

# بهینه سازی سنتز فرمون جنسی ساقه خوار نیشکر به عنوان حدواسط فرمون گرم خراط با روش های ایمن و با بازده بالا

سید علی طباطبایی قمی<sup>+</sup>، مهدی ناصری، رویا اکبرزاده

دانشگاه تهران، سازمان جهاد دانشگاهی تهران، گروه پژوهشی شیمی کاربردی

**چکیده:** حشره ساقه خوار نیشکر *Lederer Sesamia cretica* هر ساله خسارات عمده ای به مزارع نیشکر، ذرت و غلات وارد می کند. فرمون جنسی این حشره مخلوطی از (Z)-9-tetradecen-1-ol (۸۰٪) و (Z)-9-tetradecenyl acetate (۱۰٪) و (Z)-11-hexadecen-1-ol (۱۰٪) است. روش های گزارش شده پیشین برای سنتز آزمایشگاهی این مواد، شامل استفاده از مراحل مشکل، حلال های زیان آور و اغلب دارای راندمان پایین است که از نظر اقتصادی همیشه نمی تواند مقرون به صرفه باشد. در این پژوهش، روشی ایمن و دارای کارایی اقتصادی بالا برای سنتز جزء اصلی این فرمون طی پنج مرحله واکنش متوالی با استفاده از حلال های ایمن و مواد اولیه در دسترس گزارش می شود.

**واژه های کلیدی:** ساقه خوار نیشکر؛ فرمون جنسی؛ سنتز؛ مواد اولیه در دسترس.

**KEYWORDS:** sex pheromones, *Sesamia cretica* Lederer, (Z)-9-tetradecen-1-ol, synthesis, efficient strategy

## مقدمه

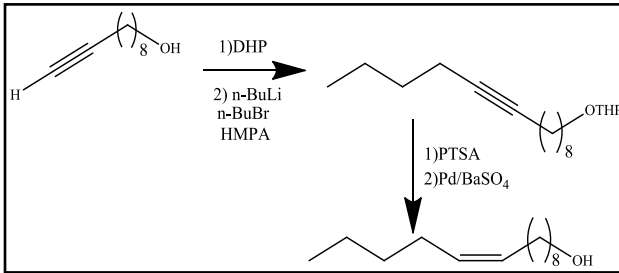
سمی و مضر برای محیط زیست و موجودات زنده طراحی می شوند [۱]. سنتز فرمون ها با هدف حذف استفاده از سموم آفت کش اقدامی مهم در راستای اصول دوازده گانه شیمی سبز است. تقلید از فرایندهایی طبیعی و استفاده مفید از آن رویکردی نوین برای توسعه فناوری های شیمیایی دوستدار محیط زیست است. در دهه ۷۰ و ۸۰ میلادی، اثرات نامطلوب آفت کش های سنتزی بر روی محیط زیست و انسان ها منجر به پیشرفت برنامه های مدیریت تلفیقی آفات در آمریکا و آسیا شدند. از آن زمان تاکنون بسیاری از استراتژی های مدیریت تلفیقی آفات با موفقیت در سطح دنیا اجرا می شوند. کارآمدی و اثربخشی این روش ها نیازمند همکاری افراد با تخصص های گوناگون همچون کشاورزی،

کنترل شیمیایی آفات ساقه خوار به دلیل نفوذ آن در ساقه گیاه میزبان مشکل است و فقط قبل از نفوذ آن به درون ساقه و زمانی که لارو حشره بر روی گیاه میزبان قرار دارد موثر است. حتی در صورت تشخیص به موقع بازه زمانی موثر برای سمپاشی، خسارات گسترده و طولانی مدتی که استفاده از سموم بر محیط زیست برجای می گذارد باعث رویگردانی روزافزون جهانی در استفاده از روش های سنتی مبارزه با آفات شده است. علاوه بر این، باقیماندن سموم بر روی محصولات کشاورزی تهدیدی جدی برای سلامتی جوامع بشری محسوب می شود. شیمی سبز<sup>۱</sup> به مجموعه ای از محصولات و فرایندهایی اطلاق می شود که برای کاهش و از بین بردن آثار استفاده و تولید ترکیبات

