

УДК 547.295.72:547.264:577.19:595.76

© К. А. Ефетов, А. А. Бекетов, В. А. Паршиков, 2012.

## СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВТОРИЧНОГО БУТИЛОВОГО ЭФИРА ЛАУРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

**К. А. Ефетов, А. А. Бекетов, В. А. Паршиков\***

Государственное учреждение «Крымский государственный медицинский университет имени С. И. Георгиевского», кафедра биологической химии и лаборатория биотехнологии (заведующий кафедрой и лабораторией – профессор К. А. Ефетов);

\*Кафедра общей химии (заведующий кафедрой – доцент Н. И. Бородина), г. Симферополь.

### SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF LAURIC ACID SEC-BUTYL ESTER

K. A. Efetov, A. A. Beketov, V. A. Parshikov

#### SUMMARY

Lauric acid sec-butyl ester has been synthesized. A study of this substance demonstrated its property as a sex attractant for the males of *Tilloidea unifasciata* (Coleoptera). Lauric acid sec-butyl ester is expected to be used for the monitoring of quantity of *Tilloidea unifasciata* in nature.

### СИНТЕЗ І БІОЛОГІЧНА АКТИВНІСТЬ ВТОРИННОГО БУТИЛОВОГО ЕФИРА ЛАУРИЛОВОЇ КИСЛОТИ

К. О. Єфетов, О. О. Бекетов, В. О. Паршиков

#### РЕЗЮМЕ

Був синтезований вторинний бутиловий ефір лаурилової кислоти. Дослідження його біологічної активності показало, що він є статевим аттрактантом для самців *Tilloidea unifasciata* (Coleoptera). Отриману речовину передбачається використовувати для моніторингу чисельності цієї корисної комахи у природі.

**Ключевые слова:** вторичный бутиловый эфир лауриловой кислоты, половой феромон, *Tilloidea unifasciata*.

Сложные эфиры бутанола-2 и предельных и непредельных жирных кислот с числом углеродных атомов 12 и 14 известны как компоненты женских половых феромонов представителей различных видов отряда Lepidoptera (Insecta). Так, в подсемействе Procrinae семейства Zygaenidae (Lepidoptera) структура половых феромонов установлена у трех видов: у *Harrisina metallica* Stretch, 1885 из Северной Америки и *Theresimima ampellophaga* (Baile-Barelle, 1808) из Средиземноморского региона – это 2-бутил (7Z)-тетрадецениат [6, 7, 9], а у *Illiberis rotundata* Jordan, 1907 из Восточной Азии – 2-бутил (9Z)-тетрадецениат и 2-бутил (7Z)-додецениат [11].

Позже проверка биологической активности последнего вещества показала его аттрактивность для самцов ряда других видов этого же подсемейства [2, 3, 8, 10]. В работе [6] также в качестве компонента полового феромона *Harrisina metallica* указан 2-бутилдодеканоат (вторичный бутиловый эфир лауриловой кислоты). Так как *Harrisina metallica* и *Theresimima ampellophaga* представляют угрозу для виноградарства в Америке и Европе, изучение данной группы веществ имеет практическое значение для разработки экологически чистых методов ограничения численности вредителей.

Нами была поставлена задача осуществить синтез вторичного бутилового эфира лауриловой кис-

лоты и проверить его биологическую активность в качестве полового феромона.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали лаурилхлорид  $C_{11}H_{23}COCl$  (Sigma-Aldrich, Италия), бутанол-2 (Sigma-Aldrich, Германия). Остальные реактивы – марки «хч» отечественного производства.

Идентичность структуры и чистоту синтезированного вторичного бутилового эфира лауриловой кислоты проверяли методом ЯМР в Научно-технологическом комплексе «Институт монокристаллов» НАНУ (г. Харьков).

