

Tổng hợp pheromone giới tính của bướm sâu keo mùa thu (*Spodoptera frugiperda*)

Lê Văn Dũng^{1,2,*}, Trần Huy Khoa¹, Nguyễn Thành Danh^{1,2}, Ngô Lê Ngọc Lương³, Nguyễn Thùy Dương⁴, Nguyễn Thị Mỹ Thảo⁵, Nguyễn Cẩm Lại⁶, Đặng Chí Hiền^{1,2}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

¹Viện Công nghệ Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Học Viện Khoa học và Công nghệ

³Trường Cao Đẳng Kinh tế Kỹ thuật Cần Thơ

⁴Trường Cao đẳng Y tế Trà Vinh

⁵Trường Đại học Trà Vinh

⁶Trường Cao đẳng Y tế Kiên Giang

Liên hệ

Lê Văn Dũng, Viện Công nghệ Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Học Viện Khoa học và Công nghệ

Email: tohoahocctb@gmail.com

Lịch sử

- Ngày nhận: 03-12-2022
- Ngày chấp nhận: 09-9-2023
- Ngày đăng: 30-9-2023

DOI:

<https://doi.org/10.32508/stdjns.v7i3.1253>



Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



TÓM TẮT

Thành phần chính pheromone giới tính của bướm sâu keo mùa thu *Spodoptera frugiperda* gây hại cây ngô gồm có (Z)-7-dodecen-1-yl acetate (Z7-12:OAc), (Z)-9-tetradecen-1-yl acetate (Z9-14:OAc) và (Z)-11-hexadecen-1-yl acetate (Z11-16:OAc) được tổng hợp thành công với hiệu suất toàn phần trên 48% qua 5 bước. Nguyên liệu ban đầu để tổng hợp các pheromone là các diol (1,6-hexandiols; 1,8-octandiols và 1,10-decandiols) và 1-alkyne (1-hexyne và 1-octyne). Mục đích của nghiên cứu này là mở rộng chuỗi cacbon bằng cách alkyl hóa alkyne sử dụng tác nhân *n*-BuLi và khử alkyne thành (Z)-alkene bằng cách sử dụng chất xúc tác Pd(dba)₂/KOH/DMF mà không cần sử dụng hydrogen phân tử. Trong trường hợp này, KOH/DMF là hệ thống nguồn hydrogen để loại bỏ alkyne thành (Z)-alkene và cho hiệu suất trên 90% với độ chọn lọc cấu hình (Z) trên 99%. Phản ứng kéo dài mạch carbon được thực hiện ở -78°C trong 30 phút và sau đó ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ, alkyne bị khử thành (Z)-alkene ở 145°C trong 6 giờ. Sau khi khử bảo vệ nhóm rượu bằng siêu âm mà không cần tinh chế thêm, quá trình acetyl hóa được thực hiện với hiệu suất trên 84%. Cấu hình (Z)-alkene của các cấu trúc pheromone đã tổng hợp, kiểm tra bằng phổ ¹H NMR, cho thấy hằng số ghép cặp lần lượt là *J*_{cis} = 11,0 Hz và *J*_{cis} = 10,5 Hz cho Z11-16:OAc; nhưng với cấu trúc hóa học còn lại, Z7-12:OAc và Z9-14:OAc, thì *J*_{cis} = 11,0 Hz. Quy trình điều chế pheromone dạng (Z)-alkene phù hợp đã mở ra cơ hội kiểm soát sâu keo mùa thu mà không gây ô nhiễm môi trường ở Việt Nam.

Từ khóa: (Z)-9-tetradecen-1-yl acetate (Z9-14:OAc), (Z)-7-dodecen-1-yl acetate (Z7-12:OAc), (Z)-11-hexadecen-1-yl acetate (Z11-16:OAc), Pd(dba)₂/KOH/DMF, *Spodoptera frugiperda*

MỞ ĐẦU

Sâu keo mùa thu (*Spodoptera frugiperda*) là loài sâu hại đa thực, có thể gây hại trên 300 loại cây trồng, nhưng gây hại nặng trên nhóm cây họ hòa thảo như: ngô, lúa, kê, cây mía (đặc biệt trên ngô ngọt). Chúng cắn phá làm lá bị thủng, xơ xác hoặc chui vào nõn, cắn nát chồi non, phá hủy khả năng phát triển của cây. Ngoài ra sâu có thể đục vào phần hạt làm giảm năng suất và chất lượng ngô nhất là ngô nếp. Bướm sâu keo (*S. frugiperda*) hay bướm sâu keo hại ngô là một loài bướm đêm trong họ Noctuidae¹. Chúng xuất hiện nhiều nơi trên thế giới như vùng Sahara, Ấn độ, Myanmar, Thailand, Yemen, Sri Lanka, Trung Quốc, Nam Texas, Bangladesh, Lao, Malaysia và ở Việt Nam...²⁻⁵. Các biện pháp phòng trừ sâu keo (*S. frugiperda*) gây hại cây ngô bằng thuốc bảo vệ thực vật ngày càng trở nên kém hiệu quả vì côn trùng quen thuốc. Sử dụng bẫy pheromone giới tính trong phòng trừ bướm sâu keo mùa thu hại ngô với nhiều ưu điểm mà phương pháp sử dụng thuốc bảo vệ thực vật không có được đó là tính chọn lọc cao trong bẫy bắt côn trùng, không làm cho côn trùng quen thuốc,

không gây ô nhiễm môi sinh và ảnh hưởng sức khỏe cộng đồng như thuốc bảo vệ thực vật gây ra.

Ba thành phần được tìm thấy trong tổ hợp pheromone giới tính ở bướm sâu keo (*S. frugiperda*) hại ngô là Z9-14:OAc, Z7-12:Ac và Z11-16:Ac, trong đó, Z9-14:OAc là thành phần chính⁶⁻⁸. Đã có nhiều công trình công bố trước đây về điều chế các thành phần này. Năm 1989, Mitra và cộng sự⁹ đã tổng hợp Z9-14:OAc qua 9 bước từ 3-butyn-1-ol và 1-bromopentane với hiệu suất toàn phần 3,18%. Sau đó, G. Luciane và cộng sự (2006)¹⁰ tổng hợp Z9-14:OAc từ các diol và 1-hexyne, trong đó phản ứng chia khóa là khử alkyne thành (Z)-alkene bằng H₂/Lindlar/quinoline cho hiệu suất > 70% với độ chọn lọc cấu hình (Z) > 97%. Đến 2012, D.H. Hu và cộng sự¹¹ đã tổng hợp Z9-14:OAc từ 1,6-hexandiols qua 6 bước, sử dụng phản ứng Grignard với xúc tác Li₂CuCl₄ làm phản ứng chia khóa.

