



ЭНАНТИОМЕРЫ *втор*-БУТИЛДОДЕЦЕН-2-ОАТА КАК ПОЛОВЫЕ АТТРАКТАНТЫ¹

© 2021 г. К. А. Ефетов*, #, Е. Е. Кучеренко*

*Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского, Россия, 295051 Симферополь, бульвар Ленина, 5/7

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.

После доработки 15.03.2021 г.

Принята к публикации 17.03.2021 г.

Интерес к изучению феромонных систем животных растет с каждым годом. Семейство Zygaenidae (Insecta, Lepidoptera), выступающее модельной группой наших исследований, включает более 1000 видов, но структура половых феромонов и аттрактантов выяснена только для небольшого числа видов у двух из пяти подсемейств. Анализ литературных данных о химическом составе и строении известных половых феромонов и половых аттрактантов Zygaenidae позволил выявить особенности молекулярной структуры, предположительно определяющие аттрактивные свойства. Целенаправленный синтез потенциальных половых аттрактантов с заданными структурными особенностями осуществлялся из додекановой кислоты и стереоизомеров хирального спирта бутанола-2. Тестирование аттрактивных свойств полученных соединений (*R*- и *S*-энантиомеров *втор*-бутилдодецен-2-оата, а также оптически неактивной рацемической смеси данных сложных эфиров) проводили в течение семи лет в 14 странах мира. Было показано, что *R*- и *S*-энантиомеры *втор*-бутилдодецен-2-оата – половые аттрактанты, привлекающие самцов 22 видов Zygaenidae, относящихся к шести родам: *Theresimima* Strand, 1917 (1 вид), *Illiberis* Walker, 1854 (1 вид), *Goasrea* Mollet, 2016 (1 вид), *Rhagades* Wallengren, 1863 (3 вида), *Adscita* Retzius, 1783 (9 видов) и *Jordanita* Verity, 1946 (7 видов). Кроме того, аттрактивные свойства *втор*-бутилдодецен-2-оата установлены для трех видов из других семейств Insecta: *Argyresthia semifusca* (Haworth, 1828) (Lepidoptera, Yponomeutidae), *Dolicharthria stigmatalis* (Herrich-Schäffer, 1848) (Lepidoptera, Crambidae) и *Tilloidea unifasciata* (Fabricius, 1787) (Coleoptera, Cleridae). Обонятельные рецепторы самцов, воспринимающие химические сигналы, могут дифференцировать оптические изомеры: одни виды привлекают преимущественно на *R*-энантиомер *втор*-бутилдодецен-2-оата, другие – на *S*-энантиомер, а для третьих биологически активной оказывается рацемическая смесь. Использование новых синтетических половых аттрактантов в эколого-фаунистических исследованиях дало возможность открыть два новых вида и один род Procridae (Zygaenidae), уточнить границы ареалов редких видов и изучить их биологию. Применение полученных соединений для обнаружения и мониторинга сезонной динамики численности видов-вредителей (*Theresimima ampellophaga* (Bayle-Barelle, 1808), *Rhagades* (*Rhagades*) *pruni* (Denis & Schiffermüller, 1775), *Illiberis* (*Primilliberis*) *pruni* Dyar, 1905) представляется перспективным для оптимизации борьбы с ними с учетом современных требований охраны окружающей среды. Кроме того, полученные данные о функционировании и строении аттрактантов Procridae в комплексе с традиционными морфологическими и цитогенетическими подходами могут быть использованы для анализа филогенетических связей и решения проблем биосистематики Zygaenidae.

Ключевые слова: половой аттрактант, *втор*-бутилдодецен-2-оат, бутанол-2, ненасыщенные жирные кислоты, сложный эфир, энантиомеры, Zygaenidae, Procridae

DOI: 10.31857/S0132342321050249

ВВЕДЕНИЕ

Со времени установления химической природы первого полового феромона и осуществления

его синтеза немецкими биохимиками во главе с А. Бутенандтом интерес к исследованию феромонных систем животных растет с каждым годом [1]. Открытие Бутенандта доказало, что обонятельные сигналы дискретны, имеют молекулярную основу, а значит, могут быть идентифицированы и искусственно воссозданы. Однако трудности, связанные с точным воспроизведением феромонного сигнала вследствие чрезвычайно высокой биологической активности и, как правило, многокомпонентности половых феромонов,

¹ Статья публикуется по материалам доклада, представленного на конференции “Липиды 2021” (Москва, 11–13 октября 2021 г.).

Сокращения: EFETOV-2 – рацемическая смесь *R*- и *S*-энантиомеров *втор*-бутилдодецен-2-оата; EFETOV-S-2 – (*R*)-*втор*-бутилдодецен-2-оат; EFETOV-S-S-2 – (*S*)-*втор*-бутилдодецен-2-оат.

Автор для связи: (тел.: +7 (978) 835-24-96; эл. почта: shysh1981@mail.ru).

существенно усложняют их изучение и получение в лабораторных условиях [2, 3]. В связи с этим перспективным выступает создание на основе доступного сырья синтетических аналогов половых феромонов – половых аттрактантов (веществ, привлекающих и/или возбуждающих особей одного из полов, но не присутствующих или пока не найденных в феромонных железах животного этого вида). При этом на первый план выходит прогнозирование молекулярной структуры аттрактантов на основе обобщения и систематизации имеющихся данных о химическом составе и строении природных половых феромонов. Рядом авторов была установлена достоверная связь между структурой аттрактивных веществ и систематическим положением некоторых групп Insecta, в частности Lepidoptera. Было показано, что существует определенная система в распространении привлекающих молекул внутри таксонов [4–6]. Выявленные закономерности необходимо рационально использовать при направленном синтезе аттрактантов, т.к. это позволит с большой долей вероятности не только предсказывать их молекулярную структуру, но и определять в дальнейшем тактику полевого скрининга.

