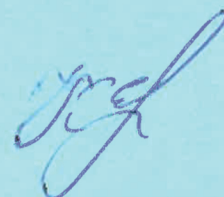


На правах рукописи

КУЧЕРЕНКО Елена Евгеньевна



**ЭНАНТИОМЕРЫ *ВТОР*-БУТИЛДОДЕЦЕН-2-ОАТА –
НОВЫЕ ПОЛОВЫЕ АТТРАКТАНТЫ ZYGAEINIDAE**

1.5.4 – Биохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата биологических наук

Симферополь – 2021

Работа выполнена в Институте «Медицинская академия имени С. И. Георгиевского» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского»

Научный руководитель:

доктор биологических наук, профессор ЕФЕТОВ Константин Александрович.

Официальные оппоненты:

ПАРНОВА Римма Германовна – доктор биологических наук, ФГБУН Институт эволюционной физиологии и биохимии имени И. М. Сеченова Российской академии наук, лаборатория сравнительной биохимии клеточных функций, главный научный сотрудник лаборатории;

АНИКИН Василий Викторович – доктор биологических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского», кафедра морфологии и экологии животных, профессор кафедры.

Ведущая организация:

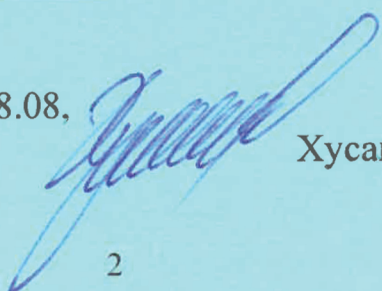
Институт биохимии и генетики – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Защита состоится 2 марта 2022 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.318.08 при ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского» по адресу: 295007, Республика Крым, г. Симферополь, ул. Ялтинская, 20, зал защиты диссертаций (аудитория 301).

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского» по адресу: 295007, Республика Крым, г. Симферополь, проспект Академика Вернадского, 4, корпус А, и на сайте университета <http://science.cfuv.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета 24.2.318.08,
к.б.н., доцент



Хусаинов Денис Рашидович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Поведение животных в течение всей жизни связано с обработкой информации, поступающей из внешней среды. При этом существенная роль принадлежит феромонам – обонятельным сигналам, обеспечивающим химическую коммуникацию между особями одного вида. Жизненно необходимой для животных оказывается способность отличать биологически важные для них химические сигналы от индифферентных запахов, чтобы иметь возможность реагировать специфическим образом (Wilson, 1963; Киршенблат, 1974; Сафонкин, 2012; Wyatt, 2014b). В связи с этим феромоны обладают чрезвычайно высокой биологической активностью. Они оказывают специфическое влияние на чувствительные к ним организмы в очень малых дозах, что затрудняет изучение их структуры и особенностей функционирования (Джекобсон, 1976; Лебедева и др., 1984; Скиркявичус, 1986; El-Sayed, 2021).

Большой научный и практический интерес представляют исследования половых феромонов Insecta, в частности для разработки способов управления поведением животных без применения средств, загрязняющих окружающую среду. Для снижения пестицидной нагрузки необходим поиск высокоэффективных и недорогих биологических методов борьбы с вредителями лесного и сельского хозяйства. Один из наиболее специфичных из них – использование синтетических аналогов феромонов, т.е. половых аттрактантов (Гричанов, 2006; Милевская, 2009; Коншин и др., 2011; Ефетов и др., 2013; Камаев и др., 2013; Subchev et al., 2013; Bouwer et al., 2015; Хилевский, 2016). Выделение, идентификация и искусственный синтез природных половых феромонов Insecta – очень трудоёмкий и дорогостоящий процесс. В этом плане перспективным является создание их синтетических аналогов на основе доступного сырья.

Половые феромоны и аттрактанты успешно применяются в эколого-фаунистических исследованиях для обнаружения видов, в том числе редких, уточнения границ их ареала, контроля численности (Efetov et al., 2014a; Ray et al., 2014; Nahirnić et al., 2015).

Сопоставление химического строения природных феромонов и аттрактантов у представителей разных видов, родов, семейств важно для понимания филогенеза отдельных таксономических групп животных, открывает широкие возможности для фундаментальных и прикладных исследований в эволюционной биологии и систематике (Сафонкин, Булеза, 1988; Roelofs, Rooney, 2003; Гричанов, Овсянникова, 2005; Сафонкин, 2007; Symonds et al., 2012; Groot et al., 2014; Subchev et al., 2016).

Для исследования было выбрано семейство Zygaenidae (Insecta, Lepidoptera), которое является удобной модельной группой для мониторинга состояния окружающей среды. Представители этого семейства осуществляют поиск особей противоположного пола, как используя визуальные сигналы, так и с помощью регистрации химических соединений, выделяемых

специализированными железами. Среди Zygaenidae встречаются и редкие, охраняемые виды, и вредители сельского хозяйства (Efetov, Tarmann, 1995, 1999, 2012; Naumann et al., 1999; Tarmann, 2003; Efetov, 2004, 2005).

Семейство Zygaenidae представлено пятью подсемействами: Inouelinae Efetov & Tarmann, 2017; Procridinae Boisduval, 1828; Chalcosiinae Walker, 1865; Callizygaeninae Alberti, 1954 и Zygaeninae Latreille, 1809 (Efetov, Tarmann, 2017). Структура половых феромонов и аттрактантов выяснена только для небольшого числа видов из двух подсемейств: Procridinae и Zygaeninae (Efetov, 2001a; Subchev, 2014). Таким образом, до сих пор вопросы химической коммуникации полов у Zygaenidae изучены недостаточно подробно, что и определило необходимость проведения данного исследования.

Степень разработанности темы исследования. Насекомые выжили в неблагоприятных условиях среды и заняли господствующее положение в царстве Животных во многом благодаря обострённой чувствительности к «пахучим» молекулам. Сведения о способности самок Insecta выделять особые запахи, издали привлекающие особей противоположного пола, появились более ста лет назад в работах французского энтомолога Фабра. Однако впервые установить химическую природу полового феромона удалось лишь во второй половине XX века немецкому биохимику Бутенандту и соавторам (Джекобсон, 1976). В 1959 г. был предложен термин «феромоны» (Karlson, Lüscher, 1959). После чего интерес к данной области исследований значительно вырос: если до 1965 г. было расшифровано строение половых феромонов только у трёх видов Insecta, то к 1972 г. – у 37 видов (Джекобсон, 1976), а к 1996 г. аттрактивные вещества были описаны у свыше 1600 видов только Lepidoptera (Arn et al., 1996). Традиционно половыми феромонами называют соединения, секретлируемые организмами в окружающую среду, оказывающие возбуждающее действие на особей противоположного пола того же биологического вида, стимулирующие брачное поведение и влияющие на процессы размножения. Половыми аттрактантами принято обозначать природные или синтетические вещества, также привлекающие и/или возбуждающие особей одного из полов, но не присутствующие (или пока не найденные) в феромонных железах животных этого вида (Subchev, 2014). По химической природе половые феромоны и аттрактанты Insecta очень разнообразны: альдегиды, кетоны, спирты, карбоновые кислоты, сложные эфиры и др. (Гричанов, 1993; Шафииков и др., 2011; Ишмуратов и др. 2008, 2012a; Ефетов и др., 2014a; Wyatt, 2014a; El-Sayed, 2021).

Первые упоминания о привлечении Zygaenidae с помощью обонятельных сигналов можно найти в расширенном обзоре Джекобсона (1976), где цитируются две статьи (Sutton, 1922; Ford, 1926). В 1982 г. была расшифрована химическая структура полового феромона Zygaenidae у самок североамериканского вида из подсемейства Procridinae, вредителя виноградарства *Harrisina metallica* Stretch, 1885 (синоним *Harrisina brillians* Barnes & McDunnough, 1910) (Myerson et al., 1982). Позже полный стереохимический анализ полового феромона самок был осуществлён и для

другого вида-вредителя винограда – *Theresimima ampellophaga* (Bayle-Barelle, 1808) (Procridinae) (Subchev et al., 1998; erratum 1999). Ещё через десять лет были идентифицированы компоненты половых феромонов самок вида-вредителя плодовых розоцветных *Illiberis (Primilliberis) rotundata* Jordan, 1907 (Procridinae) (Subchev et al., 2009). Таким образом, в семействе Zygaenidae структура половых феромонов самок установлена только у трёх видов из подсемейства Procridinae. Тестирование в полевых условиях синтетических аналогов известных половых феромонов привело к открытию половых аттрактантов Zygaenidae. Было обнаружено, что половые феромоны самок одного вида являются одновременно половыми аттрактантами для самцов других видов Zygaenidae (Efetov et al., 2010, 2011, 2015b; Subchev et al., 2010).

На сегодняшний день все известные половые феромоны и аттрактанты Zygaenidae представляют собой сложные эфиры: либо эфиры уксусной кислоты и высших алифатических непредельных спиртов (подсемейство Zygaeninae), либо эфиры высших непредельных карбоновых кислот и вторичного бутилового спирта (подсемейство Procridinae).

Цель работы: синтезировать энантиомеры *втор*-бутилдодецен-2-оата, изучить их биологическую активность (в отдельности и в рацемической смеси) как половых аттрактантов Zygaenidae (Lepidoptera) и разработать рекомендации по их практическому применению.

Для осуществления цели поставлены следующие **задачи:**

- осуществить синтез половых аттрактантов Zygaenidae на основе изучения особенностей хемокоммуникации биологических видов данного семейства;
- оценить аттрактивность и видоспецифичность полученных половых аттрактантов в условиях агробиоценозов и естественных биотопов;
- сравнить биологическую активность синтезированных веществ и подобрать наиболее эффективный состав хемоаттрактантов для представителей разных видов Zygaenidae;
- разработать рекомендации по использованию энантиомеров *втор*-бутилдодецен-2-оата.

