

ISSN:2545-0573

ПОЛОВЫЕ ФЕРОМОНЫ ОТРЯДА ЧЕЩУЕКРЫЛЫХ LEPIDOPTERA: GELECHIIDAE

Джумакулов Тургунбой

*Канд. Хим, Наук, Доцент, Альмалыкский Филиал Ташкентского
Государственного Технического Университета Им. Ислам Каримова,
Узбекистан, Г. Алмалык*

Турдибаев Жахонгир Эралиевич, Жумаев Маннон Нафасович

*Ст. Преп, Альмалыкский Филиал Ташкентского
Государственного Технического Университета Им. Ислам Каримова,
Узбекистан, Г. Алмалык*

Йулдашев Лазиз Ташпулатович, Кушбоев Эркинбой Иргашали угли

*Ассист, Альмалыкский Филиал Ташкентского
Государственного Технического Университета Им. Ислам Каримова,
Узбекистан, Г. Алмалык*

ARTICLE INFO.

Ключевые слова:

Феромоны, вредитель, томатная моль, восклицательная совка, озимая совка, аттрактант, синтез феромонов.

Аннотация

Интенсивное развития сельскохозяйственного производства в настоящее время требует расширения масштабов применения химических средств защиты растений от насекомых – вредителей, что в свою очередь приводит к загрязнению окружающей среды в невосполнимые потери в биоценозе. Поэтому все более актуальной становится разработка принципиально новых средств защиты растений, отличающихся безопасностью по отношению в окружающей среде и высокой избирательностью действие. Использование половых феромонов в интегрированных системах защиты растений приводит к необходимости разработки удобных схем синтеза, позволяющих из одних и тех же исходных соединений – синтонов получать феромоны различных видов вредителей с хорошим выходом и высокой изомерной чистотой.

<http://www.gospodarkainnowacje.pl/>©2022LWAB.

Введение

За последние десятилетие в нашей стране и за рубежом все больше распространение получают интегрирование системы защиты растений. Использование синтетических феромонов для сигнализации сроков и определения необходимости инсектицидных обработок позволяет существенных сократить число химических опрыскиваний, что с одной стороны, уменьшает

загрязнение окружающей среды, с другой – дает значительная экономическая эффект [1-3].

Морфология *Tuta absoluta* Meug. – томатная моль повреждает растения паслёновых в любой фазе – от начала всходов до полного созревания урожая. Кроме томатов, она повреждает баклажаны, перец, физалис, картофель и многие дикорастущие и декоративные растения паслёновых.

Объектом питания для томатной моли может быть большое количество растений и в случае ее появления на новых территориях она может повреждать местные виды растений, которые ранее не выступали для нее объектом питания. Бабочки небольшие с размахом крыльев 10-12 мм хоботок короткий, трубковидный, заснут назад. Усики черные со светло-серой кольчатостью. Голова серая, темнеющая к шее. Передние крылья серые за счет темных чешуек белыми основаниями, с рыжевато – бурым жёлтым цветом костальный край черноватый. Нижняя сторона брюшка кремовая. Задние крылья темно-серые, осветленные к основанию.

Имаго томатной моли наиболее активно в сумерках и на рассвете. В дневной период бабочка прячется среди листьев растения. Согласно результатам исследований, наибольшее число самцов было поймано в феромонные ловушки в период с 7 до 11 часов утра [4-5].

Вредитель в зависимости от погодных условий способен дать до 12 поколений за год. Поскольку вредитель способен развиваться в закрытом грунте, количество поколений за год может превышать результаты полевых исследований. Вредитель способен зимовать на стадии яйца, куколки или имаго (6-7).

Восклицательная совка *Scotia exclamations* один из многочисленных видов совок, наносящих вред хлопчатнику и другим сельскохозяйственным культурам.

