

**UNIVERSITATEA BABEȘ- BOLYAI CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ**

**CONTRIBUȚII LA SINTEZA ȘI APLICAȚIILE
FEROMONILOR UNOR SPECII DE LEPIDOPTERE**

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Irina CIOTLĂUȘ

Comisia :

Președinte: Conf. Dr. Cornelia MAJDIK Decan, Universitatea „Babeș-Bolyai” Facultatea
de Chimie și Inginerie Chimică, Cluj-Napoca

Conducător Științific: Prof. Dr. Ioan OPREAN Universitatea „Babeș-Bolyai” Facultatea
de Chimie și Inginerie Chimică, Cluj-Napoca

REFERENȚI: **Prof. Dr. Carol CSUNDERLIK**, Universitatea Politehnică Timișoara
Prof. Dr. Ion OLTEAN, Universitatea de Științe Agricole și Medicină
Veterinară, Cluj-Napoca
CS I. Dr. Lucia GÂNSCĂ, Universitatea Babeș-Bolyai, Institutul de Cercetări în
Chimie “*Raluca Ripan*”, Cluj-Napoca

CLUJ-NAPOCA

2011

CUPRINS

INTRODUCERE	4
1. COMPUȘI SEMIOCHIMICI.....	6
1.1 Structura chimică și sinteza feromonilor sexuali ai Lepidopterelor.....	10
1.1.1 Feromoni cu structură monoenică	15
1.1.2. Feromoni cu structură dienică	26
1.2 Utilizarea feromonilor în biomonitorizarea unor specii dăunătoare.....	37
2. CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	39
2.1 Contribuții la sinteza acetatilor de (Z)-8- și (E)-8-dodecen-1-il , componente feromonale a unor specii de Lepidoptere de importanță economică.....	39
2.1.1 Prezentarea datelor din literatură.....	39
2.1.2 Studii privind sinteza acetatilor de (Z)-8- și (E)-8-dodecen-1-il, componente feromonale a unor specii de <i>Lepidoptere</i>	49
2.1.2.1 Sinteza acetatului de (Z)-8-dodecen-1-il	49
2.1.2.2 Sinteza acetatului de (E)-8-dodecen-1-il	61
2.1.2.3 Separarea cromatografică a acetatilor de (Z)-8- și (E)-8-dodecen-1-il.....	64
2.2 Contribuții la sinteza feromonului sexual al moliei vârgate a piersicului	66
<i>Anarsia lineatella</i>.....	66
2.2.1 Prezentarea datelor din literatură.....	66
2.2.2 Studii privind sinteza acetatului de (E)-5-decen-1-il	73
2.3 Contribuții la sinteza feromonului sexual al moliei miniere	81
<i>Cameraria ohridella</i>.....	81
2.3.1 Prezentarea datelor din literatură.....	81
2.3.2. Studii privind sinteza (8E, 10Z)-8,10-tetradecadien-1-alului, feromonul sexual al speciei <i>Cameraria ohridella</i>	92
2.3.2.1 Sinteza acetatului de (2E, 4Z)-2,4-octadien-1-il	93
2.3.2.2 Sinteza (8E, 10Z)-8,10-tetradecadien-1-alului	100
2.4 Rezultate experimentale privind monitorizarea populației unor specii dăunătoare prin biotehnici neconvenționale.....	107
2.4.1 Aplicarea produsului ATRACAM în monitorizarea moliei miniere <i>Cameraria ohridella</i> , dăunător major al castanului ornamental.....	107

2.4.2 Aplicarea produsului MESAJ CP în monitorizarea viermelui merelor <i>Cydia pomonella</i> prin biotehnica „attract and kill”.....	115
2.4.3 Aplicarea produsului PRELUDIU LB în monitorizarea speciei <i>Lobesia botrana</i> , molia verde a strugurilor, prin biotehnica „attract and kill”.....	131
3. PARTEA EXPERIMENTALĂ	141
3.1 Prepararea acetatului de (Z)-8-dodecen-1-il.....	141
3.2 Prepararea acetatului de (E)-8-dodecen-1-il	145
3.3 Prepararea acetatului de (E)-5-decen-1-il.....	146
3.4 Prepararea (8E.10Z)-8,10-tetradecadien-1-alului	149
4. CONCLUZII	156
5. BIBLIOGRAFIE	161

Cuvinte cheie : compuși semiochimici, feromoni alchenici, feromoni dienici, reacții de C-alchilare, reacții de cross-coupling, derivați organometalici, analiză structurală prin GC-MS, IR și RMN, produse ecomonale, agricultură ecologică

INTRODUCERE

Importanța chimiei produșilor naturali biologic activi este în continuă creștere atât în țara noastră cât și pe plan mondial, datorită utilizării lor în diverse domenii cum ar fi: medicină, farmacie, cosmetică, protecția mediului. Grație eforturilor multor laboratoare din diferite țări a fost determinată structura diversilor componenți cu activitate biologică fiind izolați din materiale vegetale, animale sau obținuți prin sinteză totală. În ultimii ani s-a observat o creștere a interesului pentru folosirea acestor compuși biologic activi în protecția mediului, prin combaterea insectelor dăunătoare.

Restricțiile care apar prin cerințele pe care Uniunea Europeană în utilizarea produselor destinate protecției plantelor, ridică probleme serioase managementului dăunătorilor. În societatea contemporană, în care practicile dezvoltării durabile și prietenoase față de mediul înconjurător au devenit cerințe cheie, reducerea sau înlocuirea metodelor chimice de combatere a dăunătorilor cu mijloace alternative, nepoluante constituie o preocupare majoră a cercetărilor în domeniu

Primul pas în combaterea integrată a dăunătorilor (IPM) este monitorizarea eficientă prin utilizarea de **feromoni**, lansând **a treia generație de insecticide**.

Feromonii sunt substanțe secretate în exteriorul corpului de către un individ și recepționate de către un alt individ din aceeași specie, în care declanșează o reacție specifică, un comportament definit sau un proces de dezvoltare

Prezenta teză de doctorat abordează studiul feromonilor unor specii din ordinul Lepidoptera, realizarea unor **bioproduse feromonale** selective și eficiente cu impact în combaterea ecologică a unor specii precum molia orientală a fructelor, *Grapholita molesta*, viermele prunelor, *Grapholita funebrana*, molia verde a mugurilor, *Hedya nubiferana*, molia vărgată a piersicului, *Anarsia lineatella*, molia minieră *Cameraria ohridella*, dăunător invaziv al castanului ornamental, precum și instituirea biotehnicii "**attract and kill**" pentru monitorizarea speciilor *Cydia pomonella* și *Lobesia botrana*.

Prin tematica abordată lucrarea prezintă rezultate originale prin studiile efectuate în **sinteza feromonilor cu structură mono și dienică**, oferind soluții concrete, selective, nepoluante de **biomonitorizare** și combatere a speciilor menționate

În același timp lucrarea se înscrie în preocupările de tradiție ale Laboratorului de Produși Naturali din cadrul Institutului de Cercetări în Chimie "*Raluca Ripan*" din Cluj-Napoca.

1. COMPUȘI SEMIOCHIMICI

Multă vreme combaterea insectelor dăunătoare s-a făcut prin mijloace mecanice, urmate apoi de mijloace chimice, **primele insecticide** constând în derivați de arsen, plumb sau stibiu, compuși anorganici de mare toxicitate. Adevărata revoluție în acest domeniu a avut loc în momentul când cercetătorii au descoperit că anumite substanțe organice de sinteză acționează preferențial asupra insectelor, afectând în mai mica măsură animalele cu sânge cald, lansând o **a doua generație de insecticide** de mare eficiență.

Folosirea îndelungată și intensivă a acestor insecticide relevă o serie de aspecte negative. Capacitatea remarcabilă de adaptare a insectelor induce populații rezistente la acțiunea insecticidelor, care, pentru a fi eficiente trebuie aplicate în doze din ce în ce mai mari. Toxicitatea insecticidelor din a doua generație a trebuit, de asemenea să fie reconsiderată.

Sub presiunea acestor fapte și ajutați de punerea la punct a unor metode de înaltă sensibilitate și eficiență, cercetătorii au realizat **a treia generație de insecticide**. A treia generație de insecticide include **endo- și exohormonii**. De interes practic, incomparabil mai mare sunt **exohormonii insectelor**, substanțe difuzate în mediul înconjurător și care au rolul de a asigura un flux permanent de informații între indivizi emitenți și receptori. Când aceste informații circulă între indivizii aceleiași specii, substanțele implicate poartă denumirea de **feromoni**. [1]

În anul 1971, F.E. Regnier și J.H. Law [2] au propus termenul de **compuși semiochimici** ("Semiochemicals"- derivand din termenul grecesc semeion=semn sau semnal) pentru compușii chimici care mediază interacțiunile dintre organisme.

Compușii semiochimici se clasifică în două grupe importante: **compuși alelochimici și feromoni**, clasificarea făcându-se în funcție de natura interacțiunilor interspecifice, respectiv intraspecifice.

De o importanță practică deosebită sunt **feromoni sexuali** ai insectelor, deoarece cu ajutorul lor se pot institui metode eficiente și nepoluante de combatere a insectelor dăunătoare.

Comunicarea realizată prin intermediul **feromonilor** are trei caracteristici de bază care relevă rolul deosebit de important al acestora la nivel populațional din cadrul ecosistemelor.

- mesajele sunt transmise cu mare eficacitate, pentru transmiterea unei informații fiind necesare cantități infime de substanță
- răspunsul organismului receptor este complet preprogramat. Astfel masculii, recepționând feromonul atractant sexual, nu sunt capabili să deosebească dacă acesta transmite o chemare de la o femelă sau de la o sursă artificială.

- fiecare feromon transmite mesajul strict intraspecific, informația conținută în el putând fi recepționată și decodificată, de regulă, numai de indivizii din aceeași specie. Această caracteristică conferă valoare ecologică "tratamentelor" cu feromoni, care vor afecta strict specia împotriva careia sunt aplicate, ecosistemul în ansamblu nefiind afectat [8, 9].

Începutul chimiei feromonilor a fost marcat de izolarea și sinteza lor, fiind utilizați cu succes în combaterea ecologică a insectelor dăunătoare [3, 32].

1.1 Structura chimică și sinteza feromonilor sexuali ai Lepidopterelor

Lepidoptera este un ordin numeros de insecte ce include **moliile și fluturii**.

Feromonii sexuali ai Lepidopterelor reprezintă cea mai mare clasă de substanțe chimice studiate până în prezent. [45, 46] Feromonii destul de variați, care au fost identificați la moliile femele pentru aproape 530 specii din întreaga lume, sunt clasificați în funcție de structura chimică în feromoni de **tip I** (75%), de **tip II** (15%), și diverse structuri (10%). [52,53]. În plus, se cunosc și feromonii produși de molii și fluturi de sex masculin. Feromonii de tip I sunt compuși chimici nesaturați (cu una sau mai multe legături duble), precum acetati, aldehide și alcooli cu catenă liniară, cuprinzând 10-18 atomi de carbon. Feromonii de tip II sunt hidrocarburi polinesaturate și cis-epoxi derivați cu catenă cuprinzând între 17-23 atomi de carbon. Tehnicile pentru izolarea, identificarea și sinteza compușilor semiochimici depind de natura și sursa acestora.

În ultimii 5 ani au fost identificați feromoni sexuali pentru noi specii de lepidoptere prin utilizarea metodelor de analiză, GC-EAD, GC-MS, LC-MS și RMN, compușii semiochimici rămânând o țintă de cercetare interesantă pentru chimia organică, ecologie și entomologie aplicată.

1.1.1 Feromoni cu structură monoenică

O clasă importantă de substanțe din chimia organică o constituie alchenele. O mare varietate de feromoni sexuali ai fluturilor și moliilor conțin o dublă legătură cu geometrie *Z* sau *E*.

În literatura de specialitate sunt prezentate numeroase metode ce descriu sinteze de feromoni monoenici. [54-58]

❖ Feromoni monoenici cu geometrie *E*

Ca metode de preparare a feromonilor monoenici cu geometrie *E* sunt menționate: reacții de cuplare carbon-carbon prin alchilarea alchinilor și utilizarea compușilor organometalici, urmată de reducerea triplei legături cu sodiu în amoniac lichid sau LiAlH_4 , condensarea aldehidelor cu acid malonic, inversia *Z*-alchenilor.

❖ Feromoni monoenici cu geometrie Z

Ca metode de preparare a feromonilor monoenici cu geometrie Z sunt menționate: reacții de cuplare carbon-carbon prin alchilarea alchinelor și utilizarea compușilor organometalici hidrogenarea catalitică a alchinelor, reacția Wittig, hidroborarea alchinelor, inversia *E*-alchenelor.

Multe specii de insecte, rar au un singur izomer drept feromon, de regulă pentru o atractivitate optimă feromonii sunt amestecuri bine determinate de izomeri Z și *E*.

1.1.2. Feromoni cu structură dienică

Structura chimică a multor feromoni sexuali ai insectelor conține o catenă hidrocarbonată funcționalizată (alcooli, acetăți, aldehide) precum și sisteme dienice care pot să fie cu duble legături cumulate, conjugate sau izolate. Geometria dublelor legături în aceste sisteme poate fi de tipul *-EE*, *-EZ*, *-ZE* sau *ZZ*. [82,83]

Importanța centrală a reacțiilor de formare a legăturii carbon-carbon în sinteza organică a condus la investigații intense în ultimii ani [84-86]. Multe metale tranziționale sunt promotori efectivi și catalizatori pentru reacțiile de cross-coupling, incluzând, paladiu [93-96], nichel [87-93], cupru [94,95], și fier [96,97]. Numeroase metode descriu sinteze streoselective de compuși cu sistem dienic, printre care pot fi enumerate:

- Sinteze de compuși cu sistem dienic prin condensări de tip Wittig
- Reducerea parțială a diinelor obținute prin reacții de cuplare între alchine și compuși alchिनici bromurați
- Elongarea catenei de carbon a unui sistem dienic deja format ce poartă o funcțiune alilică care poate fi substituită cu un reactiv Grignard
- Cuplări alchenil-alchinil de compuși vinilorganoborani și alchinilitiu, reacții cross-coupling a organoboranilor cu haloalchine, catalizate de compuși cu paladiu,
- Reacții cross-coupling catalizate de compuși cu paladiu a acetilenelor libere cu (-*E*) sau (-*Z*) haloalchene,
- Cuplarea directă a două grupe alchenil este cea mai frecvent utilizată în reacțiile de cross-coupling catalizate de paladiu între: reactivi Grignard și halogenoalchene, compuși organozinc sau organoaluminii și halogenuri de alchenil, compuși organoborani și halogenuri de alchenil, reacții cross-coupling a dialchenil cupraților

Un neajuns al metodelor de sinteză a feromonilor dienici constă în faptul că se obțin compuși ce conțin amestecuri de izomeri de tipul *-EE*, *-EZ*, *-ZE* și *-ZZ* în diferite proporții, fiind necesare etape suplimentare de purificare pentru obținerea izomerului dorit.

1.2 Utilizarea feromonilor în biomonitorizarea unor specii dăunătoare

Prin captarea masculilor cu nade feromonale s-a putut studia **depistarea și supravegherea populațiilor, prognoza apariției dăunătorilor și avertizarea tratamentelor** [122,123]

Monitorizarea insectelor dăunătoare cu feromoni se poate realiza prin:

- **capcane cu adezivi conținând momeli feromonale** pentru monitorizarea densității populațiilor în vederea determinării timpului optim de stropiri cu insecticide
- **tehnica captării în masă a masculilor (mass trapping)** Principiul metodei constă în captarea cu ajutorul capcanelor cu feromon a masculilor înainte de copulație, într-o proporție suficientă pentru ca totalitatea sau cel puțin majoritatea femelelor din habitat să rămână nefecundate.
- **tehnica dezorientării masculilor (mating disruption)** Principiul acestei metode constă în impregnarea mediului înconjurător al arborilor cu doze ridicate de feromon sintetic cu scopul întreruperii comportamentului de împerechere mediat chimic, respectiv a dezorienta și a reduce la incapacitate masculul să localizeze femelele pentru împerechere.
- abordare mai recentă a combaterii directe prin utilizarea compușilor semiochimici este biotehnica **“attract and kill”** - **“atrage și ucide”** care presupune un substrat cu emisie controlată, combinat cu feromonul sintetic și un insecticid care are rolul de a elimina masculii care contactează picătura de atractant [124-129].

Dezvoltarea rapidă a domeniului a avut drept consecință creșterea rapidă a numărului de specialiști interesați de aceste probleme și o preocupare pentru diverse unități de cercetare din întreaga lume.

2. CONTRIBUȚII ORIGINALE

2.1 Contribuții la sinteza acetaților de (Z)-8- și (E)-8-dodecen-1-il , componente feromonale a unor specii de Lepidoptere de importanță economică

2.1.1 Prezentarea datelor din literatură

Acetații de (Z)-8- și (E)-8-dodecen-1-il (figura 2.1-1, figura 2.1-2) intră în componența feromonală a mai multor specii de insecte din ordinul *Lepidoptera*, dintre care unele prezintă importanță economică.

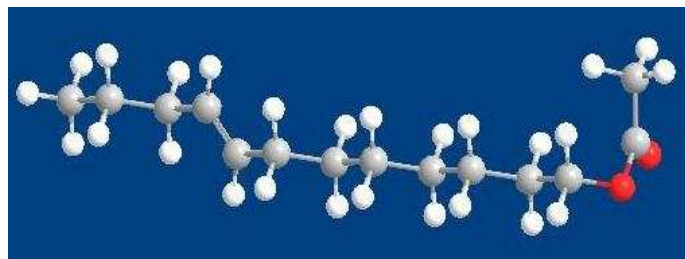
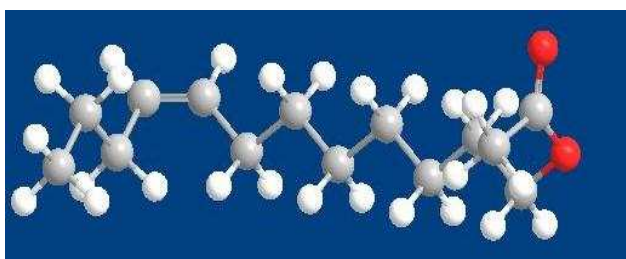


FIGURA 2.1-1 Acetatul de (Z)-8-dodecen-1-il FIGURA 2.1.-2 Acetatul de (E)-8-dodecen-1-il

Acest tip de dăunători, au o importanță semnificativă, atacul fiind ușor sesizat, impunându-se tratamente de combatere. Pentru țara noastră dăunătorii de importanță economică sunt speciile *Grapholita molesta*, molia orientală a fructelor, *Grapholita funebrana*, viermele prunelor și *Hedya nubiferana*, molia verde a mugurilor .

***Grapholita molesta* Busk** (*Lepidoptera*, *Tortricidae*) molia orientală a fructelor, este un dăunător major al fructelor cu sămburi. Depistată în 1902 în plantațiile de piersic și păr, din NE Chinei și Japoniei, [162] s-a răspândit în majoritatea zonelor globului [163-165]. În țara noastră, a fost identificată în anul 1964 în unele plantații de piersic și prun din sud-vestul țării [166] Această specie infestează toate fructele cu sămburi (piersică,nectarină), chiar merele și perele. Piersicile cu maturare târzie sunt în special vulnerabile la atacul moliei orientale a fructelor. Lăstarii infectați și frunzele terminale se ofilesc. După eclozarea larvelor, întregul vârf și frunzele lui se usucă. Dăunarea stimulează creșterea laterală a copacului în jurul punctului de dăunare. Aceasta poate inhiba buna dezvoltare a pomilor tineri și favoriza pătrunderea agenților patogeni. [169-171]

***Grapholita funebrana* Treitschke** (*Lepidoptera*, *Tortricidae*) viermele prunelor, se întâlnește în zona temperată frecvent în livezile de prun, cires, piersic și cais. [176,177] La noi

în țară când nu se iau măsuri preventive, produce pagube importante din punct de vedere economic. Pagubele sunt produse de larve, ajungând la 50-80% din producție.

Larvele din prima generație atacă fructele verzi, rozând galerii și consumând pulpa crudă. O larvă infestează 2-5 fructe. Fructele atacate cad. Larvele din generația a doua dăunează fructele când acestea sunt în faza de coacere în pârgă; ele rod galerii și la fel consumă pulpa din jurul sămburilor. Fructele atacate cad sau putrezesc. [180,181]

Molia verde a mugurilor - *Hedya nubiferana* Haw. (Lepidoptera, Tortricidae) este răspândită în toată Europa, inclusiv România. Deși este polifagă, putând trăi pe păr, măr, prun, cireș, cais, migdal, moșmon, coacăz, trandafir, salcie, stejar, frasin, mestecăn, atacă cu predilecție mărul, pe care poate cauza pagube însemnate prin distrugerea mugurilor, primordiilor florale și foliare imediat după dez mugurire și prin roaderea frunzelor. [185]

Insecta este polifagă, infestând mărul, prunul, caisul, părul, vișinul coacăzul, plantațiile de căpșuni, preferând însă livezile de meri. Larvele înfășoară cu fire mătăsoase frunzele și mugurii vegetativi ai plantelor, formând un fel de cuib sau buchet la adăpostul căruia se hrănesc rozând mugurii și frunzele fragede.

