10. The breeding work on the winter bread wheat varieties of intensive type in the FSBSI «Agricultural Research Center «Donskoy» / O. V. Skripka, S. V. Podgornyy, A. P. Samofalov, V. L. Chernova // Grain Economy of Russia. 2020. № 6. Pp. 19-25.

11. Dragomir C. L. Behavior of some winter wheat cultivars under Dobrogea conditions // Scientific Papers. Series A. Agronomy. 2017. V. LX. Pp. 241-245.

12. Káš M., Mühlbachová G., Kusá H. Winter wheat yields under different soil-climatic conditions in a long-term field trial // Plant, Soil Environ. 2019. № 65. Pp. 27-34.

Authors' Information:

Maslova Galina Yakovlevna, leading researcher, head of the laboratory of breeding and seed production of winter wheat Samara Federal Research Scientific Center RAS, Volga Scientific Research Institute of Selection and Seed-Growing named after P. N. Konstantinov AuthorID 897084.

Sharapov Ivan Ivanovich, junior researcher of the laboratory of selection and seed production of winter wheat Samara Federal Research Scientific Center RAS, Volga Scientific Research Institute of Selection and Seed-Growing named after P. N. Konstantinov ORCID 0000-0002-7222-9993, AuthorID 836171, E-mail: scharapov86@mail.ru

Sharapova Yuliya Andreevna, the agronomist-researcher of laboratory of selection and seed growing of winter wheat Samara Federal Research Scientific Center RAS, Volga Scientific Research Institute of Selection and Seed-Growing named after P. N. Konstantinov ORCID 0000-0003-0197-8513, AuthorID 791942, E-mail: belyaeva.u.a@yandex.ru

Информация об авторах:

Маслова Галина Яковлевна, ведущий научный сотрудник, заведующая лабораторией селекции и семеноводства озимой пшеницы Самарского федерального исследовательского центра РАН, Поволжский научно-исследовательский институт селекции и семеноводства им. П.Н. Константинова (446442, Самарская обл., г.о.Кинель, п.г.т.Усть-Кинельский, ул. Шоссейная, 76). AuthorID 897084

Шарапов Иван Иванович, младший научный сотрудник лаборатории селекции и семеноводства озимой пшеницы Самарского федерального исследовательского центра РАН, Поволжский научно-исследовательский институт селекции и семеноводства им. П.Н. Константинова (446442, Самарская обл., г.о.Кинель, п.г.т.Усть-Кинельский, ул. Шоссейная, 76). ORCID 0000-0002-7222-9993, AuthorID 836171, E-mail: scharapov86@mail.ru

Шарапова Юлия Андреевна, агроном-исследователь лаборатории селекции и семеноводства озимой пшеницы Самарского федерального исследовательского центра РАН, Поволжский научно-исследовательский институт селекции и семеноводства им. П.Н. Константинова (446442, Самарская обл., г.о.Кинель, п.г.т.Усть-Кинельский, ул. Шоссейная, 76). ORCID 0000-0003-0197-8513, AuthorID 791942, E-mail: belyaeva.u.a@yandex.ru

DOI: 10.32786/2071-9485-2021-02-26

STUDY OF SYNTHETIC PHEROMONES FOR MONITORING OF THE GOLDEN TWIN-SPOT MOTH *CHRYSOIDEIXIS CHALCITES*

E. V. Sinitsyna, V. E. Glebov, N. Z. Fedoseev, N.I. Kulakova

All-Russian Center for Plant Quarantine –

«All-Russian Research Institute for Plant Quarantine», Moscow region

Received 30.12.2020

Submitted 04.04.2021

Summary

The study of synthetic pheromones for monitoring of the golden twin-spot moth *Chrysodeixis chalcites* was conducted within the framework of the State task (R&D registration number: AAAAA 20-12071490011-8). Golden twin-spot moth is a regulated quarantine pest of the territory of the Russian Federation (Unified list of quarantine organisms of the Eurasian Economic Union from 30.11.2016). It causes damages to several economically important crops, especially, in greenhouses (tomato, pepper, etc.). This paper presents the results of a sex pheromone synthesis and its field trial for monitoring of the golden twin-spot moth *Chrysodeixis chalcites*. The developed method provides the use of monoene alcohol acetates as key stages of the alkylation reaction with α -bromo- Ω -chloralkanes of the corresponding lithium derivatives in liquid ammonia. The efficacy evaluation of synthetic pheromones on the attraction and capture of the golden twin-spot moth males was also studied.

Abstract

Introduction. One of the main tasks of the National Plant Protection Organizations is to establish the phytosanitary status of the country's territory. Phytosanitary monitoring of the Russian Federation territory for *Chrysodeixis chalcites* has never been carried out. The development of the golden twin-spot moth synthetic pheromone for such monitoring receives priority. **Object** of the study is a synthetic pheromone of the golden twin-spot moth *Chrysodeixis chalcites*. **Materials and methods.** The development of synthesis and the production of the synthetic pheromone samples of the golden twin-spot moth were carried out in the Laboratory of pheromones synthesis and application of the All-Russian Plant Quarantine Center. A gray rubber septum lures from bromobutyl were impregnated with different synthetic pheromone mixtures. Five variants of the mixtures were tested in five replications. Mixture variants were tested with Rhomb type traps made of thick laminated cardboard. Traps with all pheromone mixture variants were fixed at a height of 1.5–2.0 m at the beginning of the pest flight. Traps were placed on a randomized way at a minimum distance from each other - 30-50 m. The traps were monitored weekly. **Results and conclusions.** During the first stage of the research work in 2020, a new method of the pheromone component synthesis was developed for the golden twin-spot moth *Chrysodeixis chalcites*. New synthesis schemes provide the use of monoene alcohol acetates as key stages of the alkylation reaction with α -bromo- Ω -chloralkanes of the corresponding lithium derivatives in liquid ammonia, which reduces the number of synthesis stages and avoids the need for chromatographic purification of the obtained intermediates. Thus, two components of the golden twin-spot moth pheromone: Z7-dodecene-1-ol acetate (Z7-12Ac) and Z9-tetradecene-1-ol acetate (Z9-14Ac) were synthesized. The developed synthesis of Z11-hexadecene-1-ol acetate (Z11-16Ac) by alkylation of 10-bromodecane-1-ol tetrahydropyran ether with a lithium derivative of 1-hexene in liquid ammonia allowed achieving a high 99% stereoisomeric purity of the product. The developed method of Z-9-dodecene-1-ol acetate (Z9-12Ac), in which the alkylation of the lithium derivative of tetrahydropyranyl ether 9-decine-1-ol with brom-ethane in liquid ammonia was used as a key stage, made it possible to avoid working with dangerous butene-1 gas. During the field trials, the attractiveness of four variants of the synthetic pheromone mixtures was confirmed. Based on the results of the first stage of the work, it can be assumed that the presence of acetates with Z7- and Z9- dibonds (Z7-12Ac, Z9-12Ac, and Z9-14Ac) is necessary to be in the synthetic pheromone mixture composition to attract the target type. Z11-hexadecene-1-ol acetate (Z11-16Ac) possibly could be an attraction inhibitor. The exact role of the components will be specified in further work.