Объект исследования – синтетические сложные эфиры вторичного бутилового спирта и высших непредельных карбоновых кислот. Предметом исследования стало их строение, аттрактивные свойства и видоспецифичность по отношению к представителям подсемейства Procridinae (Zygaenidae) и другим биологическим видам.

Научная новизна исследования. Разработан эффективный, малостадийный синтез новых половых аттрактантов Zygaenidae на основе доступного сырья: бутанола-2 и его *R*- и *S*-энантиомеров, лауриновой кислоты, жирных кислот рыбьего жира.

В ходе полевого скрининга доказаны видовая и половая специфичность полученных аттрактантов для самцов 17 видов Zygaenidae подсемейства Procridinae, относящихся к шести родам: *Illiberis* Walker, 1854 (1 вид), *Theresimima* Strand, 1917 (1 вид), *Rhagades* Wallengren, 1863 (3 вида), *Adscita*

Retzius, 1783 (5 видов), *Jordanita Verity*, 1946 (6 видов) и *Goazrea Mollet*, 2016 (1 вид). Дана сравнительная оценка привлекательности новых половых аттрактантов для отдельных видов Procridinae.

Тестирование сложных эфиров *втор*-бутилдодецен-2-оата в полевых условиях позволило впервые выявить половые аттрактанты для семи видов Zygaenidae и одного вида Crambidae, открыть новый для науки вид и род Zygaenidae. Уточнены границы ареалов нескольких видов Procridinae.

Предложен эффективный способ использования хемоаттрактантов для мониторинга сезонной динамики численности вида-вредителя *Theresimima ampellophaga* и оптимизации методов борьбы с ним.

Теоретическая и практическая значимость исследования. Полученные фактические данные о функционировании и строении хемоаттрактантов Procridinae в комплексе с традиционными морфологическими и цитогенетическими подходами могут быть использованы для анализа филогенетических связей и решения проблем биосистематики Zygaenidae (Lepidoptera).

Применение новых аттрактивных молекул в эколого-фаунистических исследованиях позволяет выявлять виды подсемейства Procridinae в биотопах, уточнять границы ареала редких видов и видов-вредителей.

Синтезированные аналоги половых феромонов могут успешно использоваться для обнаружения и контроля динамики численности видов-вредителей *Theresimima ampellophaga*, *Rhagades (Rhagades) pruni* ([Denis & Schiffermüller], 1775), *Illiberis (Primilliberis) pruni* Dyar, 1905 как на территориях агробиоценозов, так и в садово-парковой зоне. Применение адгезивных ловушек с аттрактивными приманками для конкретного вида-вредителя выращиваемой культуры помогает уменьшить количество обработок инсектицидами, рационализировать периодичность их использования, а также разработать биологические методы борьбы с вредителем. Это позволит совершенствовать систему защиты сельскохозяйственных и декоративных культур от вредителей, будет способствовать повышению экологической безопасности и улучшению здоровья населения в целом.

Методология и методы исследования. Методологической основой исследования является использование молекулярных методов для решения эволюционно-биологических задач (получения новых фундаментальных знаний в области хемокоммуникации Lepidoptera, анализа филогенетических связей Zygaenidae).

Комплекс используемых методов включает в себя: аналитические (моделирование пространственных структур молекул на основе анализа строения уже известных аттрактантов и феромонов Zygaenidae); физико-химические (синтез энантиомеров *втор*-бутилдодецен-2-оата, идентификация структуры целевых продуктов с помощью поляриметрии, газо-жидкостной хроматографии и ЯМР-спектроскопии); сравнительные (сравнение степени привлекательности стереоизомеров половых аттрактантов во время скрининг-

тестов в природных биотопах и агробиоценозах); вероятностно-статистические (анализ достоверности полученных результатов).

Связь работы с научными программами и темами. Диссертационная работа выполнялась в рамках научно-исследовательских работ кафедры биохимии Института «Медицинская академия имени С. И. Георгиевского» ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского» по темам: «Применение комплекса биохимических, иммунологических, молекулярно-генетических и спектральных методов для изучения иммуноглобулинов человека при патологии, а также решения вопросов эволюционной биологии и хемокоммуникации биологических видов» (№ государственного учёта НИОКТР РФ АААА-А19-119011790032-0), «Использование молекулярных методов для решения эволюционно-биологических проблем и изучения иммуноглобулинов человека» (№ государственной регистрации МОЗ Украины 0113U002992). Часть исследований проведена совместно с иностранными коллегами во время реализации международного научного проекта «Synthesis and study of pheromone molecules» (Tiroler Landesmuseen, Ferdinandeum (Австрия)).

Основные положения (научные выводы), выносимые на защиту.

Энантиомеры *втор*-бутилдодецен-2-оата являются половыми аттрактантами для видов подсемейства Procridinae (Zygaenidae).

Энантиомеры *втор*-бутилдодецен-2-оата и их рацемическая смесь имеют различную биологическую активность для разных видов целевой группы, наличие двойной связи и хирального центра в молекуле *втор*-бутилдодецен-2-оата определяет её аттрактивные свойства.

Апробация результатов исследования. Достоверность полученных данных подтверждена высокой степенью воспроизводимости результатов в полевых экспериментах и оценена с помощью стандартных статистических методик.

Материалы диссертационного исследования докладывались и обсуждались на международной научной конференции, посвящённой 50-летию Зоологического музея им. М. И. Глобенко Таврической академии Крымского федерального университета им. В. И. Вернадского (Симферополь, 2015); XIX, XX, XXI European Congresses of Lepidopterology (Radebeul, 2015; Podgora, 2017; Campobasso, 2019); XV, XVI International Symposia on Zygaenidae (Mals, 2016; Ismir, 2018); V, VI Съездах биохимиков России (Сочи, 2016, 2019); 28th International Scientific-Expert Conference of Agriculture and Food Industry (Sarajevo, 2017); III, IV, V научно-практических конференциях профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых учёных «Дни науки КФУ им. В. И. Вернадского» (Симферополь, 2017, 2018, 2019); конференциях «Липиды XXI века. Первая четверть: Конференция к 100-летию со дня рождения Льва Давидовича Бергельсона, основателя науки о липидах в России» (Москва, 2018) и «Липиды 2021» (Москва, 2021).

Отдельные результаты диссертации внедрены и используются в работе филиала «Алушта» ФГУП ПАО «Массандра» Управления делами Президента Российской Федерации (Республика Крым).

Получен патент РФ на изобретение «Способ привлечения и отлова самцов вредителя *Theresimima ampellophaga*» (№ 2701644).

Личный вклад автора. Главная идея диссертации была предложена научным руководителем, профессором К. А. Ефетовым, совместно с которым были определены цель и задачи исследования. Автор самостоятельно обобщил и проанализировал отечественную и зарубежную литературу по теме диссертации, дал оценку актуальности и современному состоянию изученности исследуемой проблемы, лично написал рукопись данной работы и активно участвовал в подготовке материалов к публикациям и их написании. Соискатель принимал непосредственное участие во всех этапах экспериментальной работы: синтезе половых аттрактантов, подготовке адгезивных ловушек и аттрактивных приманок, сравнительном скрининге половых аттрактантов в Крыму, сборе и определении привлечённого биологического материала. Автор самостоятельно выполнил статистическую обработку полученных данных и их анализ, в том числе и в случае тестирования синтетических аттрактантов за пределами Крыма (когда материал предоставлялся научным руководителем и зарубежными коллегами).

Публикации. Основные научные результаты диссертации опубликованы автором в рецензируемых научных изданиях: 12 статей (в т. ч. 11 статей – в журналах, рекомендованных ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ, из них 8 – в журналах, индексируемых в SCOPUS и Web of Science), а также представлены в материалах международных и всероссийских конференций, съездов, конгрессов и симпозиумов: 22 тезиса. Получен 1 патент РФ на изобретение.

Структура и объём диссертации.

Диссертация изложена на 155 страницах и состоит из введения, трёх глав, заключения, практических рекомендаций, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, списка иллюстративного материала, приложений. Библиография включает 264 литературных источника, из них 195 – на иностранных языках. Иллюстративный материал представлен 28 рисунками и 8 таблицами.

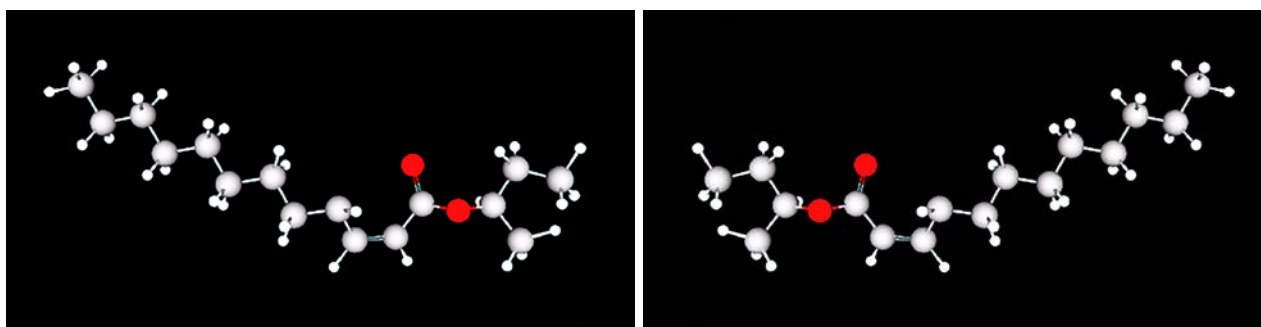
Благодарности. Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю, профессору К. А. Ефетову за помощь на всех этапах исследования и многолетнее сотрудничество, а также считает своим долгом поблагодарить доцента М. Ю. Баевского и И. А. Поддубова (Россия) за содействие при синтезе энантиомеров *втор*-бутилдодецен-2-оата, J.-M. Desse и V. Mollet (Франция), доктора С. Koshio (Япония), профессора F. Can (Турция), доктора Т. В. Toshova (Болгария), профессора N. Ryrholm (Швеция), доктора А. Vives (Испания) за помощь при тестировании хемоаттрактантов, профессора G. M. Tarmann (Австрия) за всестороннюю поддержку исследований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе представлен обзор литературы, в котором отражено современное состояние изученности химической коммуникации Insecta, осуществляемой с помощью половых феромонов. Проанализирован состав и химическое строение половых феромонов и половых аттрактантов, известных на сегодняшний день у представителей семейства Zygaenidae. Показаны перспективы использования аттрактивных молекул в эколого-фаунистических исследованиях, а также в интегрированной защите растений от вредителей.

