



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**

LUCIARA CAVALCANTE LIMA

**SÍNTESE DOS FEROMÔNIOS DAS DUAS PRINCIPAIS PRAGAS DO CAJUEIRO:**  
*Anacampsis phytomiella e Anthistarcha binocularis*

MACEIÓ

2020

LUCIARA CAVALCANTE LIMA

**SÍNTESE DOS FEROMÔNIOS DAS DUAS PRINCIPAIS PRAGAS DO CAJUEIRO:**  
*Anacampsis phytomiella e Anthistarcha binocularis*

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do grau de mestra em Química e Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Euzébio Goulart Santana

MACEIÓ

2020

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

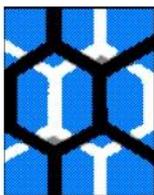
L732s Lima, Luciara Cavalcante.  
Síntese dos feromônios das duas principais pragas do cajueiro :  
*Anacampsis phytomiella* e *Anthistarcha binocularis* / Luciara Cavalcante  
Lima. – 2021.  
102 f. : il color.

Orientador: Antônio Euzébio Goulart Santana.  
Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade  
Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de  
Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2020.

Bibliografia: f. 96-102.

1. Caju. 2. Caju - Comércio. 3. Traça-das-castanhas. 4. Broca-das-  
pontas. I. Título.

CDU: 634.573



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS**  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões  
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins  
57072-970, Maceió-AL, Brasil  
Fone: (82) 3214-1144  
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de dissertação da mestranda **LUCIARA CAVALCANTE LIMA** intitulada: “Síntese dos feromônios das duas principais pragas do cajueiro: *Anacampsis phytomiella* e *Anthistarcha binocularis*”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 30 de outubro de 2020, às 9h, por meio de videoconferência.

### Comissão Examinadora:

Dra. NIVIA DA SILVA DIAS PINI,  
Embrapa Agroindústria Tropical  
Examinador(a) Externo(a) à Instituição

Dra. SILVIA HELENA CARDOSO,  
UFAL Examinador(a) Externo(a) ao Programa

Dra. MARIA ESTER DE SA BARRETO BARROS,  
UFAL Examinador(a) Interno(a)

Dr. ANTONIO EUZÉBIO GOULART SANTANA,  
UFAL Presidente

LUCIARA CAVALCANTE LIMA  
Mestranda

*Dedico à dona Lia e seu Luís, meus pais, que sempre batalharam para que eu pudesse ir  
atrás dos meus sonhos.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por sempre guiar meu caminho e permitir a realização desse sonho.

Aos meus pais, por cada luta diária, cada madrugada de trabalho duro, a fim de que nada faltasse em casa e dessa forma meu irmão e eu pudéssemos hoje estar estudando. O apoio de vocês tornou isso possível. Vocês são minha base, e palavras não podem expressar o amor que sinto.

Ao meu orientador, professor doutor Antônio Euzébio, pela orientação, acolhimento, carinho e paciência desde o início. Que honra ter realizado esse projeto com o senhor.

Aos amigos do LPqRN, em especial Vanderson Barbosa, Jéssica Rocha, Analú Reis, Igor Ferreira, Larissa Cavalcante, Isis Torres e Adeildo Junior. Aprendi tanto com vocês! Agradeço pela paciência e momentos de descontração. Vocês tornaram esse período tão desafiador em algo leve.

Às minhas amigas Ananda Flávia, Cássia Regina e Iagrid Maria, por sempre acreditarem em mim e estarem ao meu lado apesar da distância. O apoio de vocês, sempre incondicional, me incentiva a cada dia.

Às amigas Isabela Lobo, Izabel Aline e Mariza Fernanda. Vocês foram minha pequena família aqui em Maceió. Agradeço o carinho que sempre recebi de vocês.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa no mestrado.

E agradeço a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para que hoje eu estivesse concluindo essa etapa da minha vida.

## RESUMO

O cajueiro é uma planta nativa do nordeste brasileiro, muito bem adaptada ao clima da região, sendo uma das alternativas de empregos por produzir na época mais seca do ano. Nas áreas produtoras da cajucultura, dentre as principais pragas que vêm causando prejuízos aos produtores destacam-se a traça-da-castanha, *Anacampsis phytomiella* e a broca-das-pontas, *Anthistarcha binocularis*. O controle químico destas espécies é o único utilizado pelos produtores, sendo feita através de pulverizações com inseticidas de forma rotineira e as vezes indiscriminadamente. Uma estratégia promissora para controle e monitoramento dessas espécies é o uso de feromônio sexual, medida também associada ao Manejo Integrado de Pragas, que consiste no uso de estratégias verdes que buscam diminuir o uso de agroquímicos, mantendo a incidência da praga abaixo do nível de dano econômico. Para contribuir com esse controle mais ecológico o objetivo desse trabalho foi obter o acetato de 9-decenila, o acetato de (*Z*) 7-decenila, o acetato de (*E*) 7-decenila, o acetato de (*Z*) 7,9-decadienila e o acetato de (*E*) 7,9-decadienila, componentes dos feromônios propostos para a *A. phytomiella*, e o (*Z*) 6-dodecenol, o (*E*) 6-dodecenol, o acetato de (*Z*) 6-dodecenila e o acetato de (*E*) 6-dodecenila, componentes dos feromônios propostos para a *A. binocularis*. As rotas propostas para obtenção das moléculas foram parcialmente concluídas, para a *A. phytomiella* obteve-se o acetato de 9-decenila, com rendimento de 94%. Para a *A. binocularis* obteve-se o (*Z*) 6-dodecenol e do acetato de (*Z*) 6-dodecenila, com rendimento global de 27% e 24%, respectivamente. As rotas realizadas se mostraram eficientes na obtenção dos produtos, no entanto, apresentando rendimentos que ainda necessitam de otimização para tornar a síntese competitiva. A caracterização das estruturas obtidas foi realizada pelo uso das técnicas de Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massa, Ressonância Magnética Nuclear e Espectroscopia na região do Infravermelho por transformada de Fourier.

**Palavras-chave:** *Anacardium occidentale*; Cajucultura; Traça-das-castanhas; Broca-das-pontas; Feromônios.

## ABSTRACT

The cashew tree is native to north-eastern Brazil. It is very well adapted to the climate of the region and is one of the primary sources of employment for some during the driest time of the year. In cashew-growing regions, the primary pests that damage crops include the nut borer *Anacampsis phytomiella* and the stem borer *Anthistarcha binocularis*. Currently, growers use only insecticides to control these species, mediated by frequent indiscriminate spraying. A promising strategy to control and monitor these species is the use of sexual pheromones; these measures are associated with integrated pest management, which consists of green strategies that seek to reduce the use of agrochemicals, keeping pest levels below those that cause economic damage. Thus, the objective of this work was to obtain 9-decenyl acetate, (*Z*) 7-decenyl acetate, (*E*) 7-decenyl acetate, (*Z*) 7,9-decadienyl acetate, and (*E*) 7,9-decadienyl acetate, all of which are pheromone components identified from *A. phytomiella*, and (*Z*) 6-dodecenol, (*E*) 6-dodecenol, (*Z*) 6-dodecenyl acetate, and (*E*) 6-dodecenyl acetate, pheromone components identified from *A. binocularis*. The proposed routes for obtaining the molecules were partially completed, where for *A. phytomiella*, 9-decenyl acetate was obtained with 94% yield. For *A. binocularis*, (*Z*) 6-dodecenol and (*Z*) 6-dodecenyl acetate were obtained, with overall yields of 27% and 24%, respectively. These pathways proved to be efficient, presenting satisfactory yields in the stages carried out to date. The characteristics of obtained structures were obtained using a gas chromatograph coupled to a mass spectrometer, nuclear magnetic resonance, and infrared spectroscopy using Fourier transforms.

**Keywords:** *Anacardium occidentale*, Cashew growing; Nut borer, Stem borer, Pheromones.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação geral dos semioquímicos. ....	18
Figura 2 - Feromônios de A) Alarme, para a <i>Apis mellifera</i> ; B) Agregação, para o <i>Rhynchophorus palmarum</i> ; C) Trilha, para a <i>Atta texana</i> ; D) Sexual, para a <i>Bombyx mori</i> . ..	19
Figura 3 - A) <i>A. phytomiella</i> na fase adulta. B) Danos causados por <i>A. phytomiella</i> à castanha. C) Orifício de saída do inseto. ....	25
Figura 4 - A) <i>A. binocularis</i> na fase adulta. B) <i>A. binocularis</i> na fase larval. C) Injúria causada pela <i>A. binocularis</i> . ....	26
Figura 5 - A) Composto ativo Deltametrina; B) Composto ativo Espinetoram. ....	27
Figura 6 - A) Tipo I - Feromônio identificado para a <i>Cydia pomonella</i> . B) Tipo II - Feromônio identificado para a <i>Hyphantria cunea</i> . C) Tipo III - Feromônio identificado para a <i>Anomis texana</i> . D) Tipo 0 – Feromônio identificado para a <i>Eriocrania semipurpurella</i> . ....	28
Figura 7 - A) Íonograma e B) Espectro de massas do Acetato de 9-decenila. ....	54
Figura 8 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ do Acetato de 9-decenila. ....	55
Figura 9 - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do Acetato de 9-decenila. ....	56
Figura 10 - Espectro de IV do Acetato de 9-decenila. ....	57
Figura 11 - A) Íonograma e B) Espectro de massas do 1-bromo-hexan-6-ol. ....	59
Figura 12 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ do 1-bromo-hexan-6-ol. ....	60
Figura 13 - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do 1-bromo-hexan-6-ol. ....	60
Figura 14 - Espectro de IV do 1-bromo-hexan-6-ol. ....	61
Figura 15 - A) Íonograma e B) Espectro de massas do 2-(6-bromoexiloxi)-tetraidropirano. ....	63
Figura 16 - Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do 2-(6-bromoexiloxi)-tetraidropirano. ....	64
Figura 17 - Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do 2-(6-bromoexiloxi)-tetraidropirano. ....	65
Figura 18 - Espectro de IV do 2-(6-bromoexiloxi)-tetraidropirano. ....	66
Figura 19 - A) Íonograma e B) Espectro de massas do 2-(7-deciniloxi)-tetraidropirano. ....	68
Figura 20 - Espectro de IV do 2-(7-deciniloxi)-tetraidropirano. ....	69
Figura 21 - A) Íonograma e B) Espectro de massas do 7-decin-1-ol. ....	70
Figura 22 - Íonograma do meio reacional para obtenção do (Z)-7-decen-1-ol. ....	71
Figura 23 - Espectro de massas do (Z)-7-decen-1-ol. ....	72
Figura 24 - A) Íonograma e B) Espectro de massas do 2-(7-octiniloxi)-tetraidropirano. ....	73
Figura 25 - Espectro de $^1\text{H}$ do 2-(7-octiniloxi)-tetraidropirano. ....	74

Figura 26 - Espectro de $^{13}\text{C}$ do 2-(7-octiniloxi)-tetraidropirano.....	75
Figura 27 - Espectro de IV do 2-(7-octiniloxi)-tetraidropirano.....	76
Figura 28 - A) Íonograma e B) Espectro de massas do 5-bromo-1-pentanol.....	77
Figura 29 - Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do 5-bromo-1-pentanol. ....	78
Figura 30 - Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do 5-bromo-1-pentanol. ....	79
Figura 31 - A) Íonograma e B) Espectro de massas do 2-(5-Bromopentiloxi)-tetraidropirano. ....	80
Figura 32 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ do 2-(5-Bromopentiloxi)-tetraidropirano.....	81
Figura 33 - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do 2-(5-Bromopentiloxi)-tetraidropirano. ....	81
Figura 34 - A) Íonograma e B) Espectro de massas do 2-(dodec-6-in-1-iloxi)-tetraidropirano. ....	82
Figura 35 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ do 2-(dodec-6-in-1-iloxi)-tetraidropirano.....	83
Figura 36 - Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do 2-(dodec-6-in-1-iloxi)-tetraidropirano.....	84
Figura 37 - Espectro de IV do 2-(dodec-6-in-1-iloxi)-tetraidropirano. ....	85
Figura 38 - A) Íonograma e B) Espectro de massas do dodec-6-in-1-ol.....	86
Figura 39 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ do dodec-6-in-1-ol. ....	87
Figura 40 - Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do dodec-6-in-1-ol. ....	88
Figura 41 - Espectro de IV do dodec-6-in-1-ol. ....	89
Figura 42 - A) Íonograma e B) Espectro de massas do (Z)-dodec-6-en-1-ol.....	90
Figura 43 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ do (Z)-dodec-6-en-1-ol. ....	91
Figura 44 - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do (Z)-dodec-6-en-1-ol. ....	92
Figura 45 - Espectro de IV do (Z)-dodec-6-en-1-ol. ....	93
Figura 46 - A) Íonograma e B) Espectro de massas do Acetato e (Z)-6-dodecenila.....	94
Figura 47 - Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do Acetato e (Z)-6-dodecenila. ....	95
Figura 48 - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do Acetato e (Z)-6-dodecenila.....	96
Figura 49 - Espectro de IV do Acetato e (Z)-6-dodecenila. ....	97

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Lista dos feromônios comercializados no Brasil.....	20
Tabela 2 - Principais insetos-praga que atingem a cultura do caju no Brasil.....	23

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Esquema de rota proposta por Chong (2000) para obtenção de composto monobromado a partir do diol correspondente.....	29
Esquema 2 - Exemplo de etapa sintética de acoplamento com alcino terminal.....	30
Esquema 3 - Esquema geral da reação de Wittig.....	31
Esquema 4 - Ciclo catalítico do acoplamento de Stille.....	32
Esquema 5 - Ciclo catalítico do acoplamento de Suzuki.....	33
Esquema 6 - Esquema geral da reação de Sonogashira.....	34
Esquema 7 - Redução cis com catalisador de Lindlar.....	35
Esquema 8 - Redução trans com sódio e amônia.....	35
Esquema 9 - Análise retrossintética do Acetato de (E)-7-decenila e do Acetato de (Z)-7-decenila.....	38
Esquema 10 - Rota proposta para obtenção dos feromônios da <i>Anacamptis phytomiella</i> com uma insaturação.....	38
Esquema 11 - Análise retrossintética do Acetato de (E)-7,9-decadienila e do Acetato de (Z)-7,9-decadienila.....	39
Esquema 12 - Rota proposta para obtenção dos feromônios da <i>Anacamptis phytomiella</i> com duplas conjugadas.....	40
Esquema 13 - Análise retrossintética dos compontes feromonais da <i>A. binocularis</i> .....	46
Esquema 14 - Rota proposta para obtenção dos feromônios da <i>Anthistarcha binocularis</i> .....	47
Esquema 15 - Mecanismo geral de acetilação utilizando anidrido acético e piridina.....	53
Esquema 16 - Mecanismo geral de monobromação em meio ácido.....	58
Esquema 17 - Mecanismo geral de proteção da hidroxila com DHP.....	62
Esquema 18 - Mecanismo geral de acoplamento com alcino terminal.....	67
Esquema 19 - Mecanismo geral de desproteção da hidroxila.....	70

## LISTA DE ABREVIATURAS

1,2-DCE – 1,2-dicloroetano

AcOEt – acetato de etila

CCD – cromatografia em camada delgada

d – duplete

DCM – diclorometano

dd - duplo duplete

DHP – 3,4-diidropirano

HMPA – hexametilfosforamida

m - multiplete

MeOH – metanol

q – quinteto

SINAN NET - Sistema de Informação de Agravos de Notificação

t – tripleto

td – tripleto duplo

THF – tetraidrofurano

THP – tetraidropirano

TsOH – ácido *p*-toluenossulfônico

δ - deformação

v - estiramento

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	15
2	REFERENCIAL TEÓRICO .....	16
2.1	O agronegócio e o controle de pragas.....	16
2.2	Semioquímicos no manejo integrado de pragas .....	17
2.3	Cajucultura.....	21
2.4	Pragas do cajueiro - <i>Anacampsis phytomiella</i> e <i>Anthistarcha binocularis</i> .....	22
2.5	Feromônios de lepidópteros.....	27
2.6	Síntese de feromônios .....	29
2.7	Formação de Ligação C-C .....	30
2.8	Reações de Hidrogenação .....	34
3	OBJETIVOS.....	36
3.1	Objetivo Geral.....	36
3.2	Objetivos Específicos .....	36
4	METODOLOGIA .....	37
4.1	Sínteses dos componentes feromonais da <i>Anacampsis phytomiella</i> .....	37
4.1.1	Preparação do Acetato de 9-decenila (31).....	40
4.1.2	Preparação do 1-bromo-hexan-6-ol (12) .....	41
4.1.3	Preparação do 2-(6-bromoexiloxi)-tetraidropirano (13).....	42
4.1.4	Preparação do 2-(7-deciniloxi)-tetraidropirano (15) .....	43
4.1.5	Preparação do 7-decin-1-ol (16).....	44
4.1.6	Preparação do (Z)-7-decen-1-ol (17) .....	45
4.1.7	Preparação do 2-(7-octiniloxi)-tetraidropirano (22).....	45
4.2	Síntese dos componentes feromonais da <i>Anthistarcha binocularis</i> .....	46
4.2.1	Preparação do 5-bromo-1-pentanol (33).....	47
4.2.2	Preparação do 2-(5-Bromopentiloxi)-tetraidropirano (34).....	48

4.2.3	Preparação do 2-(dodec-6-in-1-iloxi)-tetraidropirano (36) .....	49
4.2.4	Preparação do dodec-6-in-1-ol (37).....	50
4.2.5	Preparação do (Z)-dodec-6-en-1-ol (38).....	50
4.2.6	Preparação do Acetato de (Z)-dodec-6-en-1-ila (39).....	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	53
5.1	Síntese dos componentes do feromônio da <i>Anacamptis phytomiella</i> .....	53
5.1.1	Síntese do Acetato de 9-decenila (31) .....	53
5.1.2	Síntese do 1-bromo-hexan-6-ol (12).....	57
5.1.3	Síntese do 2-(6-bromoexiloxi)-tetraidropirano (13).....	62
5.1.4	Síntese do 2-(7-deciniloxi)-tetraidropirano (15).....	66
5.1.5	Síntese do 7-decin-1-ol (16) .....	69
5.1.6	Síntese do (Z)-7-decen-1-ol (17) .....	71
5.1.7	Síntese do 2-(7-octiniloxi)-tetraidropirano (22) .....	72
5.2	Síntese dos componentes do feromônio da <i>Anthistarcha binocularis</i> .....	77
5.2.1	Síntese do 5-bromo-1-pentanol (33).....	77
5.2.2	Síntese do 2-(5-Bromopentiloxi)-tetraidropirano (34) .....	79
5.2.3	Síntese do 2-(dodec-6-in-1-iloxi)-tetraidropirano (36).....	82
5.2.4	Síntese do dodec-6-in-1-ol (37).....	85
5.2.5	Síntese do (Z)-dodec-6-en-1-ol (38).....	89
5.2.6	Síntese do Acetato de (Z)-dodec-6-en-1-ila (39).....	93
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	98
	REFERÊNCIAS .....	99

## 1 INTRODUÇÃO

O cajueiro, *Anacardium occidentale* L., é uma planta nativa do Brasil. Seu cultivo é bastante presente nas regiões costeiras do Norte e Nordeste, e dentre os principais produtos explorados na cultura do cajueiro destaca-se a amêndoa (SERRANO & PESSOA, 2016). Na safra 2019, a área plantada no Brasil foi de 435 mil hectares e a produção de castanha-de-caju alcançou 139 mil toneladas, sendo os Estados do Ceará, Piauí e Rio Grande do Norte responsáveis por 126 mil toneladas (90% da produção nacional) (IBGE, 2020). A produção de amêndoas da castanha-de-caju tem sido afetada por diferentes fatores, dentre estes estão os relacionados ao ataque de insetos-praga, cujas injúrias interferem na produtividade e na qualidade dos frutos, reduzindo significativamente o retorno econômico da cultura.

Entre as pragas-chave do cajueiro destacam-se a traça-da-castanha, *Anacampsis phytomiella*, e a broca-das-pontas, *Anthistarcha binocularis*, pertencentes à ordem lepidopteras (MELO & BLEICHER, 2002; MESQUITA & SOBRINHO, 2013). A traça-da-castanha se alimenta da amêndoa, tornando inviável sua comercialização, e resultando em prejuízo para o produtor. Essa perda também é observada quando se tem a incidência da broca-das-pontas, cujo dano ocorre no ramo da planta, impedindo que haja a formação do pseudofruto e fruto, sendo esse último o principal produto de comercialização. (MELO, BLEICHER, 1998; MESQUITA, SOBRINHO, 2013; BERNARDO, 2017; SOARES et al, 2019).

Para o controle de insetos-pragas, algumas estratégias são utilizadas como medidas de controle e monitoramento. Essas estratégias compõem o Manejo Integrado de Pragas (MIP), em que buscam através de medidas sustentáveis, manter a perda de produção abaixo do nível de dano econômico (GOULART et al, 2015). Mesmo utilizando uma estratégia de monitoramento, onde o objetivo busca avaliar a presença ou não de determinada praga, e identificar o momento ideal para que se faça o uso de uma estratégia de controle, o uso de agroquímicos em campo é reduzido de forma significativa, visto que sem essa medida, os produtores costumam aplicar essas substâncias de forma indiscriminada, ocasionando problemas tanto para outros insetos como para os trabalhadores e consumidores.

Uma estratégia promissora, dentro do MIP, é o uso de armadilhas com feromônios, as quais são atóxicas e extremamente seletivas, ou seja, agem somente sobre a praga, preservando as espécies benéficas (polinizadores e inimigos naturais) (ZARBIN et al., 2009).

Esta técnica permite monitorar e controlar as pragas nas lavouras, elevando os níveis de sustentabilidade da produção e reduzindo o uso de defensivos químicos. Além disso, esta técnica é própria para agir sobre a forma mais exposta das pragas: a fase adulta.

Este trabalho buscou sintetizar os feromônios dessas duas pragas-chave do cajueiro, cuja identificação foi realizada por Soares (2019), dentro do grupo de estudo em que esse trabalho foi desenvolvido. As rotas propostas se utilizam de etapas já bem descritas na literatura para a obtenção de feromônios de lepidópteros, e que foram otimizadas dentro do Laboratório de Pesquisa em Recursos Naturais (UFAL).

## **2 REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1 O agronegócio e o controle de pragas**

Com a alta taxa de crescimento populacional, vem também a preocupação com uma maior demanda por alimentos, sendo necessária uma produção em maior escala que só é alcançada por meio de um controle eficiente de pragas, sendo os agroquímicos amplamente aplicados no campo. Estas substâncias, no entanto, são tóxicas para o ser humano e podem causar contaminações ao meio ambiente quando empregados indiscriminadamente. (ZARBIN, RODRIGUES, 2009).

O crescimento na população de insetos-pragas e o consequente uso de agroquímicos em campo advém do crescimento de áreas destinadas à monocultura. Após o desmatamento de uma região, o desordenamento ambiental causado ali aumenta a quantidade de insetos, que até então eram controlados por predadores naturais, fazendo com que possam atuar como pragas na cultura ali estabelecida, resultando na perda de produção e prejuízo para o produtor (HORRIGAN, LAWRENCE, WALKER, 2002).

O agronegócio tem grande importância na economia de diversos países. No Brasil, o setor foi responsável por cerca de 1/5 do produto interno bruto (PIB), em 2019, sua contribuição foi de 21,4% (Cepea/CNA), transformando o país num dos grandes produtores agrícolas do mundo. Então essa preocupação com fatores que podem ocasionar perda de produção resultante do ataque de insetos-praga, faz com que o uso de defensivos agrícolas surja como meio mais rápido e eficaz, sendo atualmente a maneira mais utilizada pelos produtores para controlar as pragas agrícolas e assim suprir a demanda da população por alimentos.

No entanto, o uso demasiado desses inseticidas reduz a presença de espécies não alvo, como os polinizadores e inimigos naturais por não serem substâncias de controle específico, além de que o contato direto e frequente resulta em danos imediatos e tardios a saúde, sendo os problemas neurológicos e respiratórios os mais importantes a depender do tempo de exposição ao inseticida (LONDRES, 2011). Como pode ser observado nos dados disponibilizados pelo Sistema de Informação de Agravos de Notificação (SINAN NET), no período entre 2010 até maio de 2020, foram registrados 28.113 casos de intoxicação por defensivos agrícolas no Brasil, sendo estes por contato direto e indireto.

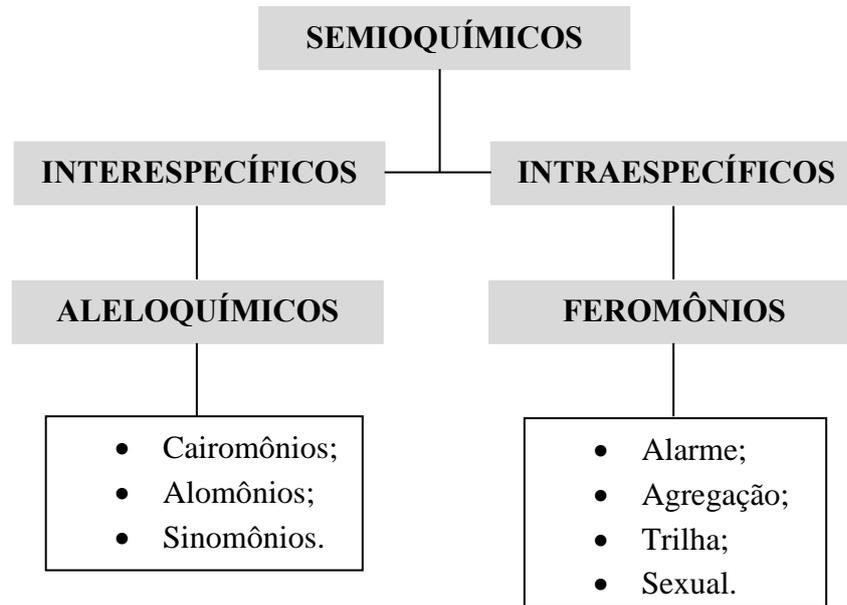
Outro problema que surge pelo uso demasiado dessas substâncias, consiste no desenvolvimento de resistência de algumas espécies de insetos-praga em relação ao agroquímico. Seja por uma redução na penetração do inseticida, aumento na taxa de metabolismo ou alteração no sítio de ação do produto, essas características acabam passando para gerações futuras, criando um grupo no qual o efeito dos defensivos não será observado. E por não alcançar a redução do ataque dos insetos, aumenta-se a quantidade de inseticida aplicado no campo para alcançar o controle desejado, aumentando, assim, a chance de contaminação (MUTERO et al., 1994; MARTINELLI, OMOTO, 2006; LONDRES, 2011).

## **2.2 Semioquímicos no manejo integrado de pragas**

Dentro do MIP, destaca-se o controle comportamental, utilizando substâncias modificadoras de comportamento que são naturalmente liberadas pelas espécies, e denominadas de semioquímicos. Originada da palavra grega *semêton* = sinal, os semioquímicos são definidos como sinais químicos que são liberados na comunicação entre indivíduos e que são responsáveis pela comunicação entre os insetos e entre insetos e plantas, e podem ser identificados a longa distância (VILELA & DELLA LUCIA, 2001; CORRÊA & SANTANA, 2001; THOMAZINI, 2009).

Os semioquímicos podem ser divididos entre interespecíficos e intraespecíficos, e estão resumidos na figura 1 abaixo.

**Figura 1** - Classificação geral dos semioquímicos.



Fonte: Autora, 2020.

O primeiro grupo, os de ação interespecífica, responsáveis pela comunicação entre espécies distintas, é denominado de Aleloquímico e pode ser subdividido em: Cairomônios, onde o receptor é beneficiado; Alomônios, onde o emissor será beneficiado; e Sinomônios, em que as duas espécies participantes da comunicação serão beneficiadas (ZARBIN, RODRIGUES, 2009; THOMAZINI, 2009). Os compostos intraespecíficos, responsáveis pela comunicação entre indivíduos de uma mesma espécie, são denominados feromônios, que intermediam comportamentos entre os insetos, e podem ser subdivididos em:

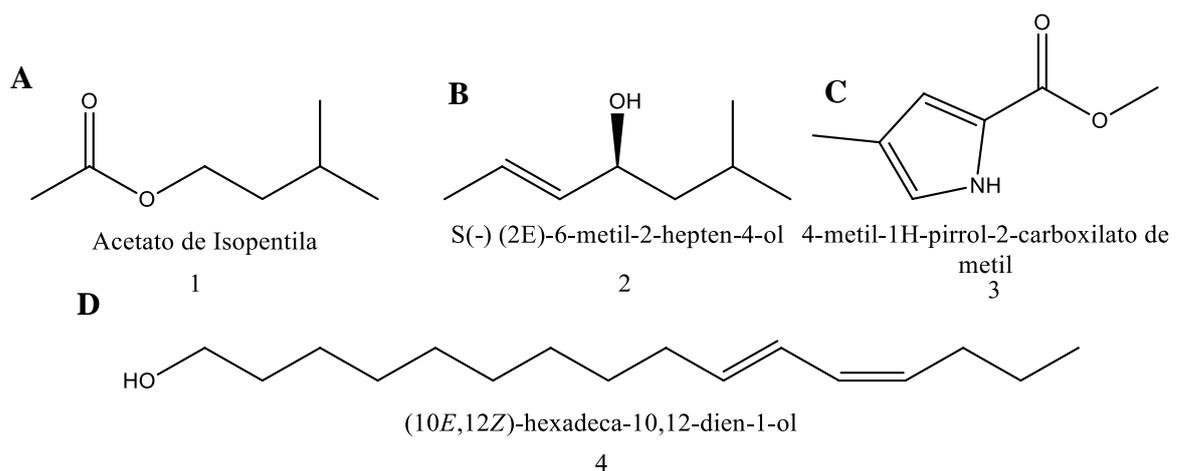
- **Feromônio de alarme** - em caso do surgimento de predadores, como pôde ser observado por Free em 1961 e identificado por Boch e colaboradores em 1962, para as abelhas *Apis mellifera* L., onde após a primeira picada se tem a liberação de voláteis que incitam as outras abelhas à agressão;
- **Feromônio de agregação** – os quais atraem ambos os sexos, e indicam por exemplo um local com alimento. Um exemplo seria o Rincoforol, feromônio de agregação do *Rhynchophorus palmarum*, o qual foi isolado e identificado em 1981 por RoCHAT e colaboradores;
- **Feromônio de trilha** – sendo depositado na superfície por um indivíduo e identificado por outros da mesma espécie, como observado em formigas, orientando o caminho até uma fonte de alimento, e segue sendo depositada até que o alimento se esgote (DO

NASCIMENTO; SANTANA, 2001). Um exemplo seriam as formigas da espécie *Atta texana*, cujo feromônio de trilha foi identificado em 1971 por Tumlinson e colaboradores;

- **Feromônio sexual** – liberado como forma de atração do sexo oposto para o acasalamento. O primeiro feromônio sexual de lepidópteras, por exemplo, foi isolado e identificado em 1959 por Butenandt e colaboradores, referente à mariposa do bicho-da-seda *Bombyx mori*, iniciando o interesse pelo uso dessas substâncias no controle de insetos-praga

Na figura 2 estão as estruturas dos feromônios identificados para as espécies citadas, segundo o tipo de comportamento resultante de sua liberação.

**Figura 2** - Feromônios de A) Alarme, para a *Apis mellifera*; B) Agregação, para o *Rhynchophorus palmarum*; C) Trilha, para a *Atta texana*; D) Sexual, para a *Bombyx mori*.



Fonte: Autora, 2020. Disponível em: <<https://www.pherobase.com/>>. Acesso em setembro de 2020.

Dentro do MIP, os feromônios podem ser utilizados como forma de controle associado às armadilhas. Estas armadilhas podem ser utilizadas como forma de monitoramento, para identificar se a quantidade da praga representa perdas significativas de produção, ou como forma de controle, em que se fará a remoção desses insetos, ou aumentando a chance de contato dos insetos com o agrotóxico. Dessa forma, se tem a diminuição da aplicação desses defensivos agrícolas em campo, resultando numa produção mais sustentável (GOULART, et al, 2015). Esse método já é utilizado no Brasil em culturas de grande importância econômica, como a soja e o milho os quais podem ser observados na tabela 1 abaixo, na qual está descrita uma lista dos feromônios comercializados no país, assim como o inseto-praga correspondente e a cultura alvo.

**Tabela 1** - Lista dos feromônios comercializados no Brasil.

<b>Praga-Alvo</b>	<b>Feromônios Comerciais</b>	<b>Culturas Testadas</b>
<i>Anthonomus grandis</i>	Feromônio Plato para Bicudo do Algodoeiro; Iscalure BW 10; Luretape BW 10; TMB Tubo Mata Bicudo	Algodão
<i>Bactrocera carambolae</i>	Bio Carambolae; Splat ME	Carambola, Goiaba, Jambo, Manga
<i>Bonagota cranaodes</i>	Bio Bonagota; Iscalure Bonagota; Splat Cida Grafo Bona; Splat Grafo Bona	Maçã
<i>Ceratitis capitata</i>	Bio Trimedlure	Mamão e Citros
<i>Ceratitis capitata</i>	Iscalure TML Plug	Citrus
<i>Cosmopolites sordidus</i>	Cosmolure	Banana
<i>Cydia pomonella</i>	Bio Cydia; Iscalure Cydia	Maçã
<i>Ecdytolopha aurantiana</i>	Ferocitrus Furão	Citrus
<i>Ephestia cautella</i> , <i>Ephestia elutella</i> , <i>Plodia interpunctella</i>	Gachon	Cacau, fumo, milho trigo.
<i>Grapholita molesta</i>	Bio Grapholita; Biolita; Cetro; Iscalure Grafolita; Isomate-OFM TT; Splat Cida Grafo Bona; Splat Grafo; Splat Grafo Bona	Maçã; pêssego
<i>Helicoverpa armigera</i>	Bio Helicoverpa; Iscalure Armigera; Noctovi GL; Pherodis HA;	Algodão, soja, milho
<i>Hypothenemus hampei</i>	Bio Broca	Café
<i>Lasioderma serricorne</i>	Bio Serrico; Contrap; Lasitrap; Monitrap	Fumo
<i>Leucoptera coffeella</i>	Bio BM	Café
<i>Lobesia Botrana</i>	Bio Lobesia	Uva
<i>Migdolus fryanus</i>	Migdo	Cana-de-açúcar
<i>Neoleucinodes elegantalis</i>	Bio Neo	Tomate
<i>Pectinophora gossypiella</i>	Feromônio Plato para Lagarta Rosada; Pectichem	Algodão
<i>Pseudoplusia includens</i>	Bio Pseudoplusia	Soja

<i>Rhynchophorus palmarum</i>	Rincoforol; RMD-1	Coco, Dendê
<i>Spodoptera frugiperda</i>	Bio Spodoptera; Feromônio Plato para Lagarta Militar do Algodoeiro	Milho
<i>Tuta absoluta</i>	Bio Tuta; Iscalure Tuta	Tomate

Fonte: Plataforma Agrofit, 2020.

É importante destacar que, diferente dos inseticidas, o uso de feromônios não promove resistência nos insetos. E, por serem específicos, não prejudicam outras espécies importantes para o meio ambiente.

Considerando então a importância do controle de insetos-praga para as diversas culturas do Brasil, abordaremos agora a cultura do Caju e seu manejo como tema de estudo deste trabalho.

### 2.3 Cajucultura

O cajueiro, *Anacardium occidentale* L. (Anacardiaceae), ocorre espontaneamente no Brasil, estando concentrado na região nordeste, destacando-se principalmente o estado do Ceará. Esta cultura foi implantada na década de 70 por meio de programas governamentais e apresenta importante papel na economia da região. As brotações podem ocorrer durante todo o ano em regiões onde o regime pluvial é bem distribuído, e na região nordeste do Brasil, vegeta no período das chuvas e frutifica no período mais seco, com pouca chuva, representando a geração de empregos na região, tanto no campo como nas indústrias (MELO, BLEICHER, 1998; BERNARDO, 2017; VIDAL, 2017).

A cultura do cajueiro permite a comercialização de diversos produtos, como o fruto e pseudo fruto (pendúculo), destacando-se também produções derivadas destes. A partir do pseudo fruto, o chamado caju, pode-se citar como exemplos de derivados a produção de sucos, geleias, licores e outras variedades de doces resultantes da culinária caseira. Mas, ainda assim, o principal produto desta cultura é a amêndoa da castanha-de-caju (VIDAL, 2017).

Apesar da planta ser nativa do Brasil, o país se encontra na nona posição como principal produtor, sendo o Vietnã o principal produtor de castanha, considerando os dados disponibilizados pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) até o ano de 2017.

No que concerne à exportação, somos o quinto maior exportador, tendo como principais destinos os Estados Unidos, Holanda e Canadá. No entanto, desde 2006, a produção de castanha no Brasil vem oscilando, e como forma de suprir a demanda interna, o Brasil passou a importar castanhas, o que acaba gerando uma queda nos preços pagos ao produtor (CONAB, 2019). Em parte, essa oscilação da produção ocorre pela forte estiagem que acomete a região nordeste, e o preço da castanha. Além disso, se tem a incidência de insetos, ácaros e patógenos nesta cultura (BRAINER, VIDAL, 2018; IBGE, 2019).

