SINTEZA COMPONENTILOR ACTIVI AI FEROMONILOR SEXUALI SINTETICI A VIERMELUI MERELOR (*CYDIA POMONELLA* L.) - E8,E10-DODECENOL ȘI A MOLIEI STRUGURILOR (*LOBESIA BOTRANA* S.) - E7,Z9-DODECADIENOL ȘI COMPONENTII MINORI A ACESTORA E-8-DODECENOL ȘI E-9-DODECENILACETAT

Odobescu V., Jalbă S., Răileanu N., Șleahțici V.

Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor, Chișinău, Republica Moldova
igpppheromones@gmail.com

<https://doi.org/10.53040/9789975347204.22>

Abstract: The aim of our study was the synthesis of the active components of the apple worm, *Cydia pomonella* L. - E8, E10-dodecenol and the grape moth, *Lobesia botrana* S. - E7, Z9-dodecadienol and their minor components E-8-dodecenol and E-9 -dodecenyl acetate. Different amounts of components were impregnated in each rubber dispenser. Pheromone traps was given to be tested in field monitoring trials to determine the most effective optimal pheromone blend ratio in the geographical and climatic conditions of the Republic of Moldova.

Key words: pheromone traps, apple worm, grape moth, minor components, rubber dispenser, pheromone traps.

Introducere

Condițiile climaterice din ultimii ani favorizează numărul mare de dăunători în Republica Moldova, printre care dăunătorii viermele merelor, *Cydia pomonella* L. și molia strugurilor, *Lobesia botrana* S.

Viermele merelor, *Cydia pomonella* L. este răspândit pe toate continentele, este un dăunător major al livezilor de mere, nuci și de pere, avînd o foarte bună capacitate de adaptare la condițiile de mediu. Larvele produc perforații în pielea fructului în curs de formare și pătrund în fruct formînd galerii, hrănindu-se cu pulpa și semințele fructelor. Fructele tinere atacate se usucă și cad, cele atacate mai tîrziu nu se pot valorifica superior, și nici nu se pot depozita, deoarece se pot instala diverși agenți patogeni[1].

Molia strugurilor, *Lobesia botrana* (Denis & Shiffermüller) este dăunătorul major al strugurilor (*Vitis vinifera* L.) în Europa Centrală și în bazinul mediteranean (Anshelevich și colab., 1994). Daunele provocate de acest dăunător sunt cauzate de hrănirea larvelor sale cu ciorchinii de struguri, ceea ce îi face sensibili la boala putregaiul cenușiu (*Botrytis cinerea*) la mijlocul sezonului și la colonizarea cu ciuperci.

Controlul tradițional cu ajutorul produselor chimice a fost principalul instrument de combatere a dăunătorilor în secolul trecut, dar odată cu descoperirea feromonilor sexuali ai insectelor a permis trecerea la agricultura ecologică prin combaterea cu ajutorul unor metode biologice inofensive pentru om și mediul ambiant precum folosirea capcanelor feromonale.

Componentul principal al feromonului sexual a viermelui merelor, *C. pomonella* L. (E,E)-8,10-dodecadienol –codlemon a fost descoperit de Roelofs et al. în 1971. Studiile ulterioare au arătat că și alți compuși, pe lângă codlemon, sunt implicați în atragerea masculilor de viermele merelor. A fost demonstrat în testele de laborator că amestecul format din 5 componente : codlemonul, E, Z -izomerul său, (E) -9-dodecenol, (E) -8-dodecenol, dodecanolul și tetradecanolul, este mai atractiv decât codlemonul singur[2].

Componentul principal al feromonului sexual a moliei strugurilor, *L. botrana* S., - acetatul de (E, Z) -7,9-dodecadienil a fost descoperit și el în anul 1973 de echipa lui Roelofs, acesta a fost utilizat pe scară largă timp de aproape două decenii împotriva acestui dăunător în Germania, Elveția și în nordul Italiei. Mai târziu au fost identificați și alți compuși, (E, Z) -7,9-dodecadienil-olul, acetatul de (Z) -9-dodecenil etc. care aveau efect sinergetic asupra insectelor de sex masculin (Arn și colab., 1988; El-Sayed și colab., 1999)[3].

