

CZU: 632.9:936.12.937.12

ESTIMAREA FEROMONILOR SEXUALI A UNOR SPECII DE BUHĂ, SINTETIZAȚI DUPĂ SCHEMELE MODIFICATE

Tudor NASTAS, Natalia RĂILEANU, Valeria CHEPTINARI, Gheorghii ROȘCA
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor al Academiei de Științe a Moldovei

Abstract. We have improved the synthesis schemes of the main constituents of the noctuid moth sex pheromones: *Heliothis armigera* (cis-11-hexadecenol), *Agrotis segetum* (cis-7-dodecenyl acetate) and *Agrotis exclamationis* (cis-5-tetradecenyl acetate). The cost of the pheromones synthesized according to modified scheme is reduced by 50% compared to the cost of those synthesized by standard schemes. In field tests (5 traps/pheromone, at intervals not less than 100 m) no significant differences were found between the studied pheromones and standard ones, as regards their biological efficiency, evaluated by the number of males attracted and captured by traps (on average over seven days per trap). The deviations from standard constituted: -1,3 males/7days/trap (*Heliothis armigera* pheromone); +0,1 (*Agrotis exclamationis*); -2 (*Agrotis segetum*). The synthesis methods developed by us allow to obtain the necessary quantities of pheromones for using in plant protection.

Key words: Sex pheromones; Synthetic pheromones; *Heliothis armigera*; *Agrotis segetum*; *Agrotis exclamationis*; Males.

Rezumat. Au fost perfecționate în premieră schemele de sinteză a componentelor principali ai feromonilor sexuali ai buhilor *Heliothis armigera* (cis-11-hexadecenol), *Agrotis segetum* (cis-7-dodecenilacetat), și *Agrotis exclamationis* (cis-5-tetradecenilacetat). Costul feromonilor sintetizați după schemele modificate este mai redus cu 50% comparativ cu costul celor sintetizați după schemele standard. În testele de câmp (5 capcane/feromon cu intervale nu mai mici de 100 m) nu s-au înregistrat diferențe semnificative între feromonii testați și feromonii standard, privind eficacitatea biologică, evaluată după numărul de masculi atrași și capturați în capcane (în medie pe 7 zile per capcană). Devierile de la standard au constituit: -1,3 masculi/7zile/capcană (feromonul buhei *Heliothis armigera*); +0,1 (*Agrotis exclamationis*); -2 (*Agrotis segetum*). Metodele de sinteză elaborate de noi permit obținerea cantităților necesare de feromoni pentru utilizare în protecția plantelor.

Cuvinte-cheie: Feromoni sexuali; Feromoni sintetici; *Heliothis armigera*; *Agrotis segetum*; *Agrotis exclamationis*; Masculi.

INTRODUCERE

Necesitatea protecției recoltei și a mediului înconjurător a stimulat investigațiile de evidențiere, elaborare și aplicare a unor mijloace alternative, care să permită înlocuirea tratamentelor chimice cu agenți biologici și substanțe biologice active (Volosciuc, L. 2005). Aceste mijloace posedă, totodată, și grad selectiv în procesul de diminuare a speciilor de insecte fitofage. Printre mijloacele alternative pot fi evidențiate și feromonii sexuali ai speciilor de insecte fitofage. În prezent protecția biologică a plantelor este imposibilă fără aplicarea feromonilor sexuali. Pentru agricultura din Republica Moldova un pericol serios îl reprezintă daunele provocate de către speciile de buhă *Heliothis armigera*, *Agrotis segetum* și *Agrotis exclamationis* (Ткач, М. 1977). Metodele de combatere sunt greu de aplicat din cauza modului de viață ascuns al larvelor dăunătorilor respectivi.