Literatura prezintă mai multe metode de preparare a acetaților de (Z)-8-**128** și (E)-8-dodecen-1-il (**129**), fie prin calea acetilenică, fie prin metoda Wittig realizându-se un stereocontrol atent a reacției pentru a obține raportul izomeric dorit. [189-197]

2.1.2 Studii privind sinteza acetaților de (Z)-8- și (E)-8-dodecen-1-il, componente feromonale a unor specii de *Lepidoptere*

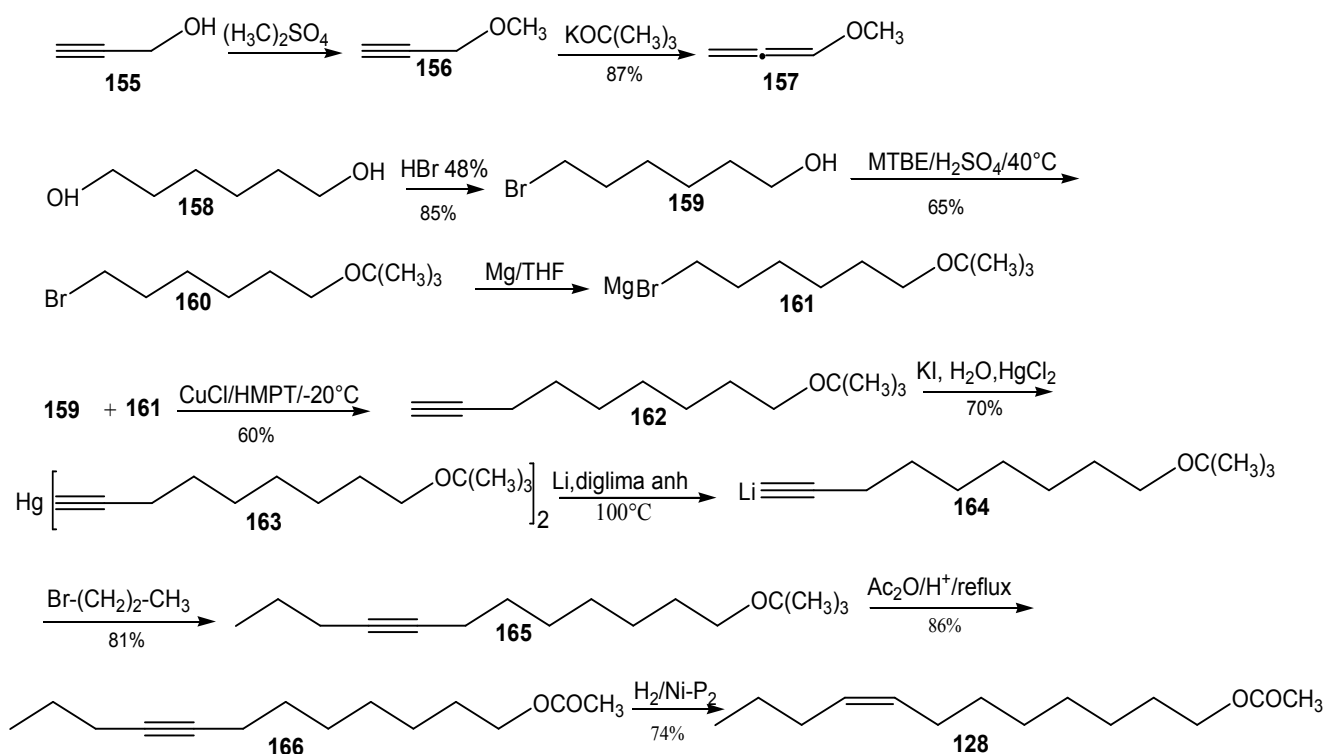
2.1.2.1 Sinteza acetatului de (Z)-8-dodecen-1-il

Sinteza acetaților de (Z)-8- și (E)-8- dodecen-1-il, s-a realizat în Laboratorul de Producții Naturali la Institutul de Cercetări în Chimie „*Raluca Ripan*”.

Metoda de preparare a componentei principale, acetatul de (Z)-8- dodecen-1-il (**128**) se bazează pe reacții de C-alkilare utilizând ca intermediari derivați alenici, derivați organomagnezieni și derivați de mercur ai unor acetilene terminale ω-funcționalizate.

Noutatea metodei constă în formarea sărurilor de mercur pe alchine terminale ω-funcționalizate, reacția de transmetalare a acestuia, urmată de reacția de cuplare cu un derivat halogenat. [198]

Catena de 12 atomi de carbon se realizează după schema de cuplare $C_3+C_6= C_9$ și $C_9+C_3=C_{12}$, sintonii de plecare fiind alcoolul propargilic și 1, 6-hexan-diolul. (Schema 2.1- 7)

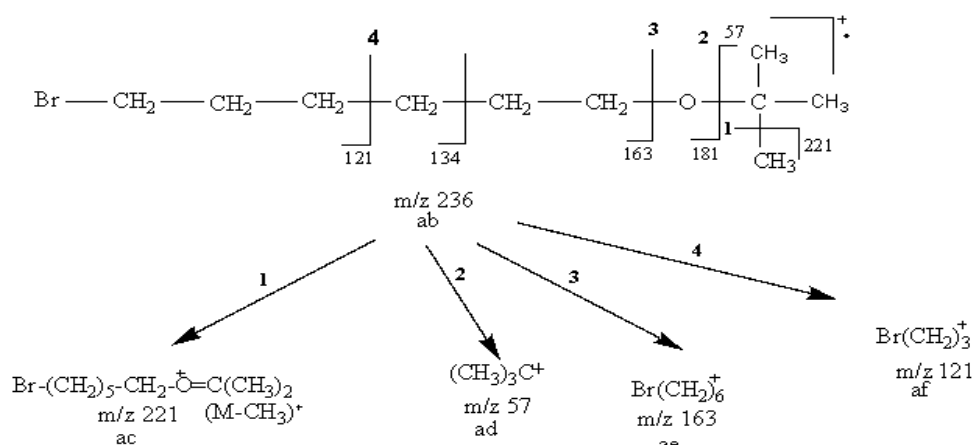


SCHEMA 2.1-7

Pentru prepararea metoxialenei (**157**) se pornește de la alcool propargilic (**155**) care este eterificat cu dimetil sulfat când se obține 1-metoxi-2-propinul (**156**) care prin tratare cu *terț*-butoxid de potasiu și apoi distilare se obține metoxialena (**157**), cu randament 87%.

Eterul *terț*-butilic al 6-bromo-hexan-1-olului (**160**) s-a obținut cu un randament de 65% utilizând ca materie primă 1,6-hexandiolul (**158**) care a fost supus unei reacții de bromurare selectivă cu HBr, urmată de protejarea grupării OH cu metil *terț* butil eter (MTBE).

Spectrul de masă al eterului *terț*-butilic al 6-bromo-hexan-1-olului (**160**) prezintă fragmentări caracteristice grupării *terț*-butoxi și picuri izotopice distanțate cu 2um datorită prezenței bromului.



SCHEMA 2.1-8

Eterul *terț*-butilic al 8-nonin-1-olului (**162**) se prepară prin reacția de C-alkilare a metoxialenei (**157**) cu derivatul magnezian al eterului *terț*-butilic al 6-bromo-hexan-1-olului (**161**) în prezența catalizatorului de Cu monovalent. Reacția are loc prin substituție nucleofilă de tip SN_2 a grupării metoxi cu gruparea alchil. Reacția are loc în eter etilic anhidru la $-20^\circ C$, în atmosferă inertă, CuCl se dizolvă în HMPT care se utilizează cosolvent în timpul procesului de cuplare. După distilare se obține eterul *terț*-butilic al 8-nonin-1-olului (**162**) de puritate 95%, cu randament 60%.

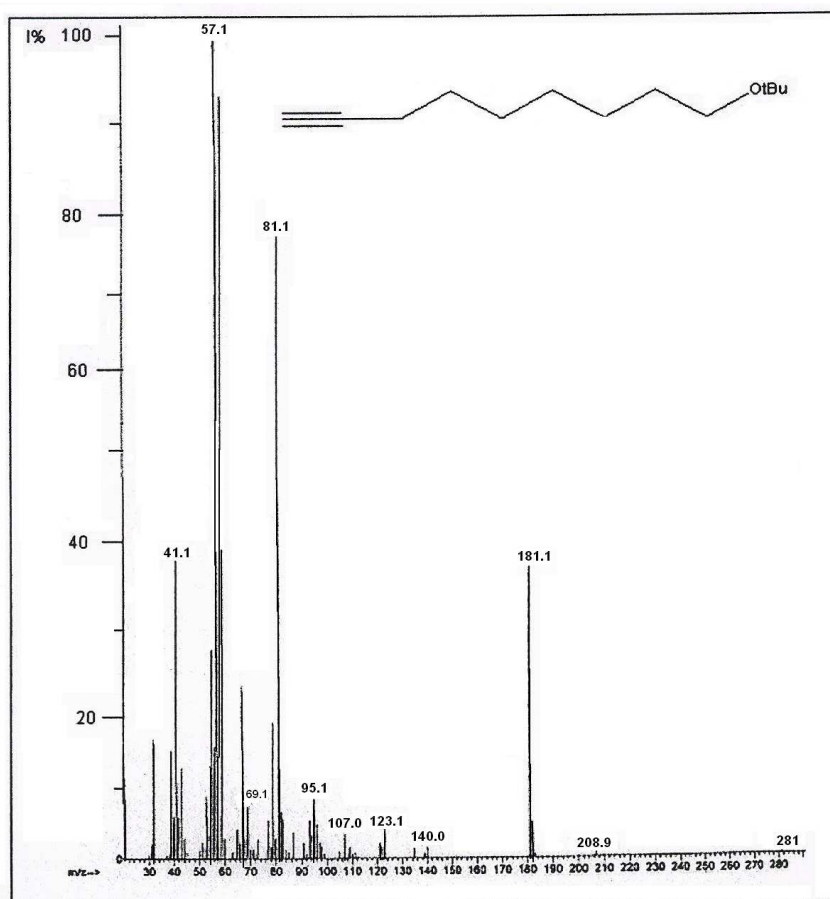


FIGURA 2.1-11 Spectrul de masă al eterului *terț*-butilic al 8-nonin-1-olului

Eterul *terț*-butilic al 8-dodecin-1-olului (**165**) se prepară printr-o reacție de transmetalare a di(1-*terț*-butoxi-8-nonin) mercurului (**163**) cu Li în diglimă, urmată de reacția de cuplare cu bromura de propil, aceasta constituind etapa cheie a sintezei.

Formarea compusului mercuric al eterului *terț*-butilic al 8-nonin-1-olului (**162**) se realizează cu o soluție alcalină de iodură mercurică, preparată din clorură mercurică, iodură de potasiu și hidroxid de sodiu 10% (reactiv Nessler). După uscare se obține di(1-*terț*-butoxi-8-nonin) mercurul (**163**) cu randament de 70%.

Transmetalarea di(1-*terț*-butoxi-8-nonin) mercur (**163**) se realizează cu Li metalic în diglimă prin încălzire până la $100-110^\circ C$, cu menținerea temperaturii până se separă Hg

metalic. În continuare sarea de litiu **164** a fost alchilată cu bromură de propil când se obține eterul *terț*-butilic al 8-dodecin-1-olului (**165**) cu randament de 81%.

Structura chimică a compusului **165** a fost confirmată prin spectrul ^1H -RMN și ^{13}C -RMN.

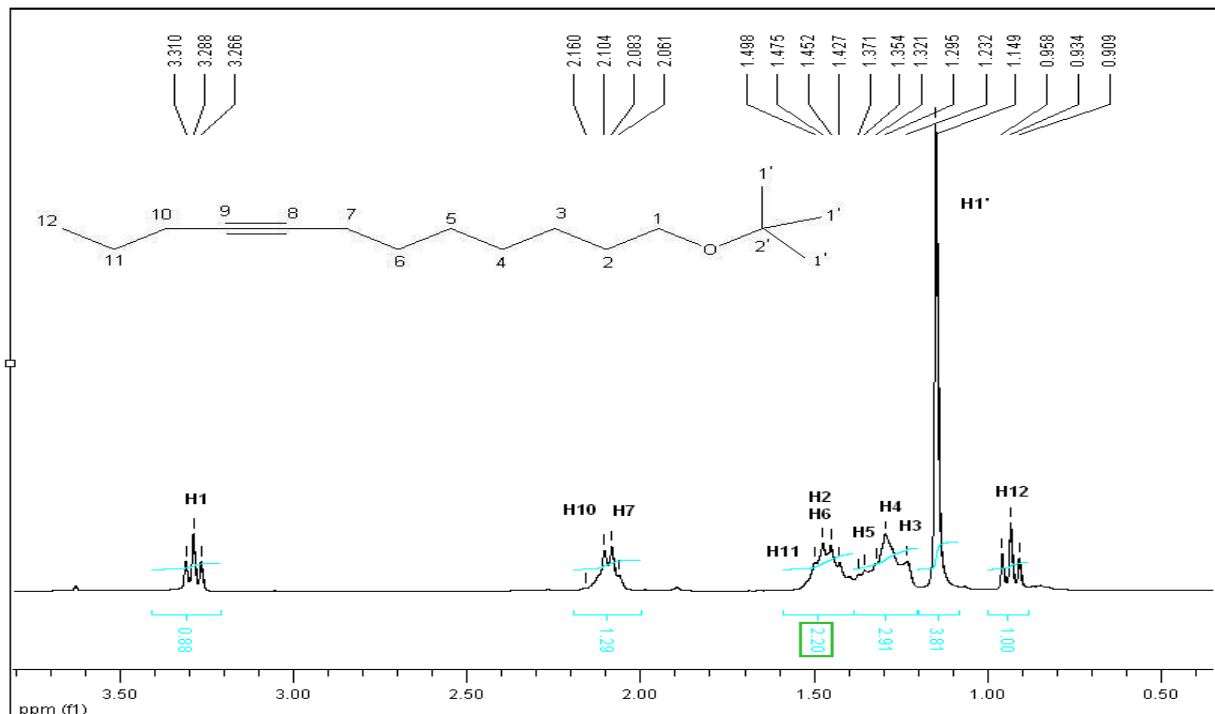


FIGURA 2.1-13 Spectrul ^1H -RMN (300 Mz, CDCl_3) al eterului *terț*-butilic al 8-dodecin-1-olului

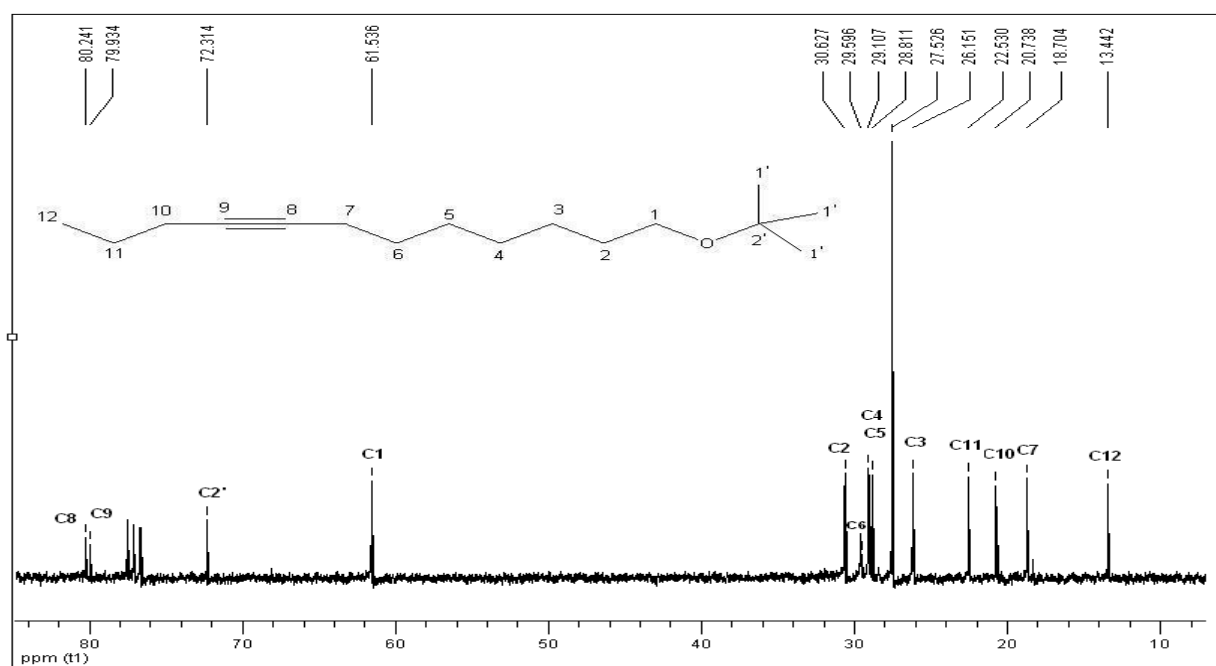


FIGURA 2.1-14 Spectrul ^{13}C -RMN (75 Mz, CDCl_3) al eterului *terț*-butilic al 8-dodecin-1-olului

Acetilarea eterului *terț*-butilic al 8-dodecin-1-olului (**165**) se realizează cu un amestec acid acetic glacial: clorură de acetil= 10:1. După îndepărtarea solvenților la rotavapor se obține acetatul de 8-dodecin-1-il (**166**) cu randament de 86%, puritate gaz cromatografică 90%.

Acetatul de 8-dodecin-1-il (**166**) a fost supus în continuare hidrogenării catalitice în mediu de alcool etilic în prezența catalizatorului Ni-P₂ otrăvit cu etilen diamină (EDA). Metoda este stereoselectivă pentru obținerea de alchene cu geometrie Z a dublei legături și decurge cu randamente bune. [200] După evaporarea solventului și distilare se obține acetatul de (Z)-8-dodecen-1-il (**128**) cu un randament de 74%, puritate 98%.

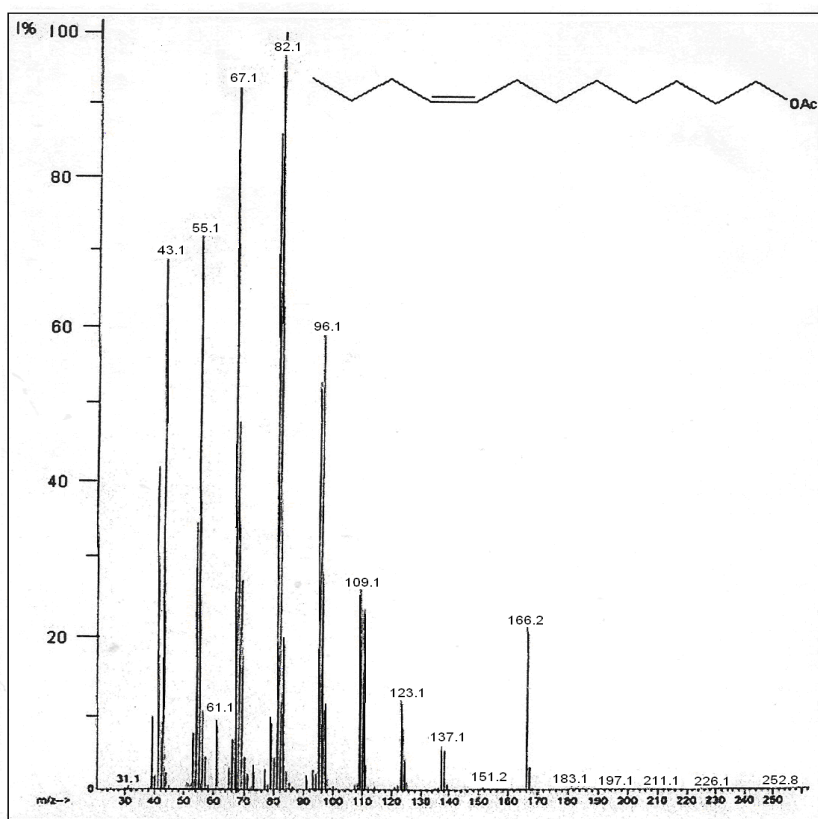
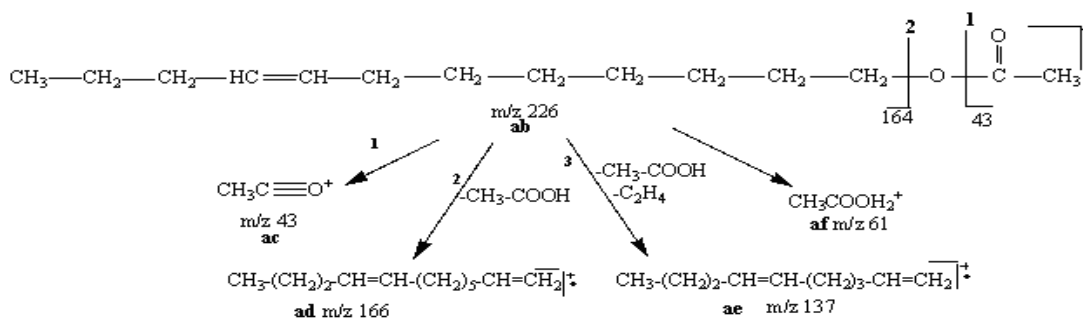


FIGURA 2.1-16 Spectrul de masă al acetatului de (Z)-8-dodecen-1-il

Fragmentările caracteristice acetatului de (Z)-8-dodecen-1-il (**128**) sunt prezentate în Schema 2.1-11.