Во второй главе описаны материал и методы исследования. Объектом исследования стали синтетические сложные эфиры бутанола-2 и высших непредельных карбоновых кислот. Их целенаправленному синтезу предшествовало молекулярное конструирование и прогнозирование структурных характеристик, влияющих на проявление аттрактивных свойств. Для выявления связей между строением вещества и его биологической активностью как аттрактанта использовали сравнительный анализ: исследовали сходства и различия в химическом составе и строении известных половых феромонов и половых аттрактантов Procridinae. Были выделены четыре основных параметра, гипотетически ответственных за проявление аттрактивной активности: 1) принадлежность к классу сложных эфиров, образованных бутанолом-2 и ненасыщенной высшей карбоновой кислотой; 2) наличие двойной связи с *цис*-конфигурацией в кислотном радикале; 3) содержание чётного количества атомов углерода (12, 14 или 16) в кислотном радикале сложного эфира; 4) наличие одного хирального центра в спиртовом радикале и, как следствие, оптическая активность молекулы сложного эфира. На основе этих знаний был осуществлён синтез *R*- и *S*-энантиомеров *втор*-бутилдодецен-2-оата, отвечающих всем перечисленным требованиям. При этом двойная связь расположена у второго атома углерода в ацильном радикале. Существенное преимущество предлагаемой схемы синтеза заключалось в её относительной простоте и малостадийности: 1) бромирование додекановой кислоты (х.ч., Укроргсинтез, Украина) с получением 2-бромдодекановой кислоты; 2) получение сложного эфира в условиях кислотного катализа при взаимодействии 2-бромдодекановой кислоты с бутанолом-2 (99.5%; Sigma-Aldrich, Германия) или (*R*)-(-)-бутанолом-2 (99%, Sigma-Aldrich, США), или (*S*)-(+)-бутанолом-2 (99%, Sigma-Aldrich, США); 3) образование двойной связи во втором положении в кислотном радикале сложного эфира *втор*-бутил-2-бромдодеcanoата в присутствии хинолина с целью получения *втор*-бутилдодецен-2-оата. Если на втором этапе синтеза, в реакции этерификации, использовали энантиомерно чистые (*R*)-(-)-бутанол-2 или (*S*)-(+)-бутанол-2, то соответственно получали сложные эфиры (*R*)-*втор*-бутилдодецен-2-оат (далее аттрактант EFETOV-S-2) или (*S*)-*втор*-бутилдодецен-2-оат (далее аттрактант EFETOV-S-S-2) (Рисунок 1). В случае использования на этой стадии бутанола-2 (смеси *R*- и *S*-изомеров) конечный продукт представлял собой оптически неактивную рацемическую смесь, состоящую из эквимольных количеств *R*- и

S-энантиомеров *втор*-бутилдодецен-2-оата, который маркировали запатентованным названием EFETOV-2.



а)

б)

Рисунок 1. (а) – (*R*)-*втор*-бутилдодецен-2-оат (аттрактант EFETOV-S-2); (б) – (*S*)-*втор*-бутилдодецен-2-оат (аттрактант EFETOV-S-S-2). Модель молекул построена с помощью компьютерной программы «VChemLab8» (МарГТУ, Россия). Красным цветом выделены атомы кислорода.

Полевые эксперименты имели два направления: 1) тестирование синтетических половых аттрактантов для подтверждения их активности в отношении конкретных биологических видов; 2) проведение работ по оптимизации количественного и качественного состава привлекающих приманок. Половые аттрактанты наносили на резиновые диспенсеры в объёмах 1, 10, 20, 50, 100, 150, 200 мкл. Сравнительный скрининг аттрактантов проводили в течение 2014–2018 годов первоначально в Крыму (основном районе исследований, где было выполнено более 200 экспериментов), а после получения положительных результатов – в Албании, Греции, Испании, Лаосе, Таиланде, Таджикистане, Турции, Швеции и Японии. В Крыму биологический материал собирали совместно с научным руководителем. В случае тестирования аттрактантов за пределами полуострова материал предоставлялся научным руководителем и зарубежными коллегами.

В зависимости от продолжительности эксперимента адгезивные ловушки с приманками или непосредственно сами приманки закрепляли в выбранных биотопах на ветках растений или другой опоре на высоте 1–1,5 м от земли. На расстоянии не менее 10 м размещали контрольную ловушку (без аттрактанта). Главный критерий активности аттрактанта – количество и пол привлечённых особей. По данным показателям оценивали видовую и половую специфичность аттрактантов. Результаты испытаний анализировали с помощью непараметрических критериев: Краскела–Уоллиса для оценки групповых различий и *U*-критерия Уилкоксона (Манна–Уитни) для попарного сравнения (Лакин, 1990). Статистическая обработка данных и визуализация результатов выполнялись в программе PAST v3.23 и в программной среде R (R Core Team, 2020).

Сведения о составе половых феромонов и химической структуре половых аттрактантов привлечённых видов, а также их научную новизну проверяли по электронной глобальной базе данных «The Pherobase» (www.pherobase.com).

Третья глава содержит результаты собственных исследований и обсуждение.

Результатом направленного синтеза стало получение *R*- и *S*-энантиомеров *втор*-бутилдодецен-2-оата. Химическую структуру *втор*-бутилдодецен-2-оата подтверждали методом ¹H-ЯМР-спектроскопии (спектрометр «Varian VXR-400», 400 МГц, внутренний стандарт – тетраметилсилан). Процентное содержание целевых продуктов определяли газо-жидкостной хроматографией (хроматограф «Цвет-500»). Оптическое вращение полученных эфиров определяли на поляриметре «Polamat A» (Carl Zeiss Jena, Германия), λ=546 нм: *R*-энантиомер *втор*-бутилдодецен-2-оата – левовращающий, *S*-энантиомер – правовращающий, а рацемическая смесь энантиомеров – оптически неактивна.

Результаты полевого скрининга рацемической смеси *R*- и *S*-энантиомеров *втор*-бутилдодецен-2-оата (далее аттрактант EFETOV-2) подтвердили выдвигаемую нами гипотезу об аттрактивности *втор*-бутилдодецен-2-оата для представителей семейства Zygaenidae. Было установлено, что EFETOV-2 является половым аттрактантом для самцов 15 видов подсемейства Procridinae. При этом в контрольных ловушках за всё время наблюдений не было обнаружено ни одного представителя Zygaenidae. Относительно высокая аттрактивность EFETOV-2 показана для девяти видов Procridinae: *Theresimima ampellophaga* (Bayle-Barelle, 1808), *Adscita (Procriterna) subtristis* (Staudinger, 1887), *Adscita (Adscita) statices* (Linnaeus, 1758), *Adscita (Adscita) geryon* (Hübner, 1813), *Adscita (Tarmannita) bolivari* (Agenjo, 1937), *Jordanita (Tremewania) notata* (Zeller, 1847), *Jordanita (Tremewania) splendens* (Staudinger, 1887), *Jordanita (Jordanita) graeca* (Jordan, 1907), *Jordanita (Praviela) anatolica* (Naufock, 1929).

Самцы ещё шести видов Procridinae, а именно: *Rhagades (Wiegelia) amasina* (Herrich-Schäffer, 1851), *Rhagades (Rhagades) pruni* ([Denis & Schiffermüller], 1775), *Adscita (Adscita) obscura* (Zeller, 1847), *Jordanita (Jordanita) globulariae* (Hübner, 1793), *Jordanita (Solaniterna) subsolana* (Staudinger, 1862) и *Goazrea lao* Mollet, 2016 – обнаруживались в ловушках при их контроле и/или подлетали к приманкам EFETOV-2, но в количестве 1–2 экземпляров. Объяснение этому явлению было найдено позже, когда для полевых экспериментов стали использовать приманки EFETOV-S-2 и EFETOV-S-S-2, содержащие не смесь *R*- и *S*-энантиомеров *втор*-бутилдодецен-2-оата, а каждый из них по отдельности.

Самая высокая аттрактивность EFETOV-2 была отмечена для самцов *J. (T.) notata*. Среднее количество отловленных самцов одной ловушкой в неделю – 30,53±9,60. Максимальная уловистость ловушки за неделю составила 56 экземпляров, что соответствовало практически полной насыщенности липкого слоя.

Высокая эффективность EFETOV-2 как полового аттрактанта была показана и для самцов вредителя виноградарства *Th. ampellophaga*. В 2014 году ловушки EFETOV-2 устанавливали в тех локалитетах Крыма, где ранее (Efetov, 2005) были обнаружены популяции этого вида. Всего 313 самцов было привлечено к аттрактанту EFETOV-2 (12 ловушек) за первый год исследований на полуострове. Результаты испытаний представлены на Рисунке 2.