#### **2.4 Pragas do cajueiro - *Anacamptis phytomiella* e *Anthistarcha binocularis***

As pragas que prejudicam o cajueiro podem ser reunidas em grupos distintos: pragas desfolhadoras, cujo ataque coincide com o período de maior concentração de chuvas; pragas que atacam os ramos; pragas que atacam as inflorescências; pragas que atacam os pseudofrutos e frutos; pragas que atacam o tronco e pragas que atacam a raiz (MESQUITA, SOBRINHO, 2013). Na Tabela 2, destacam-se as pragas de maior ocorrência no cajueiro, divididas segundo o tipo de ataque que podem causar à planta:

**Tabela 2** - Principais insetos-praga que atingem a cultura do caju no Brasil.

<b>Nome Popular</b>	<b>Nome científico</b>
<b>Insetos que atacam as folhas</b>	
Besouro <i>Colaspis bicolor</i>	<i>Colaspis bicolor</i>
Besouro-vermelho-do-cajueiro	<i>Crimissa cruralis</i>
Bicho-mineiro-do-cajueiro	<i>Phyllocnistis sp.</i>
Cecídia ou verruga-das-folhas	<i>Contarinia sp.</i>
Lagarta-de-fogo	<i>Megalopyge lanata</i>
Lagarta-dos-cafezais	<i>Eacles imperialis magnifica</i>
Lagarta-ligadora	<i>Stenoma sp.</i>
Lagarta-saia-justa	<i>Cicinnus callipius</i>
Lagarta-verde	<i>Cerodirphia rubripes</i>
Lagarta-véu-de-noiva	<i>Thagona sp.</i>
Mané-magro ou bicho-pau	<i>Stiphra robusta</i>
Mosca-branca	<i>Aleurodicus cocois</i>
<b>Insetos que atacam os ramos</b>	
Besouro <i>Psiloptera sp.</i>	<i>Psiloptera sp.</i>
Serrador ou serra-pau	<i>Oncideres sp.</i>
<b>Insetos que atacam a gema apical</b>	
Larva-do-broto-terminal	<i>Contarinia sp.</i>
<b>Insetos que atacam inflorescências</b>	
Broca-das-pontas-do-cajueiro	<i>Anthistarcha binocularis</i>
Cigarrinha-da-inflorescência	<i>Gypona sp.</i>
Pulgão-das-inflorescências	<i>Aphis gossypii</i>
Tripes	<i>Selenothrips rubrocinctus</i>
<b>Insetos que atacam os pseudofrutos e frutos</b>	
Irapuá	<i>Trigona spinipes</i>
Percevejo <i>Crinocerus sanctus</i>	<i>Crinocerus sanctus</i>
Percevejo <i>Leptoglossus stigma</i>	<i>Leptoglossus stigma</i>
Percevejo <i>Sphictyrtus chryseis</i>	<i>Sphictyrtus chryseis</i>
Pulgão-da-inflorescência	<i>Aphis gossypii</i>

<b>Tripes-da-cinta-vermelha</b>	<i>Selenothrips rubrocinctus</i>
<b>Insetos que atacam os frutos</b>	
<b>Percevejo <i>Crinocerus sanctus</i></b>	<i>Crinocerus sanctus</i>
<b>Percevejo <i>Leptoglossus stigma</i></b>	<i>Leptoglossus stigma</i>
<b>Percevejo <i>Sphictyrtus chryseis</i></b>	<i>Sphictyrtus chryseis</i>
<b>Pulgão-da-inflorescência</b>	<i>Aphis gossypii</i>
<b>Traça das castanhas</b>	<i>Anacampsis sp.</i>
<b>Tripes-da-cinta-vermelha</b>	<i>Selenothrips rubrocinctus</i>
<b>Insetos que atacam o tronco</b>	
<b>Broca-do-tronco</b>	<i>Marshallius anacardii</i>
<b>Insetos que atacam a raiz</b>	
<b>Broca da raiz</b>	<i>Marshallius bondari</i>
<b>Insetos que atacam a castanha e/ou a amêndoa</b>	
<b>Besouro-castanho</b>	<i>Tribolium castaneum</i>
<b>Caruncho-das-tulhas</b>	<i>Araecerus fasciculatus</i>
<b>Traça indiana</b>	<i>Plodia interpunctella</i>
<b>Ácaros</b>	
<b>Ácaro-amarelo</b>	<i>Tenuipalpus anacardii</i>
<b>Ácaro-das-flores</b>	<i>Eryophyes rossettonis</i>

Fonte: MELO, BLEICHER, 1998.

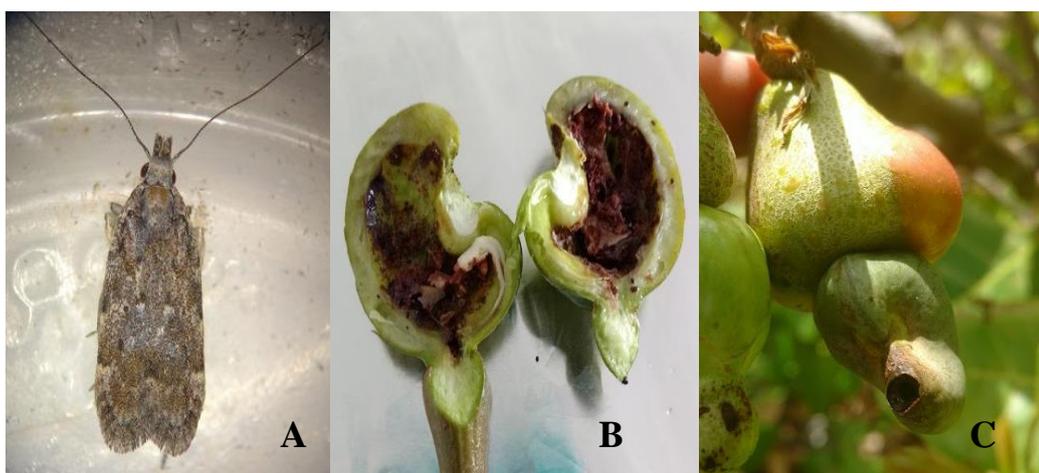
Dentre os insetos que atacam inflorescências e frutos, destacam-se a *Anacampsis phytomiella* Busck (Lepidoptera: Gelechiidae) e *Anthistarcha binocularis* Meyrick (Lepidoptera: Gelechiidae), consideradas pragas-chave da cajucultura.

*Anacampsis phytomiella*, possui nome comum traça-das-castanhas. Foi descrita pela primeira vez em 1982, sendo nativa do Brasil, e é considerada a principal praga que atinge essa cultura, visto que seu ataque destrói a amêndoa da castanha, impedindo sua comercialização (MESQUITA; BECKER; SOBRINHO, 1998).

Na sua fase adulta, a mariposa chega a medir aproximadamente 13 mm de envergadura e apresenta coloração escura, com pequenas áreas claras nas asas (Figura 3A). A lagarta apresenta 12 mm de comprimento e coloração rosa clara com a cabeça preta. Após a eclosão, a lagarta penetra na fase de maturi da castanha, sem deixar vestígios da penetração.

Dentro da castanha, esta ataca a amêndoa, destruindo-a completamente (Figura 3B). Geralmente, encontra-se apenas uma lagarta por fruto, e só é notada a presença desse inseto quando, antes da pupação, a lagarta abre um orifício na castanha para que o inseto adulto, possa sair (Figura 3C) (MELO, BLEICHER, 1998; MESQUITA, SOBRINHO, 2013; BERNARDO, 2017).

**Figura 3** - A) *A. phytomiella* na fase adulta. B) Danos causados por *A. phytomiella* à castanha. C) Orifício de saída do inseto.



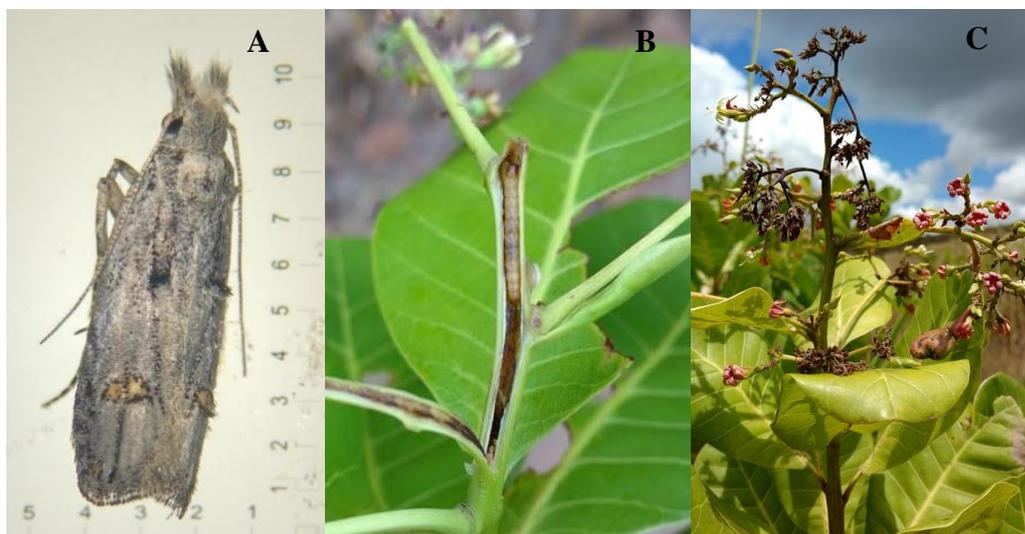
Fonte: Ariane Morgana Leal Soares.

Apenas quando se nota o orifício circular na castanha é que se dá início ao controle por meios químicos (uso de inseticidas). No entanto, como todo o ataque ocorre dentro do fruto, mesmo que se notasse a presença da praga quando o inseto ainda se encontrasse em sua fase larval, o uso de agrotóxicos seria ineficiente pela dificuldade de contato do agente com o inseto dentro da castanha (SOARES et al, 2019).

*Anthistarcha binocularis* de nome comum broca-das-pontas, atinge os ramos frutíferos, que secam, inviabilizando assim a formação de frutos.

O adulto é uma mariposa pequena, que atinge cerca de 10 mm de envergadura (Figura 4A), apresenta coloração cinza e asas esbranquiçadas, enquanto a larva tem coloração amarelada (Figura 4B). Os ovos são postos nos ponteiros das inflorescências, onde, após eclodirem, penetram o tecido e se movem em direção ao centro do galho, abrindo galerias. Isso acaba provocando a murcha do galho e seca das inflorescências (Figura 4C), impedindo assim a formação de novas folhas e flores, resultando em perda de produção. Antes de se tornar pupa, o inseto abre um orifício lateral para a saída da mariposa (TEIXEIRA et al, 1991; MELO, BLEICHER, 1998; MESQUITA, SOBRINHO, 2013; FRANÇA, 2018).

**Figura 4** - A) *A. binocularis* na fase adulta. B) *A. binocularis* na fase larval. C) Injúria causada pela *A. binocularis*.

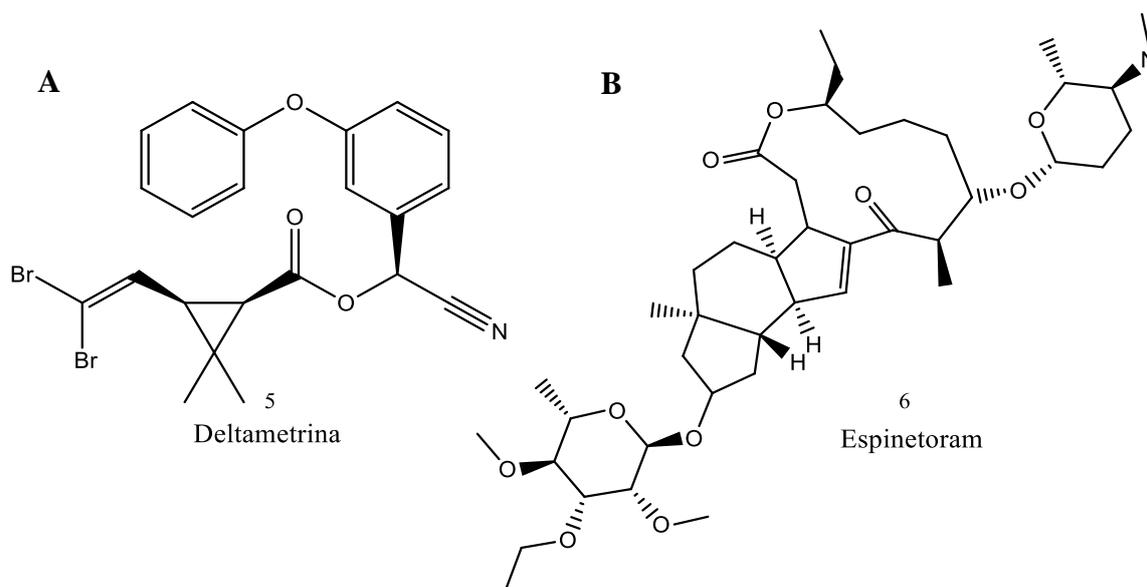


Fonte: Ariane Morgana Leal Soares.

Assim como para a *A. phytomiella*, quando se nota a presença da *A. binocularis* em campo, como mostrado na figura 2C, já se teve perda de produção. Em alguns casos, é possível perceber a presença através de excrementos da larva que caem nas folhas, mas como a larva se desenvolve dentro do galho, dificulta o contato com os agrotóxicos para o seu controle (SOARES et al, 2019).

Atualmente, o método de controle aplicado contra *A. binocularis* consiste ainda no uso de inseticidas, tendo dois princípios ativos cadastrados na plataforma Agrofitec, para uso na cultura do cajueiro. O primeiro de nome Decis 25 EC, possui como ingrediente ativo a Deltametrina (figura 5A), que pertence ao grupo químico dos piretróides, cujo modo de ação consiste em ligar-se à subunidade  $\alpha$  dos canais de sódio, resultando em uma despolarização das membranas e eventual bloqueio total da atividade neural do inseto. O segundo de nome Delegate, com o ingrediente ativo Espinetoram (Figura 5B), pertencente ao grupo das espinosinas, atua nos insetos ativando o receptor nicotínico da acetilcolina e alterando a função dos canais de cloro ligados ao sistema ácido gama-aminobutírico (GABA), causando hiperpolarização com excitação neuronal, seguidos de paralisia e morte (AGROFIT, 2020).

**Figura 5** - A) Composto ativo Deltametrina; B) Composto ativo Espinetoram.



Fonte: Autora, 2020. Informações disponíveis em [http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit\\_cons/principal\\_agrofit\\_cons](http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons). Acesso em setembro de 2020.

Apesar desses modos de ação discutidos, devido ao comportamento endofítico da *A. binocularis*, esse meio de controle não se mostra eficiente. Também existe a possibilidade do uso de inimigos naturais, mas, ainda assim, não diminui consideravelmente o ataque da praga, sendo utilizado em sua maioria associado a outros meios. Sabendo disso, novas propostas, dentro do MIP mostram-se necessárias para o controle eficiente desses insetos, sendo o uso de feromônios uma estratégia eficaz e sustentável, sendo uma forma de diminuição do uso de agroquímicos em campo (SOARES et al, 2019).

## 2.5 Feromônios de lepidópteros

Os lepidópteros compreendem o segundo maior grupo de insetos, que inclui cerca de 150.000 espécies no mundo. Destas, já foram identificados os componentes do feromônio de mais de 600 espécies (ALLISON; CARDÉ, 2016).

Dentre os feromônios identificados, temos grupos de compostos homogêneos. O grupo de feromônios do tipo I compreende aldeídos, álcoois e acetatos, que apresentam cadeia longa, entre 10 e 18 carbonos, apresentando uma ou duas ligações duplas. Isso se deve à

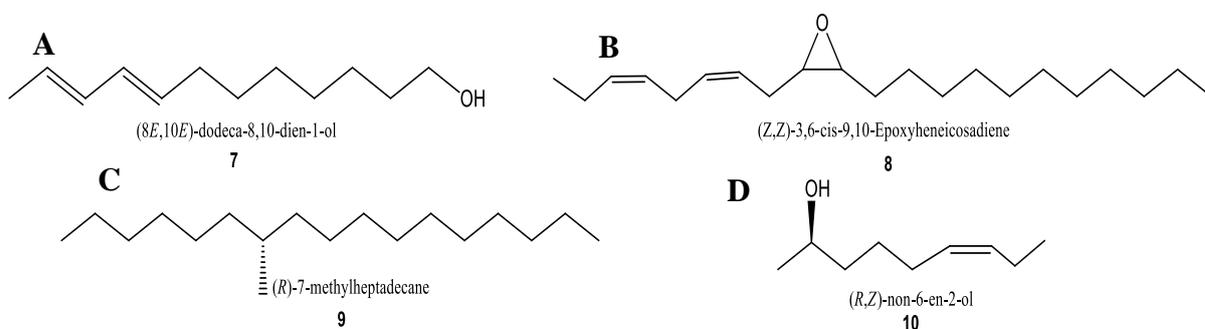
biossíntese destes compostos, os quais são sintetizados a partir de ácidos graxos de cadeia longa, como os ácidos palmítico (C18) e esteárico (C16) (STANLEY-SAMUELSON et al., 1988; ARN et al, 1992; ANDO; INOMATA; YAMAMOTO, 2004; SANTANA, 2010). Esse grupo representa a maioria dos feromônios identificados atualmente.

A segunda classe de compostos (tipo II) que já foram identificadas como feromônios de lepidópteros, apresentam hidrocarbonetos poli-insaturados e seus derivados epóxi com uma cadeia linear mais longa (C17 – C23 e, excepcionalmente, C25 e C27), e sem ramificações. Essas estruturas são produzidas de componentes como os ácidos linoleico e linolênico, e passam por encurtamentos de cadeias, assim como os do tipo I. Esses precursores hidrocarbonetos são produzidos fora da glândula do feromônio, obtidos através da alimentação, e posteriormente transportados para a glândula, onde ocorre a epoxidação e outras modificações (STANLEY-SAMUELSON et al., 1988; MATSUOKA et al., 2006).

Existem ainda outros grupos menores, que compreendem outras classes de estruturas identificadas como feromônios. Podem ser descritos como tipo III, composto por estruturas que apresentam uma ou mais ramificações; grupo 0, composto por álcoois secundários e cetonas com 7 a 9 átomos de carbono; além de algumas estruturas que não são relacionadas aos grupos citados. Esses exemplos foram propostos e discutidos em 2016, por Löfstedt e colaboradores.

Na Figura 6 estão alguns exemplos de feromônios identificados para insetos-praga.

**Figura 6** - A) Tipo I - Feromônio identificado para a *Cydia pomonella*. B) Tipo II - Feromônio identificado para a *Hyphantria cunea*. C) Tipo III - Feromônio identificado para a *Anomis texana*. D) Tipo 0 – Feromônio identificado para a *Eriocrania semipurpurella*.



Fonte: Autora, 2020. Disponíveis em: <<https://www.pherobase.com/>>. Acesso em Janeiro de 2020.

## 2.6 Síntese de feromônios

De modo geral, feromônios são compostos orgânicos de baixo peso molecular e que podem apresentar centro estereogênico e/ ou ligação dupla, na qual através do estudo do comportamento dos insetos, é possível identificar e obter esses compostos. No entanto, a quantidade obtida é muito pequena. Essa quantidade é da ordem de  $\mu\text{g}$  e não é possível dar andamento a todos os estudos necessários sobre sua atividade e características, nem sobre sua eficiência em campo (MORI, TASHIRO, 2004). Em geral, observa-se uma mistura de feromônios liberada pelos insetos, baseada em combinações de diferentes componentes em diferentes proporções. Mesmo um componente minoritário pode ser essencial para que essa mistura seja atrativa, e com a quantidade obtida por extração diretamente do inseto não é possível dar sequência aos estudos de identificação dos componentes (ANDO, YAMAKAWA, 2011).

A síntese de feromônios é uma etapa importante, pois permite a identificação inequívoca e completa da estrutura das moléculas, além de permitir a obtenção de quantidade considerável de material para a realização de testes de bioatividade necessários para o uso do feromônio no campo.

Na síntese de feromônios, inicialmente são analisadas estratégias, a fim de elaborar uma rota simples para obtenção desses compostos, preocupando-se com os custos de produção, e assim facilitar o acesso do agricultor ao produto. Essas estratégias, ou etapas sintéticas, são definidas a partir de uma análise retrossintética, que propõem possíveis intermediários que chegarão ao produto final por etapas de formação de ligação.

No presente trabalho, os intermediários são  $\omega$ -bromo- $\alpha$ -álcoois, que foram obtidos com o uso de reagentes como os diálcoois mais facilmente disponíveis no mercado. Em 2000, Chong propôs que partindo de  $\alpha,\omega$ -diois seria possível a obtenção do composto monobromado. Dessa forma foi possível iniciar de forma segura e tornando viável o uso desses compostos na síntese orgânica (Esquema 1).

**Esquema 1** - Esquema de rota proposta por Chong (2000) para obtenção de composto monobromado a partir do diol correspondente.



Fonte: Chong, 2000.

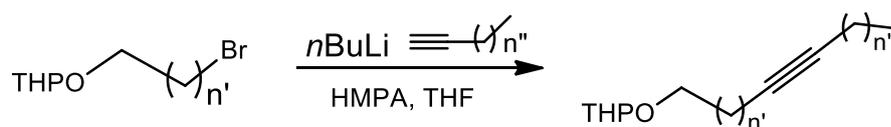
Pode-se observar que, partindo do diol e utilizando ácido bromídrico (HBr) e determinado solvente, sob refluxo, é possível a formação do composto monobromado, importante intermediário para obtenção de alguns feromônios de lepidópteros.

Na química, temos inúmeros exemplos de que uma simples mudança isomérica em uma cadeia orgânica pode alterar de forma significativa seus efeitos biológicos. Na química de feromônios isso também é observado. Como visto, muitos feromônios apresentam ligações duplas internas à cadeia, e para a identificação correta devemos obter ambos os isômeros pois uma mudança isomérica pode alterar a ação do feromônio, sendo necessária a síntese de ambos os isômeros para determinar a estereoquímica correta da molécula natural e assim garantir a atratividade do feromônio sintético (SANTANA, 2010). Alguns exemplos dessas reações serão melhores discutidas nos tópicos a seguir.

## 2.7 Formação de Ligação C-C

Um meio comum, na síntese de feromônios, utilizado para obtenção das ligações duplas internas consiste no acoplamento utilizando alcinos terminais, como representado no esquema 2. Essas reações permitem a formação estereoespecífica da ligação C-C, com posterior hidrogenação específica, resultando numa redução parcial da ligação tripla formada.

**Esquema 2** - Exemplo de etapa sintética de acoplamento com alcino terminal.

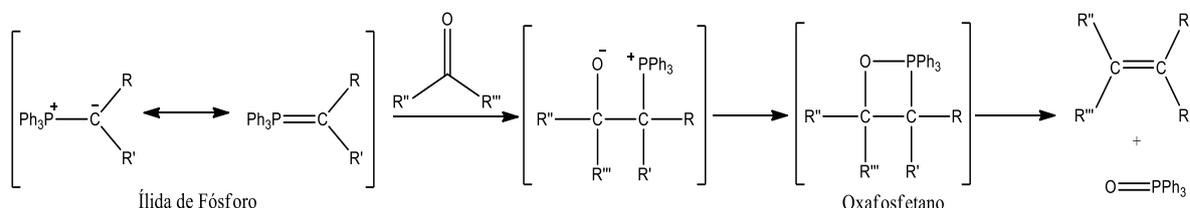


Fonte: Autora, 2020.

Existem, ainda, as reações de Wittig e suas modificações, que permitem a formação direta da ligação dupla na posição desejada. Essa reação ocorre entre um composto carbonílico, aldeído ou cetona, e um ílide de fósforo, passando por dois intermediários sendo um zwitteriônico, que em seguida cicliza formando o Oxafosfetano. Apesar de, a partir dessa reação, se ter a formação direta da ligação dupla na posição e com estereoquímica definida, tem-se a possibilidade de ocorrência da formação do outro isômero. Mas existem formas de controlar a reação a fim de obter a maior formação de determinada isômero. No entanto, o acoplamento com organolítio garante maior estereoespecificidade, tornando às vezes

desnecessário a etapa de purificação, e garantindo menor custo na produção (SANTANA, 2010; CLAYDEN *et al.*, 2012; OLIVEIRA *et al.*, 2018). No Esquema 3 abaixo, tem-se o mecanismo geral de uma reação de Wittig.

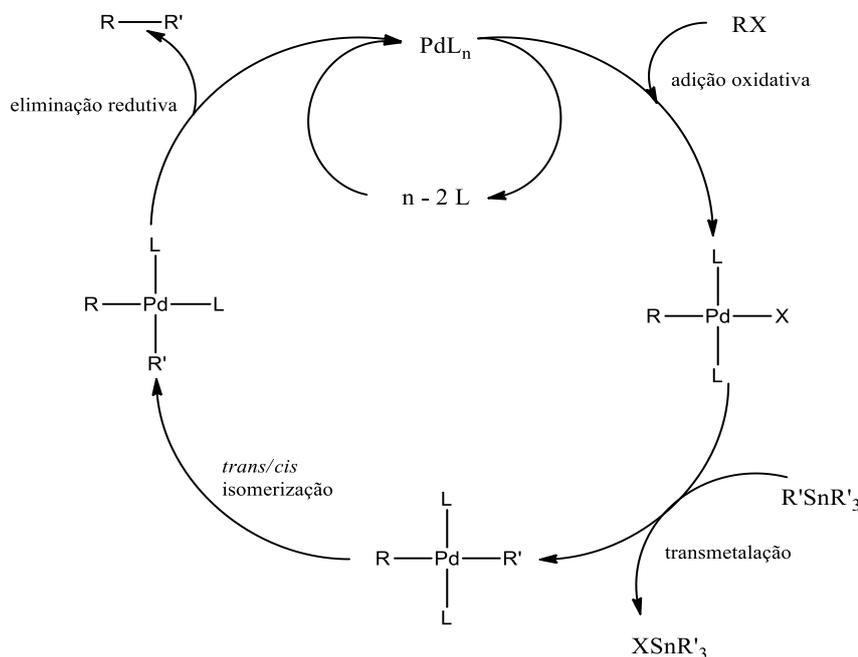
**Esquema 3** - Esquema geral da reação de Wittig.



Fonte: Santana, 2010.

Em casos de estruturas que apresentam duplas ligações conjugadas, para a qual se tem o acoplamento de alcinos terminais com haletos de arila ou vinila tem-se a possibilidade do uso de catalisadores de metais de transição. Um exemplo seriam as reações de Stille (Esquema 4) (KOSUGI, 1977; MILSTEIN E STILLE, 1978), que utilizam catalisadores de paládio e compostos orgânicos de estanho (IV). Nesse caso, o mecanismo envolve uma adição oxidativa do vinil para dar um intermediário de paládio, o qual passa por uma reação de transmetalção com o organostanano, dando um intermediário organopaládio. O complexo gerado passa por uma etapa de eliminação redutora, liberando o produto e regenerando o catalisador de paládio (0) ao final. As reações de Stille representam mais da metade das reações atuais de acoplamento cruzado, sendo bastante utilizadas na síntese total, e apresentando bastante estereosseletividade (CLAYDEN *et al.*, 2012).

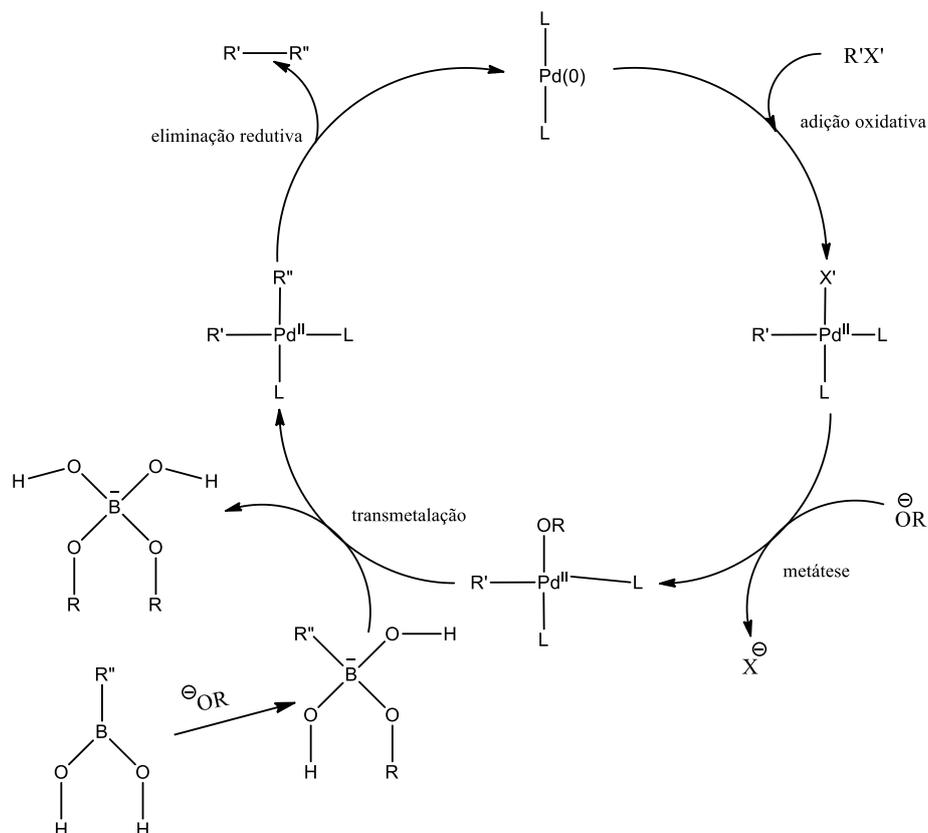
**Esquema 4** - Ciclo catalítico do acoplamento de Stille.



Fonte: Stille, 1986.

De forma semelhante, tem-se as reações de Suzuki (Esquema 5) (MIYAURA *et al.*, 1979; MIYAURA E SUZUKI, 1979), que acontecem na presença de catalisadores de paládio e compostos orgânicos de boro. Neste caso, a reação passa inicialmente por uma hidroboração do alcino com catecolborano, gerando um boronato de vinila. O mecanismo segue com a adição oxidativa do halogeneto vinílico ao complexo de paládio (0), gerando um intermediário de paládio (II). Em seguida, se tem uma transmetalização com o alcenil boronato, do qual o produto é expelido por eliminação redutiva, regenerando o catalisador de paládio (0). A diferença dessa reação para as reações de Stille consiste na necessidade de uma base adicional na etapa de transmetalização. Estas reações também apresentam alta estereoespecificidade para obtenção de composto *trans*, sendo bastante utilizadas na síntese de compostos insaturados (CLAYDEN *et al.*, 2012).

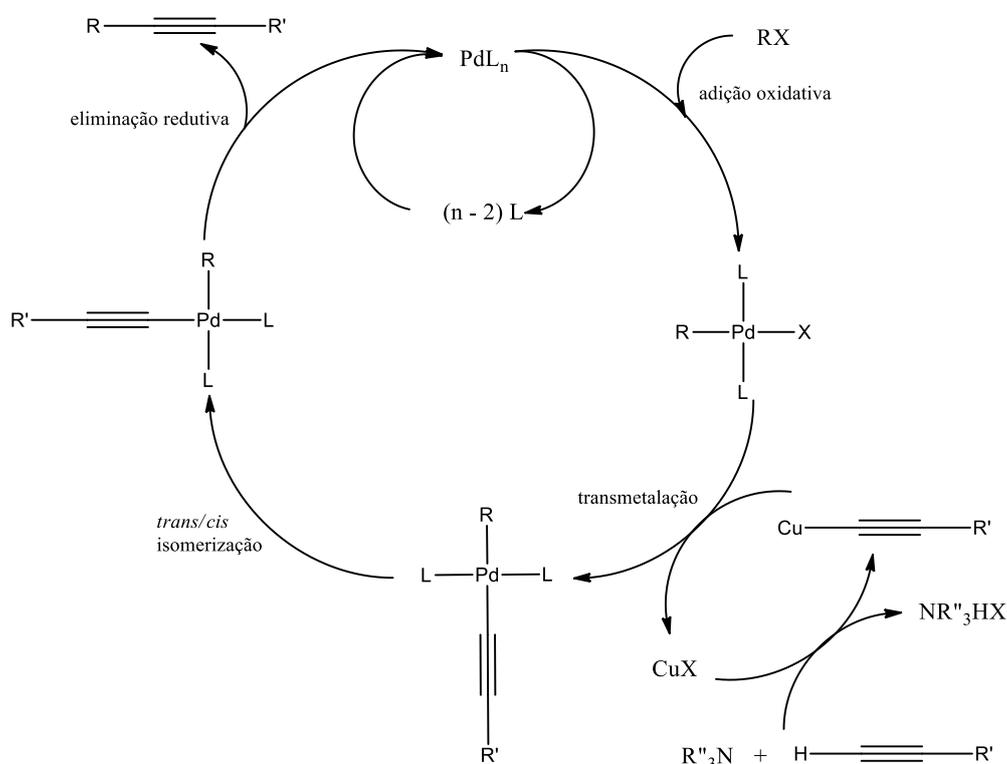
**Esquema 5** - Ciclo catalítico do acoplamento de Suzuki.



Fonte: Miyaura & Suzuki, 1995.

O exemplo mais comum dessas reações com catalisadores seria a reação de Sonogashira (Esquema 6) (SONOGASHIRA *et al.*, 1975), na qual o processo catalítico requer o uso de um complexo de paládio (0) e é realizado na presença de base com o uso de iodeto de cobre como co-catalisador. O mecanismo é semelhante aos de Stille e Suzuki, passando por uma adição oxidativa do halogeneto orgânico, gerando um intermediário de paládio (II) que sofre transmetalacão com o cobre alcinil (gerado a partir do alcino terminal, da base e do iodeto de cobre). A eliminação redutiva com o acoplamento dos dois ligantes orgânicos fornece o produto e regenera o catalisador de paládio (0) (CLAYDEN *et al.*, 2012).

**Esquema 6** - Esquema geral da reação de Sonogashira.

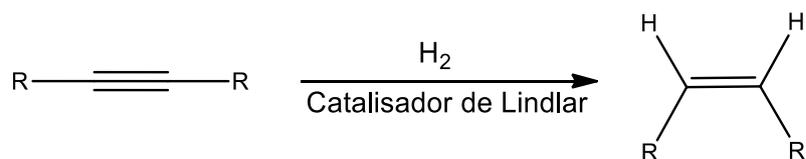


Fonte: Sonogashira, 1975.

## 2.8 Reações de Hidrogenação

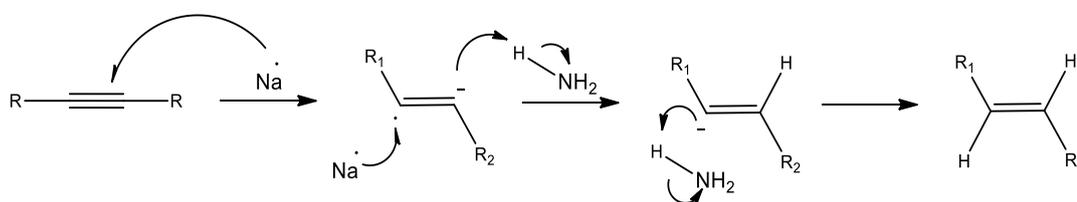
No presente trabalho, a etapa de formação de ligação C-C escolhida consiste no uso de alcinos terminais, como representando no esquema 7, devido a maior especificidade na formação dos isômeros. Para a formação da ligação dupla, é possível adicionar um equivalente de hidrogênio a partir de uma reação estereosseletiva, utilizando diferentes catalisadores.

A ligação dupla *Z* pode ser obtida por *adição sin* na presença de gás hidrogênio, utilizando boretto de níquel ou por catalisador de Lindlar. O catalisador de Lindlar é um catalisador de paládio ( $Pd / CaCO_3$ ) envenenado com chumbo, o qual diminui sua atividade e torna mais lenta a redução do produto alceno, impedindo a formação do alceno. O material permanece na superfície do catalisador, o qual bloqueia uma das faces do alcino, onde se tem a *adição* do hidrogênio no lado desprotegido da ligação tripla, resultando na formação estereosseletiva do produto *cis* (CLAYDEN *et al.*, 2012).

**Esquema 7** - Redução cis com catalisador de Lindlar.

Fonte: Autora, 2020.

Para se obter a ligação dupla *E*, o meio mais comum, ocorrendo por adição *anti*, ocorre a partir da transferência de elétrons de um átomo de sódio, tendo amônia como fornecedor de prótons. Esse método está descrito no esquema 8 abaixo.

**Esquema 8** - Redução trans com sódio e amônia.

Fonte: Autora, 2020.

Dessa forma, considerando que as reações aqui descritas são bem discutidas na literatura e já utilizadas na síntese de feromônios, é possível definir a melhor rota para obtenção dos possíveis componentes feromonais associados à *A. phytomiella* e à *A. binocularis*, sendo assim uma possível alternativa para controlar a incidência das mesmas na cajucultura.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo Geral

Sintetizar os feromônios associados à traça-das-castanhas, *Anacampsis phytomiella*, e à broca das pontas, *Anthistarcha binocularis*, para estudos da bioatividade e uso no controle de pragas.

#### 3.2 Objetivos Específicos

Para a *A. phytomiella*:

- Obter o Acetato de 9-decenila, o Acetato de (*E*) 7-decenila, o Acetato de (*Z*) 7-decenila, o Acetato de (*E*) 7,9-decadienila e o Acetato de (*Z*) 7,9-decadienila.

Para a *A. binocularis*:

- Obter o (*Z*) 6-dodecen-1-ol, o Acetato de (*Z*) 6-dodecenila, o (*E*) 6-dodecen-1-ol e o Acetato de (*E*) 6-dodecenila.

