

УДК 577.19:595.787

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ПОЛОВЫХ ФЕРОМОНОВ И АТТРАКТАНТОВ ZYGAENIDAE (INSECTA, LEPIDOPTERA): БИОХИМИЧЕСКИЙ И ЭВОЛЮЦИОННЫЙ АСПЕКТЫ

© 2020 г. К. А. Ефетов^{1,*}, Е. Е. Кучеренко^{1,**}

¹ Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского, Симферополь, Россия

*e-mail: efetov@ma.cfuv.ru

**e-mail: shysh1981@mail.ru

Поступила в редакцию 22.11.2019 г.

После доработки 13.03.2020 г.

Принята к публикации 16.03.2020 г.

В обзоре проанализированы данные о химическом составе и строении известных половых феромонов и аттрактантов Zygaenidae (Insecta, Lepidoptera). Предприняты попытки проследить возможные пути эволюции аттрактивных молекул Zygaenidae и выявить особенности структуры, определяющие их биологическую активность. В настоящее время строение феромонов и аттрактантов известно для двух из пяти подсемейств. У Zygaeninae аттрактивной способностью обладают сложные эфиры уксусной кислоты и жирных спиртов, у Procridinae – сложные эфиры втор-бутилового спирта и жирных кислот. Углеводородные радикалы жирных спиртов и кислот известных аттрактивных молекул Zygaenidae содержат четное количество атомов углерода (12, 14, 16) и, как правило, одну двойную связь. Видоспецифичность химического сигнала определяется не только качественным составом, но и количественным соотношением компонентов феромонной/аттрактантной композиции.

Ключевые слова: химическая коммуникация, половые феромоны, половые аттрактанты, Zygaenidae

DOI: 10.31857/S0044452920040063

ВВЕДЕНИЕ

В мировой научной литературе накопилось достаточно фактического материала о химической коммуникации животных, тем не менее сведения о феромонных системах абсолютного большинства групп Insecta разрозненны и неполны (<http://www.pherobase.com>) [1]. Изучение молекулярных основ хемосигналов показало, что набор макро- и микрокомпонентов феромонных композиций представлен относительно небольшим количеством веществ по сравнению с огромным числом видов данного таксона. Насекомые относительно экономно расходуют энергетические ресурсы для биосинтеза новых соединений [2–4]. Применение вероятностного подхода к обработке данных дало возможность установить, что химическая структура половых феромонов является таксономическим признаком и может рассматриваться как дополнительный биологический маркер в комплексе с другими традиционными подходами в решении вопросов филогении и биосистематики некоторых групп Lepidoptera (Insecta), в частности Tortricidae и Noctuidae [3, 5]. Выявленные закономерности в строении и составе феромонных компонентов позволяют не только прогнозировать структуру половых аттрактантов и определять так-

тику их полевого скрининга, но и проследить эволюцию видов в пределах одного рода [3, 5].

Необходима четкая дифференциация терминов “половой феромон” и “половой аттрактант”, которые часто используются в литературе как тождественные понятия. Традиционно половыми феромонами называют соединения, секретируемые организмами в окружающую среду, оказывающие возбуждающее действие на особей противоположного пола того же биологического вида, стимулирующие брачное поведение и влияющие на процессы размножения [6]. Половыми аттрактантами принято обозначать природные или синтетические вещества, также привлекающие и/или возбуждающие особей одного из полов, но не присутствующие в феромонных железах животных этого вида [7]. Таким образом, половые феромоны одного вида могут оказаться половыми аттрактантами для другого вида, но половые аттрактанты не могут быть названы половыми феромонами конкретного вида до тех пор, пока вещества с данной структурой не будут обнаружены в железах одного из полов этого вида. Мы в своей работе будем придерживаться этой терминологии.

В качестве объекта исследований нами было выбрано семейство Zygaenidae (Lepidoptera), которое

согласно последней ревизии разделено на пять подсемейств: Inouelinae Efetov & Tarmann, 2017, Procrarinae Boisduval, 1828, Chalcosiinae Walker, 1865, Callizygaeninae Alberti, 1954 и Zygaeninae Latreille, 1809 [8, 9]. Данное семейство, насчитывающее свыше 1000 видов, распространенных во всех зоогеографических областях мира (за исключением Антарктической) [10–16], является удобной модельной группой для мониторинга состояния окружающей среды. Среди Zygaenidae встречаются как редкие, охраняемые виды, так и серьезные вредители виноградарства и садоводства, поэтому накопление знаний о хемоаттракции необходимо не только для изучения филогенетических взаимоотношений таксонов в семействе, но и для разработки мер охраны исчезающих видов и методов борьбы с видами-вредителями сельского хозяйства.

Цель настоящего обзора – проанализировать химический состав и строение известных половых феромонов и аттрактантов Zygaenidae, проследить возможные пути эволюции привлекающих молекул и выявить особенности структуры, определяющие их биологическую активность.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе использовали сведения о строении и составе природных половых феромонов и синтетических половых аттрактантов Zygaenidae из электронной глобальной базы данных “The Pherobase” (<http://www.pherobase.com>) [1]. Материалы были дополнены результатами тестирования в полевых условиях синтезированных нами [17–19] аналогов половых феромонов Zygaenidae в Албании, Греции, Иране, Испании, Лаосе, России, Таджикистане, Таиланде, Турции, Японии в 2013–2018 гг. [20–28].

Химические названия аттрактивных соединений закодированы по общепринятым правилам:

1. Сложные эфиры уксусной кислоты и высших непредельных спиртов, например, (7*Z*)-додецилацетат, зашифрованы как 7*Z*-12:Ac. 7 – порядковый номер атома углерода при двойной связи, *Z* – *цис*-изомер данного вещества (или *E* для *транс*-изомера), 12 – количество атомов углерода в спиртовом радикале, Ac – ацетат.

2. Сложные эфиры *втор*-бутилового спирта и высших непредельных кислот, например, (2*R*)-бутил-(7*Z*)-тетрадецеионат, записаны как 2*R*-7*Z*-14. 2*R* указывает на то, что сложный эфир является производным *R*-энантиомера *втор*-бутилового спирта (или 2*S* для *S*-энантиомера *втор*-бутилового спирта), 7 – порядковый номер атома углерода при двойной связи, *Z* – *цис*-изомер данного вещества (или *E* для *транс*-изомера), 14 – количество атомов углерода в кислотном радикале.

Полные названия веществ даны при первом упоминании.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Компонентный состав и химическое строение половых феромонов Zygaenidae

Выделению и идентификации половых феромонов Zygaenidae предшествовал целый комплекс работ по изучению различных аспектов хемокоммуникации, а именно: брачного поведения самцов и самок, электрофизиологических ответных реакций на запахи, влияния возраста особей и времени суток на образование половых феромонов, механизмов восприятия химических сигналов, анатомии и физиологии секреторных желез.

Первые упоминания о привлечении Zygaenidae с помощью обонятельных сигналов можно найти в расширенном обзоре М. Джекобсона [29], где сообщается о факте массового прилета самцов *Zygaena (Zygaena) filipendulae* (Linnaeus, 1758) (Zygaeninae) к девственной самке *Lasiocampa quercus* (Linnaeus, 1758) (Lasiocampidae). Позже экспериментально была подтверждена возможность привлечения самцов некоторых видов подсемейства Procrarinae на половые феромоны девственных самок другого рода или подрода [30]. Было отмечено полное отсутствие аттракции между представителями следующих родов: *Theresimima* Strand, 1917 и *Adscita* Retzius, 1783; *Theresimima* и *Jordanita* Verity, 1946; *Rhagades* Wallengren, 1863 и *Adscita*; *Rhagades* и *Jordanita*; *Adscita* и *Jordanita*. Отрицательный результат наблюдался даже между особями из разных подродов рода *Jordanita*, а именно: *Roccia* Alberti, 1954 и *Tremewania* Efetov & Tarmann, 1999. Однако в нескольких биотестах была отмечена положительная реакция. Так, самки *Theresimima ampellophaga* (Bayle-Barelle, 1808) вызывали половое возбуждение у самцов *Rhagades (Rhagades) pruni* ([Denis & Schiffermüller], 1775) и, наоборот, самки *Rh. (Rh.) pruni* привлекали самцов *Th. ampellophaga* (оба вида обитают в Крыму, где и были собраны для экспериментов). Самец *Jordanita (Rjabovia) horni* (Alberti, 1937) (из Армении) даже спарился с самкой *J. (Solaniiterna) subsolana* (Staudinger, 1862) (из Крыма). Но самое активное половое поведение наблюдалось между аллопатрическими видами: самец *Rh. (Wiegelia) amasina* (Herrich-Schäffer, 1851) (из Турции) возбуждался в присутствии самки *Rh. (Rh.) pruni* (из Крыма). Эти факты свидетельствовали в пользу того, что разные виды могут иметь схожий качественный состав половых феромонов, вследствие чего возможно ошибочное восприятие сигналов другого вида.

Наличие у Zygaenidae внутривидовой хемокоммуникации, осуществляемой с помощью летучих половых феромонов, было впервые обнаружено у опасного вредителя виноградарства *Th. ampellophaga*. Г.В. Долидзе и соавт. [31] описали успешный способ отлова самцов с применением “секс-ловушек”, в которых были размещены девственные самки данного вида. В ловушках не было обнару-

жено ни одной особи другого вида Insecta, что говорило о высокой видоспецифичности феромонного сигнала. Использование самками Zygaenidae феромонов для привлечения особей противоположного пола в дальнейшем было подтверждено экспериментально у целого ряда видов из трех подсемейств: Procridinae [30, 32], Chalcosiinae [33] и Zygaeninae [34–36].

