

М. Ж. ЖАКСИБАЕВ

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОНЕНТОВ ФЕРОМОНА СЕРОЙ ЗЕРНОВОЙ СОВКИ

В настоящее время начинают активно использовать биологические методы защиты полезных растений, в том числе применение синтетических аналогов феромонов вредных насекомых, экологически совершенно безопасных в отличие от инсектицидов, отравляющих почву и источники воды.

Феромоны насекомых—вредителей используются для прогнозирования развития насекомых и установления срока проведения химических защитных мероприятий для уничтожения вредных насекомых, а также могут применяться непосредственно для борьбы с вредителями. Ценность применения феромонов состоит прежде всего в специфичности их действия [1, 2].

К продуктам синтеза предъявляются жесткие требования — содержание геометрических или позиционных изомеров не должно быть более 1%. Присутствие более 1% названных изомеров уничтожают биологическую активность феромона [2].

Гидрирование 9- и 11-гексадецин-1-олов проводили на кинетической установке высокого давления (КУВД) в интервале температур 373–413К и диапазоне давлений H_2 6–10 МПа в этаноле.

Процесс осуществляли до самопроизвольной остановки поглощения водорода.

Анализ продуктов гидрирования 9- и 11-гексадецин-1-олов проводили на хроматографе “Цвет-500” со стеклянной капиллярной колонкой (длина 50 м, диаметр 0,25 мм), заполненной активной фазой OV-101.

Медные катализаторы, модифицированные оксидом иттрия, готовили согласно [3]. Концентрацию иттрия варьировали от 1 до 10%. Катализаторы подвергали термообработке в токе воздуха при 473К в течение 2 часов и восстановлению в токе водорода при 623К в течение 3 часов.

Приготовленные катализаторы исследованы рядом физико-химических методов. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-4 в отфильтрованном медном ($Cu K\alpha$) излучении при 30 КВ и 20 МА. Величину поверхности определяли на “Accusorb-2100” методом физической адсорбции азота при 77К (БЭТ).

Размер частиц меди определяли методом электронной микроскопии на ЭМ-125.

При гидрировании на 10% $Cu/\gamma-Al_2O_3$ модифицированном оксидом иттрия (1–10%), 9-гексадецин-1-ола и 11-гексадецин-1-ола под давлением водорода 8 МПа и температуре 393К единственным продуктом при гидрировании обоих соединений являются цис-олефиновые спирты; цис-9-гексадецен-1-ол и цис-11-гексадецен-1-ол. В результате модифицирования время реакции снижается при гидрировании 9-гексадецин-1-ола на катализаторе с 1% Y в 6,4 раза, с 3% Y — в 5,3 раза, с 5% Y — в 4,8 раза, с 7% Y — в 3,8 раза, с 10% Y — в 3,4 раза. При гидрировании 11-гексадецин-1-ола на катализаторе с 1% Y время реакции снижается в 9 раз, с 3% Y — 7,5 раза, с 5% Y — в 6,75 раза, с 7% Y — в 5,4 раза, с 10% Y — в 4,5 раза. Наиболее высокой активностью характеризуется катализатор с самым низким содержанием иттрия. Эти результаты коррелируют с данными РФА.

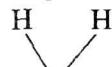
Показано, что в области 0,5–1% Y для катализаторов 10% $Cu+Y_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ заметно возрастает интенсивность отражения металлической меди

**Гидрирование 9- и 11-гексадецин-1-олов
на 10% $Cu/\gamma-Al_2O_3$, модифицированном
оксидом иттрия (1–10% Y) в этаноле под давлением
водорода 8 МПа и температуре 393К.**

Содержание иттрия, % масс.	Время реакции, мин.	Состав катализата (ГЖХ), %	
		Цис-олефиновый спирт	
9-гексадецин-1-ол			
0	160		100
1	25		100
3	30		100
5	33		100
7	42		100
10	47		100
11-гексадецин-1-ол			
0	135		100
1	15		100
3	18		100
5	20		100
7	25		100
10	30		100

для всех граней, затем снижается при содержании 3% Y и затем очень медленно понижается. Исходя из данных РФА, можно полагать, что при малых содержаниях (0,5-1% Y) образуется максимальное количество кристалликов металлической меди, что и вызывает резкое повышение активности.