## 4 METODOLOGIA

Para a realização das rotas sintéticas aqui propostas, todo o material necessário (sendo estes reagentes, vidrarias e afins), além do equipamento utilizado para identificação e parte da caracterização das substâncias sintetizadas, encontram-se disponíveis no Laboratório de Pesquisa em Recursos Naturais (LPqRN), no qual toda a pesquisa está sendo desenvolvida.

O andamento das reações foi acompanhado por Cromatografia em Camada Delgada (CCD), utilizando placas cromatográficas (Merck do tipo AL TLC 20x20 cm Sílica-gel 60 F254), uma mistura de hexano e acetato de etila como eluente, sendo reveladas com solução ácida de vanilina.

O equipamento utilizado para análise de Cromatografia Gasosa acoplado com Espectrômetro de Massas (CG-EM), consistiu em um cromatógrafo Shimadzu, modelo GC-17A, com hélio (He) como gás de arraste a um fluxo de  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , e um espectrômetro Shimadzu, modelo GCMS-QP5050A acoplado ao cromatógrafo. O modelo da coluna é NST01, com 30 m de comprimento,  $0,25 \mu\text{m}$  de espessura e  $0,25 \text{ mm}$  de diâmetro. A rampa de aquecimento usada inicia com 5 min a  $50^\circ\text{C}$ , e aumenta  $12^\circ\text{C}$  por minuto até atingir  $280^\circ\text{C}$ . Os espectros de massas foram obtidos por impacto eletrônico (IE) a 70 eV. As amostras foram diluídas em hexano (grau HPLC), na proporção de 1 mL para o solvente e  $0,5 \mu\text{L}$  do material a ser analisado.

Para análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , o equipamento utilizado foi um espectrômetro Bruker Avance 600 MHz, disponível no Núcleo de Análises e Pesquisa em Ressonância Magnética Nuclear (NAPRMN), localizado na Universidade Federal de Alagoas. As amostras foram diluídas em clorofórmio deuterado.

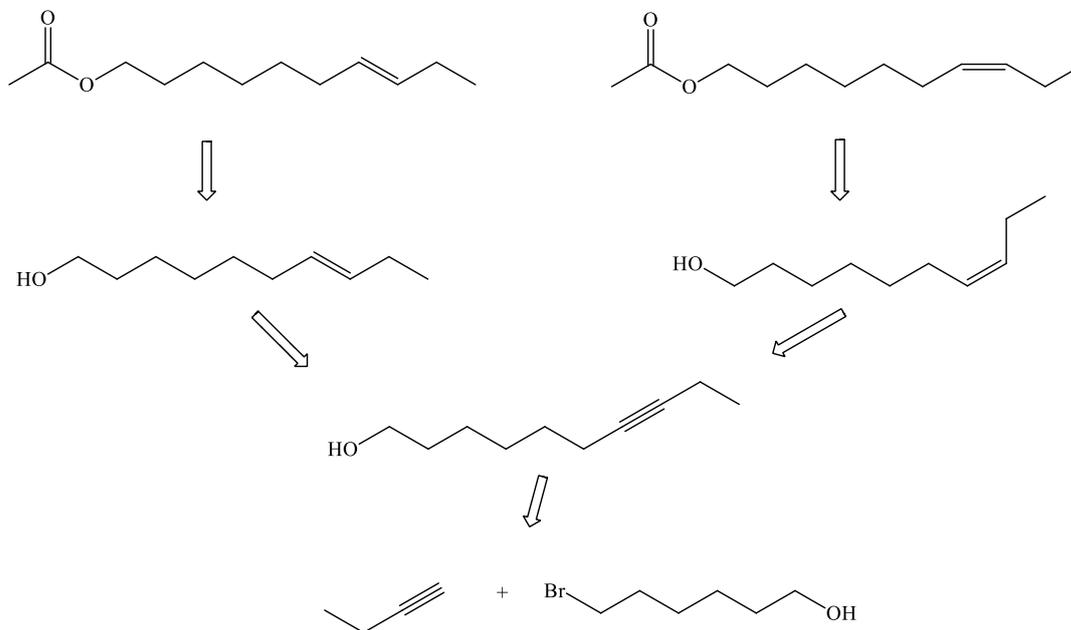
Para análise de Infravermelho, o equipamento utilizado foi um FTIR spectrophotometer IR-Prestige-21, Shimadzu e os espectros obtidos por Reflectância Total Atenuada (ATR), em % de transmitância, e 32 ciclos de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ .

### 4.1 Sínteses dos componentes feromonais da *Anacamptis phytomiella*

Para a obtenção dos cinco feromônios referentes à *Anacamptis phytomiella*, temos três rotas distintas e quatro dessas estruturas possuem o mesmo intermediário. A escolha da primeira rota, onde se é possível obter dois componentes que apresentam uma insaturação

interna à cadeia, foi definida seguindo a análise retrossintética representada abaixo (esquema 9):

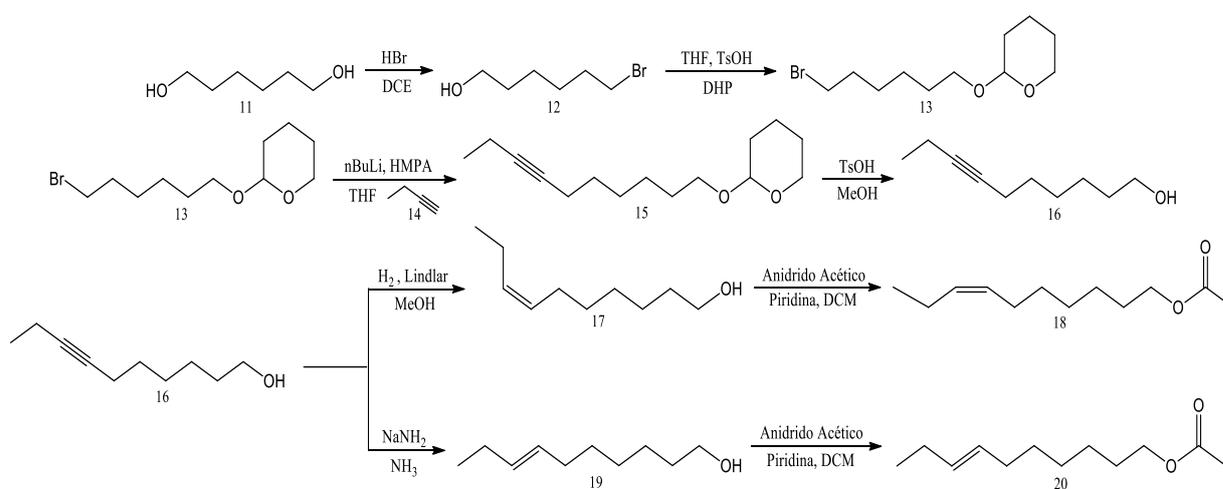
**Esquema 9** - Análise retrossintética do Acetato de (E)-7-decenila e do Acetato de (Z)-7-decenila.



Fonte: Autora, 2020.

Considerando os síntons observados, a rota proposta para obtenção dos dois compostos está descrita no esquema 10 abaixo:

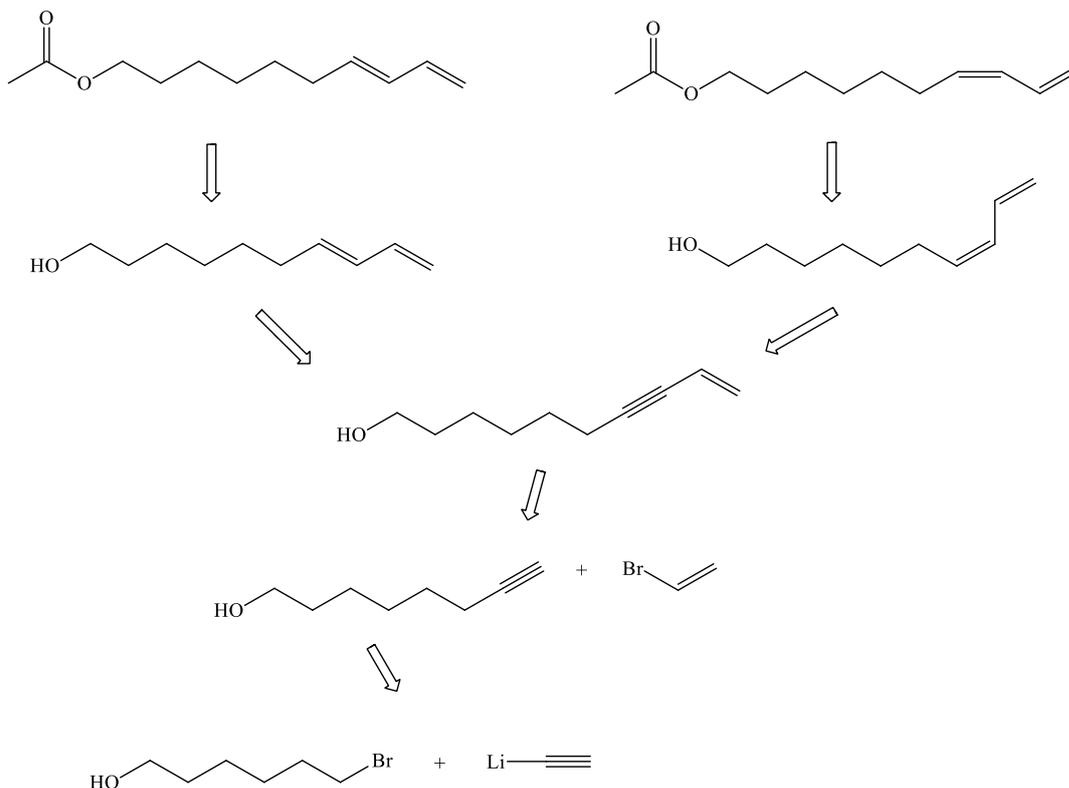
**Esquema 10** - Rota proposta para obtenção dos feromônios da *Anacampsis phytomiella* com uma insaturação.



Fonte: Autora, 2020.

A análise retrossintética para definição da rota para a obtenção de dois componentes feromoniais, os quais apresentam ligações duplas conjugadas, está descrita no esquema 11 abaixo:

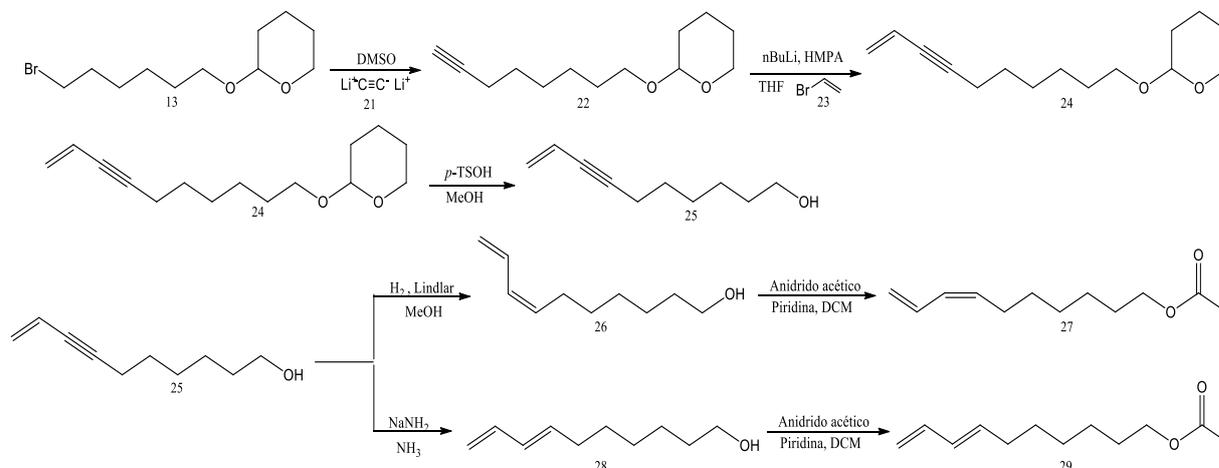
**Esquema 11** - Análise retrossintética do Acetato de (*E*)-7,9-decadienila e do Acetato de (*Z*)-7,9-decadienila.



Fonte: Autora, 2020.

A partir de um intermediário obtido na rota sintética anterior (composto 13), é possível dar andamento na obtenção dessas estruturas. No esquema 12 está a proposta de rota para a síntese desses feromônios.

**Esquema 12** - Rota proposta para obtenção dos feromônios da *Anacamptis phytomiella* com duplas conjugadas.



Fonte: Autora, 2020.

O último componente feromonal para a *A. phytomiella* é obtido através de uma etapa de acetilação, como já visto nos esquemas de rotas propostas. Para esse componente, partiu-se de um álcool que apresenta uma ligação dupla terminal. A rota para a síntese dessa estrutura está representada no tópico a seguir.

#### 4.1.1 Preparação do Acetato de 9-decenila (31)



Em um balão de fundo redondo, previamente seco em estufa, foi adicionado o anidrido acético recém destilado (1,17 mL; 12,5 mmol; 2 eq) e a piridina seca (1,5 mL; 18,8 mmol; 3 eq) em 10 mL de DCM. Adicionou-se em seguida uma solução de 9-decen-1-ol (0,98 g; 6,27 mmol; 1 eq) em 2 mL de DCM. A reação foi realizada sob refluxo e sob agitação magnética por 22h. O andamento da reação foi monitorado por CCD, eluída em Hex/AcOEt 10%, e revelada em solução ácida de vanilina.

A mistura reacional após resfriada foi lavada sucessivamente com água destilada (1x 30 mL), HCl 5% (2x 30 mL), NaHCO<sub>3</sub> 2,5% (3x 30 mL) e solução saturada de NaCl (1x 30 mL), e extraída com AcOEt. A fração orgânica obtida foi seca em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrada em papel filtro e concentrada em evaporador rotatório.

Foi obtido 1,23g de produto, sem necessidade de purificação, e o rendimento para essa reação foi de 99%.

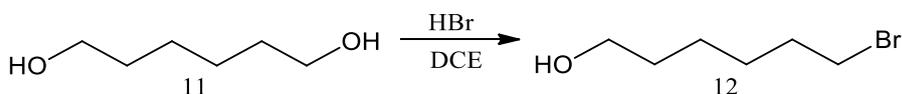
**EM (70 eV; m/z; abundância relativa %):** 199 (1, M+1); 138 (3); 67 (75); 55 (81); 43 (100).

**RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 1,23-1,24 (m, 10H); 1,58-1,59 (m, 2H); 2 (s, 5H); 4,01-4,03 (m, 2H); 4,89-4,97 (dd, 2H;  $J = 10,31$  e  $17,03$  Hz); 5,74-5,81 (m, 1H).

**RMN de  $^{13}\text{C}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 21,2; 26,1; 28,8; 29,1; 29,2; 29,4; 29,5; 34; 64,8; 114,4; 139,3; 171,4.

**FTIR-ATR ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 1740  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ; 1230  $\nu(\text{C}-\text{O})$ ; 1035  $\nu(\text{C}-\text{O})$ ; 3075  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{H})$ ; 2985-2835  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H})$ ; 1480-1360  $\delta(\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H})$ .

#### 4.1.2 Preparação do 1-bromo-hexan-6-ol (12)



Em um balão de fundo redondo de 500 mL, adicionou-se 254,2 mL de 1,2-dicloroetano e 19,2 mL de ácido bromídrico (16,9 mmol; 2 eq). Em seguida, adicionou-se 1,6-hexanodiol (10 g; 84,74 mmol; 1 eq). A solução foi mantida sob agitação magnética e em refluxo por 5h. A formação do produto foi monitorado por CCD, em Hex/AcOEt 20%, e revelada em solução ácida de vanilina.

Após resfriar a temperatura ambiente ( $27 \pm 2^\circ\text{C}$ ), a mistura reacional foi lavada com  $\text{NaHCO}_3$  (1x 100 mL). O material reacional, após resfriado a temperatura ambiente, foi lavado sucessivamente com água destilada (1x 100 mL),  $\text{NaHCO}_3$  (2x 100 mL) e solução saturada de  $\text{NaCl}$  (1x 100 mL). Em seguida, a fração orgânica em 1,2-DCE foi seca em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrada em papel filtro e concentrada em rotaevaporador. A fração aquosa foi ainda lavada com AcOEt, a fim de se extrair material orgânico que estivesse presente. A fração orgânica em AcOEt foi seca em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrada em papel filtro e concentrada em evaporador rotatório.

Foi obtido 13,6g de produto, sem necessidade de purificação, e o rendimento para essa reação foi de 89%.

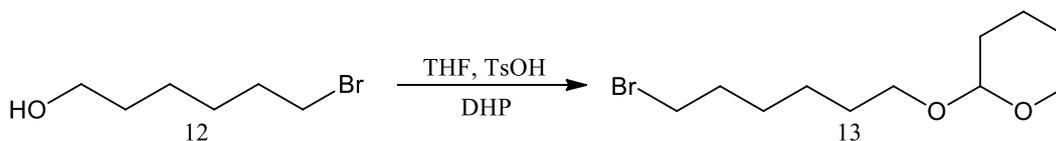
**EM (70 eV; m/z; abundância relativa %):** 181 (0,03; M<sup>+</sup>); 179 (0,02); 164 (1); 162 (1); 136 (12); 134 (12); 83 (61); 55 (100); 41 (51).

**RMN de <sup>1</sup>H (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):** 1,38 (q, 2H; *J* = 7,06 Hz); 1,46 (q, 2H; *J* = 7,06 Hz); 1,57 (q, 2H; ; *J* = 7,06 Hz); 1,86 (q, 2H; *J* = 7,06 Hz); 3,41 (t, 2H; *J* = 7,06 Hz); 3,64 (t, 2H; *J* = 7,06 Hz).

**RMN de <sup>13</sup>C (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):** 25,2; 28,2; 32,8; 33; 34,1; 63,0.

**FTIR-ATR (cm<sup>-1</sup>):** 3350 ν(O-H); 1250 δ(O-H); 1050 ν(C-O); 2980-2840 ν(C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-H); 1480-1410 δ(C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-H); 645 ν(C-Br).

#### 4.1.3 Preparação do 2-(6-bromoexiloxi)-tetraidropirano (13)



Em um balão de fundo redondo de 250 mL, adicionou-se 10 g de 6-bromo-1-hexanol (55,3 mmol; 1 eq), 3,4-diidropirano (8,3 mL; 91,2 mmol; 1,65 eq) e alguns cristais de ácido *p*-toluenossulfônico em 50 mL de tetraidrofurano recém destilado e seco com sódio metálico. A solução foi mantida sob agitação magnética em temperatura ambiente ( $27 \pm 2^\circ\text{C}$ ). O andamento da reação foi monitorado por CCD, eluída em Hex/AcOEt 10%, e revelada em solução ácida de vanilina.

O material foi lavado com água destilada (1x 30 mL) e extraído com AcOEt (3x 30 mL), que em seguida, foi lavado com NaHCO<sub>3</sub> 2,5% (2x 30 mL) e solução saturada de NaCl (1x 30 mL). A fração orgânica obtida foi seca em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrada em papel filtro e concentrada em evaporador rotatório.

Foi obtido 18,8g de produto, sem necessidade de purificação, e o rendimento para essa reação foi de 95%.

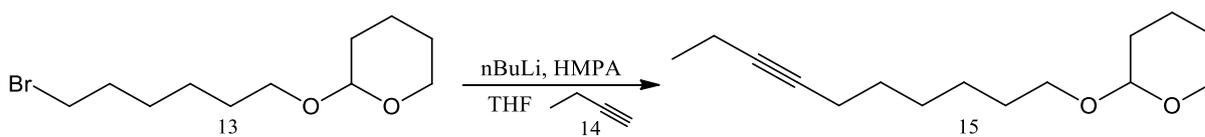
**EM (70 eV; m/z; abundância relativa %):** 265 (2; M+); 263 (1); 165 (1); 163 (2); 101 (4); 85 (100); 67 (10); 55 (34); 41 (25).

**RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 1,25 (t, 1H;  $J = 7,15$  Hz); 1,36-1,41 (m, 3H); 1,43-1,48 (m, 4H); 1,50-1,54 (m, 3H); 1,55-1,63 (m, 6H); 1,68-1,73 (m, 2H); 1,79-1,89 (m, 4H); 2,03 (s, 1H); 3,36-3,42 (m, 4H); 3,47-3,51 (m, 1H); 3,64 (t, 1H;  $J = 6,55$  Hz); 3,71-3,75 (m, 1H); 3,83-3,87 (m, 1H); 4,55-4,57 (dd, 1H;  $J = 2,85; 3,08$  Hz).

**RMN de  $^{13}\text{C}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 20; 25,2; 25,7; 28,3; 29,8; 31; 32,8; 34,1; 62,7; 67,7; 99,2.

**FTIR-ATR ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 1125  $\nu(\text{C-O})$ ; 2990-2820  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ; 1485-1335  $\delta(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ; 645  $\nu(\text{C-Br})$ .

#### 4.1.4 Preparação do 2-(7-deciniloxi)-tetraidropirano (15)



Em um balão de fundo redondo, previamente seco em estufa, e refrigerado a  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ , adicionou-se o 1-butino (2 g; 15,1 mmol; 2 eq), o qual foi solubilizado em THF recém destilado e seco com sódio metálico (15 mL). Sob atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ , adicionou-se n-BuLi (7,5 mL; 18,9 mmol; 2,5 eq; 2,5 M), gota a gota. A reação permaneceu sob agitação magnética por 1h. Em seguida, adicionou-se lentamente o HMPA (3,93 mL; 22,65 mmol; 3 eq), o qual foi mantido sob agitação por cerca de 15 min. Adicionou-se, então, uma solução de 2-(6-bromoexiloxi)-tetraidropirano (2 g; 7,55 mmol; 1 eq) em THF seco à mistura, gota a gota. A reação foi lentamente aquecida até a temperatura ambiente ( $27 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ ), e mantida sob agitação por cerca de 20h.

A mistura foi então resfriada até  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , e adicionou-se 30 mL de água destilada. Em seguida, extraiu-se com AcOEt (3x 30 mL), e a fração orgânica reunida foi lavada sucessivamente com água destilada (5x 30 mL) e solução saturada de NaCl (1x 30 mL). A fração orgânica obtida foi seca em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrada em papel filtro e concentrada em evaporador rotatório.

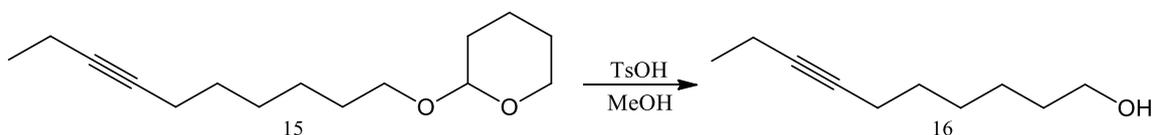
O produto foi purificado em coluna cromatográfica, utilizando sílica como fase estacionária, sendo esta acompanhada por CCD. A eluição foi feita em gradiente de polaridade com misturas de Hex/AcOEt, com proporção de AcOEt variando de 0 a 10%.

Após a purificação, foi obtido 1,21g de produto, e o rendimento para essa reação foi de 67%.

**EM (70 eV; m/z; abundância relativa %):** 237 (1; M-1); 209 (2); 101 (14); 85 (100); 67 (24); 55 (15); 41(17).

**FTIR-ATR (cm<sup>-1</sup>):** 1128 v(C-O); 2990-2825 v(C<sub>sp3</sub>-H); 1485-1310 δ(C<sub>sp3</sub>-H).

#### 4.1.5 Preparação do 7-decin-1-ol (16)



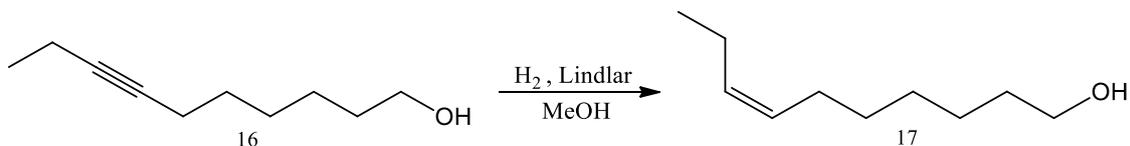
Em um balão de fundo redondo de 50 mL, solubilizou-se 1g de 2-(7-deciniloxi)-tetraidropirano (4,2 mmol; 1 eq), em 15 mL de metanol, no qual adicionou-se em seguida o TsOH (0,798 g; 4,2 mmol; 1 eq). A reação foi mantida em temperatura ambiente e sob agitação magnética por 4h. O andamento da reação foi monitorado por CCD, eluída em Hex/AcOEt 10%, e revelada em solução ácida de vanilina.

À mistura foi adicionado NaHCO<sub>3</sub> (1x 30 mL) e extraída com AcOEt (3x 30 mL). A fração orgânica reunida foi então lavada com NaHCO<sub>3</sub> 2,5% (2x 30 mL) e solução saturada de NaCl (2x 30 mL), seca em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrada em papel filtro e concentrada em evaporador rotatório.

Foi obtido 0,614g de produto, sem necessidade de purificação, e o rendimento para essa reação foi de 95%.

**EM (70 eV; m/z; abundância relativa %):** 154 (0,01; M+); 107 (8); 79 (68); 67 (100); 55 (30); 41 (45).

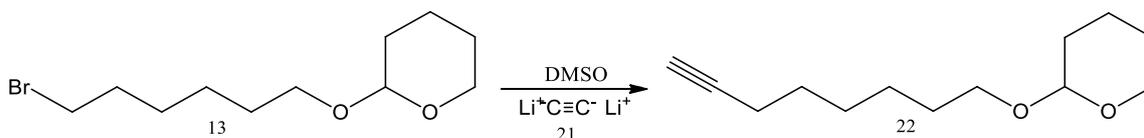
#### 4.1.6 Preparação do (Z)-7-decen-1-ol (17)



Em um balão de fundo redondo com 3 bocas, previamente seco em estufa, adicionou-se 30mg do catalisador de Lindlar em 7 mL de metanol. Em seguida, adicionou-se uma solução de 7-decino (0,307 g; 1,99 mmol; 1 eq) em metanol (1 mL). A reação prosseguiu sob atmosfera de H<sub>2</sub>. A reação seguiu sob agitação magnética e temperatura ambiente (27 ± 2 °C). Para o monitoramento da reação utilizou-se CCD, eluída em Hex/AcOEt 20%, e revelada em solução ácida de vanilina.

**EM (70 eV; m/z; abundância relativa %):** 156 (0,05; M<sup>+</sup>); 138 (2); 109 (12); 79 (7); 67 (100); 55 (51); 41 (51).

#### 4.1.7 Preparação do 2-(7-octiniloxi)-tetraidropirano (22)



Em um balão de fundo redondo de 50 mL, seco em estufa, e sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, adicionou-se acetileto de lítio (complexado com etilenodiamina) (0,695 g; 7,55 mmol; 2 eq). Em seguida, adicionou-se, com o auxílio de uma seringa, 6mL de Dimetilsulfóxido (DMSO). Em um balão a parte, fez-se uma solução de 2-(6-bromoexiloxi)-tetraidropirano com 2 mL de DMSO. Essa solução foi adicionada lentamente ao balão contendo o acetileto. A reação seguiu sob agitação magnética por 2h30. O andamento da reação foi monitorado por CCD, eluída em Hex/AcOEt 10%, e revelada em solução ácida de vanilina.

O meio reacional foi diluído em NH<sub>4</sub>Cl (10 mL), em banho de gelo, filtrado em celite, e posteriormente foi extraído com AcOEt (3x 20 mL). A fração orgânica reunida foi lavada com água destilada (5x 20 mL) e solução saturada de NaCl (1x 20 mL) e, posteriormente, seca em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrada em papel filtro e concentrada em evaporador rotatório.

Foi obtido 0,5459g de produto, sem necessidade de purificação, e o rendimento para essa reação foi de 69%.

**EM (70 eV; m/z; abundância relativa %):** 210 (1; M<sup>+</sup>); 209 (2; M-1); 109 (5); 101 (40); 85 (100); 67 (52); 55 (23); 41 (33).

**RMN de <sup>1</sup>H (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):** 1,35-1,43 (m, 4H); 1,49-1,60 (m, 8H); 1,67-1,72 (m, 1H); 1,80-1,82 (m, 1H); 1,92 (t, 1H; *J* = 2,64 Hz); 2,17 (td, 2H; *J* = 2,60, 2,63 e 2,65 Hz); 2,61 (s, 1H); 3,35-3,39 (m, 1H); 3,47-3,50 (m, 1H); 3,70-3,74 (m, 1H); 3,83-3,87 (m, 1H); 4,56 (dd, 1H; *J* = 2,99 e 3,11 Hz).

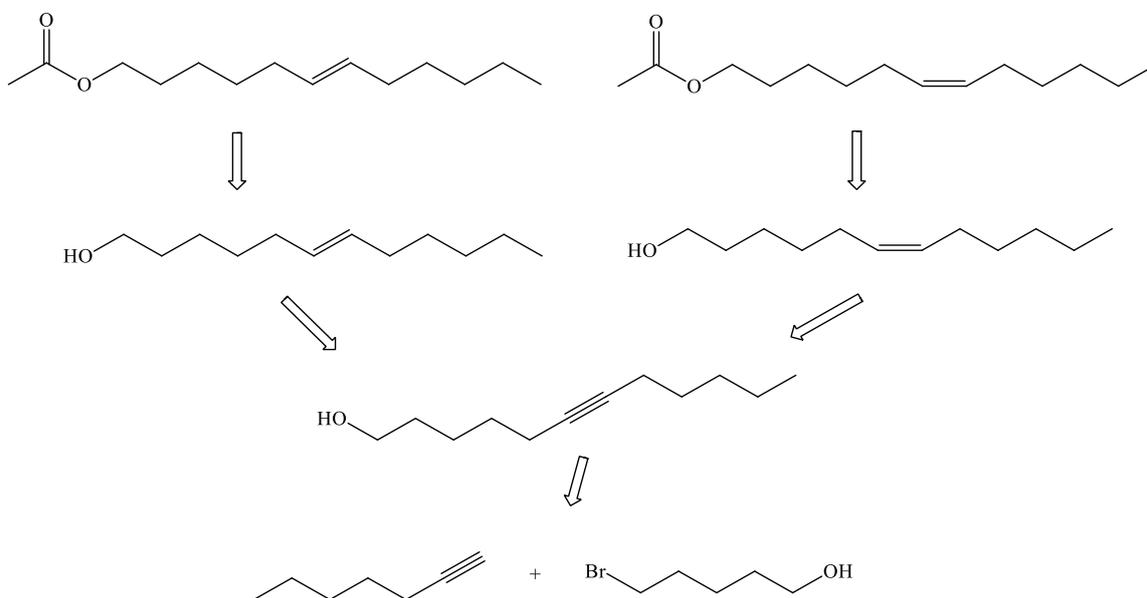
**RMN de <sup>13</sup>C (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):** 18,6; 20; 25,8; 26; 28,7; 28,8; 29,9; 31; 62,6; 67,8; 68,4; 84,9; 99,1.

**FTIR-ATR (cm<sup>-1</sup>):** 1128 ν(C-O); 3300 ν(C<sub>sp</sub>-H); 2985-2825 ν(C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-H); 1485-1320 δ(C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-H).

#### 4.2 Síntese dos componentes feromonais da *Anthistarcha binocularis*

Seguindo a análise retrossintética representada no esquema 13, definiu-se a rota proposta para a obtenção dos quatro feromônios referentes à *Anthistarcha binocularis*.

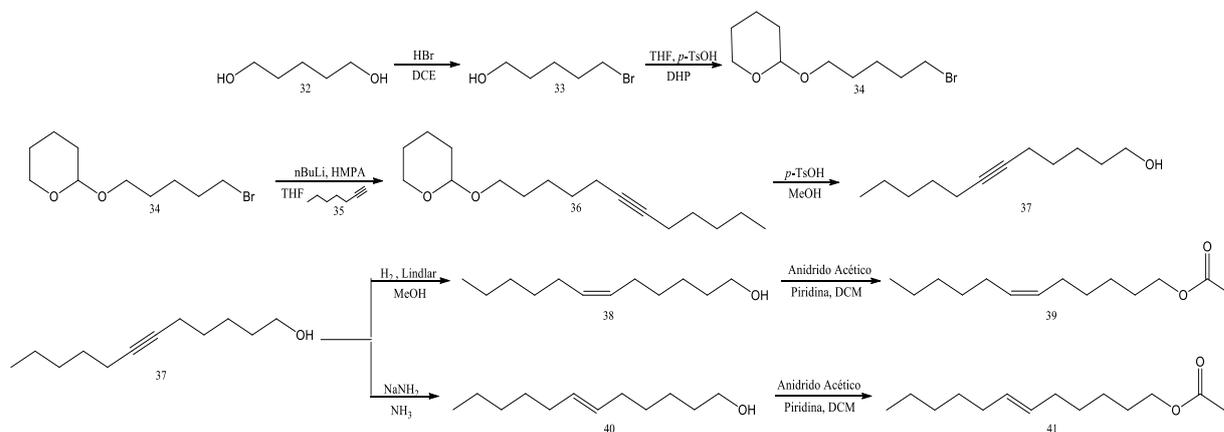
**Esquema 13** - Análise retrossintética dos compontes feromonais da *A. binocularis*.



Fonte: Autora, 2020.

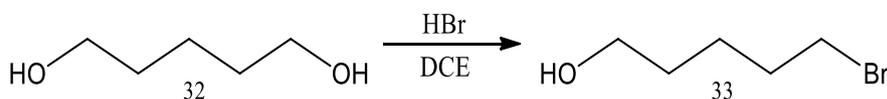
Dessa forma, no esquema 14 abaixo, tem-se a rota sintética proposta para obtenção dos quatro possíveis componentes feromonais. Observa-se que todas as estruturas são obtidas a partir de um mesmo intermediário.

**Esquema 14** - Rota proposta para obtenção dos feromônios da *Anthistarcha binocularis*.



Fonte: Autora, 2020.

#### 4.2.1 Preparação do 5-bromo-1-pentanol (33)



Em um balão de fundo redondo de 500 mL, adicionou-se 288 mL de 1,2-DCE e 21,75 mL de HBr (192,3 mmol; 2 eq). Em seguida, solubilizou-se 1,5-pentanodiol (10 g; 96,15 mmol; 1 eq). A solução foi mantida sob agitação magnética e em refluxo por 4h. A formação do produto foi monitorado por CCD, eluída em Hex/AcOEt 20%, e revelada em solução ácida de vanilina.

Após resfriar a temperatura ambiente ( $27 \pm 2^\circ\text{C}$ ), à mistura foi adicionado NaHCO<sub>3</sub> (1x 100 mL) para neutralizar o ácido, extraída com AcOEt (3x 50 mL). A fração orgânica reunida foi lavada sucessivamente com NaHCO<sub>3</sub> 2,5% (2x 100mL), água destilada (2x 100 mL) e solução saturada de NaCl (1x 100 mL). A fração orgânica em AcOEt foi seca em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrada em papel filtro e concentrada em evaporador rotatório.

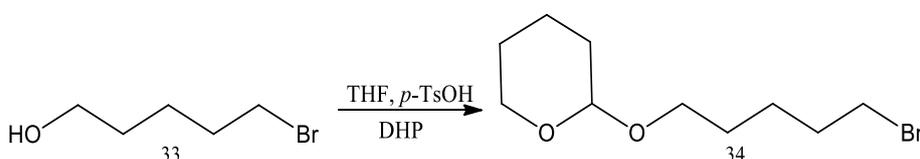
Foi obtido 13,61g de produto, sem necessidade de purificação, e o rendimento para essa reação foi de 82%.

**EM (70 eV; m/z; abundância relativa %):** 167 (0,04; M+); 165 (0,04); 137 (5); 135 (5); 69 (100) 55 (27); 41 (40).

**RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 1,49-1,52 (m, 2H); 1,56-1,61 (m, 2H); 1,86-1,89 (m, 2H); 3,39-3,42 (m, 2H); 3,64-3,66 (m, 2H).

**RMN de  $^{13}\text{C}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 24,7; 31,9; 32,7; 34; 62,9.

#### 4.2.2 Preparação do 2-(5-Bromopentiloxi)-tetraidropirano (34)



Em um balão de fundo redondo de 250 mL, adicionou-se 13,5 g de 5-bromo-1-pentanol (81 mmol; 1 eq) em THF recém destilado e seco com sódio metálico (50 mL). Em seguida, adicionou-se o 3,4-diidropirano (10,3 mL; 113 mmol; 1,4 eq) e alguns cristais de ácido *p*-toluenossulfônico. A solução foi mantida sob agitação magnética por 2h30, em temperatura ambiente ( $27 \pm 2^\circ\text{C}$ ). O andamento da reação foi monitorado por CCD, eluída em Hex/AcOEt 10%, e revelada em solução ácida de vanilina.

O material reacional foi lavado sucessivamente com água destilada (1x 30 mL) e extraído com AcOEt (3x 30 mL), e em seguida lavado com  $\text{NaHCO}_3$  2,5% (2x 30 mL) e solução saturada de NaCl (1x 30 mL). A fração orgânica obtida foi seca em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrada em papel filtro e concentrada em evaporador rotatório. O material foi ainda purificado por partição líquido/líquido, usando hexano e uma mistura de MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  (proporção de 8:2) como solventes, e extraído com AcOEt.