Для нашего исследования было выбрано семейство Zygaenidae (Insecta, Lepidoptera), представители которого осуществляют поиск особей противоположного пола, используя как визуальные сигналы [7], так и половые феромоны [8]. В семействе Zygaenidae есть как редкие, охраняемые виды, так и вредители сельского (виноградарство, садоводство) и лесного хозяйства, в частности *Illiberis (Primilliberis) pruni* Dyar, 1905, *Hedina tenuis* (Butler, 1877), *Theresimima ampellophaga* (Bayle-Barelle, 1808), *Rhagades (Rhagades) pruni* (Denis & Schiffermüller, 1775). Часто встречающиеся виды рода *Zygaena* благодаря своей яркой, хорошо заметной окраске и дневному образу жизни могут быть выбраны в качестве удобных биоиндикаторов в экологических исследованиях для оценки благополучия окружающей среды. В настоящее время семейство Zygaenidae включает более 1000 видов и представлено пятью подсемействами: Inouelinae Efetov & Tarmann, 2017; Procrarinae Boisduval, 1828; Chalcosiinae Walker, 1865; Callizygaeninae Alberti, 1954 и Zygaeninae Latreille, 1809 [9–16]. Однако структура половых феромонов и аттрактантов выяснена только для небольшого числа видов у двух из пяти подсемейств (Zygaeninae и Procrarinae). Все известные аттрактивные молекулы у Zygaenidae принадлежат к классу сложных эфиров. Для Zygaeninae привлекающей способностью обладают эфиры уксусной кислоты и жирных алифатических ненасыщенных спиртов, а для Procrarinae – эфиры *втор*-бутило-

вого спирта и жирных ненасыщенных кислот [17–26].

Цель данного исследования – синтез новых половых аттрактантов Procrarinae (*R*- и *S*-энантиомеров *втор*-бутилдодецен-2-оата) и изучение их биологической активности путем полевых испытаний в условиях агробиоценозов и естественных биотопов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ литературных данных о составе и строении известных половых феромонов и половых аттрактантов Zygaenidae позволил выделить несколько особенностей химической структуры, присущих всем аттрактивным молекулам Procrarinae: 1) принадлежность к классу сложных эфиров, образованных бутанолом-2 и моноеновой жирной кислотой; 2) наличие двойной связи с *цис*-конфигурацией в кислотном радикале у седьмого или девятого атомов; 3) содержание четного количества атомов углерода (12 или 14) в кислотном радикале; 4) наличие одного хирального центра в спиртовом радикале [27, 28]. Таким образом, потенциальными половыми аттрактантами Procrarinae могут быть *R*- и *S*-энантиомеры *втор*-бутилдодецен-2-оата, отвечающие практически всем перечисленным требованиям, за исключением расположения двойной связи у второго атома углерода в ацильном радикале. Синтез данных эфиров был осуществлен из бутанола-2 и лауриновой кислоты (см. “Эксперим. часть”). Существенное преимущество предлагаемой схемы синтеза заключается в ее относительной простоте и малостадийности.

Аттрактивные свойства рацемической смеси *R*- и *S*-энантиомеров *втор*-бутилдодецен-2-оата. В 2013 и 2014 гг. тестирование рацемической смеси *R*- и *S*-энантиомеров *втор*-бутилдодецен-2-оата (запатентованное название EFETOV-2) проводили только в Крыму в различных биотопах, известных как местообитания видов Zygaenidae. В 2015–2019 гг. полевые эксперименты выполняли дополнительно в других странах мира. Полученные результаты подтвердили выдвигаемую нами гипотезу об аттрактивности *втор*-бутилдодецен-2-оата. Было установлено, что EFETOV-2 – половой аттрактант для самцов 20 видов Procrarinae. При этом в контрольных ловушках (содержащих резиновую пробку, не пропитанную аттрактантом) за все время наблюдений не было обнаружено ни одного представителя Zygaenidae. Относительно высокая аттрактивность EFETOV-2 показана для 13 видов Procrarinae: *Theresimima ampellophaga* (Bayle-Barelle, 1808) [29–33], *Adscita (Procriterna) subtristis* (Staudinger, 1887) [34], *Adscita (Adscita) alpina* (Alberti, 1937) [35], *Adscita (Adscita) italica* (Al-



Рис. 1. Ловушка с аттрактантом EFETOV-2 с 56 отловленными самцами *Jordanita (Tremewania) notata*. Крым, окр. г. Белогорск, гора Сары-Кая, 01.06.2014.

berti, 1937) [35], *Adscita (Adscita) statices* (Linnaeus, 1758) [30, 36], *Adscita (Adscita) geryon* (Hübner, 1813) [37], *Adscita (Tarmannita) mannii* (Lederer, 1853) [35], *Adscita (Tarmannita) bolivari* (Agenjo, 1937) [38], *Jordanita (Tremewania) notata* (Zeller, 1847) [37], *Jordanita (Tremewania) splendens* (Staudinger, 1887) [34], *Jordanita (Jordanita) graeca* (Jordan, 1907) [29, 37], *Jordanita (Praviela) anatolica* (Naufock, 1929) [39] и *Jordanita (Praviela) rietzschii* Keil, 2016 [40].

Самая высокая аттрактивность EFETOV-2 была отмечена для самцов *J. (T.) notata*. Среднее количество отловленных самцов одной ловушкой в неделю — 30.53 ± 9.60 . Максимальная наполненность ловушки за неделю составляла 56 особей, что соответствовало практически полной насыщенности липкого слоя (рис. 1) [37].

Самцы семи видов Procrarinae: *Rhagades (Wiegelia) amasina* (Herrich-Schäffer, 1851) [39], *Rhagades (Rhagades) pruni* ([Denis & Schiffermüller], 1775) [37], *Adscita (Adscita) obscura* (Zeller, 1847) [39], *Adscita (Adscita) dujardini* Efetov & Tarmann, 2014 [35], *Jordanita (Jordanita) globulariae* (Hübner, 1793) [29, 30, 37], *Jordanita (Solaniterna) subsolana* (Staudinger, 1862) [30] и *Goazrea lao* Mollet, 2016 — обнаруживались в ловушках при их контроле и/или подлетали к приманкам с EFETOV-2, но в количестве 1–2 особей. Объяснение этому явлению было найдено позже, когда для полевых экспериментов стали использовать приманки с

EFETOV-S-2 и EFETOV-S-S-2, содержащие не смесь R- и S-энантиомеров втор-бутилдодецен-2-оата, а каждый из них по отдельности.

