

УДК 547.361

DOI: 10.31040/2222-8349-2025-0-3-78-91

Обзор

**СИНТЕЗ МОНО- И ДИЕНОВЫХ ФЕРОМОНОВ НАСЕКОМЫХ**

© Л.Р. Гарифуллина, М.П. Яковлева, Н.М. Ишмуратова, Г.Ю. Ишмуратов

Насекомые-вредители приводят к экономическим потерям в сельскохозяйственном производстве, оцениваемым в миллиарды долларов. Для борьбы с ними используются различные способы борьбы, в том числе выведение устойчивых сортов растений, уничтожение сорняков, использование зимних поливов для уничтожения куколок, обработка растений инсектицидами и биопрепаратами. Однако биопрепараты отличаются высокая стоимость, а также необходимость применения больших объемов рабочих растворов. В свою очередь, широкомасштабное применение инсектицидов приводит к нарушению экологического равновесия в природе, загрязняет почву, вредит теплокровным и самим растениям. В последнее время меняется подход к проблеме защиты растений: все большее внимание начинают привлекать избирательные средства воздействия на насекомых-вредителей, применяемые в малых дозах и безопасные для окружающей среды. В защите растений от вредоносных насекомых в качестве основной цели начинает выступать не их уничтожение, а управление их численностью. Одна из основных задач в разработке безопасных методов управления их численностью решается с помощью феромонов – веществ, избирательно воздействующих на гормональную систему насекомых. Феромоны – экологически безопасные соединения, так как являются природными веществами, которые обычно легко испаряются и не загрязняют окружающую среду, а также применяются в микроколичествах. Кроме того, феромоны не фитотоксичны и безопасны для всех объектов флоры и фауны. Однако извлечение феромонов из природных источников невыгодно по причине их чрезвычайно низкого содержания и потому целесообразнее получение их с использованием химического синтеза. Причем синтетический *экзо*-гормон может быть активным только при строгом соответствии его структуры природному. В данном обзоре изложен и обобщен материал за последние 25 лет по синтезу феромонов чешуекрылых – моно- и полиеновых соединений алифатического ряда с использованием реакций катализированного кросс-сочетания, олефинирования по Виттигу, ацетиленового синтеза и фрагментации циклов.

Ключевые слова: защита растений, моно- и диеновые феромоны, синтез.

Насекомые-вредители приводят к экономическим потерям в сельскохозяйственном производстве, оцениваемым в миллиарды долларов [1]. Для борьбы с ними используются различные способы борьбы, в том числе выведение устойчивых сортов растений, уничтожение сорняков, использование зимних поливов для уничтожения куколок, обработка растений инсектицидами и биопрепаратами. Однако биопрепараты отличаются высокая стоимость, а также необходимость применения больших объемов рабочих растворов. В свою очередь, широкомасштабное применение инсектицидов приво-

дит к нарушению экологического равновесия в природе, загрязняет почву, вредит теплокровным и самим растениям. В связи с этим для борьбы с насекомыми-вредителями остается актуальным применение феромонов – веществ, избирательно воздействующих на гормональную систему насекомых. Феромоны насекомых – вещества, выделяемые ими в окружающую среду и специфически влияющие на поведение и физиологическое состояние других особей того же вида [2, 3].

Феромоны – экологически безопасные соединения, так как являются природными

ГАРИФУЛЛИНА Лилия Рашидовна – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,  
e-mail: garifullina\_lr@mail.ru

ЯКОВЛЕВА Марина Петровна – д.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,  
e-mail: marina-harry@inbox.ru

ИШМУРАТОВА Наиля Мавлетзяновна – д.с.-х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,  
e-mail: insect@anrb.ru

ИШМУРАТОВ Гумер Юсупович – д.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,  
e-mail: gumer.ishmuratov.51@mail.ru

веществами, которые обычно легко испаряются и не загрязняют окружающую среду, а также применяются в микроколичествах. Кроме того, феромоны не фитотоксичны и безопасны для всех объектов флоры и фауны. Ограничений к их применению нет. Как правило, феромоны воздействуют избирательно на насекомых именно того вида, за которым осуществляется надзор.

Извлечение феромонов из природных источников невыгодно по причине их чрезвычайно низкого содержания и потому целесообразнее получение их с использованием химического синтеза. Причем синтетический экзо-гормон может быть активным только при строгом соответствии его структуры природному. В связи с этим поиск удобных универсальных хемо- и стереоселективных методов синтеза функционализированных непредельных алифатических соединений, а именно к ним принадлежит большинство феромонов насекомых, является актуальным.

Синтезу феромонов насекомых посвящены монографии [4–8], учебные пособия [2, 9, 10] и обзорные статьи [3, 11–40]. В данном обзоре обобщаются литературные данные за последние 25 лет, не вошедшие в упомянутые публикации.

Мельничная огневка *Ephestia kuehniella* Z. является вредителем-космополитом, поедаящим большинство продуктов, особенно муку, зерно и фрукты, а также загрязняющим продукцию фекальным материалом и телами. Авторами в статье [41] предложен способ контроля численности этого вредоносного насекомого с использованием компонентов их полового феромона, полученных с высокой диастереомерной чистотой: тетрадека-9*Z*,12*E*-диен-1-илацетата (**1a**) и тетрадека-9*Z*,12*E*-диен-1-ола (**1b**). Авторами предложена последовательность химических трансформаций исходя из коммерчески доступного метилового эфира 3*E*-пентеновой кислоты (**2**), включающая восстановление  $\text{LiAlH}_4$ , а также реакцию спирта (**3**) с приготовленным *in situ*  $\text{PPh}_3\text{Br}_2$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Дальнейшая обработка полученного бромиды (**4**) трифенилфосфином в ацетонитриле привела к стереохимически чистой фосфониевой соли (**5**). Ключевое промежуточное соединение – оксоэфир (**8**) получен селективным моноацетилированием диола (**6**) с последующим окислением спирта (**7**)  $\text{PCC}$ . Вторая двойная связь *Z*-конфигурации целевых феромонов (**1a,b**) образована реакцией сочетания по Виттигу альдегида (**8**) с фосфораном, генерированным из фосфониевой соли (**5**) и основания  $\text{LiNPr}'_2$ . Мажорный компонент феромона (**1a**)

получен с хорошим выходом и с высокой диастереохимической чистотой (более 96%). Минорное соединение (**1b**) в свою очередь синтезировано из (**1a**) щелочным гидролизом (схема 1).

Аналогичная стратегия синтеза компонентов феромона (**1a**) и (**1b**) предложена исходя из 3*E*-пентеннитрила (**9**), целевой продукт (**1a**) был получен с >97% изомерной чистотой [42] (схема 2).

Катализируемое медь-производными перекрестное сочетание аллильных соединений с реактивами Гриньяра является полезным инструментом для создания углерод-углеродной связи [43]. Так, синтез додец-8*Z*-ен-1-ил- (**13**) и додец-9*Z*-ен-1-ил- (**14**) ацетатов – половых феромонов восточной плодовой моли *Grapholita molesta* и моли виноградной ягоды *Paralobesia viteana* соответственно, был осуществлен посредством катализируемого  $\text{Li}_2\text{CuCl}_4$  *кросс*-сочетания 1-феноксигекс-2*Z*-ена (**15a**) либо 1-феноксипент-2*Z*-ена (**15b**) с соответствующими соединениями Гриньяра на ключевой стадии [44]. Фениловые эфиры **15a** и **15b**, в свою очередь, были синтезированы из пропаргила бромистого (**16**) трансформацией его в 3-феноксипроп-1-ин (**17**), последующим алкилированием *n*-пропилбромидом или этилйодидом заключительным селективным гидрированием тройной связи в эфирах **18a** и **18b** над дезактивированным хинолином катализатором Линдлара (схема 3).

Катализ реакции *кросс*-сочетания медными производными применен также в эффективном синтезе тетрадец-11*E*-ен-1-илацетата (**19**) – полового феромона лугового мотылька *Loxostege sticticalis* – особо опасного вредителя сельскохозяйственных культур [45]. Так, катализ  $\text{Li}_2\text{CuCl}_4$  реакции *кросс*-сочетания 7-[(тетрагидро-2*H*-пиран-2-ил)окси]гептилмагнийбромиды (**20**) с тозилсульфонатом (**22**), синтезированным этерификацией *n*-толуолсульфохлоридом исходного гепт-4*E*-ен-1-ола (**21**), полученного в три стадии из доступного акролеина [46], гладко приводит к соответствующему ТПП-эфиру (**23**). Кислотный гидролиз последнего дает тетрадец-11*E*-ен-1-ол (**24**), стандартным способом переведенный в целевой ацетат (**19**) (схема 4).

Окислительное расщепление *экзо*- и *эндо*-алкил- и гидроксипалкилзамещенных бициклоалкан-1-олов с диацетатомфенилодина (III) (PIDA) приводит к соответствующим метилалкеноатам исключительно с *E*- или *Z*-конфигурацией двойной связи [47]. Эта реакция была использована в качестве ключевой стадии в синтезе стереоизомерно чистых компонентов

феромонов насекомых-вредителей: 9*E*-додецен-1-ил ацетата (**32**) и 11*Z*-тетрадецен-1-ил ацетата (**35**), которые являются основными компонентами половых феромонов хвоевретки зимней *Rhyacionia buoliana* и дубовой листовертки *Tortrix viridana* [48]. Кислоты **26** и **27** восстанавливали до ненасыщенных спиртов *E*-**28** и *Z*-**28** с помощью литийалюминийгидрида. Последующая активация гидроксигруппы превращением в метансульфонат и нуклеофильное замещение позволило получить ненасыщенные *E*- и

*Z*-иодиды **29**. Взаимодействием последних с функционально замещенными гомологичными органоматриевыми соединениями **30** и **33** в присутствии каталитического количества йодида меди (I) и удалением тетрагидропиранильной защитной группы были получены спирты **31** и **34**, превращенные в целевые ацетаты **32**, **35** взаимодействием с ацетилхлоридом в присутствии триэтиламина. Феромон **32** содержал только 0.7% *Z*-изомера, экзо-гормон **35** более 3% *E*-изомера (схема 5).