Scopul studiului nostru a fost sinteza componentelor activi ai viermelui merelor, *Cydia pomonella* L.-E8,E10-dodecenol și a moliei strugurilor, *Lobesia botrana* S.-E7,Z9-dodecadienil-acetat și a componentelor minori ai acestora E-8-dodecenol și E-9-dodecenilacetat pentru impregnarea formelor preparative cu diferite proporții a componentelor pentru a fi date la testare în condiții de câmp pentru determinarea celei mai eficiente compoziții feromonale în condițiile geografice și climaterice a Republicii Moldova.

Materiale și metode

Pentru sinteza în laborator au fost folosiți reactivi chimici comerciali. Mersul reacțiilor a fost urmărit cu ajutorul cromatografiei în strat subțire. Substanțele intermediare și finale au fost purificate prin distilare în vacuum și curățite pe coloane cu silicagel, puritatea lor a fost testată cu ajutorul cromatografiei în strat subțire. Au fost utilizate diferite metode de sinteză organică fină ca: bromurare, protejarea grupei –OH, alchilare în amoniac lichid, reducerea până la alcoolul etilenic, oxidarea cu complexul clorocromatpiridină, Reacția Wittig, deprotejarea grupei –OH, acetilare, esterificare, reducerea esterului acidului sorbic, clorurarea 1,6-hexandiolului, condensare magneorganică, izomerizare în etilendiamină, regruparea legăturii triple în alcooli acetilenici, reducerea alcoolilor acetilenici în trans-alcooli etilenici ș.a.

Rezultate și discuții

Schema de sinteza a componentului major a feromonului sexual al viermelui merelor E8,E10- dodecenol

Prin clorurarea 1,6-hexandiolului cu acid clorhidric conc. în toluen obținem

6-clorohexan-1-ol(1), după care protejăm grupa –OH cu 3,4- dihidropiran (2). La interacțiunea acidului sorbic cu alcoolul etilic obținem esterul etilic al acidului sorbic(3), acesta este redus cu hidrura de litiu și aluminiu până la alcoolul acidului sorbic(4). La interacțiunea 6-clorohexan-1-ol-ului protejat cu reagentul Grignard și cu alcoolul acidului sorbic se obține E8,E10-decadienol protejat(5), hidroliza acetui compus duce la obținerea componentului principal a viermelui merelor, *Cydia pomonella* L. - E8,E10-dodecenol.

Schema de sinteză a componentului minor a feromonului sexual al viermelui merelor E8-dodecenol

Prin acțiunea alcoolului propargilic cu 1-bromhexan în amoniac lichid se obține substanța nonin-2-ol-1 (1) care, în prezența amidurii de sodiu și etilendiamină se transformă în alcoolul nonin-8-ol-1 (2) cu legătura acetilenică terminală. Protecția grupei hidroxile în alcoolul (2) cu 3,4-dihidropiran duce la acetalul 1-(2¹-tetrahidropiraniloxi)-8-nonin (3), care după reacția cu bromura de etil se transformă în 1-(2¹-tetrahidropiraniloxi)-dodecin-8 (4). După deprotejarea grupei hidroxile prin hidroliză se obține alcoolul acetilenic dodecin-8-ol-1 (5), reducerea căruia cu hidrura de litiu și aluminiu în tetrahidrofuran se obține substanța trans-8-dodecenol (6). Pentru îndeplinirea scheme propuse mai sus au fost sintetizați în laborator: acid bromhidric, bromura de hexan.

Schema de sinteză a componentului major a feromonului sexual al moliei strugurilor E7,Z9-dodecadienil acetat

R = tetrahidropiraniloxi

La acțiunea 1,6 –hexandiol-ului cu acidul bromhidric concentrat în toluen se obține 6-bromohexan-1-ol(1) care după protejarea grupei hidroxil cu 3,4-dihidropiran duce la bromacetal(2). Alchilarea substanței (2) cu alcool propargilic în amoniac lichid dă alcoolul acetilenic (3) care cu ajutorul hidrurii de litiu și aluminiu se reduce în trans-alcoolul etilenic (4), care după oxidarea cu complexul clorocromatpiridină în clorură de metilenă se transformă în trans-aldehida (5). Mai departe, trans-aldehida (5) reacționează cu sarea organică din

bromură de propil și trifenilfosfină după reacția Wittig în condițiile cis-izomeriei cu obținerea dodecadienacetalei (6). Hidroliza acetalei (6) cu acid sulfuric în alcool etilic dă E7,Z9-dodecadienol (7) care după acțiunea cu clorură de acetil se transformă în acetatul E7,Z9-dodecadienol (8) – feromonul sexual al moliei strugurilor. Preparatul căpătat este compus din 86-88% trans-7,cis-9-izomer, 10% trans-7,trans-9-izomer și 2-4% alți doi izomeri.