Trong bài báo này, một quy trình 5 bước được đề nghị để tổng hợp các thành phần trong tổ hợp pheromone giới tính của bướm sâu keo (*S. frugiperda*) với nguyên liệu đầu là các diol và 1-alkyne. Phản ứng chia khóa của quy trình là khử alkyne thành (Z)-alkene

Trích dẫn bài báo này: Dũng L V, Khoa T H, Danh N T, Lương N L N, Dương N T, Thảo N T M, Lại N C, Hiền D C. Tổng hợp pheromone giới tính của bướm sâu keo mùa thu (*Spodoptera frugiperda*). *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2023; 7(3):2721-2728.

bằng hệ xúc tác Pd(dba)₂/KOH/DMF. Hệ xúc tác này sử dụng KOH/DMF làm nguồn cung cấp hydrogen cho phản ứng mà không sử dụng hydrogen phân tử (Hình 1).

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu thí nghiệm

Cột sắc ký sử dụng silica gel 60 (20–400 mesh, E Merck, Darmstadt, Đức), sắc ký lớp mỏng (TLC) trên bản nhôm, lớp hấp phụ bằng Merck silica gel 60F₂₅₄, máy khuấy từ hiệu ARE của hãng VELR[®] Scientifical, thanh siêu âm (ultrasonic processor) hiệu FISHER SCIENTIFIC, cân điện tử hiệu G&C[®] của hãng Electronic scale, máy khuấy làm lạnh sâu PSL-1810 Eyela, máy cô quay HEILDOPH 4000), bộ chưng cất Clevenger, lò vi sóng Sharp công suất 800W. Máy NMR BRUKER ADVANCE 500, dung môi đo NMR cho tất cả các mẫu đều là CDCl₃, ghi ở 500 MHz cho phổ ¹H NMR và ở 125 MHz cho phổ ¹³C NMR (Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam)

Phương pháp thí nghiệm

Ba thành phần chính trong tổ hợp pheromone giới tính của bướm sâu keo mùa thu được tổng hợp từ nguyên liệu đầu là các diol (**6**) [1,6-hexandiol (**6a**); 1,8-octandiol (**6b**); 1,10-decandiol (**6c**) với các 1-alkyne như 1-hexyne (**7**) và 1-octyne (**8**)] theo Hình 1.

Tổng hợp các n-bromoalkan-1-ol (5a, 5b, 5c): Cho vào bình cầu hai cổ (0,1 mol) alkandiol, 100 mL *n*-heptane. Lắc đều hỗn hợp và thêm tiếp (0,16 mol) HBr 40% (*d* 1,38 g/cm³) rồi đun hồi lưu tách nước trong 6 giờ, theo dõi phản ứng bằng TLC. Phản ứng kết thúc, hỗn hợp được ngâm trong nước đá đến khi có kết tủa xuất hiện, lọc bỏ kết tủa. Tách lớp hữu cơ trên phễu chiết và lớp hữu cơ được rửa với NaHCO₃. Lớp nước được chiết lại với diethyl ether (2×50 mL). Gom các lớp hữu cơ và rửa lại với nước và dung dịch NaCl bão hòa, làm khan bằng MgSO₄, lọc và cô dưới áp suất kém. Sản phẩm thô được làm sạch bằng sắc ký cột với dung môi giải ly *n*-hexane : diethyl ether (4 : 1) hoặc chưng cất phân đoạn thu được các *n*-bromoalkan-1-ol (**5**), là chất lỏng không màu, hiệu suất 76–83%.

6-Bromohexan-1-ol (5a): Điểm sôi 93°C/3 mmHg *D*²⁸ = 1,4705. Hiệu suất 76%, ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 3,67 (*t*, *J* = 6,6 Hz, 2H), 3,42 (*t*, *J* = 7,25 Hz, 2H), 1,85–1,92 (*m*, 2H), 1,54–1,58 (*m*, 2H), 1,43–1,47 (*m*, 2H), 1,34–1,38 (*m*, 2H). ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ 62,6, 33,8, 32,7, 32,5, 28,1, 25,7.

8-Bromooctan-1-ol (5b): Điểm sôi 154°C/7 mmHg; *D*²⁸ = 1,4820. Hiệu suất 83%. ¹H NMR δ 3,64 (*t*, *J* = 6,5 Hz, 2H), 3,41 (*t*, *J* = 7,0 Hz, 2H), 1,83–1,88 (*m*,

2H), 1,54–1,59 (*m*, 2H), 1,41–1,46 (*m*, 2H), 1,32–1,39 (*m*, 6H). ¹³C NMR): *d* 62,9, 32,8, 32,7, 32,2, 29,2, 28,7, 28,1, 25,6.

10-Bromodecan-1-ol (5c): Điểm sôi 126°C/3 mmHg, *n*_D²⁸ = 1,4762. Hiệu suất 78%. ¹H NMR *d* 3,64 (*t*, *J* = 6,5 Hz, 2H), 3,41 (*t*, *J* = 7,0 Hz, 2H), 1,82–1,88 (*m*, 2H), 1,54–1,59 (*m*, 2H), 1,39–1,44 (*m*, 2H), 1,30–1,36 (*m*, 10H). ¹³C NMR *d* 63,1, 34,0, 32,8, 32,4, 29,5, 29,4, 29,4, 28,7, 28,2, 25,7.

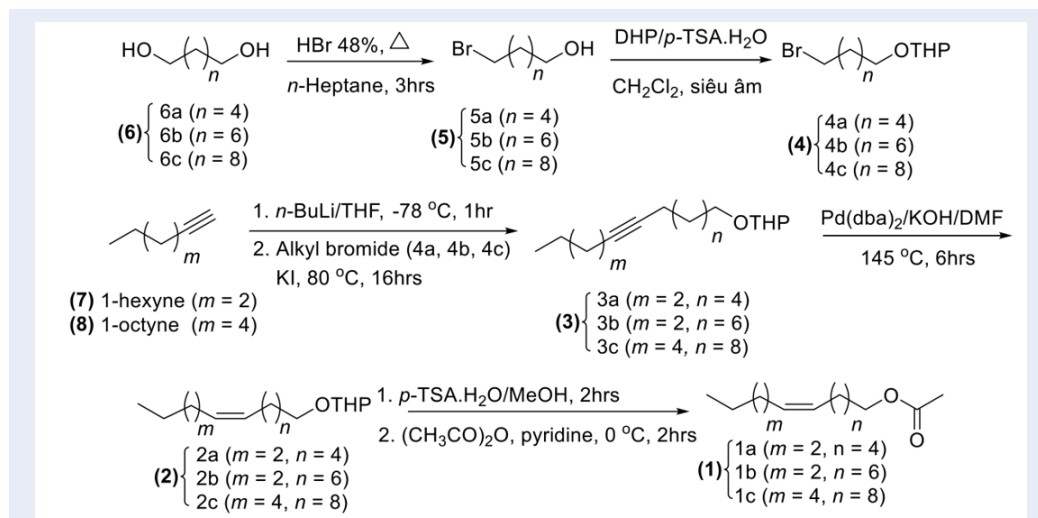
Tổng hợp các bromoalkyl tetrahydropyran-2-yl ether (4a, 4b, 4c): Cho (0,3 mmol) *p*-TSA và 27 mL CH₂Cl₂ vào bình cầu hai cổ 100 mL, khuấy đến khi hỗn hợp đồng nhất. Thêm tiếp (28 mmol) alcohol trong 15 mL CH₂Cl₂ vào hỗn hợp phản ứng. Sau đó, DHP (30 mmol) trong CH₂Cl₂ được thêm từ từ vào bình phản ứng và siêu âm 30 phút (biên độ 40%, công suất 40W), theo dõi sắc ký lớp mỏng (TLC) cho đến khi phản ứng kết thúc. Làm lạnh hỗn hợp sau phản ứng và thêm dung dịch NaHCO₃. Lớp nước được chiết lại với diethyl ether (2×50 mL). Gom dịch hữu cơ và rửa lần lượt với nước, dung dịch NaCl bão hòa và làm khan bằng MgSO₄, lọc và cô dưới áp suất giảm. Sản phẩm thô được làm tinh khiết bằng sắc ký cột với dung môi giải ly *n*-hexane : ethyl acetate (9 : 1) hoặc chưng cất phân đoạn thu được *n*-bromoalkan-1-yltetrahydropyran-2-yl ether (**4**) là chất lỏng không màu.