Схема 1

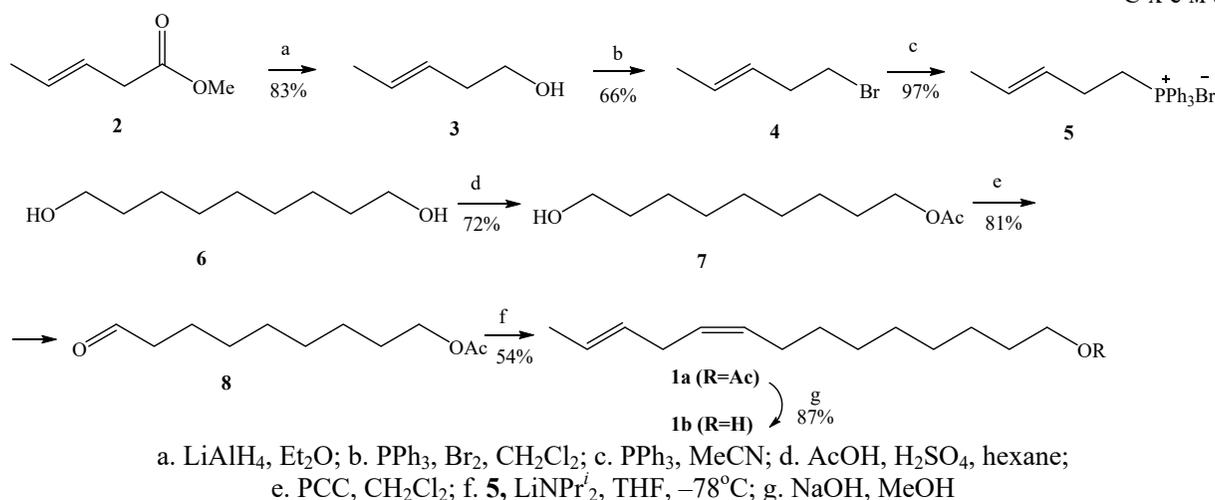


Схема 2

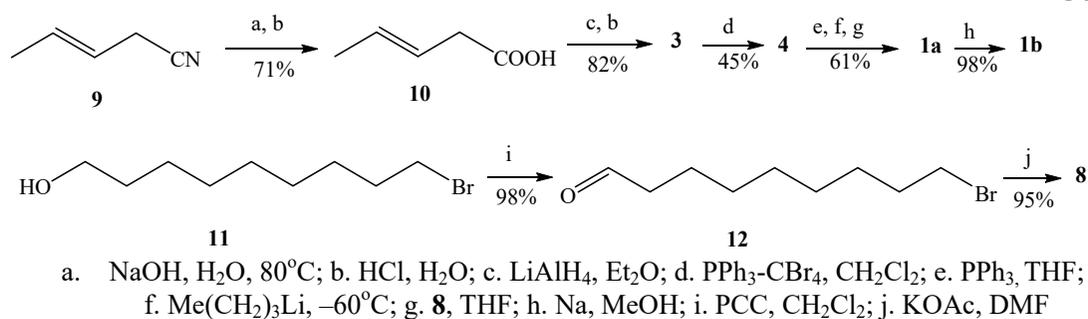
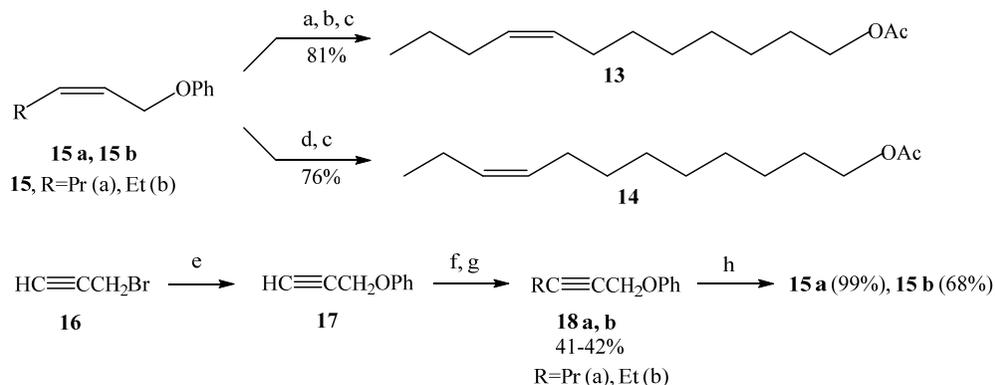


Схема 3



a. BrMg(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>OSiMe<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>, -20°C; b. HCl, EtOH; c. AcCl, AcOH; d. ClMg(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>OEE, Li<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>, THF, -20°C; e. PhONa; f. Na, liq. NH<sub>3</sub>, -60°C; g. PrBr or EtI, -40°C; h. H<sub>2</sub>, Pd-CaCO<sub>3</sub>-PbO, quinoline

Схема 4

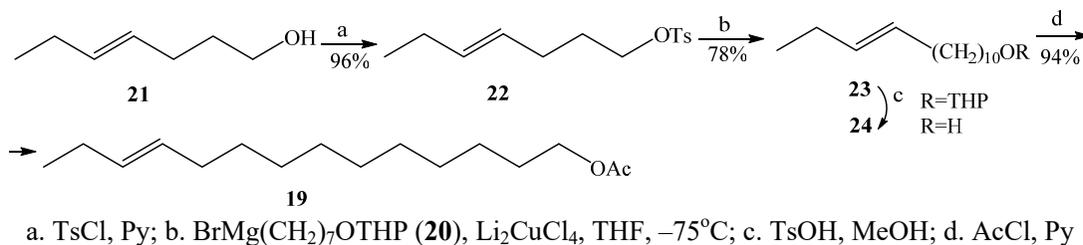
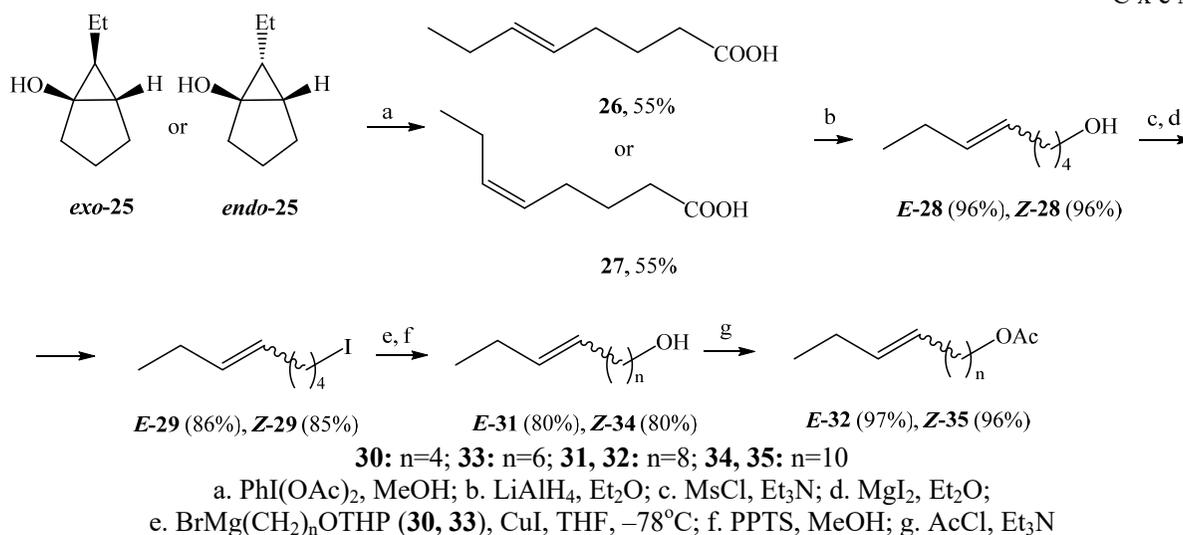


Схема 5



Каталитическое цикломагнирование 1,2-диенов – удобный инструмент для стереоселективного конструирования соединений, содержащих 1*Z*,5*Z*-диеновые фрагменты, которые эффективно используются для разработки препаративных методов синтеза феромонов насекомых. Авторы [49] описывают применение каталитического кросс-цикломагнирования алифатических и *O*-функционализированных 1,2-диенов для синтеза практически ценных феромона цитрусовой моли *Phyllocnistis citrella* (**36**) и аттрактанта хлопковой совки *Pectinophora gossypiella* (**37**).

Так, посредством кросс-цикломагнирования 1,2-гептадиена (**38**) и 2-(7,8-нонадиен-1-окси)тетрагидропирана (**39**) с использованием реагента Гриньяра EtMgBr и катализатора Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> получено цикломагнийорганическое соединение (**40**), которое после кислотного гидролиза превращено в тетрагидропираниловый эфир (**41**) с выходом 94%. При кипячении его в MeOH-CHCl<sub>3</sub> (1:1) в присутствии TsOH образуется диенол (**42**), при окислении которого по Сверну получен целевой 7*Z*,11*Z*-гексадекадиен-1-аль (**36**) с выходом 92%, а при взаимодействии спирта (**42**) с ацетилхлоридом с выходом 89% образуется аттрактант (**37**) (схема 6).