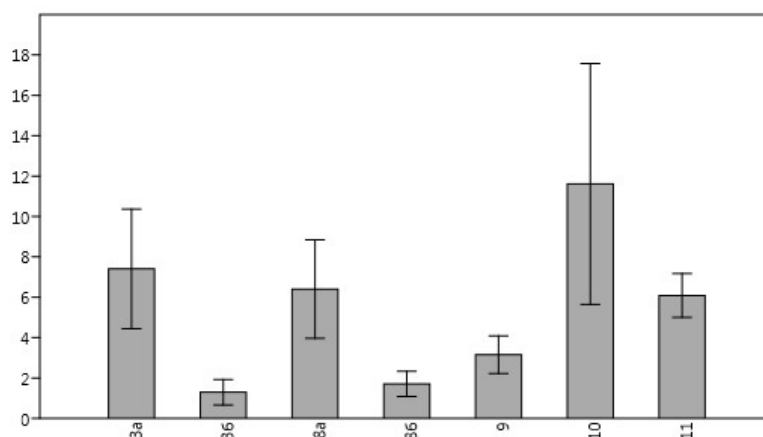


Рисунок 2. Среднее количество привлечённых самцов *Theresimima ampellophaga* на одну ловушку EFETOV-2 в неделю ($X \pm Sx$) в разных биотопах Крыма в 2014 г.

Количество самцов в ловушках оказалось высоким и на участках с отдельными одичавшими растениями *Vitis vinifera* L. (биотоп 11), и на территории заброшенных виноградников (биотоп 8а), и даже в некоторых промышленных виноградниках (биотоп 3а), несмотря на регулярную обработку растений инсектицидами. Но самые высокие отловы *Th. ampellophaga* ($11,61 \pm 5,96$ самцов/ловушка-неделя) были в субтропическом парке с декоративными видами винограда в окр. г. Ялта (биотоп 10). Такое увеличение биомассы вредителя в курортно-рекреационной зоне, где применение пестицидов ограничено, очень опасно. В этих условиях контролировать численность вида и бороться с ним можно только с помощью биологических методов. Показатели уловистости ловушек в биотопах 3б и 8б подтверждают высокую активность EFETOV-2 как полового аттрактанта для самцов *Th. ampellophaga*. Эти локалитеты расположены на удалении 300 м (биотоп 8б) и 1,5 км (биотоп 3б) от типичных местообитаний вида, поэтому наличие привлечённых самцов в ловушках лишь подчёркивает значительный радиус активного действия аттрактанта.

В ходе экспериментов с EFETOV-2 мы наблюдали два разных типа поведенческих ответов привлекаемых особей. Самцы таких видов, как *Th. ampellophaga* и *J. (T.) notata*, не только подлетали к аттрактанту, но и накапливались на клеевых вкладышах ловушек с приманками. Представители других видов, например *A. (A.) geryon* и *J. (J.) graeca*, хоть и подлетали на близкое расстояние к переносным приманкам, проявляя типичное брачное поведение, характерное для самцов Procridae, но в стационарных ловушках либо отсутствовали, либо обнаруживались в единичных экземплярах. Объяснений может быть несколько. Во-первых, в воздушном пространстве внутри ловушки может создаваться слишком высокая концентрация аттрактанта, дезориентирующая самцов. Вероятно, именно поэтому в 2014 году две «свежеприготовленные» приманки с аттрактантом EFETOV-2 привлекали только до четырёх самцов *A. (A.) geryon*, которые в течение первых 15–20

минут эксперимента подлетали к резиновым пробкам на близкое расстояние от 5 до 20 см. В то же время в 2016 и 2018 годах мы наблюдали уже активное «роение» самцов *A. (A.) geryon* (до 60 особей) вокруг тех же двух приманок. Скорее всего, длительное хранение могло вызвать существенное снижение концентрации аттрактанта за счёт его испарения и, как следствие, повышение эффективности EFETOV-2 по привлечению самцов указанного вида. Во-вторых, хорошо известно, что половые феромоны самок многих видов многокомпонентны (El-Sayed, 2021), что не исключено и для самок *A. (A.) geryon* и *J. (J.) graeca*. Тогда *R*- и *S*-энантиомеры *втор*-бутилдодецен-2-оата, входящие в состав аттрактанта EFETOV-2, могут быть структурно похожи на минорные соединения природной феромонной композиции этих видов. Целесообразно проведение дополнительных исследований по оценке биологической активности EFETOV-2 в отношении указанных видов с разными конструкциями ловушек, дозами аттрактанта и комбинациями его компонентов.

Для *A. (P.) subtristis*, *A. (T.) bolivari*, *J. (T.) splendens*, *Rh. (W.) amasina* и *J. (S.) subsolana* половой аттрактант был обнаружен впервые. Кроме того, применение приманок с EFETOV-2 дало возможность открыть новый для науки род и вид Procridinae – *Goazrea lao* Mollet, 2016 (обитает в Лаосе и Таиланде). Наконец, полевой скрининг EFETOV-2 в разных странах мира позволил расширить границы ареала некоторых видов. Так, *J. (J.) globulariae* была впервые обнаружена в Турции; *Th. ampellophaga* – в Албании. Ранее достоверных сведений о присутствии этих видов в указанных регионах не было. Эти факты указывают на высокую чувствительность и эффективность EFETOV-2 как полового аттрактанта, поскольку он позволяет обнаруживать популяции целевых видов даже с низкой плотностью. Специфичность синтетического полового аттрактанта EFETOV-2 можно определить как высокую, так как более 95% привлечённых особей относятся к видам целевой группы, т.е. Procridinae. Представители других подсемейств Zygaenidae, если даже присутствовали на опытных участках, игнорировали приманки и ловушки с EFETOV-2.

С 2015 года, после подтверждения аттрактивности рацемической смеси *R*- и *S*-энантиомеров *втор*-бутилдодецен-2-оата для самцов ряда видов Procridinae, полевые испытания были продолжены с каждым изомером по отдельности. В Крыму самцы шести видов Procridinae активно реагировали на тестируемые приманки. Причём, было отмечено три различных варианта поведения самцов на аттрактанты EFETOV-S-2 и EFETOV-S-S-2: 1) *Th. ampellophaga*, *J. (T.) notata*, *J. (J.) globulariae* и *J. (S.) subsolana* накапливались в ловушках с EFETOV-S-2 и полностью игнорировали таковые с EFETOV-S-S-2; 2) *Rh. (Rh.) pruni* активно реагировали на аттрактант EFETOV-S-S-2, а на липких слоях ловушек с EFETOV-S-2 обнаруживались лишь единичные экземпляры; 3) *J. (J.) graeca* регистрировались в ловушках как с EFETOV-S-2, так и EFETOV-S-S-2, но в количестве не больше 1–2 экземпляров в одной.

Важно отметить, что самцы *A. (A.) geryon*, активно привлекающиеся на приманки с EFETOV-2, полностью игнорировали таковые с EFETOV-S-2 и

EFETOV-S-S-2. В этом случае мы наблюдаем взаимный синергизм компонентов синтетического полового аттрактанта. *R*- и *S*-изомеры *втор*-бутилдодецен-2-оата по отдельности не вызывают поведенческого ответа, но активной оказывается именно смесь энантиомеров.

Результаты полевого скрининга EFETOV-S-2 и EFETOV-S-S-2, полученные в Крыму, нашли дальнейшее подтверждение во время наших исследований в Турции и Испании. Так, в ловушки с EFETOV-S-2 в Турции привлекались самцы *Th. ampellophaga* и *J. (S.) subsolana*, а на приманки с EFETOV-S-S-2 – не реагировали. Тестирование аттрактантов в Испании подтвердило сильные привлекающие свойства EFETOV-S-S-2 в отношении самцов *Rh. (Rh.) pruni*. Приманки именно с EFETOV-S-S-2 позволили обнаружить популяции *Rh. (Rh.) pruni* в Центральном и Восточном Пиренеях, где вид является очень редким (последняя известная находка датировалась 1980 годом). Кроме того, в Испании к половому аттрактанту EFETOV-S-S-2 был привлечён ещё один очень редкий эндемичный вид *Rhagades (Wiegelia) predotae* (Naufock, 1930), ранее известный лишь по единичным экземплярам, хранящимся в музейных коллекциях. Наконец, в Центральной Анатолии (Турция) самцы ещё одного вида данного рода, а именно *Rh. (W.) amasina*, регистрировались на липких слоях ловушек с приманками EFETOV-S-S-2, полностью игнорируя таковые с EFETOV-S-2. Результаты скрининг-тестов в Крыму, Испании и Турции дали основание выдвинуть гипотезу, что *S*-энантиомер *втор*-бутилдодецен-2-оата является «родовым» половым аттрактантом, привлекающим самцов различных видов рода *Rhagades*. Поскольку половые аттрактанты часто напоминают строение половых феромонов, то с определённой долей вероятности можно говорить о консервативности структуры половых феромонов у видов рода *Rhagades*. Для подтверждения данной гипотезы необходимо проверить аттрактивные свойства EFETOV-S-S-2 в отношении двух иранских видов из этого же рода, а именно: *Rh. (Naufockia) brandti* (Alberti, 1938) и *Rh. (Wiegelia) tarmanni* Keil, 1999.

Испытания EFETOV-S-2 и EFETOV-S-S-2 за пределами Крыма выявили их аттрактивные свойства в отношении ещё нескольких видов Procridinae, не встречающихся в Крыму. В частности, высокая аттрактивность EFETOV-S-S-2 была показана для *Goazrea lao* (в Таиланде). Долгое время этот летающий днём крупный вид Procridinae оставался неизвестным для науки, а обнаружен был благодаря экспериментам с синтезированными нами половыми аттрактантами. EFETOV-S-2 оказался активным в отношении самцов *A. (A.) statices* (в Турции и Швеции), *J. (P.) anatolica* (в Турции) и *Illiberis (Primilliberis) pruni* (в Японии). Для последнего вида половой аттрактант был обнаружен впервые. Таким образом, сравнительный полевой скрининг синтетических половых аттрактантов EFETOV-S-2 и EFETOV-S-S-2 показал, что обонятельные рецепторы самцов, воспринимающие химические сигналы, могут дифференцировать оптические изомеры.