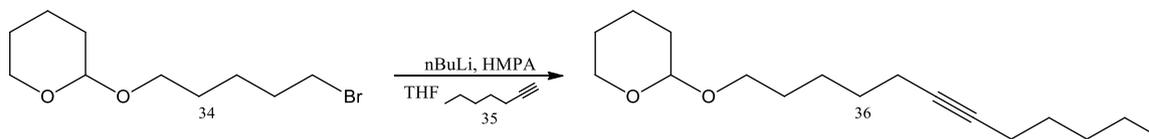
Após a purificação, foi obtido 17,41g de produto, e o rendimento para essa reação foi de 86%.

**EM (70 eV; m/z; abundância relativa %):** 251 (4; M+); 249 (4); 151 (12); 149 (13); 101 (4); 85 (100); 69 (68); 55 (19); 41 (40).

**RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 1,49-1,63 (m, 10H); 1,85-1,90 (m, 3H); 3,36-3,41 (m, 2H); 3,71-3,75 (m, 1H); 3,82-3,85 (m, 1H); 4,55 (s, 1H).

**RMN de  $^{13}\text{C}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 19,9; 25,2; 25,7; 29,1; 31; 32,9; 34; 62,6; 67,5; 99,1.

#### 4.2.3 Preparação do 2-(dodec-6-in-1-iloxi)-tetraidropirano (36)



Em um balão de fundo redondo de 100 mL, previamente seco em estufa, adicionou-se 28 mL de THF recém destilado e seco com sódio metálico e 3,06 g de 1-heptino (31,8 mmol; 2 eq). A solução foi colocada em banho ( $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) por 15 min. Sob atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ , adicionou-se n-BuLi (14 mL; 35,8 mmol; 2,25 eq; 2,5 M), gota a gota. A reação foi mantida sob agitação magnética por 30 min. A solução ficou em banho de gelo por mais 1h. Em seguida, adicionou-se lentamente o HMPA (5,54 mL; 31,8 mmol; 2 eq) e manteve-se sob agitação por cerca de 10 min. Adicionou-se, então, uma solução de 2-(5-Bromopentiloxi)-tetraidropirano (4 g; 15,9 mmol; 1 eq) em 1 mL de THF seco à mistura, gota a gota. A reação foi lentamente aquecida até a temperatura ambiente ( $27 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), e mantida sob agitação por cerca de 20h.

A mistura foi então resfriada até  $0^{\circ}\text{C}$ , e adicionou-se 30 mL de água destilada. Em seguida, a fração orgânica foi extraída com AcOEt (3x 30 mL), e lavada sucessivamente com água destilada (5x 30 mL) e solução saturada de NaCl (1x 30 mL). A fração orgânica obtida foi seca em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrada em papel filtro e concentrada em evaporador rotatório.

Foi obtido 4,04g de produto, sem necessidade de purificação, e o rendimento para essa reação foi de 96%.

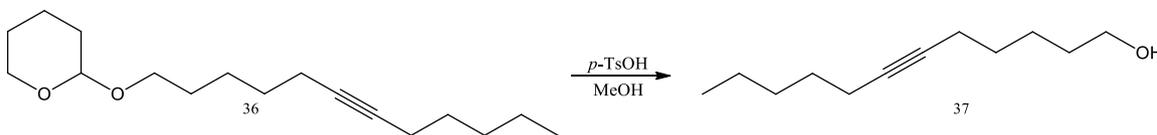
**EM (70 eV; m/z; abundância relativa %):** 266 (1;  $\text{M}^+$ ); 181 (2); 165 (1); 101 (10); 95 (21); 85 (100); 67 (40); 55 (40); 41 (21).

**RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 0,87 (t, 3H;  $J = 7,12\text{ Hz}$ ); 1,27-1,35 (m, 4H); 1,43-1,59 (m, 12H); 1,67-1,71 (m, 1H); 1,80-1,82 (m, 1H); 2,10-2,15 (m, 4H); 3,35-3,39 (m, 1H); 3,46-3,50 (m, 1H); 3,70-3,74 (m, 1H); 3,83-3,87 (m, 1H); 4,55-4,56 (dd, 1H;  $J = 2,90; 3,01$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 14,3; 19; 19,9; 22,5; 25,8; 29,1; 29,3; 29,6; 31; 31,4; 62,6; 67,8; 80,2; 80,7; 99,1.

**FTIR-ATR ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 1128  $\nu(\text{C-O})$ ; 2985-2825  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ; 1485-1310  $\delta(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ .

#### 4.2.4 Preparação do dodec-6-in-1-ol (37)



Em um balão de fundo redondo de 100 mL, solubilizou-se 3,86 g de 2-(dodec-6-in-1-iloxi)-tetraidropirano (14,5 mmol; 1 eq), em 60 mL de metanol, no qual adicionou-se em seguida o TsOH (2,75 g; 14,5 mmol; 1 eq). A reação foi mantida em temperatura ambiente e sob agitação magnética por 2h30. O andamento da reação foi monitorado por CCD, eluída em Hex/AcOEt 20%, e revelada em solução ácida de vanilina.

A mistura foi tratada com  $\text{NaHCO}_3$  2,5% (1x 50 mL) e extraída com AcOEt (3x 50 mL). A fração orgânica reunida foi então lavada sucessivamente com  $\text{NaHCO}_3$  2,5% (2x 50 mL) e solução saturada de NaCl (2x 50 mL), seca em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrada em sílica e concentrada em evaporador rotatório.

Foi obtido 2,75g de produto, e o rendimento para essa reação foi de 99%.

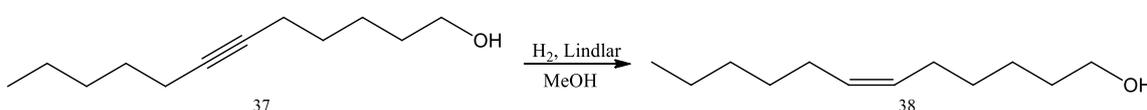
**EM (70 eV; m/z; abundância relativa %):** 182 (1,  $\text{M}^+$ ); 164 (0,16); 95 (33); 67 (100); 55 (76); 41 (43).

**RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 0,88 (t, 3H;  $J = 7,12$  Hz); 1,27-1,36 (m, 4H); 1,42-1,51 (m, 6H); 1,54-1,59 (m, 2H); 2,10-2,16 (m, 4H); 3,63 (t, 2H;  $J = 6,63$  Hz).

**RMN de  $^{13}\text{C}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 14,3; 19; 22,5; 25,2; 29,1; 29,2; 31,4; 32,6; 63,1; 80,1; 80,8.

**FTIR-ATR ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3335  $\nu(\text{O-H})$ ; 1050  $\nu(\text{C-O})$ ; 2980-2825  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ; 1490-1315  $\delta(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ .

#### 4.2.5 Preparação do (Z)-dodec-6-en-1-ol (38)



Em um balão de fundo redondo com 3 bocas (50mL), previamente seco em estufa, adicionou-se o catalisador de Lindlar (0,16 g, 20 %) em 21 mL de metanol. Em seguida, adicionou-se 0,8 g de dodec-6-in-1-ol (4,39 mmol; 1 eq.). A reação prosseguiu sob atmosfera de H<sub>2</sub>. A reação seguiu sob agitação magnética e em temperatura ambiente. Para o monitoramento da reação utilizou-se CCD, eluída em Hex/AcOEt 20%. O material reacional foi filtrado com papel filtro e algodão, e concentrado em evaporador rotatório.

O produto foi purificado em coluna cromatográfica, utilizando sílica como fase estacionária, sendo esta acompanhada por CCD. A eluição foi feita em gradiente de polaridade com misturas de Hex/AcOEt, com proporção de AcOEt variando de 0, 5 e 10%.

Após purificação, foi obtido 0,335g de produto, e o rendimento para essa reação foi de 42%.

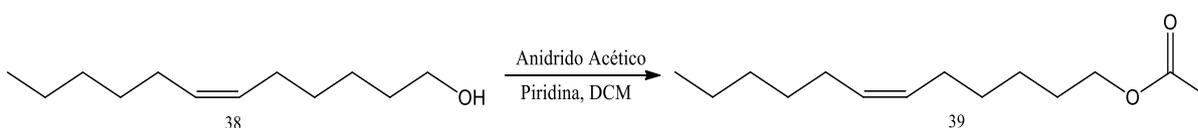
**EM (70 eV; m/z; abundância relativa %):** 184 (1, M+); 166 (4); 67 (100); 55 (76,33); 41 (47,38);.

**RMN de <sup>1</sup>H (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):** 0,88 (t, 3H; *J* = 6,92 Hz); 1,25-1,34 (m, 6H); 1,36-1,37 (m, 4H); 1,55-1,59 (m, 2H); 1,99-2,04 (m, 4H); 3,64 (t, 2H; *J* = 6,64); 5,31-5,38 (m, 2H, *J* = 5,77 Hz).

**RMN de <sup>13</sup>C (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):** 14,3; 22,8; 25,6; 27,4; 27,4; 29,7; 29,8; 31,8; 32,9; 63,1; 129,8; 130,4.

**FTIR-ATR (cm<sup>-1</sup>):** 3335 ν(OH); 1052 ν(C-O); 3005 ν(C<sub>sp2</sub>-H); 2980-2825 ν(C<sub>sp3</sub>-H); 1490-1315 δ(C<sub>sp3</sub>-H).

#### 4.2.6 Preparação do Acetato de (Z)-dodec-6-en-1-ila (39)



Em um balão de fundo redondo de 50 mL, seco em estufa, adicionou-se o anidrido acético (0,249 g; 2,44 mmol; 2 eq), 295 μL de piridina (3,66 mmol; 3 eq) e 225 mg de (Z)-dodec-6-en-1-ol (1,22 mmol; 1 eq) em 10 mL de diclorometano. A reação foi mantida sob

refluxo por 3h. O andamento da reação foi monitorado por CCD, eluída em Hex/AcOEt 10%, e revelada em solução ácida de vanilina.

Após resfriada para à temperatura ambiente ( $27 \pm 2^\circ\text{C}$ ), e lavada sucessivamente com água destilada (1x 30 mL), HCl 5% (2x 30 mL),  $\text{NaHCO}_3$  2,5% (3x 30 mL) e solução saturada de NaCl (1x 30 mL), e extraída com AcOEt. A fração orgânica obtida foi seca em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrada em papel filtro e concentrada em evaporador rotatório.

Foi obtido 0,245g de produto, sem necessidade de purificação, e o rendimento para essa reação foi de 89%.

**EM (70 eV; m/z; abundância relativa %):** 227 (0,04; M+1); 166 (14); 67 (100); 55 (56); 43 (63); 41 (29).

**RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 0,88 (t, 3H;  $J = 7,03$ ); 1,24-1,36 (m, 10H); 1,59-1,64 (m, 2H); 1,98-2,04 (m, 7H); 4,04 (t, 2H;  $J = 6,76$  Hz); 5,30-5,38 (m, 2H,  $J = 5,79$  Hz).

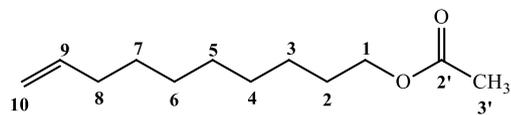
**RMN de  $^{13}\text{C}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 14,3; 21,2; 22,8; 25,8; 27,3; 27,4; 28,8; 29,6; 29,7; 31,8; 64,8; 129, 6; 130,5; 171,4.

**FTIR-ATR ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 1740  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ; 1232  $\nu(\text{C}-\text{O})$ ; 1045  $\nu(\text{C}-\text{O})$ ; 3005  $\nu(\text{C}_{\text{sp}2}-\text{H})$ ; 2985-2825  $\nu(\text{C}_{\text{sp}3}-\text{H})$ ; 1485-1350  $\delta(\text{C}_{\text{sp}3}-\text{H})$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

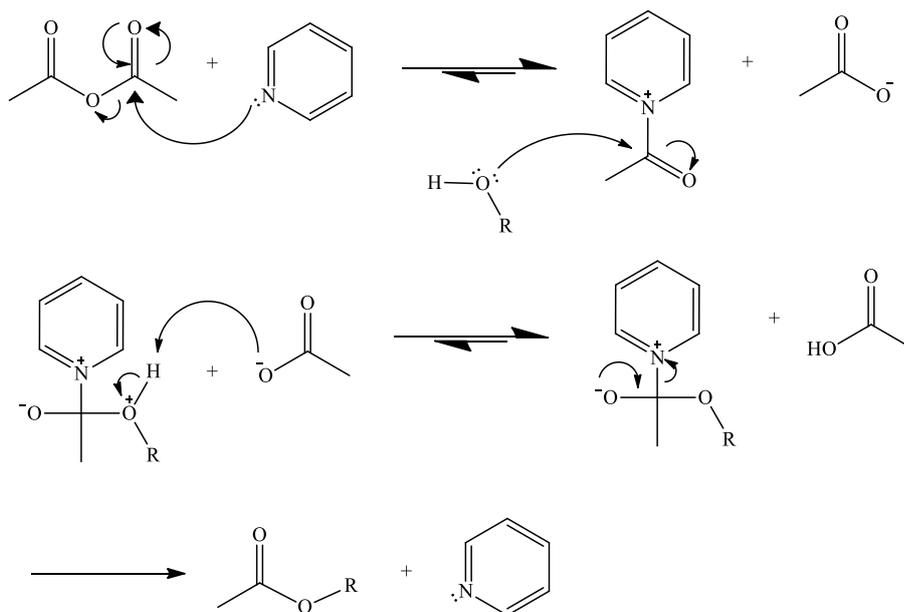
### 5.1 Síntese dos componentes do feromônio da *Anacampsis phytomiella*

#### 5.1.1 Síntese do Acetato de 9-decenila (31)



A formação desse produto ocorre através de uma única etapa de acetilação, utilizando anidrido acético como agente fornecedor do grupo acetila, e piridina como catalisador básico. O par de elétrons do nitrogênio da piridina ataca uma das carbonilas do anidrido, formando um intermediário catiônico o qual posteriormente sofrerá um ataque nucleofílico do álcool. No esquema 15 abaixo está o mecanismo dessa reação:

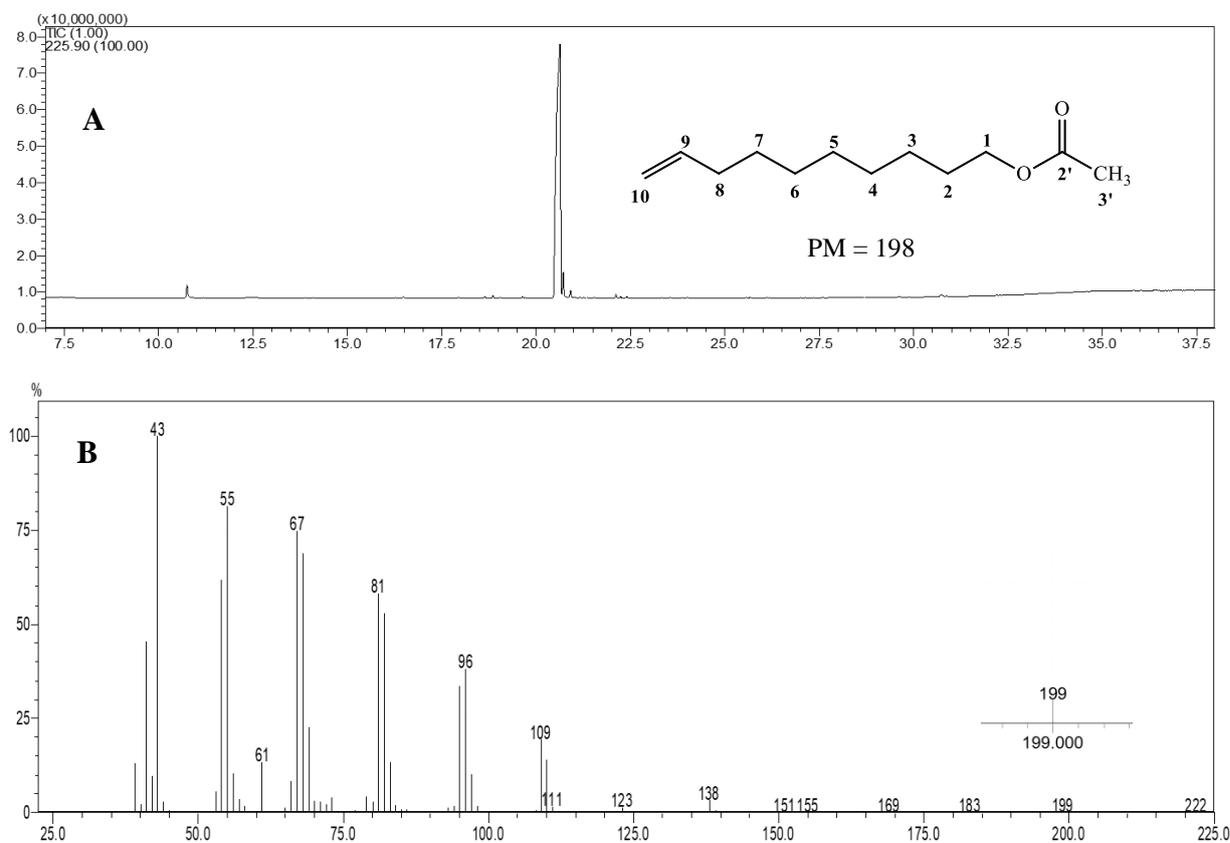
**Esquema 15** - Mecanismo geral de acetilação utilizando anidrido acético e piridina.



Fonte: Autora, 2020.

Para a obtenção do Acetato de 9-decenila (31), utilizamos como material de partida o 9-decen-1-ol (30), sendo uma reação bastante eficiente e não necessitando purificação, como observado no íonograma da figura 7A. Analisando o espectro de massas para esse composto (Figura 7B), vemos a presença do pico base com razão massa/carga ( $m/z$ ) 43, correspondente ao fragmento do grupo acetila. Outro pico característico para ésteres consiste na perda do fragmento de ácido acético, onde para esse composto observou-se o pico  $m/z$  138, referente à perda desse fragmento.

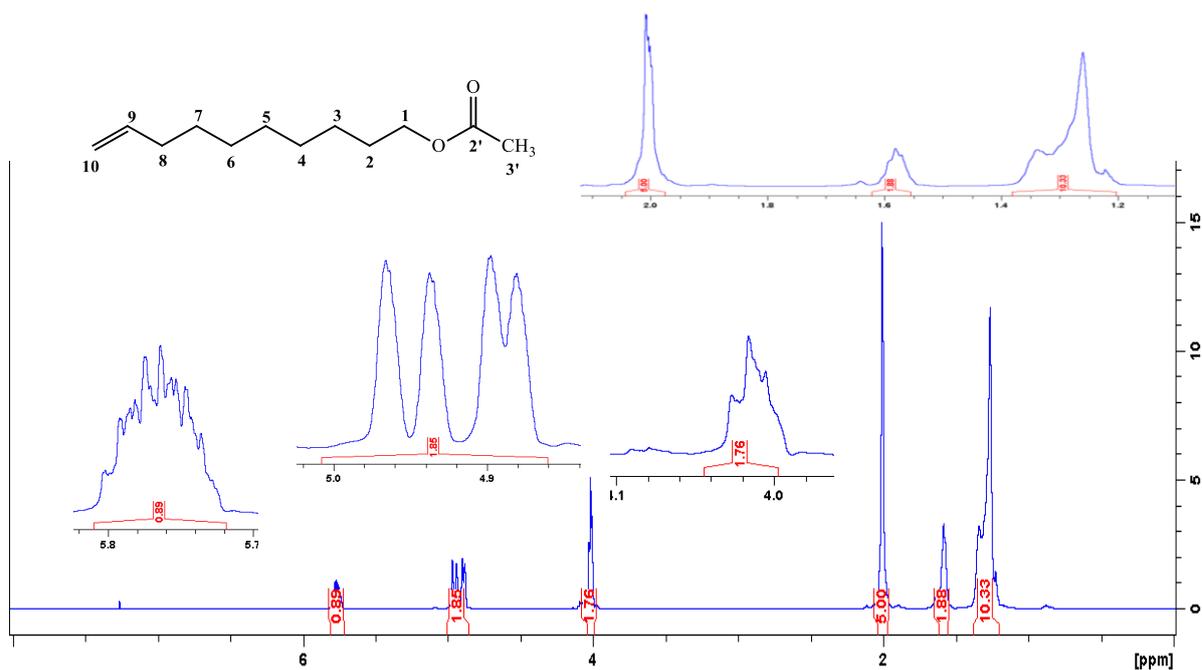
**Figura 7 - A) Íonograma e B) Espectro de massas do Acetato de 9-decenila.**



Fonte: Autora, 2020.

Analisando por RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 8), temos dois sinais numa região com maior desproteção, referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos participantes da dupla, sendo um multiplete observado para o hidrogênio ligado ao C-9 (5,7 – 5,81 ppm) e um duplo duplete para os hidrogênios ligados ao C-10 (4,94 ppm,  $J = 10,31$  e  $17,03$  Hz). Os hidrogênios do C-1, devido à proximidade ao oxigênio apresentam um deslocamento de 4,02 ppm. Os hidrogênios do C-8, vizinho à dupla, aparecem como um sinal de grande intensidade em 2 ppm, mesma região em que se observa o sinal referente ao grupo metila (C-3'), devido à proximidade com um carbono  $\text{sp}^2$ . Os demais aparecem entre 1,23-1,34 ppm.

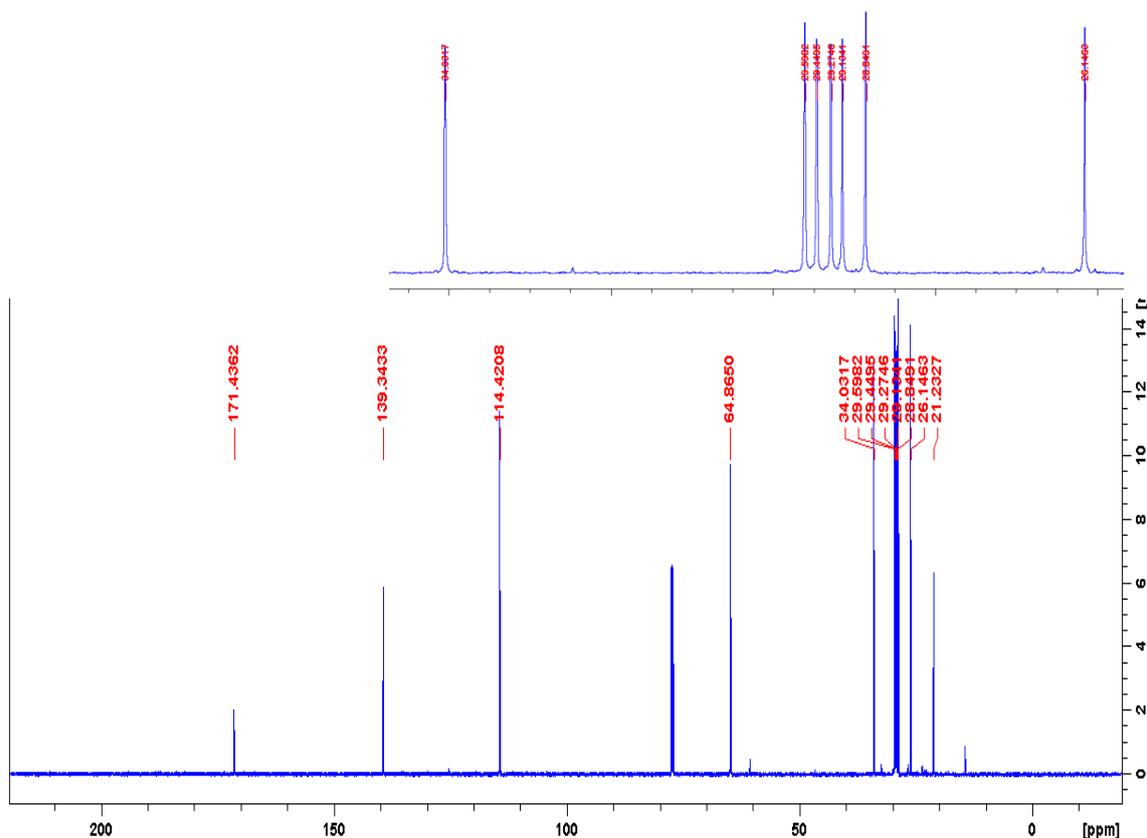
**Figura 8** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do Acetato de 9-decenila.



Fonte: Autora, 2020.

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 9) apresenta 12 sinais de carbonos distintos. O sinal em 21,2 ppm indica o grupo metila ligado diretamente à carbonila do grupo acetila (C-3'). O carbono da carbonila (C-2'), por sua vez, aparece como o sinal mais desblindado em 171,4 ppm, sendo o carbono mais substituído da estrutura, aparecendo como o sinal de menor intensidade devido a não presença de átomos de H ligados diretamente ao C, o que diminui seu tempo de relaxação. O C-1 ligado ao oxigênio tem deslocamento químico com sinal 64,8 ppm. O C-10 tem deslocamento em 114,4 ppm, enquanto o C-9, sendo mais substituído, aparece em 139,3 ppm (PAVIA, et al., 2010).

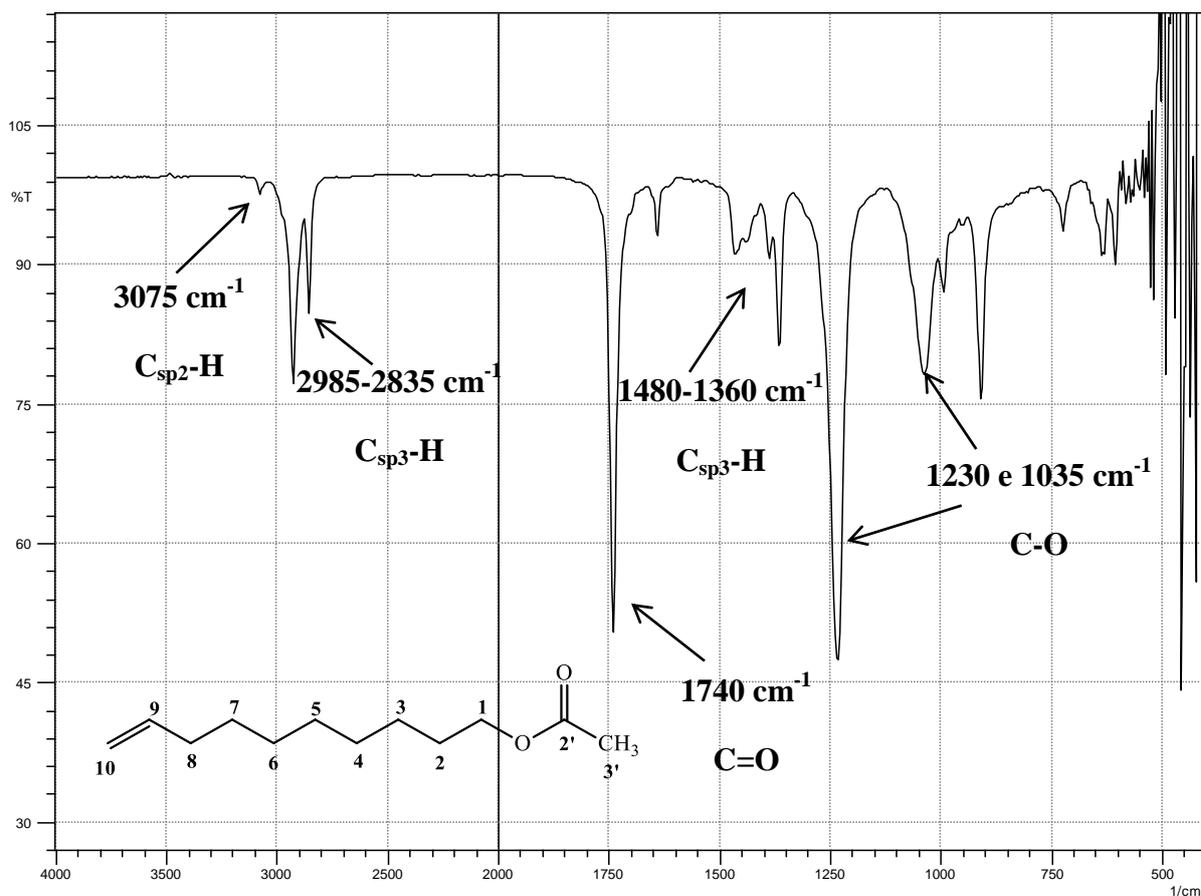
**Figura 9** - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do Acetato de 9-decenila.



Fonte: Autora, 2020.

O composto 31 também foi submetido à análise de espectroscopia na região do Infravermelho como forma de identificação dos grupos funcionais. Para esse composto podemos observar algumas bandas características, como a de grande intensidade em  $1740\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação  $\text{C}=\text{O}$  do éster. Ainda para esse grupo funcional, se têm as duas bandas que aparecem em  $1230$  e  $1035\text{ cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento da ligação  $\text{C}-\text{O}$ . Por ser um composto alifático que apresenta uma insaturação terminal, existem ainda algumas bandas características para alcanos e alcenos que podemos identificar no espectro. O átomo de  $\text{C}$  com hibridização  $\text{sp}^3$ , por exemplo, apresenta uma banda para o estiramento  $\text{C}-\text{H}$  em  $2955\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$  e um dobramento em  $1480\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$ , enquanto o átomo de  $\text{C}$  com hibridização  $\text{sp}^2$  aparece com uma banda de estiramento para  $\text{C}-\text{H}$  de menor intensidade em  $3075\text{ cm}^{-1}$ .

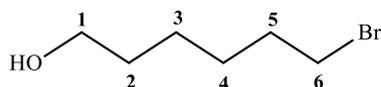
**Figura 10** - Espectro de IV do Acetato de 9-decenila.



Fonte: Autora, 2020.

Com esta única etapa, obteve-se o primeiro componente do feromônio da *A. phytomiella*, com um bom rendimento de 99 %, estando dentro do esperado para esta reação, se mostrando bastante eficiente.

### 5.1.2 Síntese do 1-bromo-hexan-6-ol (12)

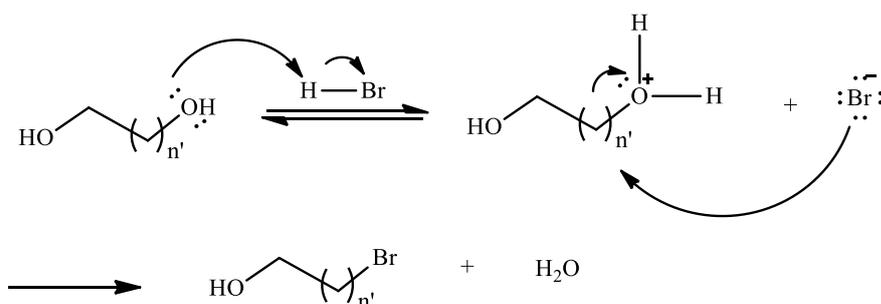


A primeira etapa dessa rota sintética consistiu numa monobromação, o qual permite obter o material que formará o intermediário comum para os quatro feromônios restantes.

A etapa de monobromação de um diol consiste numa reação de substituição nucleofílica bimolecular (S<sub>N</sub>2), onde se tem a perda de água (grupo abandonador), e esta é substituída por um bromo. Essa reação ocorreu em meio ácido com grande quantidade de

solvente, a fim de se ter uma separação de fases e proteger assim a estrutura de uma segunda substituição. Isso ocorre devido a diminuição de polaridade do material após a primeira substituição, fazendo-o passar para a fração orgânica. (OLIVEIRA et al, 2019). O mecanismo geral para essa etapa está representado abaixo (esquema 16).

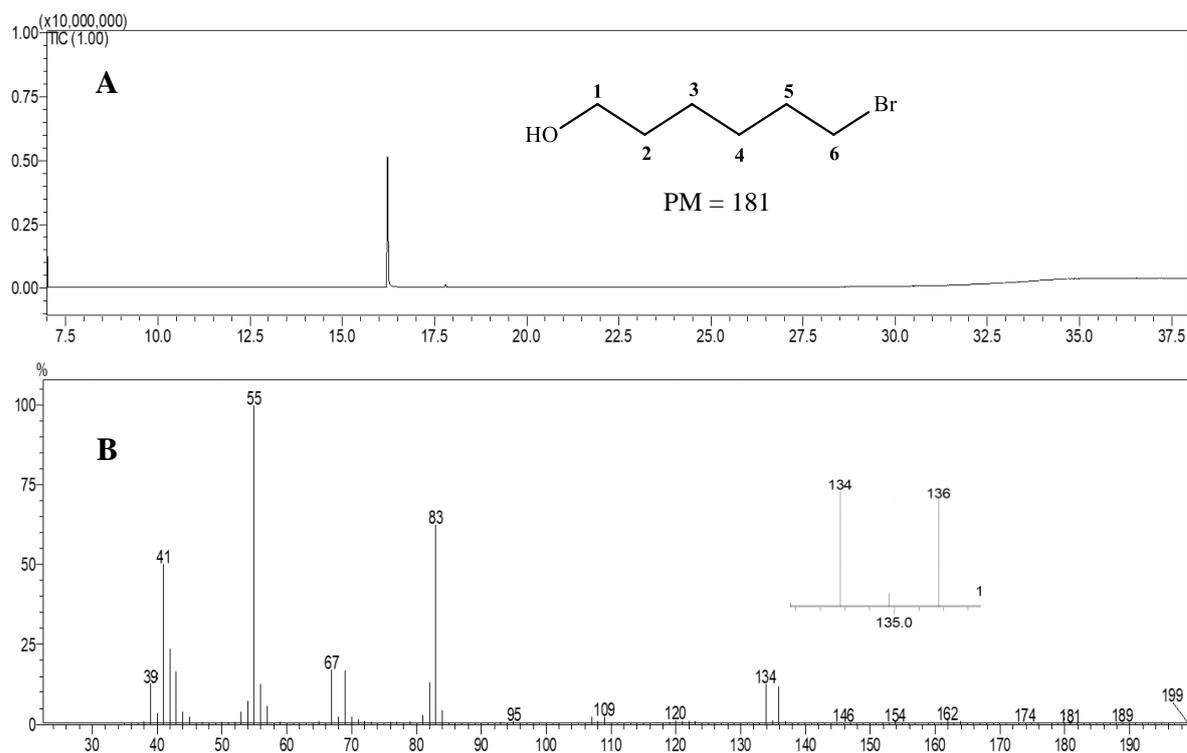
**Esquema 16** - Mecanismo geral de monobromação em meio ácido.



Fonte: Adaptado, OLIVEIRA, 2018.

Analisando o espectro de massas para o composto 12, obtido após monobromoção do diol de 6 carbonos, pode-se observar a presença de picos duplos característicos para compostos bromados ( $m/z$  134 – 136; 162 – 164), resultante de sua abundância isotópica. Observa-se também a presença do pico  $m/z$  83, referente à perda do bromo e da molécula de água. O pico base para esse composto possui  $m/z$  55, referente à quebra de ligações entre CH<sub>2</sub>. Não se observa a presença do pico do íon molecular, devido à facilidade do composto em passar por desidratação, característica de álcoois (Figura 11).

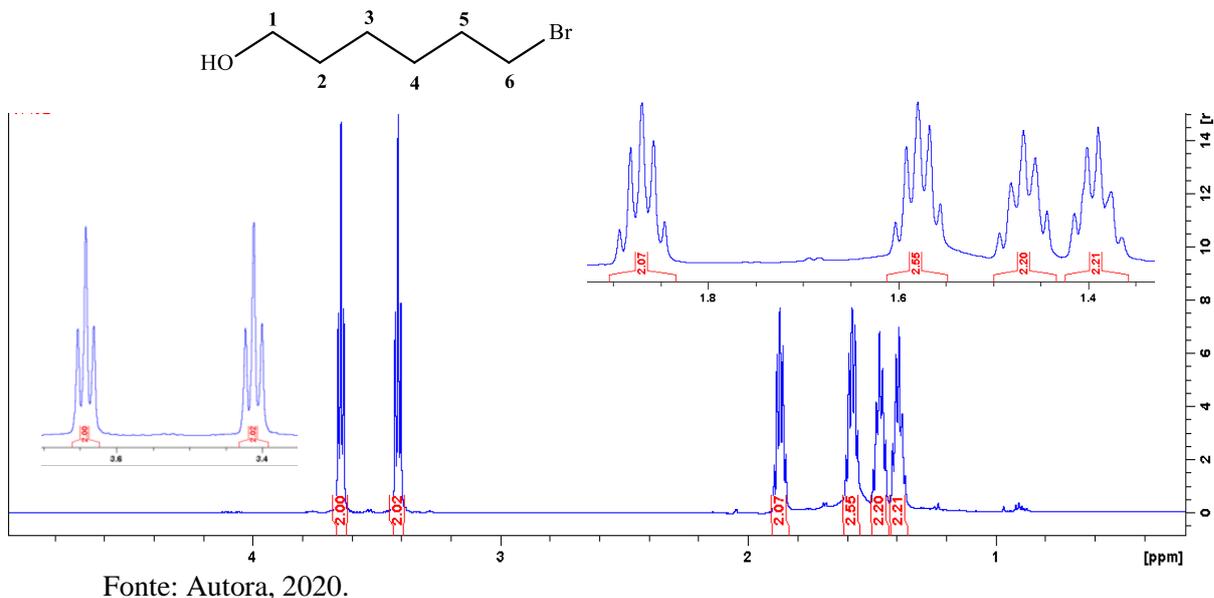
**Figura 11** - A) Ónograma e B) Espectro de massas do 1-bromo-hexan-6-ol.



Fonte: Autora, 2020.

