



# БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Том 17 \* № 9 \* 1991

УДК 577.19 : 595.782-114.7.088

*Б. Г. Ковалев, С. Ф. Недопекина, А. М. Сорочинская,  
Б. И. Осецимский\**

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛОВОГО ФЕРОМОНА БОЯРЫШНИКОВОЙ ЛИСТОВЕРТКИ

*ARCHIPS CRATAEGANA* Нв. (LEPIDOPTERA:  
TORTRICIDAE)

Всесоюзный научно-исследовательский институт биологических методов защиты растений, Кишинев;

\* Научно-производственное объединение «Молдлес», Бендери

Методами капиллярной ГЖХ и хроматомасс-спектрометрии в смывах феромонных желез самок *Archips crataegana* обнаружены три компонента, которые идентифицированы как (*Z*)-11-тетрадециен-1-ацетат (I), (*Z*)-9-тетрадециен-1-ацетат (II) и (*Z*)-11-тетрадециен-1-ол (III) в соотношении 18 : 7,5 : 1.

Боярышниковая листовертка *Archips crataegana* — полифаг, серьезный вредитель семечковых и косточковых плодовых пород, повреждающий также лесные породы (дуб, березу, рябину, боярышник и т.д.) [1]. Половой феромон ее не идентифицирован, имеются лишь указания о привлекательности смеси синтетических ацетатов (*Z*)-11-, (*E*)-11-тетрадециен-1-ола, (*Z*)-9-тетрадециен-1-ола [2] и ацетатов (*Z*)-11-, (*Z*)-9-тетрадециен-1-ола [3] в полевых условиях.

Половой феромон боярышниковой листовертки получали смывом ампутированных желез самок гексаном.

Для отыскания активных компонентов феромона экстракт в количестве 20 самко/эквивалентов хроматографировали на набивной колонке с неполярной фазой SE-30, отбирая однominутные фракции, которые тестирували методом электроантенномографии (ЭАГ). Наибольший ответ антенн получен на фракцию, по времени удерживания попадающую в область ацетатов тетрадециен-1-ола (рис. 1). Методом капиллярной хроматографии на колонках с неполярной (DB-1) и умеренно полярной (DB-WAX) фазами с использованием синтетических стандартов в области времен удерживания обнаружены два компонента (таблица), один из которых соответствует ацетату (*Z*)-11-тетрадециен-1-ола (компонент 1; 68,3%), другой — ацетату (*Z*)-9-тетрадециен-1-ола (компонент 2; 28%).

В области времен удерживания, соответствующих спиртам с 14 атомами углерода в цепи, обнаружен компонент (3) — (*Z*)-11-тетрадециен-1-ол.

Время удерживания некоторых синтетических стандартов  
и компонентов феромона боярышниковой листовертки  
на колонках с фазами различной полярности

Название	Время удерживания, мин	
	DB-1	DB-WAX
Ацетат ( <i>Z</i> )-11-тетрадециен-1-ола	19,813	16,223
Ацетат ( <i>Z</i> )-9-тетрадециен-1-ола	19,480	15,920
( <i>Z</i> )-11-Тетрадециен-1-ол	16,490	19,135
Компонент 1	19,800	16,220
» 2	19,485	15,915
» 3	16,497	19,130

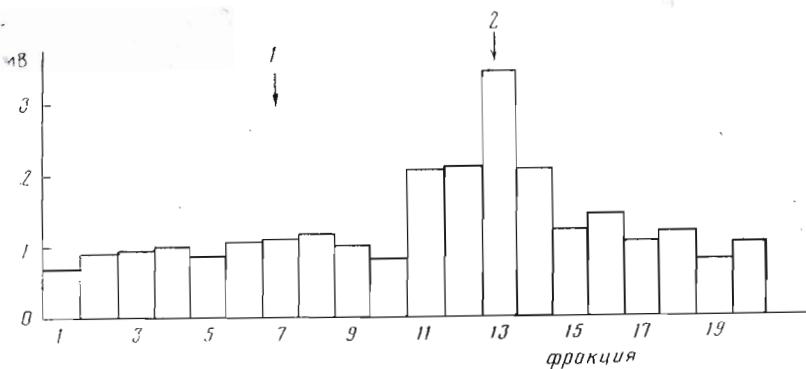


Рис. 1. Электроантеннографические ответы антенн самцов боярышниковой листовертки на одноминутные хроматографические фракции сырого экстракта самок с колонки (3 мм × 2,5 м) с SE-30 при 160° С. Стрелками показаны места выхода стандартов (7Z)-C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>-OH (1) и (7Z)-C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>-OAc (2)

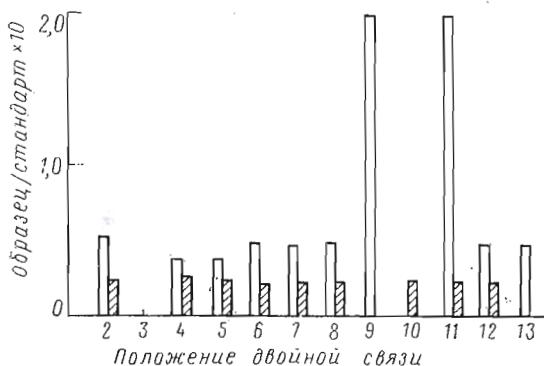


Рис. 2. Нормализованные ответы антenn самцов боярышниковой листовертки на ряд синтетических ацетатов тетрадециен-1-ола. Стандарт — (7Z)-C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>-OAc. Светлые и заштрихованные прямоугольники соответствуют Z- и E-изомерам

(компонент 3; 3,7%). Соотношение компонентов в экстракте составляет 18 : 7,5 : 1.