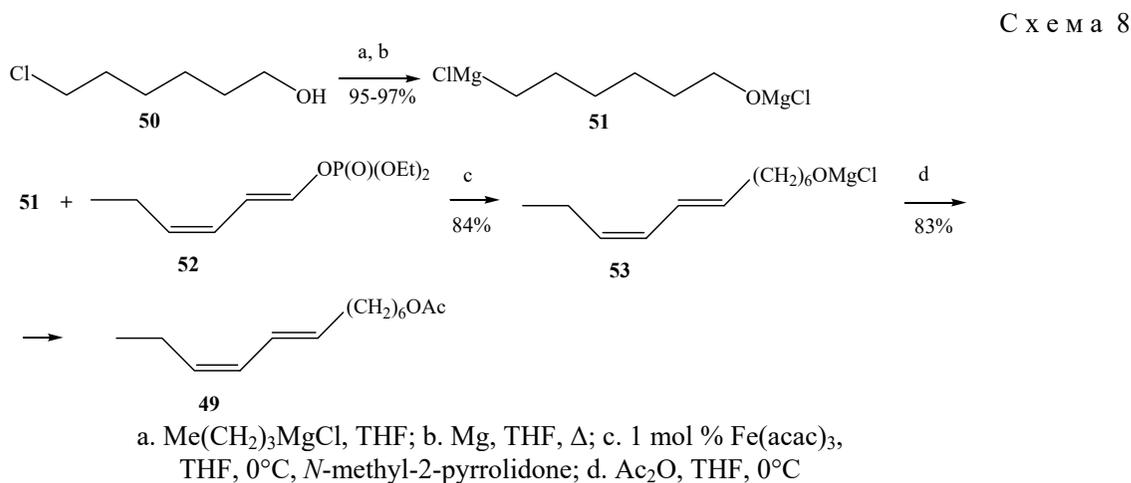
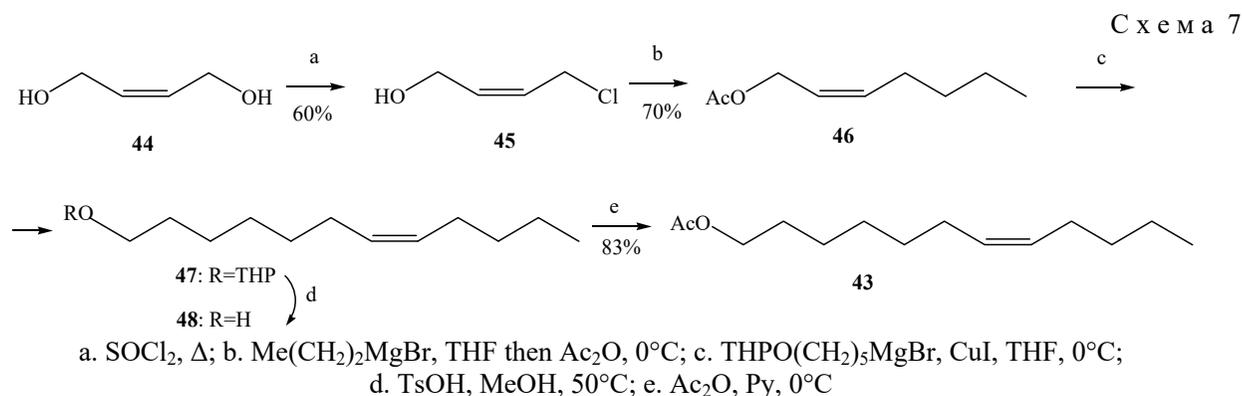
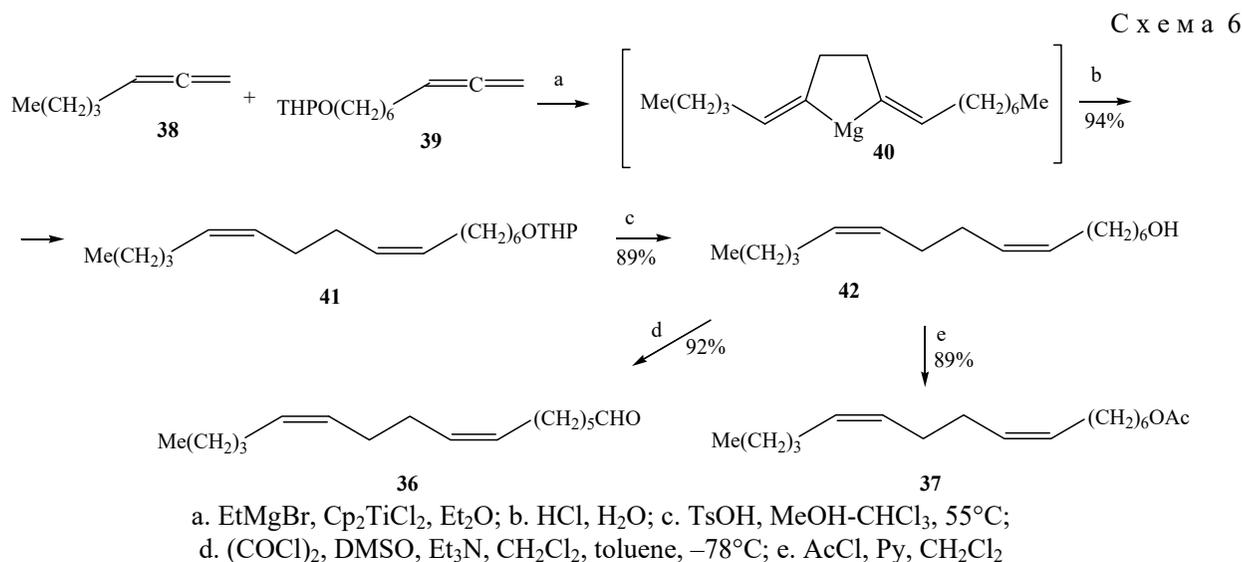
Капустный петлитель *Trichoplusia ni* Hubner – широко распространенное насекомое-вредитель в Северной Америке, Африке, Азии и некоторых частях Европы. Во Вьетнаме этот вредитель был обнаружен на брокколи, капусте, помидорах, свекле, горохе и многих сорных растениях. Половой феромон *Trichoplusia ni* идентифицирован как 7*Z*-додецен-1-ил ацетат (**43**) [50]. Разработан метод его синтеза из 2*Z*-бутен-1,4-диола (**44**) с использованием на ключевой стадии бимолекулярной реакции нуклеофильного замещения между реагентом Гриньяра из защищенного бромгидрина и аллильным ацетатом при катализе CuI [51].

С этой целью 2*Z*-бутен-1,4-диол (**44**) был превращен в 4-хлор-2*Z*-бутен-1-ол (**45**) кипячением смеси с тионилхлоридом с выходом 60%. Промежуточный аллильный хлорид (**45**) неустойчив на свету и воздухе, и поэтому был сразу вовлечен во взаимодействие с реагентом Гриньяра, приготовленным из *n*-пропилбромидом. Продукт реакции кросс-сочетания и последующего ацетилирования – аллильный ацетат (**46**) затем вовлекался в бимолекулярную реакцию нуклеофильного замещения с реагентом Гриньяра из 2-[(5-бромпентил)окси]тетрагидро-2H-пирана

в присутствии катализатора CuI. Заключительные операции деблокирования защитной группы в полученном соединении (47) с помощью TsOH в метаноле до спирта (48) и ацелирование приводят к целевому *Z*-алкенолу (43) (схема 7).

Авторы работы [52] предложили подход к синтезу феромона европейской виноградной моли *Lobesia botrana* (49), базируясь на эффективной и стереоселективной реакции кросс-

сочетания между диенолфосфатом и реагентом Гриньяра. Синтез *7E,9Z*-додекадиен-1-ил ацетата (49) включает в себя следующие основные стадии: подготовку реактива Гриньяра (51) из 6-хлоргексан-1-ола (50), реакцию кросс-сочетания реагента (51) с субстратом (52), катализируемую комплексами железа и ацилирование алкоголята (53) для получения целевого ацетата (49) (схема 8).

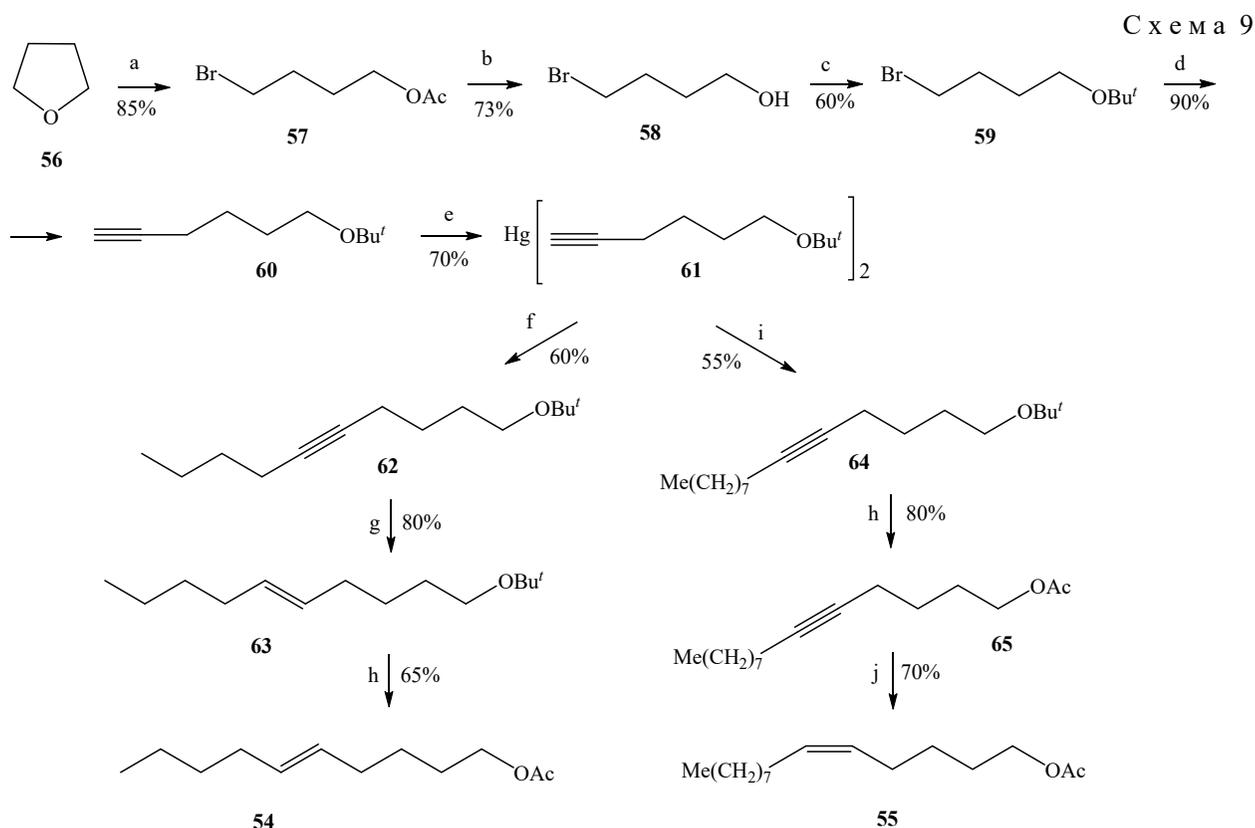


Цикл работ румынских ученых Люции Ганска и соавторов посвящен исследованию синтеза половых феромонов хозяйственно значимых видов вредителей Румынии, особое внимание в работах уделяется синтезу феромонов насекомых с применением комплексов на основе ртути, полученных взаимодействием с реагентом Несслера [53–58]. Ключевой стадией в синтезе феромонов и их компонентов в предложенном подходе являлось взаимодействие литированного ртути-органического комплекса с соответствующим бромалканом.