В наших крымских экспериментах также было отмечено присутствие в липких ловушках самцов трёх нецелевых видов. *Argyresthia semifusca* (Haworth,

1828) (Lepidoptera, Yponomeutidae) обнаруживались в ловушках с EFETOV-S-S-2, а *Dolicharthria stigmatialis* (Herrich-Schäffer, 1848) (Lepidoptera, Crambidae) – с EFETOV-S-2. Самцы *Tilloidea unifasciata* (Fabricius, 1787) (Coleoptera, Cleridae) привлекались на все три аттрактанта из серии «EFETOV-2».

Работы по оптимизации состава и дозы аттрактантов для повышения их эффективности в качестве средства мониторинга были выполнены в отношении пяти видов, обитающих в Крыму: *Th. ampellophaga*, *J. (T.) notata*, *J. (J.) globulariae*, *J. (S.) subsolana* и *Rh. (Rh.) pruni*. Для привлечения самцов *Th. ampellophaga* одинаково эффективными оказались как аттрактант EFETOV-2, так и аттрактант EFETOV-S-2. Сравнение данных по *U*-критерию Уилкоксона показало статистическую недостоверность различий между этими аттрактантами, взятыми в объёмах 100 мкл ($W=12,5$; $p=0,245$) и 50 мкл ($W=14,5$; $p=0,628$) (Рисунок 3). Если принять во внимание экономические затраты на изготовление приманок (себестоимость аттрактанта EFETOV-2 гораздо ниже за счёт использования для его синтеза бутанола-2, а не (*R*)-(-)-бутанола-2), то рационально применять для привлечения и отлова самцов вредителя *Th. ampellophaga* именно аттрактант EFETOV-2.

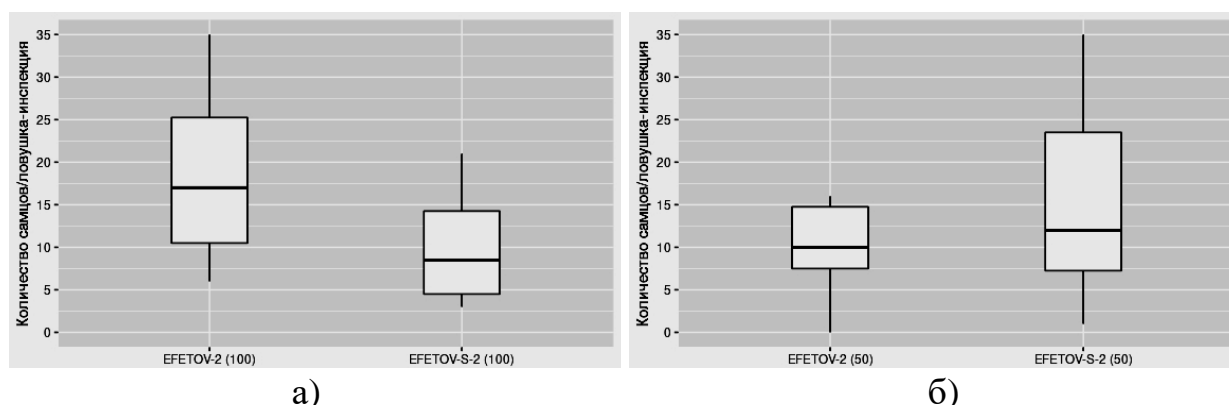


Рисунок 3. Результаты экспериментов по привлечению самцов *Theresimima ampellophaga* к аттрактантам EFETOV-2 и EFETOV-S-2, тестируемых в дозах 100 мкл (а) и 50 мкл (б) в 2015 (а) и 2017 (б) годах в Крыму.

Аналогичная ситуация наблюдалась для *J. (T.) notata*: для привлечения самцов этого вида можно успешно использовать как синтетический половой аттрактант EFETOV-2, так и EFETOV-S-2. Это позволяет сказать, что для *Th. ampellophaga* и *J. (T.) notata* *S*-энантиомер *втор*-бутилдодецен-2-оата не влияет на аттрактивность его *R*-энантиомера. Но в отличие от *Th. ampellophaga* эффективность привлечения и отлова самцов *J. (T.) notata* приманками с EFETOV-S-2 достоверно изменяется с изменением объёма аттрактанта ($H=9,874$; $df=2$; $p=0,007$) на высоком уровне значимости ($p<0,01$), и наиболее оптимальной является доза в 50 мкл.

Для *J. (J.) globulariae* и *J. (S.) subsolana* половым аттрактантом с наибольшей эффективностью привлечения является EFETOV-S-2. Его применение позволяет и обнаруживать эти виды в биотопе, и отслеживать их динамику лёта (Рисунок 4).

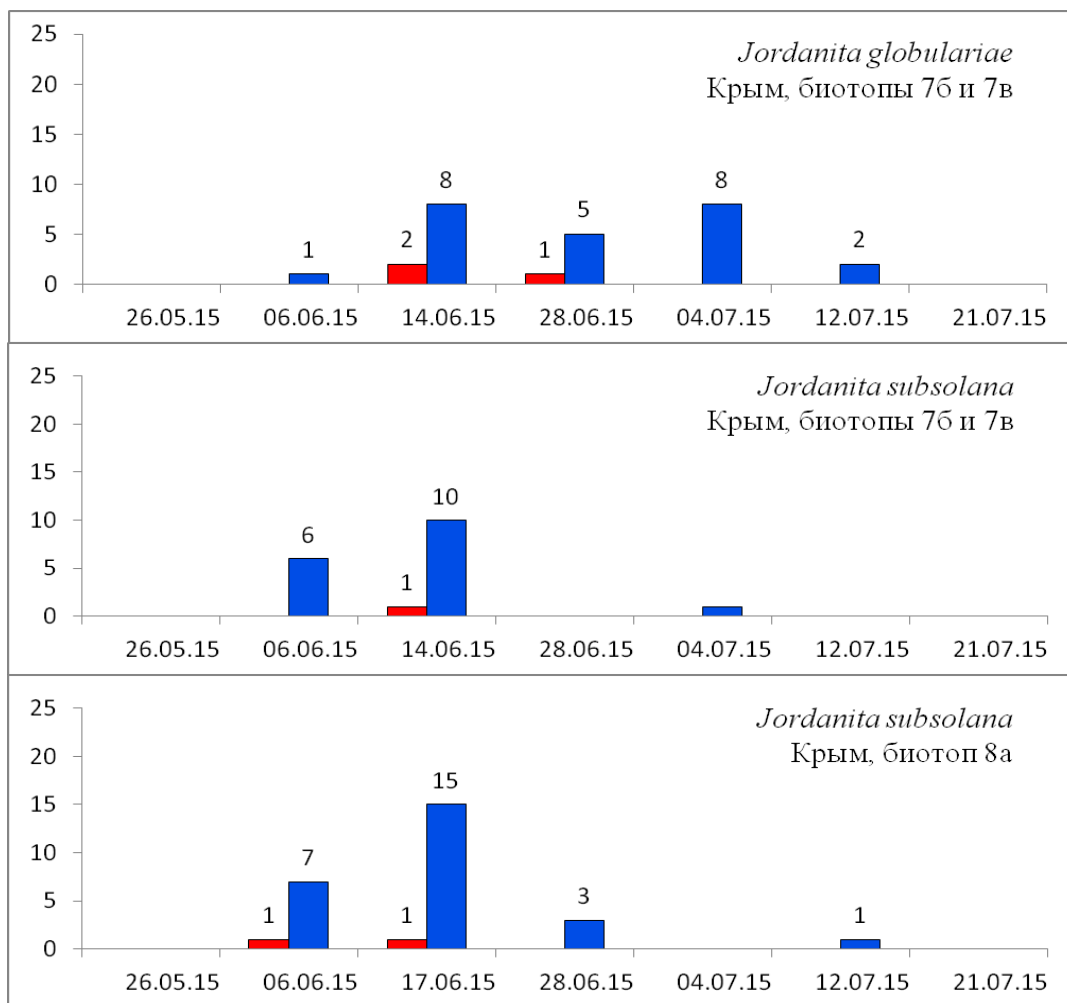


Рисунок 4. Количество привлечённых самцов *Jordanita globulariae* и *Jordanita subsolana* в ловушки с аттрактантами EFETOV-2 (красный цвет) и EFETOV-S-2 (синий цвет) по датам учёта в 2015 году в Крыму.

Присутствие *S*-энантиомера втор-бутилдодецен-2-оата достоверно снижает аттрактивность *R*-энантиомера как для *J. (J.) globulariae* ($W=2$; $p=0,033$), так и для *J. (S.) subsolana* ($W=1$; $p=0,053$) (Рисунок 5).