2-(6-Bromohexyloxy)-tetrahydro-2H-pyran (4a): Điểm sôi 131°C/3 mmHg; *n*_D²⁸ = 1,4660. Hiệu suất 96%. ¹H NMR 4,68–4,60 (*m*, 1H), 3,76–3,67 (*m*, 1H), 3,59 (*dt*, *J* = 12,5, 7,0 Hz, 1H), 3,49–3,38 (*m*, 4H), 1,87 (*p*, *J* = 7,0 Hz, 2H), 1,70–1,61 (*m*, 3H), 1,64–1,56 (*m*, 4H), 1,56 (*ddd*, *J* = 6,5, 4,5, 3,0 Hz, 1H), 1,5 (*qd*, *J* = 6,8, 1,0 Hz, 2H), 1,46–1,37 (*m*, 2H). ¹³C NMR δ 98,4, 67,1, 62,9, 33,8, 32,6, 30,4, 29,5, 28,0, 26,3, 26,2, 19,5.

2-(8-Bromooctyloxy)tetrahydro-2H-pyran (4b): Điểm sôi 130–132°C/0,8mmHg *D*²⁸ = 1,4650. Hiệu suất 96%. ¹H NMR *d* 4,56–4,58 (*m*, 2H), 3,71–3,89 (*m*, 2H), 3,36–3,52 (*m*, 4H), 1,80–1,88 (*m*, 2H), 1,49–1,74 (*m*, 8H), 1,31–1,46 (*m*, 8H). ¹³C NMR *d* 98,9, 67,6, 62,4, 33,9, 32,8, 30,8, 29,3, 28,7, 28,1, 28,0, 26,1, 25,5, 19,7.

2-(10-Bromodecyloxy)-tetrahydro-2H-pyran (4c): Điểm sôi 140°C/3 mmHg, *n*_D²⁸ = 1,4404. Hiệu suất 94%. ¹H NMR *d* 4,57–4,58 (*m*, 1H), 3,70–3,89 (*m*, 2H), 3,36–3,52 (*m*, 4H), 1,82–1,89 (*m*, 2H), 1,51–1,74 (*m*, 8H), 1,41–1,50 (*m*, 2H), 1,30–1,39 (*m*, 10H). ¹³C NMR *d* 98,9, 67,7, 62,4, 33,9, 32,8, 30,8, 29,7, 29,4, 29,4, 29,4, 28,7, 28,2, 26,2, 25,5, 19,7.

Tổng hợp các alkyn-1-yl tetrahydropyran-2-yl ether (3a, 3b, 3c): Cho (1,6 mmol) 1-alkyne (**7**) hoặc (**8**) trong 10 mL THF khan vào bình cầu ba cổ 100 mL ở



Hình 1: Tổng hợp Z9-14:OAc, Z7-12:OAc và Z11-16:OAc, thành phần chính pheromone giới tính bướm sâu keo (*S. Frugiperda*) từ các diol

-78°C và khuấy từ trong môi trường khí argon. Nhỏ giọt 15 mL dung dịch *n*-BuLi 2 M trong hexane vào hỗn hợp phản ứng. Hỗn hợp được khuấy 30 phút ở -78°C rồi tăng nhiệt đến nhiệt độ phòng và khuấy tiếp trong 2 giờ. Sau đó, (2 mmol) KI và hợp chất (4) (15 mmol) trong 20 mL THF khan được thêm vào hỗn hợp rồi đun hồi lưu trong 16 giờ, chuyển hóa của phản ứng được kiểm tra bằng sắc ký lớp mỏng (TLC). Kết thúc phản ứng, hỗn hợp được làm lạnh đến nhiệt độ phòng, thêm dung dịch NaHCO₃ bão hòa và lớp hữu cơ được tách ra, lớp nước được chiết lại với *n*-hexane (3×50 mL). Gom lớp hữu cơ rồi rửa lại với NaCl bão hòa và làm khan bằng MgSO₄, lọc và cô dưới dung môi dưới áp suất giảm thu được sản phẩm thô. Các alkyn-1-yl tetrahydropyran-2-yl ether (3) được làm tinh khiết bằng sắc ký cột với dung môi giải ly *n*-hexane : diethyl ether (9 : 1) là dạng dầu không màu.

2-(Dodec-7-yn-1-yloxy)tetrahydro-2H-pyran (3a): Hiệu suất 90%. ¹H NMR *d* 4,57–4,58 (*m*, 1H), 3,70–3,88 (*m*, 1H), 3,36–3,50 (*m*, 2H), 3,34 (*dt*, *J* = 12,0, 7,0 Hz, 1H), 2,28 (*tt*, *J* = 7,0, 2,5 Hz, 2H), 2,18 (*tt*, *J* = 7,0, 2,5 Hz, 2H), 1,70–1,60 (*m*, 4H), 1,64–1,55 (*m*, 2H), 1,30–1,55 (*m*, 12H), 0,90 (*t*, *J* = 7,5 Hz, 3H). ¹³C *d* 98,4, 80,3, 80,2, 67,1, 62,8, 30,8, 30,5, 29,5, 28,6, 28,5, 26,2, 26,1, 22,1, 19,5, 18,9, 18,8, 13,6.