В ходе экспериментов с EFETOV-2 мы наблюдали два разных типа поведенческих ответов привлекаемых особей. Самцы таких видов, как *Th. ampellophaga* и *J. (T.) notata*, не только подлетали к аттрактанту, но и накапливались в больших количествах на клеевых вкладышах ловушек с приманками. Представители других видов, например, *A. (A.) geryon* и *J. (J.) graeca*, хоть и подлетали на близкое расстояние к переносным приманкам, проявляя типичное брачное поведение, характерное для самцов Procrarinae, но в стационарных ловушках либо отсутствовали, либо обнаруживались в единичных экземплярах [37]. Объяснений может быть несколько. Во-первых, в воздушном пространстве внутри ловушки может создаваться слишком высокая концентрация аттрактанта, дезориентирующая самцов. Вероятно, именно поэтому в 2014 г. две “свежеприготовленные” приманки с аттрактантом EFETOV-2 привлекали только до четырех самцов *A. (A.) geryon*, которые в течение первых 15–20 мин эксперимента подлетали к резиновым пробкам на близкое расстояние 5–20 см. В то же время в 2016 и 2018 гг. мы наблюдали уже активное “роение” самцов *A. (A.) geryon* (до 60 особей) вокруг тех же двух приманок. Скорее всего, длительное хране-

ние могло вызвать существенное снижение концентрации аттрактанта за счет его испарения и, как следствие, повышение эффективности приманок с EFETOV-2 по привлечению самцов указанного вида. Во-вторых, хорошо известно, что половые феромоны самок многих видов многокомпонентны [1], что не исключено и для самок *A. (A.) geryon* и *J. (J.) graeca*. Тогда *R*- и *S*-энантиомеры *втор*-бутилдодецен-2-оата, входящие в состав аттрактанта EFETOV-2, могут быть структурно похожи на минорные соединения природной феромонной композиции этих видов. В любом случае, необходимо проведение дополнительных исследований по оценке биологической активности EFETOV-2 в отношении указанных видов с разными конструкциями ловушек, дозами аттрактанта и комбинациями его компонентов.

Для *A. (P.) subtristis*, *A. (A.) alpina*, *A. (A.) italica*, *A. (A.) statices*, *A. (A.) dujardini*, *A. (T.) bolivari*, *J. (T.) splendens*, *Rh. (W.) amasina* и *J. (S.) subsolana* половой аттрактант был обнаружен впервые. Кроме того, применение приманок с EFETOV-2 дало возможность открыть два новых для науки вида Procridinae: *Goazrea lao* Mollet, 2016 (обитает в Лаосе и Таиланде) [27, 28] и *Jordanita (Praviela) rietzschii* Keil, 2016 (обитает в Иране) [27, 28, 40]. Наконец, полевой скрининг аттрактанта EFETOV-2 в разных странах мира позволил расширить границы ареала некоторых видов. Так, *J. (J.) globulariae* была впервые обнаружена в Турции [30], *Th. ampellophaga* – в Албании [32] и на полуострове Халкидики (Греция) [31]. Ранее достоверных сведений о присутствии этих видов в указанных регионах не было. В Македонии *Th. ampellophaga* с помощью аттрактивных приманок была найдена в первый раз за последние 80 лет [33]. Эти факты указывают на высокую чувствительность и эффективность EFETOV-2 как полового аттрактанта, поскольку он позволяет обнаруживать популяции целевых видов даже с низкой плотностью.

Аттрактивность *R*- и *S*-энантиомеров *втор*-бутилдодецен-2-оата. С 2015 г., после подтверждения аттрактивности рацемической смеси *R*- и *S*-энантиомеров *втор*-бутилдодецен-2-оата для самцов ряда видов Procridinae, полевые испытания были продолжены с каждым изомером по отдельности: (*R*)-*втор*-бутилдодецен-2-оатом (аттрактант EFETOV-S-2) и (*S*)-*втор*-бутилдодецен-2-оатом (аттрактант EFETOV-S-S-2). Приманки сначала тестировали в Крыму. Только после получения положительных результатов сравнительный скрининг синтетических половых аттрактантов проводили в других странах мира.

В обобщенном виде итоги экспериментов, выполненных в Крыму (Россия), представлены в табл. 1. Самцы шести видов Procridinae активно реа-

гировали на тестируемые приманки. Причем были отмечены три различных варианта реакции самцов на аттрактанты EFETOV-S-2 и EFETOV-S-S-2: 1) *Th. ampellophaga*, *J. (T.) notata*, *J. (J.) globulariae* и *J. (S.) subsolana* успешно отлавливались ловушками с EFETOV-S-2 и полностью игнорировали таковые с EFETOV-S-S-2; 2) *Rh. (Rh.) pruni* активно реагировали на аттрактант EFETOV-S-S-2, а на липких слоях ловушек с EFETOV-S-2 обнаруживались лишь единичные особи; 3) *J. (J.) graeca* регистрировались в ловушках как с EFETOV-S-2, так и EFETOV-S-S-2, но в количестве не более 1–2 особей в одной ловушке.

Результаты полевого скрининга аттрактантов EFETOV-S-2 и EFETOV-S-S-2, полученные в Крыму, нашли дальнейшее подтверждение во время наших исследований в других странах мира. Так, в ловушки или к переносным приманкам с EFETOV-S-2 привлекались самцы *Th. ampellophaga* в Турции [30], *J. (J.) globulariae* – в Италии [35], а *J. (S.) subsolana* – в Австрии, Италии [35] и Турции [30, 39]. При этом к приманкам с EFETOV-S-S-2 самцы этих видов были индифферентны, что подтверждает итоги крымских экспериментов. Однако если в Крыму самая высокая аттрактивность EFETOV-S-2 была отмечена для *J. (T.) notata* (показатели отловов доходили до 31.42 ± 17.25 самцов на ловушку в неделю в 2015 г.), то в Италии самая высокая эффективность EFETOV-S-2 как полового аттрактанта была отмечена для самцов *J. (S.) subsolana* (в течение 30 мин к одной приманке могли подлетать более 100 возбужденных особей). Именно благодаря применению EFETOV-S-2 стало возможным открыть новые локалитеты этого вида в трех провинциях Италии [35].