Key words: Golden twin-spot moth, *Chrysodeixis chalcites*, organic synthesis, insect pheromones, plant quarantine, monitoring, invasion

Citation. Sinitsyna E. V., Glebov V. E., Fedoseev N. Z., Kulakova N.I. Study of synthetic pheromones for monitoring of the golden twin-spot moth *Chrysodeixis chalcites*. *Proc. of the Lower Volga Agro-University Comp.* 2021. 2(62). 246-259 (in Russian). DOI: 10.32786/2071-9485-2021-02-26.

Author's contribution. All authors of this research paper have directly participated in the planning, execution, or analysis of this study. All authors of this paper have read and approved the final version submitted.

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.

УДК 632.937

РАЗРАБОТКА ФЕРОМОННОГО ПРЕПАРАТА ДЛЯ МОНИТОРИНГА ЗОЛОТИСТОЙ ДВУХПЯТНИСТОЙ СОВКИ *CHRYSODEIXIS CHALCITES*

Е. В. Сеницына, научный сотрудник

В. Э. Глебов, научный сотрудник

Н. З. Федосеев, старший научный сотрудник

Н. И. Кулакова, агроном

Всероссийский центр карантина растений - ВНИИКР, р.п. Быково, МО

Дата поступления в редакцию 30.12.2020

Дата принятия к печати 04.04.2021

Аннотация. Настоящие исследования, проводимые в рамках Государственного задания (регистрационный номер НИОКТР: АААА-А20-120071490011-8), посвящены разработке феромонного препарата для выявления и мониторинга золотистой двухпятнистой совки *Chrysodeixis chalcites* – ограниченно распространённого на территории Российской Федерации карантинного

вредителя ряда экономически важных сельскохозяйственных культур (Единый перечень карантинных организмов Евразийского экономического союза от 30.11.2016 г.), особенно тепличных культур таких как томат, перец и др. В ходе исследований была разработана новая методика синтеза полового феромона золотистой двухпятнистой совки *Chrysodeixis chalcites*, которая предусматривает использование ацетатов моноеновых спиртов в качестве ключевых стадий реакции алкилирования α -бром- Ω -хлоралканами соответствующих литиевых производных в жидком аммиаке. Также было изучено влияние синтетических феромонных препаратов на привлечение и отлов самцов золотистой двухпятнистой совки.

Актуальность. Одной из основных задач национальных организаций по карантину и защите растений является установление фитосанитарного состояния территории страны. Фитосанитарный мониторинг территории Российской Федерации по данному виду ни разу не проводился. Создание синтетического феромонного препарата золотистой двухпятнистой совки для проведения такого мониторинга является актуальной задачей. **Объектом** исследования является синтетический феромон золотистой двухпятнистой совки *Chrysodeixis chalcites*. **Материалы и методы.** Разработка методики синтеза и производство опытной партии синтетического феромона золотистой двухпятнистой совки проводились в лаборатории синтеза и применения феромонов Всероссийского центра карантина растений. Синтетическая феромонная смесь была нанесена на диспенсеры из бромбутилкаучука. Полевые испытания полученной синтетической смеси проводили на территории Республики Абхазия. Были испытаны пять вариантов опыта в пятикратной повторности. Варианты смеси испытывали в однотипных клеевых ромбовидных ловушках из плотного ламинированного картона. Ловушки со всеми вариантами феромонной смеси вывешивали одновременно в период начала лёта вредителя на высоте 1,5–2,0 м. Ловушки размещали на опытном участке рандомизированно на минимальном расстоянии друг от друга – 30–50 м. Проверку ловушек осуществляли еженедельно. **Результаты и выводы.** В ходе первого этапа исследований в 2020 году была разработана новая методика синтеза ряда компонентов феромона золотистой двухпятнистой совки *Chrysodeixis chalcites*. Новые схемы синтеза предусматривают использование для получения ацетатов моноеновых спиртов в качестве ключевых стадий реакции алкилирования α -бром- Ω -хлоралканами соответствующих литиевых производных в жидком аммиаке, что позволяет сократить количество стадий синтеза и избежать необходимости хроматографической очистки полученных промежуточных соединений. Таким способом были осуществлены синтезы двух компонентов феромона золотистой двухпятнистой совки: ацетата Z7-додецен-1-ола (Z7-12Ac) и ацетата Z9-тетрадецен-1-ола (Z9-14Ac). Разработанный синтез ацетата Z11-гексадецен-1-ола (Z11-16Ac) методом алкилирования тетрагидропиранового эфира 10-бромдекан-1-ола литиевым производным 1-гексина в жидком аммиаке позволил достичь высокой 99 %-й стереоизомерной чистоты продукта. Метод получения ацетата Z-9-додецен-1-ола (Z9-12Ac), при котором в качестве ключевой стадии использовали алкилирование литиевого производного тетрагидропиранилового эфира 9-децин-1-ола бромэтаном в жидком аммиаке, позволил избежать работы с опасным газообразным бутином-1. В ходе биоиспытаний была подтверждена аттрактивность четырёх вариантов синтетической феромонной смеси. По итогам первого этапа испытаний может быть сделано предположение о необходимости для привлечения целевого вида наличия в составе синтетической феромонной смеси ацетатов с Z7- и Z9- положением двойной связи (Z7-12Ac, Z9-12Ac и Z9-14Ac). Ацетат Z11-гексадецен-1-ола – Z11-16Ac – возможно, является ингибитором привлечения. Точную роль компонентов предстоит подтвердить в ходе дальнейших экспериментов.

