

昆虫性信息素人工合成技术研究进展*

马涛 温秀军 李兴文
(华南农业大学林学院, 广州 510642)

摘要:探索和研究害虫防治的新途径、新技术,其中利用昆虫激素,特别是利用昆虫性信息素进行害虫防治的研究正日益受到人们的关注和重视。文中从昆虫性信息素的化学成分、人工合成等方面综述了昆虫性信息素的研究进展,并介绍几种常用的昆虫性信息素合成方法,以期对昆虫性信息素的科学研究和最佳合成方法探索提供理论参考。

关键词:昆虫,性信息素,人工合成,化学成分

中图分类号:S718.7,S763

文献标识码:A

文章编号:1001-4241(2012)06-0046-06

Research Advance in Artificial Synthesis of Insect Sex Pheromone

Ma Tao Wen Xiujun Li Xingwen

(College of Forestry, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: International and national research institutions have been trying to study and find a new way and new technologies for pest control and prevention, while the use of insect pheromone, especially insect sex pheromone for pest control has been increasingly concerned and valued. In this paper, research progress in insect sex pheromone was summarized in terms of chemical component and artificial synthesis, and some common synthesis methods were introduced. This study would provide theoretical basis for scientific study and optimal synthetic method on insect sex pheromone.

Key words: insect, sex pheromone, artificial synthesis, chemical component

0 引言

昆虫性信息素,又称性外激素(人工合成用于防治害虫的又称为性引诱剂),是由同种昆虫某一性别个体的特殊器官分泌于体外,能被同种异性个体的感受器所接受^[1-3],并使其产生一定行为反应或生理效应(如觅偶、定向求偶、交配等)的微量化学物质^[4]。

昆虫性信息素研究始于1932年,Korlson和Lnseher将其定名为性信息激素^[5]。直到1959年,德国化学家Butenandt才从50万头未交尾的家蚕*Bombyx mori* L.中鉴定出第1个天然性信息素成分——蚕蛾醇(E,Z-10,12-十六碳二烯-1-醇),并获得了12 mg性信息素天然产物^[6],从此揭开了自然界的一个新奥秘,

极大推动了昆虫性信息素的研究进程。目前,昆虫性信息素已成为化学生态学研究的热点。多数昆虫是由雌虫释放性信息素来引诱雄虫进行交配。部分雄性昆虫也可以释放性信息素,但在虫害防治应用方面作用不大。释放性信息素的昆虫虫态可以是幼虫,如二点叶螨和欧洲红螨;也可以是蛹,如*Anisopteromalus candrae*蜂;还可以是成虫,如鳞翅目的蛾类和松突圆蚧^[7-9]。

至今,已鉴定出约2 000种昆虫性信息素,国外有百余种昆虫性信息素已商品化生产^[10]。由于应用昆虫性信息素进行害虫监测和防治具有高效、无毒、无污染、不伤害天敌昆虫等优点,国内外学者十分重视对昆虫性信息素的研究和应用。经济、简便、高效的昆虫性

* 收稿日期:2012-05-10

基金项目:农业公益性行业科研专项(201203036);广东省高等学校人才引进资金项目;华南农业大学校长基金项目

作者简介:马涛(1987-),男,硕士研究生,研究方向为森林害虫综合治理,E-mail:matao2060@163.com

通讯作者:温秀军(1965-),男,博士,教授,从事森林昆虫学、城市昆虫学、昆虫信息化合物与害虫信息控制技术等方面的研究,E-mail:wenxiujun@msn.com

信息素人工合成技术是大面积应用性信息素进行虫害防治的前提和基础,因此摸索最佳合成途径方法、提高产物纯度是昆虫性信息素研究的重要领域。随着合成方法的不断改进,许多昆虫性信息素已经突破实验室合成范围,实现了批量生产,为大面积控制虫害提供了物质基础。

1 昆虫性信息素的化学成分

每种昆虫都有其独立的性信息素体系,有的昆虫性信息素是单一的化合物,大多数昆虫性信息素是数个化合物的混合体。从瑞典 MISTRA 基金和 IOBA 工作组支持的网站(www.pherobase.com)上可以检索到9目50科683属的2000种昆虫性信息素的化学结构。这些化学结构的碳数为10~21。其中碳链最短的是桃条麦蛾的,结构为E-5-十碳烯醇乙酸酯和E-5-十碳烯醇;碳数最长的是黄杉毒蛾的,结构为Z-6-二十一碳烯酮-11^[11]。