2-(Tetradec-9-yn-1-yloxy)tetrahydro-2H-pyran (3b): Hiệu suất 88%; ¹H NMR *d* 4,57–4,58 (*m*, 1H), 3,70–3,89 (*m*, 2H), 3,36–3,52 (*m*, 2H), 2,31–2,33 (*m*, 2H), 1,26–1,84 (*m*, 22H), 0,90 (*t*, *J* = 7,0 Hz, 3H). ¹³C NMR *d* 98,9, 88,2, 88,1, 67,7, 62,4, 31,3, 29,8, 29,5, 29,4, 29,3, 27,3, 26,2, 25,7, 25,6, 20,8, 20,4, 20,3, 19,7, 13,9.

2-(Hexadec-11-yn-1-yloxy)tetrahydro-2H-pyran (3c): Hiệu suất 86%; ¹H NMR *d* 4,57–4,58 (*m*, 1H), 3,70–3,89 (*m*, 2H), 3,36–3,52 (*m*, 2H), 2,12–2,16 (*m*, 4H), 1,52–1,84 (*m*, 8H), 1,28–1,48 (*m*, 18H), 0,90 (*t*, *J* = 7,5 Hz, 3H). ¹³C NMR *d* 98,9, 80,2, 80,2, 67,7, 62,3, 31,3, 29,8, 29,8, 29,6, 29,5, 29,2, 29,1, 28,9, 26,3, 25,5, 21,9, 19,7, 18,8, 18,5, 13,6.

Tổng hợp các (Z)-alken-1-yl tetrahydropyran-2-yl ether (2a, 2b, 2c): Cho (2,55 mmol) KOH, (0,04 mmol), (1,7 mmol) alkyn-1-yl tetrahydropyran-2-yl ether (3) và 2 mol% xúc tác Pd(dba)₂ trong mL DMF vào bình phản ứng Pyrex thành dày trong môi trường khí nitrogen. Khuấy từ và gia nhiệt hỗn hợp lên 145°C (đun cách dầu) trong 6 giờ. Sau khi làm nguội đến nhiệt độ phòng, cẩn thận mở nắp, huyền phù thu được chuyển qua lớp silica gel (3 cm) và được rửa bằng *n*-hexane (50 mL). Dịch lọc kết hợp được rửa bằng nước (3×50 mL) để loại bỏ DMF. Lớp hữu cơ được làm khô qua MgSO₄, lọc và cô dưới dung môi dưới áp suất giảm thu được alkene thô. Sản phẩm (Z)-alken-1-yl tetrahydropyran-2-yl ether (2) được làm tinh khiết bằng sắc ký cột với dung môi giải ly hexane : diethyl ether (9 : 1) là dạng dầu không màu.

(Z)-2-(Dodec-7-en-1-yloxy)tetrahydro-2H-pyran (2a): Hiệu suất 94%. ¹H NMR *d* 5,30–5,45 (*m*, 2H), 4,57–4,58 (*m*, 1H), 3,71–3,89 (*m*, 2H), 3,34–3,56 (*m*, 2H), 2,07–2,17 (*m*, 4H), 1,26–1,70 (*m*, 18H), 0,94–0,86 (*m*, 3H). ¹³C NMR *d* 129,9, 129,8, 98,4, 67,1, 62,8, 30,5, 30,4, 29,5, 29,3, 28,9, 27,8, 26,2, 22,3, 19,5, 14,1.

(Z)-2-(Tetradec-9-en-1-yloxy)tetrahydro-2H-pyran (2b): Hiệu suất 90%. ¹H NMR *d* 5,30–5,45 (*m*, 1H), 5,33–5,39 (*m*, 1H), 4,57–4,58 (*m*, 1H), 3,70–3,89

(*m*, 2H), 3,36–3,52 (*m*, 2H), 1,95–2,02 (*m*, 4H), 1,85–1,95 (*m*, 22H) 0,87 (*t*, *J* = 7,5 Hz, 3H). ¹³C NMR *d* 129,9, 129,8, 98,9, 67,7, 62,3, 31,9, 30,8, 29,8, 29,7, 29,5, 29,4, 29,3, 29,2, 27,2, 26,3, 22,7, 25,6, 19,7, 14,2. (*Z*)-2-(Hexadec-11-en-1-yloxy)tetrahydro-2H-pyran (**2c**): Hiệu suất 91%. ¹H NMR *d* 5,30–5,46 (*m*, 2H), 4,57–4,58 (*m*, 1H), 3,70–3,89 (*m*, 2H), 3,36–3,52 (*m*, 2H), 1,95–2,02 (*m*, 4H), 1,52–1,85 (*m*, 8H), 1,28–1,49 (*m*, 18H), 0,88 (*t*, *J* = 7,5 Hz, 3H). ¹³C NMR *d* 129,9, 129,8, 98,8, 67,7, 62,3, 32,6, 31,9, 31,8, 29,8, 29,5, 29,5, 29,4, 29,4, 29,3, 29,1, 27,2, 26,9, 25,5, 22,3, 19,5, 13,9.

Tổng hợp các ester (**1a**, **1b**, **1c**): gồm hai bước Cho (25 mmol) chất (**2**) trong 60 mL CH₃OH và 90 mg toluen-*p*-sulfonic acid, hỗn hợp phản ứng được siêu âm (công suất 45 KHz) ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ. Kết thúc phản ứng (kiểm tra bằng sắc ký lớp mỏng TLC) cô đuổi bớt dung môi CH₃OH và thêm 30 mL dung dịch NaHCO₃ vào hỗn hợp rồi chiết với diethyl ether (3×30 mL). Lớp hữu cơ được rửa với nước, nước muối bão hòa, làm khan bằng MgSO₄, lọc, cô đuổi dung môi dưới áp suất giảm cho (*Z*)-alken-1-ol thô và đem thực hiện phản ứng tiếp theo không cần qua giai đoạn tinh chế.

Thêm (0,012 mol) anhydride acetic vào (0,01 mol) (*Z*)-alken-1-ol trong pyridine. Hỗn hợp được khuấy ở nhiệt độ 0°C, rồi ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ. Theo dõi phản ứng bằng sắc ký lớp mỏng (TLC). Kết thúc phản ứng, hỗn hợp được làm lạnh bằng nước đá và thêm 30 mL dung dịch HCl 10%. Chiết hỗn hợp bằng diethyl ether và rửa dung dịch ether lần lượt với dung dịch CuSO₄ bão hòa, NaHCO₃, nước, NaCl bão hòa. Làm khan dịch ether với MgSO₄, lọc và cô đuổi dung môi dưới áp suất giảm thu được sản phẩm thô. Sản phẩm ester được làm tinh khiết bằng sắc ký cột với dung môi giải ly *n*-hexane: diethyl ether (9 : 1) là dạng đầu không màu.