SCHEMA 2.1-11

Picul molecular al produsului hidrogenat prezintă cu 2um în plus față de substanța de plecare, ceea ce indică reducerea triplei legături la dublă. Picul de bază este dat de scindarea 1 când se formează ionul ac m/z 43 caracteristic acetatilor.

Spectrul $^1\text{H-RMN}$ Figura (2.1-17) al acetatului de Z-(8)-dodecen-1-il (**128**) cuprinde semnalele: triplet la $\delta=0,96$ ppm pentru protonii grupării metil din poziția 12 (3H, $J=7,5\text{Hz}$), multiplet ($\delta=1,31-1,42$ ppm) pentru protonii metilenici din pozițiile 3,4,5,6 și 11 (10H), multiplet la $\delta=1,60$ ppm pentru protonii grupării metilen din poziția 2 (2H), triplet ($\delta=1,96-2,01\text{ppm}$) pentru protonii metilenici din pozițiile 7 și 10 (4H), triplet la $\delta=4,04$ ppm pentru protonii grupării metilen din poziția 1 (2H), singlet $\delta=2,03$ ppm pentru protonii grupării metil din poziția 1' (3H), multiplet $\delta=5,35$ ppm pentru protonii grupării olefinice (2H, $J=10,8\text{Hz}$)

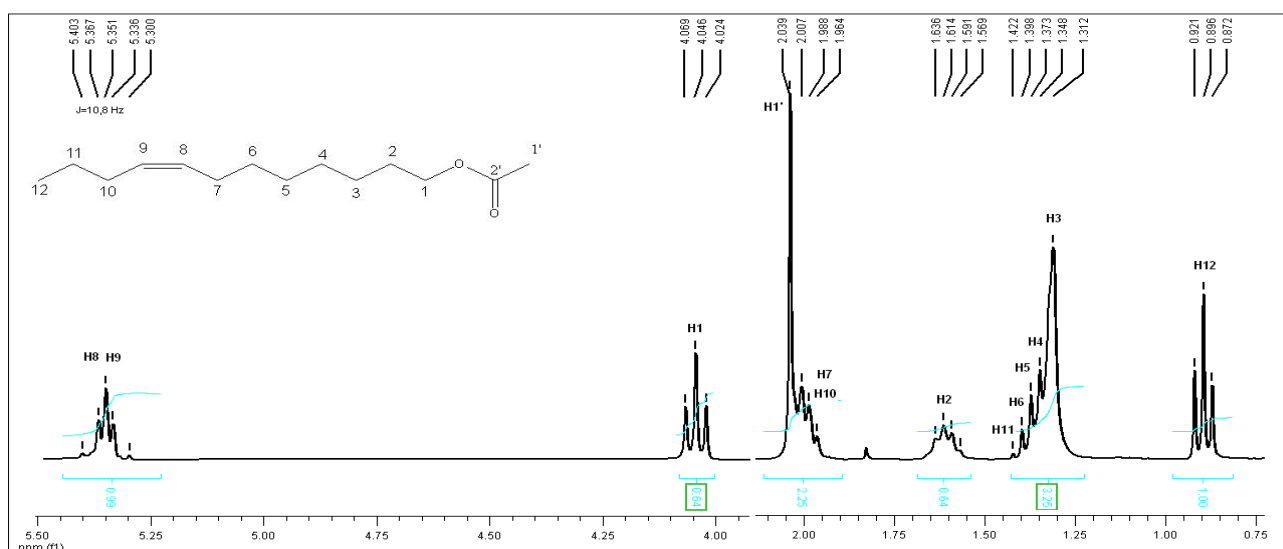


FIGURA 2.1-17 Spectrul $^1\text{H-RMN}(300\text{ Mz}, \text{CDCl}_3)$ al acetatului de (Z)-8- dodecen-1-il

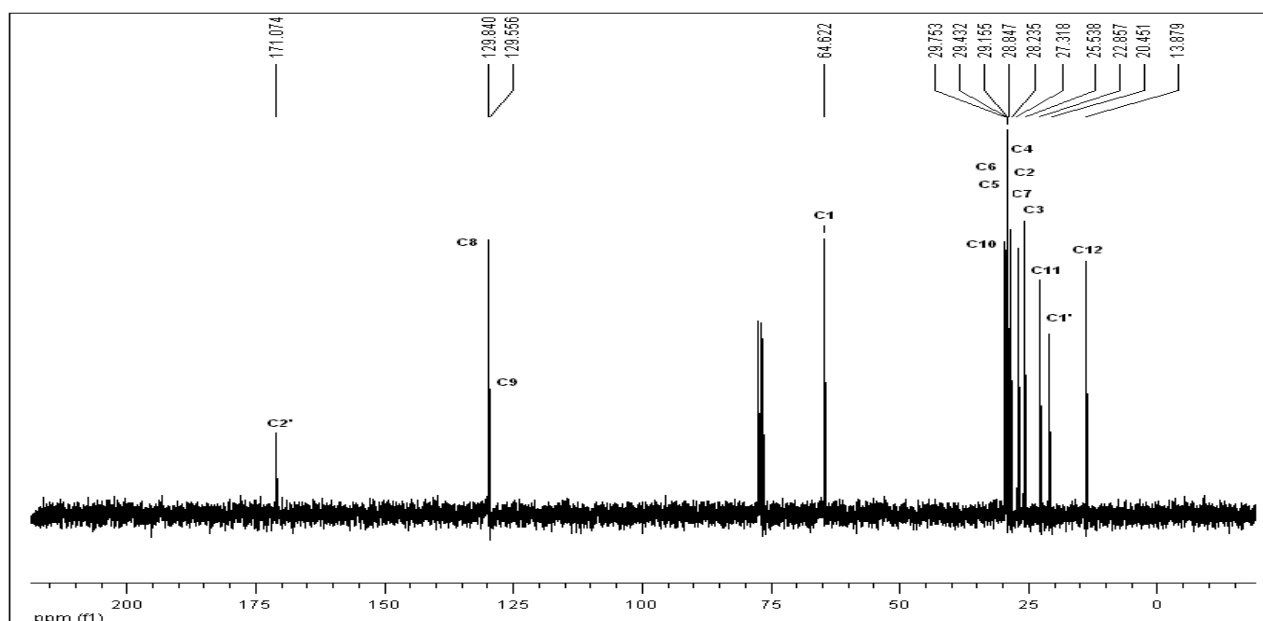
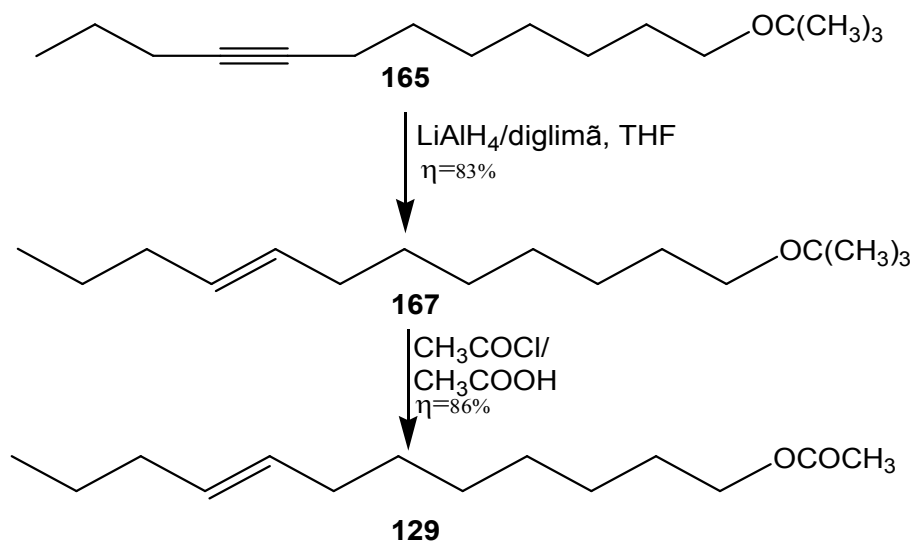


FIGURA 2.1-18 Spectrul $^{13}\text{C-RMN}(75\text{ Mz}, \text{CDCl}_3)$ al acetatului de (Z)-8- dodecen-1-il

Spectrul ^{13}C -RMN, confirmă existența configurației Z a dublei legături, deplasările chimice ale carbonilor alilici (C_7 și C_{10}) fiind în concordanță cu datele obținute la o serie de compuși înrudiți având 12 atomi de C în moleculă [201, 202], valorile deplasărilor chimice fiind de $\delta=27,3$ ppm pentru C_7 și $29,4$ ppm pentru C_{10} . Gruparea acetoxi din compusul **128** a fost pusă în evidență prin $\delta=171,1$ ppm pentru C_2' și $\delta=20,4$ ppm pentru C_1' .

2.1.2.2 Sinteza acetatului de (*E*)-8-dodecen-1-il

Prepararea acetatului de (*E*)-8-dodecen-1-il (**129**) s-a realizat prin reducerea selectivă a triplei legături din eterul *terț*-butilic al 8-dodecin-1-olului (**165**) cu LiAlH_4 . [203]



SCHEMA 2.1-12

Reducerea triplei legături din eterul *terț*-butilic al 8-dodecin-olului (**165**) s-a efectuat cu LiAlH_4 , la temperatura de $140-145^\circ\text{C}$. Mersul reacției se controlează prin CSS. Eterul *terț*-butilic al (*E*)-8-dodecen-1-olului (**167**) a fost obținut cu o puritate gaz-cromatografică 93%.

Acetilarea eterului *terț*-butilic al (*E*)-8-dodecen-1-olului (**167**) s-a realizat cu un amestec acid acetic glacial: clorură de acetil= 10:1, obținându-se acetatul de (*E*)-8-dodecen-1-il (**129**). Produsul purificat prin distilare are o puritate gaz-cromatografică de 96%.

Spectrul de masă al acetatului de (*E*)-8-dodecen-1-il (**129**) este identic cu spectrul de masă al (*Z*)-8-dodecen-1-il (**128**), prin spectrometrie de masă neputându-se stabili geometria dublei legături. (Figura 2.1-19)

Figura 2.1-20 prezintă spectrul ^1H -RMN al acetatului de (*E*)-8-dodecen-1-il (**129**)

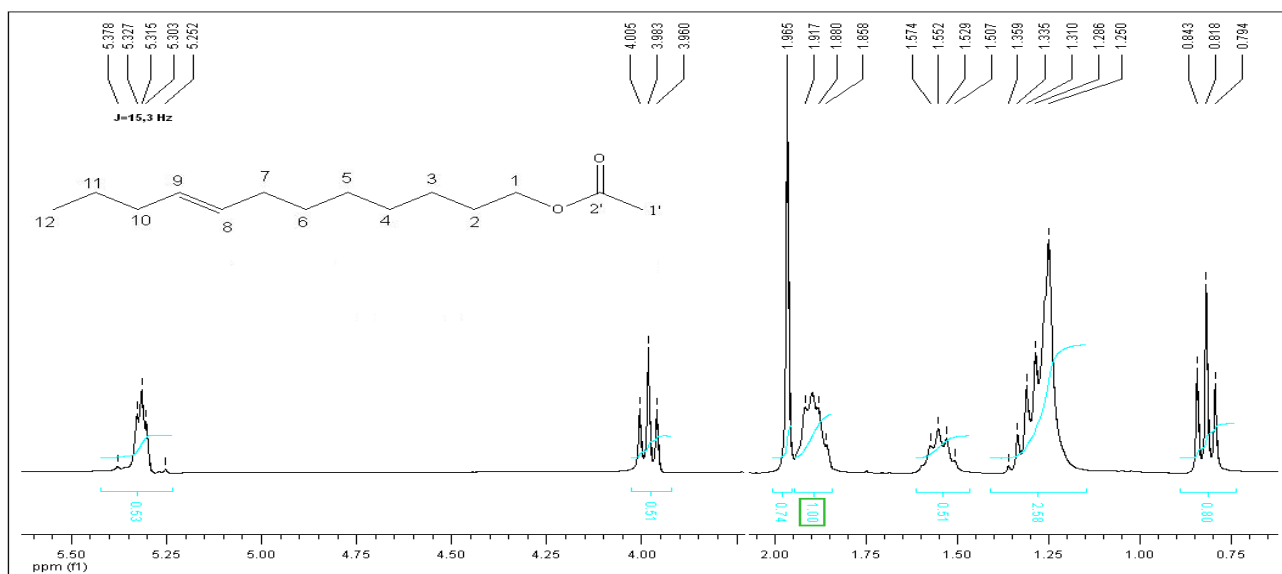


FIGURA 2.1-20 Spectrul ^1H -RMN (300 Mz, CDCl_3) al acetatului de (*E*)-8- dodecen-1-il

Spectrul ^1H -RMN al acetatului de (*E*)-8-dodecen-1-il (**129**) prezintă un triplet la $\delta=3,98$ ppm atribuit metilenului care poartă gruparea acetoxi, un multiplet situat la $\delta=5,30$ ppm ($J=15,3$ Hz), care indică prezența legăturii olefinice în trans. În afară de aceste deplasări chimice se mai întâlnesc un singlet la $\delta=2,01$ ppm corespunzător grupei metil din gruparea acetoxi și un multiplet situat la $\delta=1,25-1,35$ ppm pentru protonii metilenici din zona centrală a moleculei.

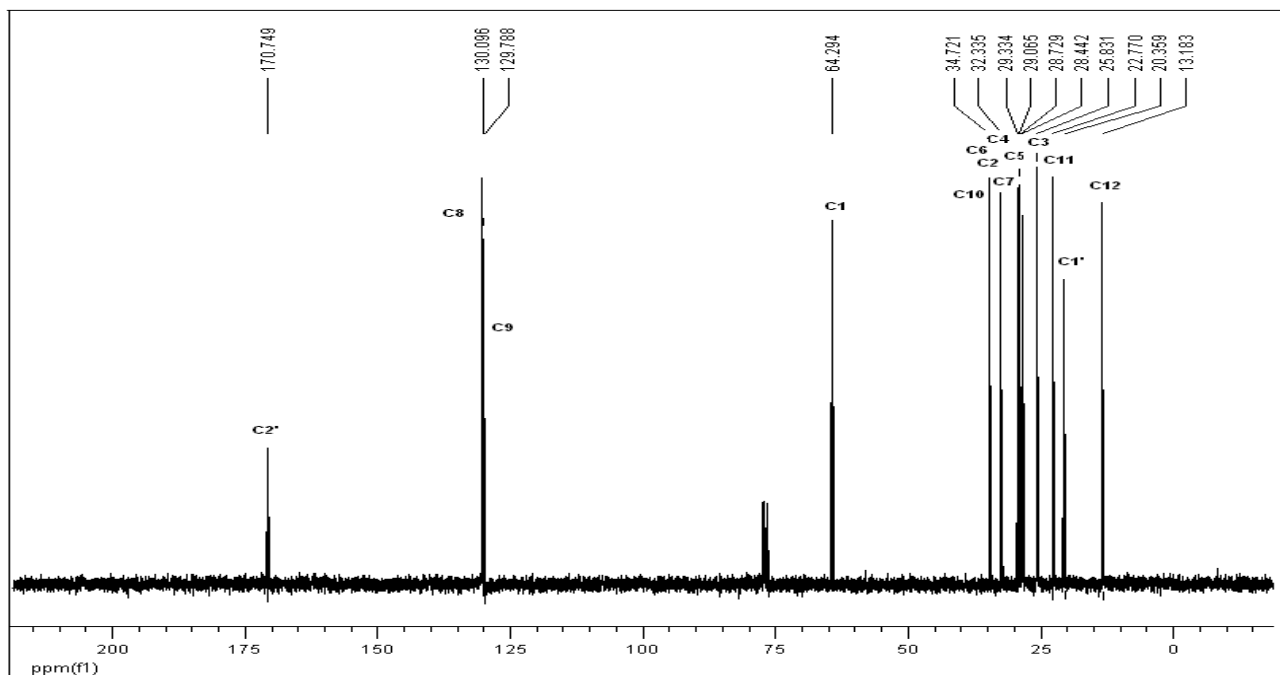


FIGURA 2.1-21 Spectrul ^{13}C -RMN(75 Mz, CCl_3) al acetatului de (*E*)-8- dodecen-1-il

Spectrul ^{13}C -RMN,(Figura 2.1-21) confirmă existența configurației *E* a dublei legături, deplasările chimice ale carbonilor alilici (C_7 și C_{10}) fiind în concordanță cu datele obținute la o serie de compuși înrudiți având 12 atomi de C în moleculă [201, 202], valorile deplasărilor chimice fiind de $\delta=32,3$ ppm pentru C_7 și $34,7$ ppm pentru C_{10} . Se poate constata o deplasare de $5-5,3$ ppm spre câmpuri mai joase decât deplasările caracteristice atomilor de C alilici din izomerul geometric *Z*.

2.1.2.3 Separarea cromatografică a acetaților de (Z)-8- și (E)-8-dodecen-1-il

Figura 2.1-22 prezintă analiza gaz-cromatografică a unei probe de amestec a acetaților de (Z)-8- și (E)-8-dodecen-1-il, (128,129) separați pe o coloană capilară HP- 5MS 30m x 0,25 mm.

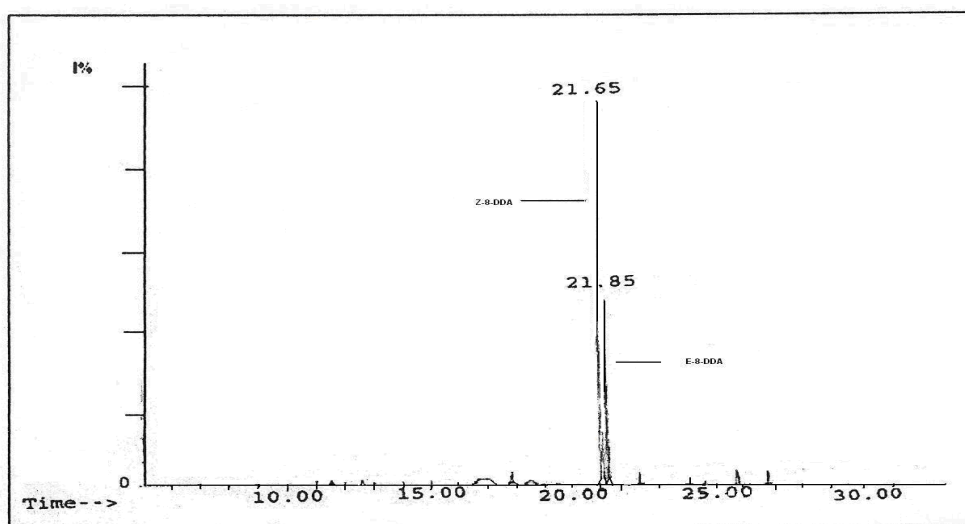


FIGURA 2.1-22, analiza gaz-cromatografică a acetaților de (Z)-8- și (E)-8-dodecen-1-il

Separarea acetatului de (Z)-8-dodecen-1-il (128) și a acetatului de (E)-8-dodecen-1-il (129) s-a efectuat prin cromatografie pe strat subțire, plăci de silicagel 60 Merck, eluent, benzen: eter= 23:2, detectant acid sulfuric ($d= 1,28$) . (Figura 2.1-22)

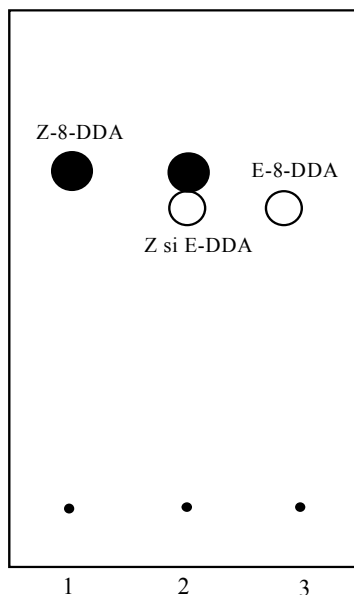


FIGURA 2.1-23, separarea acetaților de (Z)-8 și (E)- 8-dodecen- 1-il prin CSS

2.2 Contribuții la sinteza feromonului sexual al moliei vărgate a piersicului

Anarsia lineatella

2.2.1 Prezentarea datelor din literatură

Piersicul are un număr însemnat de boli și dăunători care atacă atât fructele cât și celelalte organe ale pomilor. [204]

Datorită celor doi dăunători cheie, *Grapholita molesta* Busk (*Lepidoptera, Tortricidae*) și molia vărgată a piersicului, *Anarsia lineatella* Zell. (*Lepidoptera, Gelechiidae*) cultivarea piersicului este dificil să se producă chiar și în condiții bune și cu o cantitate mare de insecticid. Noile direcții în cercetare subliniază alternative ecologice în controlul bolilor și dăunătorilor încurajând producția de piersici ecologice [170, 205]

Molia vărgată a piersicului, *Anarsia lineatella* Zell. (*Lepidoptera, Gelechiidae*) este o specie dăunătoare pentru toate fructele cu sămburi, la nivel mondial, fiind deosebit de păgubitoare în stadiul de larvă. Molia vărgată a piersicului produce pagube cu importanță economică în livezile de piersic, mai rar în cele de cais și prun.