Химическая структура первого полового феромона Zygaenidae была расшифрована у североамериканского вредителя винограда *Harrisina metallica* Stretch, 1885 (синоним *Harrisina brillians* Barnes & McDunnough, 1910) из подсемейства Procridinae [37]. Среди летучих веществ, выделяемых самками этого вида, были идентифицированы 2-бутилдеcanoат, 2-бутилдодеcanoат, изопропил-(7Z)-тетрадеcanoат и 2-бутил-(7Z)-тетрадеcanoат. Экспериментальным путем было установлено, что именно последнее вещество – активный компонент полового феромона самок *H. metallica*. Абсолютная конфигурация спиртового радикала в сложном эфире 2-бутил-(7Z)-тетрадеcanoате при этом не была определена. Последующие полевые испытания показали, что наибольшей привлекательностью для самцов обладал 2S-бутил-(7Z)-тетрадеcanoат (2S-7Z-14), в то время как присутствие R-энантиомера данного эфира снижало активность полового феромона [38].

Позже была предпринята попытка установить химическую структуру феромона другого вида подсемейства Procridinae – *Illiberis (Primilliberis) pruni* Dyar, 1905 [39]. Авторам удалось обнаружить в экстрактах феромонных желез самок неопредельный бутилдодеcanoат. Но хиральность спиртового радикала, положение и изомерия двойной связи в углеводородном радикале жирной кислоты остались невыясненными.

Полный стереохимический анализ полового феромона был осуществлен для вида-вредителя винограда – *Theresimima ampellophaga* (Procridinae) [40], распространенного преимущественно в Средиземноморье [30]. Природный феромон был экстрагирован гексаном из желез девственных самок, выведенных в лабораторных условиях. Авторы не только определили половой феромон как (2R)-бутил-(7Z)-тетрадеcanoат (2R-7Z-14), но и произвели многостадийный стереоселективный синтез этого сложного эфира.

Через десять лет половой феромон был выделен и идентифицирован у самок восточноазиатского вида-вредителя плодовых розоцветных *Illiberis (Primilliberis) rotundata* Jordan, 1907 (Procridinae) [41]. В экстрактах женских феромонных желез, проанализированных методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии, были обнаружены: 2-бутил-(7Z)-додеcanoат и 2-бутил-(9Z)-тетрадеcanoат. Тестирование энантиомеров указанных эфиров: 2R-7Z-12 и 2S-7Z-12, 2R-9Z-14 и 2S-9Z-14 –

в лаборатории (метод электроантеннографии) и природных биотопах (адгезивные ловушки с аттрактивными приманками) позволило определить, что смеси 2R-7Z-12+2R-9Z-14 в соотношении соответствующих компонентов 30:100 и 50:100 обладают наибольшей аттрактивностью для самцов [41, 42].

На основании биологического материала *Jordanita (Solaniterna) subsolana* из Крыма, собранного профессором К.А. Ефетовым (Симферополь, Россия) и переданного им для исследования профессору W. Francke (Гамбург, ФРГ), W. Francke выявил в половом феромоне самок этого вида наличие двух компонентов: 2-бутилдодеcanoата и 2-бутилдодекадиеноата (последний – впервые обнаруженное у Procridinae вещество с двумя двойными связями). Однако W. Francke так и не опубликовал эти результаты, но сообщил о них профессору M. Subchev (София, Болгария), который включил вышеупомянутую информацию (как “W. Francke, personal communication”) в свою обзорную статью по половой феромонной коммуникации Zygaenidae [7].

В 2019 г. была опубликована работа группы китайских ученых [43], в которой сообщалось об успешной идентификации полового феромона самок *Phauda flammans* (Walker, 1854) – вида, принадлежащего (согласно современной классификации) к семейству Phaudidae [44] и ошибочно отнесенного авторами [43] к Zygaenidae.

Таким образом, на сегодняшний день в семействе Zygaenidae структура половых феромонов установлена у пяти видов подсемейства Procridinae: *H. metallica*, *Th. ampellophaga*, *I. (P.) pruni*, *I. (P.) rotundata* и *J. (S.) subsolana*. Во всех случаях это втор-бутиловые эфиры ненасыщенных высших карбоновых кислот (у *H. metallica*, *Th. ampellophaga* и *I. (P.) rotundata* определено, что это цис-изомеры). Описанная молекулярная структура половых феромонов, как и расположение желез (в центрально-дорсальной части брюшка самок), их секретирующих, являются, по всей видимости, характерными для трибы Procridini подсемейства Procridinae [2, 4, 7]. Химический состав природных половых феромонов у представителей подсемейств Inouelinae, Chalcosiinae, Callizygaeninae и Zygaeninae на данный момент неизвестен.

Алкенилацетаты – синтетические половые аттрактанты Zygaeninae

Химические и визуальные сигналы обеспечивают узнавание партнера и успешное спаривание у видов Zygaenidae [36, 45, 46]. И хотя большинство представителей подсемейства Zygaeninae имеют яркую, хорошо заметную, апосематическую окраску [47–49], самцы этой группы для дальнедистантного поиска особей противоположного пола ис-

пользуют именно обонятельные стимулы. Половые аттрактанты *Zygaeninae* были открыты во время полевых экспериментов, проводимых разными коллективами ученых с известными половыми феромонами видов из других семейств *Lepidoptera* (например, *Tortricidae*, *Sesiidae*). Так, в конце 1970-х – начале 1980-х годов обнаружение самцов рода *Zygaena* Fabricius, 1775 (*Zygaeninae*) в клеевых феромонных ловушках с неопределенными эфирами уксусной кислоты [50–52] послужило толчком для организации целенаправленного изучения химической коммуникации у представителей этого рода [53]. Для шести видов *Zygaena* были подобраны оптимальные концентрации и композиции сложных эфиров уксусной кислоты, привлекающие максимальное количество самцов к аттрактивным приманкам в природных биотопах и вызывающие такую же поведенческую реакцию самцов, как и в присутствии “зовущей” самки. Кроме того, для 12 видов *Zygaena*, одного вида из рода *Reissita* Tremewan, 1959 и одного – из рода *Epizygaenella* Tremewan & Povolny, 1968 (*Reissita* и *Epizygaenella* филогенетически близки к роду *Zygaena*) с помощью электроантеннографии была определена специфическая чувствительность рецепторных клеток, расположенных в антеннах самцов, к сложным эфирам уксусной кислоты и семи высших моноеновых спиртов: (*5Z*)-додеценилацетату (*5Z*-12:Ac), (*7Z*)-додеценилацетату (*7Z*-12:Ac), (*9Z*)-додеценилацетату (*9Z*-12:Ac), (*7Z*)-тетрадеценилацетату (*7Z*-14:Ac), (*9Z*)-тетрадеценилацетату (*9Z*-14:Ac), (*11Z*)-тетрадеценилацетату (*11Z*-14:Ac) и (*11Z*)-гексадеценилацетату (*11Z*-16:Ac).

Впоследствии аттрактивность *цис*-алкенилацетатов для самцов рода *Zygaena* неоднократно подтверждалась в полевых экспериментах, выполненных разными авторами [54–56]. Обобщенные данные о половых аттрактантах, известных из литературных источников для представителей подсемейства *Zygaeninae*, приведены в табл. 1.

Как мы видим, основная масса компонентов синтетических половых аттрактантов *Zygaeninae* представлена сложными эфирами уксусной кислоты и неопределенных алифатических длинноцепочечных спиртов с числом атомов углерода от 12 до 16. Абсолютное большинство из них является *цис*-изомерами, причем двойная связь расположена в нечетной позиции: у одиннадцатого, девятого, седьмого и реже пятого атома углерода. Перечисленные признаки являются отражением общих правил строения привлекающих молекул *Lepidoptera* [2, 4].

*Сложные эфиры втор-бутилового спирта
и высших неопределенных кислот –
половые аттрактанты Procridinae*

После успешной идентификации компонентного состава и молекулярного строения половых

феромонов *Procridinae* был осуществлен стереоселективный синтез их структурных копий: *2R*-7-12, *2S*-7-12, *2R*-7-14, *2S*-7-14, *2R*-9-14, *2S*-9-14 [40, 41]. Все они являются *цис*-изомерами. Самостоятельно и в различных сочетаниях эти сложные эфиры стали применяться в эколого-фаунистических исследованиях по всему миру, что привело к открытию половых аттрактантов для целого ряда видов *Zygaenidae* подсемейства *Procridinae* (табл. 2).

Таким образом, половые феромоны самок одного вида могут служить одновременно половыми аттрактантами для самцов других видов. Зная молекулярную структуру известных половых феромонов и половых аттрактантов *Procridinae* (принадлежность к классу сложных эфиров, образованных *втор*-бутиловым спиртом и высшей карбоновой кислотой с количеством атомов углерода 12 или 14), нами был осуществлен целенаправленный синтез следующих веществ:

- 1) *втор*-бутилового эфира додекановой (лауриновой) кислоты [71];
- 2) *втор*-бутилового эфира додеценной кислоты [17, 18] и его *R*- и *S*-энантиомеров;
- 3) сложных эфиров *втор*-бутилового спирта и полиненасыщенных жирных кислот рыбьего жира (C10il 135°) [19].

При этом мы также учитывали, что в известных половых феромонах *Procridinae* есть двойная связь в кислотном радикале и хиральный центр в спиртовом радикале.