Ключевые слова: золотистая двухпятнистая совка, *Chrysodeixis chalcites*, органический синтез феромонов, феромоны насекомых, карантин растений.

Цитирование. Сеницына Е. В., Глебов В. Э., Федосеев Н. З., Кулакова Н. И. Разработка феромонного препарата для мониторинга золотистой двухпятнистой совки *Chrysodeixis chalcites*. *Известия НВ АУК*. 2021. 2(62). 246–259. DOI: 10.32786/2071-9485-2021-02-26.

Авторский вклад. Все авторы настоящего исследования принимали непосредственное участие в планировании, выполнении или анализе данного исследования. Все авторы настоящей статьи ознакомились и одобрили представленный окончательный вариант.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Введение. Совки рода *Chrysodeixis* (Lepidoptera: Noctuidae) широко известны как опасные карантинные вредители многих видов полевых и овощных культур, а также декоративных растений [10, 13]. Несмотря на то, что виды данного рода обитают преимущественно в странах тропического и субтропического пояса, вредоносные временные популяции часто образуются в летний период в гораздо более северных регионах [8, 12]. В странах умеренного климата совки рода *Chrysodeixis* наиболее опасны в теплицах, где они могут развиваться без диапаузы, т.е. непрерывно в течение сезона [5, 8, 11]. В частности, от гусениц золотистой двухпятнистой совки *Chrysodeixis chalcites* (Esper, 1789) часто страдают растения томата, перца, огурца, гороха, салата, укропа, гвоздики, хризантемы, герберы, амариллиса [6, 10, 13]. Многие из перечисленных культур являются экономически важными и традиционно выращиваются в южных регионах европейской части России в открытом и закрытом грунте. Питание гусениц приводит к уменьшению урожая, снижению его качества и росту производственной стоимости растительной продукции [5, 8, 10]. В различных странах мира при карантинном досмотре импортируемого растительного материала отмечены неоднократные обнаружения гусениц, которые специалистами по диагностике были идентифицированы как «похожие на гусениц *Chrysodeixis chalcites*» [10]. Золотистая двухпятнистая совка *Chrysodeixis chalcites* представляет карантинную опасность для агропромышленного комплекса РФ и входит в Перечень ограниченно распространённых карантинных объектов ЕАЭС [1].

Основными преимуществами феромонных ловушек является их строгая видоспецифичность, высокая чувствительность, длительность работы и дальность действия. Синтетический половой феромон насекомого, нанесённый на специфический диспенсер (носитель), может обеспечить эффективную работу ловушки на протяжении от 1-го до 3-х месяцев. При этом имаго вредителя может быть выявлено на подконтрольной территории, начиная с самых ранних стадий внедрения, при столь низкой численности, что выявление визуальным методом практически невозможно.

В литературе самыми распространёнными методами синтеза компонентов феромона *Chrysodeixis chalcites*, Z7-додецен-1-ола(I), Z9-тетрадецен-1-ола(II), Z11-гексадецен-1-ола(III) и Z9-додецен-1-ола(IV) являются синтезы на основе ацетиленовых соединений, в которых используются реакции алкилирования терминальных ацетиленовых групп функционально замещёнными галогенидами [3, 9]. Стереоселективное превращение тройной связи в Z-двойную связь достигается либо гидроборированием алкинов стерически затруднёнными боранами, либо каталитическим гидрированием над палладиевыми катализаторами [7] или над коллоидальным никелевым катализатором [2]. Кроме этих методов, существуют способы синтеза соединений I-IV с использованием реакции Виттига, в которых Z-двойная связь образуется в результате реакции алкилидентрифенилфосфоранов с карбонильными соединениями [4]. При использовании уже известных способов синтеза ацетиленовых соединений возникает необходимость защиты гидроксильной группы. При этом чаще всего используют тетрагидропиранильную защиту, которая очень неустойчива при высоких температурах и в кислых условиях. При этом в схеме синтеза добавляются 2 дополнительные стадии (постановки и снятия защиты). В случае замены гидроксильной группы на хлор таких неудобств не возникает. При использовании реакции Виттига продукт получается с примесью трансизомера, избавиться от которого весьма затруднительно. Также при этом приходится работать с неустойчивыми альдегидами. Поэтому данная работа посвящена поиску новых методов синтеза, позволяющих получать компоненты феромона золотистой двухпятнистой совки из недорогих и более доступных реагентов с хорошим качеством и выходом веществ.

Материалы и методы. *Химический синтез компонентов феромона.* Все стадии синтеза выполняли в химической лаборатории, оборудованной в соответствии с действующими требованиями техники безопасности, предъявляемыми к работе с пожаро-

и взрывоопасными, ядовитыми и сильнодействующими веществами. Работы проводили в вытяжном шкафу с применением средств индивидуальной защиты (перчатки, халаты, очки, экраны, противогазы и маски). Для регистрации ИК-спектров использовали спектрометр Nicolet IR 200 (в пленке). Газохроматографический анализ проводили на хроматографе Agilent 7890A с пламенно-ионизационным детектором. Использовали колонку HP – 5, L = 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, газ-носитель – азот. Масс-спектры были записаны на хроматографе 7890A с масс-спектрометрической приставкой Agilent 5975C при ионизирующем напряжении 70 eV. Использовали колонку DB – 17MS, L = 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, газ-носитель – гелий.