В отличие от указанных видов, наиболее сильными аттрактивными свойствами для *Rh. (Rh.) pruni* обладает EFETOV-S-S-2 (средние значения отловов в Крыму достигали 15.47 ± 7.21 самцов на ловушку в неделю в 2017 г.). Этот факт был подтвержден экспериментами в Италии, где только с помощью данного аттрактанта стало возможным обнаружить популяции вида впервые с 1906 г. [35], и Испании, где вид также считается очень редким и не регистрировался более четверти века [38]. Кроме того, в Испании к половому аттрактанту EFETOV-S-S-2 был привлечен еще один очень редкий эндемичный вид *Rhagades (Wiegelia) predotae* (Naufock, 1930), ранее известный лишь по единичным экземплярам, хранящимся в музейных коллекциях [38]. Применение полового аттрактанта дало возможность обнаружить популяцию этого вида в провинции Куэнка на востоке Испании, а впоследствии описать биологию этого вида [41]. Наконец, в Турции, в Центральной Анатолии, самцы еще одного вида данного рода,

Таблица 1. Результаты тестирования половых аттрактантов EFETOV-S-2 и EFETOV-S-S-2 по привлечению самцов шести видов Procridinae (Zygaenidae) в Крыму в 2015–2017 гг.

Аттрактант	Количество самцов, привлеченных аттрактивными ловушками			
	2015	2016	2017	Всего
<i>Theresimima ampellophaga</i>				
EFETOV-S-2	41	4	95	140
EFETOV-S-S-2	–	0	0	0
<i>Rhagades (Rhagades) pruni</i>				
EFETOV-S-2	13	11	4	28
EFETOV-S-S-2	–	77	91	168
<i>Jordanita (Tremewania) notata</i>				
EFETOV-S-2	113	52	–	165
EFETOV-S-S-2	–	0	–	0
<i>Jordanita (Jordanita) graeca</i>				
EFETOV-S-2	2	7	1	10
EFETOV-S-S-2	–	1	0	1
<i>Jordanita (Jordanita) globulariae</i>				
EFETOV-S-2	25	63	–	88
EFETOV-S-S-2	–	0	–	0
<i>Jordanita (Solaniterna) subsolana</i>				
EFETOV-S-2	44	28	4	76
EFETOV-S-S-2	–	0	0	0

Примечание: знак “–” указывает на то, что испытания аттрактантов EFETOV-S-2 и/или EFETOV-S-S-2 в местообитаниях вида не проводились.

В контрольных ловушках не было обнаружено ни одного представителя Procridinae за весь период наблюдений.

а именно *Rh. (W.) amasina*, накапливались на липких слоях ловушек с приманками EFETOV-S-S-2, полностью игнорируя таковые с EFETOV-S-2 [39]. Следует отметить, что в Восточной Фракии (европейская часть Турции) дважды регистрировались одиночные самцы *Rh. (Rh.) pruni* в ловушках с EFETOV-S-2 [30]. Но этот факт не противоречит данным наших наблюдений в Крыму, особенно с учетом того, что аттрактант EFETOV-S-S-2 в указанной части Турции не тестировался.

Таким образом, результаты тестирования EFETOV-S-2 и EFETOV-S-S-2 в Крыму, Испании, Италии и Турции дали основание выдвинуть гипотезу, что *S*-энантиомер *втор*-бутилдодецен-2-оата – “родовой” половой аттрактант, привлекающий самцов различных видов рода *Rhagades* Wallengren, 1863. Поскольку половые аттрактанты часто напоминают строение половых феромонов, то с определенной долей вероятности можно говорить о консервативности структуры половых феромонов у видов рода *Rhagades*. Для подтверждения данной гипотезы необходимо проверить аттрактивные свойства EFETOV-S-S-2 в отношении двух иранских видов из этого же рода:

Rh. (Naufockia) brandti (Alberti, 1938) и *Rh. (Wiege- lia) tarmanni* Keil, 1999.

Скрининг EFETOV-S-2 и EFETOV-S-S-2 за пределами Крыма выявил их аттрактивные свойства в отношении еще нескольких видов Procridinae, не встречающихся в Крыму. В частности, высокая аттрактивность EFETOV-S-S-2 была показана для *Goazrea lao* Mollet, 2016. На севере Таиланда серия самцов этого вида была отловлена с помощью приманок с EFETOV-S-S-2. Причем уже после 10 мин экспозиции аттрактанта к резиновой пробке начинали подлетать первые возбужденные особи. Интересно, что долгое время этот относительно крупный летающий днем вид Procridinae оставался неизвестным науке, а обнаружен был благодаря экспериментам с синтезированными нами половыми аттрактантами.

EFETOV-S-2 оказался новым половым аттрактантом для *Illiberis (Primilliberis) pruni* Dyar, 1905: 23 самца было отловлено с 4 по 14 июня 2016 г. в Японии в городе Наруто ловушками с EFETOV-S-2. В то же время близкий вид из того же рода и подрода – *Illiberis (Primilliberis) rotundata* Jordan, 1907 – их игнорировал [42]. В Турции активно реагировали на половой аттрактант EFETOV-S-2

самцы *J. (P.) anatolica*. При этом ловушками с аттрактантом EFETOV-S-S-2 не было отловлено ни одной особи *J. (P.) anatolica* [39]. EFETOV-S-2 оказался активным и в отношении самцов *A. (A.) statices*, что показали полевые эксперименты в России (Московская область) [43], Италии [35], Турции [30] и Швеции [36]. Наиболее массовым оказалось привлечение более 250 самцов подвида *A. (A.) statices statices* в Швеции, в трех локалитетах провинций Сконе и Эстрикланд: 215 самцов в 2016 г. и 40 – в 2017 г. Наконец, в Италии самцы *A. (A.) alpina* подлетали тоже только к приманкам с EFETOV-S-2 [35].

Если для перечисленных выше видов более сильными аттрактивными свойствами обладал один из двух вариантов синтетических энантиомеров, то самцы таких видов Procridae, как *A. (A.) italica* [35], *A. (A.) obscura* [39], *A. (T.) mannii* [35] и *Jordanita (Jordanita) tenuicornis* (Zeller, 1847) [35], не проявляли предпочтения к одному из исследуемых аттрактантов и привлекались к приманкам с EFETOV-S-2 и EFETOV-S-S-2 в относительно равных количествах.

Таким образом, сравнительный полевой скрининг синтетических половых аттрактантов EFETOV-S-2 и EFETOV-S-S-2 показал, что обонятельные рецепторы самцов, воспринимающие химические сигналы, могут дифференцировать оптические изомеры. Такие виды, как *Rh. (W.) amasina*, *Rh. (W.) predotae*, *Rh. (Rh.) pruni*, *G. lao*, привлекаются преимущественно на EFETOV-S-S-2 (*S*-энантиомер *втор*-бутилдодецен-2-оата), в то время как *I. (P.) pruni*, *Th. ampelophaga*, *A. (A.) alpina*, *A. (A.) statices*, *J. (T.) notata*, *J. (J.) globulariae*, *J. (P.) anatolica*, *J. (S.) subsolana* – на EFETOV-S-2 (*R*-энантиомер).