Сравнительный полевой скрининг полученных соединений в природных биотопах и агробиоценозах показал, что *R*- и *S*-энантиомеры *втор*-бутилового эфира додеценной кислоты (*2R*-2-12 и *2S*-2-12 соответственно) по отдельности и/или в смеси (*2R*-2-12+*2S*-2-12) привлекают самцов почти двух десятков видов *Procridinae* (табл. 2). Высокая эффективность этих соединений как половых аттрактантов дала возможность обнаруживать виды с очень низкой плотностью популяций. В частности, были привлечены самцы *Rhagades (Wiegelia) predotae* (Naufock, 1930) в Испании [27], *Rh. (Rh.) pruni* в Испании и Турции [23, 27]. Кроме того, даже были открыты два новых для науки вида *Jordanita (Pravie-la) rietzschii* Keil, 2016 [69] и *Goazrea lao* Mollet, 2016 [24], обитающие в Иране и Лаосе, Таиланде. К сожалению, применение половых аттрактантов, привлекающих самцов, позволяет обнаружить только особей одного пола [27, 64, 72].

Анализ литературных данных и результатов наших собственных экспериментов показал, что для восприятия химической молекулы феромона/аттрактанта сенсорным аппаратом самцов *Procridinae* имеет значение наличие двойной связи в радикале жирной кислоты, хотя положение этой двойной связи может быть различно. Приведем несколько примеров.

Таблица 1. Компонентный состав и химическое строение половых аттрактантов, привлекающих самцов *Zygaeninae**

Table 1. Components and chemical structure of female sex attractants in *Zygaeninae* (*Zygaenidae*)*

Полное латинское название вида/подвида Species/Subspecies	Половой аттрактант/аттрактанты Sex attractant/attractants	Источник Source
<i>Reissita simonyi</i> (Rebel, 1899)	7Z-12:Ac+9Z-14:Ac+11Z-16:Ac	[53]
<i>Epizygaenella caschmirensis</i> (Kollar, 1844)	9Z-14:Ac+11Z-14:Ac+11Z-16:Ac	[53]
<i>Zygaena (Mesembrynus) tamara</i> Christoph, 1889	7Z-12:Ac+9Z-12:Ac+9Z-14:Ac+11Z-14:Ac	[53]
<i>Zygaena (Mesembrynus) minos</i> ([Denis & Schiffermüller], 1775)	7Z-12:Ac+9Z-14:Ac+11Z-14:Ac	[53]
<i>Zygaena (Mesembrynus) purpuralis</i> (Brünnich, 1763)	7Z-12:Ac+7Z-14:Ac+9Z-14:Ac 7Z-12:Ac+9Z-14:Ac	[53] [53]
<i>Zygaena (Mesembrynus) favonia thevestis</i> Staudinger, 1887	7Z-12:Ac+9Z-14:Ac+11Z-14:Ac	[53]
<i>Zygaena (Mesembrynus) sarpedon</i> (Hübner, 1790)	7Z-12:Ac+9Z-12:Ac+9Z-14:Ac	[53]
<i>Zygaena (Agrumenia) fausta</i> (Linnaeus, 1767)	11Z-14:Ac	[52]
<i>Zygaena (Agrumenia) hilaris</i> Ochseneheimer, 1808	11Z-14:Ac	[52]
<i>Zygaena (Agrumenia) carniolica</i> (Scopoli, 1763)	7Z-12:Ac+9Z-14:Ac+11Z-16:Ac 7Z-12:Ac+9Z-12:Ac+9Z-14:Ac	[53] [53]
<i>Zygaena (Agrumenia) exulans</i> (Hohenwarth, 1792)	7Z-12:Ac+9Z-12:Ac+9Z-14:Ac	[53]
<i>Zygaena (Agrumenia) viciae</i> ([Denis & Schiffermüller], 1775)	5Z-12:Ac+7Z-12:Ac+9Z-14:Ac	[53]
<i>Zygaena (Agrumenia) niphona</i> Butler, 1877	7Z-12:Ac+9Z-14:Ac	[54]
<i>Zygaena (Zygaena) anthyllidis</i> Boisduval, 1828	7Z-12:Ac+9Z-14:Ac	[53]
<i>Zygaena (Zygaena) nevadensis gallica</i> Oberthür, 1898	11Z-14:Ac+11E-14:Ac	[52]
<i>Zygaena (Zygaena) osterodensis**</i> Reiss, 1921	8Z-12:Ac+8E-12:Ac 11Z-14:Ac+11E-14:Ac+12Ac	[57] [51]
<i>Zygaena (Zygaena) ephialtes</i> (Linnaeus, 1767)	11Z-14:Ac+12Ac 11Z-14:Ac	[51] [52]
<i>Zygaena (Zygaena) transalpina splugena</i> Burgeff, 1926	11Z-14:Ac+11Z-14OH	[50]
<i>Zygaena (Zygaena) transalpina hippocrepidis</i> (Hübner, 1799)	11Z-14:Ac	[52]
<i>Zygaena (Zygaena) angelicae</i> Ochseneheimer, 1808	11Z-14:Ac+12Ac	[51]
<i>Zygaena (Zygaena) filipendulae</i> (Linnaeus, 1758)	5Z-12:Ac+7Z-12:Ac+9Z-14:Ac 5Z-12:Ac+7Z-12:Ac, 7Z-12:Ac+9Z-14:Ac 11Z-14:Ac+11E-14:Ac	[53] [53] [58]
<i>Zygaena (Zygaena) lonicerae</i> (Scheven, 1777)	5Z-12:Ac+7Z-12:Ac+9Z-14:Ac	[53]
<i>Zygaena (Zygaena) trifolii</i> (Esper, 1783)	5Z-12:Ac+7Z-12:Ac+9Z-14:Ac	[53]

* Систематическое положение видов и подвидов дано согласно работе [59].

** Синоним: *Zygaena (Zygaena) scabiosae* sensu auctorum (nec Scheven, 1777).

* Systematic position of species and subspecies according to [59].

** Synonym: *Zygaena (Zygaena) scabiosae* sensu auctorum (nec Scheven, 1777).

1. 2R-2-12 и 2S-2-12 представляют собой сложные эфиры втор-бутилового спирта и моноеновой жирной кислоты с двенадцатью атомами углерода и двойной связью во втором положении. Похожие по строению сложные эфиры 2R-7-12 и 2S-7-12, но отличающиеся позицией двойной связи (у седьмого атома углерода), также являются половыми аттрактантами для некоторых видов Procridinae (табл. 2). В частности, и 2-12, и 7-12 привлекают самцов *Illiberis (P.) pruni*, *Rhagades (Rh.) pruni*, *Adscita (Adscita) geryon* (Hübner, 1813), *Jordanita (Tremewan-ia) notata* (Zeller, 1847), *Jordanita (Praviela) anatolica*

(Naufock, 1929). Вместе с тем проверка биологической активности сложного эфира втор-бутилового эфира и лауриновой (насыщенной) кислоты не выявила его аттрактивности в отношении представителей Procridinae, хотя это вещество привлекло самцов жука *Tilloidea unifasciata* (Fabricius, 1787) [71].

2. Половым феромоном самок *Th. ampellophaga* является 2R-7-14 с незначительными количествами 2S-7-14 [40]. Однако самцы этого вида демонстрируют характерное половое поведение и активно улавливаются адгезивными ловушками с

Таблица 2. Компонентный состав и химическое строение половых аттрактантов, привлекающих самцов Procridae*
Table 2. Components and chemical structure of female sex attractants in Procridae sp. (Zygaenidae)-