Все синтезы с участием веществ, чувствительных к влаге и кислороду воздуха, проводили в атмосфере аргона. Растворители (эфир, ацетонитрил, бензол, тетрагидрофуран, пиридин, пентан, дихлорметан, толуол, диметилсульфоксид) перед использованием перегоняли; эфир, бензол и тетрагидрофуран были дополнительно перегнаны над натрием металлическим, а дихлорметан абсолютирован над окисью фосфора (V). Сульфат магния и сульфат натрия были прокалены в муфельной печи при 500°C.

Результаты и обсуждение. *Ход выполнения синтеза. Синтез ацетата Z7-додецен-1-ола (I) (Z7-12Ac).* Синтез ацетата (I) осуществлен по схеме, изображенной на рисунке 1, где в качестве ключевой стадии используется алкилирование литиевого производного гексина-11-бром-6-хлоргексаном в жидком аммиаке, что позволяет уменьшить количество стадий синтеза и избежать необходимости в хроматографической очистке промежуточных соединений:

Рисунок 1 – Схема синтеза ацетата Z7-додецен-1-ола (I)

Figure 1 – Scheme of synthesis of Z7-dodecene-1-ol acetate (I)

Раствор 1,6-гександиола в бензоле интенсивно перемешивают при кипячении с разбавленной (3:2) соляной кислотой и получают 6-хлоргексан-1-ол (V), который обрабатывают трибромидом фосфора при температуре – 25 °С, затем нагревают при 35 °С 2 часа и после обработки получают 1-бром-6-хлоргексан (VI).

Альтернативный путь получения 1-бром-6-хлоргексана (VI) заключается в обработке 1,6-гександиола бромистоводородной кислотой, с получением 6-бромгексан-1-ола (VII), хлорируя который тионилхлоридом, получают 1-бром-6-хлоргексан (VI). В жидком аммиаке получают литиевое производное 1-гексина, которое алкилируют 1-бром-6-хлоргексаном (VI) в тетрагидрофуране и после обработки выделяют 1-хлордодец-7-ин (VIII). Раствор 1-хлордодец-7-ина (VIII) в этаноле гидрируют над никель-боридным катализатором в присутствии этилендиамина и получают (Z7)-1-хлордодец-7-ен (IX), нагревание которого в ледяной уксусной кислоте с ацетатом калия приводит к ацетату Z7-додецен-1-ола (I). Общий выход продукта по схеме составляет 57 %, чистота продукта по ГЖХ – 98,6 %.

Синтез ацетата Z9-тетрадецен-1-ола (II) (Z9-14Ac). Синтез моноенового ацетата (II) осуществлен по схеме, представленной на рисунке 2. В качестве ключевой стадии используется алкилирование литиевого производного гексина-1 8-хлороктан-1-бромидом в жидком аммиаке, что позволяет уменьшить количество стадий синтеза и избежать необходимости в хроматографической очистке промежуточных соединений.

Рисунок 2 – Схема синтеза ацетата Z9-тетрадецен-1-ола (II)

Figure 2 – Scheme of synthesis of Z9-tetradecene-1-ol acetate (II)

Раствор 1,8-октандиол в толуоле обрабатывают при кипячении и интенсивном перемешивании 48 %-ной бромистоводородной кислотой и получают 8-бромоктан-1-ол (X), который обрабатывают тионилхлоридом при температуре – 25 °С, затем нагревают при 75 °С 2 часа и после обработки получают 8-бромоктан-1-хлорид (XI). В жидком аммиаке получают литиевое производное 1-гексина, которое алкилируют 8-бромоктан-1-хлоридом (XI) в тетрагидрофуране и после обработки выделяют 9-тетрадецин-1-хлорид (XII). Раствор 9-тетрадецин-1-хлорида (XII) в этаноле гидрируют над никель-боридным катализатором в присутствии этилендиамина и получают Z9-тетрадецен-1-хлорид (XIII), нагревание которого в ледяной уксусной кислоте с ацетатом калия приводит к ацетату Z9-тетрадецен-1-ола (II). Общий выход продукта по схеме составляет 48 %, чистота продукта по ГЖХ – 98 %.

Синтез ацетата Z11-гексадецено-1-ола (III) (Z11-16Ac). Синтез моноенового ацетата (III) осуществлен по схеме, представленной на рисунке 3, где ключевой стадией является алкилирование тетрагидропиранилового эфира 10-бромдекан-1-ола литиевым производным 1-гексина в жидком аммиаке. Раствор 1,10-декандиола в толуоле обрабатывают при кипячении 48 %-ным раствором HBr и после обработки получают 10-бромдекан-1-ол (XIV). 10-Бромдекан-1-ол (XIV) обрабатывают 3,4-дигидро-2Н-пираном в кислой среде и получают после обработки и выделения тетрагидропирановый эфир (XV), алкилированием которого литиевым производным 1-гексина в жидком аммиаке получают тетрагидропирановый эфир 10-бромдекан-1-ола (XVI), раствор которого в метаноле обрабатывают п-толуолсульфокислотой и получают 11-гексадецено-1-ол (XVII). Раствор 11-гексадецено-1-ола (XVII) в этаноле гидрируют над никель-боридным катализатором в присутствии этилендиамина и после обработки получают Z11-гексадецено-1-ол (XVIII), обработка раствора которого в бензоле ацетил хлоридом приводит к ацетату Z11-гексадецено-1-ола (III).

Рисунок 3 – Схема синтеза ацетата Z11-гексадецено-1-ола (III)

Figure 3 – Scheme of synthesis of Z11-hexadecene-1-ol acetate (III)

Общий выход продукта по схеме составляет 39 %, чистота продукта по ГЖХ – 97,4 %, изомерная чистота – 98,8 %.