半翅目盲蝽科昆虫性信息素的主要成分是酯类^[12];双翅目瘿蚊科昆虫的性信息素为含有乙酰基,主链碳数为奇数(13C居多)的酯类化合物,唯一特殊的是麦红吸浆虫的性信息素中的取代基是丁酰基^[13-14];同翅目大多数蚜虫的性信息素均由(-)-(1R,4aS,7S,7aR)-荆芥醇和(+)-(4aS,7S,7aR)-荆芥内酯这2种单萜烯化合物组成^[15-16];所研究出的介壳虫性信息素中除了松干蚧以酮为性信息素成分外,其余种类的性信息素都是有机酸酯^[17-19];膜翅目松叶蜂科昆虫的性信息素大多是含有侧链(二甲基)的乙酸酯或丙酸酯^[20-21];鞘翅目昆虫的性信息素有些是单萜醇或者单萜羰基化合物,有些是不饱和脂肪酸及脂类化合物,少数是不饱和醇类化合物^[22-23],但金龟甲类昆虫性信息素的主要成分是酮类化合物,并且像铜绿丽金龟、樱桃绿阴金龟和扁绿丽金龟等性信息素组分中多含有烯炔取代基^[24];鳞翅目蛾类昆虫的性信息素虽然具有多种化学结构,但据报道这些化学结构大多具有相似性^[25-26]:1)性信息素分子是由12~18个偶数碳原子组成的直链化合物,其中以12,14和16碳链的较多,约占总数的90%,分子量分布在158~308^[27];2)性信息素分子含有1~3个碳碳双键,其中以第7位、第9位和第11位最为常见,双键的构型多为顺式,也有顺式和反式或者反式组成;3)性信息素末端功能基多为乙酸酯、醇、醛类或者酮类,少数为丙酸酯或者环氧化物,但蛾类性信息素分子结构可分为末端有功能基(如具有许多重要害虫的卷蛾科、螟蛾科、巢蛾科

及夜蛾科等22个科)、末端无功能基(如尺蛾科、毒蛾科、灯蛾科等5个科)和具有侧链的化合物(如北美洲飞蛾、舞毒蛾);4)有些蛾类性信息素比较特殊,像棉潜蛾的性信息素为Z-9-十四硝酸酯,蓑蛾科的性信息素为异丙基或甲基,毛顶蛾科的性信息素为短碳链的酮或者醇。

2 昆虫性信息素的合成概况

昆虫性信息素的合成分为化学合成和生物合成2种^[28],目前市场上应用较多的是化学合成^[29]。化学合成是昆虫性信息素研究的重要部分,它既可以为结构鉴定提供标准的化合物,也可以为室内外生物测定提供样品,进而为研究昆虫性信息素提供可靠的依据。

鳞翅目昆虫是重要的农林害虫,因此对鳞翅目昆虫性信息素研究最为广泛和深入。现在全世界已有565种雌蛾的性信息素被鉴定,有105种分布在国内^[30],其中对卷蛾科、灯蛾科、螟蛾科和夜蛾科昆虫的研究较为详尽,但组成这些信息素的成分却只有100余种^[31],且大多属于脂肪族化合物。许多昆虫具有完全相同的性信息素成分,差异只在于比例不同,例如Z/E-11-十四碳乙酸酯是许多卷蛾科、巢蛾科和螟蛾科昆虫的性信息素。目前人工合成的性信息素大多数属于碳烯乙酸酯、碳烯醇和碳烯醛,但对于一些成分较多的在合成方面会比较困难,如美国白蛾的^[32];还有一些具有光活性的性信息素也较难合成,如舞毒蛾和茶黄毒蛾的^[33];由于双键构型,存在于灯蛾科和尺蛾科中的多炔类(二烯、三烯、四烯)性信息素在合成方面也遇到了困难^[34]。