Schema de sinteză a componentului minor a feromonului sexual al moliei strugurilor Z9-dodecenil acetat

La bromurarea 1-heptanolului cu acid bromhidric conc. se formează 1-bromoheptanol care la alchilarea cu alcoolul propargilic în amoniac lichid are loc introducerea legăturii triple terminale și formarea alcoolului acetilenic respectiv(2). Izomerizarea acestuia sub acțiunea NaNH_3 și etilendiaminei duce la obținerea de alcool acetilenic cu legătura triplă în poziția 9 (3) care se protejează prin interacțiunea cu 3,4-dihidropiran (4). Alchilarea acestuia cu etilbromid duce la lungirea catenei cu 2 atomi de carbon (5), care la hidroliză dă alcoolul dodec-9-in-1-ol (6), iar la hidrogenizarea acestuia cu etilendiamină și catalizatorul de Nichel se reduce în cis-alcoolul etilenic (7) care la acetilare cu clorură de acetil se transformă în Z9-dodecenil acetat(8).

În rezultatul efectuării schemelor de sinteză expuse mai sus au fost obținuți componenții principali a feromonilor sexuali a viermelui merelor, Cydia pomonella - E8,E10-dodecadienol și a moliei strugurilor, Lobesia botrana Schiff -E7,Z9-dodecadienil acetat.

Deasemenea au fost sintetizați și componenții minori a feromonului sexual al viermelui merelor, *Cydia pomonella* - E8-dodecenol și a moliei strugurilor, *Lobesia botrana* Schiff - Z9-dodecenil acetat.

Componentul de bază -E8,E10-dodecadienol a fost impregnat pe toate formele preparative în concentrație de 0,57 mg, la ele au fost adăugate următoarele concentrații de E8-dodecenol în cantitate de 0,3%, 0,6%, 0,9% la o capsulă.

Componentul de bază - E7,Z9-dodecadienil acetat a fost impregnat pe toate formele preparative în concentrație de 0,6 mg, la ele au fost adăugate următoarele concentrații de Z9-dodecenil acetat în cantitate de 0,003%, 0,006%, 0,009% la o capsulă.

Formele preparative impregnate au fost date pentru studierea influenței componenților minori în cadrul compoziției feromonale în condiții de câmp asupra eficacității biologice a feromonului la monitorizarea și capturarea în masă a dăunătorului.

Concluzii

1. Au fost sintetizați componenții principali a feromonilor sexuali a viermelui merelor, *Cydia pomonella* - E8,E10-dodecadienol și a moliei strugurilor, *Lobesia botrana* - E7,Z9-dodecadienil acetat.

2. Au fost sintetizați componenții minori a feromonului sexual al viermelui merelor *Cydia pomonella* - E8-dodecenol și a moliei strugurilor, *Lobesia botrana* - Z9-dodecenil acetat.
3. Componenții majori și minori, pentru prima dată în Republica Moldova, au fost combinați în diferite proporții și compozițiile date au fost impregnate pe forme preparative.
4. Formele preparative impregnate în diferite proporții cu substanțele biologice active obținute în laborator au fost date spre testarea în condiții de câmp pentru determinarea eficacității biologice a compozițiilor feromonale în condițiile climaterice a Republicii Moldova.

Bibliografie

1. Muhammad Faheem Malik, Arshad Ghani Khan , Abdul Karim Jafer , Liaquat Ali , Sohail Anwar and Akhtar Munir , 2002. Codling Moth, *Cydia pomonella* (Lepidoptera: Tortricidae); As a Major Pest of Apple. *Asian Journal of Plant Sciences*, 1: 288-291.
2. Ashraf El-Sayed, Marie Bengtsson, Stefan Rauscher, Jan Lo" Fqvist, Peter Witzgall. Multicomponent Sex Pheromone in Codling Moth (Lepidoptera: Tortricidae). *Environmental Entomology* Vol. 28, no. 5
3. C. Ioriatti , G. Anfora , M. Tasin , A. De Cristofaro , P. Witzgall , and A. Lucchi. Chemical Ecology and Management of *Lobesia botrana* (Lepidoptera: Tortricidae) *Journal of Economic Entomology*, 104(4):1125-1137. 2011.