Синтез ацетата Z9-додецен-1-ола (IV) (Z9-12Ac). Синтез моноенового ацетата (IV) осуществлен по схеме, представленной на рисунке 4, где ключевой стадией является алкилирование литиевого производного тетрагидропиранилового эфира 9-децин-1-ола бромэтаном в жидком аммиаке, при этом удается избежать работы с опасным и газообразным бутином-1. Пропаргиловый спирт алкилируют в жидком аммиаке 1-бромгептаном до 2-децин-1-ола (XIX), который действием амида натрия в этилендиамине изомеризуют в 9-децин-1-ол (XX). Алкилирование тетрагидропиранильного эфира (XXI) в жидком аммиаке бромэтаном приводит к получению защищенного 9-додецен-1-ола (XXII), последующий гидролиз которого дает 9-додецен-1-ол (XXIII). Гидрированием над никель-боридным катализатором этот ацетиленовый спирт превращают в Z9-додецен-1-ол (XXIV). Ацетилованием раствора спирта (XXI) в бензоле ацетилхлоридом в присутствии пиридина получают ацетат Z9-додецен-1-ола (IV). Общий выход продукта по схеме составляет 25 %, чистота продукта по ГЖХ – 99 %.

Рисунок 4 – Схема синтеза ацетата Z9-додецен-1-ола (IV)

Figure 4 – Scheme of synthesis of Z9-dodecene-1-ol acetate (IV)

Результаты химического синтеза. В качестве альтернативы описанным в литературе методам синтеза моноеновых спиртов и ацетатов проведен синтез основного компонента феромона – ацетата Z-7-додецен-1-ола (I) (Z7-12Ac) – с использованием в качестве ключевой стадии алкилирования литиевого производного гексина-1 1-бром-6-

хлоргексаном в жидком аммиаке. По аналогичной схеме проведен синтез ацетата Z-9-тетрадецен-1-ола (II) (Z9-14Ac) с использованием в качестве ключевой стадии алкилирования литиевого производного гексина-1 8-хлороктан-1-бромидом в жидком аммиаке.

Новый подход в методике синтеза двух вышеописанных компонентов феромона золотистой двухпятнистой совки – ацетата Z-7-додецен-1-ола (I) (Z7-12Ac) и ацетата Z-9-тетрадецен-1-ола (II) (Z9-14Ac) – с заменой тетрагидропиранильной группы, которая очень неустойчива при высоких температурах и в кислых условиях, позволяет уменьшить количество стадий синтеза (постановки и снятия защиты) и избежать необходимости в трудоемкой хроматографической очистки промежуточных соединений. Метод получения ацетата Z-9-додецен-1-ола (Z9-12Ac), при котором в качестве ключевой стадии использовали алкилирование литиевого производного тетрагидропиранилового эфира 9-децин-1-ола бромэтаном в жидком аммиаке, позволил избежать работы с опасным газообразным бутином-1.

Биоиспытания синтезированного феромона. На первом этапе исследований в 2020 году основной задачей опыта была предварительная оценка аттрактивности четырех вариантов синтетической феромонной смеси (таблица 1).

Таблица 1 – Варианты синтетической феромонной смеси производства ФГБУ «ВНИИКР» для полевых испытаний в 2020 г.

Table 1 – Variants of synthetic pheromone preparations produced by VNIKR for field trials in 2020

Номер варианта	Состав феромонной смеси, мг				Количество повторностей
	Z7-12Ac ацетат Z7- додецен-1- ола	Z9-14Ac ацетат Z9- тетрадецен-1- ола	Z11-16Ac ацетат Z11- гексадецен-1- ола	Z9-12Ac ацетат Z9- додецен-1- ола	
I	1	0,2	0,1	-	5
II	0,75	0,25	-	-	5
III	1	-	-	0,2	5
IV	1	0,05	-	0,2	5
V	-	-	-	-	5

Синтетическая феромонная смесь была нанесена на диспенсеры из бромбутил-каучука производства КНР (резиновая пробка высотой 9 мм и диаметром 12 мм; содержание материала: вода – 0,8 %, зольный остаток – 47 %, аммоний – 0,0002 % и цинк – 0,0003 %). Диспенсеры с феромонами до применения хранили в лабораторном холодильнике в запаянных буфленовых пакетах при температуре -18 °С.

Для полевых испытаний всех вариантов синтетической смеси были предложены однотипные клеевые ромбовидные ловушки из плотного ламинированного картона (ТУ 72.11.13-080-04731278—2019, ВНИИКР). Ромбовидная ловушка представляет собой модифицированный вариант клеевой дельтовидной ловушки и используется для широкого спектра летающих насекомых. В качестве средства фиксации пойманных насекомых служил энтомологический клей «Полификс» (смесь полимеров с минеральным маслом, обладающая низкой летучестью; для человека и животных клей малотоксичен, имеет 4-й класс опасности). Диспенсер размещали на клеевом слое ловушки в день её вывешивания.

Ловушки со всеми вариантами феромонной смеси вывешивали одновременно в период начала лёта вредителя в насаждениях повреждаемых культур на кольях или на сопутствующей растительности на высоте 1,5-2,0 м. Ловушки размещали на опытном участке рандомизированно на минимальном расстоянии друг от друга - 30-50 м. Проверку ловушек и при необходимости их замену осуществляли 1 раз в 7 – 10 дней. Ловушки подлежали замене в случае утраты более чем половиной площади поверхности ловушки клеящих

свойств (в результате покрытия пойманными бабочками, случайного засорения или в результате высыхания). При этом диспенсер с феромоном замене не подлежал, его извлекали с поверхности клеящего слоя с помощью пинцета и переносили в новую ловушку.

Опыты проводили на территории Республики Абхазия (город Сухуми).

Статистическую обработку данных проводили с использованием программы PAST (Paleontological Statistics), версия 3.17. Для проверки достоверных различий между группами выборок применялся непараметрический попарный сравнительный анализ данных Манна–Уитни (Mann-Whitney) при $p < 0,05$. В тексте также приведены значения медиан вариантов опыта (Me). Для построения диаграмм «ящик с усами» (boxplot) использовали ПО Microsoft Excel 2016. На диаграммах приведены значения медиан (Me), а также нижний (LQ) и верхний (UQ) квартили.

Результаты полевых испытаний. Ловушки были вывешены в насаждениях на внешних границах участка культуры сорго площадью 2 га в период с 20 августа по 8 октября 2020 г. Опыт проводился в течение 50 дней. За это время на опытном участке в феромонные ловушки были пойманы экземпляры бабочек золотистой двухпятнистой совки *Chrysodeixis chalcites* (рисунок 5). Идентификация бабочек проводилась специалистами Всероссийского центра карантина растений. Вид определяли морфологическим методом с использованием препаратов гениталий самцов.