Результаты капиллярной хроматографии подтверждены масс-спектрометрически. В масс-спектрах компонентов (1) и (2) присутствовали характеристичные пики с *m/z* 194 и 61, образующиеся при отщеплении уксусной кислоты от молекулярного иона с массой 254, отвечающей ацетату тетрадециен-1-ола. Фрагменты 166, 152, 124, 110 углеводородного распада иона с *m/z* 194 подтверждают наличие алифатической цепи с одной двойной связью. Масс-спектр компонента (3) содержал пик молекулярного иона с *m/z* 212, пик характеристического фрагмента с *m/z* 194, отвечающий [M - H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, и пики фрагментов углеводородного распада мононепредельной алифатической цепи [M - H<sub>2</sub>O - CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [M - H<sub>2</sub>O - nCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

Положение и геометрия двойной связи в компонентах (1) и (2) подтверждены также ЭАГ тестированием ряда Z-, E-изомерных тетрадециен-1-илацетатов. Наибольшие ответы антенн самцов боярышниковой листовертки вызывали ацетаты (Z)-9- и (Z)-11-тетрадециен-1-олов (рис. 2).

Полевыми опытами показано, что смесь, содержащая 68% (Z)-11-тетрадециен-1-илацетата, 28% (Z)-9-тетрадециен-1-илацетата и 4% (Z)-11-тетрадециен-1-ола, активно привлекала самцов боярышниковой листовертки в ловушки.

Таким образом, в составе полового феромона самок боярышниковой листовертки *Archips crataegana* идентифицированы три компонента: аце-

таты (Z)-11- и (Z)-9-тетрадецен-1-ола и (Z)-11-тетрадецен-1-ол в соотношении 18 : 7,5 : 1.

### Экспериментальная часть

Газожидкостную хроматографию проводили на приборе «Хром-5» с использованием стеклянной колонки (3 мм × 2,5 м), наполненной 3% SE-30 на хроматоне N-AW-HMDS, 80—100 меш, при 160° С и токе азота 40 мл/мин. Капиллярную хроматографию осуществляли на приборе НР 5890. Использовали колонки (0,25 мм × 30 м) с фазами DB-1 и DB-WAX в условиях программированного нагрева от 100 до 220° С со скоростью 10° С/мин. Хроматомасс-спектрометрию проводили на приборе НР 5890 с масс-селективным детектором НР 5970, колонкой (0,25 мм × 30 м) с DB-WAX при нагревании от 50 до 230° С со скоростью 10° С/мин. Антенограммы записывали по описанной ранее методике [4] на той же установке. Синтетические образцы, использованные в работе, получали через ацетиленовые спирты и по реакции Виттига.

Боярышниковую листовертку собирали в природе в виде куколок, которых доводили до имаго. Кончики брюшков 2—3-суточных самок, находящихся в позе призыва, тщательно отрезали под бинокуляром и помещали на 10 мин в дважды перегнанный гексан, затем раствор со смытым феромоном использовали в ГЖХ. Одноминутные фракции собирали в охлаждаемые жидким азотом стеклянные капилляры размером 1 мм × 30 см, которые присоединяли к выходу колонки хроматографа.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В. П., Лившиц И. З. Вредители плодовых культур. М.: Колос, 1984. С. 222.
2. Рябчинская Т. А., Колесова Д. А., Мыттус Э. Р. // Зоол. журн. 1986. Т. 65. № 10. С. 1490—1499.
3. Arn H., Toth M., Priesner E. // List of Sex Pheromones of Lepidoptera and Related Attractant. Addenda. Wädenswill. Budapest. Seewiesen. 1986/87. Р. 6.
4. Миняйло В. А., Ковалев Б. Г., Бедный В. Д. // Хеморецепция насекомых. 1978. № 3. С. 97.

Поступила в редакцию  
21.11.1991

B. G. KOVALEV, S. F. NEDOPEKINA, A. M. SOROCHINSKAYA, B. I. OSETSIMSKY \*

### IDENTIFICATION OF THE SEX PHEROMONE COMPONENTS FROM FEMALES OF *ARCHIPS CRATAEGANA* Hb. (LEPIDOPTERA: TORTRICIDAE)

All-Union Institute of Biological Methods in Plant Protection, Kishinev;  
\* Research-Production Company «Moldles», Benderi

Three pheromone components were found in gland washes of the *Archips crataegana* females by capillary GC and GC-MS methods. They were identified as (Z)-11-tetradecen-1-ol acetate (I), (Z)-9-tetradecen-1-ol acetate (II) and (Z)-11-tetradecen-1-ol (III) in the ratio 18 : 7,5 : 1. Field tests demonstrated that a mixture, containing 68% (I), 28% (II) and 4% (III), attracted the *Archips crataegana* males.