Так, 5*E*-децен-1-ил ацетат (**54**) и 5*Z*-тетрадецен-1-илацетат (**55**) являются компонентами половых феромонов многих видов чешуекрылых насекомых. В работе [53] предложен новый практический синтез ацетатов (**54**) и (**55**) с использованием одного и того же промежуточного компонента – ди(1-*tert*-бутоксигексин-5) ртути. Синтез основан на схемах взаимодействия  $C_6+C_4=C_{10}$  для 5*E*-децен-1-ил ацетата (**54**) и  $C_6+C_8=C_{14}$  для 5*Z*-тетрадецен-1-ил ацетата (**55**).

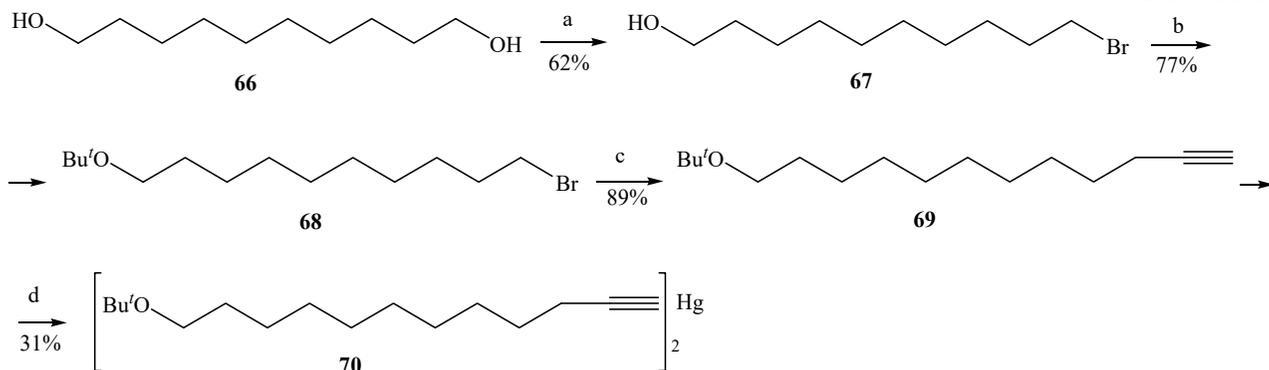
4-Бромбутан-1-ил ацетат (**57**) был получен расщеплением тетрагидрофурана (**56**) бромистым ацетилом в присутствии хлорида цинка,

затем действием подкисленного метанола был переведен в 4-бромбутан-1-ол (**58**). Последний после защиты спиртовой функции в форме *tert*-бутилового эфира (**59**) вовлекался в реакцию с комплексом ацетиленида лития с этилендиамином с образованием 1-*tert*-бутоксигексина-5 (**60**). Для получения ртути-содержащего компонента ди[1-*tert*-бутоксигексин-5] ртути (**61**) к иодиду калия KI, растворенному в воде, добавляли последовательно хлорид ртути HgCl<sub>2</sub> и алкин (**60**), растворенный в этиловом спирте. Соединение (**61**) являлось общим промежуточным звеном в синтезах обоих компонентов половых феромонов. Ключевой стадией в их синтезе является взаимодействие литированного ртути-органического комплекса с бромистым бутилом для (**54**) и с бромистым октилом для *экзо*-гормона (**55**). Для завершения синтеза (**54**) тройную связь в (**62**) восстанавливали с помощью LiAlH<sub>4</sub>, а затем заменяли *tert*-бутильную группу на ацетатную. Для получения ацетата (**55**) *tert*-бутиловый эфир (**64**) был первоначально превращен в ацетат (**65**), каталитическое гидрирование которого завершило синтез (схема 9).



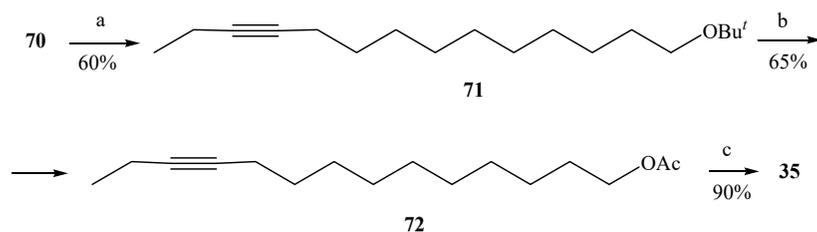
a. AcBr, ZnCl<sub>2</sub>, Δ; b. HCl, MeOH; c. MTBE, conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 40°C; d. LiC≡CH, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, DMSO, 0°C; e. KI, H<sub>2</sub>O then HgCl<sub>2</sub>; f. Li, (MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O then Br(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, 90–120°C; g. LiAlH<sub>4</sub>, (MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, 140°C; h. Ac<sub>2</sub>O, AcOH, Δ; i. Li, (MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O then Br(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>, 90–120°C; j. H<sub>2</sub>, Ni-P2, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>

Схема 10



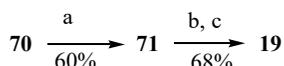
a. HBr, benzene,  $\Delta$ ; b. MTBE, conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 40°C;  
 c. LiC $\equiv$ CH, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, DMSO, 0°C; d. KI, H<sub>2</sub>O then HgCl<sub>2</sub>

Схема 11



a. Li, (MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O then EtBr, 90–120°C; b. AcOH, AcCl,  $\Delta$ ; c. H<sub>2</sub>, Ni-P2, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>

Схема 12



a. Li, (MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O then EtBr, 90–120°C; b. LiAlH<sub>4</sub>, (MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, 140°C; c. AcOH, AcCl,  $\Delta$

Селективным бромированием  $\alpha,\omega$ -диола (66) был получен 10-бромдекан-1-ол (67), переведенный в *трет*-бутиловый эфир (68) в кислых условиях. Образование С-С связи было осуществлено реакцией 1-*трет*-бутоксидецил-10-бромдекана (68) с ацетиленом в присутствии DMSO и NaNH. Затем алкин (69) стандартным образом был превращен в ди[1-*трет*-бутоксидодецил-11]ртуть (70) – ключевой синтон в синтезах компонентов половых феромонов ряда чешуекрылых (схема 10).

На схеме 11 представлен синтез 11*Z*-тетрадецен-1-илацетата (35), в которой определяющей стадией является взаимодействие литированного ртути-органического комплекса (70) с этилбромидом [55].

Половой феромон лугового мотылька *Loxostege sticticalis* – 11*E*-тетрадецен-1-илацетат (19) – также синтезирован [56] из ключевого синтона (70) по схеме сочетания C<sub>12</sub>+C<sub>2</sub>=C<sub>14</sub>. Для получения конечного соединения (19), выход которого составил 68%, тройную связь в (71) восстановили LiAlH<sub>4</sub> и заменили *трет*-бутильную защитную группу на ацетат (схема 12).

В статье [57] описан новый синтез 7*Z*-додецен-1-илацетата (43) и 9*E*-додецен-1-илацетата (32) на основе реакции С-алкилирования, в которой также используется ртути-органический комплекс. Последовательность реакций аналогична предложенным ранее.

Так, синтез ацетата (43) основан на схемах C<sub>6</sub>+C<sub>2</sub>=C<sub>8</sub> и C<sub>8</sub>+C<sub>4</sub>=C<sub>12</sub>, в качестве исходного соединения использовался 1,6-гександиол (73) (схема 13). Синтез ацетата (32) основан на схемах C<sub>8</sub>+C<sub>2</sub>=C<sub>10</sub> и C<sub>10</sub>+C<sub>2</sub>=C<sub>12</sub>, в качестве исходного соединения использовался 1,8-октандиол (80) (схема 14).

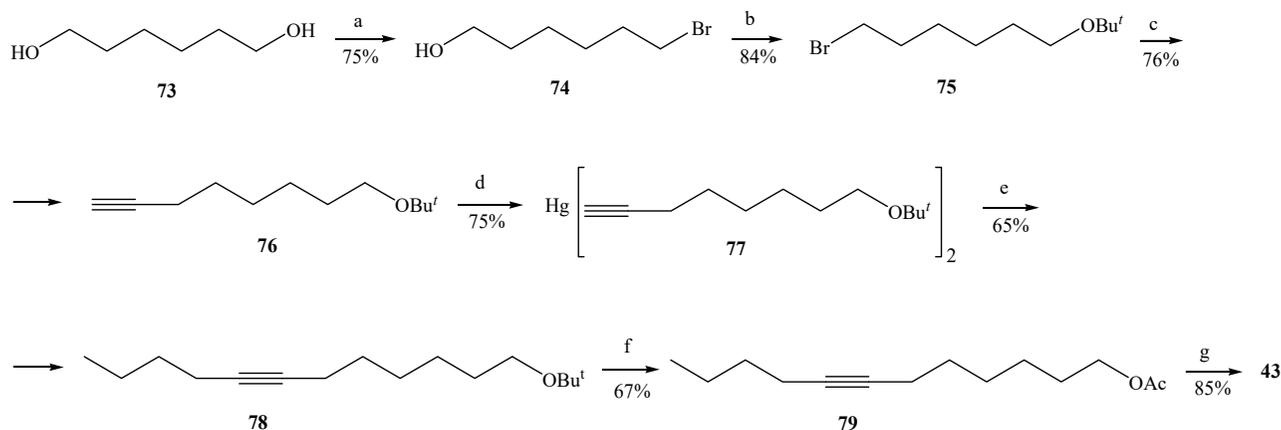
Стратегия синтеза соединений (43) и (32) заключалась в селективном бромировании [59] исходных  $\alpha,\omega$ -диолов (73) и (80) до бромгидринов (74) и (81) соответственно с последующей защитой гидроксильной группы *трет*-бутиловым эфиром. Реакции ацетиленового синтеза полученных защищенных бромгидринов (75) и (82) с ацетиленидом лития в присутствии этилендиамина приводила к ключевым алкинам (76) и (83), которые переводили в соли (77) или (84) смешиванием с хлоридом ртути, йодидом