Рисунок 5 – Отловленные в ромбовидные ловушки бабочки золотистой двухпятнистой совки *Chrysodeixis chalcites*, Республика Абхазия (г. Сухуми), 2020 г. (ориг.)

Figure 5 – Male adults of the golden twin-spot moth *Chrysodeixis chalcites* caught in Rhomb traps, Republic of Abkhazia (Sukhumi), 2020 (orig.)

При обработке данных между контрольным вариантом и разными составами феромонных препаратов были выявлены статистически значимые различия по количеству отловленных бабочек в ловушки (*Mann-Whitney's test*; $p = 0,0007$) (рисунок 6).

Как видно из диаграммы на рисунке 6, количество отловленных самцов совки *C. chalcites* на ловушку было заметно выше в варианте III с двухкомпонентной смесью, состоящей из 1 мг ацетата Z7-додецен-1-ола (Z7-12Ac) и 0,2 мг ацетата Z9-додецен-1-

ола (Z9-12Ac), со значением медианы $Me=7$. Попарный анализ данных выявил существенную разницу между III и I вариантом (1 мг ацетата Z7-додецен-1-ола (Z7-12Ac)+0,2 мг ацетата Z9-тетрадецен-1-ола (Z9-14Ac) +0,1 мг (Z11-16Ac)) ($Me=3$) в отлове *C. chalcites* (Mann-Whitney's test, $p=0,012$).

Трехкомпонентная смесь IV, состоящая из 1 мг ацетата Z7-додецен-1-ола (Z7-12Ac), 0,05 мг ацетата Z9-тетрадецен-1-ола (Z9-14Ac) и 0,2 мг ацетата Z9-додецен-1-ола (Z9-12Ac), по уровню отлова насекомых ($Me=4$) статистически достоверно не отличалась как от двухкомпонентной смеси варианта III ($Me=7$) (Mann-Whitney's test, $p=0,284$), так и от варианта II ($Me=5$) (Mann-Whitney's test, $p=0,914$), в состав которой было включено 0,75 мг ацетата Z7-додецен-1-ола (Z7-12Ac) и 0,25 мг ацетата Z9-тетрадецен-1-ола (Z9-14Ac).

Показатели варианта трехкомпонентной смеси варианта I, включавшей 1 мг ацетата Z7-додецен-1-ола (Z7-12Ac), 0,2 мг ацетата Z9-тетрадецен-1-ола (Z9-14Ac) и 0,1 мг ацетата Z11-гексадецен-1-ола (Z11-16Ac) ($Me=3$), статистически не отличались от варианта с двухкомпонентной смесью II с 0,75 мг Z7-12Ac и 0,25 мг Z9-14Ac (Mann-Whitney's test, $p=0,171$) и от варианта IV (1 мг (Z7-12Ac)+0,05 мг (Z9-14Ac)+0,2 мг (Z9-12Ac)) (Mann-Whitney's test, $p=0,106$). Контрольный вариант не отловил ни одной особи золотистой двухпятнистой совки.

Рисунок 6 – Влияние состава феромонной смеси на отлов золотистой двухпятнистой совки *Chrysodeixis chalcites* Республика Абхазия (г. Сухум) (Mann-Whitney's test $\alpha=0,05$)

Figure 6 – The effectiveness of the pheromone mixture composition used for the capture of the golden twin-spot moth *Chrysodeixis chalcites*, Republic of Abkhazia (Sukhumi) (Mann-Whitney's test at $\alpha=0,05$)

Предварительные результаты полевых испытаний первого года позволили заключить, что наличие ацетата Z11-гексадецен-1-ола (Z11-16Ac) в феромонной смеси в I варианте опыта ($Me=3$) не повлияло на аттрактивность ловушки в сравнении с вариантом III ($Me=7$), где данный компонент отсутствовал. А наоборот, оказался менее эффективным в отлове самцов золотистой двухпятнистой совки *Chrysodeixis chalcites*, чем вариант I. Роль каждого из компонентов и их влияние на аттрактивность феромонного препарата для золотистой двухпятнистой совки предстоит изучить и доказать в ходе дальнейших исследований.

Выводы. На основе анализа и оценки имеющихся данных о методах синтеза полового феромона золотистой двухпятнистой совки *Chrysodeixis chalcites* были разработаны и осуществлены новые схемы синтеза его основных компонентов. Разработанный метод предусматривает использование для получения ацетатов моноеновых спиртов в качестве ключевой стадии реакции алкилирования α -бром- Ω -хлоралканами соответствующих литиевых производных в жидком аммиаке, что позволяет сократить количество стадий синтеза и избежать необходимости хроматографической очистки полученных промежуточных соединений.

Замена тетрагидропиранильной группы на хлор-соединение при синтезе ацетата Z7-додецен-1-ола (Z7-12Ac), а также ацетата Z9-тетрадецен-1-ола (Z9-14Ac), позволила сократить количество стадий синтеза (постановки и снятия защиты) и избежать необходимости трудоемкой хроматографической очистки промежуточных соединений. Разработанный метод синтеза ацетата Z11-гексадецен-1-ола (Z11-16Ac) методом алкилирования тетрагидропиранового эфира 10-бромдекан-1-ола литиевым производным 1-гексина в жидком аммиаке с получением после снятия защитной группы 16 %-ным раствором H_2SO_4 в этаноле, 11-гексадецин-1-ола, позволил достичь высокой 99 %-й стереоизомерной чистоты продукта, что, безусловно, влияет на эффективность феромонного препарата. При получении ацетата Z-9-додецен-1-ола (Z9-12Ac) в качестве ключевой стадии использовали алкилирование литиевого производного тетрагидропиранилового эфира 9-децин-1-ола бромэтаном в жидком аммиаке, что позволило избежать работы с опасным газообразным бутином-1.

Полевые испытания, проведенные на территории Республики Абхазия, показали различную степень аттрактивности четырех вариантов синтетической феромонной смеси для выявления и мониторинга золотистой двухпятнистой совки.