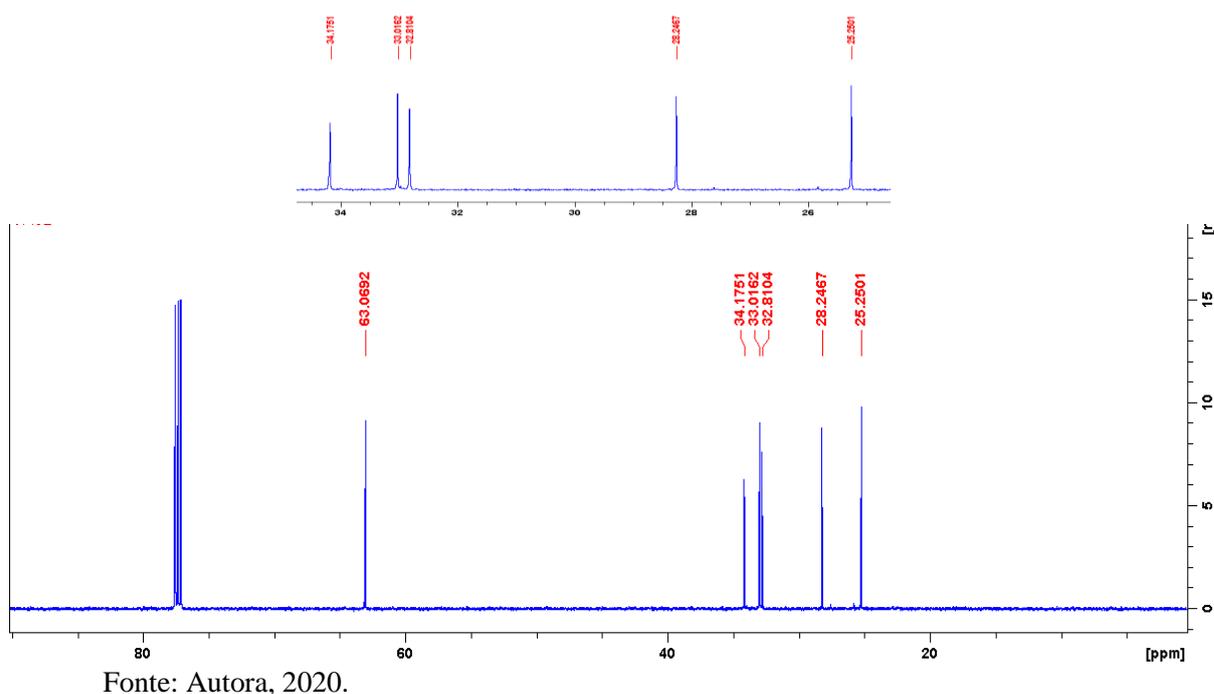
Analisando por RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 12), podemos observar um tripleto em 3,64 ppm ( $J = 7,06$ ), referente aos hidrogênios do C-1 ligado à hidroxila, enquanto o sinal seguinte é referente aos hidrogênios do C-6 ligado ao bromo (3,41 ppm;  $J = 7,06$ ). Os sinais menos desblindados aparecem como multipletos, referentes aos hidrogênios dos metilenos internos à cadeia, integrados para 2H cada.

**Figura 12** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do 1-bromo-hexan-6-ol.



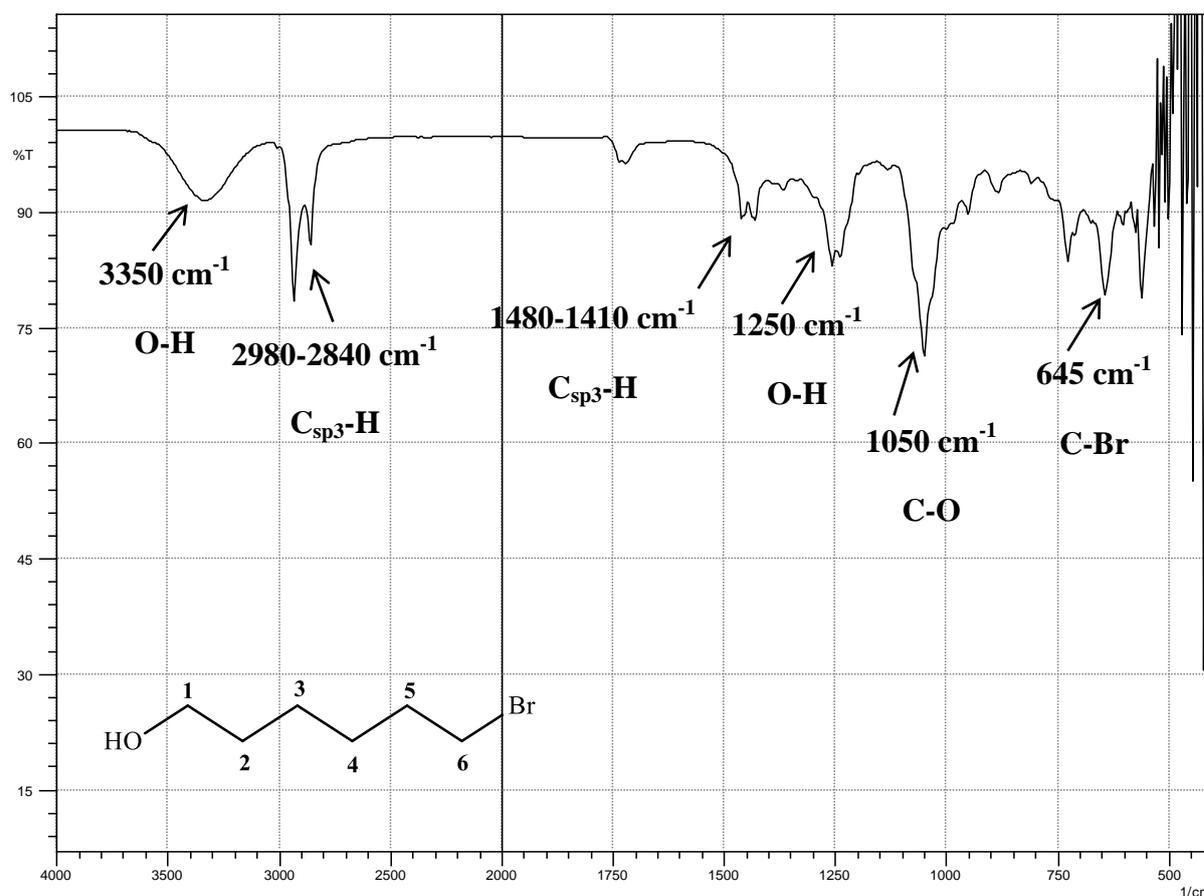
O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 13) apresenta 6 sinais de carbonos distintos. O sinal em 63 ppm indica o carbono ligado à hidroxila (C-1), sofrendo esse deslocamento pela alta eletronegatividade do oxigênio que encontra-se ligado diretamente a ele, enquanto o sinal do carbono ligado ao bromo (C-6) aparece em 34,1 ppm, onde que, apesar de menor, também gera um maior deslocamento no carbono devido à sua característica mais eletronegativa.

**Figura 13** - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do 1-bromo-hexan-6-ol.



O composto 12 foi submetido à análise de Infravermelho. Como é possível observar na figura 14, se tem uma banda larga na região de  $3350\text{ cm}^{-1}$  e um dobramento em  $1250\text{ cm}^{-1}$  referente ao grupo O-H, sendo bastante característico de álcoois. A banda de absorção de estiramento para o C-O aparece em  $1050\text{ cm}^{-1}$ , caracterizando a presença do grupo álcool primário dessa estrutura. Outro destaque é a presença da banda de estiramento para a ligação C-Br, em  $645\text{ cm}^{-1}$ .

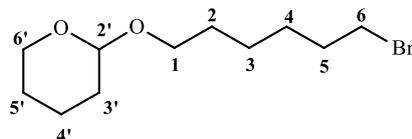
**Figura 14** - Espectro de IV do 1-bromo-hexan-6-ol.



Fonte: Autora, 2020.

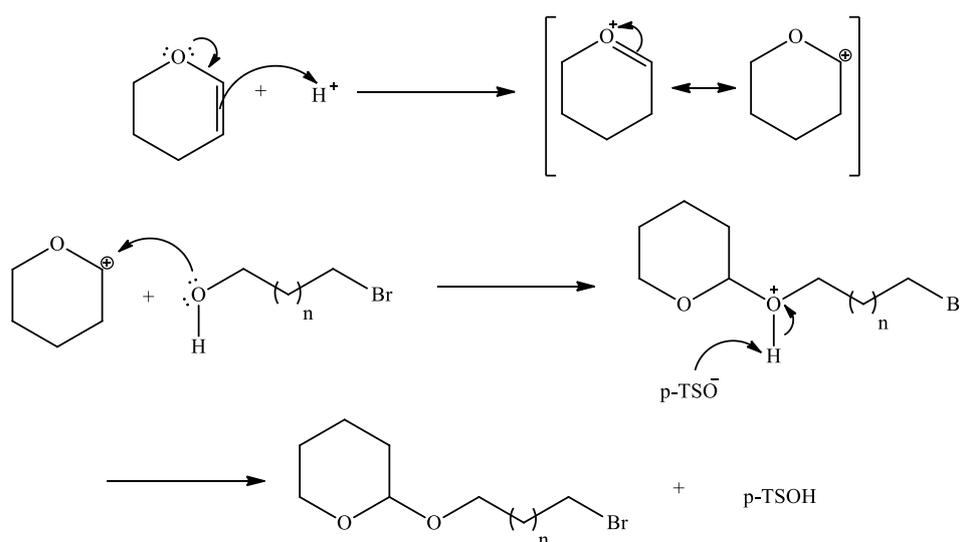
O rendimento dessa reação foi de 88,7%, estando dentro do esperado para essa reação. Apesar de uma pequena fração ter formado o composto dibromado, a maior parte do produto formado consistiu no composto monobromado, indicando a eficiência dessa etapa ocorrendo através de uma separação de fases.

### 5.1.3 Síntese do 2-(6-bromoexiloxi)-tetraidropirano (13)



A proteção da hidroxila é uma etapa necessária a fim de se evitar sua reação com a base forte da etapa seguinte. Foi utilizado Dihidropirano como grupo protetor, devido à sua estabilidade frente ao *n*-BuLi, além da facilidade tanto para proteger, quanto para retirar o grupo posteriormente. Abaixo está o mecanismo dessa reação (esquema 17), onde se observou o DHP sendo ativado pelo ácido, gerando um íon oxônio. O par de elétrons do oxigênio da hidroxila ataca o carbocátion, formando o grupo acetal. Por fim, se tem a regeneração do TsOH.

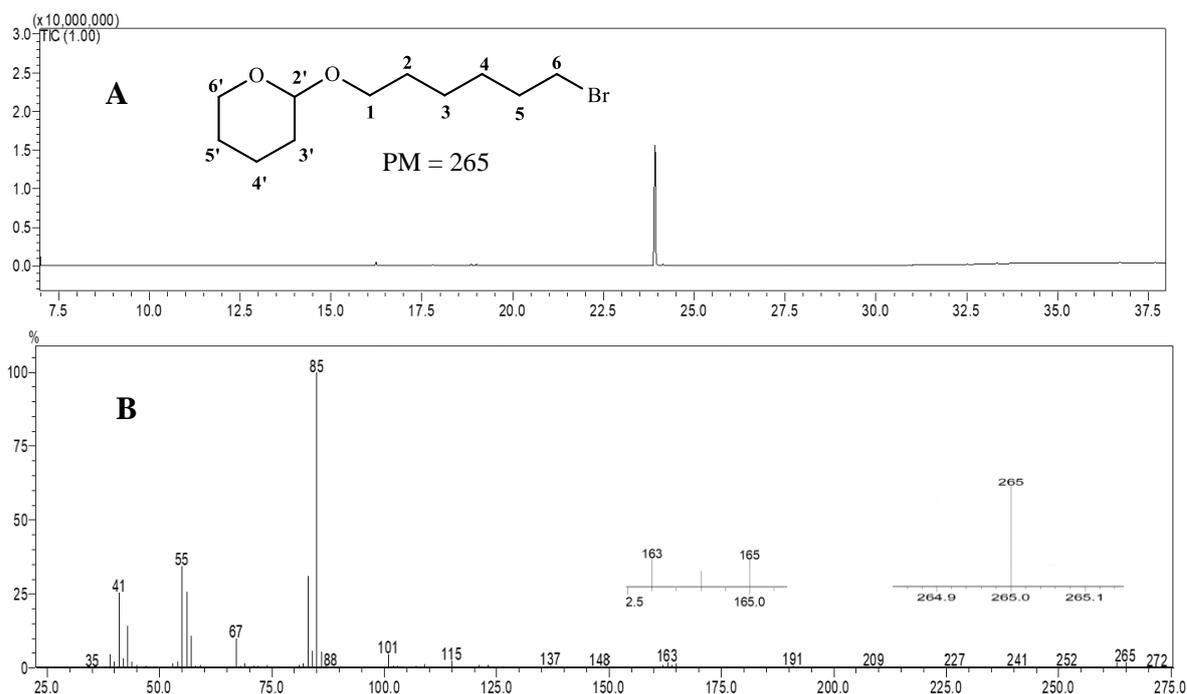
**Esquema 17** - Mecanismo geral de proteção da hidroxila com DHP.



Fonte: Autora, 2020.

Os picos no espectro de massas (Figura 15B) para esse composto são bem característicos. Observa-se, inicialmente o pico base  $m/z$  85, referente ao fragmento do grupo tetraidropirano (THP). Outro pico característico de  $m/z$  101, referente à perda do fragmento do grupo cetel (OTHP). Destaca-se ainda a presença de picos duplos, característicos de compostos bromados ( $m/z$  163-165).

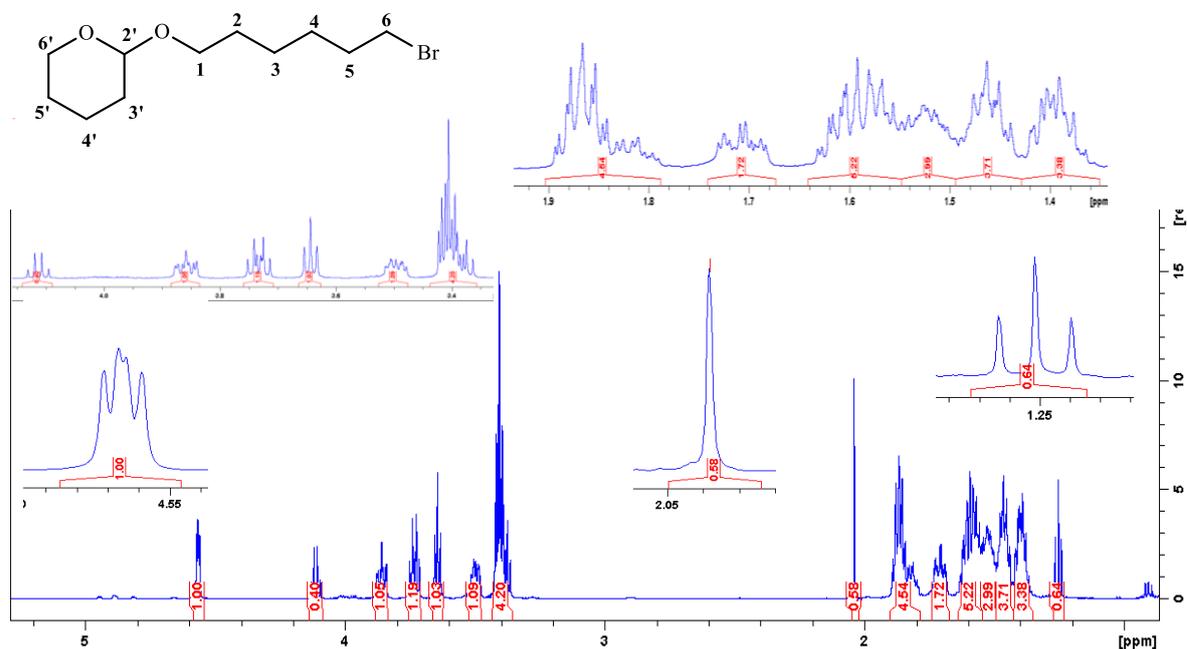
**Figura 15** - A) Íonograma e B) Espectro de massas do 2-(6-bromoexiloxi)-tetraidropirano.



Fonte: Autora, 2020.

O espectro de  $^1\text{H}$  demonstra certa dificuldade de caracterização dos hidrogênios presentes. Essa dificuldade pode ser justificada tanto por presença de graxa / impureza, e devido à presença do grupo THP formando um carbono quiral, sendo necessária uma nova análise de RMN com a obtenção de espectros bidimensionais, que auxiliariam nessa identificação. Mas, seguindo o observado para o haloálcool, há um tripleto em 3,64 ppm ( $J = 6,55$  Hz), região para os hidrogênios do C-1, vizinhos ao oxigênio da hidroxila, agora protegida. Há um sinal, multipeto, em aproximadamente 3,39 – 3,42 ppm, região no qual se identificou os hidrogênios do C-6, vizinho ao bromo no haloálcool. O hidrogênio do cetil, C-2', aparece como um duplo dupeto, mais desblindado, em 4,56 ppm ( $J = 2,85$  e 3,08 Hz) (Figura 16).

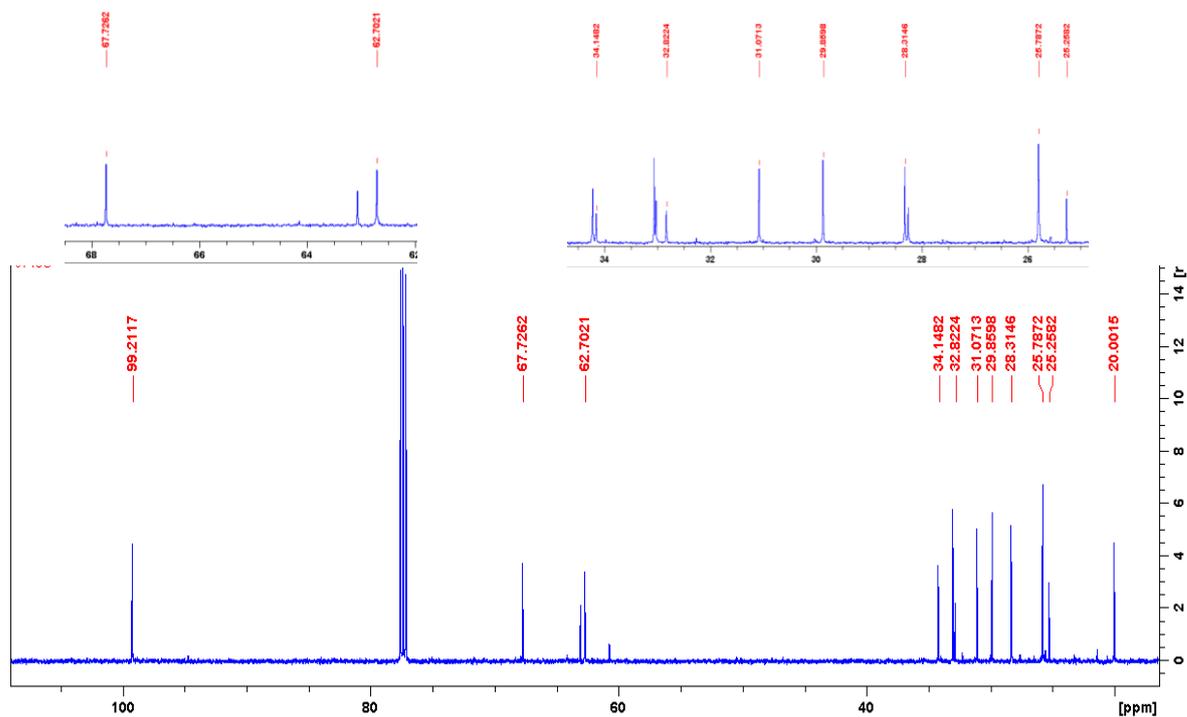
**Figura 16** - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do 2-(6-bromoexiloxi)-tetraidropirano.



Fonte: Autora, 2020.

Para a análise de RMN de  $^{13}\text{C}$ , destaca-se a presença do sinal 99,2 ppm referente ao C-2', carbono cetálico. Os carbonos ligados diretamente aos oxigênios, possuem deslocamentos 67,7 ppm para o C-6' e 62,7 ppm para o C-1. O carbono ligado ao bromo aparece na mesma região como para o composto 12, com deslocamento 34,1 ppm. Como último destaque temos os C-2 e C-3', os quais aparecem em regiões com deslocamentos próximos em 25,2 e 25,7 ppm, respectivamente (Figura 17).

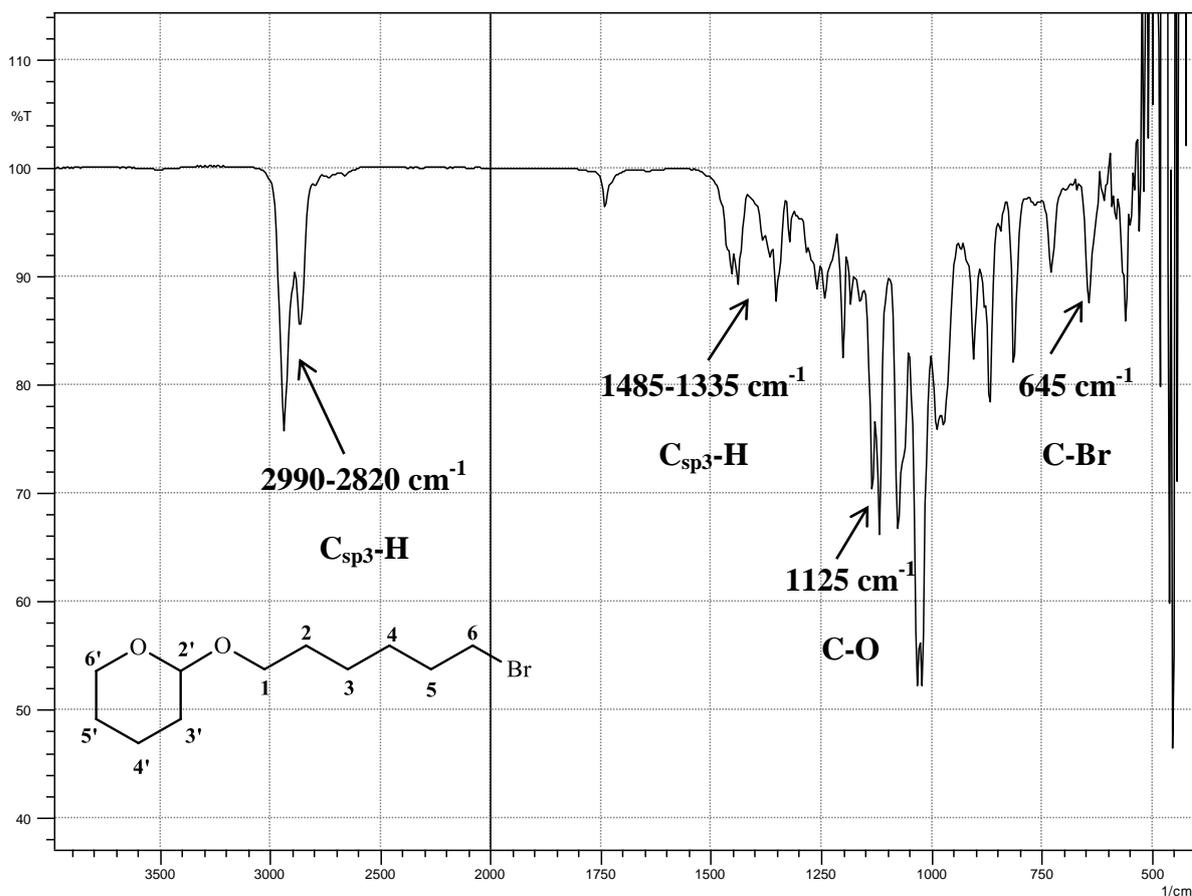
**Figura 17** - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do 2-(6-bromoexiloxi)-tetraidropirano.



Fonte: Autora, 2020.

Este material também foi submetido à análise de Infravermelho. Relacionando com o intermediário anterior, podemos observar na figura 18 abaixo que não se tem mais a presença da banda larga característica da hidroxila na região de  $3350\text{ cm}^{-1}$ . Nesse espectro temos em  $1125\text{ cm}^{-1}$  uma banda para o estiramento da ligação C-O, a qual, nesse caso, é referente ao grupo éter presente na estrutura. Ainda é possível observar a presença do estiramento da ligação C-Br em  $645\text{ cm}^{-1}$ .

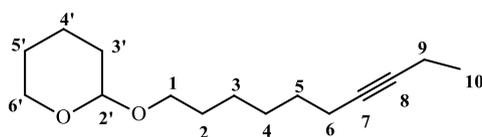
**Figura 18** - Espectro de IV do 2-(6-bromoexiloxi)-tetraidropirano.



Fonte: Autora, 2020.

Essa etapa ocorreu com um bom rendimento de 94,6%. Esse intermediário é comum para as duas rotas restantes para a *A. phytomiella*.

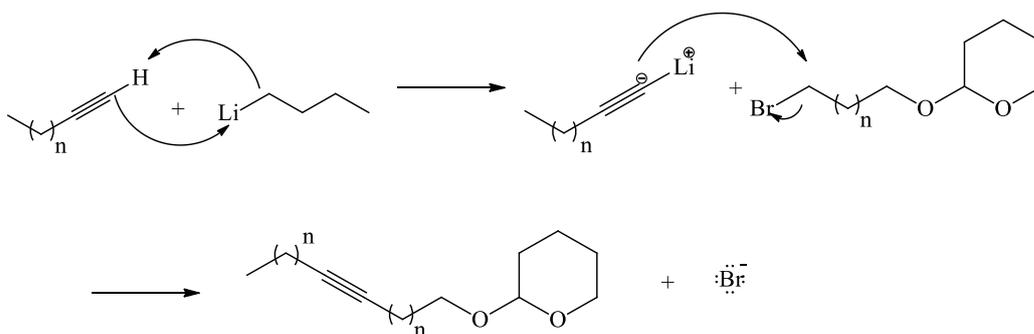
#### 5.1.4 Síntese do 2-(7-deciniloxi)-tetraidropirano (15)



A etapa de acoplamento na síntese dos feromônios aqui estudados permitiu, através da formação de uma ligação C-C, obter a insaturação na posição desejada a qual será reduzida posteriormente. Esta reação consistiu numa substituição nucleofílica bimolecular (S<sub>N</sub>2), em que se tem inicialmente a desprotonação do alcino, pelo n-BuLi. O acetileno formado reagiu

com o composto bromado, sendo o brometo um bom grupo abandonador. Nessa etapa se utilizou HMPA como agente de solvatação do Lítio (cátion), aumentando o caráter básico do carbono terminal do alcino (carbânion), que atuou como nucleófilo. A reação ocorre como representando no esquema 18 abaixo.

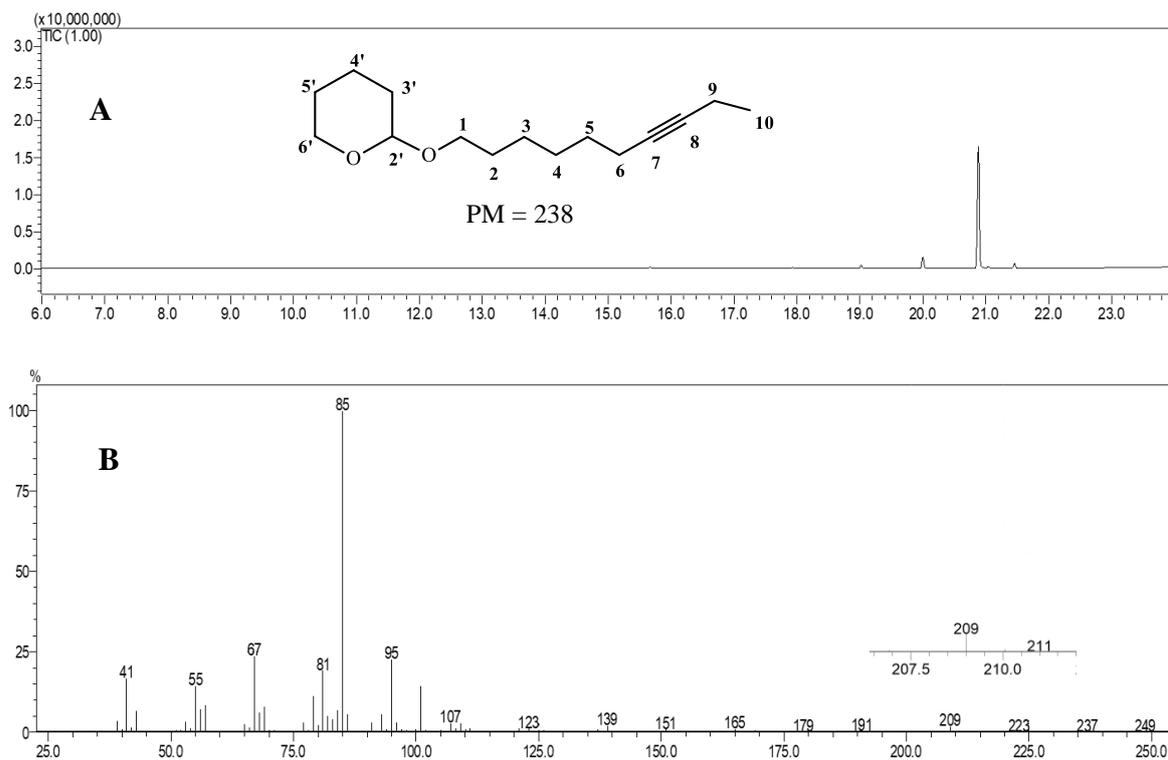
**Esquema 18** - Mecanismo geral de acoplamento com alcino terminal.



Fonte: Autora, 2020.

Pelo Íonograma para esse composto (Figura 19A), podemos observar a presença de outros picos diferentes do esperado, sendo necessária uma purificação por coluna. Após a purificação, analisando o espectro de massas para o composto 15 obtido, temos os picos característicos do grupo protetor, sendo o pico base  $m/z$  85 do THP e o pico de  $m/z$  101 do grupo OTHP. Observamos ainda a presença do pico  $m/z$  209, referente à perda de um radical etila. Não se observou mais picos duplos característicos da abundância isotópica do bromo, indicando que houve sua saída (Figura 19B).

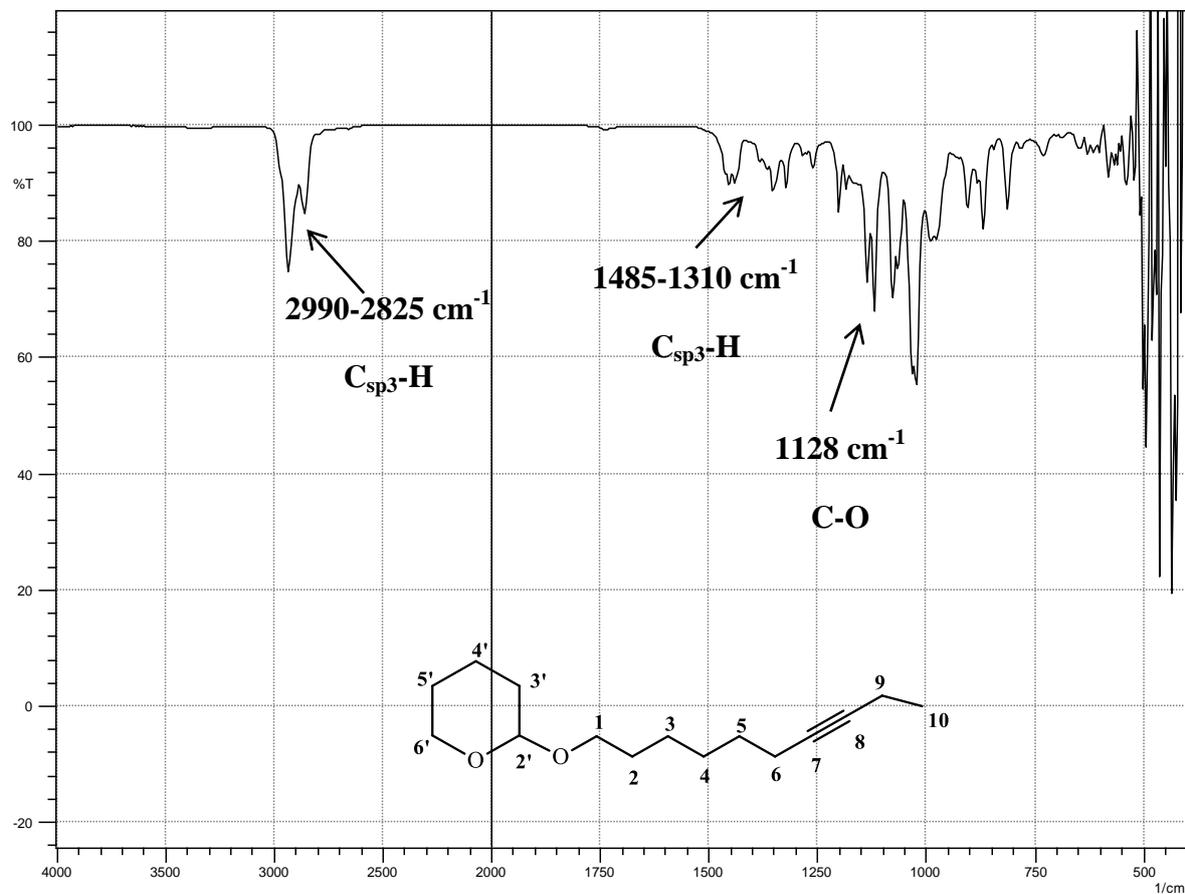
**Figura 19** - A) Íonograma e B) Espectro de massas do 2-(7-deciniloxi)-tetraidropirano.



Fonte: Autora, 2020.

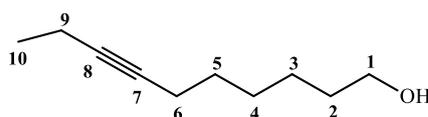
Analisando o composto 15 por Infravermelho, podemos observar a presença da banda em  $1128\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação C-O do grupo funcional éter presente na estrutura. Relacionando com o intermediário anterior, vemos que nesse espectro já não há a presença da banda em aproximadamente  $645\text{ cm}^{-1}$ , referente à ligação C-Br (Figura 20). A partir dos dados aqui apresentados, podemos inferir que o produto esperado na reação foi obtido.

**Figura 20** - Espectro de IV do 2-(7-deciniloxi)-tetraidropirano.

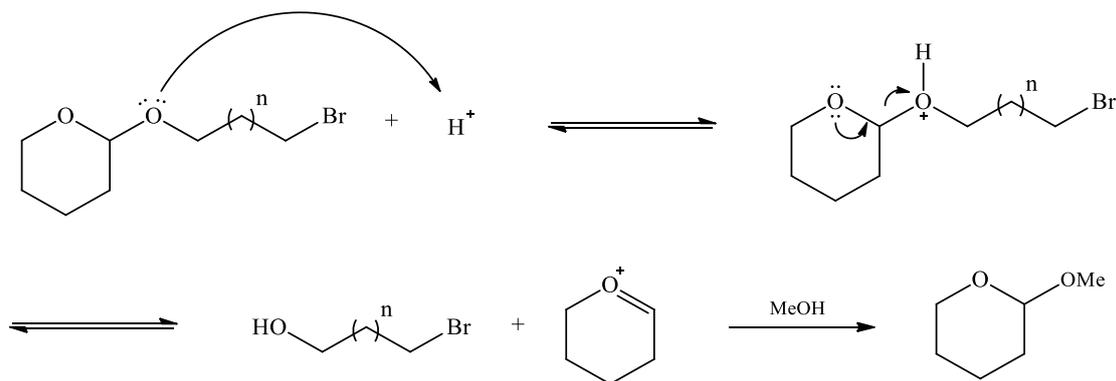


Fonte: Autora, 2020.

### 5.1.5 Síntese do 7-decin-1-ol (16)

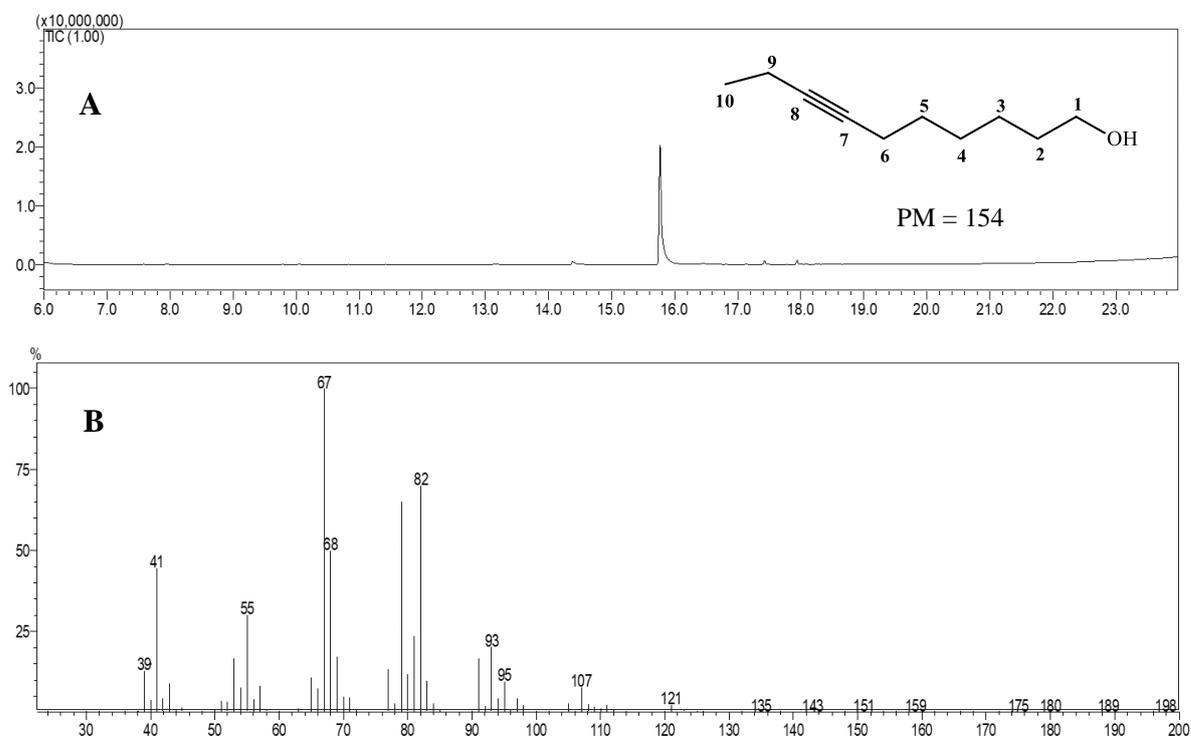


Para se obter novamente a hidroxila, o composto 15 passou por uma hidrólise ácida, utilizando TsOH em metanol, assim como na proteção, segundo o observado no esquema 19, abaixo.