калия и гидроксидом натрия с последующим осаждением. Далее к ртуть-органическим соединениям (77) и (84) добавляли металлический литий, после чего проводили реакцию алкилирования с 1-бромбутаном либо 1-бромэтаном для получения дизамещенных ацетиленов (78) и (85) соответственно. Последующая обработка смесью AcOH и AcCl, каталитическое гидрирование ацетата (79) с применением катализатора Ni-P2 с этилендиамином позволили получить целевой продукт (43) с выходом 85% и Z-стереочистотой 96%. Для синтеза ацетата (32) тройную связь в соединении (85) восстанавливали LiAlH<sub>4</sub> и заменяли трет-бутильную группу на ацетильную. Выход целевого феромона (32) составил 66% с E-стереочистотой 97%.

Для синтеза 8Z-додецен-1-ил ацетата (13) и 8E-додецен-1-ил ацетата (87) авторы работы

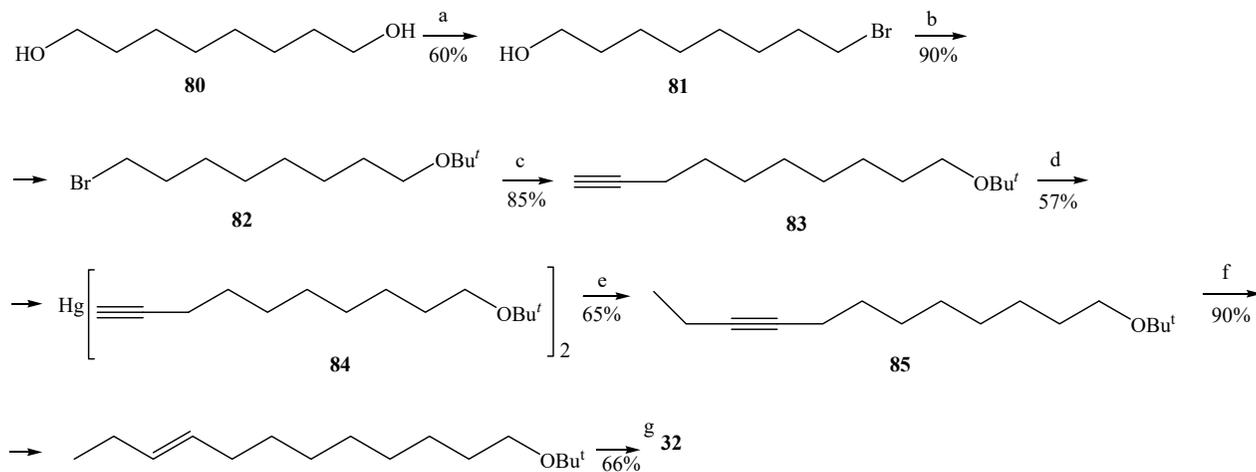
[58] предложили схему, основанную на сочетаниях C<sub>6</sub>+C<sub>3</sub>=C<sub>9</sub> и C<sub>9</sub>+C<sub>3</sub>=C<sub>12</sub> и включающую использование ртутного производного (89) как промежуточного соединения (схема 15). Синтез включает реакцию метоксиаллена (83) с реагентом Гриньяра, полученным из защищенного бромгидрина (75), с образованием 1-трет-бутоксидон-8-ина (88), из которого стандартным образом формируется ключевой ртуть-органический комплекс (89), взаимодействие которого с 1-бромпропаном являлось ключевой стадией для получения общего для обоих стереоизомеров промежуточного (90). Далее стандартная последовательность превращений по маршрутам 90 → 91 → 13 и 90 → 92 → 87 привели к целевым феромонам с выходами 74 и 80% соответственно.

Схема 13



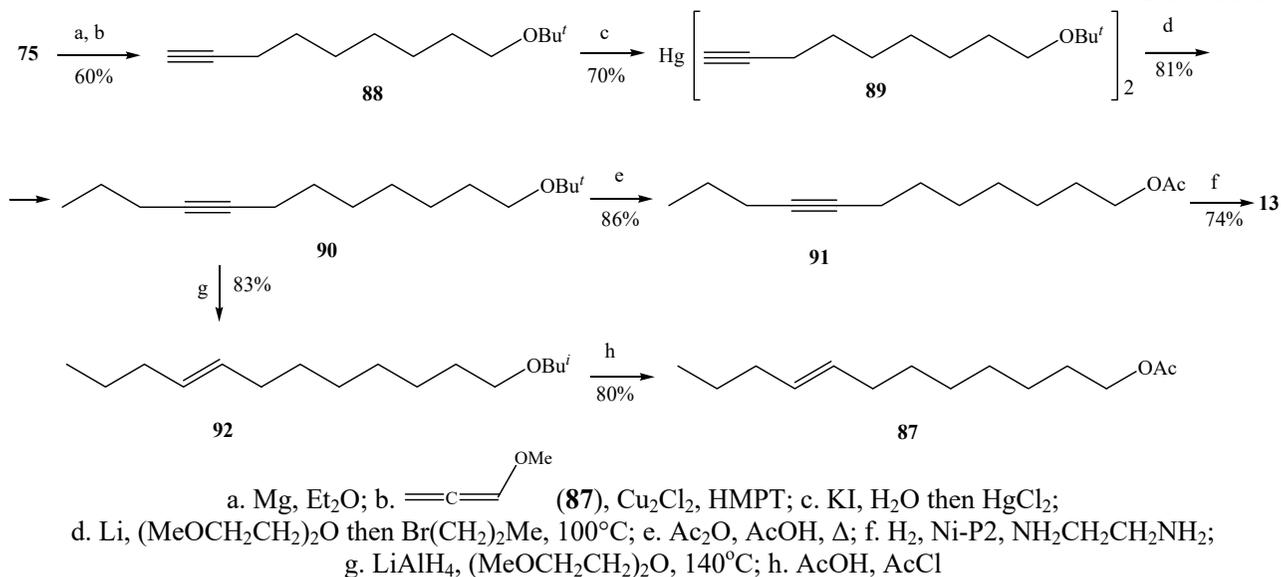
a. HBr, benzene, Δ; b. MTBE, conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 40°C; c. LiC≡CH, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, DMSO, 0°C; d. KI, H<sub>2</sub>O then HgCl<sub>2</sub>; e. Li, (MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O then Br(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, 90–120°C; f. Ac<sub>2</sub>O, AcOH, Δ; g. H<sub>2</sub>, Ni-P2, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>

Схема 14

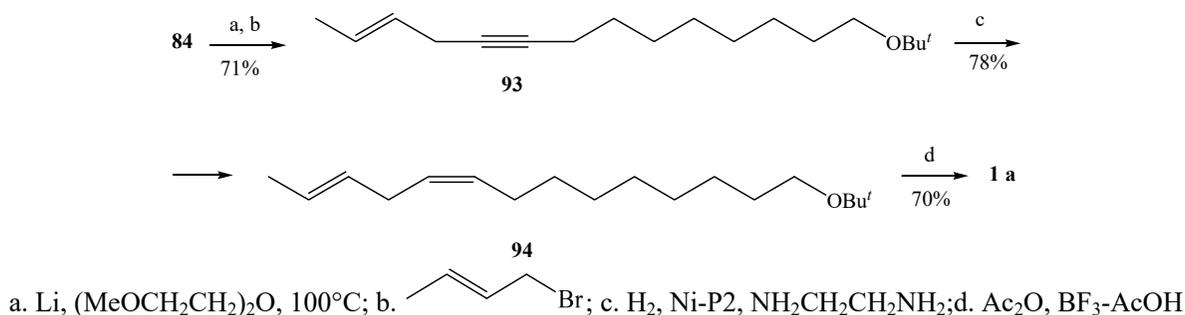


a. HBr, benzene, Δ; b. MTBE, conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 40°C; c. LiC≡CH, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, DMSO, 0°C; d. KI, H<sub>2</sub>O then HgCl<sub>2</sub>; e. Li, (MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O then EtBr, 90–120°C; f. LiAlH<sub>4</sub>, (MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, 140°C; g. AcCl, AcOH

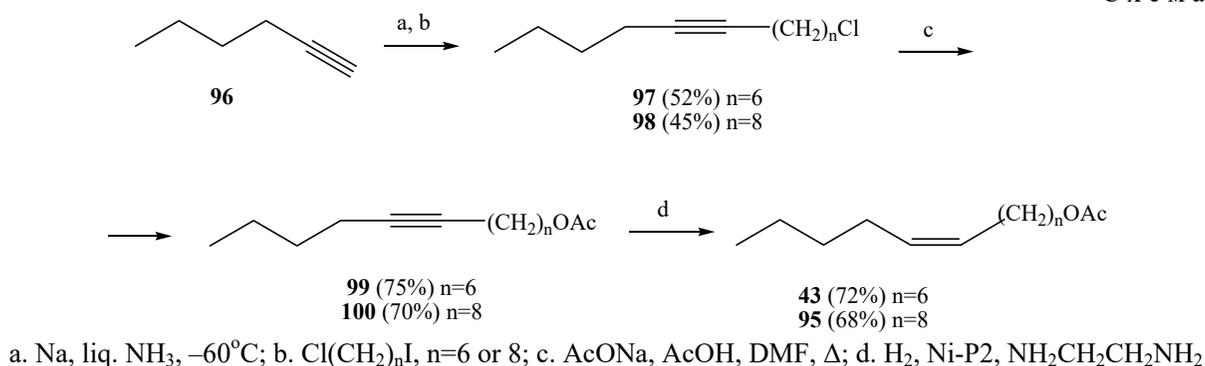
С х е м а 15



С х е м а 16



С х е м а 17



В работе [60] разработан синтез 9*Z*,12*E*-тетрадекадиен-1-илацетата (**1a**) – полового феромона мучной моли *Plodia interpunctella* (*Lepidoptera*, *Pyralidae*) (схема 16). Ключевой стадией синтеза является реакция сочетания ртуторганического соединения (**84**) с кротилбромистым.