Интересно отметить, что в литературе описано правило “one-step”, установленное эмпирическим путем для Noctuidae (Lepidoptera). Авторы на конкретных примерах показывают, что компоненты половых феромонов или половых аттрактантов самок разных видов этого семейства отличаются друг от друга только одним структурным изменением (“one-change” step), например, изменением положения двойной связи, длины углеродной цепи или типа функциональной группы [44]. Синтезированные нами энантиомеры *втор*-бутилдодецен-2-оата отличаются от компонентов известных природных половых феромонов/аттрактантов Procridae, в частности энантиомеров *втор*-бутилдодецен-7-оата [27, 28], также одним структурным изменением – позицией двойной связи не у седьмого, а у второго атома углерода. Значит, правило “one-change” step справедливо и для Zygaenidae. В определенной мере это позволяет прогнозировать структуру по-

ловых аттрактантов, определять тактику их полевого скрининга и повышать его результативность.

Привлечение нецелевых видов других семейств. Многокомпонентность половых феромонов большинства групп Insecta приводит к тому, что отдельные составляющие феромонных композиций повторяются у представителей разных таксономических групп [1]. В наших крымских экспериментах также было отмечено присутствие в липких ловушках не только самцов Procridae, но и представителей других семейств и даже отрядов Insecta.

Argyresthia semifusca (Haworth, 1828) (Lepidoptera, Yponomeutidae). В 2016 г. с 17 мая по 21 июня ловушкой с EFETOV-S-S-2 было отловлено 45 самцов данного вида (Крым, гора Чатыр-Даг, 31 ♂ – 30.05.2016, 7 ♂ – 10.06.2016, 7 ♂ – 21.06.2016). Среднее количество самцов в ловушке за сезон: 1.53 ± 0.93 самец на ловушку в день. В литературе имеются сведения о том, что половым аттрактантом для данного вида выступает сложный эфир – *цис*-додецен-7-илацетат [45]. Такой сложный эфир – половой аттрактант для самцов ряда видов Zygaeninae [27].

Dolicharthria stigmosalis (Herrich-Schäffer, 1848) (Lepidoptera, Crambidae). Всего 16 самцов было отловлено ловушками с EFETOV-S-2: 11 ♂ – Крым, гора Чатыр-Даг, 28.06.2015; 5 ♂ – Крым, окр. г. Алушта, с. Лучистое, 10.06.2016. Для данного вида половой аттрактант обнаружен впервые.

Tilloidea unifasciata (Fabricius, 1787) (Coleoptera, Cleridae). Энантиомеры *втор*-бутилдодецен-2-оата по отдельности и в смеси привлекают самцов этого вида. В 2013–2017 гг. в Крыму в ловушках с разными аттрактантами был зарегистрирован 51 самец: EFETOV-2 (30 ♂), EFETOV-S-2 (15 ♂), EFETOV-S-S-2 (6 ♂). Различия между привлечением *T. unifasciata* на половые аттрактанты разного типа статистически недостоверны ($p > 0.05$). При этом за весь период наблюдений ни в одной из контрольных ловушек (23 штуки) не было обнаружено ни одной особи *T. unifasciata*, что исключает вероятность случайного прилета самцов на приманки. Ранее было показано, что аттрактивными свойствами по отношению к самцам *T. unifasciata* обладает также *втор*-бутилдодеканат [46], отличающийся от синтезированного нами *втор*-бутилдодецен-2-оата лишь предельностью ацильного радикала. Следовательно, наличие двойной связи в структуре молекулы аттрактанта – не определяющее для данного вида, как и (*R*, *S*)-изомерия спиртового радикала.

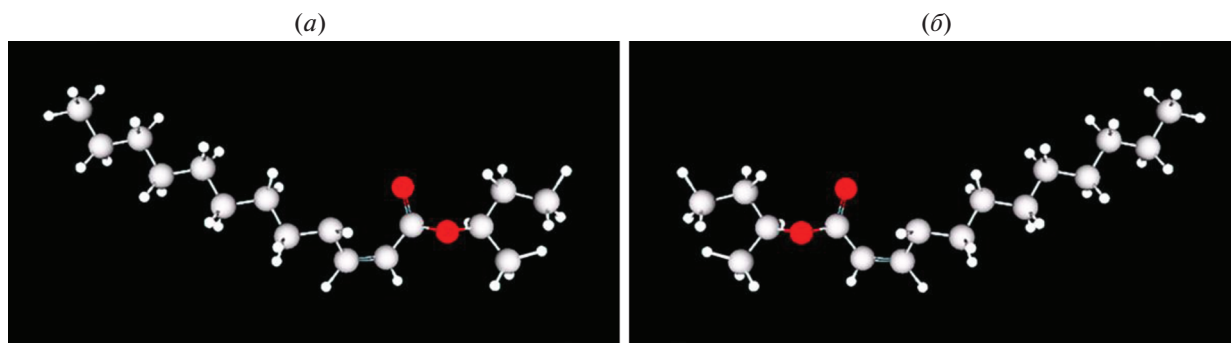


Рис. 2. (а) – (*R*)-*втор*-бутилдодецен-2-оат (аттрактант EFETOV-S-2); (б) – (*S*)-*втор*-бутилдодецен-2-оат (аттрактант EFETOV-S-S-2). Модель молекул построена с помощью компьютерной программы VChemLab8 (МарГТУ, Россия). Красным цветом выделены атомы кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целенаправленный синтез сложных эфиров с заданными структурными особенностями осуществляли в три этапа: 1) бромирование додекановой (лауриновой) кислоты (х.ч., Укроргсинтез, Украина) с получением 2-бромдодекановой кислоты; 2) образование сложного эфира *втор*-бутил-2-бромдодеcanoата при взаимодействии 2-бромдодекановой кислоты с бутанолом-2 (99.5%; Sigma-Aldrich, Германия) в условиях кислотного катализа; 3) образование двойной связи во втором положении в кислотном радикале сложного эфира *втор*-бутил-2-бромдодеcanoата в присутствии хинолина с целью получения *втор*-бутилдодецен-2-оата [29]. Полученный продукт представлял собой рацемическую смесь, состоящую из эквимольных количеств *R*- и *S*-энантиомеров *втор*-бутилдодецен-2-оата. Данный эфир маркировали запатентованным названием EFETOV-2 [47].