Pagubele sunt provocate de larvele hibernante, care atacă mugurii și lăstarii abia formați și de larvele din generația I și a II-a, care atacă fructele. Lăstarii atacați prezintă un exsudat gomos, se îndoiesc, se brunifică, iar frunzele se ofilesc și se usucă. Larvele celorlalte generații pătrund în fructe și consumă pulpa din jurul sămburelui. Fructele atacate rămân mici, se coc de timpuriu și cad.

Dovada existenței feromonului sexual specific a fost descrisă pentru prima dată de către Anthon și colaboratorii. [210] Acesta a fost identificat ca fiind un amestec de două componente, acetatul de (*E*)-5-decen-1-il și (*E*)-5-decen-1-ol. [211] (Figura 2.2-4, Figura 2.2-5)

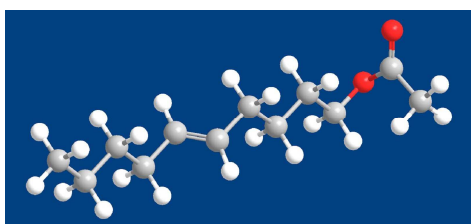


FIGURA 2.2-4 Acetatul de (*E*)-5-decen-1-il

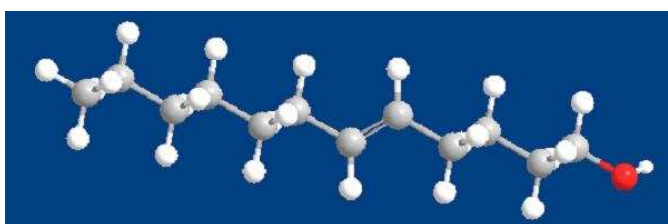
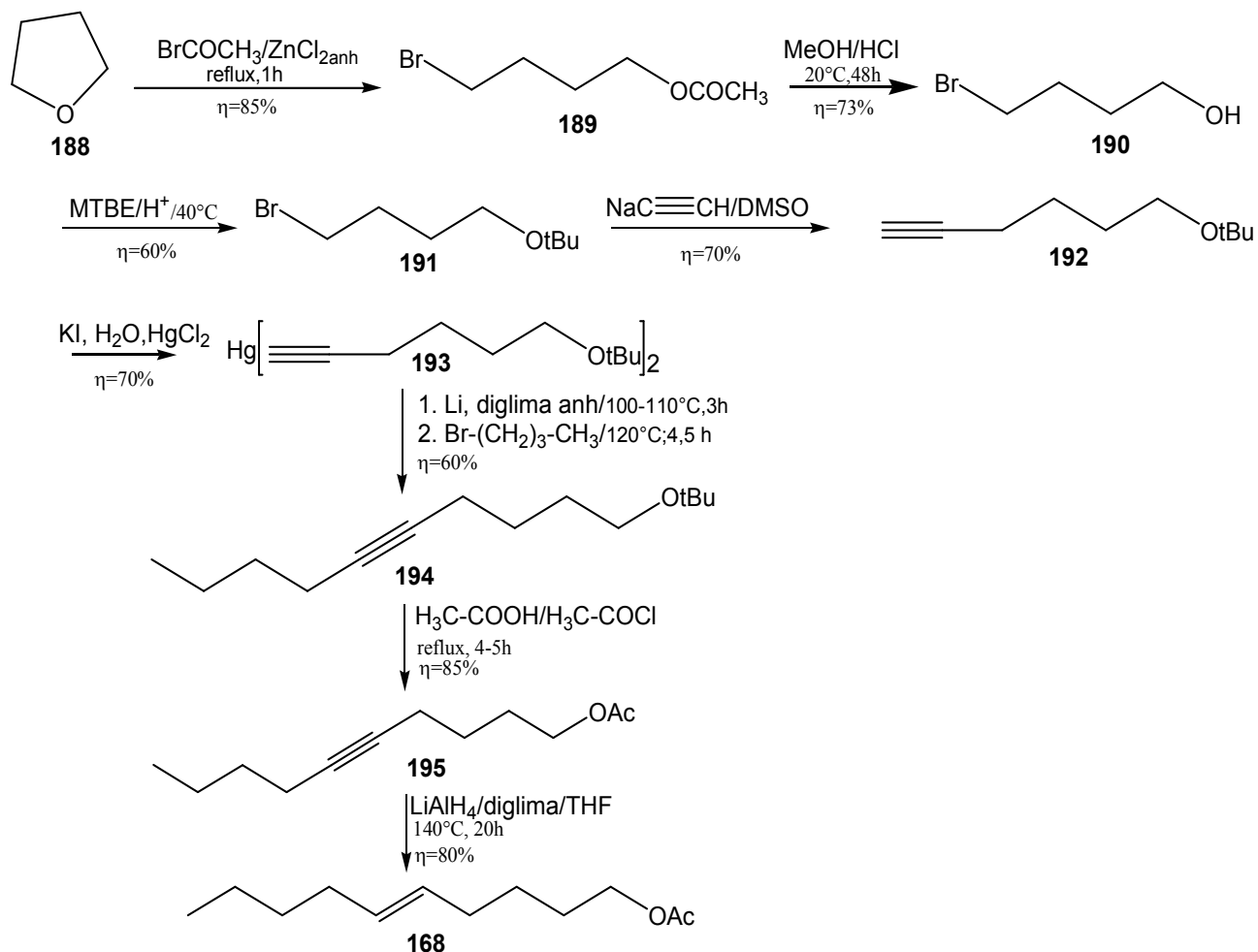


FIGURA 2.2-5 (*E*)-5-decen-1-olul

În literatura de specialitate sunt menționate diverse metode de preparare a acetatului de (*E*)-5-decen-1-il (**168**), componenta principală a feromonului sexual pentru molia vărgată a piersicului *Anarsia lineatella*.

2.2.2 Studii privind sinteza acetatului de (*E*)-5-decen-1-il

Prepararea acetatului de (*E*)-5-decen-1-il (**168**) s-a realizat în Laboratorul de Producși Naturali al Institutului de Cercetări în Chimie „*Raluca Ripan*“, Cluj-Napoca după schema de cuplare $C_4+C_2= C_6$; $C_6+C_4= C_{10}$, utilizând ca intermediar derivatul mercuric al unei alchine ω -funcționalizate. Schema 2.2-7



SCHEMA 2.2-7

Prepararea acetatului de 4-bromo-butan-1-il (**189**) se realizează prin deschiderea ciclului tetrahidrofuranic sub acțiunea bromurii de acetil în prezența clorurii de zinc anh (randament 85%). Acetatul de 4-bromo-butan-1-il (**189**) se supune mai departe hidrolizei acide ($\text{HCl}/\text{Me OH}$) la temperatura camerei în urma căreia se obține 4-bromo-butan-1-olul (**190**) cu randament de 75%.

4-Bromo-butan-1-olul (**190**) rezultat în urma hidrolizei acide, s-a protejat la grupa hidroxil folosind ca agent de protejare metil-*terț*-butil-eter (MTBE) în mediu acid. Mersul reacției se urmărește prin CSS, (eluent benzen:eter= 2:1). Randamentul reacției este 60%, iar puritatea eterului *terț*-butilic al 4-bromo-butan-1-olului (**191**) de 95%.

Prepararea **eterului *terț*-butilic al 5-hexin-1-olului (192)**, sintonul cheie se realizează prin intermediul dimsilsodiului, format în urma reacției dintre hidrura de sodiu și dimetilsulfoxid în atmosferă inertă la circa 65-69°C. Prin barbotarea acetilenei în soluția de dimsilsodiu se obține acetilura de sodiu care reacționează în același mediu, cu eterul *terț*-butilic al 4-bromobutan-1-olului (191) preparat în etapa anterioară.

Eterul *terț*-butilic al 5-hexin-1-olului (192) se izolează din amestecul de reacție prin extracție cu eter de petrol, randamentul fiind de 75%, puritatea gaz-cromatografică 80%.

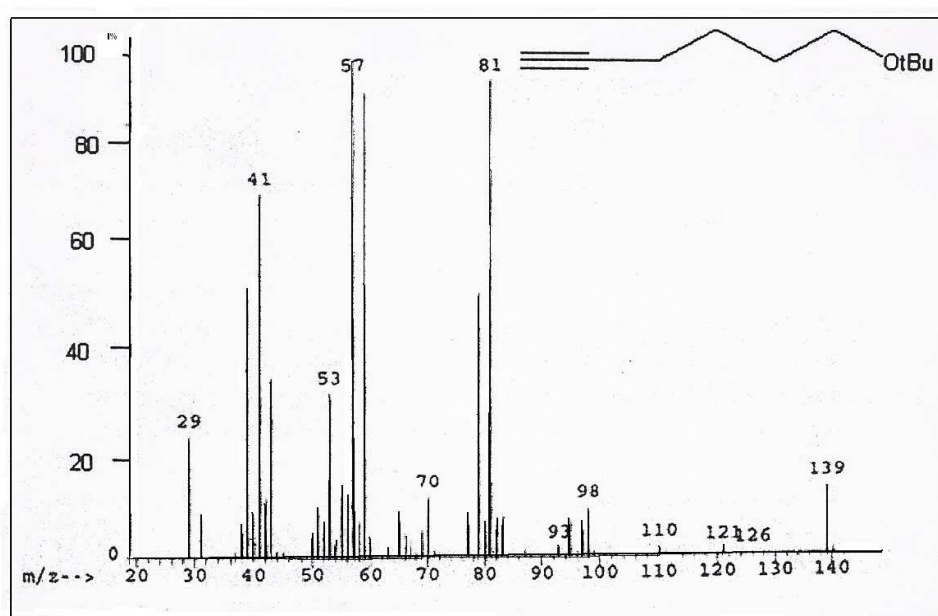
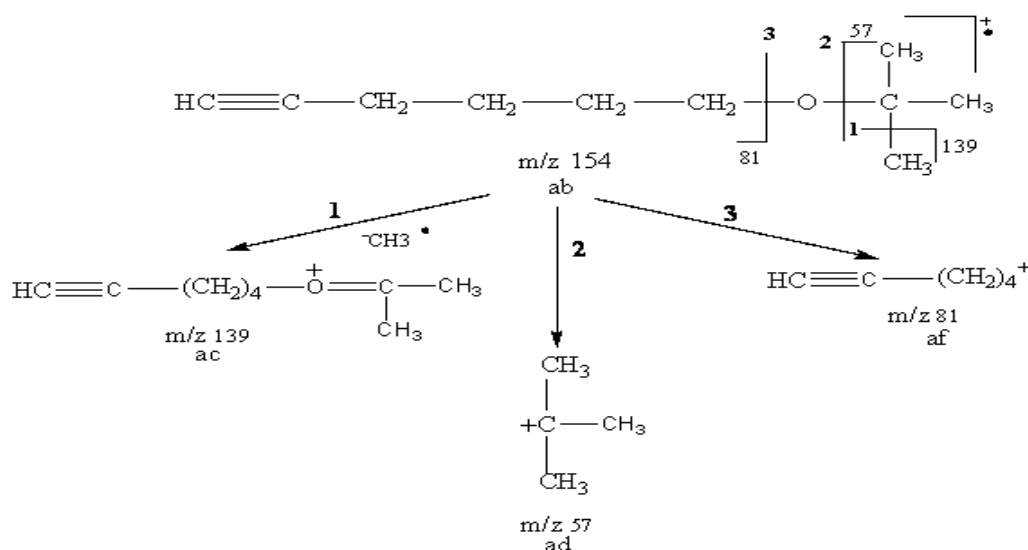


FIGURA 2.2-9 Spectrul de masă al eterului *terț*-butilic al 5-hexin-1-olului



SCHEMA 2.2-8

Scindările 1, 2 și 3 dau fragmente caracteristice eterilor alifatici cu grupare funcțională *terț*-butil. Picul de bază este ionul **ad** m/z 57 rezultat prin scindarea 2 a legăturii C-O. Formarea

eterului *terț*-butilic al 5-hexin-1-olului (**192**) a fost confirmată prin spectrul IR (film, cm^{-1}): 2150 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) și 3300 ($\equiv\text{CH}$), care prezintă vibrațiile acetilenelor terminale.

Eterul *terț*-butilic al 5-hexin-1-olului (**192**) a fost transformat în derivat mercuric prin precipitarea acestuia cu reactiv Nessler, preparat din clorură mercurică, iodură de potasiu și hidroxid de sodiu 10%. După uscare se obține di(1-*terț*-butoxi-5-hexin) mercurul (**193**) cu randament de 70%.

Utilizarea derivatului mercuric al eterului-*terț*-butilic al 5-hexinului (192**) ca intermediar în sinteza feromonului sexual al speciei *Anarsia lineatella*, nu a fost semnalat în literatură .**

Transmetalarea di(1-*terț*-butoxi-5-hexin) mercurului (**193**) se realizează cu Li metallic în diglimă prin încălzire până la 100-110°C, cu menținerea temperaturii până se separă Hg metallic. În continuare, sarea de litiu a fost alchilată cu bromură de butil când se obține eterul *terț*-butilic al 5-decin-1-olului (**194**) cu randament de 60%.

Eterul *terț*-butilic al 5-decin-1-olului (**194**) este acetilat cu un amestec acid acetic glacial:clorură de acetyl = 10:1. Se obține acetatul de 8-dodecin-1-il (**195**) cu randament de 80% și puritate gaz-cromatografică 85%.

Prepararea acetatului de (*E*)-5-decen-1-il (**168**) s-a realizat prin reducerea selectivă a legăturii triple din acetatul de 5-decin-1-il (**195**) cu LiAlH_4 în exces.

Acetatul de (*E*)-5-decen-1-il (**168**) a fost obținut cu o puritate gaz-cromatografică de 98%, randamentul fiind 80%.

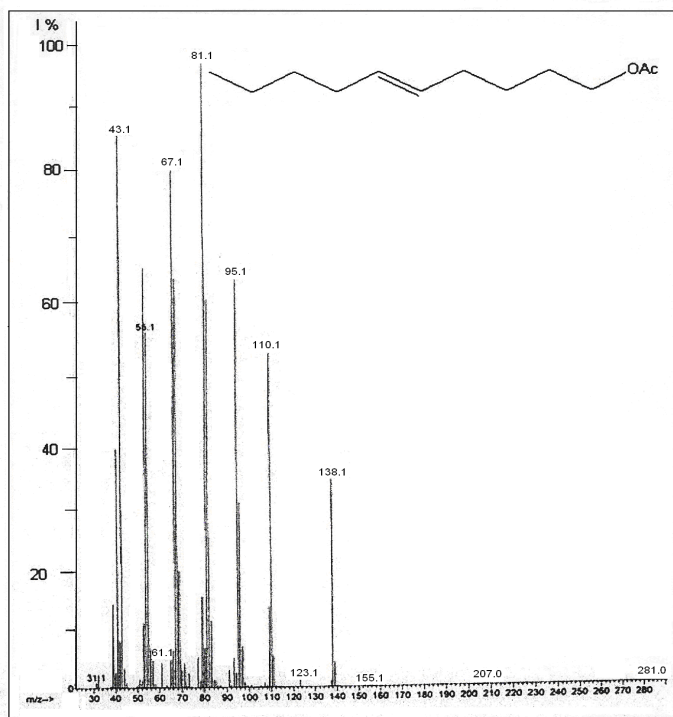
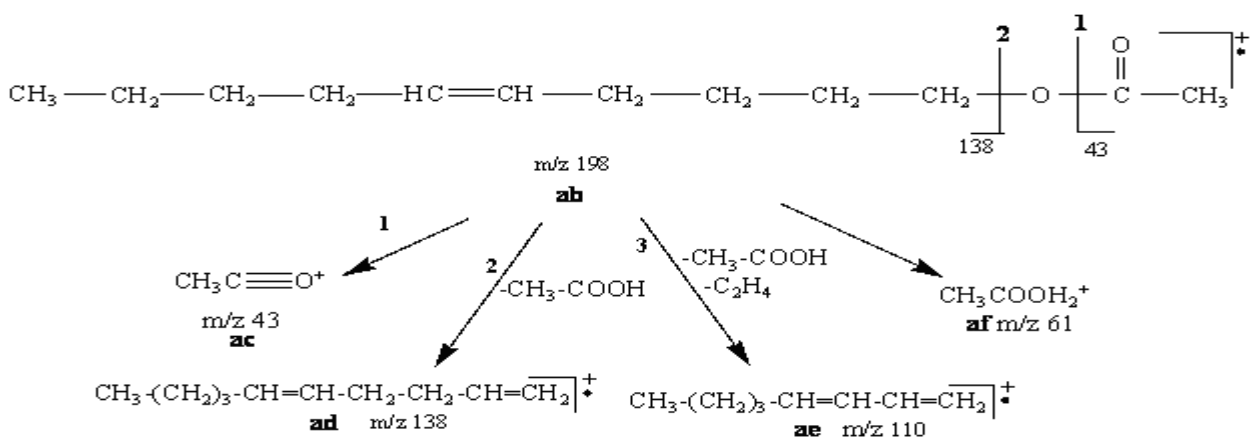


FIGURA 2.2-11, Spectrul de masă al acetatului de (*E*)-5-decen-1-il

Fragmentările caracteristice ale acetatului de (*E*)-5-decen-1-il (**168**) sunt prezentate în Schema 2.2-9.



SCHEMA 2.2-9

Spectrul de masă al acetatului de (*E*)-5-decen-1-il (**168**) este tipic pentru un alchenol acetat, prezentând picul de bază la m/z 43 (CH_3CO^+), un pic la m/z 61 generat de ionul de dublă transpoziție $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$.

Structura chimică a compusului **168** a fost confirmată prin spectrul ^1H -RMN și ^{13}C -RMN (Figura 2.1-12, figura 2.1-13)

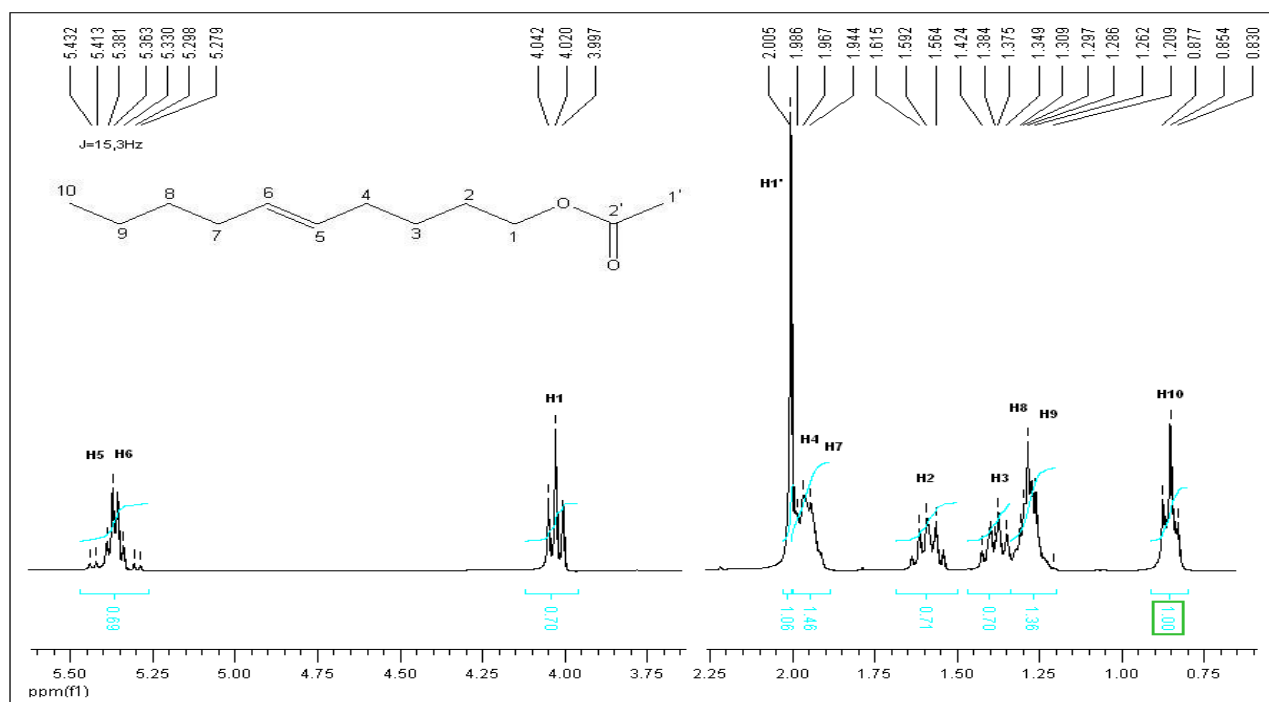


FIGURA 2.2-12 Spectrul ^1H -RMN (300 Mz, CDCl_3) al acetatului de (*E*)-5-decen-1-il