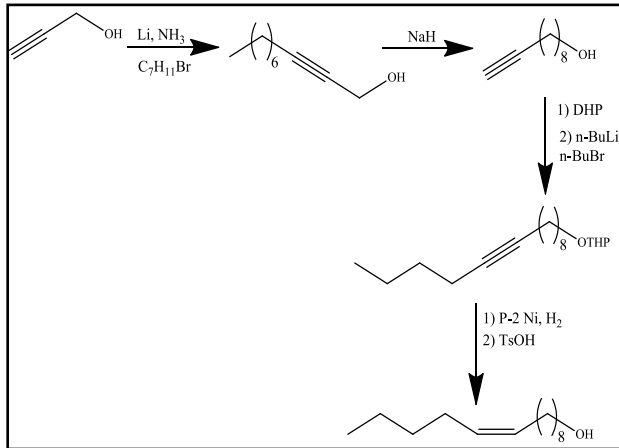
\* عهده دار مکاتبات

+E-mail: alitabqom@gmail.com

(۱) Green Chemistry



شکل ۱- اولین روش گزارش شده در سنتز جزء اصلی فرمون [۱۲]



شکل ۲- اصلاح روش اول در سنتز جزء اصلی فرمون [۱۳]

روش‌های گوناگون سنتز جزء فرعی به عمل آمد [۹ و ۱۰ و ۱۱]. روش بهینه برای سنتز این ماده روشی تشخیص داده شد که مرحله چهارم آن از سنتز جزء اصلی فرمون حشره ساقه خوار نیشکر<sup>۳</sup> می‌گذشت. نتایج سنتز فرمون کرم خراط در مقالات بعدی ارائه خواهد شد.

در سال ۱۹۷۸ جزء اصلی فرمون حشره ساقه خوار نیشکر با استفاده از ماده اولیه ۹- دکاین-۱-ال طی چهار مرحله واکنش سنتز شد [۱۲] (شکل ۱). از معایب روش ذکر شده می‌توان به استفاده از ماده اولیه غیر در دسترس و بسیار گران قیمت و استفاده از حلال سرطان زای هگزامتیل فسفرآمید<sup>۴</sup> اشاره کرد.

در روش سنتزی که در سال ۱۹۸۶ برای سنتز این ترکیب ارائه شده است، ماده اولیه ۹- دکاین-۱-ال مورد استفاده در روش قبلی طی دو مرحله واکنش و با استفاده از آمونیاک مایع سنتز شده است [۱۳] (شکل ۲). کار کردن با آمونیاک مایع و دشواری کار کردن با این ماده و توانایی آسیب رسانی به ریه‌ها از معایب این روش به شمار می‌رود. در سال ۲۰۰۶ روش دیگری برای سنتز جزء اصلی فرمون به عنوان حدواسط سنتز فرمون کرم خراط گزارش شد [۱۴]. در ایران

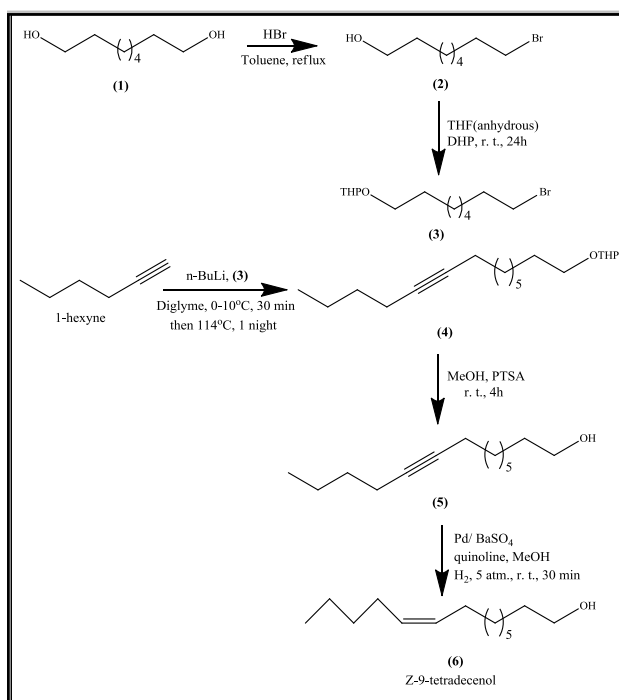
حشره‌شناسی، شیمی مرتبط با رفتار حشرات و سرانجام تولیدکنندگان محصولات است. دانش شیمی و فناوری انتشار مواد موثر فرمون جنسی پروانه حشرات، به همراه شناخت کامل مدیریت تلفیقی مزارع دست به دست هم می‌دهند تا روش مناسبی را با کمترین خطر برای کنترل آفات معرفی نمایند. این روش همان استفاده از فرمون‌ها در کنترل آفات نباتی می‌باشد. فرمون‌ها مواد شیمیایی هستند که قادرند گیرندگان پیام را، خارج از بدن تولید کننده پیام تحریک کنند و بر رفتار آنها تأثیر بگذارند [۲].