Биологическую активность полученного вещества оценивали в полевых условиях с помощью пластиковых Дельта-ловушек со сменными пластинами, покрытыми адгезивным слоем Tanglefoot, не имеющим запаха и не содержащим инсектициды и пестициды.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вторичный бутиловый эфир лауриловой кислоты получали при взаимодействии лаурилхлорида с двукратным избытком бутанола-2 при постоянном перемешивании и охлаждении до комнатной температуры. Для связывания выделяющегося хлороводорода использовали триэтиламин. Целевой продукт экстрагировали хлористым метиленом  $CH_2Cl_2$ . Экстракт сушили безводным хлоридом кальция  $CaCl_2$ ,

после чего проводили вакуумную перегонку. Продукт, дополнительно очищенный активированным углем, представляет собой маслянистую бесцветную жидкость с едва уловимым запахом.

Высокая чистота синтезированного вторичного бутилового эфира лауриловой кислоты подтверждена методом ЯМР. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMSO-D}_6$ );  $\delta$ , м.д.: 0.99 (6H, т,  $2\text{CH}_3$ ); 1.17 (3H, м,  $\text{CH}_3$ ); 1.29 (16H, м,  $8\text{CH}_2$ ); 1.56 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 2.20 (2H, т,  $\text{CH}_2$ ); 4.76 (1H, м, CH).

Полученный эфир растворяли в гексане в соотношении 1:1 и в объеме 100 мкл наносили на круглые резиновые диски, которые затем фиксировали в адгезивных ловушках. В качестве контроля использовали ловушки с резиновыми дисками, пропитанными бутанолом-2.

Эксперименты проводились на северных склонах нижнего плато горы Чатырдаг (Крым), покрытых редколесьем из лиственных пород, в двух биотопах на высоте 466 м (биотоп 1) и 555 м (биотоп 2) над уровнем моря. В каждом биотопе к веткам деревьев или кустарников на высоте около 1 м над землей прикрепляли опытную и контрольную ловушки на расстоянии не менее 10 м друг от друга. Начало экспериментов – 4.06.2011, окончание – 17.07.2011.

В ловушках с вторичным бутиловым эфиром лауриловой кислоты были обнаружены шесть экземпляров *Tilloidea unifasciata* (Fabricius, 1787) (Coleoptera: Cleridae): по два – в биотопе 1 (23.06.2011 и 17.07.2011) и по одному – в биотопе 2 (23.06.2011 и 17.07.2011). Во всех случаях в контрольных ловушках экземпляры *Tilloidea unifasciata* отсутствовали.

*T. unifasciata* является хищником, питающимся насекомыми, живущими в древесине дуба, груши, винограда и ели [1, 4, 5], например, такими вредителями, как представители семейств Bostrichidae, Curculionidae (подсемейство Scolytinae) и Cerambycidae.

Дальнейшие исследования показали, что все экземпляры *Tilloidea unifasciata*, обнаруженные в ловушках – самцы. Наши результаты позволяют высказать предположение, что вторичный бутиловый эфир лауриловой кислоты является половым феромоном (или одним из его компонентов) самок *Tilloidea unifasciata*.

Таким образом, в данной работе впервые указывается строение полового аттрактанта представителя рода *Tilloidea* Laporte, 1832.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность профессору И. В. Украинцу (Национальный фармацевтический университет, Харьков, Украина), профессору Gerhard M. Tarmann, доктору Manfred Kahlen (Tiroler Landesmuseum, Ferdinandeum, Инсбрук, Австрия), а также доценту А. Ф. Бартеневу (Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина, Харьков, Украина) за всестороннюю помощь.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые указывается строение полового аттрактанта представителя рода *Tilloidea* Laporte, 1832. Этим веществом является вторичный бутиловый эфир лауриловой кислоты.

2. Полученные результаты расширяют наши знания о биологической активности эфиров лауриловой кислоты.

3. С помощью синтезированного нами вещества можно проводить обследование различных биотопов для уточнения границ ареала *Tilloidea unifasciata*, осуществлять мониторинг численности данного вида, полезного для лесного хозяйства.