Восклицательная совка развивается в 2-3 поколениях. На цикл развития каждого поколения требуется 75 эффективных температур (при пороге 11°C), что на 20°C больше, чем у озимой совки. Вредоносность восклицательной совки на хлопчатники проявляется в период развития первого поколения. Второе и третье поколения развиваются на овоще – бахчевых, зернобобовых культурах, люцерне, излюбленных сорняках. Гусеницы этого вредителя живут более продолжительное время, чем гусеницы озимой совки- *Argotia segetum* и имеют в последнем возрасте сравнительно большие размеры тела, достигая в длину 4 см при большем диаметре в сечении, размеры головных капсул составляет 3,25-4,16 мм. Установление сроков вылета бабочек, их массовости особенно необходимо для принятия своевременных мероприятий по предотвращению вредоносности одного или одновременно двух видов. Эти моменты следует учитывать при использовании синтетического полового феромона восклицательной совки для определения сроков развития вредителя после зимовки и последующим поколениям, своевременное выявление очагов заражения и принятие мер по предотвращению потерь урожая [6,8].

Половых феромонов в отряде чешуекрылых (специальные выделения девственных самок бабочек, предназначенные для привлечения самцов) синтезирован ВНИХСЗР (г. Москва), ВНИБМЗР. Молдавию (г. Кишинёв) и ИБОХ АН Республики Узбекистан (г.Ташкент). Безопасность для окружающей среды, простота в обращении.

Небольшие дополнительные расходы и высокая биологическая активность позволяет применять его для современного выявления, следовательно, ранней диагностики очагов заражения и принятия предупредительных мер по предотвращению потерь урожая [1, 4].

Феромонное вещество (1-2 мг) наносят на небольшие отрезки резиновых трубочек или пробок, на дно ловушки помещают в феромонные ловушки различного типа. Продолжительность «работы» феромона восклицательной совки – хлопковой и озимой совки 10 дней.

Активность половых аттрактантов для чешуекрылых *Lepidoptera*

Компонент аттрактанта	Соотношение компонентов %	Доминирующий вид самцов / ловушки	Видоспецифичность %	Прочие виды экз. ловушку
Z 11-16: Ald	95			
Z 9-16: Ald	5	14.3	67.1	7.0
Z 11-16: Ac	49.5			
Z 11-16: OH	1	10.6	5.4	10.6
Z 9-16: Ac	50			
Z 7-12: Ac	12.5			
Z 5-14: Ac	12.5	21.0	8.9	10.3
Z 5-14: Ac	80			
Z 9-14: Ac	20	21.0	22.7	3.4
Z 8-12: Ac	3	10.3	15.8	1.6
Z 11-14: Ac	10	19		13.0

Наиболее интенсивный лёт самцов наблюдается в течение недели (с 5 по 12 июля) с максимальной численностью 29,3 экз./ловушки в хлопчатнике и люцерне Ташкентский обл. и с 12 по 24 июля с максимальной численностью Наманганской области.

Полевой скрининг феромонов насекомых проводятся сегодня с учётом знаний о наличии и распространении тех или иных компонентов феромонов в различных таксонах.