Spectrul ^1H -RMN Figura (2.1-12) al acetatului de *E*-(5)-decen-1-il (**168**) cuprinde semnalele: triplet la $\delta=0,85$ ppm pentru protonii grupării metil din poziția 10 (3H, $J=6,9\text{Hz}$),

multiplet ($\delta=1,26-1,30$ ppm) pentru protonii grupărilor metilen din pozițiile 8 și 9 (4H), multiplet la $\delta=1,38$ ppm pentru protonii metilenici din poziția 3 (2H), triplet ($\delta=1,94-1,98$) ppm pentru protonii metilenici din pozițiile 4 și 7 (4H), multiplet la $\delta=1,59$ ppm pentru protonii metilenici din poziția 2 (2H), triplet la $\delta=4,01$ ppm pentru protonii metilenici din poziția 1 (2H), singlet $\delta=2,01$ ppm pentru protonii grupării metil din poziția 1' (3H) și un multiplet $\delta=5,36$ ppm pentru protonii grupării olefinice (2H, $J=15,3\text{Hz}$)

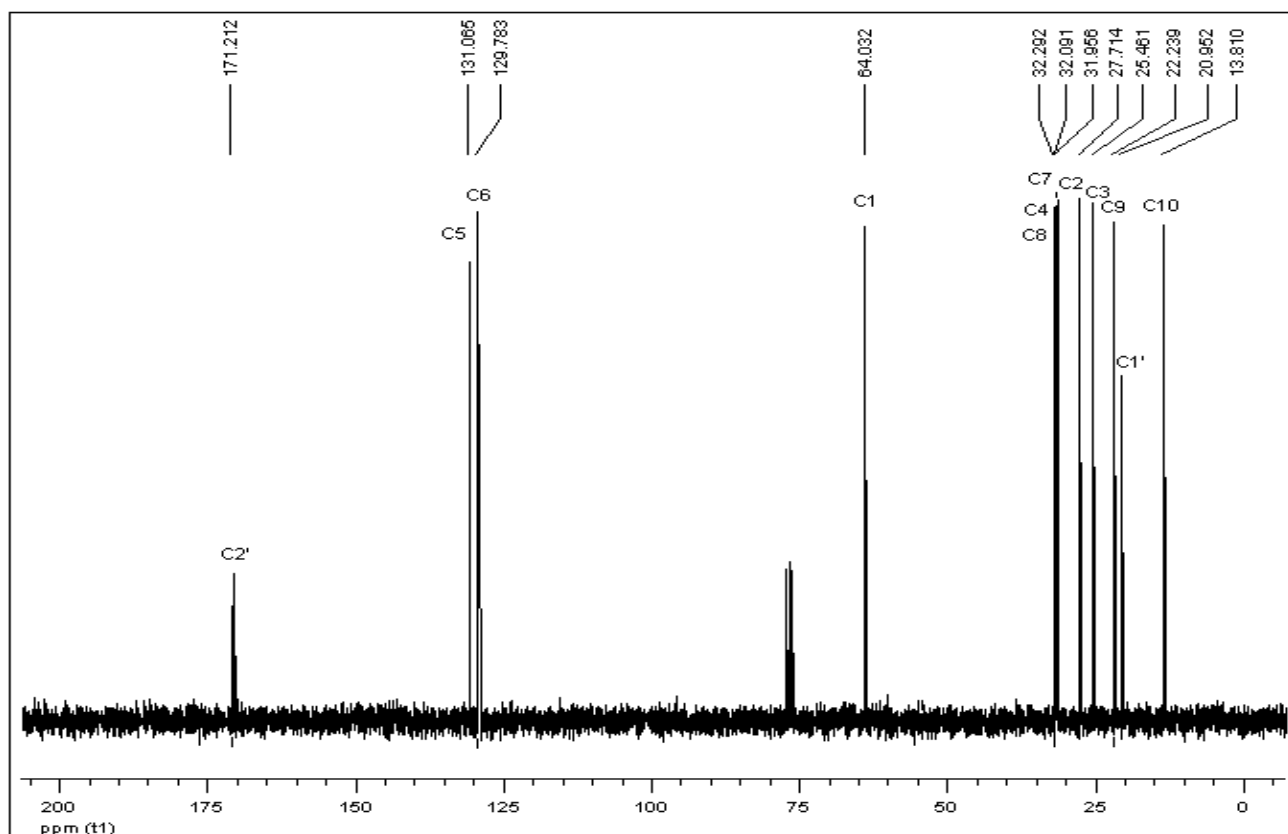


FIGURA 2.2-13 Spectrul $^{13}\text{C-RMN}(75\text{ Mz}, \text{CDCl}_3)$ al acetatului de (E)-5- decen-1-il

2.3 Contribuții la sinteza feromonului sexual al moliei miniere

Cameraria ohridella

2.3.1 Prezentarea datelor din literatură

Echilibru biocenotic al castanului ornamental a fost perturbat în ultimii ani de prezența și activitatea unui nou dăunător – **molia minieră a frunzelor - *Cameraria ohridella* (Deschka-Dimić, 1986)**, [224] semnalată recent în entomofauna țărilor din Europa, inclusiv în țara noastră. În țara noastră, în ultimii ani s-a răspândit cu mare rapiditate determinând probleme grave de protecție a castanului ornamental *Aesculus hippocastanum* L. În condițiile ecologice ale României, specia dezvoltă 3-4 generații pe an, copacii infestați fiind complet defoliați înainte de sfârșitul sezonului. Combaterea chimică este deosebit de dificilă deoarece larvele trec direct în mezofilul frunzei unde duc o viață de tip endofit, rozând parenchimul lacunos și parțial parenchimul palisadic, nefiind afectate de acțiunea insecticidelor de contact. [248]

Metoda feromonală este singura metodă eficientă în prognoza, avertizarea și combaterea moliei miniere *Cameraria ohridella*, constând în captarea cu ajutorul capcanelor cu feromon sexual sintetic a masculilor înainte de copulație. [249, 250]

Acest capitol se referă la **o nouă cale de sinteză a feromonului sexual al moliei miniere *Cameraria ohridella***, cel mai periculos dăunător al castanului ornamental,

Identificarea și sinteza feromonului speciei, *Cameraria ohridella* în 1998 a constituit un pas important în controlul biologic al acestui dăunător. [251] Din studii preliminare, utilizând metode de analiză cum sunt cuplarea GC-EAD și cuplarea GC-MS a extractelor obținute prin imersarea în hexan a frunzelor de castan atacate de *Cameraria ohridella*, s-a ajuns la concluzia că structura chimică a feromonului acestei specii este **(8E,10Z)-8,10-tetradecadien-1-alul** (Figura 2.3-4)

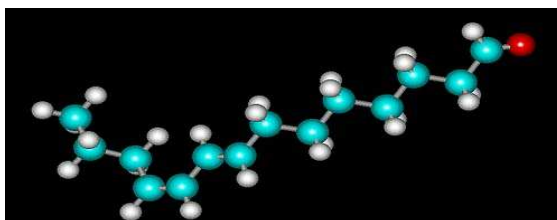


FIGURA 2.3-4 (8E,10Z)-8,10-tetradecadien-1-al

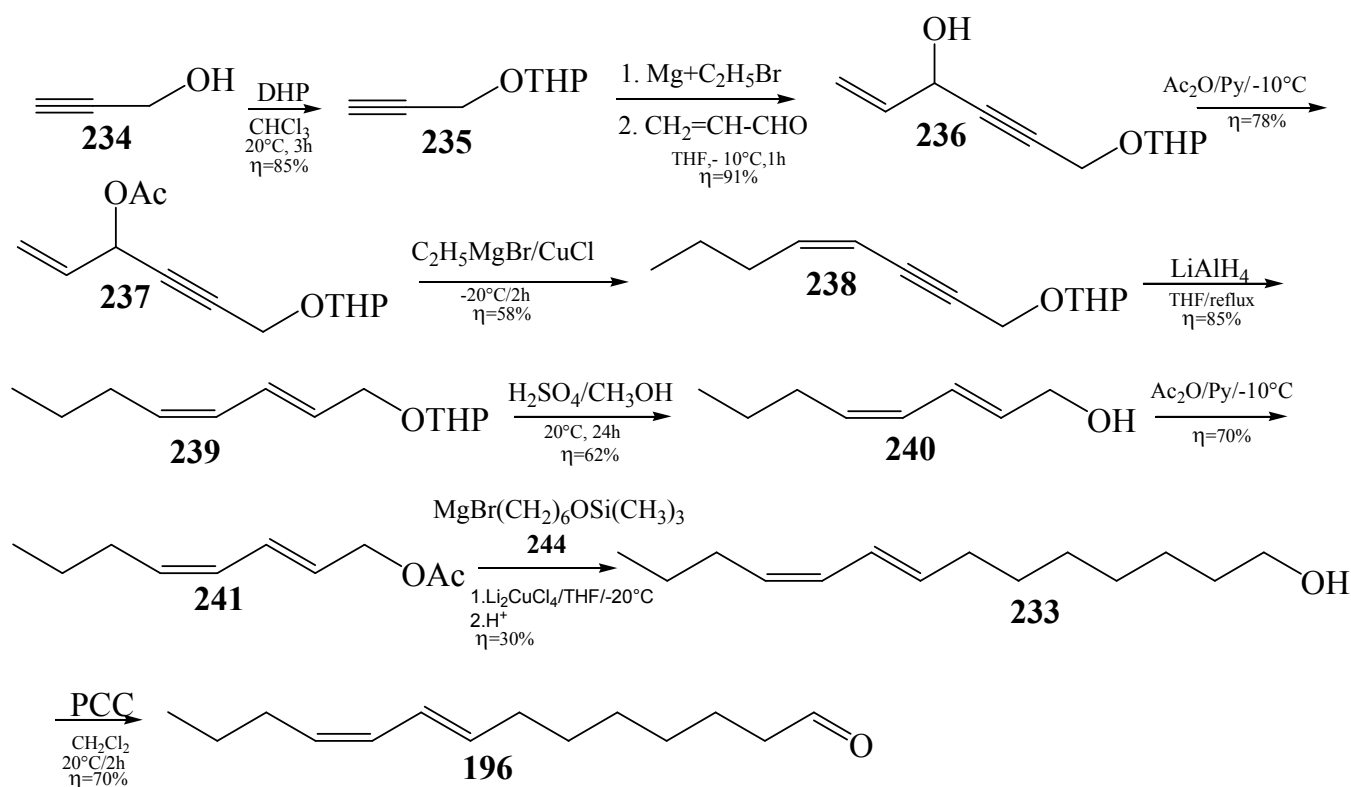
Acest compus există în patru izomeri geometrici (EZ, ZE, EE, ZZ); izomerul EZ prezentând activitatea biologică cea mai ridicată.

Literatura prezintă 5 metode de preparare a (8E,10Z)-8,10-tetradecadien-1-alului. [254-260].

Cele 5 metode de preparare a (8*E*,10*Z*)-8,10-tetradecadien-1-ului (**196**), feromonul sexual al moliei miniere *Cameraria ohridella*, dăunător invaziv al castanului ornamental, semnalate în literatură se bazează pe reacții de cross-coupling catalizate de complecși de paladiu sau pe reacții de tip Wittig.

2.3.2. Studii privind sinteza (8*E*, 10*Z*)-8,10-tetradecadien-1-ului, feromonul sexual al speciei *Cameraria ohridella*

Catena de 14 atomi de carbon se realizează după schema $C_3+C_3+C_2=C_8$ și $C_8+C_6=C_{14}$,
Schema 2.3-6



SCHEMA 3.2-6

Sinteza feromonului sexual al speciei *Cameraria ohridella* (8*E*,10*Z*)-8,10-tetradecadien-1-ului s-a realizat în cadrul unui proiect de cercetare finanțat prin Programul Național de Cercetare – Dezvoltare și Inovare, BIOTECH, Contract 4556, în Laboratorul de Producși Naturali din cadrul Institutului de Cercetări în Chimie “*Raluca Ripan*”.

Metoda realizată, după o cale originală de sinteză (Schema 2.3-6), se bazează pe reacții de cross-coupling de tip Grignard-Schlosser, utilizând activitatea catalitică a cuprului monovalent. [261-264]

2.3.2.1 Sinteza acetatului de (2E,4Z)-2,4-octadien-1-il

Pentru protejarea grupării -OH a 2-propin-1-olului (**234**) s-a utilizat pentru protejarea a [265-269]

Spectrul de masă al 1-(tetrahidropiraniloxi)-2-propinului (**235**) este prezentat în Figura 2.3-7.

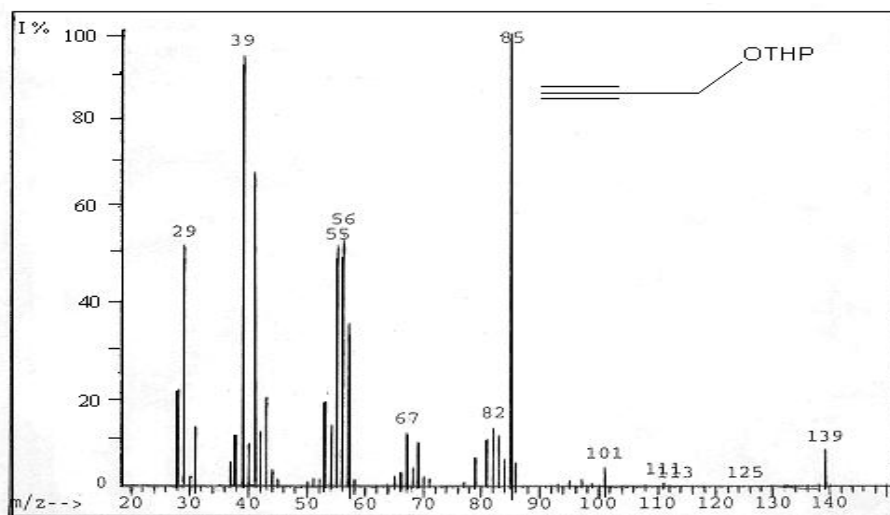
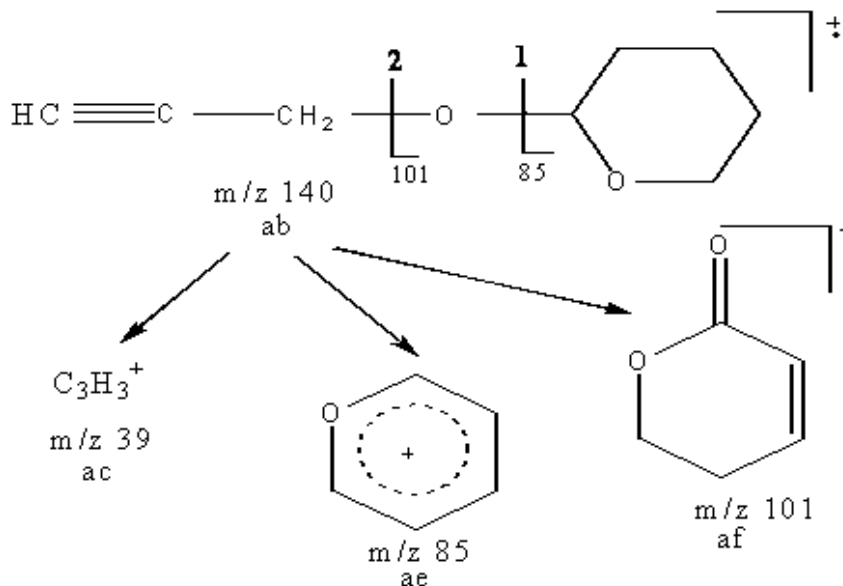


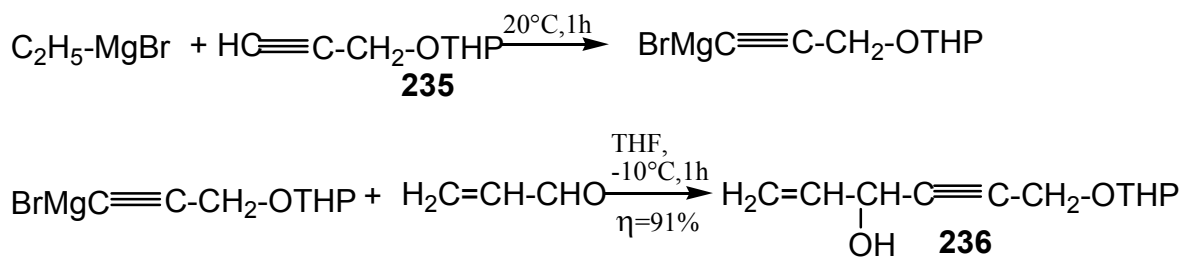
FIGURA 2.3-7 Spectrul de masă al 1-tetrahidropiraniloxi-2-propinului



SCHEMA 2. 3-8

Prepararea 1-(tetrahidropiraniloxi)-hexa-5-en-2-in-4-olului (**236**) se realizează după următoarea secvență: Schema 2.3-9.



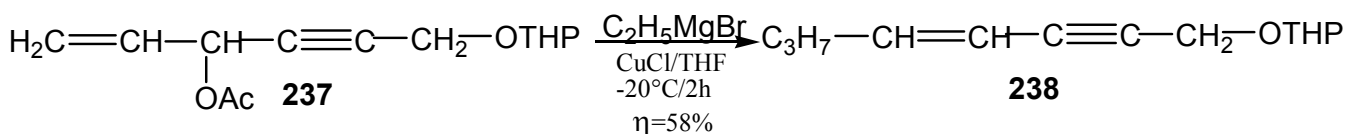


SCHEMA 2.3-9

Prin reacția acroleinei cu derivatul magnezian al 1-(tetrahidropiraniloxi)-2-propinului (**235**) se obține 1-(tetrahidropiraniloxi)-hexa-5-en-2-in-4-olul (**236**) [270, 271], care a fost transformat în acetatul corespunzător **237**.

Acetilarea 1-(tetrahidropiraniloxi)-hexa-5-en-2-in-4-olului (**236**) s-a realizat cu un amestec de anhidridă acetică și piridină. Randamentul față de 1-(tetrahidropiraniloxi)-2-propina este de 78%.

Cuplarea 1-(tetrahidropiraniloxi)-4-acetoxi-hexa-5-en-2-inei (**237**) cu bromură de etil magneziu are loc în mediu de THF, în prezența catalizatorului de Cu^+ , prin transpoziție alilică formându-se în majoritate legătura dublă Z (70-80%) în compusul 1-(tetrahidropiraniloxi)-octa-4-en-2-in (**238**).



SCHEMA 2.3-12

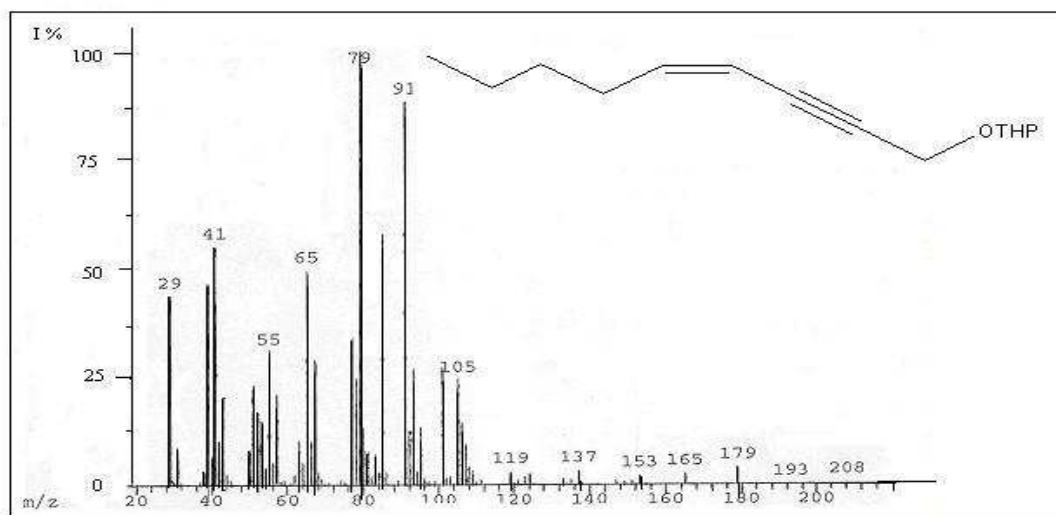
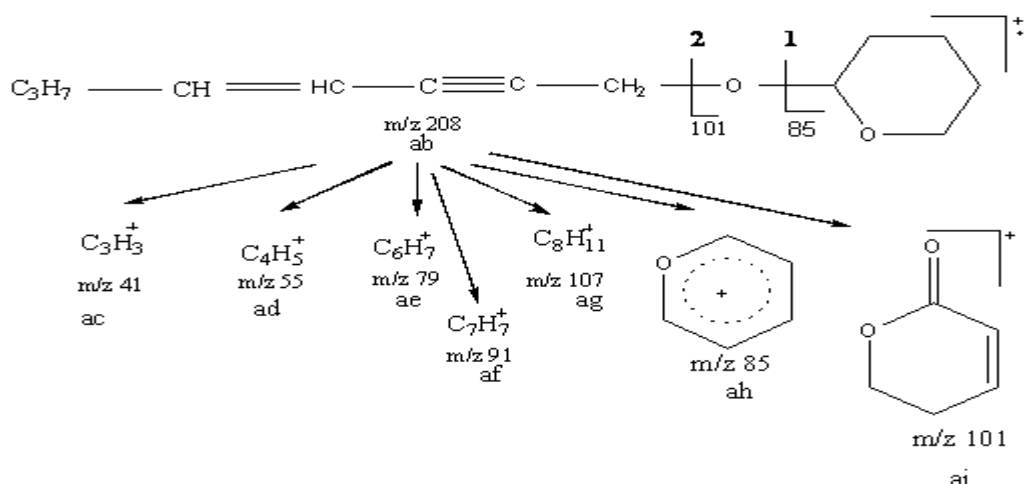