Capcanele feromonale se aplică cu succes în sistemele integrate de protecție a plantelor pentru monitorizarea și aprecierea termenului de tratare cu insecticide sau de aplicare a agenților biologici împotriva speciilor menționate de buhă (Nastas, T. 2012). În procesul de sinteză a feromonilor sexuali se folosesc, până în prezent, hidrocarburile acetilenice, substanțele glicolice și, în calitate de solvent, hexametapolul, aceste substanțe fiind destul de costisitoare și toxice. Pentru excluderea acestor neajunsuri, am efectuat investigații în scopul obținerii componentelor principali ai feromonilor sexuali ai buhilor *Heliothis armigera*, *Agrotis segetum* și *Agrotis exclamationis* prin modificarea schemelor existente de sinteză.

Scopul investigațiilor actuale a fost de a estima gradul de eficacitate a feromonilor sexuali sintetizați după schemele modificate pentru speciile de buhă *Heliothis armigera*, *Agrotis segetum* și *Agrotis exclamationis*.

MATERIAL ȘI METODĂ

Obiectul de studiu al investigațiilor l-au constituit speciile de buhă *Heliothis armigera*, *Agrotis segetum* și *Agrotis exclamationis*, care au un impact considerabil asupra culturilor agricole pe întregul teritoriu al Republicii Moldova.

Ciclul reacțiilor de sinteză a componentilor principali ai feromonilor sexuali ai speciilor de buhă supuse investigațiilor s-a analizat prin intermediul cromatografiei în strat subțire și al cromatografiei gaz-lichide. Substanțele intermediare și finale obținute în urma ciclului de reacții au fost supuse operațiilor de purificare prin distilarea în vacuum și de curățire prin coloanele cu silicagel. Puritya componentilor a fost determinată cu ajutorul cromatografiei gaz-lichide la cromatografele Chrom 5 și HP 5890. Metodele de sinteză a componentilor feromonilor sexuali ai speciilor *Heliothis armigera*, *Agrotis segetum* și *Agrotis exclamationis* au fost elaborate de noi în premieră și permit obținerea cantităților necesare pentru utilizare în protecția plantelor.

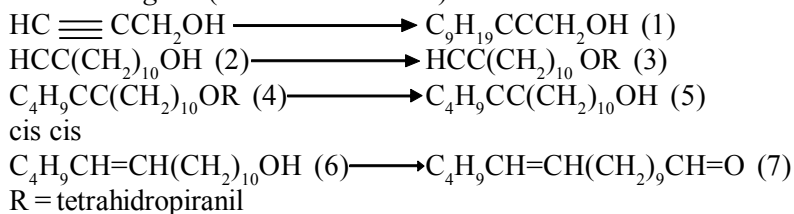
Testarea compozițiilor feromonilor sexuali ai speciilor *Heliothis armigera* [Cis-11-hexadecenol (97%) + Cis-9-hexadecenol (3%)], *Agrotis segetum* [Cis-5-decenilacetat (8,3%) + Cis-5-tetradecenilacetat (8,3%) + Cis-7-dodecenilacetat (41,7%) + Cis-9-tetradecenilacetat (41,7%)] și *Agrotis exclamationis* [Cis-5-tetradecenilacetat (90%) + Cis-9-tetradecenilacetat (10%)], sintetizați după schemele modificate, a fost desfășurată în condiții de câmp prin afișarea a câte 5 capcane pentru fiecare variantă.

Rezultatele obținute au fost comparate cu numărul masculilor atrași în capcanele înzestrate cu feromoni sexuali sintetizați după schemele standard. Capcanele feromonale au fost afișate în schemă randomizată la înălțimea de circa 2 m de la sol. Intervalul între capcane a fost nu mai mic de 100 m. Dispensatoarele feromonale în capcane au fost înlocuite de trei ori, iar suporturile cu clei – o dată la 10 zile. Evidența masculilor atrași de către momelele feromonale s-a efectuat la fiecare a 7-a zi. Rezultatele obținute au fost supuse prelucrărilor matematice conform pachetului de programe Microsoft Excel.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Perfecționarea schemelor de sinteză a feromonilor sexuali ai speciilor de dăunători *Heliothis armigera*, *Agrotis segetum* și *Agrotis exclamationis* a fost provocată de necesitatea reducerii cheltuielilor pe care le implică sintetizarea feromonilor după schemele standard și care constituie un obstacol în aplicarea pe larg a feromonilor în sistemele de protecție integrată.