Полное латинское название вида/подвида Species/Subspecies	Половой аттрактант/аттрактанты Sex attractant/attractants	Источник Source
<i>Acolothus falsarius</i> Clemens, 1861	2R-7-14, 2R-7-14+2S-7-14	[60, 61]
<i>Acolothus novarius</i> Barnes & McDunnough, 1913	2S-7-14, 2R-7-14	[61]
<i>Acolothus rectarius</i> Dyar, 1898	2R-9-14	[7]
<i>Neoiliberis fusca</i> (H. Edwards, 1885)	2R-9-14	[7]
<i>Neoalbertia constans</i> (H. Edwards, 1881)	2S-9-14	[7]
<i>Neoprocris aversa</i> (H. Edwards, 1884)	2R-9-14	[7]
<i>Pyromorpha (Pyromorpha) dyari</i> (Jordan, 1913)	2S-7-12	[7]
<i>Tripocris cyanea</i> Barnes & McDunnough, 1910	2S-9-14	[7]
<i>Harrisina americana</i> (Guérin-Méneville, 1844)	2R-7-14, 2R-7-14+2S-7-14	[60, 61]
<i>Harrisina coracina</i> (Clemens, 1861)	2S-7-14, 2R-7-14	[61]
<i>Harrisina guatemalena</i> (Druce, 1884)	2S-7-14+2R-7-14, 2S-7-14, 2R-7-14	[61]
<i>Illiberis (Primilliberis) pruni</i> Dyar, 1905	2R-7-12+2R-9-14, 2R-2-12	[25, 62]
<i>Theresimima ampellophaga</i> (Baile-Barelle, 1808)	2R-2-12+2S-2-12, 2R-2-12, CIOil 135 ^{o**}	[18, 19, 23]
<i>Rhagades (Wiegelia) amasina</i> (Herrich-Schäffer, 1851)	2S-2-12, 2R-2-12+2S-2-12	[26]
<i>Rhagades (Wiegelia) predotae</i> (Naufock, 1930)	2S-2-12	[27]
<i>Rhagades (Rhagades) pruni</i> ([Denis & Schiffermüller], 1775)	2R-7-12, 2R-7-12+2S-7-12 2S-2-12, 2R-2-12+2S-2-12, 2R-2-12	[63] [21, 23, 27]
<i>Zygaenoprocris (Zygaenoprocris) chalcoclora</i> Hampson, 1900	2R-7-12, 2R-7-12+2R-9-14	[7, 64]
<i>Zygaenoprocris (Zygaenoprocris) eberti</i> (Alberti, 1968)	2R-7-12, 2R-7-12+2R-9-14	[64]
<i>Zygaenoprocris (Molletia) taftana</i> (Alberti, 1939)	2R-7-12	[65]
<i>Adscita (Procriterna) subtristis</i> (Staudinger, 1887)	2R-2-12+2S-2-12	[20]
<i>Adscita (Adscita) statices statices</i> (Linnaeus, 1758)	2R-2-12	[22]
<i>Adscita (Adscita) statices drenowskii</i> (Alberti, 1939)	2R-2-12+2S-2-12, 2R-2-12	[23]
<i>Adscita (Adscita) obscura</i> (Zeller, 1847)	2S-7-12, 2S-7-12+2R-7-12 2R-2-12, 2S-2-12, 2R-2-12+2S-2-12	[66] [26]
<i>Adscita (Adscita) geryon</i> (Hübner, 1813)	2S-7-12, 2R-7-12+2S-7-12 2R-2-12+2S-2-12	[63, 67] [21]
<i>Adscita (Adscita) albanica</i> (Naufork, 1926)	2S-7-12+2R-7-12, 2S-7-12+2S-9-14	[63]
<i>Adscita (Tarmannita) mannii</i> (Lederer, 1853)	2S-7-12, 2R-7-12+2S-7-12, 2R-7-12 2S-7-12+2S-9-14, 2S-9-14	[63, 67, 68] [68]
<i>Adscita (Tarmannita) bolivari</i> (Agenjo, 1937)	2R-2-12+2S-2-12	[27]
<i>Jordanita (Tremewania) notata</i> (Zeller, 1847)	2R-7-12, 2R-7-12+2S-7-12 2R-7-12+2R-9-14, 2R-7-12+2S-9-14 2R-2-12+2S-2-12	[63, 67, 68] [63, 68] [21]
<i>Jordanita (Tremewania) splendens</i> (Staudinger, 1887)	2R-2-12+2S-2-12	[20]
<i>Jordanita (Jordanita) graeca</i> (Jordan, 1907)	2R-2-12+2S-2-12	[18, 21]
<i>Jordanita (Jordanita) globulariae</i> (Hübner, 1793)	2R-2-12+2S-2-12	[18, 21, 23]
<i>Jordanita (Praviela) anatolica</i> (Naufock, 1929)	2R-7-12+2S-7-12, 2R-7-12 2R-2-12, 2R-2-12+2S-2-12	[66] [26]
<i>Jordanita (Praviela) rietzschii</i> Keil, 2016	2R-2-12+2S-2-12	[69]
<i>Jordanita (Solaniterna) subsolana</i> (Staudinger, 1862)	2R-2-12, 2R-2-12+2S-2-12	[21, 23, 26]
<i>Jordanita (Rjabovia) horni</i> (Alberti, 1937)	2R-7-12+2S-7-12, 2R-7-12	[65]
<i>Goazrea lao</i> Mollet, 2016	2R-2-12+2S-2-12, 2S-2-12	[24]

* Систематическое положение палеарктических видов и подвигов дано согласно работе [70].

** CIOil 135° (cod-liver oil) — сложные эфиры *втор*-бутилового спирта и полиненасыщенных жирных кислот рыбьего жира.

* Systematic position of palearctic species and subspecies according to [70].

** CIOil 135° (cod-liver oil) — 2-butanol and polyunsaturated fatty acid esters of cod liver oil.

искусственно синтезированными половыми аттрактантами: 2R-2-12+2S-2-12 [18, 28], 2R-2-12 [23], CIOil 135° [19]. Все сложные эфиры, как компоненты полового феромона, так и половых аттрактантов, имеют одинаковый спиртовой, но разные кислотные радикалы. Структурные вариации заключаются в длине углеводородного радикала кислоты, положении и количестве двойных связей в нем. Несмотря на это, все вышеперечисленные сложные эфиры обладают аттрактивными свойствами в отношении самцов *Th. ampellophaga* в отличие от втор-бутилдодеcanoата.

Важно отметить, что обонятельные рецепторы самцов Procridae проявляют разную чувствительность к оптическим изомерам аттрактивных молекул. Например, при одновременном тестировании в биотопе 2R-7-12 и 2S-7-12 самцы *Adscita (Tarmanita) mannii* (Lederer, 1853) преимущественно привлекаются к S-энантиомеру, тогда как самцы *Jordanita (Tremewania) notata* – к R-энантиомеру [67]. Более того, для самцов *J. (T.) notata* присутствие 2S-7-12 в рацемической смеси 2R-7-12+2S-7-12, как и присутствие 2S-2-12 в рацемической смеси 2R-2-12+2S-2-12 не снижает аттрактивности соответствующих R-энантиомеров [21, 67]. Противоположная ситуация наблюдается у самцов *Zygaenoprocris (Molletia) taftana* (Alberti, 1939): 2R-7-12 активно привлекает самцов, а 2S-7-12 полностью подавляет привлекательность 2R-7-12 в равнокомпонентной смеси [65]. Частичное ингибирование действия полового аттрактанта вследствие присутствия S-энантиомера показано у видов *Harrisina americana* (Guérin-Méneville, 1844) и *Acolothus falsarius* Clemens, 1861, самцы которых значительно эффективнее отлавливаются ловушками с 2R-7-14 по сравнению с таковыми с 2R-7-14+2S-7-14 [60]. Виды *I. (P.) pruni* и *J. (S.) subsolana* привлекаются преимущественно на 2R-2-12 [23, 25, 26], в то время как виды рода *Rhagades* – на 2S-2-12 [26, 27].

Таким образом, к структурным особенностям, определяющим биологическую активность известных аттрактивных молекул Procridae, можно отнести наличие двойной связи в кислотном радикале и хирального центра в спиртовом радикале сложного эфира.

Половые феромоны и аттрактанты Zygaenidae в эволюционном аспекте

В последние годы бурное развитие молекулярной биологии позволило уточнить эволюционные взаимоотношения в отряде Lepidoptera [73], которые ранее анализировались только на основе данных морфологии и биологии. Исследования большого количества ядерных и митохондриальных генов, а также строения РНК дали возможность реконструировать филогению Lepidoptera с высокой достоверностью, что было отражено и в таксономии. Мы предприняли попытку сопоставить

возможный ход эволюции половых феромонов у представителей семейства Zygaenidae и некоторых филогенетически близких к нему групп на основе современных данных о систематике Lepidoptera. Как было уже сказано выше, в семействе Zygaenidae известны к настоящему времени половые феромоны и аттрактанты представлены двумя типами соединений: сложными эфирами втор-бутилового спирта и жирных кислот и сложными эфирами уксусной кислоты и жирных спиртов. Первые характерны для подсемейства Procridae (триба Procrini), вторые – для подсемейства zygaeninae (триба Zygaenini). В то же время можно наблюдать структурное сходство аттрактивных молекул Zygaenidae и других Lepidoptera. Оно заключается в аналогичности строения длинноцепочечных углеводородных радикалов сложных эфиров с тем лишь отличием, что у Procridae – это кислотный радикал, а у Zygaeninae (и многих Lepidoptera) – спиртовой. Ряд авторов объясняют химико-структурное “особенности” сигнальных молекул Lepidoptera особенностями биосинтеза компонентов половых феромонов и работой ферментов десатураз, что в свою очередь является отражением генетически детерминированных закономерностей, связанных с общим филогенетическим происхождением [3, 74–78]. В частности, работа фермента Δ11-десатуразы в комбинации с каскадом реакций укорочения жирных кислот на два атома углерода в процессе β-окисления позволила видам производить из стеариновой (C₁₈) и пальмитиновой (C₁₆) насыщенных кислот-предшественников различные ненасыщенные жирные кислоты, альдегиды и спирты. Эти кислоты и спирты могут образовывать сложные эфиры с втор-бутиловым спиртом и уксусной кислотой соответственно. Таким образом, почти все известные сочетания компонентов половых феромонов и аттрактантов Zygaenidae легко определяются из каскада указанных превращений путем ограничения стадий укорочения цепи (рис. 1).

Мы проанализировали имеющиеся данные о строении половых феромонов и аттрактантов как у Zygaenoidea, так и у систематически близких надсемейств Sesioidea и Cossioidea и взятого в качестве сестринской группы надсемейства Tortricoidea. Оказалось, что сложные эфиры уксусной кислоты и жирных спиртов являются половыми феромонами и аттрактантами как у представителей семейств Sesiidae (Sesioidea) и Cossidae (Cossioidea), так и Tortricidae (Tortricoidea) (<http://www.pherobase.com>) [1]. Следовательно, указанная группа соединений – эволюционно более древняя, чем сложные эфиры втор-бутилового спирта и жирных кислот. Эти данные позволяют с высокой долей вероятности говорить о том, что появление сложных эфиров втор-бутилового спирта и жирных кислот в качестве половых феромонов является апоморфным признаком трибы Procrini подсемейства Procridi-

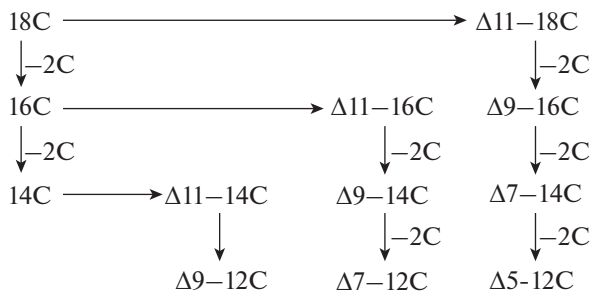


Рис. 1. Возможные пути биосинтеза мононенасыщенных компонентов половых феромонов Lepidoptera. Красным цветом выделены варианты длинноцепочечных углеводородных радикалов, известных в аттрактивных молекулах Zygaenidae.