FIGURA 2.3-11 Spectrul de masă al 1-(tetrahidropiraniloxi)-octa-4-en-2-in



SCHEMA 2.3-13

Spectrul de masă al 1-(tetrahidropiraniloxi)-octa-4-en-2-in (**238**) prezintă picuri distanțate cu 14 um caracteristice olefinelor și acetilenelor. Ionii m/z 41, 55, 79, 91, 107, corespund formulei C_nH_{2n-1} . Schema 2.3-13 [272]

Cealaltă legătură dublă a sistemului dienic conjugat a fost obținută prin reducerea triplei legături din compusul **238** cu $LiAlH_4$. În spectrul de masă, picul molecular al produsului de reducere (**239**) prezintă cu 2 um în plus față de compusul **238**, ceea ce indică reducerea triplei legături la dublă. (figura 2.3-12)

1-(Tetrahidropiraniloxi)-(2E,4Z)-2,4-octadiena (**239**) a fost deprotejată și acetilată obținându-se acetatul de (2E,4Z)-2,4-octadien-1-il (**241**)

Obținerea acetatului de (2E,4Z)-2,4-octadien-1-il (**240**) a fost pusă în evidență prin prezența în spectrul de masă a picului de bază $m/z = 43$ (CH_3CO^+). Figura 2.3-14. Schema 2.3-17

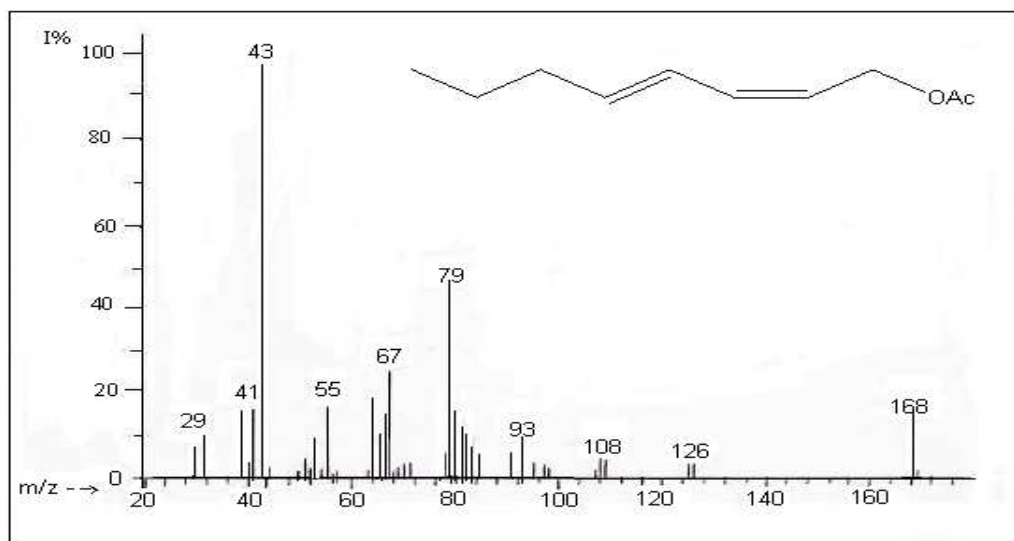
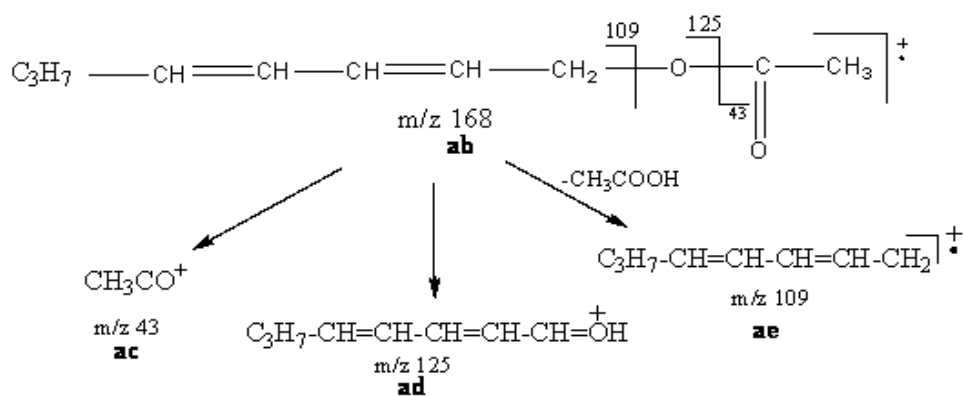


FIGURA 2.3-14 Spectrul de masă al acetatului de (2E,4Z)-2,4-octadien-1-il



SCHEMA 2.3-17

Spectrul IR (film, cm⁻¹) al acetatului de (2E,4Z)-2,4-octadien-1-il (**241**) prezintă benzi caracteristice sistemelor dienice conjugate la 1600 (C=C), 3000 (=C-H), 1000 (-C-H). În spectru se observă benzi de vibrație la 1250 (C-O-C) și la 1768 (C=O) caracteristică acetatilor alilici. Figura 2.3-15 [272-274]

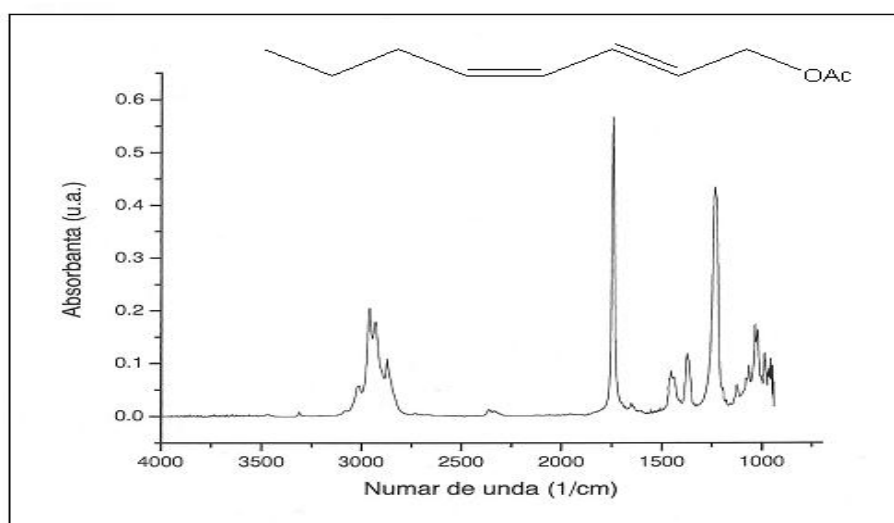


FIGURA 2.3-15 Spectrul IR al acetatului de (2E,4Z)-2,4-octadien-1-il

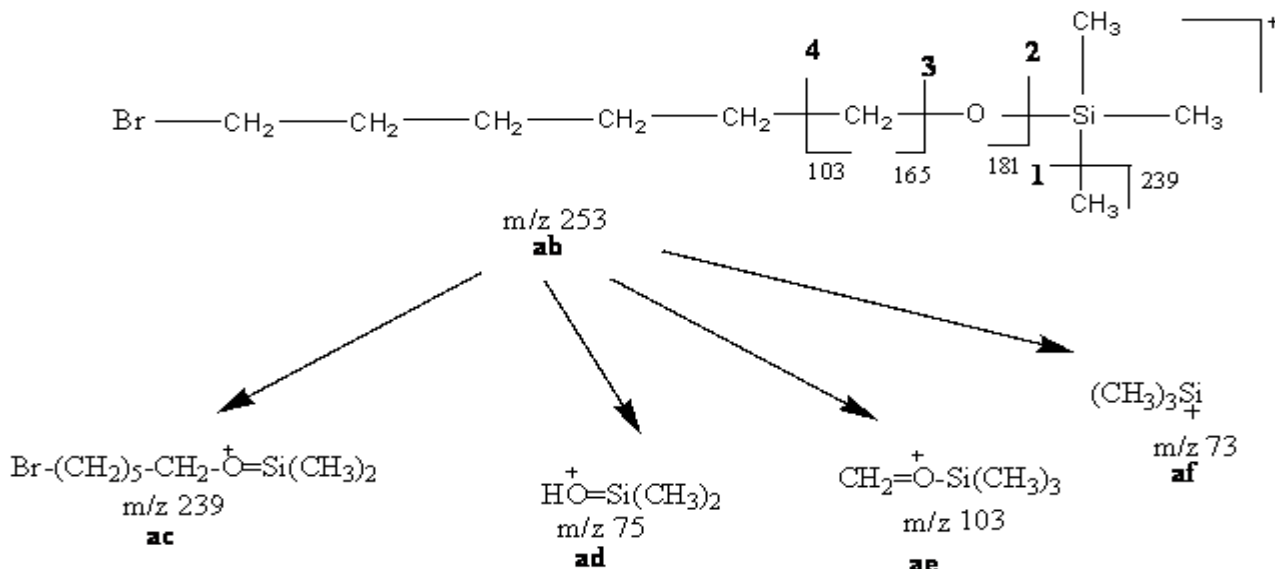
Structura chimică a acetatului de (2E, 4Z)-2,4-octadien-1-il (**241**) a fost confirmată prin spectrul ¹H-RMN și ¹³C-RMN.

2.3.2.2 Sinteza (8E,10Z)-8,10-tetradecadien-1-olului

Prepararea 6-bromo-hexan-1-olului (**159**) se realizează printr-o bromurare selectivă cu acid bromhidric 47% a 1, 6-hexandiolului (**242**).

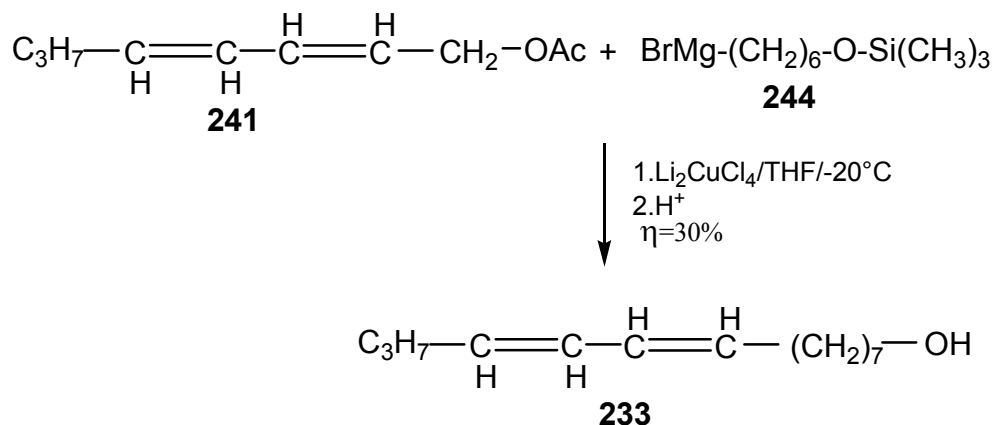
Pentru preaparea 1-(trimetilsililoxi)-6-bromo-hexanului(**243**) s-a utilizat trimetilclorsilanul în eter de petrol, iar ca bază pentru captarea acidului clorhidric trietilamina. [277-279]

Spectrul de masă al 1-(trimetilsililoxi)-6-bromo-hexanului (**243**) (Figura 2.3-9) prezintă fragmentări caracteristice trimetilsilil – eterilor [272] și picuri izotopice distanțate cu 2um datorită prezenței bromului. (Schema 2.3-20)



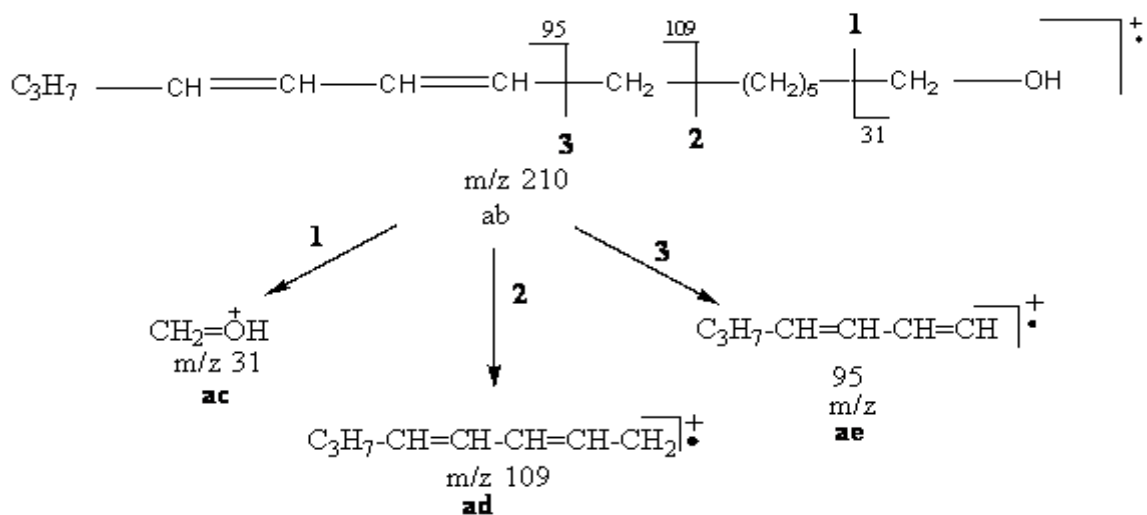
SCHEMA 2.3-20

Prin reacția de cuplare a acetatului de (2E,4Z)-2,4-octadien-1-il (**241**) cu reactivul Grignard al 1-(trimetilsililoxi)-6-bromo-hexanului (**244**) în prezența Li_2CuCl_4 se obține (8E,10Z)-8,10-tetradecadien-1-alul (**233**)



SCHEMA 2.3-21

Fragmentările carcteristice în spectrul de masă al (8E,10Z)-8,10-tetradecadien-1-olului (**233**) sunt prezentate în schema 2.3-22



SCHEMA 2.3-22

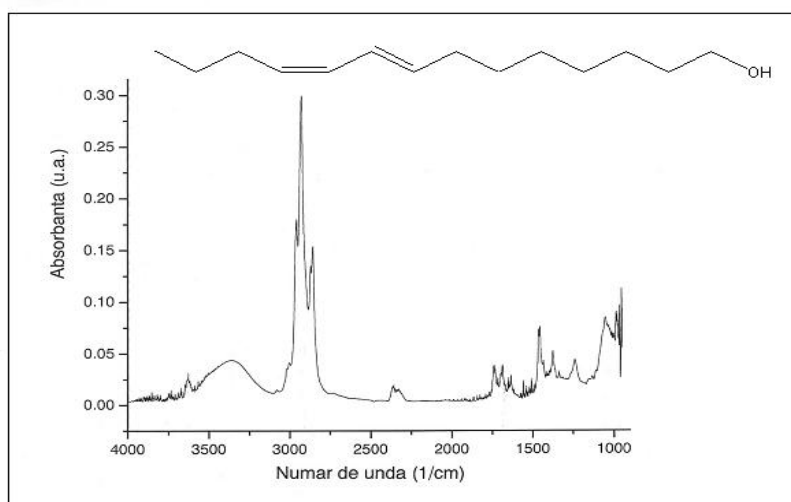
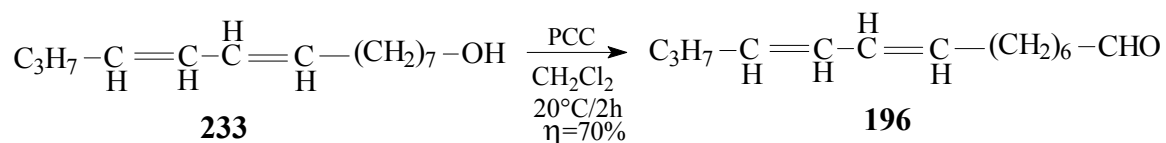


FIGURA 2.3- 17 Spectrul IR al (8E,10Z)-8,10-tetradecadien-1-olului

Spectrul IR (film, cm⁻¹) al (8E,10Z)-8,10-tetradecadien-1-olului (**233**) prezintă benzi caracteristice sistemelor dienice conjugate la 1600 (C=C), 3000 (=C-H), 1000 (-C-H). În spectru se mai observă o bandă largă și intensă la 3200-3400(O-H) caracteristică alcoolilor. [272-274] Figura 2.3-17

Prin oxidarea (8E,10Z)-8,10-tetradecadien-1-olului (**233**) cu PCC [284] se obține (8E,10Z)-8,10-tetradecadien-1-alul (**196**) de puritate izomerică 87%, cu un randament de 70%.



SCHEMA 2.3-23

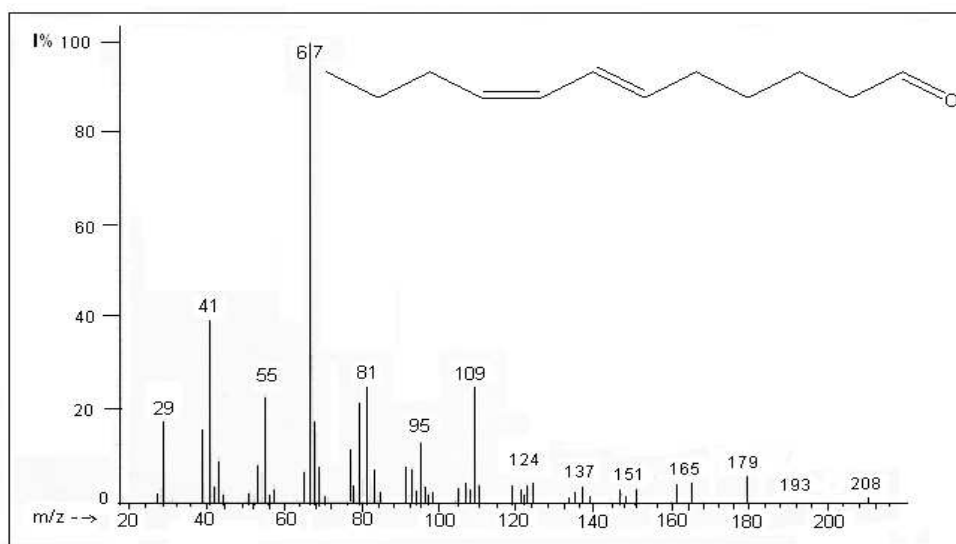
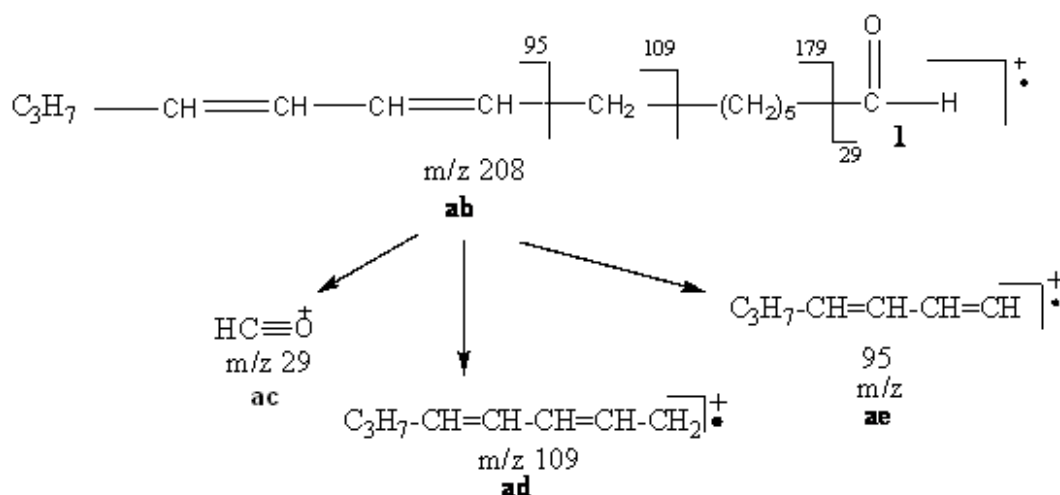


FIGURA 2.3-18 Spectrul de masă al (8E,10Z)-8,10-tetradecadien-1-alului



SCHEMA 2.3-24

Specific alchidelor în spectrul de masă al (8E, 10Z)-8, 10-tetradecadien-1-alului (**196**) se observă prezența ionului m/z 29. Picurile (m/z 179, 165,151,137,124) sunt rezultatul unor scindări simple C-C. Schema 2.3-24

Structura chimică a (8E,10Z)-tetradecadien-1-alului (**196**) a fost confirmată prin spectrul $^1\text{H-RMN}$ și $^{13}\text{C-RMN}$

Metoda realizată are avantajul că utilizează materii prime accesibile, cu un preț de cost convenabil. Compusul **196** sintetizat a fost omologat sub denumirea produs **ATRACAM** și testat în condiții de câmp .