Энантиомерно чистые (*R*)-*втор*-бутилдодецен-2-оат и (*S*)-*втор*-бутилдодецен-2-оат синтезировали по указанной выше методике, но отличие заключалось в том, что на втором этапе в реакции этерификации использовали или (*R*)-(-)-бутанол-2 (99%, Sigma-Aldrich, США), или (*S*)-(+)-бутанол-2 (99%, Sigma-Aldrich, США). Соответственно, получили два энантиомерно чистых сложных эфира, которые маркировали EFETOV-S-2 – (*R*)-*втор*-бутилдодецен-2-оат и EFETOV-S-S-2 – (*S*)-*втор*-бутилдодецен-2-оат (рис. 2).

Для оценки аттрактивных свойств синтезированных сложных эфиров проводили сравнительный скрининг в полевых условиях в 2013–2019 гг. в 14 странах: Австрии, Албании, Греции, Иране, Испании, Италии, Лаосе, Македонии, России, Таиланде, Таджикистане, Турции, Швеции и Японии.

Половые аттрактанты EFETOV-2, EFETOV-S-2 и EFETOV-S-S-2 наносили на резиновые диспенсеры в объемах 50, 100 или 200 мкл. После полной

адсорбции аттрактантов (в течение 48–96 ч) пробки закрепляли в картонные прямоугольные полоски (приманки). При необходимости длительного хранения резиновые пробки с аттрактантом упаковывали в фольгу и помещали в морозильную камеру. Промаркированные приманки фиксировали в прозрачные пластиковые дельта-ловушки со сменными липкими пластинами на расстоянии нескольких сантиметров от клейевой поверхности. На сменные пластины для отлова насекомых наносили клей Tanglefoot® (США), не имеющий запаха и не содержащий инсектициды и пестициды. В зависимости от продолжительности эксперимента ловушки с приманками или непосредственно приманки закрепляли в выбранных биотопах на ветках растений или другой опоре на высоте 1–1.5 м от земли. На расстоянии не менее 10 м размещали контрольную ловушку или картонную прямоугольную полоску с идентичной резиновой пробкой, но не пропитанной аттрактантом. В случае использования приманок разного типа в одном биотопе выдерживали расстояние между ними более 10 м.

Индикатор аттрактивных свойств синтезированных продуктов – наличие особей конкретного вида в опытных ловушках и отсутствие таковых в контрольных. Главный критерий активности аттрактанта – количество и пол привлеченных особей. По данным показателям оценивали видовую и половую специфичность аттрактантов. Сведения о составе половых феромонов и химической структуре половых аттрактантов привлеченных видов, а также их научную новизну проверяли по электронной глобальной базе данных “The Pherobase” (www.pherobase.com) [1], которая находится в свободном доступе и регулярно обновляется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования показали, что прогнозирование молекулярной структуры половых аттрактантов на основе обобщения и систематизации литературных данных о химическом составе и строении природных феромонов – одна из предпосылок их успешного синтеза. На основе доступного сырья была разработана относительно простая, малостадийная схема получения ранее неизвестных половых аттрактантов Zygaenidae. Эти вещества представляют собой сложные эфиры бутанола-2 и додецен-2-овой кислоты.

В ходе полевого скрининга было установлено, что *R*- и *S*-энантиомеры *втор*-бутилдодецен-2-оата – половые аттрактанты, привлекающие самцов 22 видов Zygaenidae, относящихся к шести родам: *Theresimima* Strand, 1917 (1 вид), *Illiberis* Walker, 1854 (1 вид), *Goasrea* Mollet, 2016 (1 вид), *Rhagades* Wallengren, 1863 (3 вида), *Adscita* Retzius, 1783 (9 видов) и *Jordanita* Verity, 1946 (7 видов). Обонятельные рецепторы самцов, воспринимающие химические сигналы, могут дифференцировать оптические изомеры: одни виды привлекаются преимущественно *R*-энантиомером *втор*-бутилдодецен-2-оата (EFETOV-S-2), другие – *S*-энантиомером (EFETOV-S-S-2), а для третьих биологически активной оказывается рацемическая смесь (EFETOV-2).

Привлечение нецелевых видов *Argyresthia semifusca* (Yponomeutidae), *Dolicharthria stigmosalis* (Crambidae) и *Tilloidea unifasciata* (Cleridae) на синтезированные половые аттрактанты Zygaenidae свидетельствует в пользу гипотезы об использовании филогенетически удаленными группами животных одних и тех же веществ в качестве компонентов половых феромонов вследствие относительно экономного расходования энергетических ресурсов, необходимых для биосинтеза новых соединений.

Использование новых синтетических половых аттрактантов в эколого-фаунистических исследованиях дало возможность открыть два новых вида и один род Procridinae (Zygaenidae), уточнить границы ареалов редких видов и изучить их биологию. Применение полученных соединений для обнаружения и мониторинга сезонной динамики численности видов-вредителей (*Theresimima ampelophaga* (Bayle-Barelle, 1808), *Rhagades* (*Rhagades*) *pruni* (Denis & Schiffermüller, 1775), *Illiberis* (*Primilliberis*) *pruni* Dyar, 1905) представляется перспективным для оптимизации борьбы с ними с учетом современных требований охраны окружающей среды. Кроме того, полученные данные о функционировании и строении аттрактантов Procridinae в комплексе с традиционными морфологическими и цитогенетическими подходами могут