Высокая селективность гидрирования тройной связи обусловлена тем, что теплота адсорбции этиленовой связи на меди очень низкая (77 кдж/моль), неблагоприятная для катализа [4]. Олефиновые соединения на металлической меди не гидрируются. Высокая стереоселективность медных катализаторов может быть связана со способностью меди адсорбировать и активировать водород над атомом металла, а не над связью Cu-Cu, что дает возможность получить дигидридный



активированный медный комплекс (Cu-Cu), позволяющий получить цис-олефины в результате одновременного присоединения 2^x атомов водорода к тройной связи.

Цис-9-гексадецен-1-ол является главным (основным) компонентом полового феромона серой зерновой совки. В результате окисления пиридинийхлорхроматом цис-11-гексадецен-1-ола получается цис-11-гексадецен-1-аль – минорный компонент полового феромона серой зерновой совки. Феромон серой зерновой совки (цис-9-гексадецен-1-ол : цис-11-гексадецен-1-аль=3:1) [2] наносится на резиновый диспансер, который приклеивается к вкладышу феромонной ловушки “Атракон АА”. Приготовленные препаративные формы полового феромона серой зерновой совки прошли полевые испытания на полях яровой пшеницы Северо-Казахстанской области. Ловушки “Атракон АА” с вкладышами размещали на колышах на высоте 1,2 м над землей и на расстояниях 100 м друг от друга. Повторность опыта 10-кратная. Учеты отловленных бабочек прово-

дили через каждые три дня. Эталоном служили 1 литровые банки с бродящим сахаром. Проведенные полевые испытания показали, что аттрактивным для самцов серой зерновой совки был препарат II, в среднем из 10 повторностей на 1 ловушку вылавливалось по 5 самцов вредителя. В эталоне (пищевая приманка) – от 3 до 10 бабочек (самцов и самок) за тот же период. Необходимо учесть, что численность бабочек в период испытания была низкой – 1,5-2 экземпляра на 100 колосьев. Получен акт испытаний, в котором отмечается, что синтезированный препарат обладает аттрактивностью для серой зерновой совки и может успешно использоваться в целях прогнозирования и определения сроков борьбы с серой зерновой совкой. Таким образом, синтезированный препарат вполне может найти практическое применение.

ЛИТЕРАТУРА

- Джекебсон М. Половые феромоны насекомых. М.: Мир, 1976. 391 с.
- Лебедева К.В., Миняйло В.А., Пятнова Ю.Б. Феромоны насекомых. М.: Наука, 1984. 267 с.
- Пак А.М., Слепов С.К., Картононжкина О.И. Катализатор для получения высокомолекулярных цис-этиленовых изомеров. Предпатент Республики Казахстан № 5229, 1997.
- Закумбаева Г.Д. Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VII группы. Алма-Ата: Наука, 1978. 304 с.

Резюме

1-10% Y-мен модифицирленген 10% Cu+Y₂O₃/γ-Al₂O₃ катализаторларында белгілі бір технологиялық жағдайларда 9- және 11-гексадецин-1-олдарды сутектендіру нәтижесінде жаксы шығыммен сүр бидай көбелегі феромонының негізгі құрамдастары болатын цис-9-гексадецен-1-олды және де тотықтырудан кейін цис-11-гексадецен-1-аль түзетін сүр бидай көбелегі феромонының минорлы құрамдастары болып табылатын 11-гексадецен-1-олды алуға болады.

УДК 546.56.4:542.947:314

Институт органического катализа
и электрохимии им. Сокольского

Поступила 2.03.08г.