**Esquema 19** - Mecanismo geral de desproteção da hidroxila.

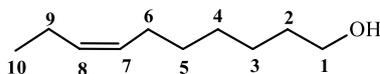
Adaptado: CLAYDEN, 2012.

No espectro de massas (Figura 21B), indicando que não se tem mais a presença do grupo protetor, não se observou mais os picos de  $m/z$  85 e 101. Devido a fácil desidratação do álcool, perdendo 18 unidades de massa, não foi observado a presença do pico do íon molecular ( $m/z$  154). São observados os fragmentos resultantes da perda de grupos metílenos ( $m/z$  41, 55 e 67).

**Figura 21** - A) Íonograma e B) Espectro de massas do 7-decin-1-ol.

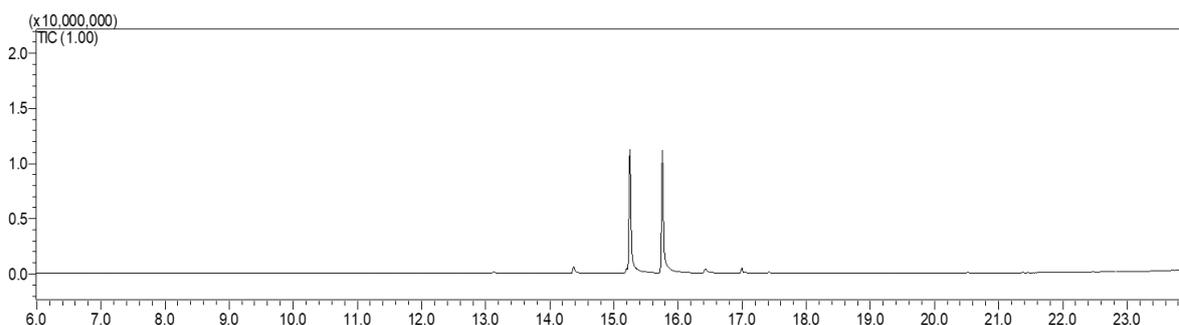
Fonte: Autora, 2020.

### 5.1.6 Síntese do (Z)-7-decen-1-ol (17)



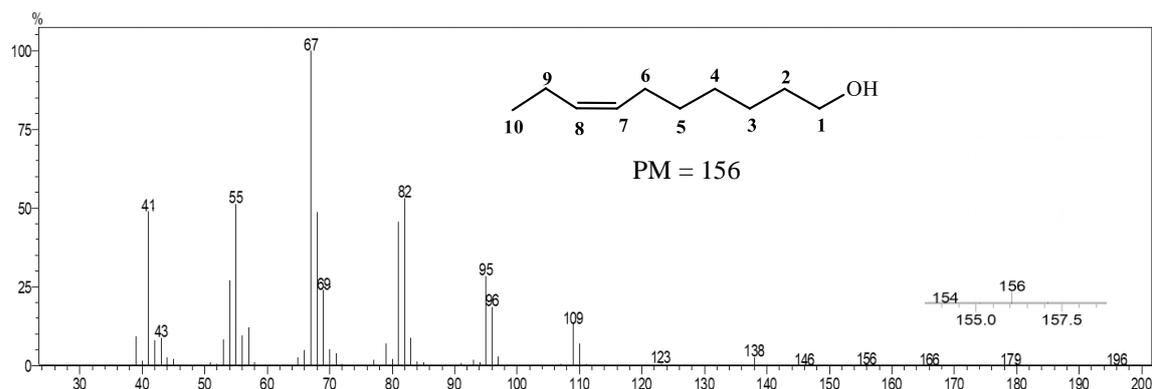
A etapa de redução para (Z)-alceno consistiu numa reação estereosseletiva utilizando o catalisador de Lindlar em metanol, ocorrendo por adição *sin* (esquema 7) e formando somente o isômero Z (GARCÍA-MOTA et al., 2011). Quando se analisa o meio reacional por CG-EM, presente na figura 22, e comparamos com o tempo de retenção observado no cromatograma do composto intermediário da figura 21A, podemos observar que há a formação de um produto com tempo de retenção em 15.250 minutos. E partindo do pressuposto de que a partir da reação estereoespecífica utilizada, há apenas um produto que pode ser formado, podemos inferir que o produto esperado está sendo formado.

**Figura 22** - Íonograma do meio reacional para obtenção do (Z)-7-decen-1-ol.



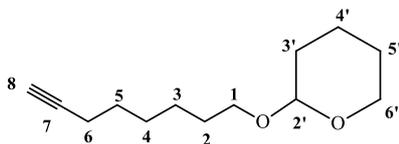
Fonte: Autora, 2020.

Além disso, se tem ainda os dados observados no espectro de massas na figura 23 referente ao pico de menor tempo de retenção (15.250 minutos) no Íonograma da figura 22, sugerindo a formação do alceno onde se observou o fragmento  $m/z$  138, referente à perda de 18 unidades de massa pela perda de uma molécula de água, característico de álcoois primários, sendo esse fragmento esperado para o produto a ser formado nessa reação. Em  $m/z$  109, observou-se ainda o fragmento referente à perda de água e de um fragmento etila (Figura 23).

**Figura 23** - Espectro de massas do (Z)-7-decen-1-ol.

Fonte: Autora, 2020.

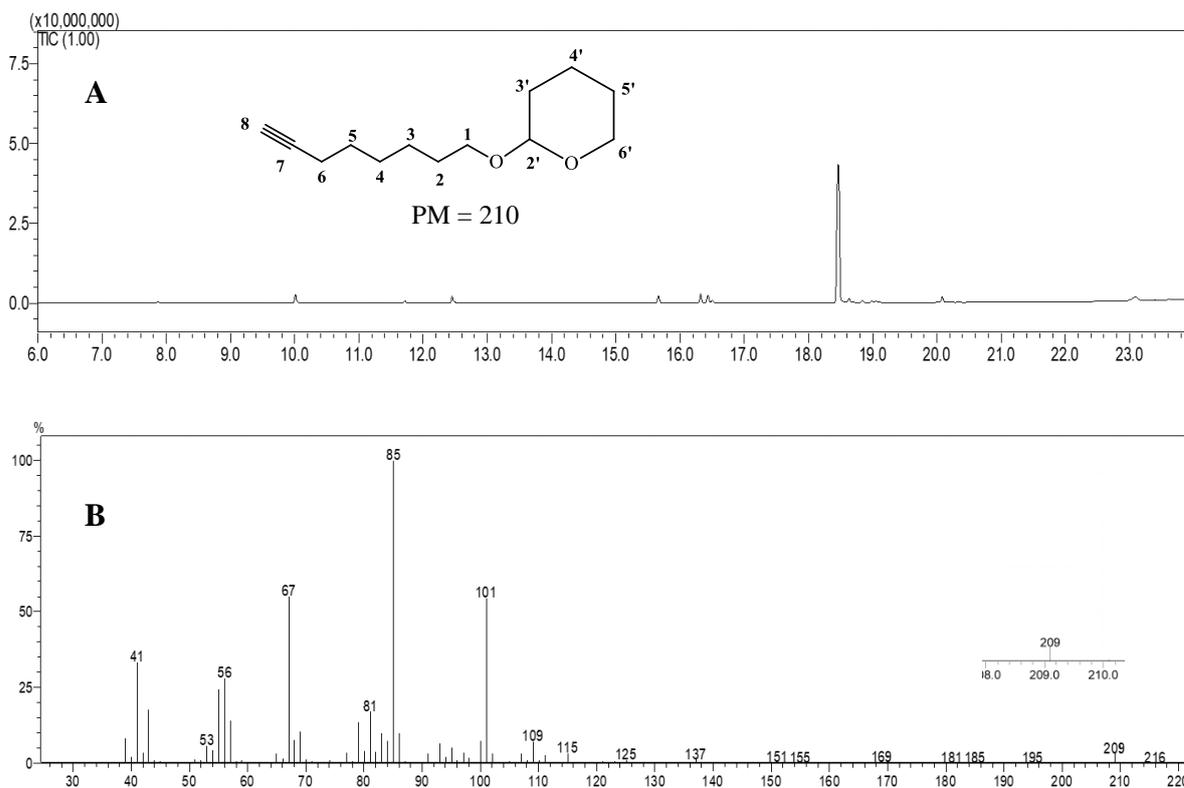
### 5.1.7 Síntese do 2-(7-octiniloxi)-tetraidropirano (22)



Essa etapa, partindo do mesmo intermediário 13, iniciou a segunda rota proposta para a *A. phytomiella*, na qual se busca obter os compostos que apresentam duas insaturações na cadeia. Essa etapa também segue um mecanismo  $S_N2$ , onde se tem a substituição do bromo (grupo abandonador) pelo alcino terminal.

O espectro de massas (Figura 24B) apresentou o pico de  $m/z$  209 ( $M - 1$ ), com a perda de uma unidade de massa, característica de alcinos terminais. Como o composto ainda se encontra protegido observou-se a presença dos picos referentes ao grupo protetor ( $m/z$  85 e 101). Com a saída do fragmento do grupo acetal, com  $m/z$  101, o pico  $m/z$  109 é formado e observado no espectro para esse composto.

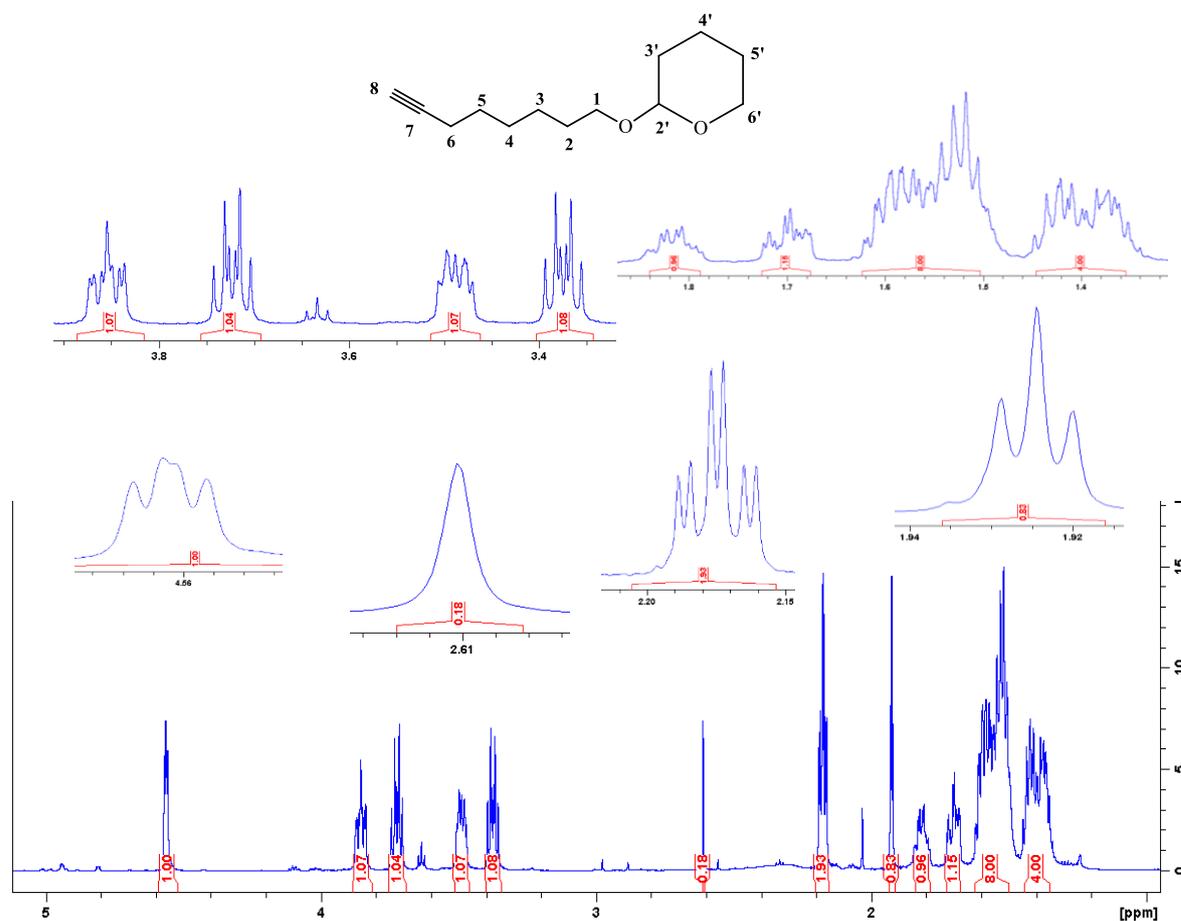
**Figura 24** - A) Íonograma e B) Espectro de massas do 2-(7-octiniloxi)-tetraidropirano.



Fonte: Autora, 2020.

Analisando por RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 25), podemos observar o sinal do hidrogênio ligado ao carbono cetálico (C-2') como um duplo duplete em 4,56 ppm ( $J = 2,99$  e  $3,11$  Hz). Outro destaque para essa estrutura é próton acetilênico, que apareceu como um simpleto em 2,61 devido ao efeito de anisotropia magnética gerada pela presença de elétrons  $\pi$  vizinhos. Os hidrogênios do metileno C-6, vizinho ao carbono sp, apareceram em 2,17 ppm como um tripleto duplo. Tal deslocamento ocorreu devido à proximidade com a ligação tripla, gerando certa desblindagem para esses hidrogênios.

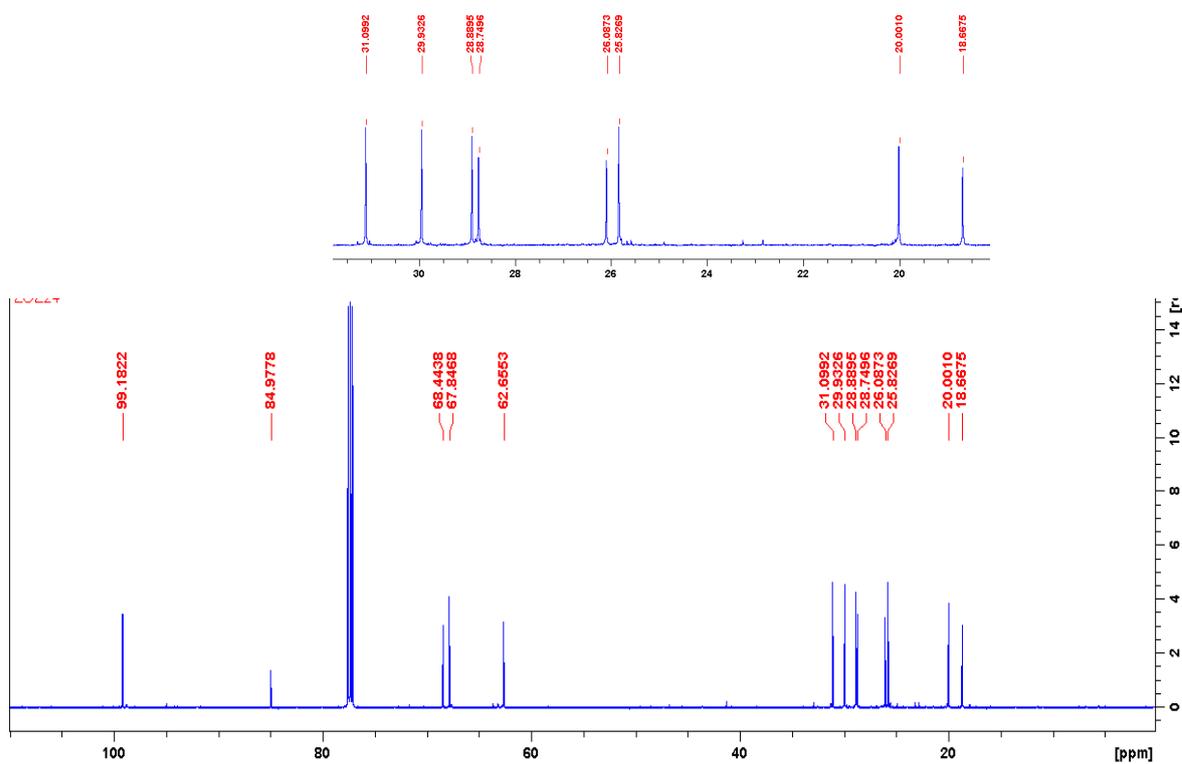
**Figura 25** - Espectro de  $^1\text{H}$  do 2-(7-octiniloxi)-tetraidropirano.



Fonte: Autora, 2020.

Analisando o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , assim como observado para o intermediário 13, apresentou o sinal 99,1 ppm para o C-2', carbono cetálico. Os sinais 67,8 e 62,6 ppm, representam os carbonos C-6' e C-1, respectivamente, ligados somente a um oxigênio. Destaca-se ainda os carbonos participantes da tripla, os quais possuem deslocamento de 84,9 ppm, para o C-7, e 68,4 ppm para o carbono terminal (Figura 26).

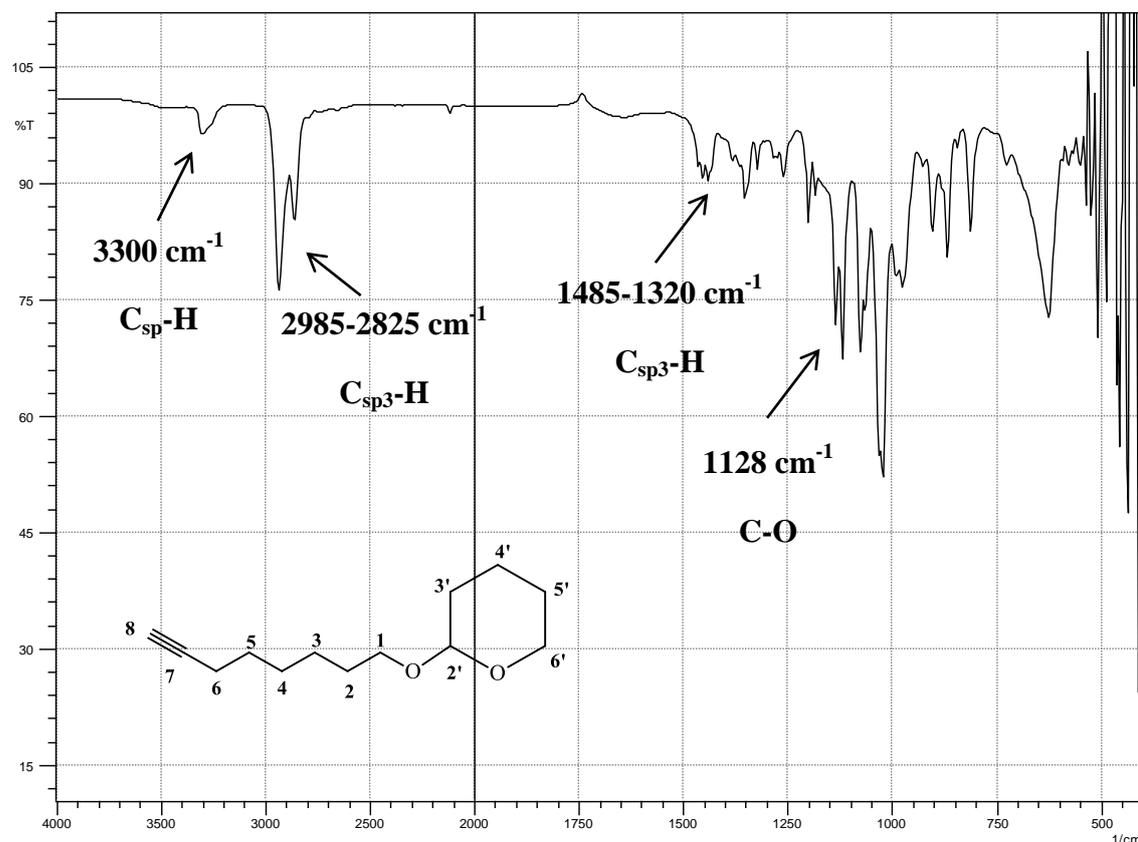
**Figura 26** - Espectro de  $^{13}\text{C}$  do 2-(7-octiniloxi)-tetraidropirano.



Fonte: Autora, 2020.

O composto 22 também foi submetido à análise por Infravermelho. Pelo espectro, na figura 27, podemos identificar a banda referente ao estiramento da ligação C-O do grupo éter em  $1128\text{ cm}^{-1}$ . Também é possível identificar o estiramento das ligações C-H dos C sp presentes na estrutura em  $3300\text{ cm}^{-1}$ , diferindo dos estiramentos dos C sp<sup>3</sup> que aparecem em  $2985\text{-}2825$  e  $1485\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$ .

**Figura 27** - Espectro de IV do 2-(7-octiniloxi)-tetraidropirano.

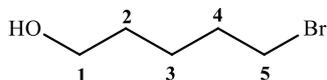


Fonte: Autora, 2020.

Para as rotas definidas para a *A. phytomiella*, obteve-se apenas um dos cinco componentes feromonais, sendo esse o apresentado na rota 3, onde se tem apenas uma única etapa reacional. Como foi possível observar, a rota sintética realizada permitiu a obtenção do intermediário comum para as duas primeiras rotas, necessário para a obtenção dos compostos restantes. Com relação à primeira rota, o isômero *Z* estava sendo formado, apesar do andamento lento da reação. Trabalhos posteriores podem dar andamento a partir do intermediário alcino, já obtido.

## 5.2 Síntese dos componentes do feromônio da *Anthistarcha binocularis*

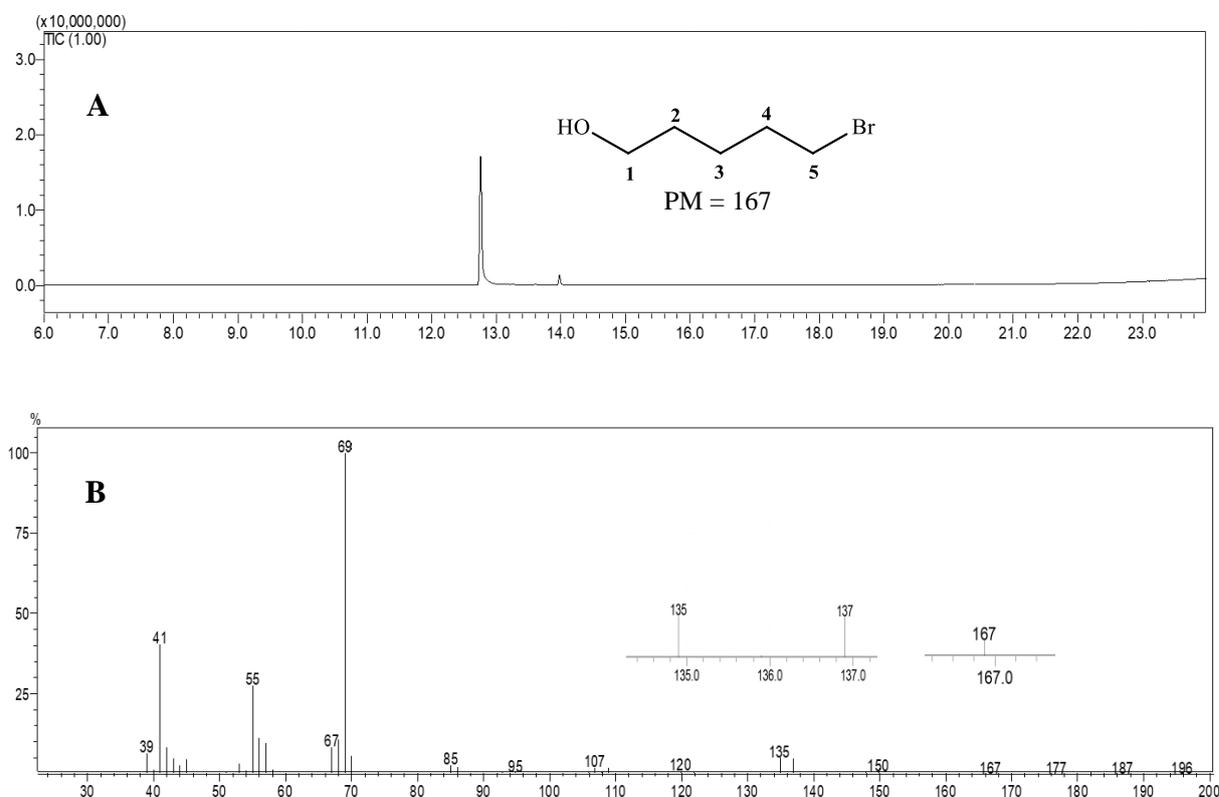
### 5.2.1 Síntese do 5-bromo-1-pentanol (33)



A obtenção do haloálcool monobromado, com cinco carbonos, foi a primeira etapa da rota proposta para a obtenção do intermediário comum para os quatro possíveis componentes do feromônio identificados para a *A. binocularis*.

Semelhante à rota proposta para a *A. phytomiella*, partindo do diol de cinco carbonos, foi possível obter o 5-bromo-1-pentanol seguindo o mesmo mecanismo observado no esquema 16. Analisando o espectro de massas, podemos observar picos duplos ( $m/z$  135-137), referentes à abundância isotópica do Bromo. Há ainda o pico base de  $m/z$  69, referente à perda do átomo de bromo e de água (Figura 26B).

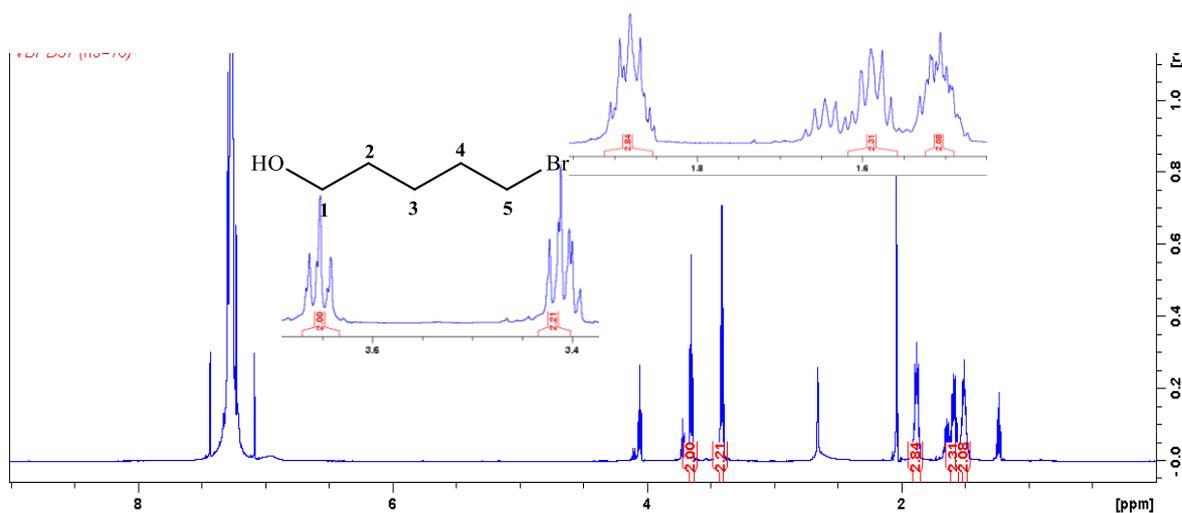
**Figura 28** - A) Íonograma e B) Espectro de massas do 5-bromo-1-pentanol.



Fonte: Autora, 2020.

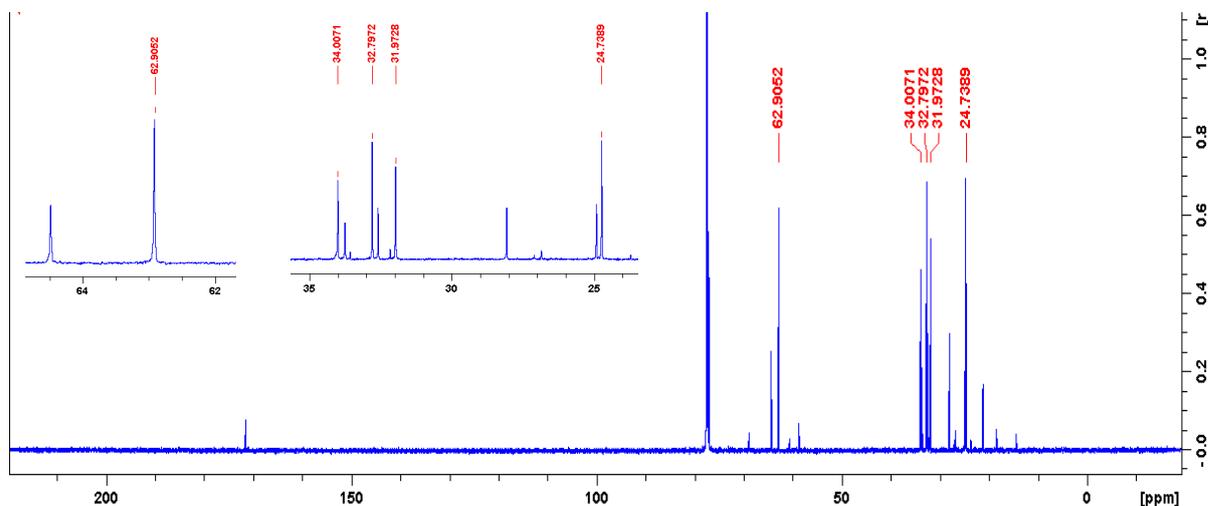
O espectro de RMN  $^1\text{H}$  traz os sinais nas regiões características para os grupos metilenos ligados à hidroxila e ao bromo, os quais apareceram em 3,65 ppm e 3,41 ppm, respectivamente. Devido à presença de algum resíduo de impureza, não se tem um sinal bem definido para os outros metilenos presentes na cadeia. Comparado com o encontrado na literatura por França (2018) para esse composto, é possível observar os sinais em 1,50, 1,58 e 1,88 ppm referentes a esses hidrogênios (Figura 29).

**Figura 29** - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do 5-bromo-1-pentanol.



O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  apresentou mais sinais que o esperado, proveniente de algum resíduo. Novamente, relacionando com os valores encontrados por França (2018), além das regiões características para alguns carbonos da estrutura, foi possível indicar quais os sinais referentes aos carbonos para esse composto. Destaca-se o C-1 ligado à hidroxila, com sinal em 62,9 ppm e o C-5 ligado ao bromo, com deslocamento em 34 ppm (PAVIA, et al, 2010).

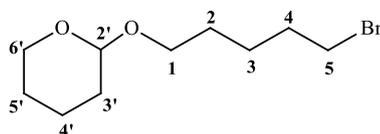
**Figura 30** - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do 5-bromo-1-pentanol.



Fonte: Autora, 2020.

O rendimento para essa etapa foi de 81,5%, sendo um rendimento bom. Assim como o observado para a obtenção do composto 12, o produto majoritário formado foi o composto monobromado mais uma vez destacando a eficiência do método por separação de fases.

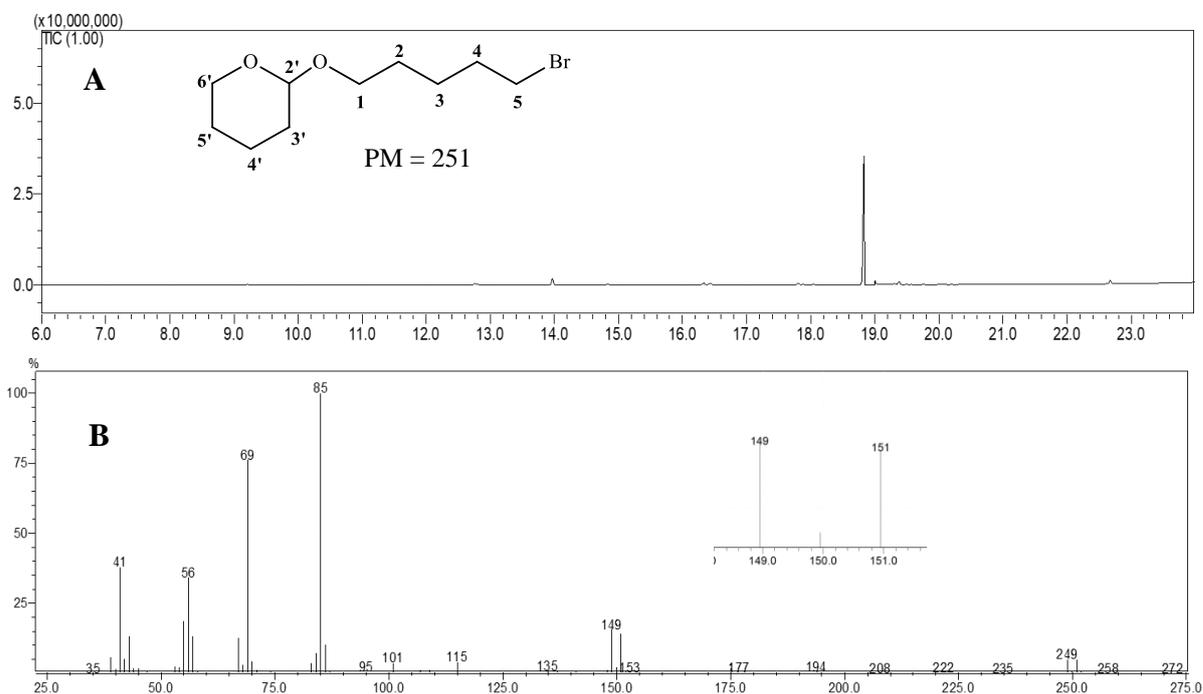
### 5.2.2 Síntese do 2-(5-Bromopentiloxi)-tetraidropirano (34)



Para a proteção da hidroxila do composto 33, também se utilizou o DHP, gerando o grupo acetal. Observou-se a presença de outro material presente no meio, sendo necessária uma purificação. O método utilizado consistiu numa partição líquido/líquido, usando hexano e uma mistura de MeOH/H<sub>2</sub>O (proporção de 8:2) como solventes, e a partir da fração hidroalcoólica, extraiu-se com AcOEt. O andamento da partição foi acompanhado por CCD, e o processo foi repetido até não se observar mais a presença desse composto.

Pelo espectro de massas (Figura 31B), observou-se que a reação ocorreu devido à presença dos picos referentes ao grupo protetor, sendo estes o  $m/z$  85 (THP), e  $m/z$  101 (acetal, OTHP). Também é possível observar picos duplos, indicando que ainda se tem bromo na estrutura, com razão  $m/z$  149-151.

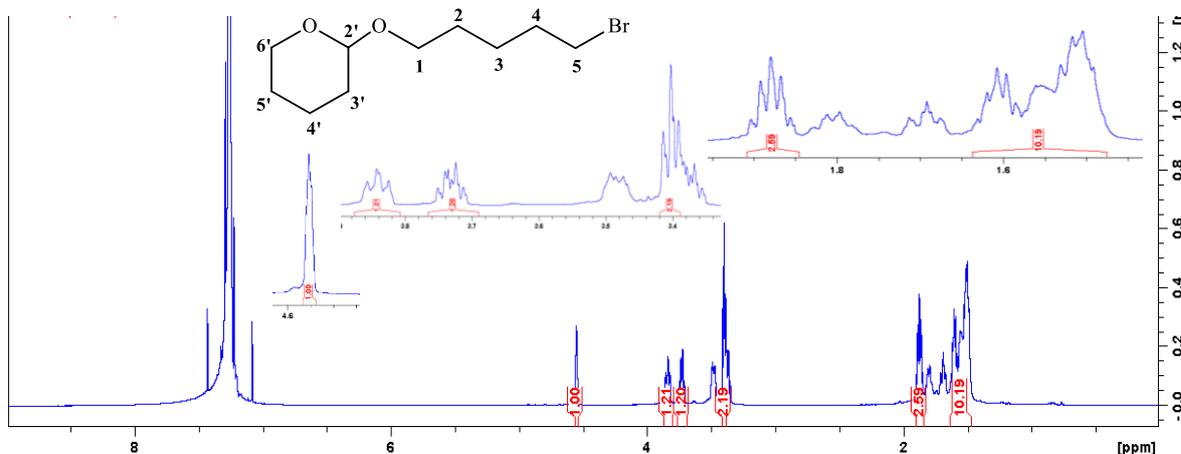
**Figura 31** - A) Ólograma e B) Espectro de massas do 2-(5-Bromopentiloxi)-tetraidropirano.