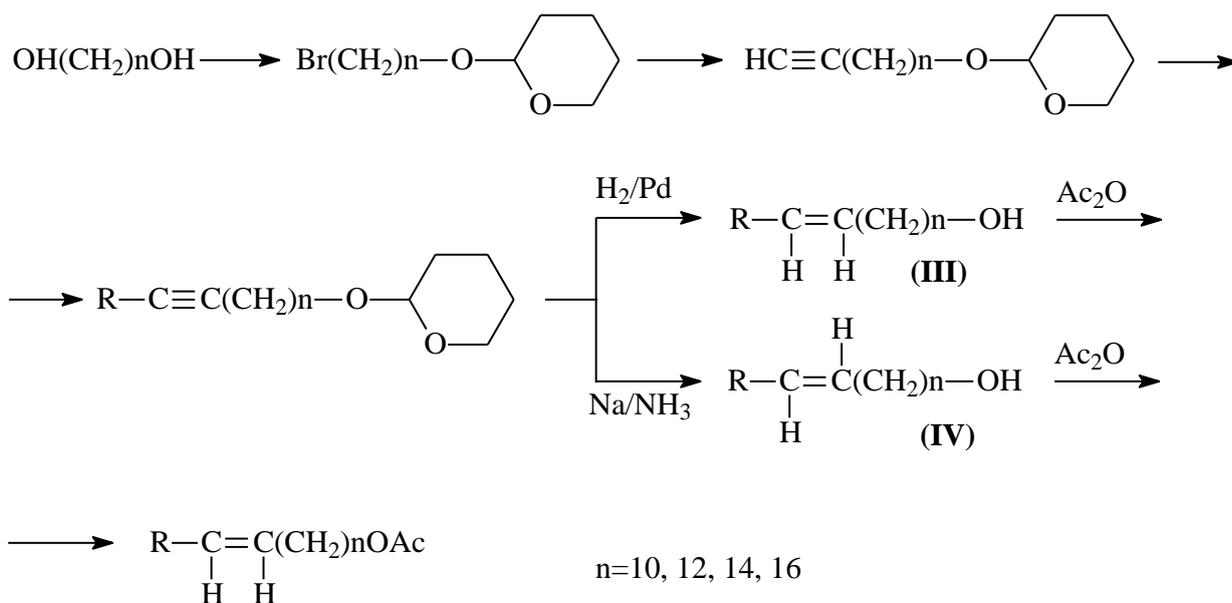
Общий анализ системы половых аттрактантов моли и совок позволил выявить признаки, пригодные для хемотаксономической характеристики подсемейств.

1. Частота встречаемости отдельных групп и классов соединений (например, альдегидов, диолефинов 12-14 атомных цис- и транс- изомерных компонентов ит.) в феромонах.
2. Средняя частота встречаемости одного соединения, т.е. отношение общей суммы частот и числа известных в данной группе соединений предварительный анализ показал, что каждый из наиболее изученных высших таксонов чешуекрылых обладает одним или несколькими специфическими признаками химической структуры феромонов. Кроме того, установленные эмпирическим путем правила уже теперь способны в большой мере ускорить полевой скрининг аттрактивных для бабочек веществ и повысить его результативность.

Феромоны – химические вещества, выделяемые насекомыми и вызывающие специфические поведенческие и физиологические реакции у воспринимающих насекомых. Все рассматриваемые в обзоре феромоны принадлежат насекомым, относящимся к отряду чешуекрылых. Это соединения представляют собой ненасыщенные алифатические спирты, ацетаты, альдегиды, в последнее время выделены и идентифицированные кетоны. Различие структур – один из главных факторов в репродуктивной изоляции насекомых.

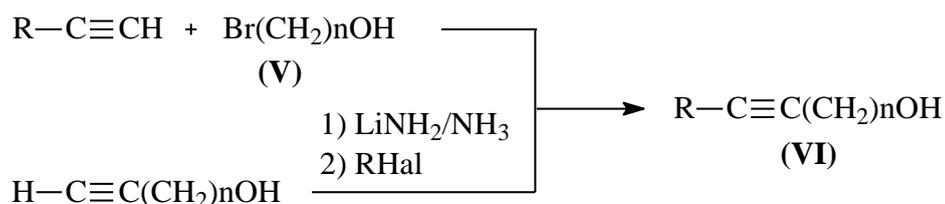
Один из наиболее распространённых методов синтеза феромонов включает использование в качестве ключевых соединений моно или дизамещённых ацетиленов. Так, около 100 незамещённых неразветвленных C_{10} - C_{16} – соединений, содержащих концевую тройную связь и ацетатную группу, было синтезировано японскими исследователями [9-19]. При скрининге обнаружены вещества, специфически привлекаемые 93 вида насекомых, принадлежащих к 15 семействам *Lepidoptera*