(*Z*)-7-Dodecyl acetate (**1a**): Hiệu suất 85%. ¹H NMR *d* 5,32–5,38 (*m*, 2H), 4,05 (*t*, *J* = 7,0 Hz, 2H), 2,10–2,09 (*m*, 4H), 2,05 (*s*, 3H), 1,60–1,65 (*m*, 3H), 1,23–1,38 (*m*, 12H), 0,88 (*t*, *J* = 7,0 Hz, 3H). ¹³C NMR *d* 171,2, 130,1, 129,6, 64,7, 32,0, 29,7, 29,6, 28,9, 27,3, 27,1, 25,9, 22,7, 21,0, 14,1.

(*Z*)-9-Tetradecyl acetate (**1b**): Hiệu suất 88%. ¹H NMR *d* 5,34–5,39 (*m*, 2H), 4,05 (*t*, *J* = 7,0 Hz, 2H), 2,01–2,12 (*m*, 4H), 2,05 (*s*, 3H), 1,26–2,34 (*m*, 14H), 0,90 (*t*, *J* = 7,0 Hz, 3H). ¹³C NMR *d* 171,2, 129,9, 129,8, 64,7, 30,3, 29,2, 29,2, 29,0, 28,9, 27,9, 27,8, 27,4, 25,8, 22,3, 20,9, 14,1.

(*Z*)-11-Hexadecyl acetate (**1c**): Hiệu suất 84%. ¹H NMR *d* 5,34–5,39 (*m*, 2H), 4,04–4,06 (*t*, *J* = 7,5 Hz, 2H), 2,04 (*s*, 3H), 2,01–2,03 (*m*, 4H), 1,60–1,63 (*m*, 2H), 1,26–1,34 (*m*, 18H), 0,90 (*t*, *J* = 7,5 Hz, 3H). ¹³C

NMR *d* 171,2, 129,9, 129,9, 64,7, 31,9, 29,8, 29,7, 29,5, 29,5, 29,3, 29,3, 28,6, 27,2, 26,9, 25,9, 22,4, 21,0, 13,9.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Chiến lược chủ yếu để tổng hợp các pheromone (**1a**), (**1b**) và (**1c**), thường lựa chọn bước phản ứng chia khóa quan trọng là ghép gốc alkene hoặc alkyl hóa một alkyne đầu mạch thích hợp rồi hydrogen hóa chúng bằng hydrogen phân tử với sự có mặt của chất xúc tác Lindlar để tạo cấu hình *cis*-alkene^{12–17}, hoặc sử dụng phản ứng Wittig để olefin hoá chọn lọc cấu hình *cis*-alkene¹⁸.

Phân tích tổng hợp ngược Hình 1, thấy rằng để tổng hợp ra (**1**) bằng con đường tạo liên kết C≡C nhờ tác nhân *n*-BuLi, có thể sử dụng 2 nhóm nguyên liệu: *nhóm một* là các diol và 1-alkyne: 1,6-hexandiol (**6a**), 1,8-octandiol (**6b**), 1,10-decandiol (**6c**), 1-hexyne, 1-octyne; *nhóm hai* là các nguyên liệu: 7-octyn-1-ol, 9-decyn-1-ol, 11-dodecyn-1-ol và 1-bromobutane. Sử dụng nguyên liệu nhóm hai có nhược điểm là giá thành của 7-octyn-1-ol, 9-decyn-1-ol, khá cao so với 1-hexyne, 1-octyne, trong khi 11-dodecyn-1-ol thì không có sẵn hàng thương mại. Như vậy, muốn tổng hợp các pheromone cuối (**1a**), (**1b**) và (**1c**) mà chọn phản ứng chia khóa là alkyl hóa alkyne đầu mạch thích hợp bằng tác nhân *n*-BuLi thì gần như chắc chắn phải sử dụng nhóm một làm nguyên liệu. Phương pháp alkyl hóa một alkyne đầu mạch thích hợp thường yêu cầu sử dụng hexamethylene diamine (HMPA)^{13,17} hoặc *N,N'*-dimethylpropylene urea (DMPU)^{12,14} đóng vai trò như một chất hòa tan dạng cation. Tuy nhiên, HMPA được cho là hóa chất gây ung thư và cần được thay thế bằng các chất an toàn hơn trong quá trình tổng hợp quy mô lớn. Mặc dù DMPU dường như là một chất thay thế tốt cho HMPA, nhưng chi phí cho việc tổng hợp gia tăng đáng kể. Hơn nữa, HMPA và DMPU là các dung môi aprotic, có tính hút ẩm cao và cần được chưng cất mới trước phản ứng hoặc xử lý bảo quản không có hơi ẩm. Mặt khác, liên quan đến con đường olefine hóa Wittig, hiệu suất phản ứng Wittig ở bước olefin hóa quan trọng thường chỉ khoảng dưới 50%, nên vẫn là giới hạn chính để trở thành một phản ứng thực tế phù hợp trong tổng hợp các pheromone (**1a**), (**1b**) và (**1c**).

Một chiến lược tổng hợp cải tiến được trình bày trong Hình 1. Các sửa đổi quan trọng cho sự tổng hợp này bao gồm hai bước chính. Đầu tiên, alkyl hóa 1-alkyne (**7**) và (**8**) mà không sử dụng HMPA, DMPU, ethylene diamine, hoặc ammoniac ở áp suất cao. Thay vào đó, sử dụng phương pháp¹⁹ mà quá trình alkyl hóa alkyne 1-lithium được thực hiện với sự hiện diện của KI, đóng vai trò là nhóm xuất tốt và đồng thời không bền trong quá trình hồi lưu với THF. Hiệu suất phân

ứng thu được khá tốt, nhờ vậy hiệu suất toàn phần của toàn quy trình cũng được cải thiện đáng kể so với các công trình đã công bố trước đây. Thứ hai, quá trình hydrogen hóa alkyne bên trong để tạo ra *cis*-alkene bằng quá trình bán hydrogen hóa sử dụng xúc tác palladium chọn lọc lập thể đã được báo cáo²⁰, với việc sử dụng KOH/DMF làm hệ thống nguồn cung cấp hydrogen. Trên hướng này, B.M. Trost., *et al* (1989)²¹ đã sử dụng hệ xúc tác Pd₂(dba)₂.CHCl₃.Ar₃P để khử hoá các alkyne thành *cis*-alkene với hiệu suất trên 65%, độ chọn lọc của đồng phân hình học khá tốt. Hiện nay, các hệ xúc tác thích hợp như Pd(OAc)₂/DMF/KOH^{22,23} hoặc PdNPs@pectin/DMF/KOH²⁴ khử hóa alkyne thành *cis*-alkene không cần sử dụng hydrogen phân tử, đã thu được hiệu suất trên 80%, độ chọn lọc cấu hình *cis*-alkene đạt 99%^{23,24}. Trong nghiên cứu này, Pd₂(dba)₂/DMF/KOH như là một giải pháp hiệu quả khác để khử các alkyne thành các *cis*-alkene trong tổng hợp pheromone (**1a**), (**1b**) và (**1c**).