Fonte: Autora, 2020.

Novamente, devido a presença do grupo THP, se tem certa dificuldade na identificação de cada hidrogênio presente na estrutura. Analisando o espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , pode-se observar um sinal em 4,55 ppm, referente ao hidrogênio ligado ao carbono cetálico, C-2'. Como observado no intermediário haloálcool, os sinais para o C-1, ligado ao oxigênio, e para o C-5, ligado ao bromo, aparecem em 3,73 e 3,39 ppm respectivamente, estando em regiões semelhantes com um deslocamento um pouco maior no primeiro devido ao grupo protetor. O C-6', ligado diretamente ao oxigênio, apresenta deslocamento para os hidrogênios em 3,84 ppm. Os hidrogênios restantes aparecem numa faixa entre 1,4 – 1,9 ppm (Figura 32).

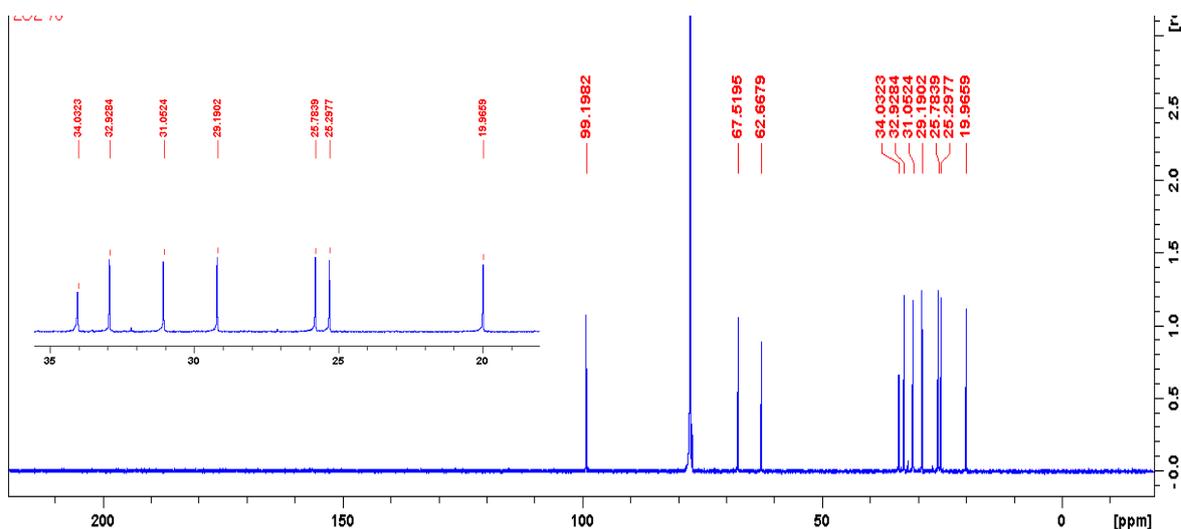
**Figura 32** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do 2-(5-Bromopentiloxi)-tetraidropirano.



Fonte: Autora, 2020.

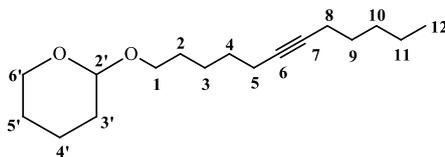
O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  traz 10 sinais, como esperado para os 10 carbonos presentes nessa estrutura. O carbono cetálico (C-2'), aparece em 99,1 ppm, enquanto os carbonos ligados somente a um oxigênio aparecem como os dois sinais seguintes em 67,5 e 62,6 ppm, sendo C-6' e C-1 respectivamente. O carbono que se encontra ligado diretamente ao bromo aparece com sinal 34 ppm, não havendo diferença do observado no composto 33 (Figura 33).

**Figura 33** - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do 2-(5-Bromopentiloxi)-tetraidropirano.



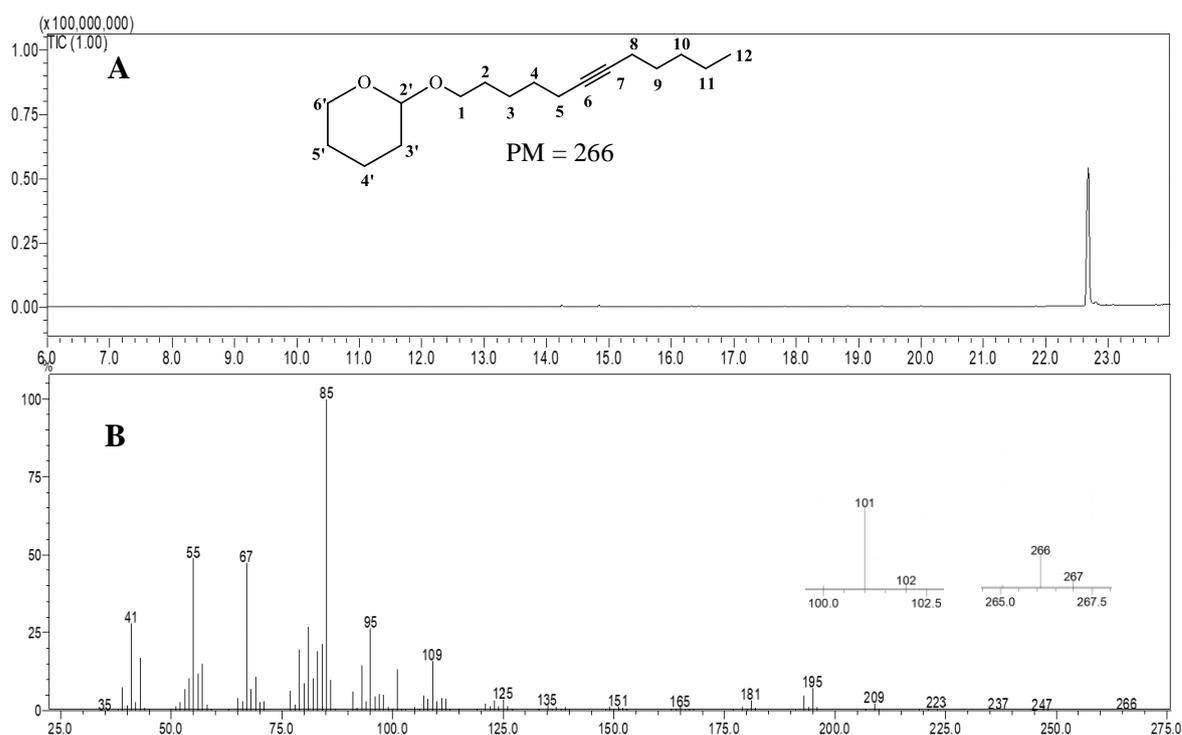
Fonte: Autora, 2020.

### 5.2.3 Síntese do 2-(dodec-6-in-1-iloxi)-tetraidropirano (36)



A reação de acoplamento ocorreu entre o composto 34 e o 1-heptino, seguindo o mecanismo anteriormente relatado (esquema 18). Observou-se no espectro de massas, a presença dos picos referentes ao grupo protetor ( $m/z$  85 e  $m/z$  101). Com a saída do fragmento  $m/z$  101, verifica-se a formação do fragmento com  $m/z$  165. Com baixa intensidade (região ampliada) se tem o pico do íon molecular em  $m/z$  266 (Figura 34).

**Figura 34** - A) Ílograma e B) Espectro de massas do 2-(dodec-6-in-1-iloxi)-tetraidropirano.

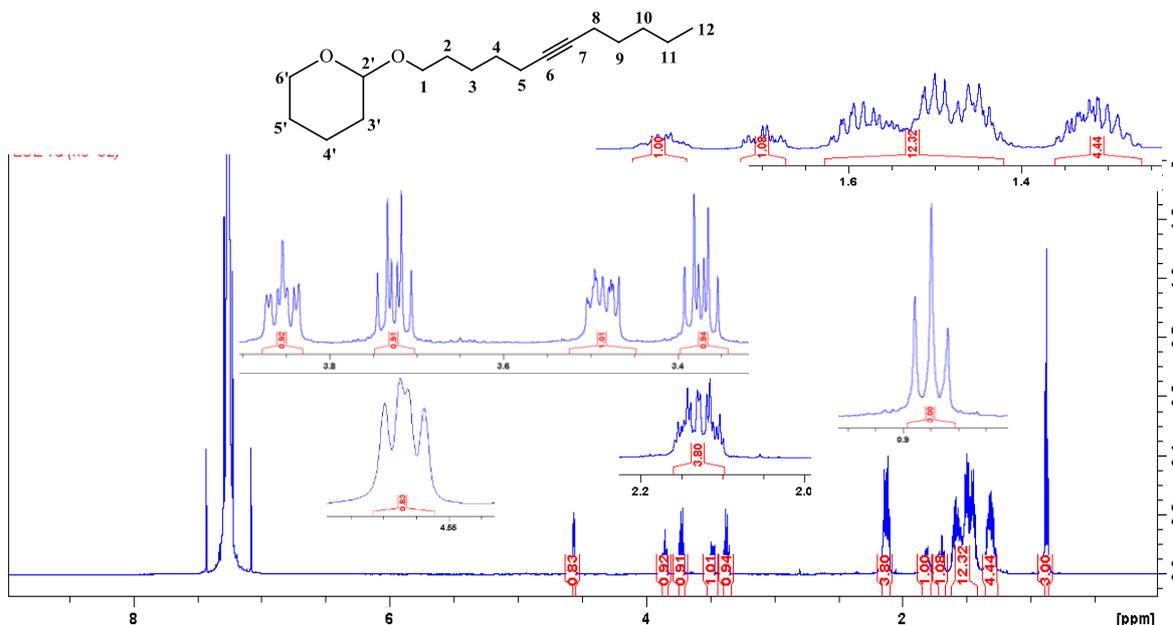


Fonte: Autora, 2020.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  traz um duplo duplete em 4,56 ppm ( $J = 2,90$  e  $3,01$  Hz) para o hidrogênio do C-2', como observado no intermediário bromado. Os hidrogênios do C-6' apareceram entre 3,70 – 3,87 ppm, enquanto no C-1, os hidrogênios apareceram em 3,39 ppm. A metila apareceu como um tripleto em 0,87 ppm ( $J = 7,12$  Hz). Os metilenos vizinhos

à tripla ligação apareceram com sinal em 2,10 – 2,15 ppm, com integração para 4 átomos de hidrogênio (Figura 35).

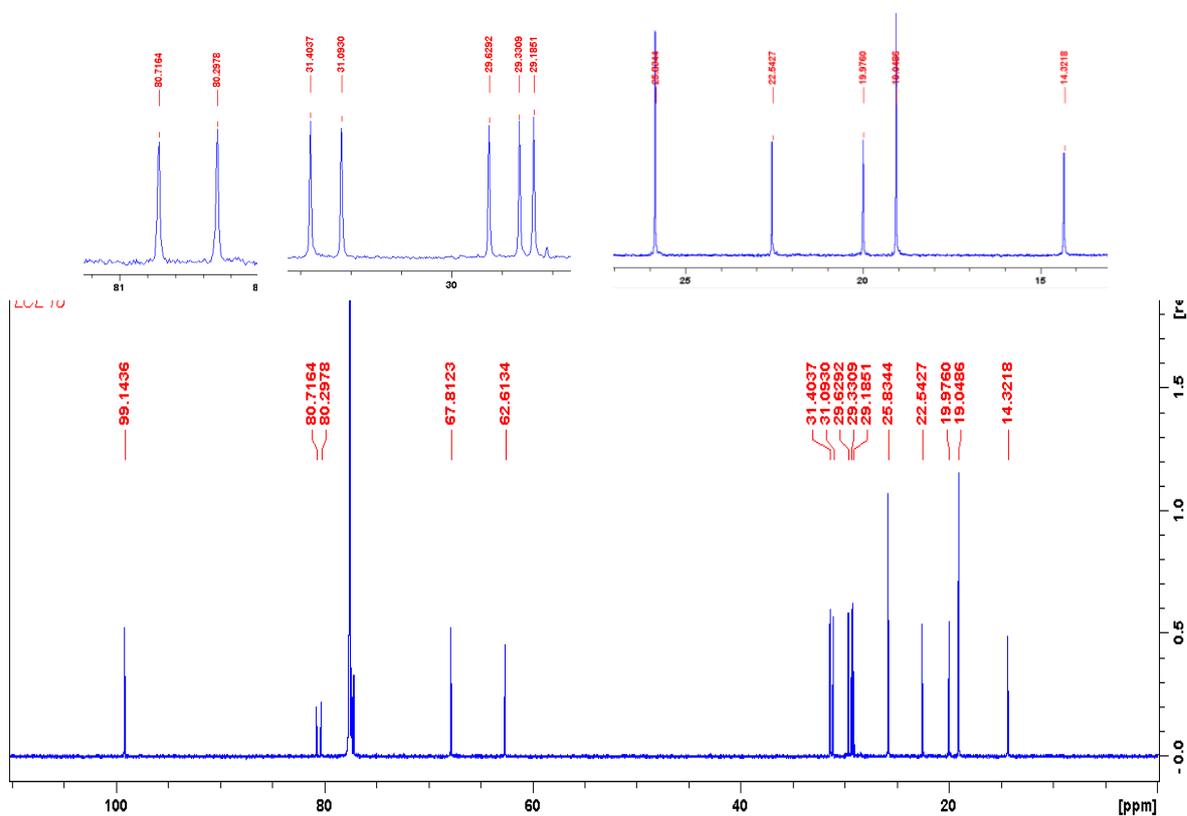
**Figura 35** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do 2-(dodec-6-in-1-iloxi)-tetraidropirano.



Fonte: Autora, 2020.

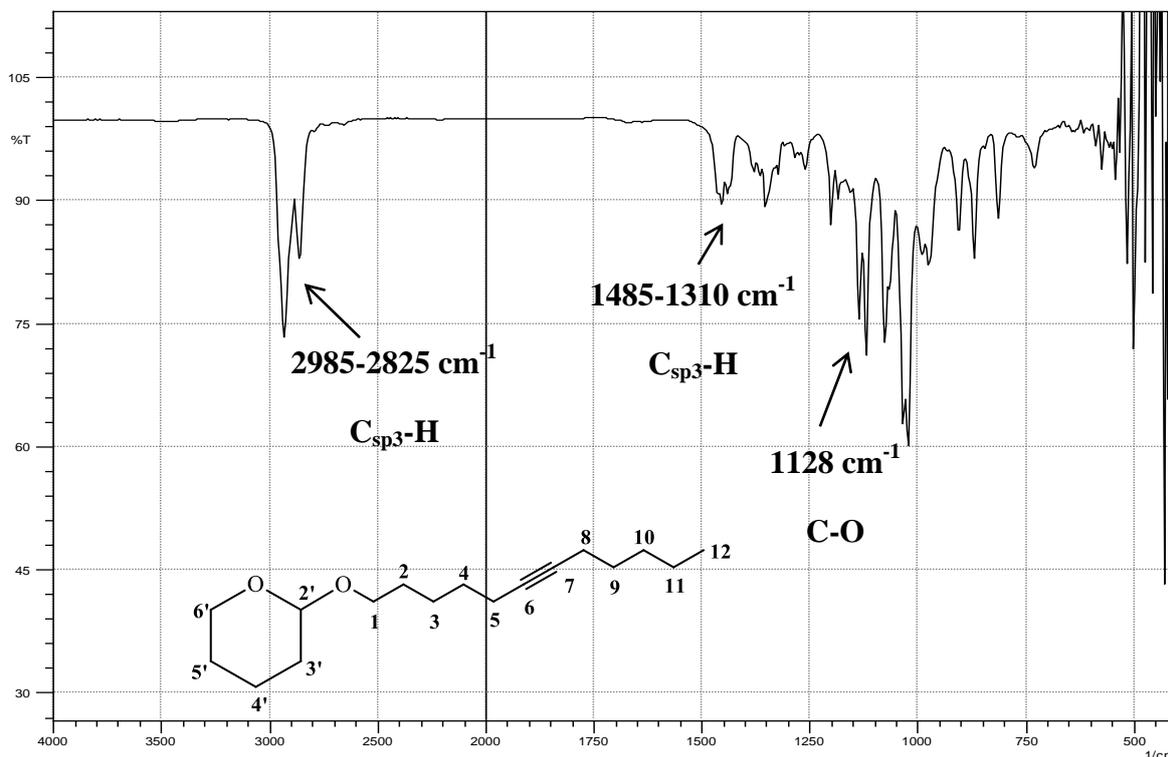
O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  traz 15 sinais para carbonos distintos, o que nos indica que ocorreu sobreposição de sinais, sendo necessária uma posterior análise heteronuclear de RMN HSQC, o qual identificará qual Carbono estará ligado a qual Hidrogênio. Os sinais com deslocamento em 19 e 25,8 ppm, aparecem com uma maior intensidade que os demais, sugerindo que dois grupos metílenos podem ter deslocamento químico coincidentes. Pode-se identificar, ainda, os sinais referentes ao C-2', ligado a dois oxigênios (99,1 ppm), os carbonos que se encontram ligados a um oxigênio, aparecendo na região esperada de 67,8 e 62,6 ppm para C-6' e C-1', respectivamente. Por fim, identifica-se também os carbonos sp, onde aparecem em 80,7 e 80,2 ppm, sendo C-6 e C-7, respectivamente (Figura 36).

**Figura 36** - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do 2-(dodec-6-in-1-iloxi)-tetraidropirano.



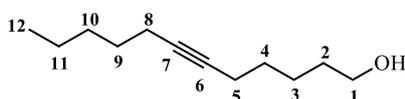
Fonte: Autora, 2020.

O material também foi analisado por espectroscopia na região do Infravermelho, onde podemos observar na figura 37 abaixo a presença da banda em  $1128\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação C-O do grupo funcional éter. Nesse espectro não é possível observar a banda na região de  $645\text{ cm}^{-1}$ , o qual indicaria a presença da ligação C-Br. Com esses dados, pode-se inferir que não se tem a presença do bromo na estrutura obtida, o que podemos tomar como indicativo que o acoplamento desejado ocorreu, sendo confirmado pelas análises de CG-EM e RMN descritas anteriormente (Figura 37).

**Figura 37** - Espectro de IV do 2-(dodec-6-in-1-iloxi)-tetrahidropirano.

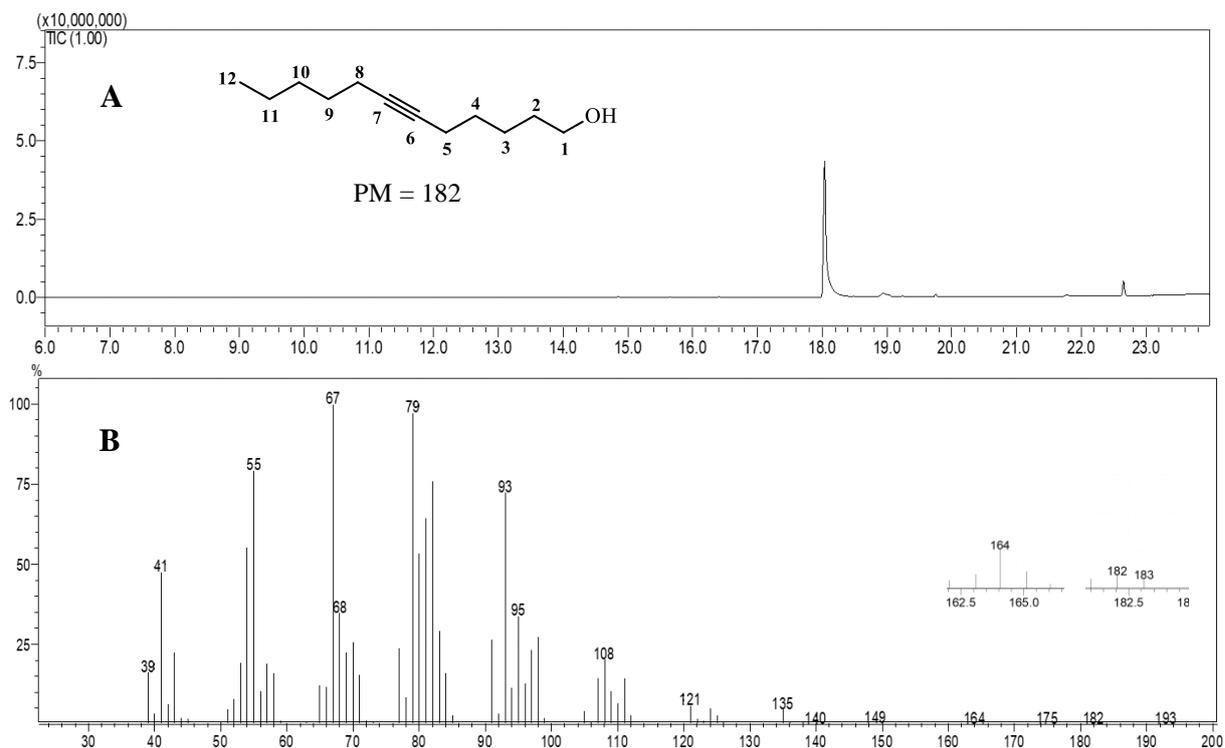
Fonte: Autora, 2020.

#### 5.2.4 Síntese do dodec-6-in-1-ol (37)



Seguindo o mecanismo observado no esquema 19, houve a formação do dodec-6-in-1-ol. Para esse composto, observou-se que houve a saída do grupo THP por não se ter mais a presença dos picos  $m/z$  85 e  $m/z$  101, do grupo protetor no espectro de massa. Observou-se, na região ampliada, a presença do pico do íon molecular ( $m/z$  182), e do pico referente à perda de 18 unidades de massa, o que podemos atribuir à perda de uma molécula de água ( $m/z$  164). Verificou-se ainda a presença do pico base, com  $m/z$  67, resultante da perda de acetileno (Figura 38B).

**Figura 38** - A) Íonograma e B) Espectro de massas do dodec-6-in-1-ol.

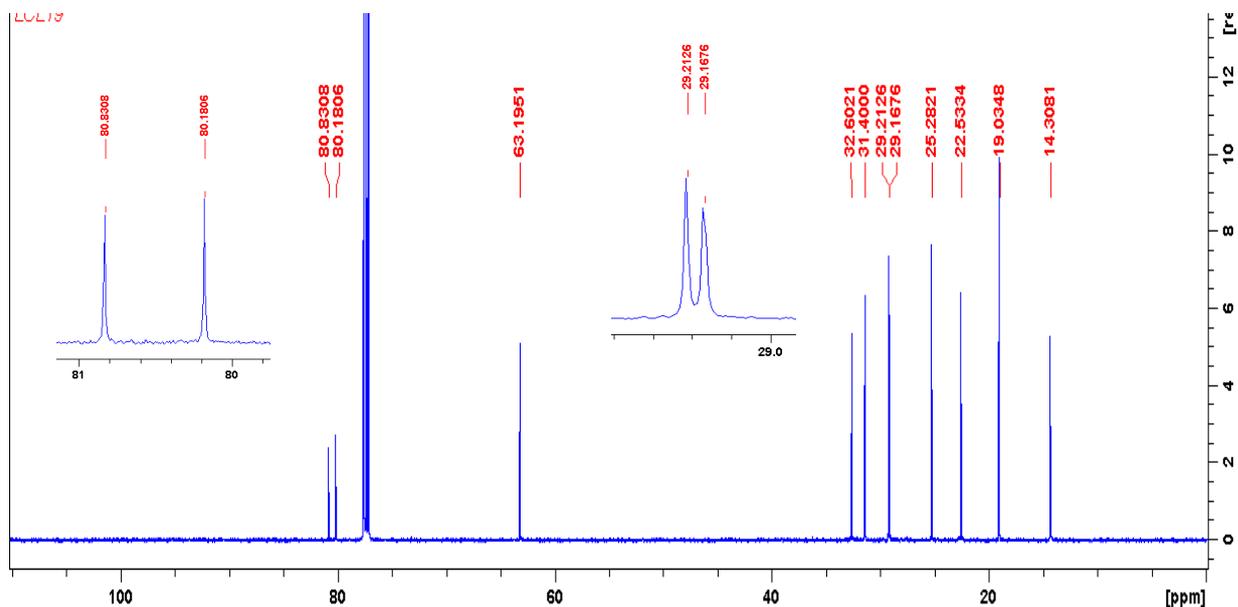


Fonte: Autora, 2020.

Analisando por RMN de  $^1\text{H}$ , na figura 39, podemos destacar dois sinais de interesse. O primeiro é referente à metila do C-12, cujo sinal de deslocamento aparece como um tripleto em 0,88 ppm ( $J = 7,12$  Hz), característico para esse fragmento e semelhante ao observado no intermediário anterior (composto 36). O segundo sinal destacado, dessa vez referente ao C-1, também aparece como um tripleto na região de 3,63 ppm ( $J = 6,63$  Hz) em região de deslocamento semelhante ao C-1 do intermediário anterior.



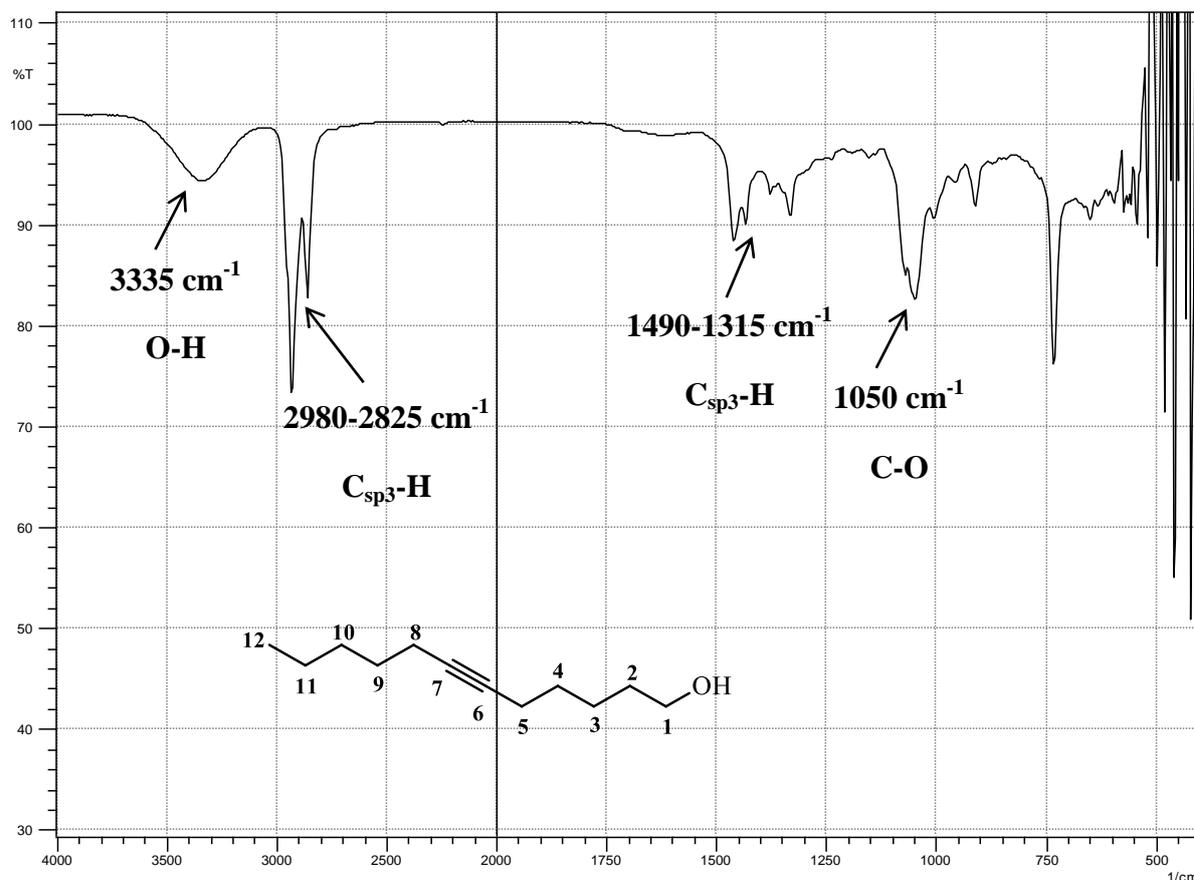
**Figura 40** - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do dodec-6-in-1-ol.



Fonte: Autora, 2020.

A amostra foi em seguida submetida à análise de espectroscopia na região do Infravermelho. Relacionando com o espectro do intermediário anterior (figura 37), podemos observar nesse a presença de uma banda em  $3335\text{ cm}^{-1}$ , sendo um indicativo do estiramento da ligação O-H, característico para álcoois. Em  $1050\text{ cm}^{-1}$  se tem a banda de absorção referente ao estiramento da ligação C-O, indicando a presença de álcool primário na estrutura (figura 41).

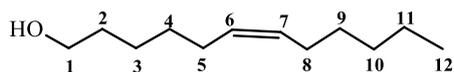
**Figura 41** - Espectro de IV do dodec-6-in-1-ol.



Fonte: Autora, 2020.

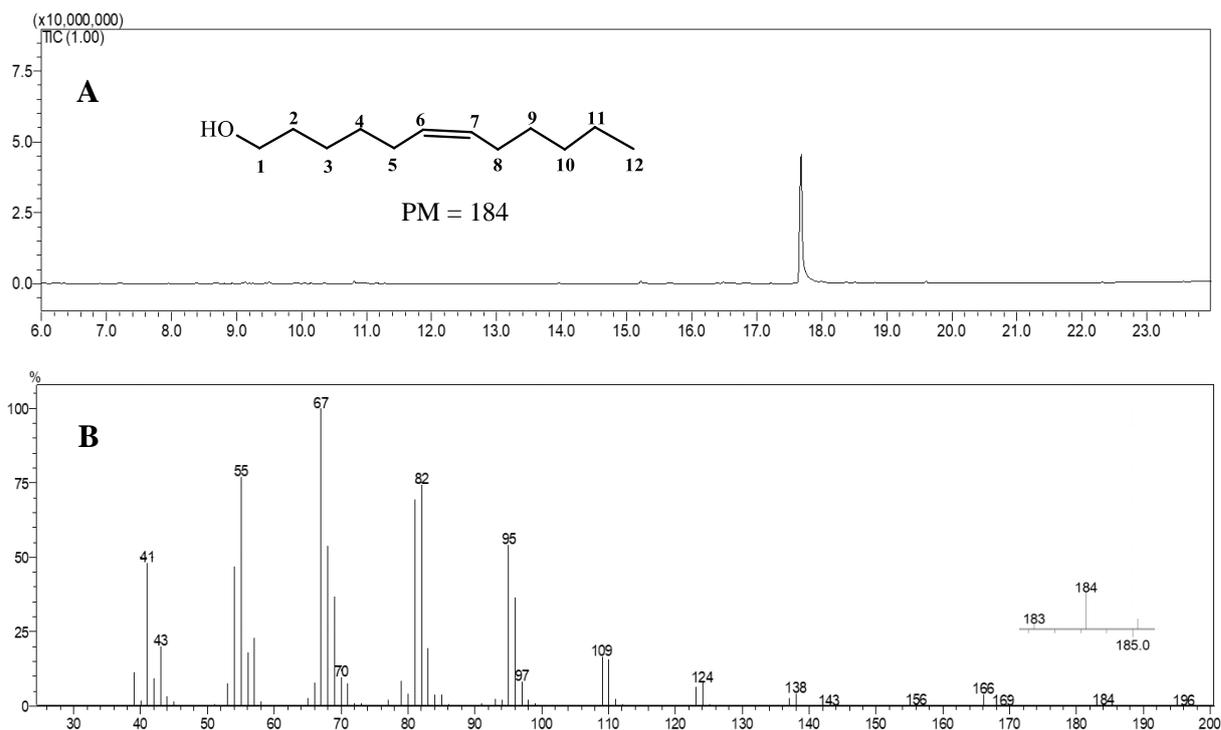
Esse produto foi formado com 99% de rendimento. A partir desse intermediário comum, é possível obter os quatro componentes feromonais para a *A. binocularis*, a partir da redução (*E* e *Z*) da tripla e uma posterior acetilação.

### 5.2.5 Síntese do (*Z*)-dodec-6-en-1-ol (38)



A redução para (*Z*)-dodec-6-en-1-ol ocorreu de forma estereosseletiva pelo uso do catalisador de Lindlar (Esquema 7). Pelo espectro de massas, observou-se o pico do íon molecular em *m/z* 184 (região ampliada), e o pico do fragmento com a perda de água em *m/z* 166 (Figura 42B).

**Figura 42** - A) Íonograma e B) Espectro de massas do (Z)-dodec-6-en-1-ol.

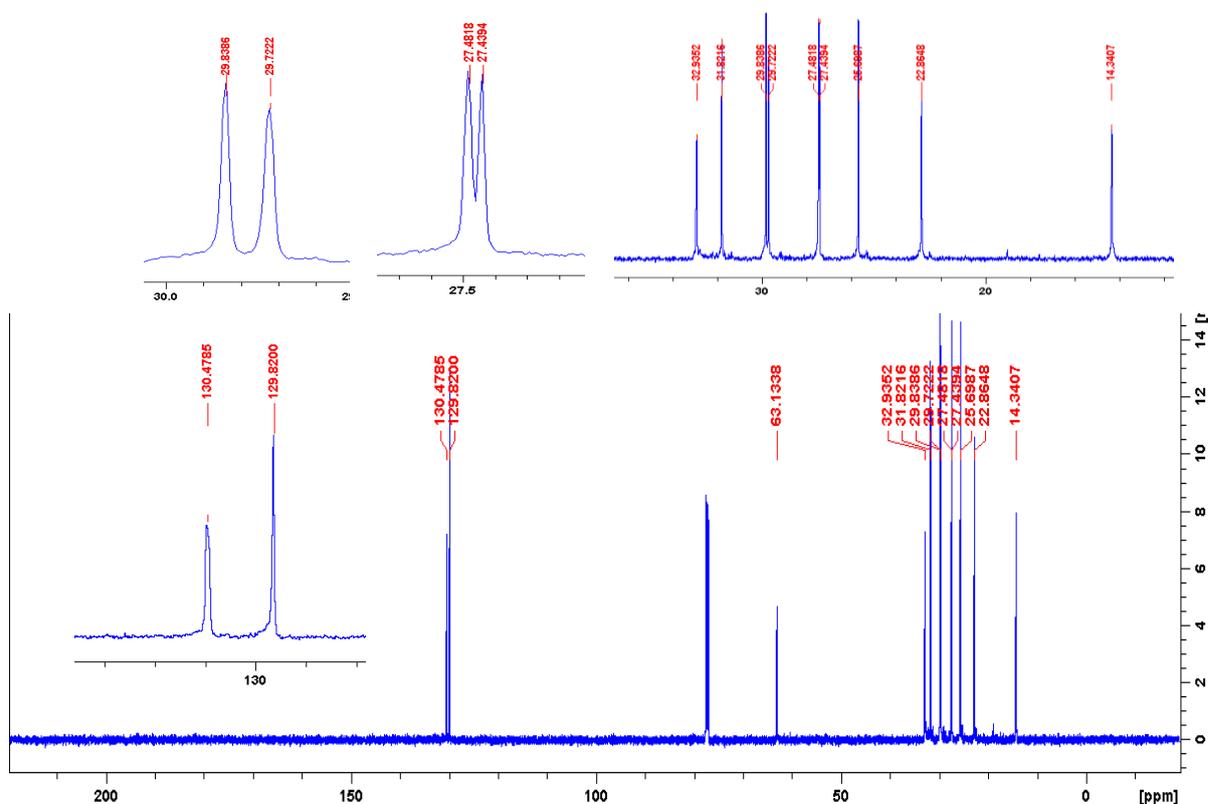


Fonte: Autora, 2020.

Analisando o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (figura 43), temos um multiplete em 5,31 – 5,38 ppm, o qual está integrado para dois hidrogênios, sendo estes referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos participantes da dupla. Analisando a constante de acoplamento, foi observado o valor de  $J = 5,77 \text{ Hz}$ . O valor para essa constante encontra-se dentro dos valores típicos de acoplamento esperado para uma ligação dupla de isomeria *Z* (6-14 Hz), o valor da constante de acoplamento para uma ligação *E* seria esperado entre 11-18 Hz (PAVIA, et al., 2010). Considerando, também, que o método utilizado para a formação desse produto foi estereoespecífico (uso do catalisador de Lindlar) para a formação do isômero *cis*, pode-se afirmar que o produto formado foi o esperado. Relacionando os outros sinais observados, tem-se aqueles referentes aos hidrogênios do C-1, ligado ao oxigênio, cujo deslocamento aparece na faixa já observada nos intermediários anteriores aqui relatados, em 3,64 ppm ( $J = 6,64 \text{ Hz}$ ). Os átomos de hidrogênios ligados a átomos de carbonos vizinhos aos participantes da dupla apareceram em 1,99 – 2,04 ppm, com integração para 4H. O sinal dos hidrogênios do grupo metila (C-12) apareceram na faixa de deslocamento comum para esse grupo, em 0,88 ppm ( $J = 6,92 \text{ Hz}$ ). Os demais apareceram na faixa de 1,25 – 1,57 ppm, totalizando 23 hidrogênios de acordo com o esperado para esse composto.