Fig. 1. Possible biosynthetic pathways of monounsaturated sex pheromone components in Lepidoptera. Long-chain hydrocarbon radicals in attractant molecules of Zygaenidae are marked by red color.

гой стороны, наличие сложных эфиров уксусной кислоты и жирных спиртов как половых аттрактантов – это плезиоморфный признак, который характерен для подсемейства zygaeninae (Zygaenidae), а также семейств Sesiidae, Cossidae и Tortricidae (рис. 2).

Внутри надсемейства Zygaenoidea в настоящее время половые феромоны и аттрактанты известны только для некоторых видов семейств Himantopteridae, Phaudidae и Limacodidae. Если у Himantopteridae это также сложные эфиры уксусной кислоты и жирных спиртов, то у Phaudidae и Limacodidae аттрактивные молекулы представлены жирными альдегидами и спиртами (<http://www.pherobase.com>) [1], которые по своей пространственной структуре напоминают сложные эфиры короткоцепочечных кислот и многоатомных спиртов. Иногда сходство конфигураций молекул альдегидных феромонов с длинным радикалом с эфирами жирных спиртов и, например, муравьиной кислоты, может приводить к ошибочному связыванию последних с обонятельными рецепторами самцов и вызывать у них даже более сильную физиологическую и поведенческую

пае (в настоящее время строение аттрактивных молекул у Procridinae известно только для представителей этой трибы [21, 25, 27, 37, 40, 65, 67]). С дру-

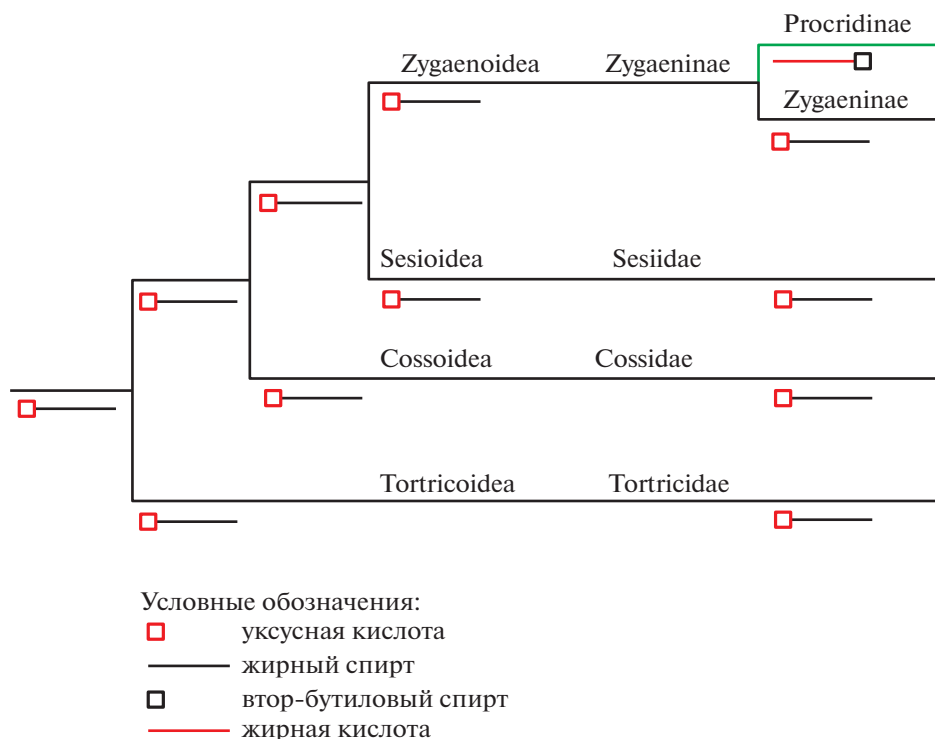


Рис. 2. Схема, отражающая эволюцию строения половых феромонов у Zygaenidae и некоторых других семейств Lepidoptera. Красным цветом изображены кислоты, черным – спирты; длинноцепочечные углеводородные радикалы обозначены линией, короткоцепочечные – квадратом. Зеленая ветвь на дендрограмме показывает подсемейство Procridinae, у которого феромонами являются сложные эфиры втор-бутилового спирта и жирных кислот (но не уксусной кислоты и жирных спиртов, как у всех других приведенных таксонов).

Fig. 2. A scheme showing the evolution of the structure of sex pheromones in Zygaenidae and some other families of Lepidoptera. Acids are marked by red, alcohols – by black; long-chain hydrocarbon radicals are marked by lines, short-chain radicals – by squares. Green branch of the dendrogram shows the subfamily Procridinae in which pheromones represented by 2-butanol and fatty acid esters (but not acetic acid and fatty alcohol esters, as in all the above-mentioned taxa).

реакцию [79]. У некоторых видов рода *Darna* Walker, 1862 (Limasodidae) в качестве феромонов отмечены сложные эфиры метанола, бутанола и изобутанола (<http://www.pherobase.com>) [1], но производные втор-бутилового спирта отсутствуют.

Применение статистического анализа сходства и различия видов по компонентному составу половых феромонов показало таксономическую ценность этого признака для анализа филогенетических взаимоотношений и внутри семейств чешуекрылых [3, 5]. Например, было показано, что эволюция феромонных систем у видов семейства листоверток (Tortricidae) шла в направлении: 1) увеличения доли *транс*-изомеров веществ, 2) укорочения длины углеродной цепи с шестнадцати до двенадцати атомов [5]. У видов подсемейства Zygaeninae (семейство Zygaenidae) *транс*-изомеры 11E-14:Ac или 8E-12:Ac (табл. 1) появляются в качестве компонентов половых аттрактантов у видов из эволюционно более молодого подрода *Zygaena* (*Zygaena*) Fabricius, 1775. Эти виды образуют единый кластер, включающий близкие виды *nevadensis*-, *transalpina*- и *filipendulae*-групп [59]. В то же время самцы двух видов, принадлежащих к архаичным родам *Reissita* и *Epizygaenella* (табл. 1), чувствительны к сложным эфирам, содержащим 16-углеродный радикал с *цис*-изомерией (11Z-16:Ac). Хотя малая изученность феромонных/аттрактантных составов Zygaenidae осложняет анализ, тем не менее эти факты хорошо коррелируют с установленными ранее закономерностями в эволюции феромонных систем других семейств Lepidoptera.

Многие авторы склонны полагать, что химические сигналы могут играть значительную роль как в феромонной конкуренции внутри вида, так и в обеспечении репродуктивной изоляции между близкородственными таксонами и, как следствие, в видообразовании [51, 58, 80–84]. Гипотеза, подчеркивающая важность феромонной коммуникации в формировании предкопуляционных барьеров благодаря существованию видоспецифического запаха, находит подтверждение и среди Zygaenidae. Например, симпатрические популяции (в Японии, Китае, Корее) двух филогенетически близких видов одного рода и подрода *Illiberis* (*Primilliberis*) *rotundata* и *I. (P.) pruni* имеют перекрывающиеся периоды лёта. Особенности в строении гениталий этих видов не препятствуют межвидовому скрещиванию [85]. Более того, самцы обоих видов привлекаются смесью двух сложных эфиров 2R-7-12+2R-9-14 [42, 62]. Однако полевые испытания показали, что самцы *I. (P.) rotundata* и *I. (P.) pruni* неодинаково реагируют на разные количественные соотношения 2R-7-12 и 2R-9-14 в смесях. Определяющим является процентное содержание указанных эфиров в композиции: для самцов *I. (P.) rotundata* – 30/50:100 соответственно, для самцов *I. (P.) pruni* – 100:10. По нашим данным, самцы *I. (P.) pruni* привлекались аттрактантом

2R-2-12, в то время как самцы *I. (P.) rotundata* не реагировали на это вещество [25]. Таким образом, видоспецифичность химического сигнала является важным изолирующим механизмом, препятствующим скрещиванию этих двух видов [86].

Все эти данные свидетельствуют о том, что молекулярная структура аттрактивных соединений может быть дополнительным признаком для анализа родственных отношений между таксонами и реконструкции эволюции Lepidoptera.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор имеющейся научной литературы по привлекающим молекулам Zygaenidae показывает, что вопросы химической коммуникации данного семейства изучены недостаточно, а структура половых феромонов и аттрактантов выяснена только для небольшого числа видов двух из пяти подсемейств, а именно: Procridinae и Zygaeninae. Если для Zygaeninae аттрактивной способностью обладают сложные эфиры уксусной кислоты и высших ненасыщенных спиртов, то для Procridinae – сложные эфиры втор-бутилового спирта и высших ненасыщенных карбоновых кислот. Длинноцепочечные углеводородные радикалы известных аттрактивных молекул содержат четное количество атомов углерода: 12, 14, 16. При этом данные радикалы являются непредельными в большинстве случаев.