Разработаны [61] препаративные методы получения половых феромонов чешуекрылых *Trichoplusia ni* – (*Z*)-7-додеценилацетата (**43**) и *Spodoptera frugiperda* – *Adoxophyes fasciata* (*Z*)-9-тетрадеценилацетата (**95**). Бутилацетилен (**96**)

взят в качестве исходного сочетания для общей стратегической схемы C<sub>6</sub>+C<sub>n</sub>. Схема предполагает построение *Z*-алкенового фрагмента из ацетиленовых хлоридов (**97**) и (**98**). Гексин-1 (**96**) вводился в хемоселективные реакции с 1-хлор-6-йодгексаном либо 1-хлор-8-йодоктаном, приводя к образованию ацетиленовых хлоридов (**97**) и (**98**) соответственно. Трансформация последних в ацетаты (**99**) и (**100**) проводилась ацетатом натрия в диметилформамиде. Следующая стадия синтеза заключалась в восстановлении

полученных ацетатов (**99**) и (**100**) молекулярным водородом на никель-боридном катализаторе (схема 17).

В работе [62] предложен синтез мажорного компонента полового феромона еловой огневки *Dioryctria abietivorella* (Pyralidae), идентифицированного как (9*Z*,11*E*)-тетрадекадиен-1-илацетат (**101**), а также потенциального минорного феромонного компонента – альдегида (**102**), изучены различные комбинации феромонных компонентов, оптимизированы составы композиций для отлова вредоносного насекомого (схема 18).

Требуемый для синтеза 8-бромоктан-1-ол (**81**) был переведен в тетрагидропираниловое

производное (**103**), реакцией которого с комплексом ацетиленида лития с этилендиамином получили алкин (**104**). Последний был вовлечен в кросс-сочетание с (*E*)-1,2-дихлорэтен по реакции Соногаширы, а полученный хлоренин (**105**) – в катализируемое кросс-сочетание с реагентом Гриньяра из этил бромидом, давая 1-(тетрагидропиранилокси)-(*E*)-тетрадец-11-ен-9-ин (**106**). Селективное его восстановление дициклогексилбораном и последующая обработка щелочной перекисью водорода привели к (9*Z*,11*E*)-1-(тетрагидропиранилокси)тетрадека-9,11-диену (**107**). Снятие защитной группы приводит к спирту (**108**), переведенному действием

Схема 18

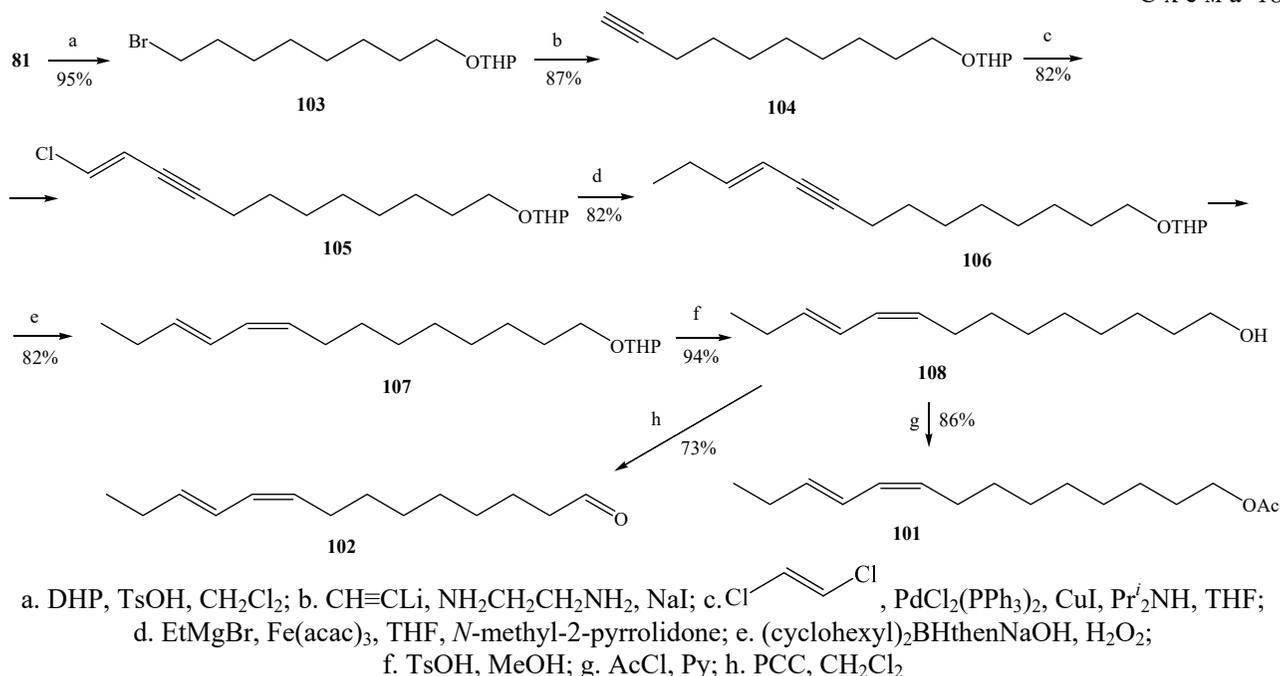
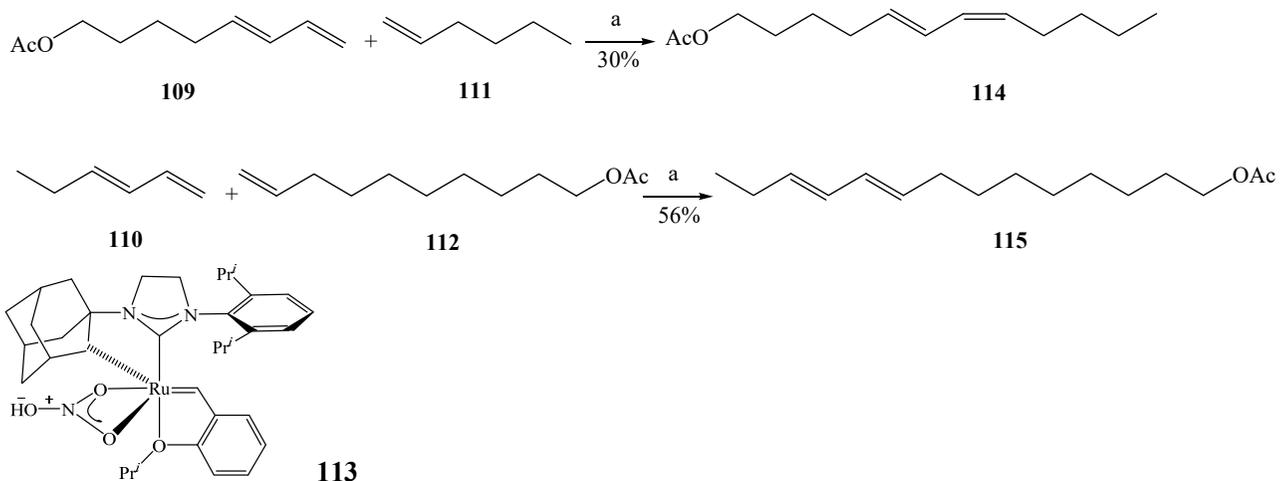


Схема 19



ацил хлористого в пиридине в ацетат (**101**) с выходом 86%, а окислением по Кори – а альдегид (**102**) с выходом 73%.

Применение реакции *кросс*-метатезиса 3*E*-1,3-диенов (**109**) и (**110**) и терминальных олефинов (**111**) и (**112**) с использованием рутениевого катализатора (**113**) описаны в работе [63]. Указанный подход применен к синтезу (*E,Z*)-5,7-додекадиенилацетата (**114**) – феромона кольчатого и сибирского коконопряда (*Malacosoma Neustria* и *Dendrolimus punctatus*) и (*E,Z*)-9,11-додекадиенилацетата (**115**) – феромона египетской и азиатской хлопковой совки (*Spodoptera littoralis* и *Spodoptera litura*) (схема 19).

Таким образом, синтез моно- и диеновых феромонов насекомых остается актуальным, также как и их использование на практике в сельском хозяйстве, в частности в пчеловодстве [64–66].