近年来,我国研制成功的重要害虫的性信息素有近百种,已经广泛用于多种害虫的预测预报与防治中,收到了显著的经济效益和社会效益。其中,果树害虫有梨小食心虫(Z8-12:Ac;E8-12:Ac;Z8-12:OH)、桃小食心虫(Z7-20:Kt-11;Z7-19:Kt-11)、桃蛀螟(Z10-16:Ald;E10-16:Ald)、金纹细蛾(Z10-14:Ac;E4,Z10-14:Ac)、苹小卷蛾(Z9-14:Ac;Z11-14:Ac)、苹果蠹蛾(E8,E10-12:OH)、枣粘虫(Z9-12:Ac;E9-12:Ac)等^[35-39],森林害虫有马尾松毛虫(Z5,E7-12:OH;Z5,E7-12:AC;Z5,E7-12:Pr)、白杨透翅蛾(E3,Z13-18:OH)、槐尺蠖(Z6,Z9-3,4-epo-17:Hy)、蒙古木蠹蛾(Z5-12:Ac)、舞毒蛾(cis-7,8-epo-2Me-18:Hy)等^[40-43],粮棉害虫有亚洲玉米螟(Z12-14:Ac;E12-14:Ac)、三化螟(Z9-16:Ald;Z11-16:Ald;16:Ald)、稻显纹纵卷叶螟(Z7,Z11-16:Ac;Z7,E11-16:

Ac;)、粘虫(Z11-16: Ald; Z11-16: OH; 16: Ald)、棉红铃虫(Z7, E11-16: Ac; Z7, Z11-16: Ac)、棉铃虫(Z11-16: Ald; Z9-16: Ald; Z7-16: Ald)等^[44-45], 甘蔗害虫有二点螟(Z11-16: OH)、甘蔗条螟(Z13-18: Ac; Z11-16: Ac; Z13-18: OH)、黄螟(Z9-12: Ac)等^[46-47], 蔬菜害虫有小菜蛾(Z11-16: Ald; Z11-16: Ac; Z11-16: OH)、烟夜蛾(Z9-16: Ald; Z11-16: Ald)等^[48-49]。同时, 昆虫性信息素也是害虫检疫以及疫区扩散范围检测的有效方法^[50]。

3 昆虫性信息素的合成方法

昆虫性信息素的化学合成可以分为溶液法和固相法。溶液法有炔烃偶联法、Wittig 缩合反应合成法、有机金属试剂法等, 固相法有 Grignard 试剂偶联法、炔烃格氏试剂法以及 Wittig 试剂法等^[31], 后 2 种方法较为常用。随着合成技术的改善, 固相法在性信息素合成中起着重要作用, 它是将试剂联接到聚合物上, 反应物、溶剂和催化剂留在溶液中进行的非均相反应^[51]。

由于昆虫性信息素的活性很高, 在体内的含量极微, 一头昆虫体内的含量约为 $10^{-10} \sim 10^{-8}$ g。许多昆虫的性信息素具有共轭双烯结构, 它们的几何构型、双键位置以及碳链长短和光学活性等是决定其生物活性的重要因素, 所以在人工合成昆虫性信息素时应予以重视。昆虫性信息素的合成方法正在向原料易得、操作简便、易于工业化生产的方向发展。

3.1 Grignard 试剂偶连法

Grignard 试剂偶连法是将原来已带有官能团(如烯基、炔基、保护羟基)的卤代物制备成有机镁试剂后, 再与另一个卤代烃进行碳碳键联结的方法^[52-54]。该方法在昆虫性信息素合成中主要应用于炔键的还原, 但缺点是该路线较长、反应较为复杂。其对于合成立体选择性的双取代烯烃较为有用, 所以在合成反、反-1, 3 共轭双烯时常用该方法, 如杨干透翅蛾、大杨透翅蛾、白杨透翅蛾、苹果蠹蛾等昆虫性信息素^[55]。

随着性信息素合成技术的发展, 采用易得并比较廉价的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{LiCl}$ 催化的格氏试剂与 E, E-2, 4-己二烯-1-醇酯发生 Coupling 偶联反应, 可以很容易地得到苹果蠹蛾性信息素 E, E-8, 10-十二碳二烯-1-醇, 而且产物中的 2 个 C=C 全部来自于原料 E, E-2, 4-己二烯-1-醇, 故产物的立体结构唯一^[56], 且可以避免温度对反应的影响。

3.2 炔化物路线

炔化物路线是最早采用的合成方法, 对于具有高立体选择性的性信息素成分可以采用该方法合成^[57]。该方法可以直接引入双键, 但是为了得到生物活性较佳的异构体组成比, 还需要将炔键进行选择还原^[58-59]。该路线的缺点是原料不易得到, 而且路线较长, 反应较为复杂。

溶液中的炔化物线路是以 ω -卤代醇为起始物, 用二氢吡喃保护羟基、卤烃与炔盐偶合, 然后再分别还原得到顺式或反式产物, 从而制得昆虫性信息素。采用该方法合成了葡萄小卷蛾的信息素 Z-9-十二碳烯-1-乙酸酯、欧洲玉米螟的信息素 Z-11-十四烯-1-醇乙酸酯和 E-11-十四烯-1-醇乙酸酯等多种信息素^[60]。