Таким образом, в разных подсемействах Zygaenidae в качестве половых феромонов или аттрактантов представлены разные варианты сложных эфиров, тогда как в пределах одного подсемейства близкородственные виды используют уникальные соотношения сходных компонентов. Видоспецифичность химического сигнала определяется не только качественным, но и количественным составом феромонной/аттрактантной композиции, а различие феромонных систем служит важным дополнительным изолирующим механизмом, препятствующим межвидовому скрещиванию.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа выполнена за счет собственных средств авторов.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Все применимые международные, национальные и/или институциональные принципы ухода и использования животных были соблюдены.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *El-Sayed A.M.* The Pherobase: database of pheromones and semiochemicals [Internet edition]. <<http://www.pherobase.com>> Accessed 18 (10)2019.
2. *Ando T., Inomata S., Yamamoto M.* Lepidopteran sex pheromones. *Top. Curr. Chem.* 239: 51–96. 2004. <https://doi.org/10.1007/b95449>
3. *Гричанов И.Я., Овсянникова Е.И.* Феромоны для фитосанитарного мониторинга вредных чешуекрылых. СПб.—Пушкин: ВИЗР РАСХН. 2005. [*Grichanov I.Ya., Ovsyannikova E.I.* Pheromones for phytosanitary monitoring of Lepidoptera pests. St. Petersburg—Pushkin: VIZR RAAS. 2005. (In Russ)].
4. *Francke W., Schulz S.* Pheromones of terrestrial invertebrates. *Compr. Nat. Prod.* II. 4: 153–224. 2010. <https://doi.org/10.1016/b978-008045382-8.00095-2>
5. *Сафонкин А.Ф.* Феромоны и филогенетические отношения в семействе листоверток (Lepidoptera, Tortricidae). *Зоол. Журн.* 86 (12): 1464–1467. 2007. [*Safonkin A.F.* Pheromones and phylogenetic relations of leafrollers (Lepidoptera, Tortricidae). *Zool. Zh.* 86 (12): 1464–1467. 2007. (In Russ)].
6. *Karlson P., Lüscher M.* “Pheromones”: a new term for a class of biologically active substances. *Nature.* 183 (4653): 55–56. 1959. <https://doi.org/10.1038/183055a0>
7. *Subchev M.* Sex pheromone communication in the family Zygaenidae (Insecta: Lepidoptera): a review. *Acta Zool. Bulg.* 66 (2): 147–157. 2014.
8. *Efetov K.A.* *Inouela* gen. n. from Japan and Taiwan (Lepidoptera: Zygaenidae, Chalcosiinae). *Entomol. Gaz.* 50 (2): 91–95. 1999.
9. *Efetov K.A., Tarmann G.M.* The hypothetical ground plan of the Zygaenidae, with a review of the possible autapomorphies of the Procridinae and the description of the Inouelinae subfam. nov. *J. Lep. Soc.* 71 (1): 20–49. 2017. <https://doi.org/10.18473/lepi.v71i1.a5>
10. *Efetov K.A.* The description of the female of *Illiberis (Alterasvenia) yuennanensis* Alberti, 1951 (Lepidoptera: Zygaenidae, Procridinae). *Entomol. Gaz.* 47 (2): 111–113. 1996.
11. *Efetov K.A., Tarmann G.M.* *Illiberis (Alterasvenia) cernyi* sp. nov. (Lepidoptera: Zygaenidae, Procridinae) from northern Thailand. *Entomol. Gaz.* 64 (1): 33–39. 2013.
12. *Efetov K.A., Tarmann G.M.* *Chrysartona (Chrystarmanna) mineti* sp. nov. (Lepidoptera: Zygaenidae, Procridinae) from northern Vietnam. *Entomol. Gaz.* 64 (3): 197–206. 2013.
13. *Efetov K.A., Tarmann G.M.* *Illiberis (Alterasvenia) banmauka* sp. nov. (Lepidoptera: Zygaenidae, Procridinae) from China and Myanmar. *Entomol. Gaz.* 65 (1): 62–70. 2014.
14. *Efetov K.A., Tarmann G.M.* A new European species, *Adscita dujardini* sp. nov. (Lepidoptera: Zygaenidae, Procridinae) confirmed by DNA analysis. *Entomol. Gaz.* 65 (3): 179–200. 2014.
15. *Efetov K.A., Tarmann G.M.* *Pseudophacusa multidentata* Efetov & Tarmann, a new genus and species of Procridini from Myanmar, China and Laos (Lepidoptera: Zygaenidae, Procridinae). *SHILAP Revta. Lepid.* 44 (173): 81–89. 2016.
16. *Efetov K.A., Tarmann G.M.* *Thibetana keili* Efetov & Tarmann, a new species of the genus *Thibetana* Efetov & Tarmann, 1995, from Tibet (Lepidoptera: Zygaenidae, Procridinae, Artonini). *SHILAP Revta. Lepid.* 45 (180): 581–587. 2017.
17. *Ефетов К.А., Баевский М.Ю., Бекетов А.А., Паршкова Е.В., Поддубов А.И.* Синтез втор-бутилдодецен-2-оата, возможного аттрактанта представителей подсемейства Procridinae (Lepidoptera: Zygaenidae). *ТМБВ.* 16 (4): 53–57. 2013. [*Efetov K.A., Baevsky M.Y., Beketov A.A., Parshkova E.V., Poddubov A.I.* Synthesis of 2-butyl 2-dodecenoate, a possible sex attractant for the species of the subfamily Procridinae (Lepidoptera: Zygaenidae). *Tavrisheskiy Mediko-biologicheskiy Vestnik.* 16 (4): 53–57. 2013. (In Russ)].
18. *Ефетов К.А., Паршкова Е.В., Баевский М.Ю., Поддубов А.И.* Сложный эфир бутанола-2 и додеценовой кислоты: синтез и аттрактивные свойства. *Укр. Биохим. Журн.* 86 (6): 175–182. 2014. [*Efetov K.A., Parshkova E.V., Baevsky M.Y., Poddubov A.I.* Sec-butyl ester of dodecenoate: synthesis and attractive properties. *Ukr. Biochem. J.* 86 (6): 175–182. 2014. (In Russ)]. <https://doi.org/10.15407/ubj86.06.175>
19. *Ефетов К.А., Кучеренко Е.Е., Паршкова Е.В.* Использование рыбьего жира как источника полиненасыщенных жирных кислот для получения полового аттрактанта Procridinae (Lepidoptera: Zygaenidae). *ТМБВ.* 19 (1): 34–39. 2016. [*Efetov K.A., Kucherenko E.E., Parshkova E.V.* The application of cod-liver oil, as a source of polyunsaturated fatty acids, for the synthesis of Procridinae sex attractant (Lepidoptera: Zygaenidae) // *Tavrisheskiy Mediko-biologicheskiy Vestnik.* 19 (1): 34–39. 2016. (In Russ)].
20. *Ефетов К.А., Кучеренко Е.Е., Дессе Ж.-М.* Половой аттрактант *Adscita (Procriterna) subtristis* и *Jordanita (Tremewania) splendens* (Lepidoptera: Zygaenidae, Procridinae). *КЖЭКМ.* 6 (2): 33–36. 2016. [*Efetov K.A., Kucherenko E.E., Desse J.-M.* Sex attractant for *Adscita (Procriterna) subtristis* и *Jordanita (Tremewania) splendens* (Lepidoptera: Zygaenidae, Procridinae). *Crimean Journal of Experimental and Clinical Medicine.* 6 (2): 33–36. 2016. (In Russ)].
21. *Efetov K.A., Kucherenko E.E., Parshkova E.V., Tarmann G.M.* 2-butyl 2-dodecenoate, a new sex attractant for *Jordanita (Tremewania) notata* (Zeller, 1847) and some other Procridinae species (Lepidoptera: Zygaenidae). *SHILAP Revta Lepid.* 44 (175): 519–527. 2016.
22. *Ефетов К.А., Горбунов О.Г.* Привлечение самцов *Adscita statices* (Linnaeus, 1758) (Lepidoptera: Zygaenidae, Procridinae) к синтетическому половому аттрактанту в Московской области. *ТМБВ.* 19(3): 40–46. 2016. [*Efetov K.A., Gorbunov O.G.* Attraction of the males of *Adscita statices* (Linnaeus, 1758) (Lepidoptera: Zygaenidae, Procridinae) by synthetic sex attractant in Moscow Region. *Tavrisheskiy Mediko-biologicheskiy Vestnik.* 19 (3): 40–46. 2016. (In Russ)].
23. *Can Cengiz F., Efetov K.A., Kaya K., Kucherenko E.E., Okyar Z., Tarmann G.M.* Zygaenidae (Lepidoptera) of Thrace Region of Turkey. *Nota Lepi.* 41 (1): 23–36. 2018. <https://doi.org/10.3897/nl.41.21065>
24. *Efetov K.A., Mollet B., Kucherenko E.E.* A discovery of the new genus and new species *Goazrea lao* Mollet, 2016 (Zygaenidae, Procridinae) in Laos and Thailand with the