Все образцы синтезированы по следующей схеме:



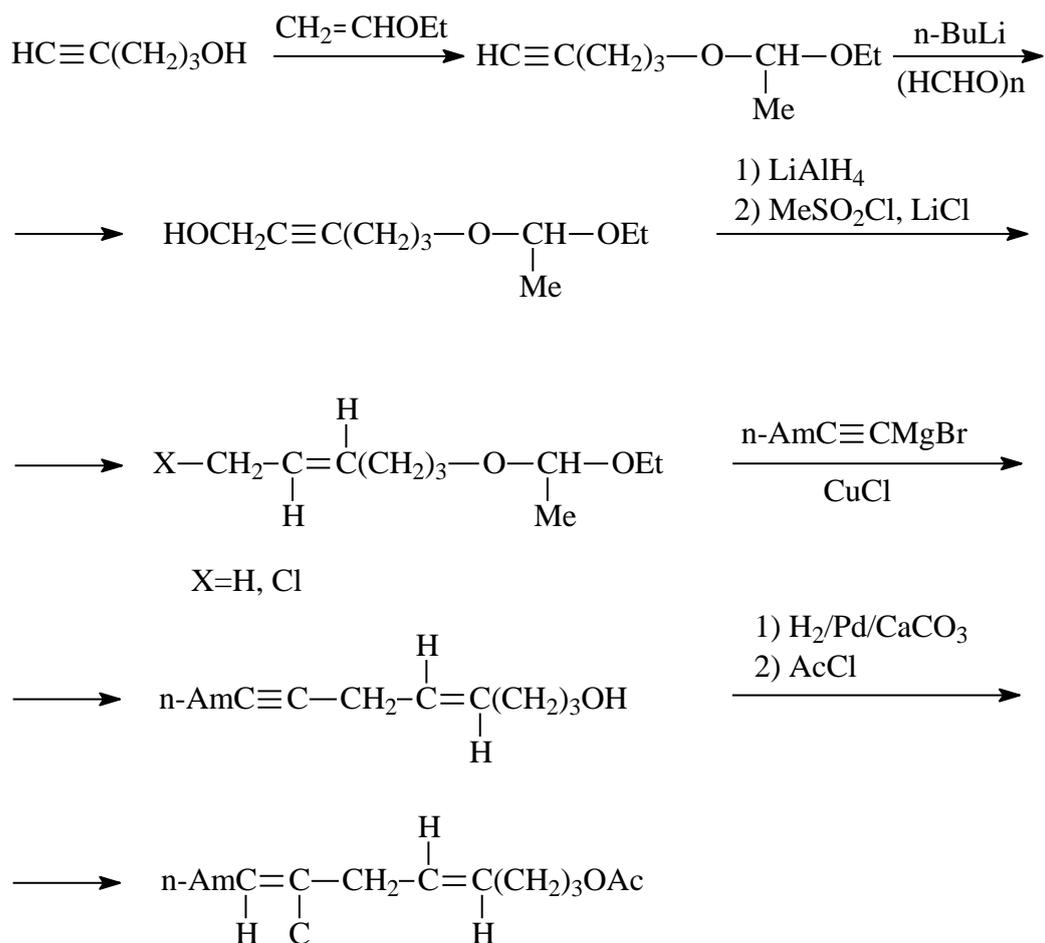
Комплекс ацетиленида лития с этилен диамином конденсировали в ТГФ, ГМФТ, ГМФТ/ТГФ с соответствующим тетрагидропиранилоксиалкил-бромидом (I) для получения с почти количественным выходом ключевого соединения дизамещённых ацетилена (II), которое далее гидрировании над катализатором лендлера и получали продукт, содержащий более 95 % цис-изомера (III). Соответствующие транс-изомеры (IV) получены при восстановлении литием в жидком аммиаке.