2.4 Rezultate experimentale privind monitorizarea populației unor specii dăunătoare prin biotehnici neconvenționale

2.4.1 Aplicarea produsului ATRACAM în monitorizarea moliei miniere *Cameraria ohridella*, dăunător major al castanului ornamental

Utilizarea feromonilor în combaterea dăunătorilor ca alternativă nepoluantă la utilizarea insecticidelor chimice se înscrie în conceptul de agricultură durabilă

(8E,10Z)-8,10-tetradecadien-1-alul, feromonul sexual al moliei miniere *Cameraria ohridella* preparat în Laboratorul de Produși Naturali la **Institutul de Cercetări în Chimie „Raluca Ripan”**, a fost testat de către **Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară din Cluj-Napoca și Stațiunea de Cercetări Pomicole, Cluj-Napoca**

În anul 2005, în cadrul parcului dendrologic existent în incinta Universității de Științe Agricole și Medicină Veterinară, Cluj-Napoca s-au efectuat cercetările de testare a feromonului sintetizat la care s-au verificat doi parametri:

Atractivitatea feromonului, parametru care-l face utilizabil în acțiunile de monitorizare a dăunătorului, dar mai ales în activitatea de combatere a dăunătorului prin metoda capturării în masă a masculilor.

Specificitatea feromonului, adică selectivitatea produsului pentru evitarea captării și a altor specii de insecte, mai ales a acelor care fac parte din entomofauna utilă. Selectivitatea feromonului atractant sexual este un parametru extrem de important deoarece în multe ecosisteme entomofauna utilă (prădători și paraziți naturali) pot contribui la menținerea populației speciei dăunătoare sub nivelul pragului economic de dăunare.

În acest sens la data de 27 aprilie 2005, înainte de începerea zborului adulților generației hibernante s-au instalat 20 de capcane cu momeală feromonală. Săptămânal s-a procedat la citirea capturilor. Capsula cu momeală feromonală a fost schimbată la un interval de 6 săptămâni, această operațiune efectuându-se la data de: 8 iunie, 20 iulie și 31 august. Partea inferioară a capcanelor a fost schimbată ori de câte ori a fost nevoie (pentru fiecare capcană), pentru a menține funcționarea capcanei.

Rezultatele obținute în anul 2005, în ceea ce privește numărul capturilor realizate săptămânal cu ajutorul capcanelor cu **feromon sexual atractant specific** sunt redată în tabelul nr 2.4-3. [294-297]

Numărul de adulți (masculi) de *Cameraria ohridella* capturați cu ajutorul capcanelor cu atractant sexual specific (Cluj-Napoca, 2005)

Generația hibernantă (G-3)		Prima generație (G-1)		Generația a doua (G-2)	
Perioada	Nr. capturi	Perioada	Nr. capturi	Perioada	Nr. capturi
27.04 - 4.05	6057	06.07 – 13.07	931	31.08 – 07.09	4370
04.05 – 11.05	7392	13.07 – 20.07	5960	07.09 – 14.09	6210
11.05 – 18.05	9243	20.07 – 27.07	9732	14.09 – 21.09	389
18.05 - 25.05	12190	27.07 – 03.08	15930		
25.05 – 01.06	10369	03.08 – 10.08	14858		
01.06 – 08.06	8113	03.08 – 17.08	12042		
08.06 – 15.06	5880	17.08 – 24.08	9417		
15.06 – 22.06	3231	24.08 – 31.08	3820		
22.06 – 29.06	983				
29.06 – 06.07	420				
Total/ generație	63878		72690		10969
Numărul total de capturi 147537					

Pe întreaga perioadă de zbor a adulților speciei *Cameraria ohridella* Deschka-Dimic, cu ajutorul celor 20 de capcane cu momeli feromonale s-au capturat 147537 de masculi, reprezentând un număr mediu de 7376,85 adulți/capcană.

Testarea atractivității și selectivității nadelor feromonale **ATRACAM** în combaterea moliei miniere *Cameraria ohridella* în cadrul **Stațiunii de Cercetări Pomicole, Cluj-Napoca** s-a realizat în perioada 1 mai-20 septembrie 2005, într-o pepinieră de castan ornamental în vârstă de 10 ani. S-a urmărit **longevitatea** capacității de atracție în condiții de câmp și selectivitatea feromonului sexual sintetic.

Longevitatea capacității de atracție a momelilor feromonale în condițiile anului 2005 a fost **de aproximativ 6 săptămâni**, capcanele au înregistrat capturi semnificative și după 6 săptămâni de utilizare. Numărul adulților capturați scade în timp cu aproximativ 50-75 % în cazul momelilor mai vechi de 4-6 săptămâni comparativ cu o momeală proaspătă. Timpul optim de exploatare a unei momeli feromonale este de 4 săptămâni.



FIGURA 2.4-1. Capcană feromonală înainte și după capturarea speciei *Cameraria ohridella*

În condițiile anului 2005 specia *Cameraria ohridella* a avut 3 generații, primul adult a fost capturat pe data de 1 mai respectiv ultimul pe data de 16 septembrie 2005. Curba de zbor întocmită pe baza capturilor este reprezentată grafic în figura 2.4-2

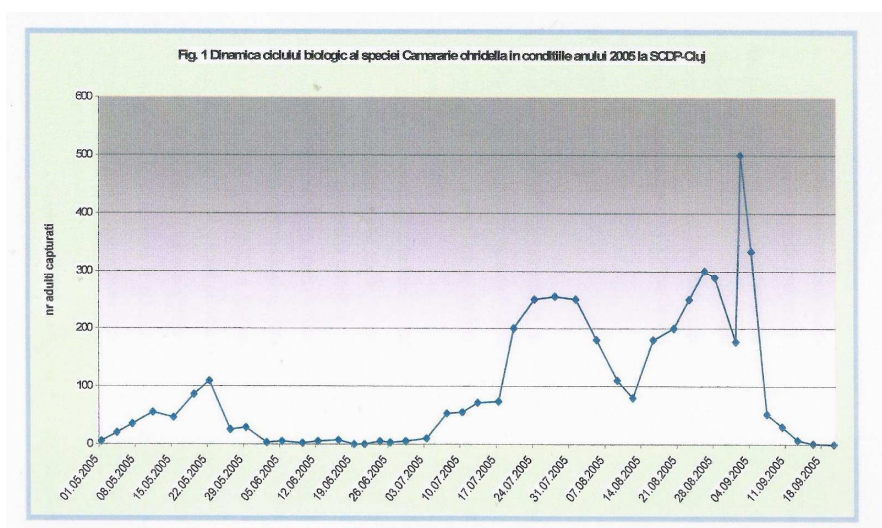


FIGURA 2.4-2 , Dinamica ciclului biologic al speciei *Cameraria ohridella*

Feromonul sexual sintetic al speciei *Cameraria ohridella*, elaborat de colectivul ICCRR corespunde tuturor standardelor internaționale impuse unui feromon sexual sintetic din punct de vedere al puterii, longevității și a selectivității atracției putând fi utilizat cu succes în acțiunile de monitorizare a bioecologiei speciei pentru prognoza și avertizarea măsurilor de limitare a efectivelor populaționale

2.4.2 Aplicarea produsului MESAJ CP în monitorizarea viermelui merelor *Cydia pomonella* prin biotehnica „attract and kill”

Viermele merelor, o molie mică *Cydia pomonella* a cărei larvă este distructivă pentru măr. De origine europeană, poate fi găsită acum oriunde sunt cultivați meri. Molia adultă este gri cu pete maro și are o anvergură a aripilor de aproape de 1,8cm. Larva care măsoară 3/4 – in, este de culoare roz cu capul maro. Există mai multe generații pe an, primele ouă sunt

depușe pe frunze, iar următoarele direct pe fructul în dezvoltare. Larvele se hrănesc în interiorul fructului și se împușează pe scoarța copacului. Viermele merelor atacă de asemenea părul, nucul și gutuiul.

Nivelul populațional al acestei specii depășește frecvent pragul economic de dăunare (PED), cauzând importante pierderi de recoltă în plantațiile pomicole.

Pentru diminuarea populației acestui dăunător, se impune stabilirea unei ample strategii de combatere, strategii în care se dorește includerea unor metode alternative în vederea diminuării reziduurilor de pesticide din fructele destinate consumului.

Identificarea **(8E,10E)-8,10-dodecadien-1-olului** ca feromon sexual al speciei *Cydia pomonella* a constituit un pas important în monitorizarea acestui dăunător. Utilizarea atracticidelor face parte din metodele biologice de protecție. Combaterea se realizează prin mijloace ecologice de protecție, impactul negativ asupra mediului fiind anulat.

Produsul **MESAJ CP, preparat** în Laboratorul de Producși Naturali la **Institutul de Cercetări în Chimie Raluca Ripan** și aplicarea biotehnicii **“attract and kill”** în monitorizarea viermelui merelor s-a realizat în parteneriat cu disciplina de Entomologie de la **USAMV Cluj-Napoca** și laboratoarele de protecția plantelor din cadrul unor unități de cercetare (**Stațiunea de Cercetări Pomicole Cluj, Institutul de Cercetare-Dezvoltare pentru Pomicultură Pitești-Mărăcineni și Institutul de Cercetare-Dezvoltare pentru Protecția Plantelor București**) în cadrul unui proiect de cercetare finanțat prin Programul Cercetarea de excelență-Proiecte de Cercetare Complexe, CEEX M1-BIOTECH, Contract 25, în perioada 2005-2008. [312, 313]

Obiectivul cercetărilor a fost evaluarea rezultatelor în combaterea viermelui merelor, *Cydia pomonella*, în condiții de câmp prin aplicarea produsului **MESAJ CP** după metoda **“attract and kill”**.

Pentru produsul **MESAJ CP**, 0,5 g substanța activă, **(8E,10E)-8,10-dodecadien-1-olul**, a fost dispersată în 200 g gelifiant hidrofob la care s-a adăugat un piretroid. Produsul a fost plasat în pompă dozatoare. Produsul se aplică sub formă de picături pe trunchiul sau pe crăcile pomului la o înălțime de circa 1,5 m.

Rezultate experimentale

În cadrul câmpului experimental, organizat în plantațiile pomicole ale instituțiilor partenere, pentru realizarea obiectivului propus, s-au amplasat 3 variante experimentale.

- V1- varianta „attract and kill”,

Produsul experimental **MESAJ CP** (140 ml) aplicat în partea estică a parcelei pe o suprafață de 0.4 ha. Produsul a fost aplicat în trei reprize: odată în apropierea declanșării zborului

adulților de la generația hibernată și apoi de două ori, la zborul adulților din generația de vară-toamnă, zborul acestei generații fiind mai prelungit.

- V2-varianta „martor tratat chimic”

În această variantă, pe o suprafață de 1,2 ha, s-au aplicat 4 tratamente (două tratamente/generație). Tratamentele chimice s-au aplicat la avertizare, în conformitate cu metodologia omologată. Pentru combatere s-a folosit produsul Reldan 40 EC 0,1%.

- V3- Varianta „martor netratat”.

Această variantă a fost amplasată în partea vestică a câmpului experimental, pe o suprafață de 0,30 ha. În această variantă nu s-a aplicat nicio metodă de combatere a speciei *Cydia pomonella*

Evaluarea rezultatelor experimentale, s-a realizat prin două modalități:

- *Monitorizarea activității de zbor a adulților, cu ajutorul feromonului atractant sexual specific ATRAPOM, amplasat în capcane Tetratrap. În fiecare variantă experimentală s-au amplasat câte 3 capcane, la care s-au făcut citirile de trei ori pe săptămână.*
- *Analiza frecvenței fructelor atacate în fiecare variantă, toamna, la recoltare. S-au verificat câte 1000 fructe /variantă.*

Eficacitatea biologică a produsului **MESAJ CP** în biotehnica „**attract and kill**” a fost apreciată prin *frecvența atacului* dăunătorului *Cydia pomonella* pe fructe și a fost comparată cu martorul netratat, respectiv cu martorul tratat convențional prin chimioterapie.

Eficacitatea biologică a produsului Mesaj CP în combaterea viermelui merelor *Cydia pomonella* cu ajutorul atracticidului experimental, exprimată în **frecvența fructelor atacate**, este prezentată în tabelul 2.4.1 și figura 2.4.1

Tabelul 2.4.1

Locul experimentărilor	Nr. variantă	Varianta	%fructe atacate	Eficacitate %	
Stațiunea de Cercetări Pomicole Cluj-Napoca	1	Mesaj CP	21,7	65,3	
	2	Standard	4,7	97,65	
	3	Martor netratat	83	0	
Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară, Cluj-Napoca	1	Mesaj CP	14	79,71	
	2	Standard	3	95,65	
	3	Martor netratat	69	0	
Institutul de Cercetare-Dezvoltare pentru Protecția Plantelor București	1	Mesaj CP	4,1	89,05	
	2	Standard	3,5	84,45	
	3	Martor netratat	33,1	0	
Institutul de Cercetare-Dezvoltare pentru Pomicultură Pitești	Fructe căzute	1	Mesaj CP	30,1	73,6
		2	Standard	18,9	96,3

Mărăcini		3	Martor netratat	78,3	0
	Fructe din pom	1	Mesaj CP	9,7	81,4
		2	Standard	4	92,3
		3	Martor netratat	52	0
	Fructe căzute + fructe din pom	1	Mesaj CP	27,2	72,6
		2	Standard	10,3	95,5
		3	Martor netratat	73,6	0

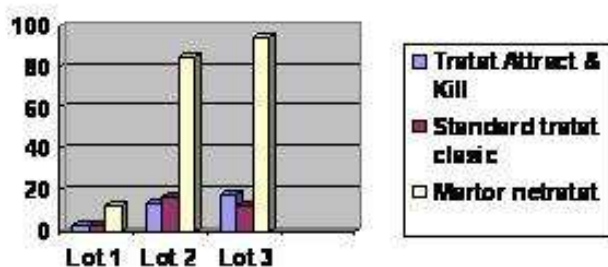


Figura 2.4.1 Eficacitatea tratamentului Attract & Kill (Mesaj CP)

Rezultatele sunt prezentate procentual, fie ca frecvență a atacului (F%) fie ca eficacitate (E%)

Eficacitatea s-a calculat folosind formula Abbot:

$$E \% = (1 - d/D) \times 100, \text{ în care,}$$

E% = eficacitatea, d = numărul de fructe viermănoase în varianta tratată,

Valorile mari ale gradului de atac la martorul netratat, respectiv mărimea populațiilor din cele 3 livezi, a influențat eficacitatea tratamentelor, ca și respectarea momentelor optime de tratament standard

Pe baza rezultatelor obținute privind eficacitatea produsului **MESAJ CP** în combaterea viermei merelor, cât și calitățile acestuia cu referire specială la protecția mediului, a faunei utile din ecosystem și a fructelor, se consideră că produsul poate fi utilizat în producție pentru combaterea viermei merelor *Cydia pomonella*

“**Attract & Kill**” este o metodă cu eficacitate bună, potrivită pentru folosirea în sistemele de combatere integrată din livezi de măr; specificitatea acțiunii feromonului care acționează doar asupra dăunătorului țintă (viermele merelor), permite dezvoltarea populațiilor de entomofagi, fiind astfel o metodă care protejează atât omul cât și mediul.

2.4.3 Aplicarea produsului PRELUDIU LB în monitorizarea speciei *Lobesia botrana*, molia verde a strugurilor, prin biotehnica „attract and kill”

Molia verde a strugurilor *Lobesia botrana* este un dăunător major în culturile de viță de vie din Europa, Asia și Africa, molia zburând sute de metri și caută un loc uscat. În țara noastră preferă climatul călduros și uscat din Dobrogea, Bărăgan, sudul Olteniei, Banat și sudul Moldovei. În anii de invazie, molia poate produce pagube de 30-50% la toate cele trei generații, începând cu înfloritul viței de vie și până la recoltarea strugurilor. [314, 315, 46]

În prezent, controlul speciei **Lobesia botrana** se bazează în principal pe tratamente convenționale, dar poate fi controlată cu succes utilizând metode feromonale (captare în masă, dezorientare), mai ales pentru prognoză și avertizare [45, 316]

Acest capitol prezintă rezultatele studiilor efectuate în perioada 2006-2007 în 3 centre viticole reprezentative ale României (**Institutul de Cercetare –Dezvoltare pentru Viticultură și Vinificație Valea Călugărească, Stațiunea de Cercetare Dezvoltare pentru Viticultură Murfatlar, Stațiunea de Cercetare Dezvoltare pentru Viticultură și Vinificație Iași** privind testarea eficacității biologice a produsului **PRELUDIU LB** în biotehnica „attract and kill”, ca alternativă ecologică de monitorizare a speciei *Lobesia botrana*

Produsul **PRELUDIU LB** preparat în laboratorul de Producși Naturali la Institutul de Cercetări în Chimie Raluca Ripan, Cluj-Napoca, conține 0,5 g de **acetat de (7E,9Z)-7,9-dodecadien-1-il** (substanță activă), feromon sexual al moliei strugurilor, *Lobesia botrana*, dispersate în 200 g gel hidrofob și un piretroid de sinteză [317-319]

Produsul este plasat într-o pompă dozatoare și se aplică manual (400g/ha) prin pulverizare pe butucul de viță de vie, 1-2 aplicații pe sezon, depinzând de nivelul de infestare.

Deoarece experimentele desfășurate în mai multe regiuni creează posibilitatea de a ține cont de diferențele privind numărul de generații și de observațiile din comportamentul insectelor, s-au ales regiuni unde *Lobesia botrana* produce pagube însemnate: Valea Călugărească, Murfatlar și Iași.

Valea Călugăreacă face parte din zona a II-a de dezvoltare a moliei strugurilor, condițiile climatice sunt favorabile dezvoltării a 2 - 3 generații pe an, dar generația a III-a nu ajunge în toți anii la maturitate, iar podgoria Iași face parte din zona a III-a de dezvoltare

Dispozitivul experimental a fost alcătuit din 3 loturi, cu o suprafață de 0,5 ha pentru fiecare locație. Prezența unui martor netratat a fost indispensabilă. De asemenea, s-a impus un martor standard pentru comparare amplasat suficient de departe de parcela experimentală. Parcela de comparație a fost tratată cu insecticide clasice.

În varianta experimentală, Produsul **PRELUDIU LB** a fost aplicat la începutul zborului fiecărei generații, repartizat uniform (pe cât posibil) pe coardele anuale de la nivelul primei sârme, în zona strugurilor pe o porțiune de 3-4 cm la Valea Călugărească și 10 cm la Murfatlar. Distanța între butucii tratați a fost de 8m² la Valea Călugărească și 64 m² la Murfatlar.

Cantitatea de produs aplicată la hectar a fost de 200 gel/generație. Pe suprafața de 5000 m² s-au tratat aproximativ 600 butuci la Valea Călugărească și 120 la Murfatlar. În fiecare lot a fost amplasat un punct de control alcătuit din 3 capcane Atrabot amplasate în triunghi la 50 m una față de alta pentru monitorizarea activității de zbor a dăunătorului în cele 3 variante. Figura 2.4-14

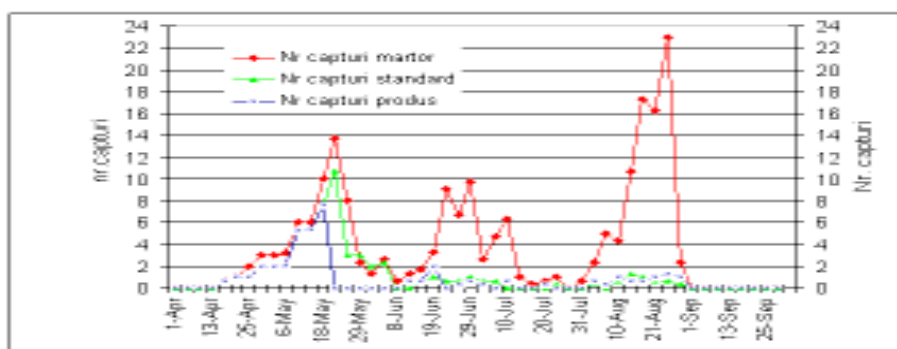


Figura 2.4-14 Dinamica ciclului biologic al speciei *Lobesia botrana*

Observațiile preliminare s-au făcut în scopul stabilirii intensității atacului înaintea aplicării tratamentelor, prin numărarea glomerulelor formate pe tinerele inflorescențe. Din fiecare lot s-au numărat 400 inflorescențe, de pe aproximativ 40 butuci.

Observațiile din timpul verificării au constat în determinarea frecvenței și a intensității atacului asupra inflorescențelor, prin numărarea glomerulelor formate pentru G1, numărarea boabelor perforate pentru G2 și numărarea larvelor vii pentru G3.

Paguba s-a stabilit procentual prin calcularea gradului de atac și prin determinarea pierderii de recoltă folosind relația:

$$GD = (1 - b/s) * 100, \text{ în care}$$

s – producția butucilor tratați cu produs feromonal

b – producția butucilor recoltați din parcela martor și standard.

