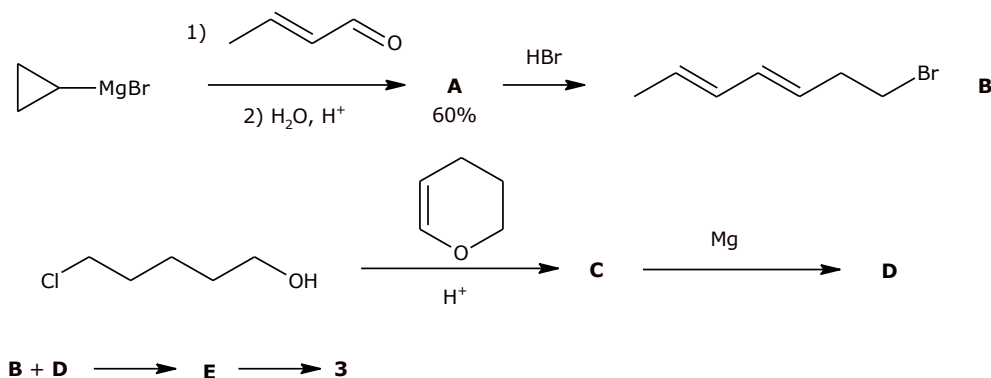


Schéma 3a

➤ Doc 3b : Synthèse du disparlure

La synthèse du disparlure **2** décrite en 1972 par le groupe d'Eiter est présentée sur le schéma 3b ci-dessous :

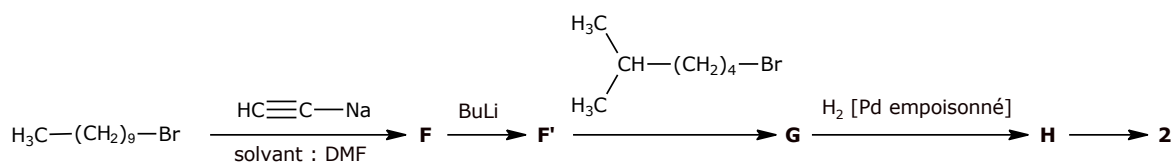


Schéma 3b

➤ Doc 3c : Synthèse de la phéromone sexuelle du ver rose de la fleur du cotonnier

Le propylure **4**, nom donné à la phéromone sexuelle produite par la femelle du ver rose de la fleur de cotonnier a fait l'objet de nombreuses synthèses car les larves de ce papillon provoquent des dégâts énormes dans les cultures cotonnières. Une voie d'approche proposée par le groupe de Morizur en 1972 est décrite ci-dessous schéma 3c.

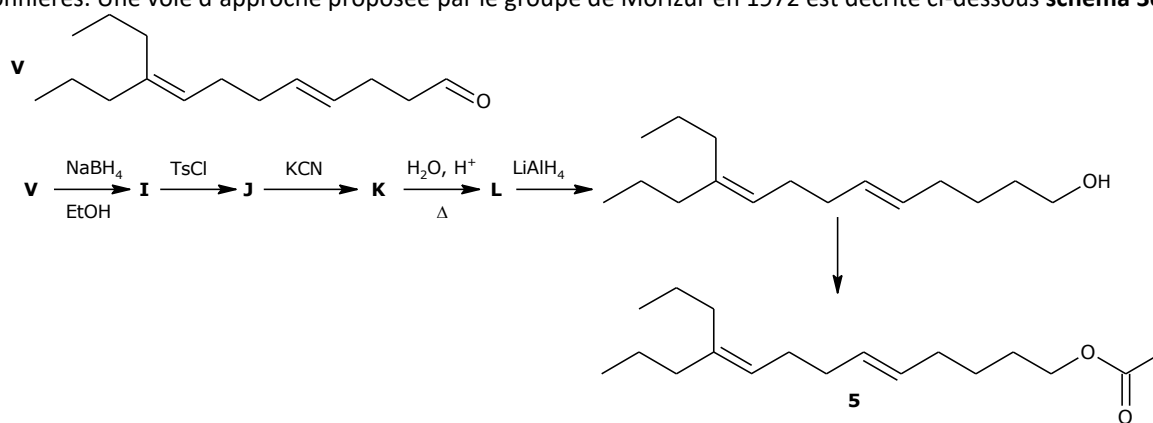


Schéma 3c

Rouessac A. et F., Morizur J.P. Structures et synthèses de phéromones d'insectes, *L'actualité chimique*, mai 1973