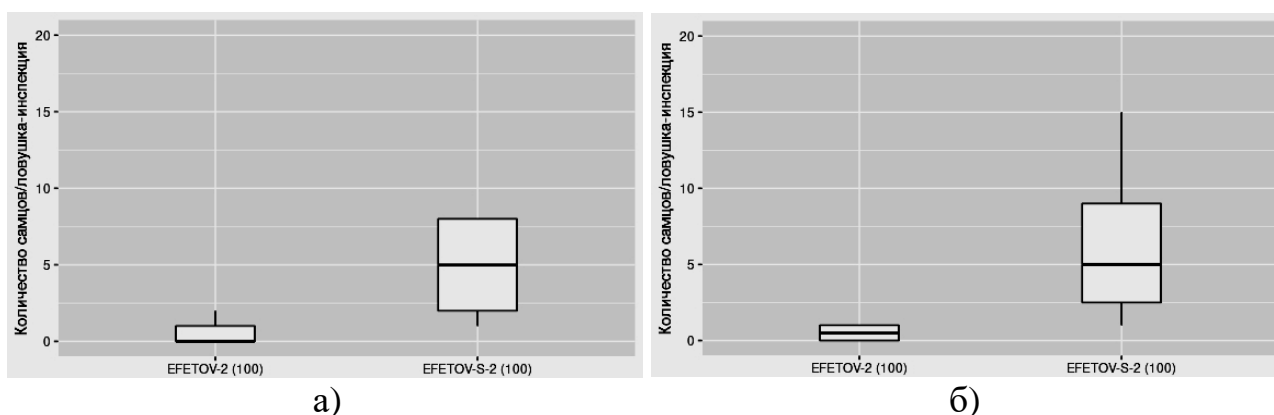


Рисунок 5. Различия в привлечении самцов *Jordanita globulariae* (а) и *Jordanita subsolana* (б) к аттрактантам EFETOV-2 и EFETOV-S-2, тестируемых в дозе 100 мкл в 2015 году в Крыму.

Оценка аттрактивных свойств EFETOV-S-2 в зависимости от дозы (50 мкл, 100 мкл) не выявила достоверных различий ($p > 0,05$) в привлекательности разных вариантов приманок для *J. (J.) globulariae* и *J. (S.) subsolana*. Уменьшение дозы аттрактанта в два раза существенно не сказывается на эффективности отловов этих видов адгезивными ловушками. Значит, с точки зрения экономической выгоды целесообразно применять в полевых исследованиях приманки EFETOV-S-2 в дозе 50 мкл.

Результаты крымских экспериментов показали, что в отличие от указанных выше видов из родов *Theresimima* и *Jordanita* для *Rh. (Rh.) pruni* наиболее сильными привлекающими свойствами обладал аттрактант EFETOV-S-S-2. На липких слоях ловушек с EFETOV-S-2 и EFETOV-2 мы периодически обнаруживали самцов *Rh. (Rh.) pruni*, но в незначительном количестве: 1-2 особи на ловушку в неделю. Можно сказать, что *R*-энантиомер *втор*-бутилдодецен-2-оата ингибирует аттрактивные свойства *S*-энантиомера. Именно поэтому при их совместном действии (аттрактант EFETOV-2) мы наблюдали полное подавление или резкое снижение характерного поведенческого ответа самцов *Rh. (Rh.) pruni*. Высокая привлекающая активность аттрактанта EFETOV-S-S-2 сохранялась при использовании его в разных дозах: 20, 50 и 100 мкл. При этом аттрактивность приманок с EFETOV-S-2, тестируемых в тех же дозах, оставалась стабильно низкой.

Проведённая нами сравнительная оценка биологической активности синтезированных половых аттрактантов позволяет сказать, что существует чёткая зависимость между составом и дозой аттрактанта и ответной реакцией самцов разных видов Procridae, что необходимо учитывать для усиления аттрактивности и видоспецифичности приманок. Кроме того, нами было установлено, что для восприятия химической молекулы феромона/аттрактанта сенсорным аппаратом самцов Procridae имеет значение наличие двойной связи в радикале жирной кислоты, хотя положение её может быть различно. Эта гипотеза подтверждается следующими примерами:

1) Непредельные сложные эфиры, а именно: *втор*-бутилдодецен-2-оат и *втор*-бутилдодецен-7-оат – привлекают самцов *I. (P.) pruni*, *Rh. (Rh.) pruni*, *A. (A.) geryon*, *J. (T.) notata*, *J. (P.) anatolica* (Efetov, Kucherenko, 2020). Но проверка активности *втор*-бутилдодекан-2-оата (предельного сложного эфира) не выявила его аттрактивности в отношении представителей Procridae, хотя это вещество привлекло самцов жука *Tilloidea unifasciata* (Efetov и др., 2012).

2) Половым феромоном самок *Th. ampellophaga* является (*R*)-*втор*-бутилтетрадецен-7-оат с небольшой примесью (*S*)-*втор*-бутилтетрадецен-7-оата (Subchev et al., 1998; erratum 1999). Однако самцы этого вида демонстрируют характерное половое поведение и активно накапливаются в ловушках с половыми аттрактантами EFETOV-2, EFETOV-S-2 и ClOil 135° (последний синтезирован нами из бутанола-2 и полиненасыщенных жирных кислот рыбьего жира, Efetov и др., 2016a). Компоненты как полового феромона, так и половых аттрактантов имеют одинаковый спиртовой, но разные кислотные радикалы. Структурные вариации заключаются в длине

углеводородного радикала кислоты, положении и количестве двойных связей в нём. Несмотря на это, все вышеперечисленные сложные эфиры обладают аттрактивными свойствами в отношении самцов *Th. ampellophaga* в отличие от *втор-бутилдодеканоата*.

Также была предпринята попытка сопоставить возможный ход эволюции половых феромонов у представителей семейства *Zygaenidae*. Мы проанализировали имеющиеся данные о строении половых феромонов и аттрактантов как у *Zygaenoidea*, так и у систематически близких надсемейств *Sesioidea* и *Cossoidea* и взятого в качестве сестринской группы надсемейства *Tortricoidea*. Оказалось, что сложные эфиры уксусной кислоты и жирных спиртов являются половыми феромонами и аттрактантами как у представителей семейств *Sesiidae* (*Sesioidea*) и *Cossidae* (*Cossoidea*), так и *Tortricidae* (*Tortricoidea*) (El-Sayed, 2021). Следовательно, указанная группа соединений – эволюционно более древняя, чем сложные эфиры *втор-бутилового* спирта и жирных кислот. С высокой долей вероятности можно говорить, что появление сложных эфиров *втор-бутилового* спирта и жирных кислот в качестве половых феромонов является апоморфным признаком трибы *Procridini* подсемейства *Procridinae* (Рисунок 6).

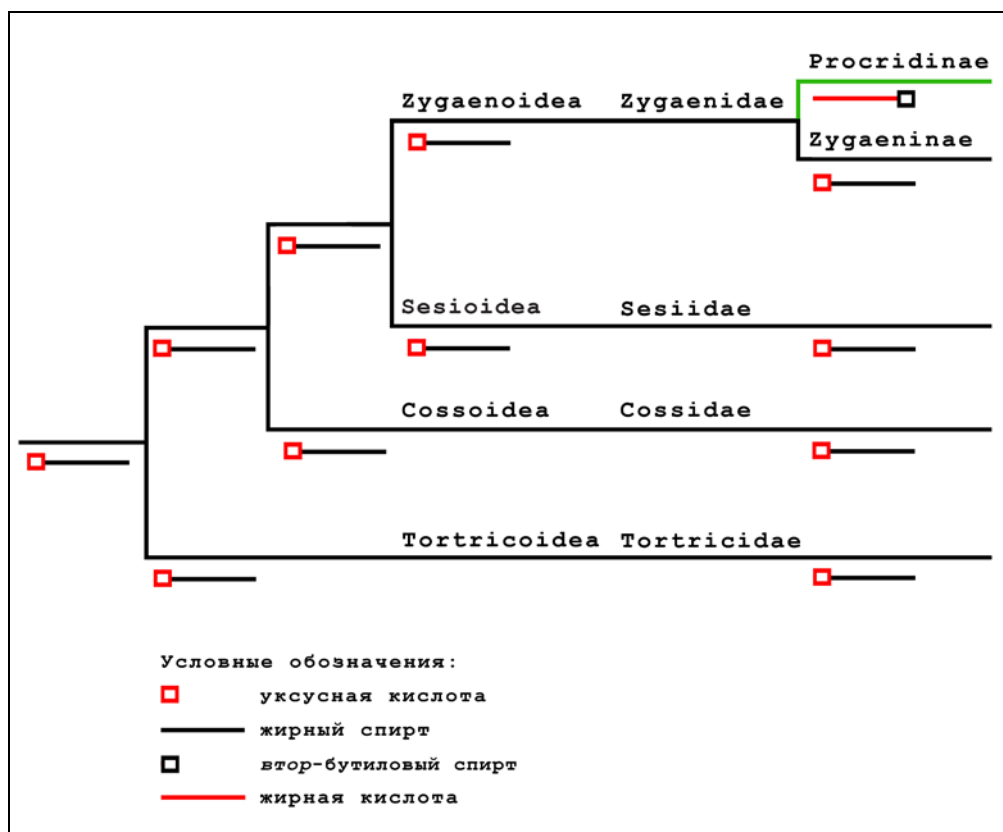


Рисунок 6. Схема, отражающая эволюцию строения половых феромонов у *Zygaenidae* и некоторых других семейств *Lepidoptera*. Зелёная ветвь на дендрограмме показывает подсемейство *Procridinae*, у которого феромонами являются сложные эфиры *втор-бутилового* спирта и жирных кислот (но не уксусной кислоты и жирных спиртов, как у всех других приведённых таксонов).

С другой стороны, наличие сложных эфиров уксусной кислоты и жирных спиртов как половых аттрактантов – это плезиоморфный признак, который характерен для подсемейства *Zygaeninae* (*Zygaenidae*), а также семейств *Sesiidae*, *Cossidae* и *Tortricidae*. Все эти данные свидетельствуют о том, что молекулярная структура аттрактивных соединений может быть дополнительным признаком для анализа родственных отношений между таксонами и реконструкции эволюции *Lepidoptera*, а выявление закономерностей, лежащих в основе биосинтеза компонентов половых феромонов, необходимо для их успешного синтеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение строения известных половых феромонов и аттрактантов *Zygaenidae* позволило выявить особенности молекулярной структуры, которые с большой долей вероятности определяют аттрактивные свойства данных веществ. Выявленные закономерности в дальнейшем послужили основой для целенаправленного синтеза половых аттрактантов *Procridinae*, биологическая активность которых в отношении представителей целевой группы была доказана в ходе исследований в десяти странах мира. Всего в экспериментах было привлечено нашими аттрактантами 2960 самцов *Procridinae*. Полученные данные о функционировании и строении аттрактантов *Procridinae* в комплексе с традиционными морфологическими и цитогенетическими подходами были использованы для анализа филогенетических связей *Zygaenidae*.