быть использованы для анализа филогенетических связей и решения проблем биосистематики Zygaenidae.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность М.Ю. Баевскому и А.И. Поддубову (Россия) за помощь при синтезе аттрактантов; О.Г. Горбунову, Е.В. Паршковой (Россия), Г.М. Tarmann (Австрия), В. Vrenoz (Албания), А. Nahirnić-Beshkova (Болгария), Т. Keil (Германия), F. Can (Турция), J.-M. Desse и В. Mollet (Франция), N. Rygholm (Швеция) и С. Koshio (Япония) за содействие при тестировании аттрактантов, а также З.С. Гершензон (Украина) и М. Kahlen (Австрия) за консультационную помощь.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Данная работа выполнена за счет собственных средств авторов в рамках инициативной научно-исследовательской работы “Применение комплекса биохимических, иммунологических, молекулярно-генетических и спектральных методов для изучения иммуноглобулинов человека при патологии, а также решения вопросов эволюционной биологии и хеомуникации биологических видов” кафедры биохимии Медицинской академии Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского (№ государственной регистрации НИОКТР: АААА-А19-119011790032-0, научный руководитель – профессор К.А. Ефетов).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Настоящая статья не содержит описания исследований с участием людей или использованием животных в качестве объектов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *El-Sayed A.M.* // The Pherobase: database of pheromones and semiochemicals, <http://www.pherobase.com>
2. *Blomquist G.J., Vogt R.G.* // Insect Pheromone Biochemistry and Molecular Biology: the Biosynthesis and Detection of Pheromones and Plant Volatiles. London: Elsevier Academic Press, 2003. 768 p.
3. *Francke W., Schulz S.* // Compr. Natur. Prod. II. 2010. V. 4. P. 153–224. <https://doi.org/10.1016/b978-008045382-8.00095-2>
4. *Гричанов И.Я., Овсянникова Е.И.* // Феромоны для фитосанитарного мониторинга вредных чешуекрылых. СПб.—Пушкин: ВИЗР РАСХН, 2005. 244 с. [*Grichanov I. Ya., Ovsyannikova E. I.* // Pheromones for phytosanitary monitoring of Lepidoptera pests / St. Petersburg—Pushkin: VIZR RAAS, 2005. 244 p.]

5. Byers J.A. // J. Anim. Ecol. 2006. V. 75. P. 399–407. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2656.2006.01060.x>
6. Сафонкин А.Ф. // Зоол. журн. 2007. Т. 86. С. 1464–1467. [Safonkin A.F. // Zool. Zh. 2007. V. 86. P. 1464–1467.]
7. Назаров В.В., Ефетов К.А. // Зоол. журн. 1993. Т. 72. С. 54–67. [Nazarov V.V., Efetov K.A. // Zool. Zh. 1993. V. 72. P. 54–67.]
8. Efetov K.A. // A Review of the Western Palaearctic Procrarinae (Lepidoptera: Zygaenidae). Simferopol: CSMU Press, 2001. 328 p.
9. Efetov K.A. // Entomol. Gaz. 1999. V. 50. P. 91–95.
10. Efetov K.A., Hofmann A., Tarmann G.M., Tremewan W.G. // Nota Lepi. 2014. V. 37. P. 123–133. <https://doi.org/10.3897/nl.37.7871>
11. Efetov K.A., Tarmann G.M. // Entomol. Gaz. 2013. V. 64. P. 33–39.
12. Efetov K.A., Tarmann G.M. // Entomol. Gaz. 2013. V. 64. P. 197–206.
13. Efetov K.A., Tarmann G.M. // Entomol. Gaz. 2014. V. 65. P. 62–70.
14. Efetov K.A., Tarmann G.M. // Entomol. Gaz. 2014. V. 65. P. 179–200.
15. Efetov K.A., Tarmann G.M. // SHILAP Revta. Lepid. 2016. V. 44. P. 81–89.
16. Efetov K.A., Tarmann G.M. // J. Lep. Soc. 2017. V. 71. P. 20–49. <https://doi.org/10.18473/lepi.v71i1.a5>
17. Subchev M. // Acta Zool. Bulg. 2014. V. 66. P. 147–157.
18. Efetov K.A., Can F., Toshova T.B., Subchev M. // Acta Zool. Bulg. 2010. V. 62. P. 315–319.
19. Subchev M., Efetov K.A., Toshova T., Parshkova E.V., Tóth M., Francke W. // Entomol. Gen. 2010. V. 32. P. 243–250.
20. Efetov K.A., Subchev M.A., Toshova T.B., Kiselev V.M. // Entomol. Gaz. 2011. V. 62. P. 113–121.
21. Subchev M.A., Koshio C., Toshova T.B., Efetov K.A. // Entomol. Sci. 2012. V. 15. P. 137–139. <https://doi.org/10.1111/j.1479-8298.2011.00485.x>
22. Subchev M., Toshova T., Koshio C., Efetov K.A., Francke W. // Acta Zool. Bulg. 2013. V. 65. P. 391–396.
23. Efetov K.A., Hofmann A., Tarmann G.M. // Nota Lepi. 2014. V. 37. P. 151–160. <https://doi.org/10.3897/nl.37.7871>
24. Efetov K.A., Tarmann G.M., Toshova T.B., Subchev M.A. // Nota Lepi. 2015. V. 38. P. 161–169. <https://doi.org/10.3897/nl.38.6312>
25. Subchev M.A., Efetov K.A., Toshova T.B., Koshio C. // Entomol. Gaz. 2016. V. 67. P. 51–57.
26. Razov J., Efetov K.A., Frantin K., Toshova T.B., Subchev M.A. // Entomol. Gaz. 2017. V. 68. P. 49–53.
27. Ефетов К.А., Кучеренко Е.Е. // Журн. эвол. биохим. и физиол. 2020. Т. 56. С. 337–349. <https://doi.org/10.31857/S0044452920040063>
28. Efetov K.A., Kucherenko E.E. // J. Evol. Biochem. Physiol. 2020. V. 56. P. 381–395. <https://doi.org/10.1134/S0022093020050014>
29. Ефетов К.А., Паршкова Е.В., Баевский М.Ю., Поддубов А.И. // Укр. биохим. журн. 2014. Т. 86. С. 175–182. [Efetov K.A., Parshkova E.V., Baevsky M.Y., Poddubov A.I. // Ukr. Biochem. J. 2014. V. 86. P. 175–182.] <https://doi.org/10.15407/ubj86.06.175>
30. Can Cengiz F., Efetov K.A., Kaya K., Kucherenko E.E., Okyar Z., Tarmann G.M. // Nota Lepi. 2018. V. 41. P. 23–36. <https://doi.org/10.3897/nl.41.21065>
31. Tarmann G.M., Efetov K.A., Kucherenko E.E. // Entomol. Gaz. 2019. V. 70. P. 19–26. <https://doi.org/10.31184/G00138894.701.1705>
32. Vrenozi B., Toshova T.B., Efetov K.A., Kucherenko E.E., Rredhi A., Tarmann G.M. // SHILAP Revta. Lepid. 2019. V. 47. P. 567–576.
33. Nahirić-Beshkova A., Beshkov S., Kucherenko E.E., Efetov K.A. // SHILAP Revta. Lepid. 2021. V. 49. P. 161–170.
34. Ефетов К.А., Кучеренко Е.Е., Дессе Ж.-М. // Крымский журн. эксп. и клин. мед. 2016. Т. 6. С. 33–36. [Efetov K.A., Kucherenko E.E., Desse J.-M. // Crimean J. Exp. Clin. Med. 2016. V. 6. P. 33–36.]
35. Efetov K.A., Kucherenko E.E., Tarmann G.M. // SHILAP Revta. Lepid. 2020. V. 48. P. 733–749.
36. Efetov K.A., Ryrholm N., Kucherenko E.E. // XVI International Symposium on Zygaenidae (Izmir, Turkey, 1–5 May 2018). P. 4–5. Izmir: Mustafa Kemal University, 2018. 1–VIII.
37. Efetov K.A., Kucherenko E.E., Parshkova E.V., Tarmann G.M. // SHILAP Revta. Lepid. 2016. V. 44. P. 519–527.
38. Efetov K.A., Kucherenko E.E., Tarmann G.M. // SHILAP Revta. Lepid. 2019. V. 47. P. 307–315.
39. Can F., Efetov K.A., Burman J., Kaya K., Kucherenko E.E., Ulaşlı B., Tarmann G.M. // Turk. J. Entomol. 2019. V. 43. P. 189–199. <https://doi.org/10.16970/entoted.512580>
40. Keil T. // Entomol. Nachr. Ber. 2016. V. 60. P. 201–203.
41. Efetov K.A., Tarmann G.M. // SHILAP Revta. Lepid. 2020. V. 48. P. 513–524.
42. Efetov K.A., Koshio C., Kucherenko E.E. // SHILAP Revta. Lepid. 2018. V. 46. P. 263–270.
43. Ефетов К.А., Горбунов О.Г. // Таврический мед.-биол. вестник. 2016. Т. 19. С. 40–46. [Efetov K.A., Gorbunov O.G. // Tavricheskiy Mediko-biologicheskii Vestnik. 2016. V. 19. P. 40–46.]
44. Steck W., Underhill E.W., Chisholm M.D. // J. Chem. Ecol. 1982. V. 8. P. 731–754. <https://doi.org/10.1007/BF00988315>
45. Tóth M., Szöcs G., Sziráki G., Sauter W. // J. Appl. Entomol. 1992. V. 113. P. 342–355. <https://doi.org/10.1111/j.1439-0418.1992.tb00674.x>
46. Ефетов К.А., Бекетов А.А., Паршиков В.А. // Таврический мед.-биол. вестник. 2012. Т. 15. С. 345–347. [Efetov K.A., Beketov A.A., Parshikov V.A. // Tavricheskiy Mediko-biologicheskii Vestnik. 2012. V. 15. P. 345–347.]
47. Ефетов К.А., Кучеренко Е.Е. // Патент RU 2701644 С1, 30.09.2019.