- help of newly synthesized substances EFETOV-2 and EFETOV-S-S-2. Abstracts of the XVI. International Symposium on Zygaenidae (1–5 May 2018, İzmir –Turkey). İzmir. 2018.
25. Efetov K.A., Koshio C., Kucherenko E.E. A new synthetic sex attractant for males of *Illiberis (Primilliberis) pruni* Dyar, 1905 (Lepidoptera: Zygaenidae, Procrarinae). SHILAP Revta. Lepid. 46 (182): 263–270. 2018.
 26. Can F., Efetov K.A., Burman J., Kaya K., Kucherenko E.E., Ulaşlı B., Tarmann G.M. A study of the Zygaenidae (Lepidoptera) fauna of Central Anatolia, Turkey. Turk. J. Entomol. 43 (2): 189–199. 2019. <https://doi.org/10.16970/entotod.512580>
 27. Efetov K.A., Kucherenko E.E., Tarmann G.M. New synthetic sex attractants for the males of two endemic Iberian Procrarinae species (Lepidoptera: Zygaenidae). SHILAP Revta. Lepid. 47 (186): 307–315. 2019.
 28. Vrenozi B., Toshova T.B., Efetov K.A., Kucherenko E.E., Rredhi A., Tarmann G.M. The first well-documented record of the vine bud moth *Theresimima ampellophaga* (Bayle-Barelle, 1808) in Albania established by field screening of sex pheromone and sex attractant traps (Lepidoptera: Zygaenidae, Procrarinae). SHILAP Revta Lepid. 47 (187): 567–576. 2019.
 29. Джекобсон М. Половые феромоны насекомых. М.: Мир. 1976. [Jacobson M. Insect sex pheromones. New York and London: Academic Press. 1972. (Russ. Ed. Jacobson M. Polovyye feromony nasekomykh. Moscow: Mir. 1976)].
 30. Efetov K. A. A review of the Western Palaearctic Procrarinae (Lepidoptera: Zygaenidae). Simferopol: CSMU Press. 2001.
 31. Дolidze Г.В., Ахаладзе Ц.Л., Татишвили Д., Маруашвили М.В., Шаламберидзе Н.Ш. Секс-ловушки как возможное средство борьбы с вредителями виноградной лозы и плодовых культур. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та. 545: 88–90. 1980. [Dolidze G.V., Akhaladze Ts.L., Tatishvili D., Maruashvili M.V., Shalamberidze N.Sh. Sex-traps as a means of grape and fruit pest control. Acta et commentationes universitatis Tartuensis. 545: 88–90. 1980. (In Russ)].
 32. Tanaka Y., Koshio C. Activity pattern and reproductive behavior of the plum moth *Illiberis rotundata* Jordan (Lepidoptera: Zygaenidae: Procrarinae). Jap. J. Entomol. (N.S.). 5: 70–80. 2002.
 33. Koshio C., Hidaka T. Reproductive behaviour of the white-tailed zygaenid moth, *Elcysma westwoodii* (Lepidoptera, Zygaenidae) I. Mating sequence. J. Ethol. 13 (2): 159–163. 1995. <https://doi.org/10.1007/BF02350107>
 34. Zagatti P., Renou M. Les pheromones sexuelles des zygaenes. Le comportement de *Zygaena filipendulae* L. (Lepidoptera, Zygaenidae). Ann. Soc. Entomol. Fr. 20 (4): 439–454. 1984.
 35. Tremewan W.G. Ecology, phenotypes and the Mendelian genetics of Burnet moths (*Zygaena* Fabricius, 1775). Wallingford: Gem Publishing Company. 2006.
 36. Hofmann A., Kia-Hofmann T. Experiments and observations on pheromone attraction and mating in burnet moths (*Zygaena* Fabricius, 1775) (Lepidoptera: Zygaenidae). Entomol. Gaz. 61 (2): 83–93. 2010.
 37. Myerson J., Haddon W.F., Soderstrom E.L. Sec-butyl (Z)-7-tetradecenoate. A novel sex pheromone component from the western grapeleaf skeletonizer, *Harrisina brillians*. Tetrahedron Lett. 23 (27): 2757–2760. 1982.
 38. Soderstrom E.L., Brandl D.G., Myerson J., Buttery R.G., Mackey A.E. Sex pheromone for attracting western grape-leaf skeletonizer (Lepidoptera: Zygaenidae). J. Econ. Entomol. 78(4): 799–801. 1985. <https://doi.org/10.1093/jee/78.4.799>
 39. Li D., Li J., Li L. Studies on the sex pheromone of the pear leaf borer, *Illiberis pruni* Dyar I –identification of sex pheromone. J. Shanxi Agr. Sci. 25: 63–66. 1997.
 40. Subchev M., Harizanov A., Francke W., Franke S., Plass E., Reckziegel A., Schröder F., Pickett J.A., Wadhams L.J., Woodcock C.M. Sex pheromone of female vine bud moth. *Theresimima ampellophaga* comprises (2S)-butyl (7Z)-tetradecenoate. J. Chem. Ecol. 24 (7): 1141–1151. 1998; J. Chem. Ecol. 25(5): 1203. 1999; erratum, i.e. corrected to (2R)-butyl (7Z)-tetradecenoate. <https://doi.org/10.1023/A:1022438717287>
 41. Subchev M., Toshova T., Koshio C., Franke S., Tröger A., Twele R., Francke W., Pickett J.A., Wadhams L.J., Woodcock C.M. Identification and biological activity of sex pheromone components from females of the plum moth *Illiberis rotundata* Jordan (Lepidoptera: Zygaenidae: Procrarinae). Chemoecology. 19 (1): 47–54. 2009. <https://doi.org/10.1007/s00049-009-0008-8>
 42. Subchev M.A., Koshio C., Toshova T.B., Efetov K.A. *Illiberis (Primilliberis) rotundata* Jordan (Lepidoptera: Zygaenidae: Procrarinae) male sex attractant: Optimization and use for seasonal monitoring. Entomol. Sci. 15: 137–139. 2012. <https://doi.org/10.1111/j.1479-8298.2011.00485.x>
 43. Zheng X.-L., Liu J.-Y., Zhang Z.-L., Wang P., Lu W. Diel rhythms of sexual behavior and pheromone responses in *Phauda flammans* Walker (Lepidoptera: Zygaenidae). Pest Manag. Sci. 75(11): 3070–3075. 2019. <https://doi.org/10.1002/ps.5423>
 44. Efetov K.A., Hofmann A., Tarmann G.M., Tremewan W.G. Taxonomic comments on the treatment of the Zygaenidae (Lepidoptera) in volume 3 of *Moths of Europe*, Zygaenids, Pyralids 1 and Brachodids (2012). Nota Lepi. 37 (2): 123–133. 2014. <https://doi.org/10.3897/nl.37.7871>
 45. Naumann C.M., Tarmann G.M., Tremewan W.G. The Western Palaearctic Zygaenidae (Lepidoptera). Stenstrup: Apollo Books. 1999.
 46. Toshova T.B., Subchev M.A., Tóth M. Role of olfactory and visual stimuli in the mating behaviour of male vine bud moths, *Theresimima ampellophaga* (Lepidoptera: Zygaenidae). Eur. J. Entomol. 104: 57–65. 2007. <https://doi.org/10.14411/eje.2007.009>
 47. Efetov K.A. *Zygaena (Agrumenia) sedi cimmerica* Efetov, a new subspecies from the Crimea (Lepidoptera: Zygaenidae, Zygaeninae). SHILAP Revta. Lepid. 46 (182): 347–351. 2018.
 48. Князев С.А., Ефетов К.А., Пономарёв К.Б. Пестрянки (Lepidoptera, Zygaenidae) Омской области. Зоол. журн. 94 (11): 1297–1302. 2015. [Knyazev S.A., Efetov K.A., Ponomaryov K.B. Zygaenidae (Lepidoptera) from Omsk Region. Zool. Zh. 94 (11): 1297–1302. 2015. (In Russ)].