***Heliothis armigera*:** Metoda de obținere a componentului principal al feromonului sexual al buhei *Heliothis armigera* (cis-11-hexadecenol) a fost elaborată în baza următoarei scheme noi de sinteză:



Prin acțiunea alcoolului propargilic cu bromura 1-bromnonan în amoniac lichid se obține substanța dodecin-2-ol-1 (1), care în prezența etilendiaminei și amidurii de sodiu se transformă în alcoolul dodecin-11-ol-1 (2) cu legătura acetilenică terminală. Protecția grupei hidroxile în alcoolul (2) cu 2, 3-dihidropiran duce la acetalul 1-(2¹-tetrahidropiraniloxi)-11-dodecin (3), care după reacția cu butil bromid se transformă în 1-(2¹-tetrahidropiraniloxi)-hexadecin-11 (4). După deprotejarea grupei hidroxile (16% acid sulfuric, etanol) se obține alcoolul acetilenic hexadecin-11-ol-1 (5), a cărui reducere în prezența catalizatorului de Ni cu etilendiamină în alcool etilic duce la cis-11-hexadecenol-1 (6). Prin oxidarea alcoolului (6) cu clor.cromat.piridină în clorură de metilen se obține aldehida cis-11-hexadecenol (7) – componentul principal al feromonului sexual al buhei *Heliothis armigera*.

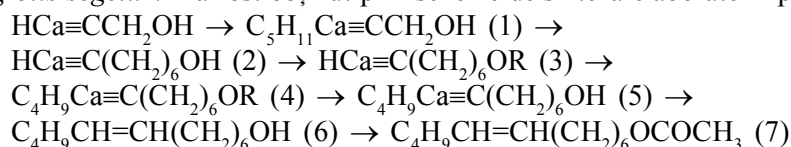
Pentru estimarea eficienței biologice a compoziției feromonului sexual al buhei *Heliothis armigera* [Cis-11-hexadecenol (97%) + Cis-9-hexadecenol (3%)], obținută prin schemele de sinteză elaborate în premieră, în comparație cu cea obținută după schemele standard, testările s-au efectuat în condiții de câmp, a câte 5 repetări în fiecare variantă. În rezultatul investigațiilor s-a constatat că între variantele testate nu există o diferență esențială după numărul masculilor care au reacționat la capcanele înzestrate cu feromoni (Tab. 1).

Astfel, în mod experimental s-a demonstrat că compoziția feromonului sexual sintetizat după schema elaborată de noi deține aceleași proprietăți de influență atractivă asupra masculilor *Heliothis armigera* ca și compoziția feromonală sintetizată după schema standard. Costul acestui feromon însă s-a redus cu circa 50% comparativ cu costul feromonului sexual sintetizat după schema standard.

Tabelul 1. *Aprecierea gradului de eficiență biologică a feromonului Heliothis armigera sintetizat după schema modificată*

Variante	Masculi/capcană/7 zile	Deviere de la standard	Grup
Etalon (feromon sintetizat după schema standard)	9,2	-	-
Experiență (feromon sintetizat după schema modificată)	7,9	- 1,3	II
DEM _{0,05} = 2,5			

Agrotis segetum: Acetatul cis-7-dodecenol – componentul principal al feromonului sexual al buhei *Agrotis segetum* – a fost obținut prin scheme de sinteză elaborate în premieră de noi:



R = tetrahidropirani

Astfel, prin acțiunea alcoolului propargilic cu bromura 1-brompentan în amoniac lichid se obține substanța octin-2-ol-1 (1), care în prezența amidurii de sodiu și a etilendiaminei se transformă în alcoolul octin-7-ol-1 (2) cu legătura acetilenică terminală. Protecția grupei hidroxile în alcoolul (2) cu 2,3-dihidropiran duce la acetalul 1-(2¹-tetrahidropiraniloxi)-7-octin (3), care după reacția cu bromura de butil, se transformă în 1-(2¹-tetrahidropiraniloxi)-dodecin-7 (4). După deprotejarea grupei hidroxile (16% acid sulfuric, etanol) se obține alcoolul acetilenic dodecin-7-ol-1 (5), a cărui reducere în prezența catalizatorului de Ni cu etilendiamină în alcool etilic duce la cis-7-dodecenol-1 (6). Prin acetilarea alcoolului (6) cu clorură de acetilă în benzen în prezența piridinei se obține cis-7-dodecenilacetatul (7) – component al feromonului sexual al buhei semănăturilor.