### Литература

- Zhao Y.Y., Liu F., Yang G., You M.S. PsOr1, a potential target for RNA interference based pest management // *Insect. Mol. Biol.* 2011. V. 20. No. 1. P. 97–104. DOI: 10.1111/j.1365-2583.2010.01049.x
- Митюшев И.М. Защита растений: феромоны насекомых и их применение: Учеб. пособие для СПО. М.: Юрайт, 2019. 119 с.
- Koutroumpa F.A., Jacquin-Joly E. Sex in the night: fatty acid-derived sex pheromones and corresponding membrane pheromone receptors in insects // *Biochimie.* 2014. V. 107. Pt. A. P. 15–21. DOI: 10.1016/j.biochi.2014.07.018
- Одинок В.Н., Серебряков Э.П. Синтез феромонов насекомых. Уфа: Гилем, 2001. 372 с.
- Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Ишмуратова Н.М., Толстиков А.Г., Толстиков Г.А. Монотерпеноиды в химии оптически активных феромонов насекомых. М.: Наука, 2012. 171 с.
- Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Харисов Р.Я., Боцман Л.П., Ишмуратова Н.М., Толстиков Г.А. Хиральные блоки из *L*-(-)-ментола для низкомолекулярных биорегуляторов насекомых // 50 лет Институту органической химии УНЦ РАН. Уфа: Гилем, 2001. С. 167–176.
- Одинок В.Н., Буров В.Н., Куковинец О.С., Ишмуратов Г.Ю., Шамшев И.В., Селицкая О.Г., Зайнуллин Р.А. Семиохемики в защите зерна и зернопродуктов от вредных насекомых. Уфа: Гилем, 2005. 232 с.
- Ишмуратов Г.Ю., Ишмуратова Н.М., Яковлева М.П., Тамбовцев К.А., Исмаилова А.Ф., Толстиков Г.А. Маточное вещество медоносных пчел: свойства, синтез, применение в пчеловодстве и шмелеводстве. М.: Наука, 2015. 179 с.
- Ишмуратов Г.Ю., Харисов Р.Я., Яковлева М.П. *Эндо*- и *экзо*-гормоны насекомых: характеристика, синтез и применение: Учебное пособие для ВУЗов. Уфа: Реактив, 2000. 34 с.
- Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Галяутдинова А.В. СН-кислоты в синтезе феромонов насекомых // *Панорама современной химии России. Природные и синтетические биологически активные вещества.* М.: Химия, 2008. С. 287–326.
- Ишмуратов Г.Ю., Харисов Р.Я., Одинок В.Н., Толстиков Г.А. Озонолиз ненасыщенных соединений в синтезе феромонов насекомых и ювениноидов // *Успехи химии.* 1995. Т. 64. № 6. С. 580–608.
- Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Толстиков Г.А. 10-Ундеценовая кислота в синтезе феромонов насекомых // *Химия природ. соедин.* 2000. № 2. С. 87–96.
- Ишмуратов Г.Ю., Харисов Р.Я., Боцман О.В., Ишмуратова Н.М., Толстиков Г.А. Синтез 9-оксо- и 10-гидрокси-2*E*-деценных кислот // *Химия природ. соедин.* 2002. № 1. С. 3–18.
- Ишмуратов Г.Ю., Амирханов Д.В., Ишмуратова Н.М., Яковлева М.П., Толстиков Г.А. Феромоны медоносных пчел // *Башк. хим. журн.* 2004. Т. 11. № 3. С. 5–18.
- Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Выдрина В.А., Толстиков Г.А. Енолизация (-)-ментона в направленном синтезе низкомолекулярных биологически активных веществ // *Химия растительного сырья.* 2008. № 1. С. 5–28.
- Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Шаяхметова А.Х., Ишмуратова Н.М., Толстиков Г.А. Асимметрическое эпоксидирование и дигидроксилирование олефинов в синтезе феромонов насекомых // *Химия растительного сырья.* 2008. № 3. С. 5–32.
- Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Хасанова Э.Ф., Талипов Р.Ф. Монотерпеноиды в синтезе оптически активных феромонов насекомых // *Вестник Башкирск. ун-та.* 2009. Т. 14. № 3-1. С. 1072–1098.
- Ишмуратов Г.Ю., Легостаева Ю.В., Боцман Л.П., Толстиков Г.А. Превращения перекисных продуктов озонолиза олефинов // *Журнал орган. химии.* 2010. Т. 46. № 11. С. 1591–1617.
- Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Валеева Э.Ф., Выдрина В.А., Толстиков Г.А. Монотерпеновые кетоны в синтезе оптически активных феромонов насекомых // *Химия растительного сырья.* 2011. № 2. С. 5–26.
- Ishmuratov G.Yu., Yakovleva M.P., Valeeva E.F., Vydrina V.A., Tolstikov G.A. Monoterpene ketones in the synthesis of optically active insect pheromones // *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2012. V. 38. No. 7. P. 667–688. DOI: 10.1134/S1068162012070084
- Ишмуратов Г.Ю., Газетдинов Р.Р., Выдрина В.А., Харисов Р.Я., Яковлева М.П., Муслухов Р.Р., Иманбаева О.О., Петухова Н.И., Талипова Г.Р., Зорин В.В. Синтез производных *S*-2-алканолов и алкенолов – компонентов феромонов насекомых – из *S*-(+)-дигидромирцена и этил-3*S*-

гидроксIBUTАНОАТ // Вестник Башкирск. ун-та. 2012. Т. 17. № 4. С. 1691–1699.

22. Ишмуратов Г.Ю., Газетдинов Р.Р., Выдри-на В.А., Харисов Р.Я., Яковлева М.П., Ахметзяно-ва Э.Г., Талипова Г.Р., Талипов Р.Ф. Олеиновая и 10-ундеценовая кислоты в направленном синтезе феромонов насекомых // Вестник Башкирск. ун-та. 2012. Т. 17. № 4. С. 1700–1706.

23. Фролова Л.Л., Безуглая Л.В., Попов А.В., Кучин А.В., Вендило Н.В. Бициклические монотер-пеноиды в синтезе феромонов насекомых как эколо-гически безопасных средств защиты растений // Из-вестия Коми научного центра УрО РАН. 2012. Т. 1. № 9. С. 11–23.

24. Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Насибул-лина Г.В., Выдрина В.А., Ишмуратова Н.М., Там-бовцев К.А., Горобец Е.В. Теломер бутадиена и во-ды в направленном синтезе феромонов насекомых с (E)-алкеновым фрагментом // Вестник Башкирск. ун-та. 2013. Т. 18. № 1. С. 38–43.

25. Ишмуратов Г.Ю., Выдрина В.А., Яковле-ва М.П., Насибуллина Г.В., Муслухов Р.Р., Ишмура-това Н.М. Стереоспецифический синтез феромонов насекомых E-алкенового ряда на основе изопропил 3E,8-нонадиеноата – продукта каталитической тело-меризации бутадиена и окиси углерода // Бутлеров-ские сообщения. 2013. Т. 35. № 9. С. 21–24.

26. Ишмуратова Н.М., Яковлева М.П., Тамбов-цев К.А., Ишмуратов Г.Ю. От синтеза феромонов медоносной пчелы до уникальных препаратов // Пчеловодство. 2014. № 2. С. 14–15.

27. Ишмуратов Г.Ю., Ишмуратова Н.М., Яков-лева М.П., Выдрина В.А., Толстикова Г.А. От синтеза феромонов насекомых до препаратов // Бутлеров-ские сообщения. 2014. Т. 40. № 11. С. 107–116.

28. Ишмуратов Г.Ю., Легостаева Ю.В., Гари-фуллина Л.Р., Боцман Л.П., Яковлева М.П., Толсти-ков Г.А. Озонолиз ненасыщенных соединений в син-тезе феромонов насекомых и ювеноидов // Химия природ. соедин. 2015. № 2. С. 177–196.

29. Ando T., Yamakawa R. Chiral methyl-branching pheromones // Nat. Prod. Rep. 2015. V. 32. N 7. P. 1007–1041. DOI: 10.1039/c4np00138a

30. Мясоедова Ю.В., Назаров И.С., Ишмура-тов Г.Ю. Превращения пероксидных продуктов озон-олиза алкенов // Журнал орган. химии. 2019. Т. 55. № 1. С. 67–99.

31. Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Выдри-на В.А., Нуриева Э.Р., Гиниятуллин М.Г., Ишмура-това Н.М. Теломеры 1,3-бутадиена с водой и окисью углерода в направленном синтезе феромонов насе-комых // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 10. С. 49–60.

32. Яковлева М.П., Выдрина В.А., Кравчен-ко А.А., Ишмуратов Г.Ю. Гидроборирование-окисление терпеноидов в направленном синтезе низ-комолекулярных биорегуляторов // Химия природ. соедин. 2020. № 1. С. 5–28.

33. Яковлева М.П., Выдрина В.А., Ишмурато-ва Н.М., Ишмуратов Г.Ю. Вклад уфимских ученых в химию оптически активного полового феромона сосновых пилильщиков // Экобиотех. 2020. Т. 3. № 4. С. 634–642.

34. Яковлева М.П., Выдрина В.А., Ишмурато-ва Н.М., Ишмуратов Г.Ю. Методы синтеза полового феромона вредителя зерна и зернопродуктов – большого мучного хрущака // Бутлеровские сооб-щения. 2021. Т. 65. № 2. С. 34–42.

35. Петухова Н.И., Зорин В.В., Сакаева А.Р., Митягина А.В., Нуриева Э.Р., Выдрина В.А., Яков-лева М.П., Ишмуратов Г.Ю. Энантиоселективное биовосстановление 5-гексен-2-она в направленном синтезе феромонов насекомых // Журнал приклад. химии. 2022. Т. 95. № 3. С. 389–398.

36. Ишмуратов Г.Ю., Ишмуратова Н.М., Яков-лева М.П. Достижения лаборатории биорегуляторов насекомых УФИХ УФИЦ РАН в феромонном регу-лировании пчеловодства России // Пчеловодство. 2022. № 4. С. 10–12.

37. Выдрина В.А., Яковлева М.П., Ишмура-тов Г.Ю. Превращения 7-членных терпеновых лак-тонов в направлении низкомолекулярных биорегу-ляторов // Журнал орган. химии. 2023. Т. 59. № 6. С. 697–733.

38. Плотникова Т.В., Исмаилов В.Я., Ишмура-тов Г.Ю., Санин М.Ю. Контроль численности и вре-доносности хлопковой совки *Helicoverpa armigera* Hbn. в табачном агроценозе методом автостерилиза-ции на основе применения феромона и ювеноидного препарата // Вестник КрасГАУ. 2023. № 7. С. 86–95.

39. Яковлева М.П., Выдрина В.А., Ишмура-тов Г.Ю. Оптически активный половой феромон сосновых пилильщиков: синтез и биологическая ак-тивность // Химия растительного сырья. 2024. № 2. С. 26–54.

40. Ишмуратова Н.М., Яковлева М.П., Ишму-ратов Г.Ю. От синтеза феромонов насекомых до препаратов // Пчеловодство. 2024. № 9. С. 6–9.