Quá trình tổng hợp trong Hình 1 bắt đầu với sự bảo vệ nhóm hydroxyl thông thường của *n*-bromoalkan-1-ol (**5**) bằng DHP với sự hiện diện của lượng xúc tác PTSA. Để có các *n*-bromoalkan-1-ol, có thể điều chế chúng từ các diol với hiệu suất phản ứng khá tốt khi thay dung môi benzene bằng *n*-heptane an toàn hơn²⁵. Các bromoalkyl tetrahydropyran-2-yl ether (**4**) tương ứng đã được tạo ra trong điều kiện siêu âm và dễ dàng cho hiệu suất cao. Quá trình chuyển hóa 1-alkyne (**7**) và (**8**) thành alkyne (**3**) đạt được bằng cách xử lý *n*-BuLi để tạo thành lithium acetylide. Đối với chất trung gian acetylide này được thêm KI rắn thay thế cho NaI như trong tài liệu¹⁹, hợp chất bromo (**4**) và hỗn hợp phản ứng được hồi lưu trong 16 giờ để thu được alkyne (**3**) tương ứng với hiệu suất 86–90%.

Mặc dù quá trình hydrogen hóa, sử dụng hydrogen phân tử với sự có mặt xúc tác Lindlar để tạo thành *cis*-alkene là một phương pháp hay, nhưng thí nghiệm cũng đòi hỏi kỹ năng tốt. Ngoài ra, quá trình hydrogen hóa với hydrogen phân tử được xúc tác bởi chất xúc tác Lindlar đôi khi đi kèm với vấn đề khử quá mức. Việc chọn sử dụng cách hydrogen hóa an toàn và có độ chọn lọc lập thể cạnh tranh. Quá trình bán hydrogen hóa bằng xúc tác palladium của alkyne **3** được thực hiện với sự hiện diện của 2 mol% Pd₂(dba)₂ và 1,5 đương lượng KOH trong DMF. Hỗn hợp phản ứng được đun kín trong một ống thủy tinh Pyrex có thành dày và đun nóng đến 145°C trong 6 giờ kèm với khuấy mạnh²⁰. *Cis*-alkene (**2**) mong muốn được cô lập dưới dạng đồng phân (*Z*) duy nhất và cho hiệu suất > 90%. Cả DMF chưng cất sạch và DMF chưa sấy khô đều có hiệu suất tốt nên việc dùng nitrogen trong trường hợp này là không cần thiết. Khử alkene (**2**) với sự hiện

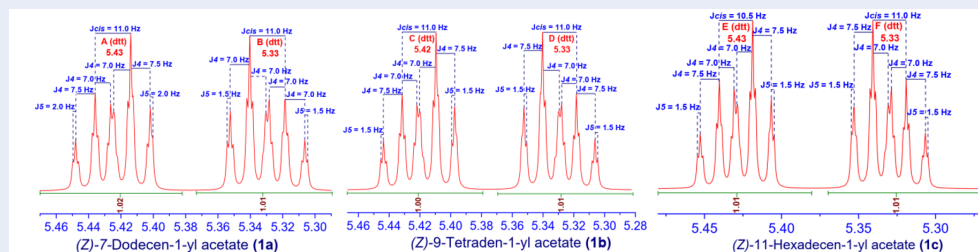
diện của xúc tác PTSA trong MeOH ở nhiệt độ phòng cho enol hiệu suất cao, đã được báo cáo trước đây²⁵ nên không cần tinh chế enol thô mà có thể sử dụng để acetyl hoá thành các acetate (**1a**, **1b**, **1c**). Khuấy enol bằng anhydride acetic với sự có mặt của pyridine ở 0°C²⁶. Ester thô sau khi phân lập được tinh chế tiếp bằng sắc ký cột với dung môi giải ly *n*-hexane : diethyl ether (9 : 1) cho pheromone giới tính (**1a**, **1b**, **1c**) tinh sạch dưới dạng dầu không màu, hiệu suất 84–88%. Qua 5 bước, với hiệu suất toàn phần đạt > 48%, cho thấy tổ hợp pheromone giới tính (**1a**, **1b**, **1c**) tổng hợp bằng phương pháp trên có hiệu quả cạnh tranh tốt với các phương pháp khác về độ chọn lọc và hiệu suất toàn phần.

Kết quả phân tích phổ NMR của cấu trúc pheromone (**1a**, **1b**, **1c**) đã tổng hợp hoàn toàn phù hợp với kết quả trong các tài liệu⁹⁻¹¹. Tiêu biểu, trên phổ ¹H NMR của (**1a**) cho thấy các tín hiệu proton nối đôi của mạch carbon có độ dịch chuyển hóa học δ 5,30–5,45 ppm, với hằng số ghép $J < 12$ Hz khi phân giải cụm tín hiệu proton, cấu trúc (**1a**) phù hợp mang cấu hình (*Z*) (Hình 2); tín hiệu proton mũi ba (t , $J = 7,0$ Hz, 2H) ở δ 4,05 ppm được gán cho nhóm -CH₂O; tín hiệu proton mũi đa (m , 12H) ở δ 1,23–1,38 ppm được gán cho 12 proton của 6 nhóm -CH₂ và tín hiệu proton mũi ba (t , $J = 7,0$ Hz, 3H) ở δ 0,88 ppm được gán cho nhóm -CH₃ đầu mạch. Sự tạo thành pheromone (**1a**) còn được chứng minh bằng sự xuất hiện các tín hiệu trên phổ ¹³C-NMR ở các vị trí 171,2 ppm được gán cho -C=O; δ 130,1, 129,6 ppm được gán cho -C=C- cấu hình (*Z*); δ 64,7 ppm được gán cho -C-O; δ 21,0 và 14,1 ppm được gán cho C của 2 nhóm -CH₃ tương ứng.

Pheromone giới tính (**1a**, **1b**, **1c**) sau tổng hợp đã được thử nghiệm tại hiện trường, kết quả của các thử nghiệm hiện trường bước đầu thu được hiệu quả dẫn dụ với côn trùng và sẽ được trình bày trong công bố tiếp theo.

KẾT LUẬN

Tổng hợp cải tiến của Z9-14:OAc (**1a**), Z7-12:OAc (**1b**) và Z11-16:OAc (**1c**), tổ hợp pheromone giới tính bướm sâu keo mùa thu *Spodoptera frugiperda* đã được thực hiện thành công với quy trình tổng hợp gồm 5 bước từ nguyên liệu đầu là các diol và 1-alkyne, cho hiệu suất toàn phần > 48%, so với phương pháp tổng hợp của L. G. Batista-Pereira và cộng sự¹⁰ với hiệu suất toàn phần đạt khoảng 38% khi sử dụng H₂ với xúc tác Lindlar để khử các alkyne thành *cis*-alkene. Bên cạnh đó, các điều kiện phản ứng xanh được áp dụng để alkyl hóa alkyne đầu mạch (**7**) và (**8**) bằng alkyl bromide sử dụng *n*-BuLi, KI trong THF hồi lưu. Quá trình bán hydrogen hóa với xúc tác Pd₂(dba)₂



Hình 2: Hai nhóm tín hiệu proton của các pheromone (1a, 1b, 1c) ở d_H 5,30–5,35 và 5,40–5,45 ppm với $J < 12,0$ Hz

có tính chọn lọc cao, sử dụng KOH/DMF làm nguồn cung cấp hydrogen, đã chuyển alkyne (3) thành *cis*-alkene (2) với hiệu suất cao đạt trên 90%. Tổ hợp pheromone giới tính (1a, 1b, 1c), được tổng hợp bằng phương pháp trên cho thấy hiệu quả cạnh tranh với các phương pháp khác về độ chọn lọc và hiệu suất toàn phần.