4. Сравнение строения молекулы вторичного бутилового эфира лауриловой кислоты с уже известными феромонами может быть использовано для анализа филогенетических связей в отряде Coleoptera.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bussler H. Beitrag zur Ökologie und Faunistic charakteristischer Holzkäfer der xerothermen Mittel- und Niederwälder in Bayern (Coleoptera: Cleridae, Bostrychidae, Cerambycidae) // Beiträge zur bayerischen Entomofaunistik. – 1995. – Vol. 1. – P. 77–95.

2. Efetov K. A., Can F., Toshova T. B., Subchev M. New sex attractant for *Jordanita anatolica* (Naufock) (Lepidoptera: Zygaenidae: Procrinae) // Acta zoologica bulgarica – 2010. – Vol. 62, № 2. – P. 315–319.

3. Efetov K. A., Subchev M. A., Toshova T. B., Kiselev V. M. Attraction of *Zygaenoprocris taftana* (Alberti, 1939) and *Jordanita horni* (Alberti, 1937) (Lepidoptera: Zygaenidae, Procrinae) by synthetic sex pheromones in Armenia // Entomologist's Gazette – 2011. – Vol. 62, № 2. – P. 113–121.

4. Gerstmeier R. Checkered beetles: illustrated key to the Cleridae and Thanerocleridae of the western Palearctic. – Weikersheim: Margaf, 1998. – 241 p.

5. Gerstmeier R., Kolibáč J., Rolèik J., Löbl I. / I. Löbl, A. Smetana (eds): Catalogue of Palearctic Coleoptera, Vol. 4. – Stenstrup: Apollo Books, 2007. – P. 367–384.

6. Myerson J., Haddon W. F., Soderstrom E. L. Sec-Butyl (Z)-7-tetradecenoate. A novel sex pheromone component from the western grapeleaf skeletonizer, *Harrisina brillians* // Tetrahedron Letters. – 1982. – Vol. 23. – P. 2757–2760.

7. Subchev M. An unusual pheromone system in *Theresimima ampellophaga* (Bayle-Barelle, 1808) (Lepidoptera: Zygaenidae, Procrinae) – a separate pathway in the evolution of the sex pheromone communication system in Lepidoptera / K. A. Efetov, W. G. Tremewan, G. M. Tarmann (eds): Proceedings of the 7th International Symposium on Zygaenidae. – Simferopol: CSMU Press, 2003. – P. 145–150.

8. Subchev M., Efetov K. A., Toshova T., Parshkova E. V., Tóth M., Francke W. New sex attractants for species of the zygaenid subfamily Procrinae (Lepidoptera: Zygaenidae) // Entomologia Generalis. – 2010. – Vol. 32, № 4. – P. 243–250.

9. Subchev M., Harizanov A., Francke W., Franke S., Plass E., Reckziegel A., Schröder F., Pickett J. A., Wadhams L. J., Woodcock C. M. Sex pheromone of the female vine bud moth, *Theresimima ampellophaga* Bayle-Barelle (Lepidoptera: Zygaenidae), comprises (2*S*)-butyl (7*Z*)-tetradecenoate // *Journal of Chemical Ecology*. – 1998. – Vol. 24. – P. 1141–1151.

10. Subchev M. A., Koshio C., Toshova T. B., Efetov K. A. *Illiberis (Primilliberis) rotundata* Jordan

(Lepidoptera: Zygaenidae: Procridinae) male sex attractant: Optimization and use for seasonal monitoring // *Entomological Science*. – 2012. – Vol. 15. – P. 137–139.

11. Subchev M., Toshova T., Koshio C., Franke S., Tröger A., Twele R., Francke W., Pickett J. A., Wadhams L. J., Woodcock C. M. Identification and biological activity of sex pheromone components from females of the plum moth *Illiberis rotundata* Jordan (Lepidoptera: Zygaenidae: Procridinae) // *Chemoecology*. – 2009. – Vol. 19. – P. 47–54.