41. Hornyánszky G., Rohály J., Novák L. Facile synthesis of mill moth's sex pheromone components // Synth. Commun. 2008. V. 38. No. 10. P. 1533–1540. DOI: 10.1080/00397910801929341

42. Ortiz A., Quesada A., Sanchez A. Potential for use of synthetic sex pheromone for mating disruption of the olive pyralid moth *Euzophera pinguis* // J. Chem. Ecol. 2004. V. 30. No. 5. P. 991–1000. DOI: 10.1023/b:joec.0000028463.43564.40

43. Knochel P., Betzemeier B. Transmetalation reactions producing to organocopper reagents in Modern organocopper chemistry. Ed. N. Krause. Weinheim: Wiley-VCH Verlag. 2002. P. 45–78.

44. Петрушкина Е.А., Калинин В.Н. Су-катализируемое кросс-сочетание (Z)-аллилфениловых эфиров с реактивами Гриньяра в синтезе феромонов насекомых // Журнал общ. химии. 2008. Т. 78. № 10. С. 1659–1661.

45. Шахмаев Р.Н., Ишбаева А.У., Тахаутдинов А.У., Зорин В.В. Практичный синтез (11E)-тетрадецен-1-илацетата – полового феромона лугового мотылька // Башк. хим. журн. 2010. Т. 17. № 2. С. 86–88.
46. Шахмаев Р.Н., Ишбаева А.У., Шаяхметова И.С. Стереоселективный синтез 11(E)-тетрадецен-1-илацетата – полового феромона лугового мотылька (*Loxostege sticticalis*) // Журнал общ. химии. 2009. Т. 79. № 6. С. 999–1002.
47. Kananovich D.G., Zubrytski D.M., Kulinkovich O.G. A Convenient transformation of 2-alkylidenecycloalkanones into alkylsubstituted bicyclo[n.1.0]alkan-1-ols: application to the synthesis of capsaicin // Synlett. 2010. No. 7. P. 1043–1046. DOI:10.1055/s-0029-1219568
48. Zubrytski D.M., Kananovich D.G., Matiushenkov E.A. Preparation of stereochemically pure E- and Z-alkenoic acids and their methyl esters from bicyclo[n.1.0]alkan-1-ols. Application in the synthesis of insect pheromones // Russ. J. Org. Chem. 2017. Vol. 53. No. 6. P. 813–823. DOI: 10.1134/S107042801706001X
49. D'yakonov V.A., Islamov I.I., Makarov A.A., Dzhemilev U.M. Ti-Catalyzed crosscycloaddition of 1,2-dienes in the stereoselective synthesis of insect pheromones // Tetrahedron Lett. 2017. Vol. 58. No. 18. P. 1755–1757. DOI: 10.1016/j.tetlet.2017.03.061
50. Tumlinson J.H., Mitchell E.R., Browner S.M., Mayer M.S., Green N., Hines R., Lindquist D. A. Cis-7-dodecen-1-ol powerful sex pheromone inhibitor of *Trichoplusia ni* Hubner // Environ. Entomol. 1972. No. 3. P. 354–358.
51. Nguyen T.-D., Nguyen C.-H., Im C., Dang C.-H. A facile synthesis of the sex pheromone of the Cabbage Looper *Trichoplusia ni* // Chem. Nat. Compd. 2016. Vol. 52. No. 5. P. 887–889. DOI: 10.1007/s10600-016-1800-7
52. Cahiez G., Guerret O., Moyeux A., Dufour S., Lefevre N. Eco-friendly and industrially scalable synthesis of the sex pheromone of *Lobesia botrana*. Important progress for the eco-protection of vineyard // Org. Process Res. Dev. 2017. Vol. 21. No. 10. P. 1542–1546. DOI: 10.1021/acs.oprd.7b00206
53. Ciotlaus I., Gansca L., Andreica A., Maxim S., Oprean I. Synthesis of the monounsaturated sex pheromones of some Lepidoptera involving mercury derivatives // Rev. Chim. 2016. Vol. 67. No. 4. P. 626–629.
54. Gansca L., Andreica A., Ciotlaus I., Maxim S., Oprean I. Exo- and endo-hormones. XXVI. A new synthesis of (Z)-9-tetradecen-1-yl acetate, the main component of the sex pheromone of the summer fruit tortrix moth *Adoxophyes reticulana* (Lepidoptera, Tortricidae) // Rev. Chim. 2011. Vol. 62. No. 9. P. 878–880.
55. Gansca L., Andreica A., Ciotlaus I., Maxim S., Oprean I. Exo- and endo-hormones. XXIV. A convenient synthesis of (Z)-11-tetradecen-1-yl acetate, component of *Lepidoptera* insect sex pheromone // Rev. Roum. Chim. 2011. Vol. 56. No. 7. P. 705–709.
56. Andreica A.M., Gansca L., Ciotlaus I., Oprean I. The Use of mercury compounds in the synthesis of some *Lepidoptera* insect sex pheromones with monoenic structure // Rev. Chim. 2018. Vol. 69. No. 6. P. 1315–1318.
57. Andreica A.M., Gansca L., Ciotlaus I., Oprean I. Convenient synthesis of (Z)-7- and (E)-9-dodecene-1-yl acetate, components of some *Lepidoptera* insect sex pheromone // Rev. Chim. 2017. Vol. 68. No. 1. P. 180–185.
58. Gansca L.A., Ciotlaus I., Andreica A.M., Oprean I. Practical synthesis of (Z)- and (E)-8-dodecene-1-yl acetate, components of *Lepidoptera* insect sex pheromones // Rev. Chim. 2017. Vol. 68. No. 1. P. 157–162.
59. Chong J.M., Heuft M.A., Rabbat P. Solvent effects on the monobromination of  $\alpha,\omega$ -diols: a convenient preparation of  $\alpha,\omega$ -bromoalkanols // J. Org. Chem. 2000. Vol. 65. No. 18. P. 5837–5838. DOI: 10.1021/jo000291u
60. Andreica A.M., Gansca L., Ciotlaus I., Oprean I. A new synthesis of sex pheromone of the indian meal moth *Plodia interpunctella* hb (Lepidoptera, Pyralidae) // Rev. Chim. 2020. Vol. 71. No. 1. P. 201–205.
61. Чобанян Ж.А. Синтез (Z)-7-додеценил- и (Z)-9-тетрадеценилацетатов – феромонов чешуекрылых // Химический журнал Армении. 2004. Т. 58. № 1-2. С. 78–81.
62. Strong W.B., Millar J.G., Grant G.G., Moreira J.A., Chong M.J.M., Carline R. Optimization of pheromone lure and trap design for monitoring the fir coneworm, *Diorystria abietivorella* // Ent. Exp. et Appl. 2008. Vol. 126. No. 1. P. 67–77. DOI: 10.1111/j.1570-7458.2007.00635.x
63. Luo S.-X., Cannon J.S., Taylor B.L.H., Engle K.M., Houk K.N., Grubbs R.H. Z-Selective cross-metathesis and homodimerization of 3E-1,3-dienes: reaction optimization, computational analysis, and synthetic applications // J. Am. Chem. Soc. 2016. Vol. 138. No. 42. P. 14039–14046. DOI: 10.1021/jacs.6b08387
64. Ишмуратова Н.М., Яковлева М.П., Тамбовцев К.А., Выдрина В.А., Ишмуратов Г.Ю. Роль и место феромонных препаратов среди роепривлекающих и подавляющих роевые медоносных пчел средств // Известия Уфимского научного центра РАН. 2019. № 1. С. 30–37. DOI: 10.31040/2222-8349-2019-0-1-30-37
65. Ишмуратова Н.М., Шарипов А.Я., Тамбовцев К.А., Туктаров В.Р., Ишимгужина А.С., Выдрина В.А., Ишмуратов Г.Ю. Феромонный препарат «Апимил» в защите бурзянской популяции средне-русской породы пчел от метизации // Известия Уфимского научного центра РАН. 2020. № 3. С. 41–44. DOI: 10.31040/2222-8349-2020-0-3-41-44
66. Ишмуратов Г.Ю., Просвирнин А.П., Яковлева М.П., Ишмуратова Н.М., Выдрина В.А., Валинуров Т.И., Валинурова Д.А. Новый подход в борьбе с варроатозом медоносных пчел с помощью синтетически полученного феромона трутневого расплода // Известия Уфимского научного центра РАН. 2025. № 2. С. 134–138. DOI: 10.31040/2222-8349-2025-0-2-134-138



## **SYNTHESIS OF MONO- AND DIENE INSECT PHEROMONES**

**© L.R. Garifullina, M.P. Yakovleva, N.M. Ishmuratova, G.Yu. Ishmuratov**

Ufa Institute of Chemistry – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre  
of the Russian Academy of Sciences,  
69, prospect Oktyabrya, 450054, Ufa, Russian Federation

Pests cause economic losses in agricultural production that are estimated to be in the billions of dollars. Various methods are used to combat pests, including the development of resistant plant varieties, the elimination of weeds, the use of winter irrigation to destroy pupae, and the application of insecticides and biological products. However, biological products are characterized by their high cost and the need for large volumes of working solutions. On the other hand, the widespread use of insecticides disrupts the ecological balance in nature, contaminates the soil, and harms both warm-blooded animals and plants. Recently, the approach to the problem of plant protection has been changing: selective means of influencing insect pests, applied in small doses and safe for the environment, are beginning to attract more and more attention. In the protection of plants from harmful insects, the main goal is no longer their destruction, but the management of their numbers. One of the main tasks in developing safe methods of managing their numbers is solved by pheromones – substances that selectively affect the hormonal system of insects. Pheromones are environmentally friendly compounds, as they are natural substances that are usually easily evaporated and do not pollute the environment, and they are also used in microquantities. In addition, pheromones are non-phytotoxic and safe for all flora and fauna. However, extracting pheromones from natural sources is not profitable due to their extremely low content, so it is more practical to obtain them using chemical synthesis. Moreover, a synthetic exohormone can only be active if its structure strictly matches that of a natural hormone. This review presents and summarizes the material of the last 25 years on the synthesis of lepidopteran pheromones – mono- and polyene compounds of the aliphatic series using the reactions of catalyzed cross-coupling, Wittig olefination, acetylene synthesis and fragmentation of cycles.

Keywords: plant protection, mono- and diene pheromones, synthesis.