نیشکر گیاهی صنعتی، استراتژیک و با اهمیت اقتصادی زیاد است که در شرایط آب و هوای خوزستان از رشد عملکرد بسیار مناسبی برخوردار می‌باشد. اهمیت این گیاه تا جایی است که حتی ضایعات کشاورزی آن در استخراج سلولز کاربرد دارد [۳]. ساقه خوار نیشکر<sup>۱</sup> یکی از آفات اصلی ذرت، نیشکر و غلاتی مانند گندم و برنج در بسیاری از کشورهای واقع در مدار ۴۵ درجه شمالی شامل جنوب اروپا، شمال غربی آفریقا و منطقه خاورمیانه است. چرخه زندگی این آفت در طی سال شامل تشکیل نسل‌های متوالی بوده که در فرانسه دو نسل، در مراکش ۴ نسل و در ایران تا ۴ نسل کامل و یک نسل ناقص گزارش شده است [۴]. از این رو استفاده از روش‌های جایگزین مانند استفاده از فرمون‌های جنسی برای کنترل این آفت بسیار مورد توجه قرار گرفته اند [۵]. استفاده از تله‌های فرمونی می‌تواند شامل شکار انبوه یا ردیابی زمان مناسب جهت استفاده از آفت کش‌ها باشد.

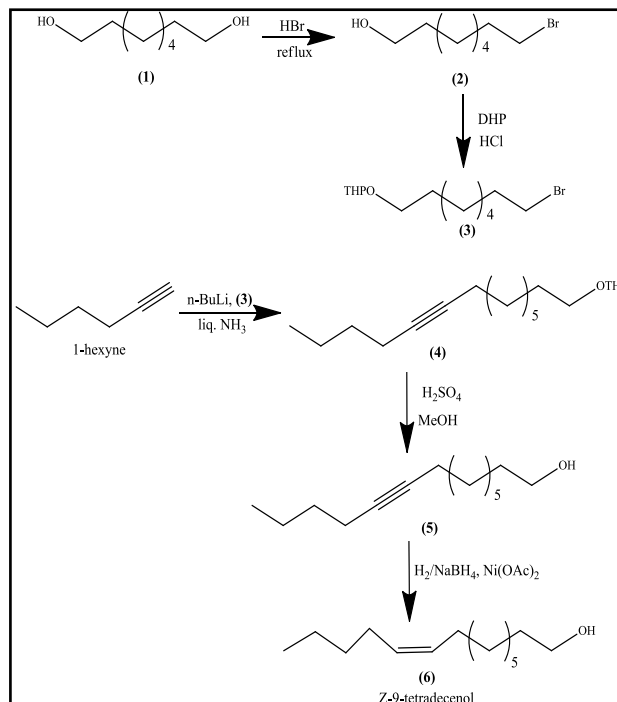
فرمون جنسی این حشره طی پژوهش مشترکی که در سال ۲۰۰۸ در ایران و فرانسه صورت گرفت مخلوطی سه تایی از ترکیبات زنجیره‌ای (Z)-9-tetradecen-1-yl (10%)، (Z)-9-tetradecen-1-ol (80%) acetate و (Z)-11-hexadecen-1-ol (10%) گزارش شده است [۶]. این گزارش، قسمتی از پروژه فرمون انجام گرفته در آزمایشگاه شیمی کاربردی جهاد دانشگاهی تهران است و محصول آن، حدواسط جزء فرعی فرمون کرم خراط<sup>۲</sup> می‌باشد. کرم خراط یکی از آفات مهم چوبخوار در ایران است و دارای میزبانان مهمی در بین درختان میوه می‌باشد [۷]. گردو میزبان اصلی این آفت بوده و بیشترین خسارت را می‌بیند. (Z,E)-۱۳,۲-کتادی انیل استات به عنوان جزء اصلی تشکیل دهنده این فرمون شناسایی گردیده است. (Z,E)-۱۳,۳-کتادی انیل استات به عنوان جزء کمکی تشکیل دهنده این فرمون شناسایی گردیده است [۸]. سنتز جزء اصلی و جزء کمکی تشکیل دهنده این فرمون در آزمایشگاه ما در دست اجراست. مطالعات جامعی روی

(۱) (Lepidoptera Amphipyrae) *Sesamia cretica* Lederer  
(۳) *Sesamia cretica*

(۲) *Zeuzera pyrina*  
(۴) HMPA



شکل ۴- روش انجام گرفته در این پژوهش



شکل ۳- روش سوم در سنتز جزء اصلی فرمون [۱۵]