Для получения высших ацетиловых спиртов из алкилацетиленов в качестве алкилирующего агента используют оксиалкилгалогениды с защищенной спиртовой группой [20]. Для проведения таких реакций ГМФТ является наиболее подходящим растворителем, поскольку выходы дизамещённых ацетиленов достигают 60-80% [21]. Замена хлора на бром в тетрагидропираниловых (ТПП) эфирах приводит к повышению выхода на 10-15%. Незамененные W-бромалканомы-1 (V) или терминальные ацетиленовые спирты (VI) могут также с успехом применяться для синтеза оксиалкилацетиленов [22].



В последнем случае образуется смесь дизамещённых ацетиленов простой эфир продуктов C-, и O- алкилирования соответственно [22]. Доля продукта C- алкилирования может быть резко увеличена при проведении реакции в диполярных апротонных растворителях [23], в которых резко возрастает нуклеофильная реакционная способность карбанионов.

Среди феромонов насекомых *Lepidoptera* известно большое число соединений, содержащих сопряженные двойные и тройные связи, используемые для синтеза сопряженных систем с транс-конфигурацией. Несопряженные триены идентифицированы у большого числа насекомых. Так 4- транс-, 7- цис-, 10-цис- тридекатриенацетат -феромона *Phthorimaea operculella* этого вида ацетат получен по схеме [20]:



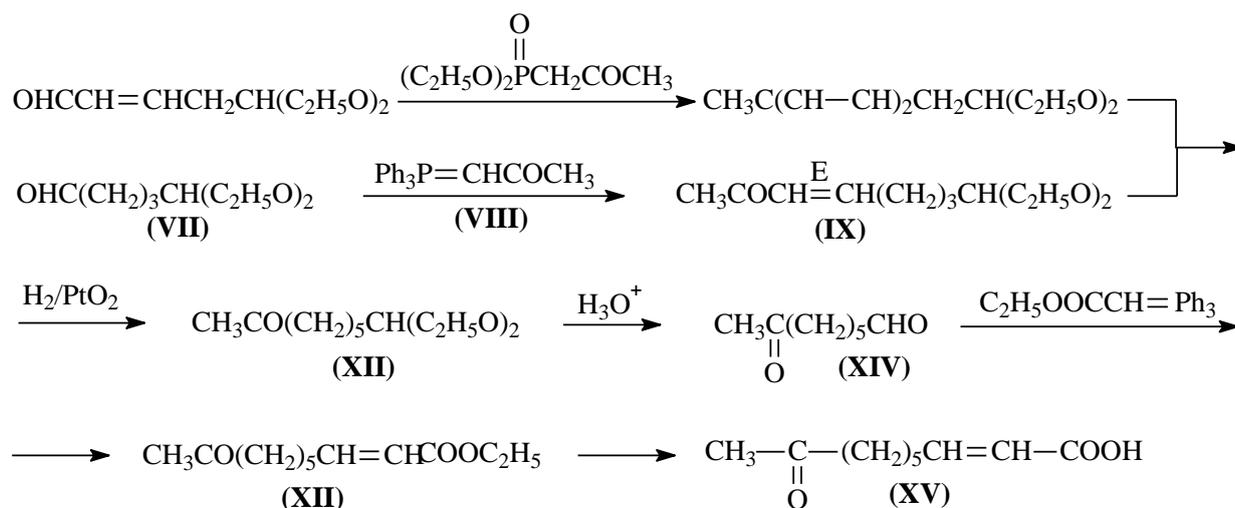
Большое количество цис- моноолефиновых спиртов и их ацетатов было синтезировано с помощью реакции Виттига. Обычный вариант этого процесса – взаимодействие алкилдиметилтрифенил фосфоранов с карбонильными соединениями позволяет получать олефины в виде смесей цис- и транс - изомеров. Высокая стереоспецифичность этой реакции с целью получения цис- изомера достигается при использовании алифатических фосфоранов и алифатических альдегидов в неполярных растворителях в отсутствие литиевых солей [24]. Получение илидов фосфора из соответствующих фосфониевых солей действием бис (триметилсилил) амиды щелочного металла с последующим взаимодействием с альдегидами приводит к цис- алкеном с 98% стереохимической чистотой.