Pentru estimarea comparativă a eficienței biologice a compoziției feromonului sexual al buhei *Agrotis segetum* obținută prin schemele de sinteză elaborate în premieră de noi și a celei obținută după schemele standard, testările s-au efectuat în condiții de câmp, a câte 5 repetări în fiecare variantă. În rezultatul observațiilor s-a constatat că între variantele testate nu există o diferență esențială după numărul masculilor care au fost atrași și capturați în capcanele cu feromoni (Fig. 1).

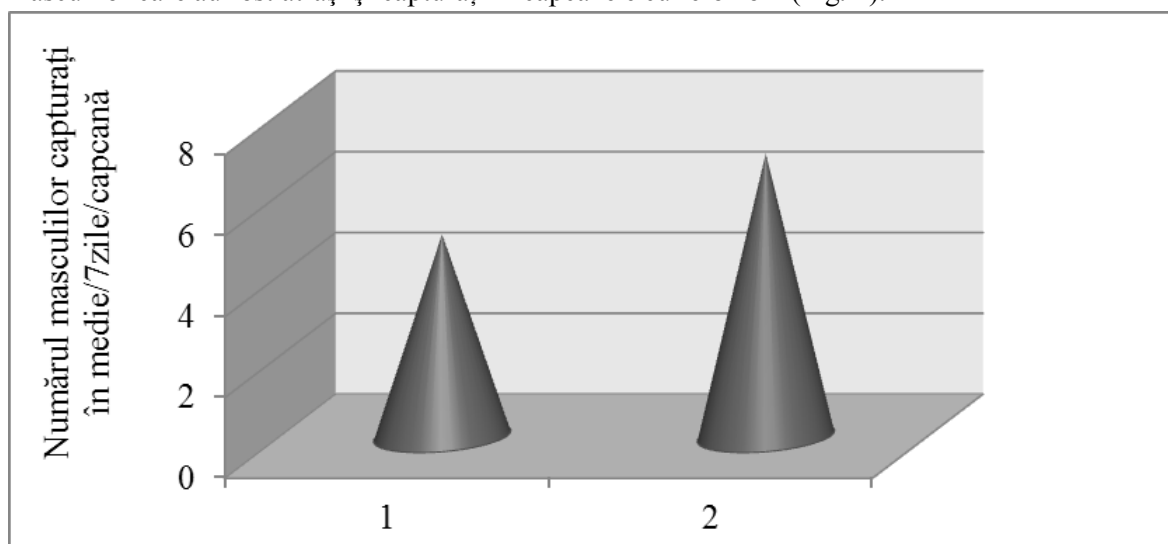
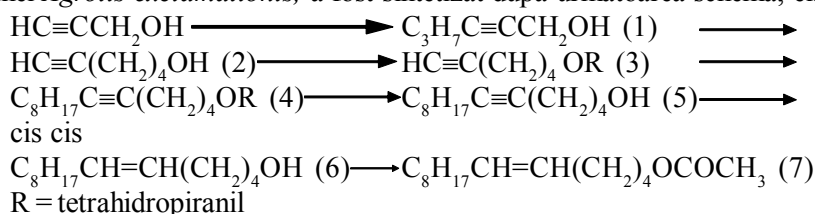


Figura 1. *Determinarea diferenței între numărul masculilor Agrotis segetum atrași în capcanele cu feromon sintetizat după schema standard (varianta 2) și cea modificată (varianta 1)*

Astfel, s-a demonstrat, în condiții de câmp, că compoziția feromonului sexual sintetizat după schema elaborată de noi deține aceleași proprietăți de influență atractivă asupra masculilor buhei *Agrotis*

segetum ca și compoziția feromonală sintetizată după schema standard. Diferă însă costul feromonului sexual sintetizat în premieră, care s-a redus cu circa 50% comparativ cu costul feromonului sexual sintetizat conform metodei standard.