Rezultatele obținute în loturile experimentale privind gradul de atac (GA %) și eficacitatea (E%) produsului **PRELUDIU LB** în anul 2006, la Valea Călugărească și Murfatlar sunt prezentate în tabelul 2.4-14

TABEL 2.4-14

Locul experimentărilor	Produs	Inflorescențe atacate (G1)	Struguri atacați		Gradul de atac GA (%)	E %
			G2	G3		
Valea Călugărească	PRELUDIU LB	0,7	1,46	2,72	1,62	81,37
	Karate zeon	0,4	0,8	1,81	1,08	87,58
	Control	5,2	7,3	13,6	8,7	0
Murfatlar	PRELUDIU LB	2,5	5,2	3,1	3,6	73
	Karate zeon	1,0	1,3	0,5	0,93	93
	Control	9,6	15,8	14,8	13,4	0

Daunele înregistrate în loturile de la Valea Călugărească și Iași în anul 2007 sunt prezentate în tabelul 2.4-15

TABEL 2.4-15

Lotul experimentărilor	Produsul	Doza l, kg/ha	Struguri atacați	E %
			G3	
Valea Călugărească	PRELUDIU LB	0,500	1,67	61,2
	Vantex 1,8 % LC	0,80	0,34	92,1
	Martor netratat	-	4,3	
Iași	PRELUDIU LB	0,500	0,36	74,20
	Decis WG	0,03	0,17	87,8
	Martor netratat	-	1,4	

Din analiza datelor se constată că în lotul experimental (PRELUDIU LB) eficacitatea a avut valori cuprinse între 61,20 și 81,37% iar în lotul standard între 87,57 și 93%. Rezultatele de la SCDVV Iași nu sunt foarte reprezentative având în vedere nivelul scăzut al atacului la martorul netratat .

Pentru o mai bună edificare la Valea Călugărească s-a determinat **dauna** și prin determinarea pierderii relative a recoltei.

Pierderile de recoltă determinate de atacul moliei strugurilor, *Lobesia botrana* la Valea Călugărească sunt prezentate în tabelul 2.4-16

TABEL 2.4-16

Produsul	Producția de struguri kg / butuc	GD % față de martor	GD % față de standard
PRELUDIU LB	1,1	28	25
Standard	1,35	33	
Martor	0,9		

Față de martor produsul reduce dauna cu 28,0 %, iar față de produsul standard dauna este cu 25% mai mare. Produsul standard reduce dauna cu 33% față de martor.

Prin aplicarea produsului **PRELUDIU LB** s-a reușit o diminuare semnificativă a daunei. Din rezultatele obținute se poate aprecia că biotehnica „attract and kill” este eficientă în cazul în care populația este numeroasă depășind pragul economic de dăunare.

Produsul realizează o eficacitate bună în raport cu produsele standard, metoda impunându-se prin lipsa efectelor secundare în ceea ce privește poluarea ecosistemelor

4. CONCLUZII

- ❖ **Acetații de (Z)-8- și (E)-8-dodecen-1-il**, sunt componente feromonale a unor specii de *Lepidoptere*, de importanță economică pentru țara noastră fiind *Grapholita molesta*, molia orientală a fructelor, *Grapholita funebrana*, viermele prunelor și *Hedya nubiferana*, molia verde a mugurilor
- ❖ Prepararea acetaților de (Z)-8- și (E)-8-dodecen-1-il se realizează după schema de cuplare $C_3 + C_6 = C_9$, $C_9 + C_3 = C_{12}$, sintonii de plecare fiind alcoolul propargilic și 1, 6-hexan-diolul.
- ❖ **Noutatea metodei constă în formarea sării de mercur pe alchine terminale ω -funcționalizate, cu catenă de 9 atomi de carbon, reacția de transmetalare a acestuia, urmată de reacția de cuplare cu un derivat halogenat.**
- ❖ **Acetatul de E-5-decen-1-il (168)**, feromonul sexual al moliei vărgate a piersicului *Anarsia lineatella*, a fost sintetizat după schema de cuplare $C_4 + C_2 = C_6$, $C_6 + C_4 = C_{10}$
- ❖ Etapa cheie în prepararea acetatului de (E)-5-decen-1-il (168), este reacția de transmetalare a di(1-terț- butoxi-5-hexin) mercurului (193) cu Li metalic în diglimă. În continuare sarea de litiu a fost alchilată cu bromură de propil, obținându-se eterul terț butilic al 5-decin-1-olului (194) cu randament de 60%.
- ❖ Datorită împiedicării sterice a grupei terț-butoxi în formarea sării de litiu, în cazul derivaților mercurici ω -funcționalizați cu catenă de 6 atomi de carbon, randamentul reacției de transmetalare și cuplare este mai mic decât în cazul derivaților ω -funcționalizați cu catenă de 9 atomi de carbon (60% față de 85%)
- ❖ S-a realizat sinteza feromonului sexual al speciei *Cameraria ohridella*, dăunător major al castanului sălbatic (ornamental) după o metodă originală de sinteză bazată pe reacții de cross-coupling utilizând activitatea catalitică a Cu monovalent
- ❖ **(8E,10Z)-8,10-tetradecadien-1-alul**, feromonul sexual al speciei *Cameraria ohridella* a fost preparat după schema de cuplare $C_3 + C_3 + C_2 = C_8$; $C_8 + C_6 = C_{14}$, reacția de cuplare având loc între reactivul Grignard al 1-(trimetilsiloxi)-6-bromo-hexanului și acetatul de (2E,4Z)-2,4-octadien-1-il în prezența Li_2CuCl_4

- ❖ Feromonul sexual sintetic al speciei *Cameraria ohridella*, formulat în **produsul ATRACAM** corespunde tuturor standardelor internaționale impuse unui feromon sintetic din punct de vedere al puterii, longevității și selectivității atracției, putând fi utilizat cu succes în acțiunile de monitorizare a bioecologiei speciei, prognoza și avertizarea măsurilor de limitare a efectelor populaționale.
- ❖ O abordare mai recentă a combaterii directe prin utilizarea compușilor semiochimici este biotehnica “**attract and kill**”- “**atrage și ucide**” care presupune un substrat cu emisie controlată combinat cu feromonul sintetic și un insecticid. În comparație cu chimioterapia convențională atât atracticidele cât și dezorientarea feromonală sunt avantajoase din cauza absenței reziduurilor de pesticide pe fruct.
- ❖ Substanța activă a fost dispersată în gelifiant hidrofob la care s-a adăugat un piretroid. Produsul a fost plasat într-o pompă dozatoare și distribuit partenerilor în proiect în vederea testării eficacității. Denumirea produsului este **PRELUDIU LB** pentru molia strugurilor și **MESAJ CP** pentru viermele merelor.
- ❖ Puritatea (*8E,10E*)-8,10-dodecadien-1-olului, feromonul sexual al viermelui merelor *Cydia pomonella* a fost de 90%, iar puritatea izomerică a acetatului de (*7E,9Z*)-7,9-dodecadien-1-il, feromonul sexual al moliei strugurilor, *Lobesia botrana* a fost de 87%.
- ❖ Eficacitatea produsului **MESAJ CP**, în monitorizarea speciei *Cydia pomonella* a avut valori cuprinse între 78,8-90,6%. În mărtoșul netratat frecvența atacului pe fructe a fost de 94,4%
- ❖ Din rezultatele obținute la Valea Călugărească, Murfatlar și Iași , biotehnica “**attract and kill**” pentru specia *Lobesia botrana* este eficientă în cazul în care populația este numeroasă, depășind pragul economic de dăunare
- ❖ Activitatea științifică desfășurată în elaborarea tezei de doctorat a fost concretizată sub forma a 6 lucrări științifice, 2 brevete, o carte, 14 comunicări în țară și străinătate precum și participarea la 10 proiecte de cercetare-dezvoltare finanțate de MECS

5. BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. F.E Reigner, J.H Law, *Ann.Rev. Biochem*, **1971**, 40, 533
2. F.E Reigner, *Biology of Reproduction*, **1971**,4, 309-326
3. R.H Whittaker, P.P Feeney, *Science*, **1971**, 171, 757
4. D.A Nordlung, R.L.Jones, W.J. Lewis, *Semiochemicals. Their rol in pest control*, Wilei, New York, **1981**
5. W. L. Brown, T. Eisner, R.H. Wittaker, *Bioscience*, **1970**, 20, 21-22
6. P. Karlson, M Luscher, *Nature*, **1959**, 183,155
7. P. Karlson, A. Butenandt, *Ann. Rev. Entomol*, **1959**, 4, 39
- 15.R. T. Carde, A.K. Minks, *Insect pheromone research. New directions*. Chapman & Hall, New York, **1997**
24. L. Sreag, *European Journal of Entomology*, **2006**,103, 817-829
29. I. Ghizdavu, N. Tomescu, I.Oprean, *Feromonii insectelor "Pesticide din a treia generație"*, editura Dacia , **1983**, 9, 194-222
30. A. Butenandt, R. Beckmann, D. Stamm, E. Hecker, *Z. Naturforsch*, **1959**, 146, 283
32. A. Butenandt, E. Hecker, M. Hopp, W. Koch, *Ann*, **1962**, 658, 39
- 46.S. Drosu, *Utilizarea feromonilor în combaterea integrată a dăunătorilor din Romania*, testarea mijloacelor de protecție a plantelor, **1993**, 12, 27
47. H. Arn, M. Toth, E. Priesner, *List of de sex pheromones of Lepidoptera and related attractants*, OILB-SROP/IOCB-WPRS, France, **1986**, ISBN 92-9067-002-9, **1992**, ISBN, 92-9067-004-4
56. K.Mori, *Synthetic Chemistry of Insect Pheromones and Juvenile Hormones in Recent Developments in the Chemistry of Natural Carbon Compounds* , **1989**
80. K. Mori, T. Tashiro, *Current Organic Synthesis*, **2004**, 1, 11-19
82. I.Liblikas, *Synthese and Behaviour Activity of Conjugated Polyenic Pheromone Components, Doctoral Thesis*, Stockholm, Sweden, **2004**
115. I. Ghizdavu, I. Oprean, *Feromonii în combaterea insectelor dăunătoare*, **1987**, Ed. Ceres, București
121. R. Istrate, I. Roșca, *Studii privind dinamica micro-Lepidopterelor din livezile de măr, cu ajutorul capcanelor feromonale din zona București*, *Lucrări științifice, seria Agronomie*, Iași, **2007**, 50
170. M. Iacob, *Cercetări asupra unor molii dăunătoare (Grapholita molesta Busck și Anarsia lineatella Zell) în plantațiile de piersic*, **1974**, Teză de doctorat, Universitatea București

174. I.Oltean, I.Ghizdavu, M. Porca, **1999** *Tehnici noi de aplicare a tratamentelor chimice pentru combaterea molilor miniere în plantațiile pomicole*, SIMPOZION OMAGIAL 21-23 octombrie, 1999, Cluj-Napoca, Editura OSAMA, ISBN 973-99408-0-3, pag. 339-344.
175. I.Oltean, I.Ghizdavu, M. Porca, *Rev. Protecția Plantelor*, **2000**, X-37, ISSN-1453-2271, 59-64
193. F.C Liu, Y-W. Li, J.Lin, H-Y Zhu, Q. Li, Q-S. Zong, *Chemical Journal of Chinese Universities*, **2003**, 24/6, 1040-1042
194. G.Z. Huang, J.M.Li, J.L. Lu, H.A. Aisa, *Chemistry of Natural Compounds*, **2006**, 42/6, 592-594
195. G. M. Lampman, J. C. Aumiller, *Org. Synth. Coll.* **1988**, 6, 17
196. G. Yu. Ishmuratov, N.M. Ishmuratova, V.N. Odinkov, G.A. Tolstikov, *Chemistry of Natural Compounds*, **1997**, 33/1, 34-41
197. E.A. Petrushkina, V.N. Kalinin, *Russian Journal of General Chemistry*, **2008**, 78/10, 1897-1899
198. L. Gânscă, A. Andreica, **I. Ciotlăuș**, S. Maxim, I. Oprean, *Rev. Roum. Chim.*, ISSN 0035-3930, in press ,
199. A.Gocan, A. Botar, A. Barabaș, I.Oprean, N. Șerban, F.Hodoșan, *Revue Roumaine de Chimie*, **1984**, 29/5, 423-428
200. C.A. Brown, V.K. Ahyia, *J. Org.Chem*, **1973**,38/12, 2226-2230
201. E. Barabaș, A. Botar, A. Gocan, N. Popovici, F. Hodoșan, *Tetrahedron*, **1978**, 2191
202. I. Silberg, *Spectrometria RMN a compușilor organici*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, **1978**
203. R.Rossi, A.Carpita, *Synthesis*,**1977**, 561
216. L.I Zakharkin, E.A. Petruskina , *Russian Chemical Bulletin*, **1985**, 1/34,193-195, 7
217. V. N. Odinkov, G. G. Balezina, G. Yu. Ishmuratov, R. Sh. Vakhitov and G. A. Tolstikov, *Chemistry of Natural Compounds*, **1985**, 21/3, 369-371
218. R. L. Pederson, R. Grubbs, "US Patent 6215019, *Synthesis of-5-decenyl acetate and other pheromone components*", april 10, **2001**
219. R.H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 4413-4450
220. Okram Mukherjee Singh, *Journal of Science & Industrial Research*, **2006**, 65, 957-965
221. R. Scheffold, S. Abrecht, R. Orlinschi, H.R. Ruf, P. Stamouli, O. Tinembart, L. Walder, C. Weymuth, *Pure& Appl. Chem*, **1987**, 59/3, 363-372
222. R. Scheffold, G. Rytz, L. Walder, *Modern Synthetic Methods*, **1983**, 3, 335-440

223. S. Miyano, H. Hokari, Y. Umeda, H. Hashimoto, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **1980**, *53*, 770-774
224. G. Deschka, N. Dimic, *Acta Entomol Jugoslavica*, **1986**, *22* , 11-23
245. T. Perju I. Oltean, Delia Grigoruță, Molia minieră - *Cameraria ohridella* Deschka-Dimic – dăunătoare castanului ornamental, *Simpoz Șt. Intern.*, “70 ani ai Univ. Agr. de Stat din Moldova”, Chișinău, **2003**, 233-234.
249. A. Svatos, B. Kalinova, M. Hoskovek, J. Kindl, I. Hrdy, *Plant Protect. Sci*, **1999**, *35*,10-13
254. M. Hoskovec, D. Saman. A. Svatos, *Collect. Czech. Chem. Commun*, **2000**, 65511-523
255. M. Hoskovec; A. Svatos, <http://www.nochlb.cas.cz/~natur/cameraria/index/htm>
256. F. Tellier, R. Sauvetre, J.F. Normant, *J. Organomet.Chem*, **1989**, 364,17
257. G. Szocs, Zs. Karpati, Z. Nagy, K.saly, A. Sebestien, K. Emestothy, I. Ujvary, *Plant Protection Institute, Hungarian Academy of Science, Budapest*, Pf 102 H-1525, Hungary, email: **h7192szo@ella.hu**
258. W. Francke, S. Francke, J. Bergmann, T. Tolash, *Z. Naturforsch*, **2002**, *57c*, 739-752
259. R.M Figueiredo, R. Berner, J. Julis, T. Liu, D. Turp, M. Christmann, *J.Org.Chem*, **2007**, *72*, 640-642
260. J. Grodner, *Tetrahedron*, **2009**, *65*, 1648-1654
261. L. Gânscă, S. Maxim, **I. Ciotlăuș**, I Oprean, Synthesis of (8E,10Z)-8,10-Tetradecadiene-1-al the Sex Pheromone of Horse Chestnut Leaf Mines *Cameraria ohridella* Descha-Dimic Species, *Asia-Pacific Association of Chemical Ecologists, APACE 2007*, TSUKUBA, JAPONIA ,10-14 Septembrie, **2007**
262. **I. Ciotlăuș**, S. Maxim, L. Gânscă, A. Andreica, I. Oprean, Synthesis of the sex pheromone of leafminer species *Cameraria ohridella* (Lepidoptera,Graciilaridae), the main dangerous of horse chestnut trees,*11th Belgian Organic Synthesis Symposium*, Ghent, Belgium, 13-18 iulie, **2008**
- 263.L. Gânscă, S. Maxim, **I. Ciotlăuș**, I Oprean, BI. Nr. 1222777/**2010**, Procedeu de preparare a (8E,10Z)-8,10-tetradecadien-1-al, feromon sexual al moliei miniere a frunzelor de castan *Cameraria ohridella*
264. L. Gânscă, S. Maxim, **I. Ciotlăuș**, A. Andreica, I. Oprean, *Rev. Roum. Chim.*, ISSN 0035-3930, in press ,
- 266.L.Gânscă, A. Gocan, I.Oprean, *Rev. Roum.Chim.* **1994**, *39/7*, 821
- 267.L.Gânscă, *Contributions to the synthesis of some pheromones of COLEOPTERA and micro-Lepidoptera*, teza de doctorat,**1998**
- 272.I. Oprean, *Spectrometria de masă a compușilor organici*, Ed. Dacia, **1974**,

- 273.A.T. Balaban, M. Banciu, I.Pogany, *Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică*, Ed. Științifică și Enciclopedică, **1983**
- 274.M. Avram, Gh. D. Mateescu, *Specroscopia în Infraroșu, Aplicații în Chimia Organică*, Ed. Tehnică, București, **1966**, 253
- 280.I. **Ciotlăuș**, S. Maxim, L. Gânscă, A. Andreica, I Oprean, Sinteze de feromoni dienici prin cuplare în cruce Grignard-Schlosser, *A XXIX-a Conferință Națională de Chimie Calimănești-Căciulata*, Râmnicu-Vâlcea, 4-6 octombrie, **2006**
281. M. Schlosser, G. Fouquet, *Angew. Chem*, **1974**, 86
282. C. Fouquet, Schlosser, M. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 83.
289. T.Perju, I.Oltean, I.Oprean, M. Ecobici, *Journal of Central European Agriculture*, **2004**, 5/4, 331-336
294. I. Oltean, I. Ghizdavu, T. Perju, H. Bunescu, I.Bodis, M.Porca, A.Dinuță, I.Oprean, L.Gânscă, S.Maxim, I. **Ciotlăuș**, The horse chestnut leaf-mines, *Cameraria ohridella* Deschka-Dimic) species monitoring with the aid of sexual attractants, The 4th International Symposium "Prospects for the 3th. Millennium Agriculture, Cluj-Napoca, October 6-7/2005, *Buletin USAMV-CN, A*, **2004**, 60,90-95
295. L.Gânscă, I. Oltean, "*Biopesticid feromonal utilizat în combaterea ecologică a moliei miniere Cameraria ohridella, dăunător major al castanului sălbatic (ornamental)*" *Salonul Cercetării 2005*, cu prezentarea Proiectului BIOTECH 04-01-PA-4556, București 4-8 octombrie **2005**.
296. I. Oltean, I. Ghizdavu, T. Perju, H. Bunescu, I.Bodis, M.Porca, A.Dinuță, I.Oprean, L.Gânscă, S.Maxim, I. **Ciotlăuș**, *Rev. Protecția Plantelor*, **2005**, XV/59-60,74-81
297. I. Oltean, I. Ghizdavu, T. Perju, H. Bunescu, I.Bodis, L.Gânscă I.Oprean, I. **Ciotlăuș**, S. Maxim, *Molia minieră a castanului Cameraria ohridella Deschka-Dimic*, Ed. Academic Pres, **2006**
312. L. Gânscă, I. Ghizdavu, S. Cazacu, S-D Moldovan, T. Georgeta, S.Drosu, A.P Somsai, *Biotehnici neconvenționale de combatere a unor dăunători majori din viticultură și pomicultură*, Simpozion "Realizări în cercetarea științifică din biotehnologie obținute prin Programul CEEX – Modulul 1, BIOTECH", 28 mai **2007**, Iași
313. I. Iștoan, L.Gânscă, S. Maxim, I. **Ciotlăuș**, A. Andreica, I. Oprean, *The sex pheromone of Cydia pomonella (Lepidoptera, Tortricidae) used in an "Attract and Kill" biotechnique*, 11th Belgian Organic Synthesis Symposium, 13-18 iulie, **2008**, Ghent, Belgia, P157
317. S.Drosu, G.Teodorescu, M. Ciobanu, M. Sumedrea, S. Cazacu, C. Chireceanu, I. Oprean, *Studies on Attract & Kill Method to Control the Lepidopteran Pests in Romania Apple*

- Ochards and Vineyards*, The XXXVII-th Annual Meeting of ESNA (European Society for New Methods in Agricultural Research), sept. **2007**, Dubna, Rusia
- 318.L. Gânscă, I. Ghizdavu , S-D. Moldovan, G Teodorescu, S. Drosu, A.P. Somsai , Biotehnici neconvenționale de combatere a unor dăunători majori din viticultură și pomicultură , Simpozion “*Realizări în cercetarea științifică din biotehnologie obținute prin Programul CEEX – Modulul 1 , BIOTECH*”, 28 mai **2007**, Iași
- 319.S. Cazacu, S. Drosu, L. Dumitrașcu, L. Gânscă, I. Oprean, *Romanian Journal For Plant Protection*, **2009**, II, 2
- 320.L.Gânscă, S. Maxim, **Irina Ciotlăuș**, A. Andreica, Ioan Oprean, Sinteza feromonului sexual al speciei *Lobesia botrana*, molia verde a strugurelui, Simpozion “*Perspective în biotehnologia românească susținute prin rezultatele obținute în cadrul programului CEEX –Modulul 1 , BIOTECH, 2007*”, 24-26 oct. Cluj-Napoca
321. S. Maxim, L. Gânscă, **Irina Ciotlăuș**, A. Andreica, Ioan Oprean, *Synthesis of an isomeric mixture of the sex pheromone of the grape vine moth Lobesia botrana (Lepidoptera ,Tortricidae)*, 11th Belgian Organic Synthesis Symposium, 13-18 iulie, **2008**, Ghent, Belgia, P23