49. Назаров В.В., Ефетов К.А. Участие пестрянок (Lepidoptera, Zygaenidae) Крыма в опылении орхидеи *Anacamptis pyramidalis* (Orchidaceae). Зоол. Журн. 72 (10): 54–67. 1993. [Nazarov V.V., Efetov K.A. On the role of Zygaenidae (Lepidoptera) in pollination of *Anacamptis pyramidalis* (Orchidaceae). Zool. Zh. 72 (10): 54–67. 1993. (In Russ)].
50. Benz G., von Salis G. Use of synthetic sex attractant of Larch bud moth *Zeiraphera diniana* (Gn.) in monitoring traps under different conditions, and antagonistic action of *cis*-isomer. *Experientia*. 29 (6): 729–730. 1973. <https://doi.org/10.1007/BF01944802>
51. Hrdy I., Marek J., Krampl F. Sexual pheromone activity of 8-dodecyl and 11-tetradecyl acetates for males of several lepidopteran species in field trials. *Acta Entomol. Bohemoslov.* 76: 65–84. 1979.
52. Decamps C., du Merle P., Gourio C., Luquet G. Attraction d'espèces du genre *Zygaena* F. Par des substances phéromonales de tordeuses (Lepidoptera, Zygaenidae et Tortricidae). *Ann. Soc. Entomol. Fr. (N. S.)*. 17 (4): 441–447. 1981.
53. Priesner E., Naumann C., Stertenbrink J. Specificity of synthetic sex-attractants in *Zygaena* moths. *Z. Naturforsch.* 39 (7–8): 841–844. 1984. <https://doi.org/10.1515/znc-1984-7-826>
54. Toshova T., Subchev M., Yano T., Koshio C., Horie K. Calling behaviour of *Zygaena nippona* Butler, 1887 females and male electroantennographic response to synthetic pheromone compounds. Abstracts of the XI International Symposium on Zygaenidae (Lepidoptera) (Sofia, 17–21 September 2008). Sofia. 2008.
55. Oleander A., Thackery D., Burman J. The effect of exposure to synthetic pheromone lures on male *Zygaena filipendulae* mating behaviour: implications for monitoring species of conservation interest. *J. Insect Conserv.* 19 (3): 539–546. 2015. <https://doi.org/10.1007/s10841-015-9775-4>
56. Thackery D., Burman J. The effect of synthetic pheromone exposure on female oviposition and male longevity in *Zygaena filipendulae* (Linnaeus, 1758) (Lepidoptera: Zygaenidae, Zygaeninae). *Entomol. Gaz.* 67 (4): 249–256. 2016.
57. Hrdy I., Liska J., Vrkoč J., Hochmut R. New records on sex attractants for males and faunistic comments on moth (Lepidoptera) from Czechoslovakia. *Acta Entomol. Bohemoslov.* 86 (4): 252–268. 1989.
58. Гричанов И.Я., Булыгинская М.А., Букзеева О.Н., Законникова К.В., Овсянникова Е.И. Эколого-географическая изменчивость видоспецифичности половых аттрактантов чешуекрылых. *Экология*. 5: 377–380. 1995. [Grichanov I.Ya., Bulyginskaya M.A., Bukzeeva O.N., Zakonnikova K.V., Ovsyannikova E.I. Ecogeographical variation of species specificity of the artificial sex attractants of Lepidoptera. *Russian J. Ecol.* 26 (5): 349–352. 1995. (In Russ)].
59. Hofmann A.F., Tremewan W.G. The natural history of burnet moths (*Zygaena* Fabricius, 1775) (Lepidoptera: Zygaenidae). Part 1. Munich: Museum Witt. 2017. <https://doi.org/10.3897/alpento.1.22129>
60. Landolt P.J., Heath R.R., Sonnet P.E., Matsumoto K. Attraction of *Harrisina americana* and *Acolothus falsarius* males (Lepidoptera: Zygaenidae) to R-(–)-2-butyl-(Z)-tetradecenoate. *Environ. Entomol.* 15 (4): 959–962. 1986. <https://doi.org/10.1093/ee/15.4.959>
61. Landolt P.J., Heath R.R., Tarmann G. Zygaenidae trapped with enantiomers of 2-butyl (Z)-7-tetradecenoate. *J. Lepid. Soc.* 45 (1): 63–65. 1991.
62. Subchev M., Toshova T., Koshio C., Efetov K. A., Francke W. (2R)-butyl (7Z)-dodecenoate, a main sex pheromone component of *Illiberis (Primilliberis) pruni* Dyar (Lepidoptera: Zygaenidae: Procridinae)? *Acta Zool. Bulg.* 65 (3): 391–396. 2013.
63. Subchev M., Efetov K.A., Toshova T., Parshkova E.V., Tóth M., Francke W. New sex attractants for species of the zygaenid subfamily Procridinae (Lepidoptera: Zygaenidae). *Entomol. Gen.* 32 (4): 243–250. 2010.
64. Efetov K.A., Hofmann A., Tarmann G.M. Application of two molecular approaches (use of sex attractants and DNA barcoding) allowed to rediscover *Zygaenoprocris eberti* (Alberti, 1968) (Lepidoptera, Zygaenidae, Procridinae), hitherto known only from the female holotype. *Nota Lepi.* 37 (2): 151–160. 2014. <https://doi.org/10.3897/nl.37.7871>
65. Efetov K.A., Subchev M.A., Toshova T.B., Kiselev V.M. Attraction of *Zygaenoprocris taftana* (Alberti, 1939) and *Jordanita horni* (Alberti, 1937) (Lepidoptera: Zygaenidae, Procridinae) by synthetic sex pheromones in Armenia. *Entomol. Gaz.* 62 (2): 113–121. 2011.
66. Efetov K.A., Can F., Toshova T.B., Subchev M. New sex attractant for *Jordanita anatolica* (Naufock) (Lepidoptera: Zygaenidae: Procridinae). *Acta Zool. Bulg.* 62 (3): 315–319. 2010.
67. Efetov K.A., Tarmann G.M., Toshova T.B., Subchev M.A. Enantiomers of 2-butyl 7Z-dodecenoate are sex attractants for males of *Adscita mannii* (Lederer, 1853), *A. geryon* (Hübner, 1813), and *Jordanita notata* (Zeller, 1847) (Lepidoptera: Zygaenidae, Procridinae) in Italy. *Nota Lepi.* 38 (2): 161–169. 2015. <https://doi.org/10.3897/nl.38.6312>
68. Razov J., Efetov K.A., Franin K., Toshova T.B., Subchev M.A. The application of sex pheromone traps for recording the Procridinae fauna (Lepidoptera: Zygaenidae) in Croatia. *Entomol. Gaz.* 68 (1): 49–53. 2017.
69. Keil T. Eine neue Grünwiderchen-Art aus der iranischen Provinz Kerman (Lepidoptera, Zygaenidae, Procridinae). *Entomol. Nachr. Ber.* 60 (3/4): 201–203. 2016.
70. Efetov K.A., Tarmann G.M. A checklist of the Palaearctic Procridinae (Lepidoptera: Zygaenidae). Simferopol, Innsbruck: CSMU Press, Nata. 2012.
71. Ефетов К.А., Бекетов А.А., Паршиков В.А. Синтез и биологическая активность вторичного бутилового эфира лауриновой кислоты. *ТМБВ*. 15 (1): 345–347. 2012. [Efetov K.A., Beketov A.A., Parshikov V.A. Synthesis and biological activity of lauric acid *sec*-butyl ester. *Tavricheskiy Mediko-biologicheskii Vestnik*. 15 (1): 345–347. 2012. (In Russ)].
72. Gorbunov O.G., Efetov K.A. The clearwing moth genus *Bembecia* Hübner 1819 [“1816”] (Lepidoptera, Sesiidae) in Crimea, with the description of a new species. *Zool. Zh.* 97 (7): 812–839. 2018.
73. Kawahara A.Y., Plotkin D., Espeland M., Meusemann K., Toussaint E.F.A., Donath A., Gimnich F., Frandsen P.B., Zwick A., dos Reis M., Barber J.R., Peters R.S., Liu S.,

- Zhou X., Mayer C., Podsiadlowski L., Storer C., Yack J.E., Misof B., Breinholt J.W. Phylogenomics reveals the evolutionary timing and pattern of butterflies and moths. PNAS. 116 (45): 22657–22663. 2019. <https://doi.org/10.1073/pnas.1907847116>
74. Roelofs W.L. Chemistry of sex attraction. PNAS. 92 (1): 44–49. 1995. <https://doi.org/10.1073/pnas.92.1.44>
75. Tillman J.A., Seybold S.J., Jurenka R.A., Blomquist G.J. Insect pheromones – an overview of biosynthesis and endocrine regulation. Insect Biochem. Mol. Biol. 29: 481–514. 1999. [https://doi.org/10.1016/s0965-1748\(99\)00016-8](https://doi.org/10.1016/s0965-1748(99)00016-8)
76. Roelofs W.L., Rooney A.P. Molecular genetics and evolution of pheromone biosynthesis in Lepidoptera. PNAS. 100 (16): 9179–9184. 2003. <https://doi.org/10.1073/pnas.1233767100a>
77. 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.
78. Byers J.A. Pheromone component patterns of moth evolution revealed by computer analysis of the *Pherolist*. J. Anim. Ecol. 75 (2): 399–407. 2006. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2656.2006.01060.x>
79. Xu P., Garczynski S.F., Atungulu E., Syed Z., Choo Y.-M., Vidal D.M., Zitelli C.H.L., Leal W.S. Moth sex pheromone receptors and deceitful parapheromones. PLoS ONE. 7 (7): e41653. 2012. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0041653>
80. Löfstedt C. Population variation and genetic control of pheromone communication systems in moth. Entomol. Exp. Appl. 54: 199–218. 1990. <https://doi.org/10.1111/j.1570-7458.1990.tb01331.x>
81. Löfstedt C. Moth pheromone genetics and evolution. Philos. Trans. R. Soc. B. 340(1292): 167–177. 1993.
82. Groot A. T., Schofl G., Inglis O., Donnerhacke S., Classen A., Schmalz A., Santangelo R. G., Emerson J., Gould F., Schal C., Heckel D. G. Within-population variability in a moth sex pheromone blend: genetic basis and behavioural consequences. Proc. R. Soc. B. 281: 20133054. 2014. <https://doi.org/10.1098/rspb.2013.3054>
83. Суров А.В., Мальцев А.Н. Анализ химической коммуникации млекопитающих: зоологический и экологический аспекты. Зоол. журн. 95 (12): 1449–1458. 2016. [Surov A.V., Maltsev A.N. Analysis of chemical communication in mammals: zoological and ecological aspects. Zool. Zh. 95 (12): 1449–1458. 2016. (In Russ)].
84. Wyatt T.D. Pheromones and animal behavior: chemical signals and signatures. Cambridge: Cambridge University Press. 2014. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139030748>
85. Efetov K.A. The Zygaenidae (Lepidoptera) of the Crimea and other regions of Eurasia. Simferopol: CSMU Press. 2005.
86. Subchev M.A., Efetov K.A., Toshova T.B., Koshio C. Sex pheromones as isolating mechanisms in two closely related *Illiberis* species – I. (*Primilliberis*) *rotundata* Jordan, 1907, and *I. (P.) pruni* Dyar, 1905 (Lepidoptera: Zygaenidae, Procridae). Entomol. Gaz. 67 (1): 51–57. 2016.

STRUCTURAL ANALYSIS OF SEX PHEROMONES AND ATTRACTANTS IN ZYGAENIDAE (INSECTA, LEPIDOPTERA): BIOCHEMICAL AND EVOLUTIONARY ASPECTS

K. A. Efetov^{a,#} and E. E. Kucherenko^{a,##}

^a V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Russia

[#]e-mail: efetov@ma.cfuv.ru

^{##}e-mail: shysh1981@mail.ru

The review addresses the data on the chemical composition and structure of all known sex pheromones and attractants in Zygaenidae (Insecta, Lepidoptera). We made an attempt to track possible pathways of the evolution of attractive molecules and to reveal structural features that determine their biological activity. Currently, the structure of sex pheromones and sex attractants is well known for two of the five Zygaenidae subfamilies. Sex attractants of Zygaeninae are acetic acid esters and fatty alcohols, while in Procridae they are 2-butanol esters and higher carboxylic (fatty) acids. Hydrocarbon radicals of fatty alcohols and acids of the known attractive molecules in Zygaenidae contain an even number of carbon atoms (12, 14, 16) and typically one double bond. Species specificity of the chemical signal owes not only the qualitative composition but also quantitative ratio of components of the pheromone/attractant mixture.

Keywords: chemical communication, sex pheromones, sex attractants, Zygaenidae