По итогам первого этапа испытаний может быть сделано предположение о необходимости для привлечения целевого вида наличия в составе синтетической феромонной смеси ацетатов с Z7- и Z9-положением двойной связи (Z7-12Ac, Z9-12Ac и Z9-14Ac).

Добавление в смесь ацетата Z11-гексадецен-1-ола (Z11-16Ac) не только не повысило аттрактивность ловушки в сравнении с наиболее уловистыми вариантами, где данный компонент отсутствовал, но и, наоборот, сократило уловы самцов золотистой двухпятнистой совки *Chrysodeixis chalcites*. Таким образом, Z11-16Ac может оказаться ингибитором привлечения. Точную роль каждого из компонентов и их влияние на аттрактивность феромонного препарата для отлова золотистой двухпятнистой совки предстоит изучить и доказать в ходе дальнейших исследований.

Библиографический список

1. Единый перечень Европейского экономического союза. <http://www.eurasiancommission.org/ru/act/texnreg/depsanmer/regulation/Documents/>.
2. О синтезе высших ацетиленовых спиртов / Б. Г. Ковалев, Е. Д. Матвеева, В. В. Стан, Г. А. Вовк, Л. Г. Юдин, А. Н. Кост // ЖОХ. 1980. Т. 16. № 10. С. 2032-2037.
3. Феромоны насекомых и их аналоги. XIII. Синтез додец-8E-енил- и додец-8Z-енил-ацетатов – компонентов половых феромонов *Grapholitha funebrana* и *Grapholitha molesta* / В. Н. Одинок, Г. Ю. Ишмуратов, Г. Г. Балежина, Г. А. Толстиков // Химия природных соединений. 1985. № 3. С. 398-400.
4. Buchina I. K., Kholbekov O. K., Abduvakhobov A. A. Detection and synthesis of a synergist of the sex pheromone of the cotton bollworm // Chem. Nat. Comp. 1994. № 1. P. 121-123.
5. *Chrysodeixis chalcites*, a pest of banana crops on the Canary Islands: Incidence, economic losses and current control measures / E. G. Fuentes [et al.] // Crop Protection. 2018. V. 108. P. 137-145.
6. *Chrysodeixis chalcites* (Esper) (Lepidoptera: Noctuidae) oviposition preferences on different growing stages of banana (*Musa acuminata* Colla, Musaceae) plants / T. Cakmak [et al.] // Phytoparasitica. 2019. V. 47. № 4. P. 485-498.

7. Comparison of different trap designs for capture of noctuid moths (Lepidoptera: Noctuidae) with pheromone and floral odor attractants / E. C. Whitfield [et al.] // Journal of economic entomology. 2019. V. 112. № 5. P. 2199-2206.

8. Del Pino M., Cabello T., Hernández-Suárez E. Age-Stage, Two-Sex Life Table of *Chrysodeixis chalcites* (Lepidoptera: Noctuidae) at constant temperatures on semi-synthetic diet // Environmental entomology. 2020. V. 49. №. 4. P. 777-788.

9. Dunkelblum E., Levi-Zada A. Pheromone Research and Development in Israel 1975-2015 // Phytoparasitica. 2017. V. 45. № 5. P. 619-637.

10. Mardani-Talae M., Zibae A., Rahimi V. Life table parameters and digestive enzyme activities in *Chrysodeixis chalcites* (Esper) (Lepidoptera: Noctuidae) fed on some commercial cultivars of tomato // Acta Phytopathologica et Entomologica Hungarica. 2016. V. 51. №. 2. P. 207-217.

11. Murillo H., Hunt D. W. A., VanLaerhoven S. L. First records of *Chrysodeixis chalcites* (Lepidoptera: Noctuidae: Plusiinae) for east-central Canada. Canadian Entomologist. 2013. V. 145. P. 1-5.

12. Simonović M., Smiljanić D., Graora D. Golden twin-spot moth: *Chrysodeixis chalcites* (Esper, 1789) (Lepidoptera: Noctuidae): Pest of cultivated and ornamental plants // Biljni lekar. 2020. V. 48. № 1. P. 15-24.

13. UK C. A. B. *Chrysodeixis chalcites* ((Esper)), golden twin-spot moth. [pest/pathogen] // *Chrysodeixis chalcites* ((Esper)), golden twin-spot moth. [pest/pathogen]. 2014. №. AQB CPC record.

Conclusion. During the first stage of the research work in 2020, a new method of the pheromone component synthesis was developed for the golden twin-spot moth *Chrysodeixis chalcites*. New synthesis schemes provide the use of monoene alcohol acetates as key stages of the alkylation reaction with α -bromo- Ω -chloralkanes of the corresponding lithium derivatives in liquid ammonia, which reduces the number of synthesis stages and avoids the need for chromatographic purification of the obtained intermediates. Thus, two components of the golden twin-spot moth pheromone: Z7-dodecene-1-ol acetate (Z7-12Ac) and Z9-tetradecene-1-ol acetate (Z9-14Ac) were synthesized. The developed synthesis of Z11-hexadecene-1-ol acetate (Z11-16Ac) by alkylation of 10-bromodecane-1-ol tetrahydropyrane ether with a lithium derivative of 1-hexene in liquid ammonia allowed achieving a high 99% stereoisomeric purity of the product. The developed method of Z-9-dodecene-1-ol acetate (Z9-12Ac), in which the alkylation of the lithium derivative of tetrahydropyranyl ether 9-decene-1-ol with brom-ethane in liquid ammonia was used as a key stage, made it possible to avoid working with dangerous butene-1 gas. During the field trials, the attractiveness of four variants of the synthetic pheromone mixtures was confirmed. Based on the results of the first stage of the work, it can be assumed that the presence of acetates with Z7- and Z9- dibonds (Z7-12Ac, Z9-12Ac, and Z9-14Ac) is necessary to be in the synthetic pheromone mixture composition to attract the target type. Z11-hexadecene-1-ol acetate (Z11-16Ac) possibly could be an attraction inhibitor. The exact role of the components will be specified in further work.