حساس بودند، تحت جو ازت خشک و در ظروف شیشه‌ای خشک شده در آن انجام گرفت. حلال‌های مربوط به مراحل حساس به رطوبت قبل از استفاده با روش‌های شناخته شده (تقطیر برگشتی با سدیم/ بنزوفنون یا استفاده از کلسیم هیدرید) خشک شد [۱۶]. از آنجا که در تمام مراحل هیچ یک از مواد اولیه و محصولات دارای جذب UV نیستند، برای شناسایی لکه‌ها در TLC از  $\text{KMnO}_4$  Stain استفاده شد. پیریدینیوم پاراتولون سولفونات از واکنش پاراتولون سولفونیک اسید با پیریدین تهیه شد [۱۷]. طیف FT-IR با دستگاه اسپکتروسکوپی پراکین الم مدل ۶۵ Spectrum و طیف NMR با دستگاه 500MHZ مدل BRUKER تهیه شد. طیف Mass با دستگاه ۵۹۷۳ Network Mass Selective Detector گرفته شد. کلیه آزمایشات طیف سنجی توسط آزمایشگاه مرکزی دانشگاه تهران انجام گرفته است.

### مراحل سنتز

#### مرحله اول برم دار کردن ۸،۱-اکتان دی ال

به محلول ۱۰ گرم ۸،۱-اکتان دی ال (۱) در ۱۰۰ میلی لیتر تولوئن، قطره قطره ۱۱/۶ میلی لیتر محلول ۴۸٪ HBr در دمای محیط اضافه شد. سپس مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت تقطیر برگشتی شد. روند پیشرفت واکنش با TLC و با استفاده از نسبت نرمال هگزان:

در سال ۱۳۹۶ سنتز هر سه جزء این فرمون با روشی مشابه روش ذکر شده گزارش شد [۱۵] (شکل ۳). از معایب روش ذکر شده می‌توان به استفاده از آمونیاک مایع اشاره نمود. در هیچ کدام از مراحل، راندمان واکنش‌ها ذکر نشده و تنها در مرحله احیا، درصد خلوص محصول ۸۶٪ ذکر شده که خلوص بالایی محسوب نمی‌شود. با توجه به اهمیت سنتز بهینه فرمون حشره ساقه خوار نیشکر، ارائه روشی که با استفاده از مواد اولیه ارزان، ایمن و در دسترس محصولی با راندمان و درصد خلوص بالا را ایجاد کند ضروری به نظر می‌رسید. در این پژوهش روشی کاربردی برای سنتز این ترکیب ارزشمند از مواد اولیه در دسترس گزارش می‌شود. هم‌چنین تلاش شده است تا با جایگزین کردن حلال‌های ایمن‌تر و افزایش راندمان کلی واکنش و استفاده از کاتالیست، گامی در جهت نزدیک‌تر شدن به شیمی سبز برداشته شود. طی مطالعات گسترده‌ای که روی مراحل سنتز این ماده انجام گرفت، استراتژی انتخاب شده برای سنتز بهینه این ماده مطابق زیر می‌باشد (شکل ۴).

### بخش تجربی

#### مواد و تجهیزات

تمام مواد اولیه به جز موارد ذکر شده در زیر از شرکت مرک خریداری و به همان صورت استفاده شد. مرحله‌ای که به رطوبت

**مرحله چهارم محافظت زدایی گروه عاملی پیرانی**

به محلول ۱۷/۸ گرم (۴) در ۱۰ میلی لیتر متانول، چند کریستال پارا تولوئن سولفونیک اسید اضافه شد. مخلوط ۴ ساعت در دمای محیط به هم زده شد. روند پیشرفت واکنش با TLC و با استفاده از نسبت نرمال هگزان: اتیل استات ۹:۲ پیگیری شد. حلال واکنش تحت خلاء نسبی تبخیر شد سپس دی اتیل اتر افزوده، آن را به ترتیب با محلول بی کربنات سدیم اشباع و سپس آب نمک شست و شو داده، فاز آلی با سدیم سولفات خشک، آب گیری شد. محلول حاصل تحت خلاء نسبی تبخیر شد. روغن خام حاصله با ستون کروماتوگرافی با استفاده از حلال نرمال هگزان: اتیل استات ۹:۱ خالص سازی شد. راندمان ۹-تترا دکاین-۱-ال (۵) ۶۹/۱۲٪ بود [۲۱].

**مرحله پنجم احیای گزینشی پیوند سه گانه به پیوند دوگانه سیسی**

در یک راکتور استنلس استیل (۳۱۶) با حجم ۲۰۰ میلی لیتر Pd/BaSO<sub>4</sub> ۶/۹ گرم (۵)، ۶۰ قطره کینولین، ۰/۳ گرم کاتالیست Pd/BaSO<sub>4</sub> پنج درصد و ۵۰ میلی لیتر متانول ریخته، بعد از چند بار عبور گاز ازت، هیدروژن تزریق کرده فشار به ۵ اتمسفر رسانده شد. مخلوط نیم ساعت در دمای محیط به هم زده شد. روند پیشرفت واکنش با TLC و با استفاده از نسبت نرمال هگزان: اتیل استات ۹:۳ پیگیری شد. حلال واکنش تحت خلاء نسبی پرانده شد سپس دی اتیل اتر افزوده و به ترتیب با محلول هیدروکلریک اسید ۱۰٪، آب و محلول آب نمک شست و شو شد. فاز آلی جدا شد و با سدیم سولفات خشک، به مدت ۱ شب آب گیری شد. محلول حاصل تحت خلاء نسبی تبخیر شد. راندمان واکنش سنتز (Z)-۹-تترا دکن-۱-ال (۶)، ۸۸/۴٪ بود.