炔化物线路的固相法是以长链二醇为原料, 用三苯甲基氯树脂为二醇的保护剂, 二异戊基硼烷为顺式体的还原剂, 来合成单烯和 Z, Z-非共轭二烯的昆虫性信息素。以该线路可以合成粉纹夜蛾(Z7-12: Ac)、草地夜蛾(Z9-14: Ac)、红带卷蛾(Z11-14: Ac)、云杉卷叶蛾(E11-14: Ald)、大杨卷叶蛾(Z11-14: Ald)、云杉谷蛾(E7-12: OH)、黄杉小卷叶蛾(E9-12: OH)、桃透翅蛾(Z3, Z13-十八碳二烯醇-1-乙酸酯)的性信息素。固相法比溶液法优越, 其可以用廉价的对称二醇作原料, 经济效益非常可观, 操作简便, 产率高^[61]。

3.3 Wittig 反应

Wittig 反应就是用适当的强碱(一般常用氨基钠的液氨溶液、氢化钠的四氢呋喃溶液、醇锂的醇溶液等)处理有机卤化物和三苯基膦(Ph_3P)生成季磷盐, 形成磷叶立德(即 Wittig 试剂)后再与羰基化合物缩合生成烯烃的反应^[62], 是合成烯烃最为普遍的反应。该反应产率较高, 条件温和, 具有高度的立体选择性^[63], 生成烯烃的顺反异构由磷叶立德试剂的活泼性决定。研究发现, 磷叶立德一般以 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P-CHR}$ 型较多; 稳定的磷叶立德, R 多为酯基、羧基、氰基等吸电子基团, 立体选择性好, 产物以反式为主; 活泼的磷叶立德, R 多为烷基或环烷基等斥电子基团, 产物以顺式为主; 中等活泼的磷叶立德, R 多为烯基和芳基, 一般选择性不好, 产物是顺式和反式的混合物^[64-65]。制备磷叶立德时要防潮, 不能加热, 并且要在极性溶剂中进行反应^[66]。

Wittig 反应经过 2 步完成: 第 1 步由磷叶立德与羰基化合物反应生成内盐甜菜碱或四元环状中间体, 此步为可逆反应; 第 2 步是中间体分解生成烯烃^[67]。

该反应的特点是,产物烯的双键位置就是羰基化合物中羰基所在的部位,即使在能量不利的情况下也是如此,因而在生成物中无其他区域异构体,产物纯净^[68]。正是由于这种不同于其他制备烯类方法的显著优点,该反应广泛应用于有机合成,几乎所有重要的含双键的昆虫性信息素都曾采用该反应合成过^[69]。

如果反应是在含锂盐的条件下进行,可以用正丁基的 THF 溶液;若在无盐条件下进行,可以用氨基钠的液氨溶液、叔丁基醇钾的 THF 溶液和六甲二硅氨基钠溶液^[70]。也可以在二甲基亚砷(DMSO)、六甲基磷酸三酰胺(HMPT)和二甲基甲酰胺(DMF)等极性溶剂中进行。

聚合物保护剂和聚合物 Wittig 试剂的出现克服了一般 Wittig 试剂溶液法的缺点。前者如聚合物三苯甲基氯树脂,是一种非常好的羟基保护剂;后者如聚合物三苯基膦树脂,可以提高 Wittig 反应的产率。无论聚合物保护剂还是聚合物 Wittig 试剂都是以 1%~2% 交联度苯乙烯和二乙烯基苯共聚物作支持体,再经过氯甲基化或者溴化,最后进行三苯甲基化和三苯基膦化而成。

在一些昆虫性信息素的合成中我们分别采用了 Wittig 路线的溶液法、聚合物 Wittig 试剂法和聚合物保护剂法。后 2 种方法明显比 Wittig 路线的溶液法优越,而且产率较高。例如,欧洲玉米螟性信息素的合成采用 Wittig 路线的溶液法产生的副产物三苯基膦很难从溶液中与产物分离,反应收率仅为 55%;若采用聚合物 Wittig 试剂法,得到的主要是顺-11-十四烯-1-醇乙酸酯,而且副产物三苯基膦留在聚合物上,经过简单过滤即可与产物分离,反应收率达 84%。采用 Wittig 路线的聚合物保护试剂法来合成麦蛾科的一些昆虫性信息素 Z-9-十四碳烯醇-1-醋酸酯时,可以制得立体纯度为 90% 以上的产物。