Наиболее удобны методы синтеза 9- оксо- трансдеценовой кислоты, феромона матки медоносной пчелы *Apis mellifera*, и ее эфиров основаны на превращении 7- оксооктанала (XII) с малоновой кислотой или конденсацией с этоксикарбонилметил трифенилфосфораном с последующим гидролизом в конечное соединение. В связи с этим имеется необходимость в разработке простых синтезов 7- оксооктанала (XII) или его производных .

Синтез этилового эфира 9- оксотранс- 2 деценовой кислоты исходя из доступных моноацеталей глутарового и глутаконового альдегидов [3] монодиэтилацеталь глутаконового альдегида (VII).

С ацетилметилтрифенилфосфораном (VIII) в эфире с выходами 45 и 28% соответственно образует диеновый кетоацеталь, который гидрированием над окисью платины превращали в предельный кетоацеталь (X). Этот же кетоацеталь (XI) получали исходя из монодиэтилацетала глутарового альдегида (XII). Последний с фосфораном (VIII) с выходом 65% давал мононепредельный кетоацеталь (XIV). Последней гидролизовали разбавленной соляной кислотой до кетоальдегида (XIV). Взаимодействие кетоальдегида (XIV) с этоксикарбонил

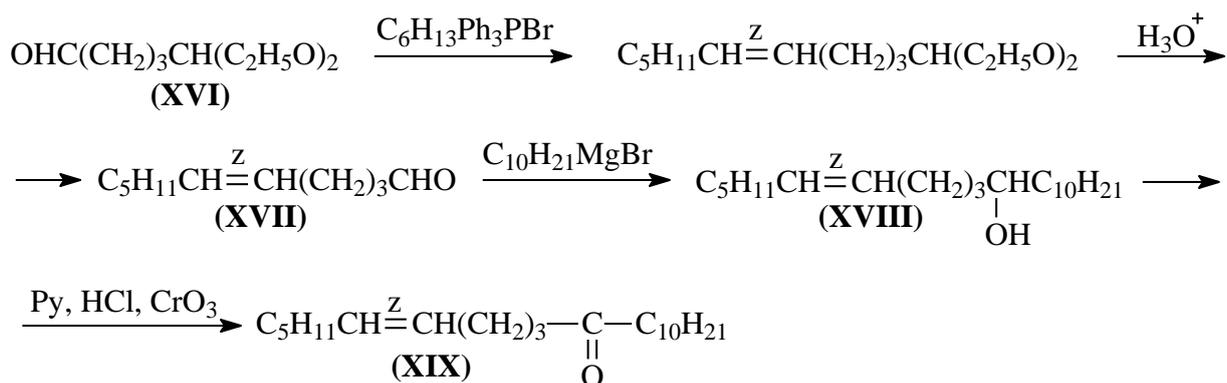
метилентрифенил фосфораном избирательно протекает по альдегидной группе и с выходом 61% образуется этиловый эфир 9- оксо- транс- деценовой кислоты (XV) [2,3]



Моноацеталь (XII). Представляет удобный синтон для синтеза различных б, E- непредельных кетонов и в частности, цис- 6- генейкозен – 11- она (XIX), основного компонента половых феромонов североамериканского кистехвоста *Orgyia pseudotsugata* и распространенной в СНГ волнянки *Orgyia antiqua*. Описаны синтезы кетона (XIX) фрагментацией по Эшенмозеру п – толуолсульфогидразидов циклических эпоксидов [25] алкилированием алкиларилсульфоксидов и дитианового производного ундеканала, реакцией Виттига с 5- оксопентадеканалем [26] фрагментацией бициклокеталей, через нитрил 6- ундециновой кислоты.