**نتیجه‌ها و بحث**

استراتژی کلی سنتز فرمون از الگوی کلی روش سوم پیروی می‌کند با این تفاوت که تلاش شده است با تغییرات اعمال شده در تک تک مراحل، اشکالاتی چون استفاده از مواد غیر ایمن، راندمان پایین و درصد خلوص پایین برطرف شود. در مرحله اول با جایگزینی حلال تولوئن با بنزن نسبت به روش تبریزیان، راندمان عالی به دست آمده است. در مرحله دوم کاتالیست پیریدینیوم پاراتولوئن سولفونات راندمان را بالا می‌برد. مرحله سوم شامل واکنش کربانیون حاصل از واکنش بین ۱-هگزاین و n-BuLi با آلکیل برمید محافظت شده (۳) است که منجر به تشکیل پیوند کربن-کربن و افزایش طول زنجیره‌ی محصول می‌شود. همان طور که می‌دانیم انجام موثر این گونه واکنش‌های

اتیل استات ۹:۲ پیگیری شد. مخلوط حاصله به ترتیب با محلول ۱ مولار سدیم هیدروکسید، محلول هیدروکلریک اسید ۱۰٪ و محلول آب نمک شست و شو شد. فاز آلی جدا شد و با سدیم سولفات خشک، به مدت ۱ شب آب گیری شد. محلول حاصل تحت خلاء نسبی تبخیر شد. روغن به دست آمده بدون خالص سازی بیشتر در مرحله بعد به کار برده شد. راندمان واکنش ۹۸/۶٪ از ۸-برموکتان-۱-ال (۲) بود [۱۸].

**مرحله دوم محافظت گروه عاملی الکی**

به محلول ۱۴/۱ گرم (۲) در ۵۰ میلی لیتر THF خشک در حضور مقدار کاتالیستی پیریدینیوم پارا تولوئن سولفونات و در حمام آب و یخ قطره قطره ۱۰ میلی لیتر دی هیدرو پیران اضافه شد. مخلوط ۲۴ ساعت در دمای محیط به هم زده شد. روند پیشرفت واکنش با TLC و با استفاده از نسبت نرمال هگزان: اتیل استات ۹:۲ پیگیری شد. سپس مخلوط از کاغذ صافی عبور داده شد و پس آب به ترتیب با محلول بی کربنات سدیم اشباع، آب و سپس آب نمک شست و شو داده، فاز آلی با سدیم سولفات خشک، به مدت ۱ شب آب گیری شد. کاتالیست جمع شده روی کاغذ صافی بعد از شست و شو با هگزان قابل بازیافت می‌باشد. محلول حاصل تحت خلاء نسبی تبخیر شد. روغن بدست آمده بدون خالص سازی بیشتر در مرحله بعد به کار برده شد. راندمان واکنش ۹۱/۵٪ از ۱-تترا هیدرو-۲-پیرانیل اکسی-۸-برموکتان (۳) بود [۱۹].

**مرحله سوم واکنش با لیتیوم استیلاید**

به مخلوط ۷/۹ میلی لیتر ۱-هگزاین در ۸۰ میلی لیتر دایگالیم، ۴۲ میلی لیتر n-BuLi قطره قطره با سرعتی اضافه شد که دمای واکنش از ۱۰ درجه سلسیوس بالاتر نرود. مخلوط ۳۰ دقیقه در همان دما به هم زده شد. سپس به یکباره ۸۱/۱۷ گرم (۳) به مخلوط اضافه گردید و دما تا ۱۱۴ درجه سلسیوس بالا برده شد. مخلوط ۳/۵ ساعت در همین دما به هم زده شد. روند پیشرفت واکنش با TLC و با استفاده از نسبت نرمال هگزان: اتیل استات ۱۰:۲ پیگیری شد. سپس محتویات بالن به ۲۰۰ میلی لیتر آب افزوده شد و فاز آلی جدا و فاز آبی با نرمال هگزان استخراج گردید. مجموع فاز آلی با سدیم سولفات خشک، آب گیری شد. محلول حاصل تحت خلاء نسبی تبخیر شد. روغن به دست آمده بدون خالص سازی بیشتر در مرحله بعد به کار برده شد. راندمان خام سنتز ۱-تترا هیدرو-۲-پیرانیل اکسی-۸-تترا دکاین (۴) استکیومتری بود [۲۰].