Основные результаты исследования представлены в следующих **выводах:**

1. Разработана относительно простая, малостадийная схема получения ранее неизвестных половых аттрактантов *Zygaenidae*, которые представляют собой сложные эфиры бутанола-2, его *R*- и *S*-энантиомеров и додецен-2-овой кислоты. Показано, что прогнозирование молекулярной структуры половых аттрактантов на основе обобщения и систематизации литературных данных о химическом составе и строении природных феромонов является одной из предпосылок их успешного синтеза.

2. В ходе скрининга установлено, что *R*- и *S*-энантиомеры *втор*-бутилдодецен-2-оата (в смеси и/или по отдельности) являются половыми аттрактантами, привлекающими самцов 17 видов *Zygaenidae*, относящихся к шести родам: *Illiberis* (1 вид), *Theresimima* (1 вид), *Rhagades* (3 вида), *Adscita* (5 видов), *Jordanita* (6 видов) и *Goazrea* (1 вид). Впервые обнаружены половые аттрактанты для самцов семи видов *Procridinae*, а именно: *Rhagades* (*Wiegelia*) *amasina*, *Rh.* (*W.*) *predotae*, *Adscita* (*Procriterna*) *subtristis*, *A.* (*Tarmannita*) *bolivari*, *Jordanita* (*Tremewania*) *splendens*, *J.* (*Solaniterna*) *subsolana* и *Goazrea* *lao*.

3. Выявлено, что *R*- и *S*-энантиомеры *втор*-бутилдодецен-2-оата и их рацемическая смесь имеют различную биологическую активность для разных видов целевой группы, а наличие двойной связи и хирального центра в молекуле *втор*-бутилдодецен-2-оата определяет её аттрактивные свойства.

Статистически подтверждено три разных типа взаимовлияния аттрактивных компонентов для самцов разных видов Procridinae. 1) *S*-энантиомер *втор*-бутилдодецен-2-оата неактивен и не влияет на аттрактивность *R*-энантиомера, находясь в равных с ним соотношениях (*Theresimima ampellophaga* и *J. (Tremewania) notata*). 2) *S*-энантиомер *втор*-бутилдодецен-2-оата неактивен, но полностью или частично ингибирует аттрактивные свойства *R*-энантиомера при совместном действии (*J. (Jordanita) globulariae* и *J. (S.) subsolana*). 3) *S*-энантиомер *втор*-бутилдодецен-2-оата активен, но в соотношении 1:1 с малоактивным *R*-энантиомером аттрактивные свойства *S*-энантиомера резко снижаются (*Rh. (Rh.) pruni*).

4. Аттрактивные свойства *втор*-бутилдодецен-2-оата также доказаны для трёх видов из других семейств Insecta: *Argyresthia semifusca* (Lepidoptera, Yponomeutidae), *Dolicharthria stigmosalis* (Lepidoptera, Crambidae) и *Tilloidea unifasciata* (Coleoptera, Cleridae). Привлечение нецелевых видов на синтезированные половые аттрактанты Zygaenidae свидетельствует в пользу гипотезы об использовании филогенетически удалёнными группами животных одних и тех же веществ в качестве компонентов половых феромонов вследствие относительно экономного расходования энергетических ресурсов, необходимых для биосинтеза новых соединений.

5. Благодаря использованию синтетических половых аттрактантов из серии «ЕФЕТОВ-2» открыты один новый род и вид Procridinae – *Goazrea lao*; уточнены границы ареалов *Th. ampellophaga*, *Rh. (Rh.) pruni* и *J. (J.) globulariae*.

6. Разработан способ привлечения и отлова самцов вредителя виноградарства *Th. ampellophaga* с помощью синтетического полового аттрактанта ЕФЕТОВ-2. Дополнительно показано, что аттрактивные приманки с энантиомерами *втор*-бутилдодецен-2-оата – эффективное средство для обнаружения и мониторинга сезонной динамики численности таких видов-вредителей, как *Illiberis (Primilliberis) pruni* и *Rh. (Rh.) pruni*.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

Разработанный способ привлечения и отлова самцов вредителя виноградарства в Средиземноморском регионе *Th. ampellophaga* (патент РФ № 2701644) с помощью адгезивных ловушек, содержащих в качестве действующего активного компонента синтетический половой аттрактант ЕФЕТОВ-2, рекомендовать для обнаружения вида и контроля его численности, как на территориях агробиоценозов, так и в парковой зоне, например субтропических парках Южного берега Крыма, с целью совершенствования системы защиты сельскохозяйственных и декоративных культур от *Th. ampellophaga*.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК РФ

1. Ефетов, К. А. Втор-бутилдодецен-2-оат – новый половой аттрактант для самцов *Tilloidea unifasciata* (Fabricius, 1787) (Coleoptera: Cleridae) / К. А. Ефетов, **Е. Е. Кучеренко**, Е. В. Паршкова // Таврический медико-биологический вестник. – 2014. – Т. 17, № 4 (68). – С. 17–20.
2. Ефетов, К. А. Использование рыбьего жира как источника полиненасыщенных жирных кислот для получения полового аттрактанта Procrinae (Lepidoptera: Zygaenidae) / К. А. Ефетов, **Е. Е. Кучеренко**, Е. В. Паршкова // Таврический медико-биологический вестник. – 2016. – Т. 19, № 1. – С. 34–39.
3. Ефетов, К. А. Половой аттрактант *Adscita (Procriterna) subtristis* и *Jordanita (Tremewania) splendens* (Lepidoptera: Zygaenidae, Procrinae) / К. А. Ефетов, **Е. Е. Кучеренко**, Ж.-М. Дессе // Крымский журнал экспериментальной и клинической медицины. – 2016. – Т. 6, № 2. – С. 33–36.
4. Efetov, K. A. 2-butyl 2-dodecenoate, a new sex attractant for *Jordanita (Tremewania) notata* (Zeller, 1847) and some other Procrinae species (Lepidoptera: Zygaenidae) / K. A. Efetov, **E. E. Kucherenko**, E. V. Parshkova, G. M. Tarmann // SHILAP Revista de Lepidopterología. – 2016. – V. 44, № 175. – P. 519–527. *Журнал, индексируемый в SCOPUS и Web of Science.*
5. Can Cengiz, F. Zygaenidae (Lepidoptera) of Thrace Region of Turkey / F. Can Cengiz, K. A. Efetov, K. Kaya, **E. E. Kucherenko** [et al.] // Nota Lepidopterologica. – 2018. – V. 41, № 1. – P. 23–36. *Журнал, индексируемый в SCOPUS и Web of Science.*
6. Efetov, K. A. A new synthetic sex attractant for males of *Illiberis (Primilliberis) pruni* Dyar, 1905 (Lepidoptera: Zygaenidae, Procrinae) / K. A. Efetov, C. Koshio, **E. E. Kucherenko** // SHILAP Revista de Lepidopterología. – 2018. – V. 46, № 182. – P. 263–270. *Журнал, индексируемый в SCOPUS и Web of Science.*
7. Efetov, K. A. New synthetic sex attractants for the males of two endemic Iberian Procrinae species (Lepidoptera: Zygaenidae) / K. A. Efetov, **E. E. Kucherenko**, G. M. Tarmann // SHILAP Revista de Lepidopterología. – 2019. – V. 47, № 186. – P. 307–315. *Журнал, индексируемый в SCOPUS и Web of Science.*
8. Can, F. A study of the Zygaenidae (Lepidoptera) fauna of Central Anatolia, Turkey / F. Can, K. A. Efetov, J. Burman, K. Kaya, **E. E. Kucherenko** [et al.] // Turkish Journal of Entomology. – 2019. – V. 43, № 2. – P. 189–199. *Журнал, индексируемый в SCOPUS и Web of Science.*

9. Vrenozì, B. The first well-documented record of the vine bud moth *Theresimima ampellophaga* (Bayle-Barelle, 1808) in Albania established by field screening of sex pheromone and sex attractant traps (Lepidoptera: Zygaenidae, Procridinae) / B. Vrenozì, T. B. Toshova, K. A. Efetov, **E. E. Kucherenko** [et al.] // SHILAP Revista de Lepidopterología. – 2019. – V. 47, № 187. – P. 567–576. **Журнал, индексируемый в SCOPUS и Web of Science.**

10. Ефетов, К. А. Анализ структуры половых феромонов и аттрактантов Zygaenidae (Insecta, Lepidoptera): биохимический и эволюционный аспекты / К. А. Ефетов, **E. E. Кучеренко** // Журнал эволюционной биохимии и физиологии. – 2020. – Т. 56, № 5. – С. 337–349. **Журнал, индексируемый в Web of Science.**

11. Ефетов, К. А. Способ привлечения и отлова самцов вредителя *Theresimima ampellophaga* / К. А. Ефетов, **E. E. Кучеренко** // Патент № 2701644. РФ. МПК А01М 1/02. – Заявка 2018136414. – Заявл. 15.10.2018. – Оpubл. 30.09.2019, Бюл. № 28. – С. 1–7.