Реакцией моноацеталь цис- 5 ундеценала (XVI), кислотный гидролиз которого приводил с выходом 77% к цис-5-ундеценалу (XVII). Альдегид (XVII) с магнием бромдецилом с умеренным выходом давал непредельный спирт (XVIII), окисленный пиридинийхлорхроматом в конечной кетон (XIX).

Общий выход кетона исходя из моноацетала составляем 28,7%



Конденсацией моноацетала глутарового альдегида с пентаметилентрифенилфосфораном с последующим гидролизом полученного ацетала в цис-5-ундеценаль, реакцией последнего с децилмагниибромидом синтезирован цис-6-генэйкозен-11-она компонент половых феромонов насекомых рода *Orgyia* (Lepidoptera).

Теоретическая основа применения феромонов насекомых в интегрированной защите растений состоит в исторически сложившихся химических взаимосвязях растений и животных посредством воздушной среды. Большинство ночных чешуекрылых в особенности совки и томатной моли, выработали совершенную феромонную систему, химическая основа которой

мало похоже на компонентной состав кормовых растений, но стала очень специфическим таксономическим признаком видов, родов, подсемейств и семейств. Привлечение самцов разных видов ингибируется одним и тем же соединением в тех случаях, когда конспецифичные самки имеют идентичный основной компонент полового феромона. Чем проще химическая структура феромона, тем длиннее цепь биосинтеза феромона из растительного предшественник, тем короче цепь биосинтеза феромона.

Все рассматриваемые в обзоре феромоны принадлежать насекомым относящимся к отряду чешуекрылых (Lepidoptera: Gelechiidae). Эти соединения представляют собой ненасыщенные алифатические спирты, ацетаты, альдегиды в последнее время выделены и идентифицированы кетоны. Некоторые виды насекомых выделяют в качестве феромонов смесь цис- и транс-изомеров, другие – смесь альдегидов, ацетат – альдегидную смесь ил другие смеси.

За последние 10 лет накоплен большой экспериментальный материал, посвященный идентификации, синтезу и применению феромонов насекомых. Соответственно сказанному должен быть различный подход в применении феромонных методов на различных культурах. Этот прием позволяет существенно сократить кратность обработок посевов, оздоровить окружающую среду и сэкономить средства на проведение защитных мероприятий.

Список литературы.

1. Ковалев Б.Г, Джумакулов Т, Недопекина С.Ф. Абдувахобов А.А, Половой феромон озимой совки *Scotiasegetum*. // Докл. АН СССР 1985, 284, № 6 с 1373-1375.
2. Ковалев Б.Г, Джумакулов Т, Абдувахобов А.А, Садыков А.С. Синтезкомпонентов половых феромонов на основе моноацетала глутарового альдегида // Докл. АН СССР 1987, т 297, №6 с 1381-1385.
3. Ковалев Б.Г, Джумакулов Т, Абдувахобов А.А. Новый синтез этилового эфира 9-оксо- 2 Е-деценовой кислоты и 6- генейкозен-11 -она // Журнал органической химии, 1988, т 24, №10, с 2126-2120.
4. Tumuhaise V., Khamis F.M., Agona A., Sseruwu G., Mohamed S.A. First record of *Tuta absoluta* (Lepidoptera: Gelechiidae) in Uganda. International (англ.) // Journal of Tropical Insect Science: journal. — 2016. — Vol. 36. — P. 135–139.
5. Krechemer F.D, ForesterL, A. *Tuta absoluta* thermal requirements and effect of temperature on development, survival, reproduction. // J. Entomology.2015, т 112, 658-63.
6. Ходжаев Ш.Т., Кучкарова Н.Г., Джумакулов Т, Абдувахобов А.А. Феромон-против озимой совки // «Защита растений» 1986, № 7 с 34-35.
7. Ковалев Б.Г, Джумакулов Т, Абдувахобов А.А Синтеза ацетата 5- децен-1-ола, одного из компонентов полового феромона *Argoticsegetum*// Журнал химияприродныхсоединений. 1986. №1 с 122-124.
8. Ходжаев. Ш.Т, Степанов Ф.А., Кучкарова Н.Г., Абдувахобов А.А., Джумакулов Т., Ковалев Б.Г. Методические указания по применению феромонов для надзора за развитием озимой совки // Ташкент. «Фан» 1985. стр.10.
9. Макин С.М., Кругликова Р.Н., Попова Т.П., Чернышев А. // Журнал органической химии.1982. т 18.Вып.5.
10. Масидиков М.Ш, Джумакулов Т, Турдибаев Ж.Э. Применение феромона в отрядеLepidoptera в целях усовершенствования борьбы с вредителямисельскохозяйственных культур. // Сборник научных статей по итогам работы межвузовского научного конгресса Высшая школа: научные исследования. Том2. Москва 2020 г с 101-107.