(۱) Stainless Steel

جدول (۱): تاثیر نوع حلال بر راندمان واکنش

| راندمان (%) | حلال                          |
|-------------|-------------------------------|
| ۱۵          | ۳،۱-دی متیل-۲-ایمیدازولیدینون |
| ۸۵          | دایگلاپیم                     |
| ۹           | N,N-دی متیل فرمامید           |

علاوه بر این استفاده از آمونیاک مایع راندمان بالایی ندارد [۱۴]. در مرحله آخر نیز با استفاده از کاتالیست Pd/BaSO<sub>4</sub> در زمان کوتاه (نیم ساعت)، محصول نهایی با بهره و خلوص عالی سنتز گردید. در هیچ یک از مقالات گزارش شده قبلی فشار گاز هیدروژن و زمان واکنش مشابه شرایط گزارش شده نبوده و این فشار و زمان اولین گزارش برای تهیه این محصول می باشد. نتیجه تغییرات اعمال شده این است که راندمان کلی واکنش که در روش سوم ۲۴٪، در روش دوم ۵۱٪ و در روش اول ۵۸٪ بود (البته در روش گزارش شده توسط اوچیدا از ماده اولیه گران قیمت ۹-دکاین-۱-ال که به راحتی در دسترس نیست استفاده شده بود)، در روش انجام گرفته در این گزارش حدود ۶۲٪ شده است. علاوه بر این، روش ها به نحوی اصلاح شده‌اند که حلال های مضر و سرطان زا حذف شده اند و هیچ یک از مراحل بر خلاف روش هایی که پیش از این گزارش شده بود نیاز به اعمال دماهای بسیار پایین (در بهترین حالت حدود زیر ۳۰- درجه) نداشته‌اند که اجرای مراحل در فاز صنعتی را تسهیل می کند.

#### داده های طیفی محصول نهایی سنتز شده

IR,  $\nu_{\max}$ : ۳۳۳۰(OH), ۳۰۱۰, ۱۶۶۰, ۷۳۰(-CH=CH) cm<sup>-1</sup>.  
<sup>1</sup>HNMR (CDCl<sub>3</sub>, ۵۰۰ MHz),  $\delta$ : ۰/۸۹(۳H, t, CH<sub>3</sub>), ۱/۳۲ (۱۶H, br. s), ۱/۸۷-۲/۲۰(۴H, m, CH<sub>2</sub>C=), ۳/۶۵(۲H, t, CH<sub>2</sub>OH), ۵/۷-۵/۸۵(۲H, m, CH=CH). <sup>13</sup>C(1H) NMR (CDCl<sub>3</sub>, ۱۲۵ MHz),  $\delta$ : ۱۳/۹, ۲۰/۸, ۲۲/۳, ۲۶/۹, ۲۶/۹, ۲۹/۳, ۲۹/۴, ۲۹/۴, ۲۹/۷, ۳۱/۹, ۳۸/۶, ۵۹/۳, ۱۲۷/۹, ۱۲۹/۷. Ms (۷۰ev) m/z ۱۹۵(M-۱۷), ۲۱۲(M<sup>+</sup>).

مراحل فوق جهت سنتز جزء اصلی فرمون می‌باشد که با استیله کردن آن به جزء دوم و با تکرار تمام مراحل فوق و جایگزینی دی ال ده کربنه با دی ال ال ۸ کربنه به جزء سوم رسیدیم که جهت اختصار از ذکر تمام مراحل خودداری می‌شود.

جانمایی هسته دوستی مستلزم استفاده از حلال های قطبی آپروتیک<sup>۱</sup> است تا با حلال پوشی انتخابی یون لیتیوم و تشکیل کربانیون برهنه، استخلاف برمید مجبور به ترک مولکول شده و پیوند کربن-کربن تشکیل شود. حلال پیشنهاد شده برای آلکیل دار کردن ترکیبات استیلنی انتهایی، حلال قطبی آپروتیک هگزامتیل فسفرآمید است [۱۰ و ۱۱ و ۱۳ و ۲۰]. متاسفانه این حلال دارای خواص سرطان زایی<sup>۲</sup>، عقیم کنندگی<sup>۳</sup> و جهش زای ژنتیکی<sup>۴</sup> است [۲۲]. کار کردن با این حلال به خصوص در شرایط عاری از رطوبت این واکنش که الزام استفاده از حلال تازه تقطیر شده را تحمیل می کند، مستلزم رعایت ویژه اصول ایمنی در آزمایشگاه است و استفاده از این حلال در مقیاس صنعتی را تقریباً ناممکن می کند. از این رو درصدد برآمدیم تا حلال ایمن تری برای این مرحله از واکنش جایگزین کنیم. طبق جست و جویی که در متون انجام شد، حلال های ۳،۱-دی متیل-۲-ایمیدازولیدینون<sup>۵</sup> و دایگلاپیم<sup>۶</sup> [۲۰] به عنوان جایگزین این حلال در این نوع واکنش ها استفاده شده بود. از آن جا که هیچ یک از موارد گزارش شده دقیقاً مطابق واکنش مورد نظر ما نبود، تاثیر نوع حلال بر راندمان واکنش را مورد بررسی قرار دادیم که نتایج آن در جدول (۱) آمده است:

همان طور که در جدول آمده، علاوه بر دو حلالی که در متون برای آلکیل دار کردن ترکیبات استیلنی انتهایی معرفی شده بود، اثر حلال قطبی آپروتیک N,N-دی متیل فرمامید هم به دلیل سهولت دسترسی به این حلال مورد بررسی قرار گرفت که راندمان بالایی نداشت. مطابق نتایج جدول، حلال دایگلاپیم برای این مرحله مناسب تشخیص داده شد که علاوه بر راندمان بالا و ایمنی این حلال نسبت به هگزامتیل فسفرآمید، شرایط دمایی بسیار راحت تری هم داشت. در تمام متون واکنش n-BuLi با ترکیبات استیلنی انتهایی در حضور حلال هگزامتیل فسفرآمید در دمای -۷۶°C گزارش شده است ولی واکنش های مشابه در حضور دایگلاپیم در دمای صفر تا ده درجه سلسیوس آغاز و در دمای ۱۱۰ تا ۱۱۵ درجه سلسیوس ادامه می یابد که تامین این شرایط دمایی بسیار ساده تر است.

شایان ذکر است که در پاره ای از متون برای تشکیل کربانیون از ترکیبات استیلنی انتهایی، از آمونیاک مایع در حضور n-BuLi استفاده شده است که به جهت دشواری کار با آمونیاک مایع و توانایی آسیب رسانی بالا به ریه ها روشی منسوخ به شمار می رود.

(۱) Polar Aprotic Solvents

(۳) antispermatogenic

(۵) 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone(DMI)

(۲) carcinogenic

(۴) mutagenic

(۶) Diglyme

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش، روشی ایمن و دارای کارایی اقتصادی بالا برای سنتز فرمون ساقه خوار نیشکر *Sesamia cretica* گزارش شده است. روش‌های گزارش شده پیشین برای سنتز آزمایشگاهی این مواد، شامل استفاده از مراحل مشکل، حلال‌های زیان‌آور و اغلب دارای راندمان پایین است که فاقد توجیه اقتصادی می‌باشند که با تغییرات اعمال شده در این پژوهش بسیاری از مشکلات ذکر شده برطرف شده است.

## قدردانی

این پژوهش با استفاده از امکانات و پشتیبانی جهاد دانشگاهی تهران، آزمایشگاه شیمی کاربردی انجام گرفته است که بدین وسیله از مساعدت مسئولین و همکاران قدردانی می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۵/۲۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۸/۰۳