因此在进行 Wittig 反应时,采用聚合物保护剂法和聚合物 Wittig 试剂法的产率都较高,析出的三苯基膦氧化物通过简单的洗涤和过滤就可以将其分离,同时产物的空间选择性也较高,另外廉价原料对称二醇的使用和聚合物保护试剂的反复使用使得这 2 条线路具有明显的优越性。

昆虫性信息素一般无光学活性,但近几年却鉴定出一些具有光学活性的昆虫性信息素。这是由于此类昆虫性信息素分子中存在着不对称碳原子而具有旋光异构体,旋光异构体结构上的差异可以影响该化

合物的特性。这类昆虫信息素在鞘翅目中最为普遍,如南部松小蠹、松齿小蠹、西部松小蠹等。其他目被证实的较少,目前仅有同翅目的红圆蚧以及鳞翅目的舞毒蛾和桃潜叶蛾^[71]。

研究表明,昆虫性信息素的立体纯度对其生物活性至关重要,在很多情况下,往往只有一种异构体具有生物活性,而对映异构体完全没有活性^[72];有时微量非天然构型的存在还会严重抑制其生物活性,如桃潜叶蛾的性信息素结构为 14-甲基-1-十八碳烯^[73]。

在进行性信息素光学拆分时,直接将 Baker 酵母用于各类光学性信息素化学合成,获得了很高的光学产率。因此,Baker 酵母作为试剂合成昆虫性信息素的手性结构单元的研究近几年进展也很迅速^[74]。

4 展望

随着人类对环境越来越重视,国际上对化学农药使用的限制越来越严格,许多国家对使用农药都有明确规定,因此享有第三代绿色农药之称的“昆虫性信息素”对于害虫的生物防治具有重要意义。其符合 IPM 策略,而且不会产生 3R 现象(即残留、抗性、再猖獗),具有明显的优越性。

从昆虫性信息素的合成中不难看出,作为合成的有效手段,元素有机试剂(Mg, Cu, Li, Si, Pd, P, B, Na 等)已被广泛应用。昆虫性信息素合成的关键是要能够通过使用便宜的原料、简单的合成路线,得到选择性好、产率高的目标物。最常用的 Wittig 反应也有一定的局限,一般情况下与醛反应、与酮反应较慢,在非极性溶剂中也较难反应。这就需要国内外科研工作者不断地对 Wittig 反应进行改善,扩大其最佳使用范围,以在有机合成中广泛应用。

根据性信息素的结构,其合成难点主要在于构建烯键和控制手性。合成昆虫性信息素的立体选择性直接关系到其在田间应用时的生物活性,因此在合成过程中要严格控制每一步的条件,尽量根据所合成性信息素的原本结构和在田间使用时所需要的最佳引诱活性组分比来灵活确定合成的路线和方法,以达到经济、简便、高效的目的。

目前研究较多的是鳞翅目昆虫的性信息素,对于体型较小昆虫,如双翅目、同翅目等,由于其本身释放的性信息素较少,想收集到较多的性信息素非常困难,因此给合成带来困难;还有像旋光异构体和含成分较多的几何异构体的昆虫性信息素的合成,也比较难以进行;目前合成的昆虫性信息素基本都属于

12C, 14C 和 16C 的脂肪族化合物, 对于一些碳数较多的昆虫性信息素的合成较少, 如双翅目蝇类的不饱和烷烃; 另外, 像脂环类和杂环类化合物的性信息素, 如蜚蠊目的德国小蠊、美洲大蠊等的, 也急需研究其经济简便的合成技术。

今后昆虫性信息素的合成仍将是国内外研究的热点之一。随着合成战略的不断引入、创新与摸索, 以及更多昆虫性信息素结构的确定, 昆虫性信息素的合成方法必将更加丰富, 应用范围越来越广, 应用于农、林业虫害防治的前景更加美好。