Enantiomers of 2-Butyl 2-Dodecenoate as Sex Attractants

K. A. Efetov*.[#] and E. E. Kucherenko*

[#]Phone: +7 (978) 835-24-96; e-mail: shysh1981@mail.ru

*V.I. Vernadsky Crimean Federal University, bulv. Lenina 5/7, Simferopol, 295051 Russia

In recent years, there has been an increasing interest in study pheromone systems of animals. The family Zygaenidae (Insecta, Lepidoptera), which is a model group of our research, includes more than 1000 species, but the structure of sex pheromones and sex attractants are known only for a few number of species in two of the five subfamilies. We analyzed the available literature data on the chemical composition and structure of the known sex pheromones and sex attractants of Zygaenidae and revealed the features of the molecular structure presumably determining the attractive properties of it. Synthesis of potential sex attractants with specified structural features was carried out from dodecanoic acid and stereoisomers of the chiral alcohol 2-butanol. The field testing of the attractive properties of the received compounds: *R*- and *S*-enantiomers of 2-butyl 2-dodecenoate, as well as the optically inactive racemic mixture of these esters, was carried out for seven years in fourteen countries of the world. It has been shown that *R*- and *S*-enantiomers of 2-butyl 2-dodecenoate are the sex attractants for the males of 22 Zygaenidae species from six genera: *Theresimima* Strand, 1917 (1 species), *Illiberis* Walker, 1854 (1 species), *Goasrea* Mollet, 2016 (1 species), *Rhagades* Wallengren, 1863 (3 species), *Adscita* Retzius, 1783 (9 species) and *Jordanita* Verity, 1946 (7 species). In addition, the attractive properties of 2-butyl 2-dodecenoate were established for three species of other Insecta families: *Argyresthia semifusca* (Haworth, 1828) (Lepidoptera, Yponomeutidae), *Dolicharthria stigmosalis* (Herrich-Schäffer, 1848) (Lepidoptera, Crambidae) and *Tilloidea unifasciata* (Fabricius, 1787) (Coleoptera, Cleridae). Olfactory receptors of the males, which perceive chemical signals, can differentiate optical isomers: some species are attracted mainly to the *R*-enantiomer of 2-butyl 2-dodecenoate, others to the *S*-enantiomer, and for the third group, the racemic mixture is biologically active. An application of new synthetic sex attractants in ecological and faunistic studies allowed to discover two new species and one genus of Procrinae (Zygaenidae), to clarify distribution boundaries of rare species and to study their biology. The use of synthesized compounds for the detection and monitoring of seasonal dynamics of the quantity of pest species (*Theresimima ampelophaga* (Bayle-Barelle, 1808), *Rhagades (Rhagades) pruni* (Denis & Schiffermüller, 1775), *Illiberis (Primilliberis) pruni* Dyar, 1905) can optimize the pest control, taking into account modern environmental protection requirements. In addition, the obtained data on the functioning and structure of Procrinae attractants in combination with traditional morphological and cytogenetic approaches can be used to analyze phylogenetic relationships and solve problems of biosystematics in Zygaenidae.

Keywords: sex attractant, 2-butyl 2-dodecenoate, 2-butanol, unsaturated fatty acids, ester, enantiomers, Zygaenidae, Procrinae