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

Z : Zusammen
 TLC: Thin layer chromatography
 t: Triplet
 J: Coupling constant
¹H NMR: Proton Nuclear Magnetic Resonance
¹³C NMR: Carbon Nuclear Magnetic Resonance
 CDCl₃: Cloroform-*d*
 DHP: 3,4-Dihydropyran
 m: Multiplet
 dt: Doublet triplet
 THF: Tetrahydrofuran
 DMF: Dimethylformamide
 -TSA: *p*-Toluenesulfonide Acid
 δ: Chemical shift
 ppm: Part per million
 -BuLi: *n*-Butyllithium
 Pd(dba)₂: Bis(dibenzylideneacetone)palladium (0)
 Pd(OAc)₂: Palladium (II) acetate
 MeOH : Methanol
 CHCl₃: Cloroform
 KOH: Potassium hydroxide
 HBr: Bromhydric acid
 NaHCO₃: Sodium bicarbonate
 NaCl: Sodium chloride
 MgSO₄: Magnesium sulfate
 CuSO₄: Copper (II) sulfate
 Ar₃P: Triphenyl phosphine
 PdNPs: Palladium particles.

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Các tác giả đồng ý không có bất kỳ xung đột lợi ích nào liên quan đến các kết quả đã công bố.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Lê Văn Dũng - thực hiện thí nghiệm, thu thập xử lý kết quả thử nghiệm, viết bản thảo các thí nghiệm.
 Trần Huy Khoa - hỗ trợ xử lý các dữ liệu thí nghiệm, thử nghiệm.
 Nguyễn Thành Danh - góp phần thảo luận các kết quả nghiên cứu
 Ngô Lê Ngọc Lương - hỗ trợ xử lý các dữ liệu kết quả nghiên cứu
 Nguyễn Thùy Dương, Nguyễn Thị Mỹ Thảo, Nguyễn Cẩm Lai - hỗ trợ thí nghiệm, xử lý kết quả thử nghiệm
 Đặng Chí Hiền - định hướng, tổ chức nghiên cứu và thử nghiệm, thí nghiệm, viết và hoàn chỉnh bản thảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Beccaloni G, S. MJ, R. GS, D. AC, L. SM. In: London, editor. Lepindex-the global Lepidoptera Names index, An online website published by the Natural History Museum; 2003;
- Wang R, Jiang C, Guo X, Chen D, You C, Zhang Y et al. Potential distribution of Spodoptera frugiperda (JE Smith) in China and the major factors influencing distribution. *Glob Ecol Conserv.* 2020;21:e00865; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.gecco.2019.e00865>.
- Fan J, Wu P, Tian T, Ren Q, Haseeb M, Zhang R. Potential distribution and Niche differentiation of Spodoptera frugiperda in Africa. *Insects.* 2020;11(6):383; PMID: 32575878. Available from: <https://doi.org/10.3390/insects11060383>.
- Baloch MN, Fan J, Haseeb M, Zhang R. Mapping potential distribution of Spodoptera frugiperda (Lepidoptera: Noctuidae) in central Asia. *Insects.* 2020;11(3):172; PMID: 32182795. Available from: <https://doi.org/10.3390/insects11030172>.
- Jacobs A, Van Vuuren A, Rong IH. Characterisation of the fall armyworm (Spodoptera frugiperda JE Smith) (Lepidoptera: Noctuidae) from South Africa. *Afr Entomol.* 2018;26(1):45-9; Available from: <https://doi.org/10.4001/003.026.0045>.
- Groot AT, Marr M, Heckel DG, Schöfl G. The roles and interactions of reproductive isolation mechanisms in fall armyworm (Lepidoptera: Noctuidae) host strains. *Ecol Entomol.* 2010;35(s1):105-18; Available from: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2311.2009.01138.x>.
- Fleischer SJ, Harding CL, Blom PE, White J, Grehan J. Spodoptera frugiperda pheromone lures to avoid nontarget captures of Leucania phragmatidicola. *J Econ Entomol.* 2005;98(1):66-71; PMID: 15765666. Available from: <https://doi.org/10.1603/0022-0493-98.1.66>.