Agrotis exclamationis: Cis-5-tetradecenilacetatul – componentul principal al feromonului sexual al buhei *Agrotis exclamationis*, a fost sintetizat după următoarea schemă, elaborată în premieră de noi:



Prin acțiunea alcoolului propargilic cu bromura 1-bromopropan în amoniac lichid se obține substanța hexin-2-ol-1 (1), care în prezența amidurii de sodiu și de etilendiamină, se transformă în alcoolul hexin-5-ol-1 (2) cu legătura acetilenică terminală. Protecția grupei hidroxile în alcoolul (2) cu 2,3-dihidropiran duce la acetatul 1-(2¹-tetrahidropiraniloxi)-5-hexin (3), care, după reacția cu bromura 1-bromooctan, se transformă în 1-(2¹-tetrahidropiraniloxi)-tetradecin-5 (4). După deprotejarea grupei hidroxile (16% acid sulfuric, etanol) se obține alcoolul acetilenic tetradecin-5-ol-1 (5), a cărui reducere în prezența catalizatorului de Ni cu etilendiamină în alcool etilic duce la cis-5-tetradecenol-1 (6). Prin acetilarea alcoolului (6) cu clorură de acetilă în benzen în prezența piridinei se obține cis-5-tetradecenilacetatul (7) – componentul principal al feromonului sexual al buhei *Agrotis exclamationis*.

Pentru estimarea comparativă a eficienței biologice a compoziției feromonului sexual al buhei *Agrotis exclamationis* obținută prin schemele de sinteză elaborate în premieră și a celei obținută după schemele standard au fost expuse testării câte 5 capcane în fiecare variantă. În rezultat s-a constatat că între variantele testate nu există o diferență esențială după numărul masculilor care au reacționat la capcanele respective (Tab. 2).

Tabelul 2. Aprecierea gradului de eficiență biologică a feromonului *Agrotis exclamationis* sintetizat după schema modificată

Variante	Masculi/capcană/7 zile	Deviere de la standard	Grup
Etalon (feromon sintetizat după schema standard)	6,0	-	-
Experiență (feromon sintetizat după schema modificată)	6,1	+ 0,1	II
DEM _{0,05} = 2,1			

Astfel, s-a demonstrat că compoziția feromonului sexual sintetizat după schema elaborată de noi deține aceleași proprietăți de influență atractivă asupra masculilor *Agrotis exclamationis* ca și compoziția feromonală sintetizată după schema standard. Costul acestui feromon însă s-a redus cu circa 50% comparativ cu costul feromonului sexual sintetizat până în prezent după schema standard.

CONCLUZII

Feromonii sexuali ai buhelor *Heliothis armigera*, *Agrotis segetum* și *Agrotis exclamationis*, sintetizați în premieră după scheme modificate, dețin aceleași proprietăți atractive pentru masculi ca și feromonii sintetizați după schemele standard, dar costul producerii se reduce cu 50%.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

- NASTAS, T. (2012). Influența feromonilor sexuali asupra mecanismului de reducere a densității populațiilor insectelor fitofage. Chișinău: Print-Caro. 157 p. ISBN 978-9975-56-039-9.
- TKAČ, M. (1977). Sovki i mery bor'by s nimi. Chișinău: Cartea moldovenească. 102 p.
- VOLOSCIUC, L. (2005). Biological Means as Natural Products for Sustainable Agriculture. In: Advanced Biological Technologies and their Impact on Economy under agenda "Natural Products: Technologies for their Capitalization in Agriculture, Medicine, and Food Industry". Chișinău, pp. 51-58.

Data prezentării articolului: 24.03.2015

Data acceptării articolului: 28.05.2015