参 考 文 献

- [1] Hull J J, Kajigaya R, Imai K, et al. The *Bombyx mori* sex pheromone biosynthetic pathway is not mediated by cAMP [J]. *Journal of Insect Physiology*, 2007, 53(8): 782 – 793.
- [2] Evenden M L, Gries R. Plasticity of male response to sex pheromone depends on physiological state in a long-lived moth [J]. *Animal Behaviour*, 2008, 75(2): 663 – 672.
- [3] 孟宪佐. 昆虫性信息素的应用 [J]. *生物学通报*, 1997, 32(3): 46 – 47.
- [4] Rafaeli Ada. Pheromone biosynthesis activating neuropeptide (PBAN): regulatory role and mode of action [J]. *General and Comparative Endocrinology*, 2009, 162(1): 69 – 78.
- [5] Karlson P, Lnscher M. “Pheromones”: a new term for a class of biologically active substances [J]. *Nature*, 1959, 183(4653): 55 – 56.
- [6] 王荫长. 昆虫生物化学 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2001: 866 – 872.
- [7] Matsumoto S, Hull J J, Ohnishi A, et al. Molecular mechanisms underlying sex pheromone production in the silkworm, *Bombyx mori*: characterization of the molecular components involved in bombykol biosynthesis [J]. *Journal of Insect Physiology*, 2007, 53(8): 752 – 759.
- [8] Millar Jocelyn G, Midland Sharon L. Synthesis of the sex pheromone of the obscure mealybug, the first example of a new class of monoterpenoids [J]. *Tetrahedron Letters*, 2007, 48(36): 6377 – 6379.
- [9] Mori K. Significance of chirality in pheromone science [J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2007, 15(24): 7505 – 7523.
- [10] Whitten W J. Pest management and the environment in 2000 [M]. London: International Walling Ford, 1993: 9 – 44.
- [11] 范晓军, 李瑜, 李瑶. 昆虫性信息素研究进展 [J]. *安徽农业科技*, 2010, 38(9): 4636 – 4638.
- [12] 吴伟坚, 高泽正, 梁广文. 盲蝽科昆虫性信息素研究概况 [J]. *昆虫知识*, 2004, 41(4): 299 – 301.
- [13] Hillbur Y, Anderson P, Arn H, et al. Identification of sex pheromone components of the pea midge, *Contarinia pisi* (Diptera: Cecidomyiidae) [J]. *Naturwissenschaften*, 1999, 86(6): 292 – 294.
- [14] Choi M Y, Khaskin G, Gries R, et al. (2R,7S) – diacetoxytridecane: sex pheromone of the aphidophagous gallmidge, *Aphidoletes aphidimyza* [J]. *Journal of Chemical Ecology*, 2004, 30(3): 659 – 670.
- [15] Dewhirst S Y, Birkett M A, Fitzgerald J D, et al. Dolichodial: a new aphid sex pheromone component? [J]. *Journal of Chemical Ecology*, 2008, 34(12): 1575 – 1583.
- [16] Goldansaz S H, Dewhirst S, Birkett M A, et al. Identification of two sex pheromone components of the potato aphid, *Macrosiphum euphorbiae* (Thomas) [J]. *Journal of Chemical Ecology*, 2004, 30(4): 819 – 834.
- [17] Lamier G N, Yi Q I, West J R, et al. Identification of the sex pheromone of three *Matsucoccus* pine bast scales [J]. *Journal of Chemical Ecology*, 1989, 15(5): 1645 – 1659.
- [18] Jactel H. Attractive activity of three optical isomers of the sex pheromone of *Matsucoccus feytaudi* [J]. *Journal of Chemical Ecology*, 1994, 20(9): 2159 – 2170.
- [19] Dunkelblum B. Para – isomers of the sex pheromone of *Matsucoccus josephi* [J]. *Journal of Chemical Ecology*, 1995, 21(6): 849 – 858.
- [20] Jewett D M, Matsumura F, Coppel H C. Sex pheromone specificity in the pine sawflies: interchange of acid moieties in an ester [J]. *Science*, 1976, 192(4234): 51 – 53.
- [21] 陈国发, 张庆贺, 李章元, 等. 靖远松叶蜂性信息素的初步研究 [J]. *中国生物防治*, 1997, 13(2): 61 – 64.
- [22] Francke W, Dettner K. Chemical signalling in beetles [J]. *Chemistry of Pheromones and Other Semiochemicals; II Topics Current Chemistry*, 2005, 240: 85 – 166.
- [23] Till Tolasch, Maximilian von Fragstein, Johannes L M Steidle. Sex pheromone of *Elater ferrugineus* L (Coleoptera: Elateridae) [J]. *Journal of Chemical Ecology*, 2007, 33(11): 2156 – 2166.
- [24] 刘孟英. 金龟甲类昆虫性信息素研究进展 [J]. *昆虫知识*, 1997, 34(6): 356 – 358.
- [25] Chenghua Zhao, Quanli. Control of sex pheromone biosynthetic pathway by PBNA in Asian corn borer, *Ostrinia furnacalis* [J]. *Entomologia Sinica*, 1996, 3(4): 354 – 367.
- [26] 屠稼钦, 李秉礼. 农药应用工艺学导论 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 114 – 129.
- [27] 郑可利, 王贵杰. 昆虫性信息素共轭二烯合成研究进展 [J]. *广州化学*, 2003, 28(1): 54 – 57.
- [28] Jurenka R. Insect pheromone biosynthesis [J]. *Chemistry of Pheromones and Other Semiochemicals; I Topics Current Chemistry*, 2004, 239: 97 – 131.
- [29] 孟宪佐. 我国昆虫信息素研究与应用进展 [J]. *昆虫知识*, 2000, 37(2): 75 – 84.
- [30] Arnqvist G, Nilsson T. The evolution of polyandry: multiple mating and female fitness in insects [J]. *Animal Behaviour*, 2000, 60(2): 145 – 164.
- [31] Arn H, Toth M, Priessner E. List of sex pheromone of Lepiptera and related attractants [M]. Paris: Organisation Internationale de Lutte Biologique et Intégrée contre les Animaux et les Plantes Nuisibles – Section Régionale Ouest Paléarctique, 1992: 52 – 57.
- [32] 严赞开, 张钟宁. 美国白蛾性信息素的合成研究进展 [J]. *合成化学*, 2003(1): 14 – 18.
- [33] 周维善, 林国强. 昆虫性信息素的结构测定和手性昆虫信息素的合成 [J]. *化学进展*, 1990(3): 27 – 47.
- [34] 闫祺, 韦卫, 侯雪玲, 等. 春尺蠖性信息素活性成分的提取和 GC