12. Ефетов, К. А. Энантиомеры втор-бутилдодецен-2-оата как половые аттрактанты / К. А. Ефетов, **E. E. Кучеренко** // Биоорганическая химия. – 2021. – Т. 47, № 5. – С. 583–592. **Журнал, индексируемый в SCOPUS и Web of Science.**

Публикации в научных журналах, материалах и сборниках международных, всероссийских и региональных конференций

13. Ефетов, К. А. Закономерности и парадоксы функционирования половых феромонов Lepidoptera / К. А. Ефетов, **E. E. Кучеренко**, Е. В. Паршкова // Материалы международной научной конференции, посвящённой 50-летию Зоологического музея им. М. И. Глобенко Таврической академии Крымского федерального университета им. В. И. Вернадского (Симферополь, 16–18 сентября 2015). – Симферополь, 2015. – С. 38–40.

14. Efetov, K. A. A new sex attractant for the males of Procridinae (Zygaenidae) / K. A. Efetov, **E. E. Kucherenko**, E. V. Parshkova, G. M. Tarmann // 19th European Congress of Lepidopterology (Radebeul, Germany, 27 September – 2 October 2015). – Dresden, 2015. – P. 77.

15. Efetov, K. A. The study of a new sex attractant for Procridinae (Zygaenidae) in Tajikistan / K. A. Efetov, **E. E. Kucherenko**, J.-M. Desse // XV International Symposium on Zygaenidae (Mals/Malles, Italy, 11–18 September 2016). – Mals/Malles, 2016. – P. 12–13.

16. Efetov, K. A. New synthetic sex attractants for Zygaenidae / K. A. Efetov, **E. E. Kucherenko**, G. M. Tarmann // XV International Symposium on Zygaenidae (Mals/Malles, Italy, 11–18 September 2016). – Mals/Malles, 2016. – P. 14–15.

17. Can Cengiz, F. Monitoring of Procrinae (Zygaenidae) by new sex attractants in Thrace Region (European Turkey) / F. Can Cengiz, K. A. Efetov, K. Kaya, **E. E. Kucherenko** [et al.] // XV International Symposium on Zygaenidae (Mals/Malles, Italy, 11–18 September 2016). – Mals/Malles, 2016. – P. 4–5.
18. Ефетов, К. А. Синтез и биологическая активность половых аттрактантов Zygaenidae / К. А. Ефетов, **E. E. Кучеренко**, Е. В. Паршкова // Научные труды V Съезда физиологов СНГ, V Съезда биохимиков России, Конференции ADFLIM. – Acta Naturae (Сочи, Дагомыс, 4–8 октября 2016). – Сочи, 2016. – Т. 1. – С. 208.
19. Can Cengiz, F. Zygaenidae in Thrace Region of Turkey / F. Can Cengiz, K. A. Efetov, K. Kaya, **E. E. Kucherenko** [et al.] // 20th European Congress of Lepidopterology (Podgora, Croatia, 24–30 April 2017). – Podgora, 2017. – P. 38.
20. Can Cengiz, F. A study of Procrinae (Zygaenidae) species by new sex attractants in the Middle Anatolia Region of Turkey / F. Can Cengiz, K. A. Efetov, K. Kaya, **E. E. Kucherenko** [et al.] // 28th International Scientific-Expert Conference of Agriculture and Food Industry (Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, 27–29 September 2017). – Sarajevo, 2017. – P. 84.
21. Ефетов, К. А. Использование синтетических половых аттрактантов для мониторинга и улучшения экологической ситуации в Крыму и Альпах / К. А. Ефетов, **E. E. Кучеренко**, Г. М. Тарман // Сборник тезисов участников III научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых учёных «Дни науки КФУ им. В. И. Вернадского» (Симферополь, 1–3 ноября 2017). – Симферополь, 2017. – Т. 6. – С. 58–59.
22. Efetov, K. A. Attraction of the males of *Adscita statices* (Linnaeus, 1758) (Zygaenidae, Procrinae) by synthetic sex attractants EFETOV-2 and EFETOV-S-2 in Sweden / K. A. Efetov, N. Ryrholm, **E. E. Kucherenko** // Abstracts of the XVI. International Symposium on Zygaenidae (İzmir, Turkey, 1–5 May 2018). – İzmir, 2018. – P. 4–5.
23. Efetov, K. A. A discovery of the new genus and new species *Goazrea lao* Mollet, 2016 (Zygaenidae, Procrinae) in Laos and Thailand with the help of newly synthesized substances EFETOV-2 and EFETOV-S-S-2 / K. A. Efetov, B. Mollet, **E. E. Kucherenko** // Abstracts of the XVI. International Symposium on Zygaenidae (İzmir, Turkey, 1–5 May 2018). – İzmir, 2018. – P. 10–11.
24. Efetov, K. A. Attraction of the males of *Illiberis (Primilliberis) pruni* Dyar, 1905 (Zygaenidae, Procrinae) in Japan by synthetic sex attractant EFETOV-S-2 / K. A. Efetov, C. Koshio, **E. E. Kucherenko** // Abstracts of the XVI. International Symposium on Zygaenidae (İzmir, Turkey, 1–5 May 2018) – İzmir, 2018. – P. 14–15.

25. Efetov, K. A. Application of sex attractants EFETOV-2, EFETOV-S-2 and EFETOV-S-S-2 for monitoring of the pest *Theresimima ampellophaga* (Bayle-Barelle, 1808) (Zygaenidae, Procridinae) in the Crimea / K. A. Efetov, **E. E. Kucherenko**, E. V. Parshkova // Abstracts of the XVI. International Symposium on Zygaenidae (İzmir, Turkey, 1–5 May 2018). – İzmir, 2018. – P. 17.
26. Can, F. Application of sex attractants for investigation of the Procridinae fauna (Zygaenidae) in the Middle Anatolia Region of Turkey / F. Can, K. A. Efetov, K. Kaya, **E. E. Kucherenko** [et al.] // Abstracts of the XVI. International Symposium on Zygaenidae (İzmir, Turkey, 1–5 May 2018). – İzmir, 2018. – P. 22–23.
27. Can, F. Zygaenidae in the Middle Anatolia of Turkey / F. Can, K. A. Efetov, J. Burman, K. Kaya, **E. E. Kucherenko** [et al.] // Abstracts of the XVI. International Symposium on Zygaenidae (İzmir, Turkey, 1–5 May 2018). – İzmir, 2018. – P. 27–28.
28. Ефетов, К. А. Прогнозирование химической структуры половых аттрактантов как один из способов их успешного синтеза / К. А. Ефетов, **Е. Е. Кучеренко** // Сборник тезисов участников IV научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых учёных «Дни науки КФУ им. В. И. Вернадского» (Симферополь, 10–12 октября 2018). – Симферополь, 2018. – Т. 1. – С. 43–44.
29. Ефетов, К. А. Энантиомеры втор-бутилдодецен-2-оата – половые аттрактанты Zygaenidae / К. А. Ефетов, **Е. Е. Кучеренко** // Липиды XXI века. Первая четверть: Конференция к 100-летию со дня рождения Льва Давидовича Бергельсона, основателя науки о липидах в России. Сборник тезисов докладов (Москва, 22–23 октября 2018). – Москва, 2018. – С. 25.
30. Tarmann, G. M. A second generation of *Theresimima ampellophaga* (Bayle-Barelle, 1808) (Lepidoptera: Zygaenidae, Procridinae) discovered by using the sex attractant EFETOV-2 on the Kassandra peninsula (Halkidiki) in Greece / G. M. Tarmann, K. A. Efetov, **E. E. Kucherenko** // Entomologist's Gazette. – 2019. – V. 70, № 1. – P. 19–26.
31. Efetov, K. A. Attraction of Zygaenidae and some other Lepidoptera by the sex attractants from the series 'EFETOV-2' in the Crimea / K. A. Efetov, **E. E. Kucherenko** // XXI European Congress of Lepidopterology (Campobasso, Italy, 3–7 June 2019). – Campobasso, 2019. – P. 61.
32. Ефетов, К. А. Синтетические сложные эфиры бутанола-2 и додеценовой кислоты как половые аттрактанты Lepidoptera / К. А. Ефетов, **Е. Е. Кучеренко** // Научные труды II Объединённого научного форума (VI Съезд физиологов СНГ, VI Съезд биохимиков России, IX Российский симпозиум «Белки и пептиды»). – Acta Naturae (Сочи, Дагомыс, 1–6 октября 2019). – Сочи, 2019. – Т. 1. – С. 120.

33. **Кучеренко, Е. Е.** Анализ химической структуры половых феромонов и аттрактантов Zygaenidae (Insecta, Lepidoptera) в эволюционном аспекте / **Е. Е. Кучеренко, К. А. Ефетов** // Сборник тезисов участников V научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых учёных «Дни науки КФУ им. В. И. Вернадского». Секция молодых учёных. (Симферополь, 31 октября – 1 ноября 2019). – Симферополь, 2019. – С. 27–28.

34. **Кучеренко Е. Е.** Возможные пути биосинтеза и эволюции половых феромонов и аттрактантов Zygaenidae (Insecta, Lepidoptera) [Электронный ресурс] / **Е. Е. Кучеренко, К. А. Ефетов** // Сборник трудов V научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых учёных «Дни науки Крымского федерального университета им. В. И. Вернадского», Симферополь, 30 октября – 1 ноября 2019 г. – 2019. – С. 107–112. – Режим доступа: https://science-days.cfuv.ru/sites/default/files/2019-12/PROCEEDING_2019.pdf.

35. Ефетов, К. А. Сравнительная оценка биологической активности *R*- и *S*-энантиомеров сложного эфира *втор*-бутилдодецен-2-оата – половых аттрактантов Procrinae (Lepidoptera: Zygaenidae) / К. А. Ефетов, **Е. Е. Кучеренко** // Липиды 2021. Сборник тезисов докладов (Москва, 11–13 октября 2021). – Москва, 2021. – С. 19–20.

Подписано к печати 22.12.2021 г.
Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. – 1,0.
Тираж 100 экз. Заказ № НИ/72

Отпечатано в Издательском доме
ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского»,
г. Симферополь, бул. Ленина, 5/7