8. Lima ER, McNeil JN. Female sex pheromones in the host races and hybrids of the fall armyworm, *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera: Noctuidae). *Chemoecology*. 2009;19(1):29-36; Available from: <https://doi.org/10.1007/s00049-009-0005-y>.
9. Mitra RB, Reddy GB. Selective cleavage of dimethylhydrazones to the carbonyl compounds using silica gel and its application in the synthesis of (Z)-9-tetradecenyl acetate. *Synthesis*. 1989;1989(9):694-8; Available from: <https://doi.org/10.1055/s-1989-27363>.
10. Batista-Pereira LG, Stein K, de Paula AF, Moreira JA, Cruz I, Figueiredo CFM et al. Isolation, identification, synthesis, and field evaluation of the sex pheromone of the Brazilian population of *Spodoptera frugiperda*. *J Chem Ecol*. 2006;32(5):1085-99; PMID: 16739025. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10886-006-9048-5>.
11. Hu DH, He J, Zhou YW, Feng JT, Zhang X. Synthesis and field evaluation of the sex pheromone analogues to soybean pod borer *Leguminivora glycinivorella*. *Molecules*. 2012;17(10):12140-50; PMID: 23085661. Available from: <https://doi.org/10.3390/molecules171012140>.
12. Sureda T, Quero C, Bosch MP, Avilés R, Coll F, Renou M et al. Electrophysiological and behavioral responses of a Cuban population of the sweet potato weevil to its sex pheromone. *J Chem Ecol*. 2006;32(10):2177-90; PMID: 16977491. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10886-006-9138-4>.
13. Heath RR, Coffelt JA, Sonnet PE, Proshold FI, Dueben B, Tumlinson JH. Identification of sex pheromone produced by female sweet-potato weevil, *Cylas Formicarius elegantulus* (SUMMERS). *J Chem Ecol*. 1986;12(6):1489-503; PMID: 24307127. Available from: <https://doi.org/10.1007/BF01012367>.
14. Yen YP, Hwang JS. Improved synthesis method and bioactivity of sex pheromone of sweet-potato weevil, (*Cylas Formicarius elegantulus* (SUMMERS)). *Plant Prot Bull*. 1990;32:239-41.
15. Liu J, Li Z. Total synthesis of sweet potato weevil *Cylas Formicarius Fabricius* sex pheromone (Z)-3-dodecen-1-yl (E)-2-butenolate. *Chin J Appl Chem*. 2001;18:998-1000.
16. Lo CC, Hung MD, Liu CJ. Replacement of carcinogenic alkylating agent ethylene oxide in the synthesis of (Z)-3-dodecen-1-yl (E)-2-butenolate, sex pheromone of sweet-potato weevil, *Cylas Formicarius elegantulus* (SUMMERS) and *Cylas Formicarius formicarius* (f.). *J Chem Ecol*. 1992;18(2):95-103; PMID: 24254901. Available from: <https://doi.org/10.1007/BF00993745>.
17. Carvalho JF, Prestwich GD. Synthesis of ω -trifluoromethylated and ω -fluorinated analogues of the trail pheromone of subterranean termites. *J Org Chem*. 1984;49(7):1251-8; Available from: <https://doi.org/10.1021/jo00181a023>.
18. Mithran S, Subbaraman AS. Synthesis of (3Z)-dodecenyl-(E)-2-butenolate, the pheromone of sweet potato weevil. *Molecules*. 1999;4(12):159-64; Available from: <https://doi.org/10.3390/40600159>.
19. Buck M, Chong JM. Alkylation of 1-alkynes in THF. *Tetrahedron Lett*. 2001;42(34):5825-7; Available from: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)01131-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)01131-5).
20. Li J, Hua R, Liu T. Highly chemo- and stereoselective palladium-catalyzed transfer semihydrogenation of internal alkynes affording cis-alkenes. *J Org Chem*. 2010;75(9):2966-70; PMID: 20345142. Available from: <https://doi.org/10.1021/jo100247a>.
21. Trost BM, Braslau R. A convenient chemo-selective semihydrogenation of acetylenes using homogeneous catalysis. *Tetrahedron Lett*. 1989;30(35):4657-60; Available from: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)80767-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)80767-X).
22. Tseng JC, Wu MY, Huang WL. 'Improved practical synthesis of the sex pheromone of female sweet potato Weevil', *Cylas formicarius*. *Int J Appl Sci Eng*. 2013;11(3):293-300.
23. Le V-D, Nguyen T-D, Chi-Hien D. Synthesis of (Z)-3-hexenyl acetate, a component of the sex pheromone of tea mosquito bug (*Helopeltis theivora* Waterhouse). *Viet J Chem*. 2017;55(5E34):294-8.
24. Le V, Le TC, Chau V, Le TN, Dang C, Vo TT et al. Palladium nanoparticles in situ synthesized on *Cyclea barbata* pectin as a heterogeneous catalyst for Heck coupling in water, the reduction of nitrophenols and alkynes. *New J Chem*. 2021;45(10):4746-55; Available from: <https://doi.org/10.1039/D0NJ05032F>.
25. Hien DC, Hao NC, Tuong LT. Synthesis of (E)-11-hexadecenal, a sex pheromone component of sugar cane moth top borer (*Scirpophaga nivella Fabricius*) from decan-1,10-diol. *Viet J Chem*. 2011;49(6A):48-53, ISSN: 0866-7144.
26. Miyoshi Y, Takehiko F. Method for preparing higher alcohol crotonates. Shin-Etsu chemical: CN 200810006570; Nov 6th, 2008: JP2008-266150; Feb 16th, 2009: TW 097112458.

Synthesis of the sex pheromone components of fall armyworm (*Spodoptera frugiperda*)

Le Van Dung^{1,2,*}, Tran Huy Khoa¹, Nguyen Thanh Danh^{1,2}, Ngo Le Ngọc Luong³, Nguyen Thuy Duong⁴, Nguyen Thi My Thao⁵, Nguyen Cam Lai⁶, Dang Chi Hien^{1,2}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

ABSTRACT

Main components of the sex pheromone of fall armyworm (*Spodoptera frugiperda*) contain (Z)-7-dodecen-1-yl acetate (Z7-12:OAc), (Z)-9-tetradecen-1-yl acetate (Z9-14:OAc), and (Z)-11-hexadecen-1-yl acetate (Z11-16:OAc) were successfully synthesized with a total yield over 48% via 5 steps. The starting materials for the synthesis of pheromones were diols (1,6-hexandiol; 1,8-octandiol; 10-decandiol) and 1-alkyne (1-hexyne and 1-octyne). This purpose of the study was the extension of the carbon chain by alkylation of a terminal alkyne using the *n*-BuLi agent and the reduction of alkyne to (Z)-alkene using the Pd(dba)₂/KOH/DMF catalyst without using the molecular hydrogen. In this case, KOH/DMF was the hydrogen source system to eliminate an alkyne to (Z)-alkene and give over 90% yield with the (Z)-configuration selectivity (> 99%). The extension reaction of the carbon chain was carried out at -78°C for 30 min. and then at room temperature for 2 h., the alkyne was reduced to (Z)-alkene at 145°C for 6 hours. After the deprotection of the alcohol group by ultrasound without further purification, the acetylation was performed with an efficiency over 84%. The (Z)-alkene configuration of the obtained compounds, examined by ¹H NMR spectra, showed that the coupling constants were $J_{cis} = 11,0$ Hz and $J_{cis} = 10,5$ Hz for Z11-16:OAc, respectively; but $J_{cis} = 11,0$ Hz for the Z7-12:OAc and Z9-14:OAc. This preparation process of the (Z)-alkene pheromones opened an opportunity to control fall armyworms without polluting the environment in Vietnam.

Key words: (Z)-9-tetradecen-1-yl acetate (Z9-14:OAc), (Z)-7-dodecen-1-yl acetate (Z7-12:OAc), (Z)-11-hexadecen-1-yl acetate (Z11-16:OAc), Pd(dba)₂/KOH/DMF, *Spodoptera frugiperda*

¹Institute of Chemical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology

²Graduate University of Science and Technology

³Can Tho College of Economics and Technology

⁴Tra Vinh Medical College

⁵Tra Vinh University

⁶Kien Giang Medical College

Correspondence

Le Van Dung, Institute of Chemical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology

Graduate University of Science and Technology

Email: tohoahocctb@gmail.com

History

- Received: 03-12-2022
- Accepted: 09-9-2023
- Published Online: 30-9-2023

DOI : <https://doi.org/10.32508/stdjns.v7i3.1253>



Cite this article : Dung L V, Khoa T H, Danh N T, Luong N L N, Duong N T, Thao N T M, Lai N C, Hien D C. **Synthesis of the sex pheromone components of fall armyworm (*Spodoptera frugiperda*).** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2023, 7(3):2721-2728.