References

1. Edinyj perechen' Evropejskogo Ekonomicheskogo soyuza. <http://www.eurasiancommission.org/ru/act/texnreg/depsanmer/regulation/Documents/>.
2. O sinteze vysshih acetilenovykh spirtov / B. G. Kovalev, E. D. Matveeva, V. V. Stan, G. A. Vovk, L. G. Yudin, A. N. Kost // ZhOH. 1980. T. 16. № 10. P. 2032-2037.
3. Feromony nasekomykh i ih analogi. XIII. Sintez dodec-8E-enil- i dodec-8Z-enil-acetатов - komponentov polovykh feromonov *Grapholitha funebrana* i *Grapholitha molesta* / V. N. Odinokov, G. Yu. Ishmuratov, G. G. Balezina, G. A. Tolstikov // Himiya prirodnih soedinenij. 1985. № 3. P. 398-400.
4. Buchina I. K., Kholbekov O. K., Abduvakhobov A. A. Detection and synthesis of a synergist of the sex pheromone of the cotton bollworm // Chem. Nat. Comp. 1994. № 1. P. 121-123.

5. Chrysodeixis chalcites, a pest of banana crops on the Canary Islands: Incidence, economic losses and current control measures / E. G. Fuentes [et al.] // Crop Protection. 2018. V. 108. P. 137-145.
6. Chrysodeixis chalcites (Esper) (Lepidoptera: Noctuidae) oviposition preferences on different growing stages of banana (Musa acuminata Colla, Musaceae) plants / T. Cakmak [et al.] // Phytoparasitica. 2019. V. 47. № 4. P. 485-498.
7. Comparison of different trap designs for capture of noctuid moths (Lepidoptera: Noctuidae) with pheromone and floral odor attractants / E. C. Whitfield [et al.] // Journal of economic entomology. 2019. V. 112. № 5. P. 2199-2206.
8. Del Pino M., Cabello T., Hernández-Suárez E. Age-Stage, Two-Sex Life Table of Chrysodeixis chalcites (Lepidoptera: Noctuidae) at constant temperatures on semi-synthetic diet // Environmental entomology. 2020. V. 49. № 4. P. 777-788.
9. Dunkelblum E., Levi-Zada A. Pheromone Research and Development in Israel 1975-2015 // Phytoparasitica. 2017. V. 45. № 5. P. 619-637.
10. Mardani-Talaei M., Zibaee A., Rahimi V. Life table parameters and digestive enzyme activities in Chrysodeixis chalcites (Esper) (Lepidoptera: Noctuidae) fed on some commercial cultivars of tomato // Acta Phytopathologica et Entomologica Hungarica. 2016. V. 51. № 2. P. 207-217.
11. Murillo H., Hunt D. W. A., VanLaerhoven S. L. First records of Chrysodeixis chalcites (Lepidoptera: Noctuidae: Plusiinae) for east-central Canada. Canadian Entomologist. 2013. V. 145. P. 1-5.
12. Simonović M., Smiljanić D., Graora D. Golden twin-spot moth: Chrysodeixis chalcites (Esper, 1789) (Lepidoptera: Noctuidae): Pest of cultivated and ornamental plants // Biljni lekar. 2020. V. 48. № 1. P. 15-24.
13. UK C. A. B. Chrysodeixis chalcites ((Esper)), golden twin-spot moth. [pest/pathogen] // Chrysodeixis chalcites ((Esper)), golden twin-spot moth. [pest/pathogen]. 2014. №. AQB CPC record.

Authors Information

Sinitsyna Ekaterina Vital'evna – All-Russian Plant Quarantine Center – FGBU “VNIKR” (140150, Moscovskaia oblast, pos. Bykovo, ul. Pogranichnaia 32), the Synthesis and Application of Pheromones Department, Research Assistant, tel. +7 (916) 111-20-55; e-mail: katesinitsyna@gmail.com.

Glebov Valerij Eduardovich – The branch of the All-Russian Plant Quarantine Center – FGBU “VNIKR” (295053, Republic of Crimea, Simferopol, ul. Olenchuk, 52), the Research and Methodological Department, Research Assistant, tel. +7 (978) 728-95-60; e-mail: valeriy.glebov.93@mail.ru.

Fedoseev Nazar Zinov'evich – All-Russian Plant Quarantine Center – FGBU “VNIKR” (140150, Moscovskaia oblast, pos. Bykovo, ul. Pogranichnaia 32), the Synthesis and Application of Pheromones Department, Senior Researcher, tel. +7 (985) 448-38-26; e-mail: nazfed@mail.ru.

Kulakova Natal'ya Ivanovna – All-Russian Plant Quarantine Center – FGBU “VNIKR” (140150, Moscovskaia oblast, pos. Bykovo, ul. Pogranichnaia 32), the Synthesis and Application of Pheromones Department, Agronomist, tel. +7 (916) 820-63-17; e-mail: nata7890@mail.ru.

Информация об авторах

Синицына Екатерина Витальевна, научный сотрудник отдела синтеза и применения феромонов Всероссийского центра карантина растений – ФГБУ «ВНИИР» (140150, Московская область, пос. Быково, ул. Пограничная, 32), тел. +7 (916) 111-20-55; e-mail: katesinitsyna@gmail.com.

Глебов Валерий Эдуардович, научный сотрудник научно-методического отдела филиала ФГБУ «ВНИИР» в республике Крым (295053, Республика Крым, г. Симферополь, ул. Оленчука, д. 52), тел. +7 (978) 728-95-60; e-mail: valeriy.glebov.93@mail.ru.

Федосеев Назар Зиновьевич, старший научный сотрудник отдела синтеза и применения феромонов Всероссийского центра карантина растений – ФГБУ «ВНИИР» (140150, Московская область, пос. Быково, ул. Пограничная, 32), тел. +7 (985) 448-38-26; e-mail: nazfed@mail.ru.

Кулакова Наталья Ивановна, агроном отдела синтеза и применения феромонов Всероссийского центра карантина растений – ФГБУ «ВНИИР» (140150, Московская область, пос. Быково, ул. Пограничная, 32), тел. +7 (916) 820-63-17; e-mail: nata7890@mail.ru.