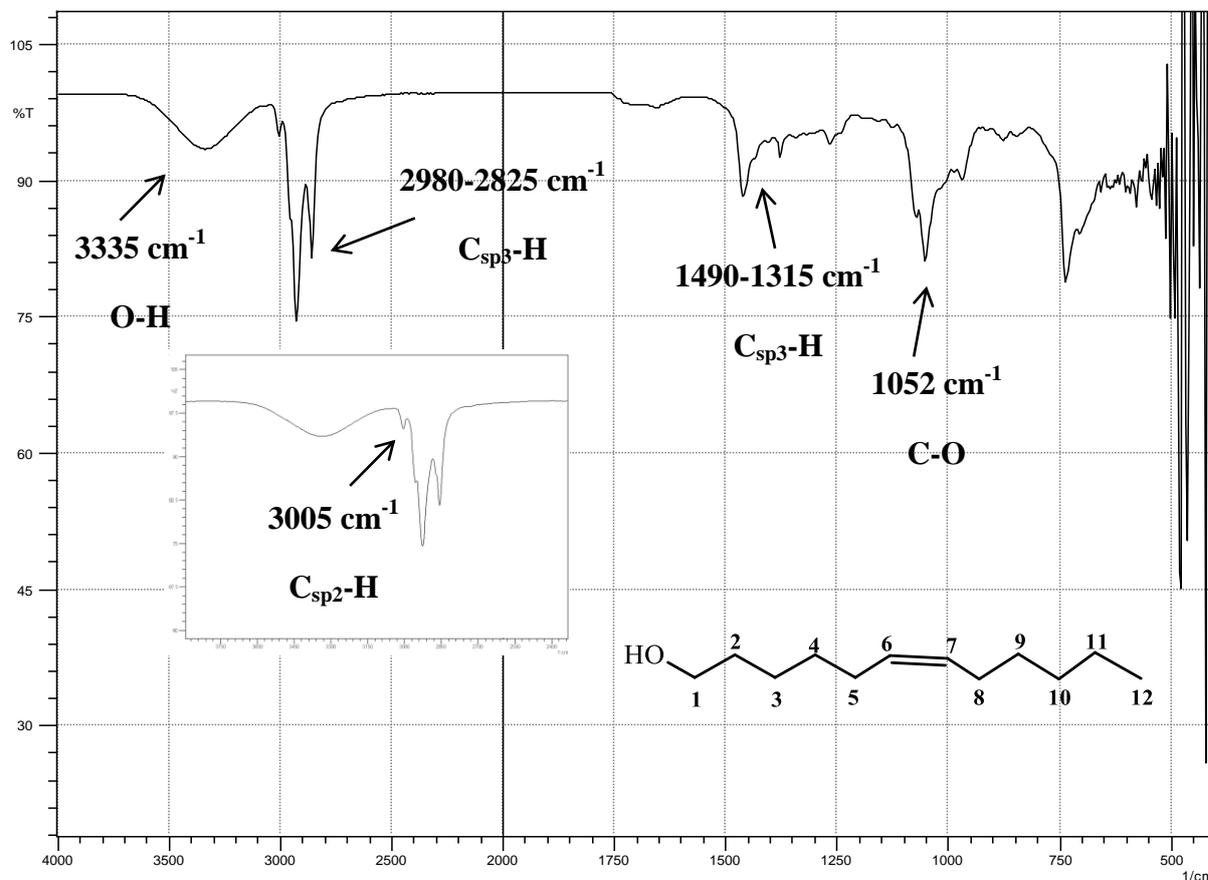
**Figura 44** - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do (Z)-dodec-6-en-1-ol.



Fonte: Autora, 2020.

Para completar sua caracterização, o composto 38 foi submetido à análise de espectroscopia na região do Infravermelho. O primeiro destaque consiste nas bandas que caracterizam a presença do álcool primário, sendo o estiramento da ligação O-H em  $3335\text{ cm}^{-1}$  e da ligação C-O em  $1052\text{ cm}^{-1}$ . Indicando a insaturação, temos o estiramento para a ligação C-H do C  $\text{sp}^2$  em  $3005\text{ cm}^{-1}$  (região ampliada), diferenciando dos estiramentos de C-H do C  $\text{sp}^3$  que aparecem entre  $2980\text{-}2825$  e  $1490\text{-}1315\text{ cm}^{-1}$  (Figura 45).

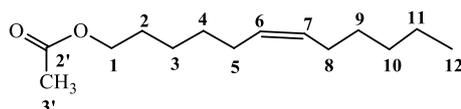
Figura 45 - Espectro de IV do (Z)-dodec-6-en-1-ol.



Fonte: Autora, 2020.

O rendimento para essa etapa foi de 41,8%. Dessa forma, obteve-se o primeiro componente feromonal da *A. binocularis*. O rendimento global para esse composto final foi de 27%, devido ao baixo rendimento nessa última etapa. Partindo desse composto foi possível obter o segundo feromônio, com mais uma etapa de acetilação.

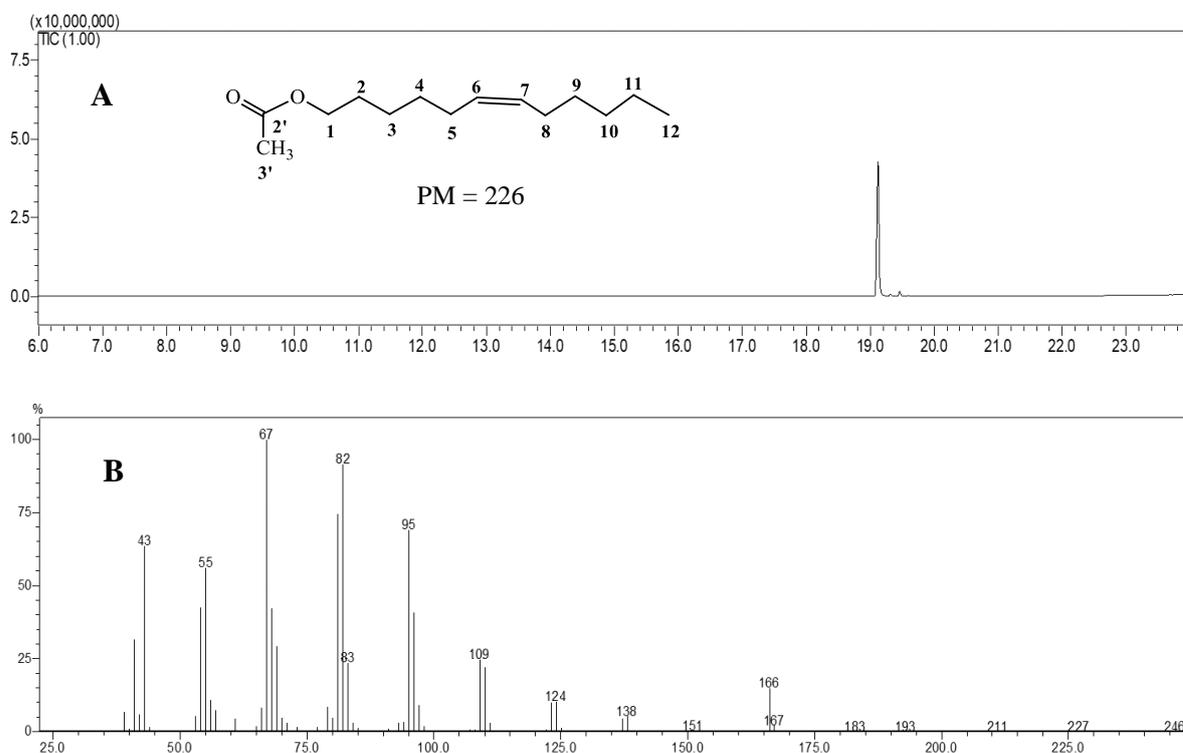
### 5.2.6 Síntese do Acetato de (Z)-dodec-6-en-1-ila (39)



A reação de acetilação ocorreu segundo o mecanismo descrito no esquema 15. No espectro de massas, observou-se a presença do pico  $m/z$  43, referente ao grupo acetila. Observou-se, também, o fragmento com razão  $m/z$  166, resultante da perda de ácido acético.

Aqui também se observou o pico base com  $m/z$  67, resultante da clivagem  $\alpha$  da ligação dupla, entre o C-5 e C-6 (Figura 46B).

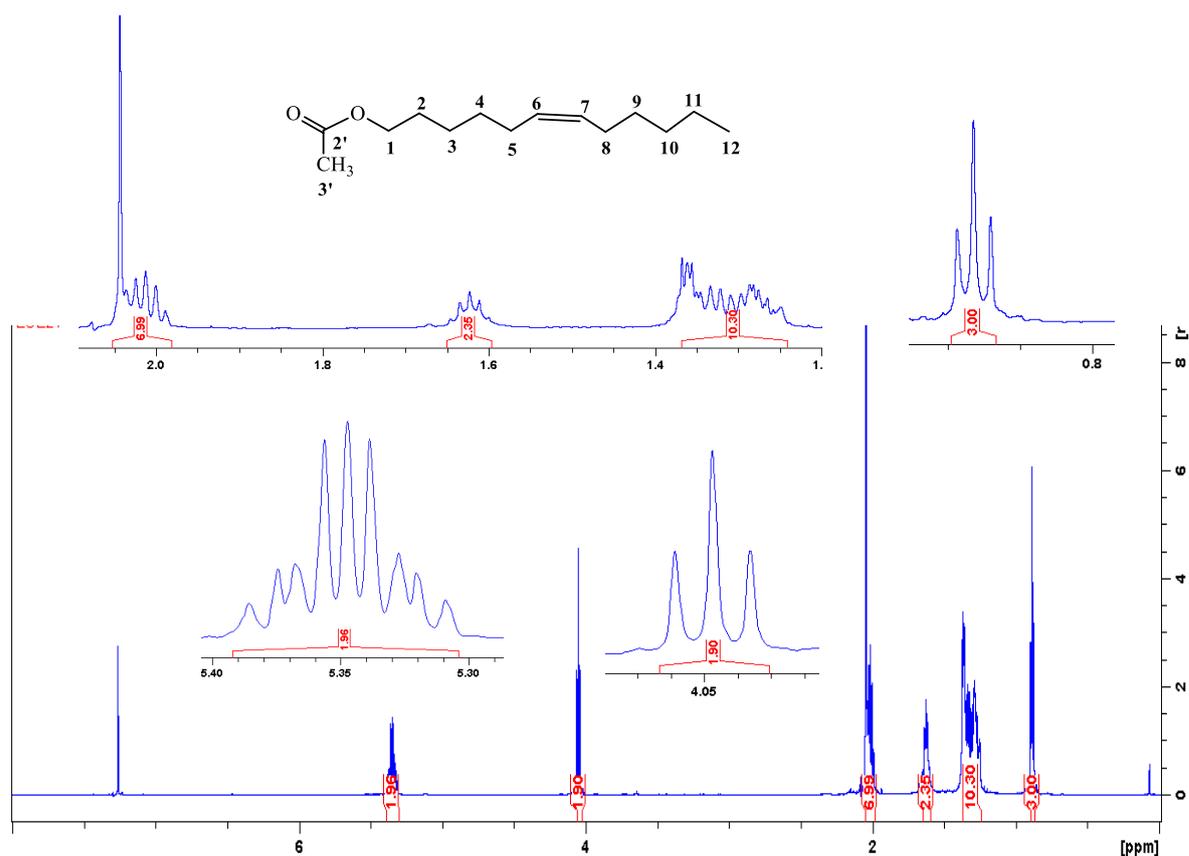
**Figura 46** - A) Íonograma e B) Espectro de massas do Acetato e (Z)-6-dodecenila.



Fonte: Autora, 2020.

Analisando o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 47), vê-se o deslocamento em 5,30 – 5,38 ppm para os hidrogênios ligados aos carbonos  $\text{sp}^2$  da ligação dupla. O acoplamento observado para este sinal foi de 5,79 Hz, indicando que essa dupla possui isomeria Z. O sinal para os hidrogênios do C-1 apareceu como um tripleto em 4,04 ppm ( $J = 6,76$  Hz), e a metila do C-12 apareceu na região esperada em 0,88 ppm ( $J = 7,03$  Hz). A metila ligada ao grupo funcional (C-3') aparece em 1,98-2,04, devido à maior eletronegatividade do grupo, torna os hidrogênios mais desprotegidos que o esperado. Nessa mesma região, observam-se os hidrogênios dos grupos metilenos C-5 e C-8. Os demais sinais apareceram na faixa de 1,24 – 1,64 ppm (Figura 47).

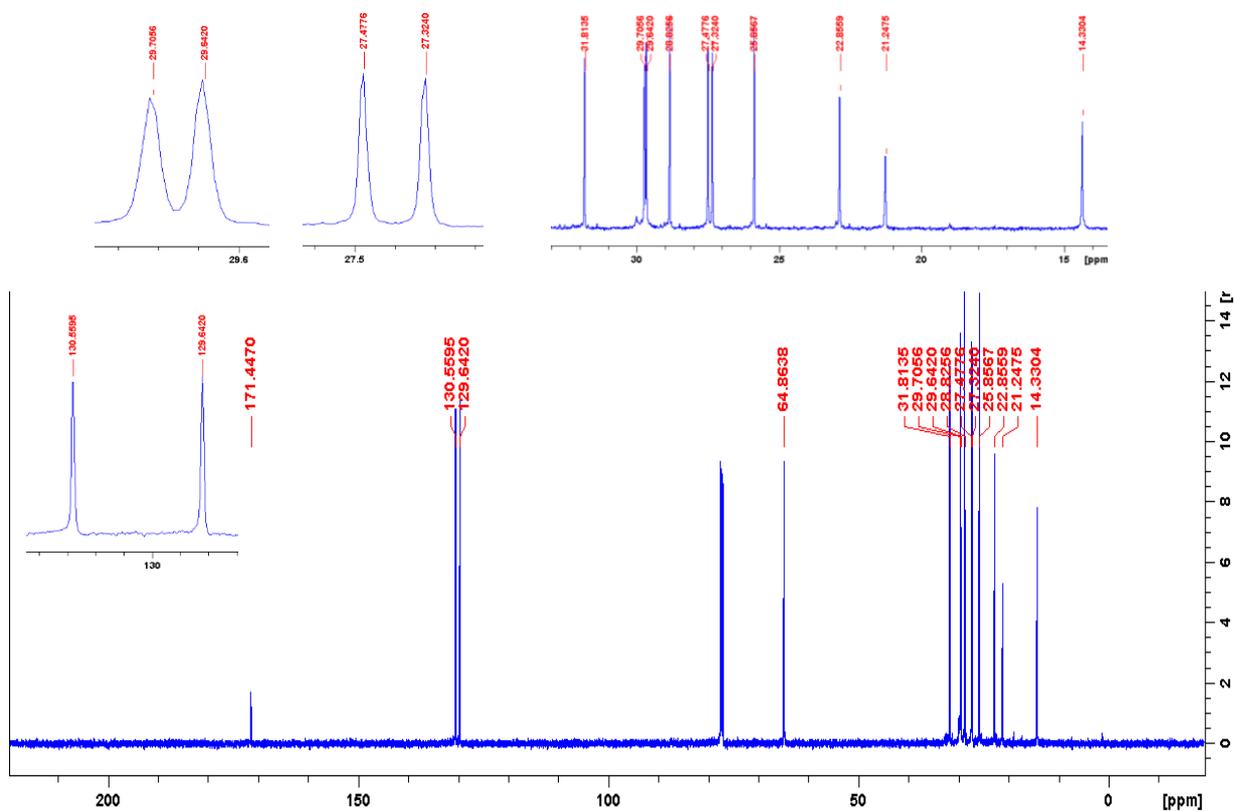
**Figura 47** - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do Acetato e (Z)-6-dodecenila.



Fonte: Autora, 2020.

Como esperado para esse composto, se tem a presença de 14 picos para carbonos distintos (Figura 48). Destaca-se o sinal na região mais desprotegida referente ao átomo de carbono da carbonila (C-2'), que apresenta deslocamento de 171,4 ppm. A metila ligada ao grupo funcional (C-3') apresenta deslocamento 21,2 ppm, um pouco mais desblindado devido ao grupo próximo ser bastante eletronegativo. O C-1 ligado ao oxigênio, possui deslocamento 64,8 ppm. E os dois carbonos participantes da dupla apresentam deslocamento 130,5 e 129,6 ppm semelhante ao composto 32.

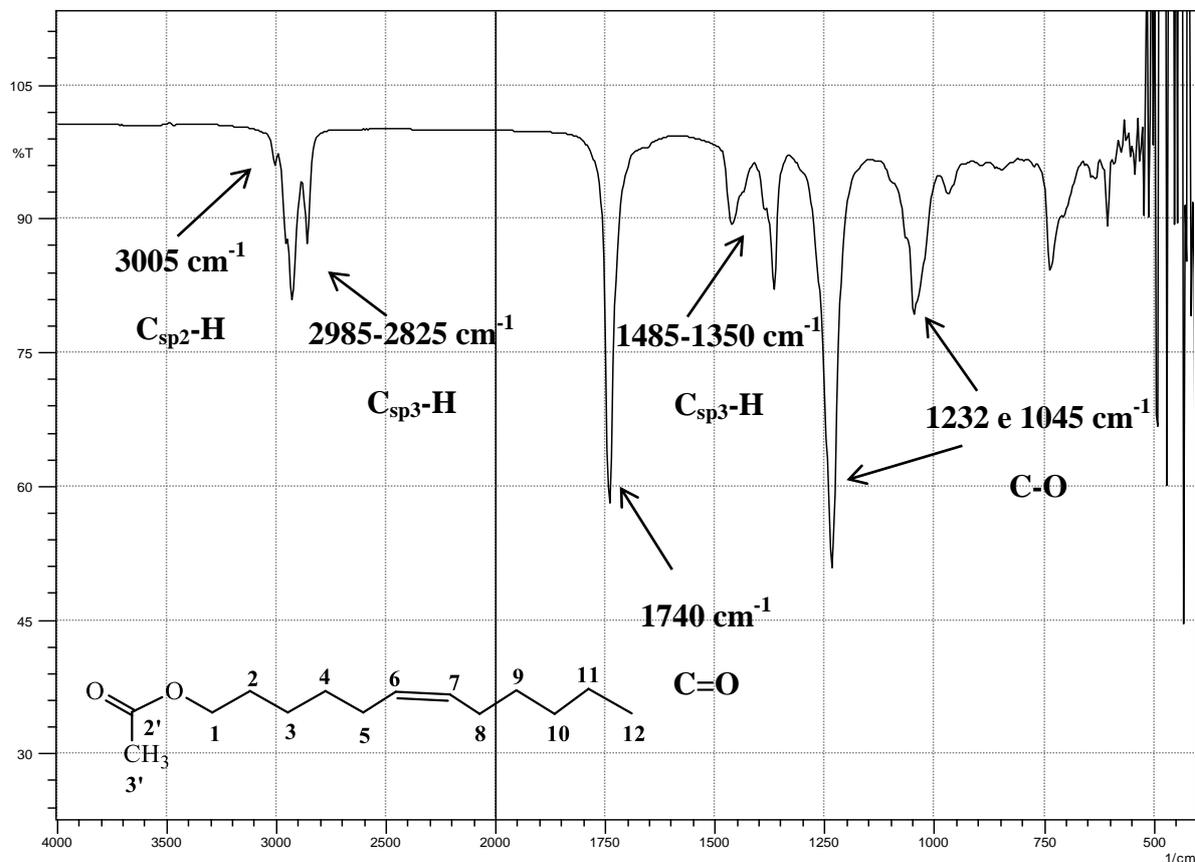
**Figura 48** - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do Acetato e (Z)-6-dodecenila.



Fonte: Autora, 2020.

O material também foi submetido à análise de espectroscopia na região do Infravermelho. O espectro apresenta uma banda referente ao estiramento das ligações C-H dos  $\text{C sp}^2$  a  $3005\text{ cm}^{-1}$ , enquanto as bandas para o estiramento C-H dos  $\text{C sp}^3$  ocorrem a  $2985\text{--}2825\text{ cm}^{-1}$  e  $1485\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ . O grupo funcional éster pode ser identificado no espectro a partir da banda em  $1740\text{ cm}^{-1}$ , de grande intensidade, referente ao estiramento da ligação dupla entre o carbono e o oxigênio da carbonila. A ligação C-O possui duas bandas de estiramento que aparecem no espectro em  $1232$  e  $1045\text{ cm}^{-1}$ .

**Figura 49** - Espectro de IV do Acetato e (Z)-6-dodecenila.



Fonte: Autora, 2020.

Dessa forma, se obteve o segundo possível componente feromonal para a *A. binocularis*, com um rendimento de 89% para essa etapa, e de 24% de rendimento global. O baixo rendimento em uma das etapas afetou o rendimento da rota, mas um trabalho de melhoria irá sanar esse problema e a rota será competitiva. Não foi possível realizarmos um trabalho de repetição exaustiva das reações, mas isso será realizado posteriormente pelo grupo.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As rotas propostas para obtenção dos feromônios das pragas aqui descritas são bem discutidas na literatura de síntese. De um modo geral, pode-se observar que as etapas se mostraram eficientes para a obtenção dos produtos desejados para a identificação e estudos de laboratório. Para uma síntese em escala para realizar o monitoramento e controle das pragas é ainda necessário um aprimoramento do rendimento geral. Um dos objetivos era completar a identificação dos componentes do feromônio e ao final não obtivemos todos os isômeros planejados, mas temos as rotas sintéticas completas e essa síntese deve prosseguir para a obtenção de todos os componentes, inclusive em quantidades suficientes para os testes de eficiência a campo para ambas as pragas. Ainda será necessário experimentos de scale up para otimizar as rotas para uma síntese comercial.

Como visto, dos cinco feromônios propostos para a *Anacampsis phytomiella*, apenas um componente foi obtido, o acetato de 9-decenila, o qual foi caracterizado, estando apto para os testes com o inseto. Para a *Anthistarcha binocularis*, dos 4 isômeros propostos foram obtidos o (Z) 6-dodecenol e o acetato de (Z) 6-dodecenila, que também estão disponíveis para os testes frente ao inseto.

Durante a realização do trabalho nos deparamos com algumas dificuldades, principalmente devido ao tempo de trabalho na bancada, cerca de 12 meses, e a inexperiência em laboratório de síntese da autora. Sobre as etapas sintéticas propostas, tivemos algumas dificuldades na obtenção do produto, onde se espera que futuros trabalhos possam dar andamento. As moléculas com isomeria *E*, por exemplo, não estavam sendo formadas, sendo necessária uma possível mudança de rota ou de reagente, como a substituição do metal sódio por lítio, ou uma melhor adaptação em nível de escala, visto que são etapas já realizadas dentro do grupo.

## REFERÊNCIAS

ALLISON, J. D.; CARDÉ, R. T. **Pheromone communication in moths: evolution, behavior, and application.** v. 63. Oakland, CA. 2016.

ANDO, T.; INOMATA, S.; YAMAMOTO, M. Lepidopteran Sex Pheromones. In: **The Chemistry of Pheromones and Other Semiochemicals I.** [s.l.] Springer, Berlin, Heidelberg, 2004. p. 51–96.

ANDO, T; YAMAKAWA, R. Analyses of lepidopteran sex pheromones by mass spectrometry. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, n. 7, p. 990-1002, 2011.

ARN, H.; TOTH, M.; PRIESNER, E. List of sex pheromone of Lepidoptera and related attractants, 2<sup>a</sup> Ed. Montfavet, 1992, 179p.

BERNARDO, V. B. Elucidação estrutural e síntese de feromônios sexuais de insetos: Avanços no controle de pragas agrícolas e do vetor da Leishmaniose Visceral. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Rede Nordeste de Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas. Maceió. 2017.

BOCH, R., SHEARER, D. Chemical releasers of alarm behaviour in the honey-bee, *Apis mellifera*. **Journal of Insect Physiology**, v. 17, n. 12, p. 2277-2285, 1971.

BOCH, R., SHEARER, D. & STONE, B. Identification of Iso-Amyl Acetate as a Active Component in the Sting Pheromone of the Honey Bee. **Nature** **195**, 1018–1020 (1962)

BRAINER, M. S. C. P.; VIDAL, M. F. Cajucultura nordestina em recuperação. Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste, [S.L], v. 3, n. 54, nov. 2018.

BUTENANDT, V. A.; BECKMANN, R.; STAMM, D.; HECKER R. Über den sexuallockstoff des seidenspinners. *Bombyx mori*. Reindarstellung und kostituion. **Z. Naturforsch.** 14b: p. 283-284, 1959.

CARDOZO, Herbert Martins. Síntese de derivados de carboidratos fundamentada nos preceitos da química verde. 2016. 84 f. Dissertação (Mestrado em química). – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

CEPEA. **Centro de estudos avançados em economia aplicada**. Disponível em <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/>>, acesso em 11 jan. 2020.

CHONG, J. Michael; HEUFT, Matthew A.; RABBAT, Phil. Solvent Effects on the Monobromination of  $\alpha,\omega$ -Diols: A Convenient Preparation of  $\omega$ -Bromoalkanols. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 65, n. 18, p. 5837-5838, 2000.

CLAYDEN, J.; GREEVS, N.; WARREN, S.; WOTHERS, P. Organic chemistry. Oxford University Press. 2th edition, 2012, USA.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/>>, Acesso em: 28 jan. 2020.

CORRÊA, A. G.; SANT'ANA, J. Fundamentos da comunicação química de insetos. In: FERREIRA, J. T. B.; CORRÊA, A. G.; VIEIRA, P. C. Produtos naturais no controle de insetos. São Carlos: **EdUFSCAR**., Série de textos da escola de verão em química, vol. III. 2001.

DIAS-PINI, N. D. S. et al. Respostas preliminares de progênies de cajueiro-anão à infestação da broca-das-pontas e da traça-da-castanha. Fortaleza-CE: Embrapa, 2018. 6-15 p.

DO NASCIMENTO, R. R.; SANTANA, A. E. G. Isolamento e identificação dos semioquímicos de insetos sociais. In: VILELA, E. F.; DELLA Lucia, T. M. C. (ed.). Feromônio de insetos: biologia, química e emprego no manejo de pragas 2. Ed. Ribeirão Preto: Holos. p. 65-71. 2001.

EMBRAPA, Visão 2030: o futuro da agricultura brasileira. Brasília, DF: [s.n.], 2018. 212 p.

FRANÇA, P. H. B. Síntese orgânica aplicada à ecologia química e à química medicinal. 2018. 172 f. Tese (Doutorado em química e biotecnologia). – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2018.

FREE, J.B. The stimuli releasing the stinging response of honeybees. **Animal Behaviour**, v.9, p.193-196, 1961.

GARCIA-MOTA, M.; GÓMEZ-DÍAZ, J.; NOVELL-LERUTH, G.; VARGAS-FUENTES, C.; BELLAROSA, L.; BRIDIER, B.; PÉREZ-RAMÍREZ, J.; LÓPEZ, N. A density functional theory study of the 'mythic' Lindlar hydrogenation catalyst. *Theor. Chem. Acc.* 128, 663-673, 2011.

GOULART, H. F. et al. Feromônios: Uma Alternativa Verde para o Manejo Integrado de Pragas. *Revista Virtual de Química*, [S.L], v. 7, n. 4, p. 1205-1224, jul./ago. 2015.

HILL, A.S., KOVALEV, B.G., NIKOLAEVA, L.N. et al. Sex pheromone of the fall webworm moth, *Hyphantria cunea*. **Journal of Chemical Ecology**. 8, 383–396, 1982.

HORRIGAN, L.; LAWRENCE, R. S.; WALKER, P. *Environmental Health Perspectives*, v. 110, p. 445-456, 2002.

KOSUGI, M. *et al. Chem. Letters*. 301, 1977.

LÖFSTEDT, C. et al. (3Z,6Z,9Z,12Z,15Z)-pentacosapentaene and (9Z,11E)-tetradecadienyl acetate: Sex pheromone of the spruce coneworm *Dioryctria abietella* (Lepidoptera: Pyralidae). **Journal of Applied Entomology**, v. 136, n. 1–2, p. 70–78, fev. 2012.

LÖFSTEDT, C.; WAHLBERG, N.; MILLAR, J. Evolutionary Patterns of Pheromone Diversity in Lepidoptera. In: **Pheromone Communication in Moths: Evolution, Behavior, and Application**. [s.l: s.n.]. p. 43–88. 2016.

LONDRES, F. **Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida**. – Rio de Janeiro: AS-PTA – Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa, 2011. 190 p. : il. ; 23 cm.

MARTINELLI, S. OMOTO, C. Resistência de lepidóteros-praga a inseticidas na cultura do algodão no Brasil. **Revista brasileira de oleaginosas e fibrosas**, Campina Grande, v.10, n.3, p.1167-1182, set./dez. 2006.

MATSUOKA, K. et al. Transport of a hydrophobic biosynthetic precursor by lipophorin in the hemolymph of a geometrid female moth which secretes an epoxyalkenyl sex pheromone. **Insect Biochemistry and Molecular Biology**, v. 36, n. 7, p. 576–583, 2006.

MELO, Q. M. S.; BLEICHER, E. Pragas do Cajueiro. In: SOBRINHO, R. B.; CARDOSO, J. E.; FREIRE, F. C. O. **Pragas de Fruteiras Tropicais de Importância Agroindustrial**. Brasília, 1998.

MESQUITA, A. L. M.; BECKER, V. O.; SOBRINHO, R. B. Taxonomic identification of Lepidopterous species of cashew plant in Brazil. **Anais da Sociedade de Entomologia do Brasil**, v. 27, n. 4, p. 655-656, 1998.

MESQUITA, A. L. M.; BRAGA SOBRINHO, R. Pragas do cajueiro. In: ARAÚJO, J. P. P. de (Ed.). Agronegócio caju: práticas e inovações. Brasília, DF: Embrapa, 2013. parte 3, cap. 1, p. 195-215.

MILSTEIN, D.; STILLE, J. K. A general, selective, and facile method for ketone synthesis from acid chlorides and organotin compounds catalysed by palladium. **Journal of the American Chemical Society**. v. 100, n. 11. P. 3636-3638. 1978.

MIYAURA, N. *et al.* A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides. **Tetrahedron Letters**. v. 20, n. 36. P. 3437-3440. 1979.

MIYAURA, N.; SUZUKI, A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. **Chemical Reviews**. v. 95. n. 7. p. 2457-2483. 1995.

MIYAURA, N.; SUZUKI, A. Stereoselective synthesis of arylated (*E*)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**. p. 866-867, 1979.

MORI, K. Pheromone Synthesis. **Topics in Current Chemistry**, v. 239, p. 1-50, 2004.

MORI, K. The Synthesis of Insect Pheromones. **Total Synthesis of Natural Products**, v. 4, 1981.

MORI, K.; TASHIRO, T. Useful Reactions in Modern Pheromone Synthesis. **Current Organic Synthesis**, v. 100, n. 1, p. 11-29, 2004.

MUTERO, A.; PRALAVORIO, M.; BRIDE, J.-M.; FOURNIER, D. Resistance-associated point mutations in insecticide-insensitive acetylcholinesterase. **Proceedings of National Academy of Science**, v. 91, p. 5922-5926, 1994.

NAVARRO, D. M. A. F.; MURTA, M. M.; DUARTE, A. G.; LIMA, I. S.; NASCIMENTO, R. R.; SANTANA, A. E. G. Aspectos práticos relacionados ao uso do Rincoforol, o feromônio de agregação da Broca-do-olho-do-coqueiro *Rhynchophorus palmarum* L. (Coleoptera: Curculionidae) no controle de pragas do coqueiro: análise de sua eficiência em campo. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 32-36, fev. 2002.

OLIVARI, L. A. G. A. Estudos visando a síntese do (11*E*,14*Z*)-hexadeca-11,14-dienal um possível feromônio sexual de *Condylorrhiza vestigialis* (Lepidoptera: Crambidae). 2019. 156 f.

Dissertação (Mestrado em Química). - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

OLIVEIRA, A. J.; SOUZA, I. T.; BERNARDO, V. B.; SANTOS, L. C.; LIMA, M. R. F.; GOULART, H. F.; SANTANA, A. E. G. Monobromination of  $\alpha,\omega$ -Diols: Highly Efficient Preparation of Synthetic Intermediates. **ChemistrySelect** 2019, 4, 10843– 10845.

MESQUITA, A. L. M.; BRAGA SOBRINHO, R. Pragas do cajueiro. In: ARAÚJO, J. P. P. **Agronegócio caju: práticas e inovações**, Brasília: Embrapa, p.195-215, 2013.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to spectroscopy: A guide for students of organic chemistry**, 3<sup>a</sup> ed., Thompson Learning, 2001.

ROCHAT, D.; MALOSSE, C.; LETIERE, M.; DUCROT, P.; RENOU, M.; DESCOINS, C. Male-produced aggregation pheromone of the American palm weevil, *Rhynchophorus palmarum* (L.) (Coleoptera: Curculionidae): Collection, identification, electrophysiological activity, and laboratory bioassay. **Journal of Chemical Ecology**, V. 17. P. 2127-2140. 1991.

SAATH, K. C. De O.; FACHINELLO, A. L. Crescimento da Demanda Mundial de Alimentos e Restrições do Fator Terra no Brasil. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, Piracicaba-SP, v. 56, n. 2, p. 195-212, abr./jun. 2018.

SANTANA, C. S. T. de. Síntese régio e estereosseletiva dos prováveis componentes feromonais da mariposa *Telchin licus licus* (Lepidoptera: Castniidae). 2010. Tese (Doutorado em química e biotecnologia). – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.

SANTOS, F. A. dos. A adoção do Manejo Integrado de Pragas (MIP) em cristalina-goias-brasil: uma análise sob a perspectiva da tomada de decisão. 2016. 87 f. Dissertação (Mestrado em Agronegócio). - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2016.

SIDRA: BANCO DE TABELAS ESTATÍSTICAS. Levantamento sistemático da produção agrícola - janeiro 2019. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/home/lspa/brasil>>. Acesso em: 23 fev. 2019.

SISTEMAS DE PRODUÇÃO EMBRAPA. Sistema de produção do caju. Disponível em: <[https://www.spo.cnptia.embrapa.br/conteudo?p\\_p\\_lifecycle=0&p\\_p\\_id=conteudoportlet\\_war\\_sistemasdeproducao16\\_1galceportlet&p\\_p\\_col\\_count=1&p\\_p\\_col\\_id=column-](https://www.spo.cnptia.embrapa.br/conteudo?p_p_lifecycle=0&p_p_id=conteudoportlet_war_sistemasdeproducao16_1galceportlet&p_p_col_count=1&p_p_col_id=column-)

2&p\_p\_state=normal&p\_r\_p\_-76293187\_sistemaproducaoid=7705&p\_r\_p\_-996514994\_topicoid=10308&p\_p\_mode=view>. Acesso em: 24 fev. 2019.

SOARES, A. M. L.; FRANÇA, P. H. B.; TRIANA, M. F.; SANTOS, J. M. dos; DIAS-PINI, N. S.; GOULART, H. F.; ARAÚJO-JÚNIOR, J. X.; SANTANA, A. E. G. Identification of  $\Delta 6$ -unsaturated, monoenyl type I pheromone compounds from the cashew stem borer *Anthistarcha binocularis* (Lepidoptera: Gelechiidae). **Pest Management Science**. v. 76. n. 4. p. 1435-1442. 2019.

SONOGASHIRA, K.; TOHDA, Y.; HAGIHARA, N. A conveniente synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines. **Tetrahedron Letters**. v. 16, n. 50. p. 4467-4470. 1975.

STANLEY-SAMUELSON, D. W.; JURENKA R. A.; CRIPPS, C.; BLOMQUIST, G. J.; RENOBLES, M. de. Fatty acids in insects: Composition, metabolism, and biological significance. **Archives of Insect Biochemistry and Physiology**, v. 9, n. 1, p. 1–33, 1988.

STILLE, J. K. The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organotin Reagents with Organic Electrophiles. **Angewandte Chemie International Edition in English**. v. 25. n. 6. p. 508-524. 1986.

TEIXEIRA, L. M. S. et al. Recomendações para o controle de pragas e doenças do cajueiro. **EMBRAPA-CNPq. Comunicado Técnico**, 1991.

THOMAZINI, M. J. A Comunicação Química entre os Insetos: Obtenção e Utilização de Feromônios no Manejo de Pragas. In: GONCALVES, R. C.; OLIVEIRA, L. C. de (Ed.). **Embrapa Acre: ciência e tecnologia para o desenvolvimento sustentável do Sudoeste da Amazônia**. Rio Branco, AC: Embrapa Acre, 2009. cap. 17, p. 338-354.

TUMLINSON, J. H.; SILVERSTEIN, R. M.; MOSER, J. C. Identification of the trail pheromone of leaf-cutting ant, *Atta texana*. **Nature**, London, v. 234, p. 348-349, 1971.

VANDERLEI, José Maurício de Lima. 2014. 79 f. Dissertação (Mestrado em química e biotecnologia). – Universidade Federal de Alagoas, 2014, Maceió, 2014.

VIDAL, Maria de Fatima. Cajucultura nordestina continua em declínio. **Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste**, [S.L], v. 2, n. 22, dez. 2017.

VILELA, E. F.; DELLA LUCIA, T. M. C. Introdução aos semioquímicos e terminologia. In: VILELA, E. F. e DELLA LUCIA, T. M. C. eds. **Feromônios de insetos: Biologia, Química e Emprego do Manejo Integrado de Pragas**, 2<sup>a</sup> edição, Ribeirão Preto: Holos, p. 9-12, 2001.

WUTS, P. G. M.; GREENE, T. W. Greene's protective groups in organic synthesis. 4 ed. Wiley. 2007. 1082 p.

ZARBIN, P. H. G.; RODRIGUES, M. A. C. M.; LIMA, E. R. Feromônios de insetos: tecnologia e desafios para uma agricultura competitiva no Brasil. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 722–731, 2009.