## منابع

- [1] Oxana V., Kharissova N., Boris I., César M., González O., Peña Y., [Greener Synthesis of Chemical Compounds and Materials](#), *Royal soc. Open sci.*, **6**: 191378-191419 (2019).
- [2] Mushta A., Zaki H., Mudasir A., [Pheromones in Lepidopteran Insects: Types, Production, Reception and its Application](#) *J. Pharm. and Phytochem.* **6(7)**: 2552-2558 (2017).
- [۳] امانی، حسین، حسنخواه، امیر، طالب‌نیا، فرید، استخراج سلولز و بررسی تولید کربوکسی متیل سلولز از چند منبع ضایعاتی کشاورزی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۵(۲)**: ۱۱۳ تا ۱۲۰ (۱۳۹۵).
- [4] Anglade P., Balachowsky A. S., "Les Sesamia", (ed) Appliquée 00E0; l'Agriculture, Tome II. Lepidoptères, 2ème vol. Masson et Cie, Paris (1972).
- [5] Carde R. T., "Insect Pheromone Research: New Directions", Chapman and Hall, New York (1996).
- [6] Avand-Faghih A., Freerot B., [Identification of the Sex Pheromone of Sesamia Cretica Lederer](#), *J. Chem. Ecol.*, **34(1)**: 103-106 (2008).
- [7] Avand-Faghih A., Zahdi H., Jafarloo M., [Efficiency of Mating Disruption for Controlling the Leopard Moth, Zeuzera Pyrina L. \(Lep.: Cossidae\), in Walnut Orchards](#), *J. Entomol. Soc. Iran (JESI)*, **35(2)**: 37-48 (2015).
- [8] Pasqualini E., Vergnani S., Natale D., Accinelli G., [IPM Improvement on Pome Fruit Orchards in Emilia-Romagna, Integrated Plant Protection in Orchards IOBC/wprs Bulletin](#), **22(6)**: 111-120 (1997).
- [9] Voerman S., Persoons C. J., Priesner E., [Sex Attractant for Currant Clearwing Moth Synanthedon Tipuliformis \(Clerck\) \(Lepidoptera: Sesiidae\)](#), *J. Chem. Ecol.*, **10**: 1371-1376 (1984).
- [10] Ishmuratov G., Yakovleva M. P., [A Versatile Approach to the Synthesis of 9\(Z\)-Unsaturated Acyclic Insect Pheromones From Undec-10-Enoic Acid](#), *Russ. Chem. Bull.*, **47**: 1595-1597 (1997).
- [11] Capdevila A., Prasad A. R., [A Convergent and Highly Efficient Synthesis of \(E,Z\)-2,13-Octadecadienyl Acetate and \(E,Z\)-3,13-Octadecadienyl Acetate, Components of the Sex Pheromone of the Leopard Moth Zeuzera Pyrina, Through Sulfones](#), *Org. Lett.*, **1(6)**: 845-848 (1999).

- [12] Uchida M., Mori K., Matsu M., *Synthesis of (Z,Z)-3,13-Octadecadienyl Acetate and its (E,Z)-Isomer, the Attractant for the Cherry Tree Borer*, *Agric. Biol. Chem.*, **42**: 1067-1070 (1978).
- [13] Xue-Hai Z., Guang-Zhong G., Guo-Qiang L., Yuan-Wei W., Pei-Heng W., Zhen-Yu L., *Studies on Identification and Syntheses of Insect Pheromones XXII : Sex Pheromone of Poplar Twig Clearwing Mothparanthrene Tabaniformis Rott-Structure and Synthesis*, *J. Chem. Ecol.*, **12(6)**: 1263-1271 (1986).
- [14] Naka H., Nakazawa T., Sugie M., *Synthesis and Characterization of 3,13- and 2,13-Octadecadienyl Compounds for Identification of the Sex Pheromone Secreted by a Clearwing Moth, Nokona Pernix*, *Biosci, Biotechnol, Biochem.*, **70(2)**: 508-516 (2006).
- [15] Tabrizian M., Mohammadpour K., Farazmand H., Cheraghi A. *Synthesis and Field Evaluation of the Sex Pheromone of Stem Borer, Sesamia Cretica Lederer (Lep.: Noctuidae)*, *plant protection (Scientific journal of agriculture)*, **40(3)**: 83-92 (2017).
- [16] <http://delloyd.50megs.com/MOBILE/drying.html>
- [17] Miyashita M., Yoshikoshi A., Griecol P. A., *Pyridinium P-Toluenesulfonate. A Mild and Efficient Catalyst for the Tetrahydropyranlation of Alcohols*, *J. org. Chem.*, **42(23)**: 3772-3774 (1997).
- [18] Chen H., Hu W., Ye X., Yongjun D., *Method for Synthesizing Phyllocnistis Citrella Stainton Pheromone Compound*, CN101712601 (2012).
- [19] Ting L., Yang Y., Shuyang Zh., *Synthesis Method of Chilosuppressalis (Walker) Pheromone Cis-11-Hexadecanal*, CN104974027 (2015).
- [20] Banasiak D. S. , Byers J. D., *Process for Preparing Olefinic Aldehydes*, US4540826A (1985) .
- [21] Paulo H. G., Zarbin L., Lorini M., Bianca G., Vidal D., Lima R., *Sex Pheromone of Lonomia Obliqua: Daily Rhythm of Production, Identification, and Synthesis*, *J. Chem. Ecol.*, **33(3)**: 555-565 (2007).
- [22] a) Ashby J., Styles J., *Selection of an in Vitro Carcinogenicity Test for Derivatives of the Carcinogen Hexamethylphosphoramide*, *Brit. J. Cancer*, **36(5)**: 564-571 (1977).
- b) Lee K. P., Trochimowicz H. J., *Morphogenesis of Nasal Tumors in Rats Exposed to Hexamethylphosphoramide by Inhalation*, *Envir. Res.*, **68**: 157-171 (1982).
- [23] Chi L., Pei C., *Replacement of Carcinogenic Solvent HMPA By DMI in Insect sex Pheromone Synthesis*, *J. Chem. Ecol.*, **16**: 3245-32553 (1990).