- MS 鉴定[J]. 昆虫学报,2011,54(3):368-372.
- [35] 王亚璐,张涛,宋卫,等. 梨小食心虫性信息素的合成[J]. 农药学报,2007,9(2):178-180.
- [36] 卢奎,赵德杰,张国敏. 由有机硼烷合成桃小食心虫信息素 Z-7-二十碳烯-11-酮和 Z-7-十九碳烯-11-酮[J]. 天然产物研究与开发,1991,3(1):17-20.
- [37] 李连昌,董海富,林国强,等. 枣粘虫性信息素的结构鉴定、合成与应用研究[J]. 山西农业大学学报,1984,4(2):149-160.
- [38] 黄国正,阿吉艾克拜尔·艾萨. 苹果蠹蛾性信息素的合成研究进展[J]. 合成化学,2007,3(15):254-260.
- [39] 宋卫,唐光辉,冯俊涛,等. 桃蛀螟性信息素顺、反-10-十六碳烯醛的 Wittig 反应合成[J]. 西北农业大学学报,2008,36(1):179-182.
- [40] 中国科学院动物研究所昆虫激素室,长春应用内化学研究所马尾松毛虫外激素组,江西省森林病虫害防治实验站昆虫组. 马尾松毛虫性外激素的触角电位活性组分的分离、鉴定与合成[J]. 科学通报,1979,24(21):1004-1008.
- [41] 刘天麟,刘子平,李正名. 槐尺蠖性信息素的合成[J]. 农药,1991,30(6):12-14.
- [42] 张学海,郭广忠,林国强,等. 昆虫信息素结构鉴定和合成的研究:XXII 白杨透翅蛾的性信息素[J]. 有机化学,1985,5(2):183-187.
- [43] 祁云台,虞启涛,方德齐. 蒙古木蠹蛾性信息素研究[J]. 林业科学,1990,26(4):316-320.
- [44] 李久明,雍建平,黄凤兰,等. 亚洲玉米螟性信息素的简便合成[J]. 现代农药,2011,10(4):35-40.
- [45] 林国强,王咸庆,谈忠兴,等. 棉铃虫性信息素 Z-11-十六碳烯-1-醛及其反应式几何异构体的合成[J]. 有机化学,1980(2):15-18.
- [46] 任德明,阎云花,孔繁蕾,等. 甘蔗条螟性信息素:三组分的结构鉴定[J]. 有机化学,1990(1):47-49.
- [47] 华湘翰,孔繁蕾. 昆虫信息素结构鉴定方法进展[J]. 化学通报,1988(5):1-6.
- [48] 刘旬,张钟宁,孔杰,等. 小菜蛾合成性信息素田间诱蛾活性[J]. 生态学报,1985,5(3):249-256.
- [49] 宋春满,李天飞. 烟夜蛾性信息素的研究利用进展[J]. 西南农业大学学报,2001,23(2):153-155.
- [50] 刘晓砚,沈学丰,白雪婧,等. 美国白蛾性信息素在园林上的应用[J]. 中国森林病虫,2001(增刊1):51.
- [51] 陈家威. 昆虫性信息素的固相合成[J]. 高分子通报,1990(1):19-26.
- [52] Sato T, Tsunekawa H, Kohama H, et al. Selective synthesis of (2E, 4E) - (2Z, 4E) - 2, 4 - alkenoates by the ester enolate claisen rearrangement of (E) - 1 - alkyl - 3 - trimethylsilyl - 2 - propenyl glycolates followed by the peterson reaction[J]. Chemistry Letters, 1986(9):1553-1556.
- [53] Mori K. Pheromone synthesis: II simple synthesis of sex pheromones of codling moth and red bollworm moth by the coupling of grignard reagents with allylic halides[J]. Tetrahedron Letters, 1974, 30(20):3807-3810.