11. Джумакулов Т, Турдибаев Ж.Э, Таджиева С.Х. Синтез полового феромона матки медоносной пчелы *Apis mellifera*// *Universum: Химия и биология: электронный научный журнал*, 2020, №2 (68). с 34-36.
12. Джумакулов Т, Турдибаев Ж.Э, Кушбаев Э.Э. Синтез полового феромона рода *Orgiua* (Lepidoptera) // *Universum: химия и биология: электронный научный журнал*, 2021, 3 (81), с 54-58.
13. Джумакулов Т, Турдибаев Ж.Э, Жумаев М.Н. Синтез полового феромона совки *Autographa Gamma*. // *Central Asian Journal of the oriental and applied sciences*. Volume 02, Issue: 05 May 2021.
14. Ефитов К.А,
Кучеренко Е.Е. Анализ структуры половых феромонов и аттрактантов ZYGAENIDAE Lepidoptera // *Журнал эволюционной биохимии и физиологии* 2020, т 56 №5, с 337-349.
15. Гричанов И.Я. Химическая структура половых феромонов как таксономический признак высших таксонов чешуекрылых (Lepidoptera) // *Энтомологические обозрение*. 1993. LXXII, 12.
16. Бульгинская М.А, Гричанов И.Я, Шамшиев И.В. Полевой скрининг половых аттрактантов для чешуекрылых (Lepidoptera) в северо- западном регионе Россия // *Зоологический журнал*. 1999 т 78, №10 с 1179-1183.
17. Кулаков Н.И, Кузина Н.П, Растегаева И.В, Лешкенов А.М. Ловушка для томатной моли // *Журнал защита растений*. 2020. №3 с 1-8.
18. Asma G.F, Verheggen F, A review of *Tuta absoluta* (Lepidoptera) host plants and their impact on management strategies // *Biotechnol. Agron .soc. Environ*. 2019 23 (4), с 270-278/
19. Ando T, Vashida S, Talsuri S // *Agric. Biolchem*, 1977.V.41. p.1485
20. Kobayshi, Sugawara F, Yamashita K // *Agric Biolchem*, 1978.V.42. p.1973
21. Schwars M, Waters R // *Synthesis*, 1972, p.567
22. Flahaut J, Miginiac P // *Heul.Chim. Acta*.1978, B.61. p.2275
23. Zweifel G, Horng A, Plamondon J. // *J. Amer.Chem.Soc*. 1974.p.316
24. Одинаков В.П, Ишмуратов Г.Ю, Лиденкова И.М, Толстикова Г.А- *Журнал химия природных соединений*. 1986, №5 с 632-634.
25. Kocienski P.J, Gernigliaro G.J // *J.Org.Chem* 1976, v 41 p 2927
26. Hernandez J.E, Cisneros A, Fernandez S- // *Synth. Commun* 1988, v 13 p 191-200.