- [54] Samain D, Descoins C. A short, stereo-selective synthesis of E, E - 8, 10 - dodecadien - 1 - ol, the sex pheromone of the codling moth, *Laspeyresia pomonella* L. [J]. Synthesis, 1978(5):388-389.
- [55] 杨小平, 陈小茹. 1, 3 - 二烯型昆虫性信息素的合成[J]. 湖南科技大学学报, 1990, 11(6):70-76.
- [56] 张涛, 张兴, 冯俊涛, 等. 苹果蠹蛾性信息素的合成及活性测试[J]. 农药, 2011, 50(8):561-563.
- [57] Jocelyn G M. Stereo specific synthesis of the sex pheromone of the passionvine mealybug, *Planococcus minor* [J]. Tetrahedron Letters, 2008, 49(2):315-317.
- [58] Holang O, Keefe D. An improved synthesis of insect sex attractant, cis - 8 - dodecen - 1 - olacetate[J]. Tetrahedron Letters, 1973(9):673-676.
- [59] Babler J H, Coghlan M J. A facile method for monoacetylation of symmetrical diols: application to the total synthesis of Z - 8 - dodeceny acetate, the sex attractant of the oriental fruit moth[J]. Tetrahedron Letters, 1979, 20(22):1971-1974.
- [60] 程时远. 昆虫性信息素的固相合成[J]. 湖北大学学报, 1982(1):72-80.
- [61] 陈家威. 应用聚合物试剂合成昆虫性信息素[J]. 化学试剂, 1991, 13(6):349-354.
- [62] 徐寿昌. 有机化学[M]. 1版. 北京:高等教育出版社, 1994.
- [63] 刘海军, 杨金会. Wittig 反应研究进展[J]. 山西化工, 2006, 26(5):24-28.
- [64] 梁丽华. Wittig 试剂与羰基化合物的反应[J]. 长治医学院学报, 1997, 11(1):87-88.
- [65] 薛永强, 王志忠, 张蓉, 等. 现代有机合成方法与技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2003:116-122.
- [66] 王立华, 吴江, 王万林, 等. 有机合成中 Wittig 反应的应用研究[J]. 河北北方学院学报, 2003, 23(4):27-31.
- [67] 黄敏, 程喜乐. 烯类化合物的合成[J]. 科技天地, 2009(2):156-157.
- [68] 李西安, 王启标, 何美玉, 等. 高立体选择性合成及鉴定(E9, E11) - 十四碳二烯 - 1 - 乙酸酯(淡褐苹果蛾性信息素)[J]. 化学通报, 2002(3):179-181.
- [69] 王平, 王少婷. Wittig 反应研究进展[J]. 高校理科研究, 2010(10):94-95.
- [70] 黄文芳. Wittig 反应的立体化学和反应原理[J]. 化学通报, 1986(8):1-8.
- [71] 徐章煌. 昆虫性信息素结构和功能的关系[J]. 湖北大学学报, 1988, 10(4):1-5.
- [72] 邵红兵, 张钟宪, 原方圆. 桃潜叶蛾性信息素研究进展[J]. 云南化工, 2006, 33(5):41-46.
- [73] 祝钧, 周磊, 张晓娟, 等. 光学活性桃潜叶蛾性信息素的合成[J]. 精细化工, 2009, 26(9):867-877.
- [74] 黄锦霞, 潘贻军. Baker 酵母用于光活性昆虫性信息素的合成方法述评[J]. 湖北大学学报:自然科学版, 1997, 19(3):256-264.