

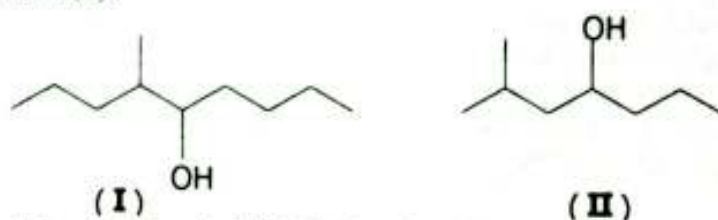
NGHIÊN CỨU CHẤT DẪN DỤ CÔN TRÙNG SEX PHEROMON. III. TỔNG HỢP METAMASUS

Đoàn Thị Hồng Nhung, Trần Kim Quý
Đại Học Khoa Học Tự Nhiên, Đại Học Quốc Gia TP.HCM

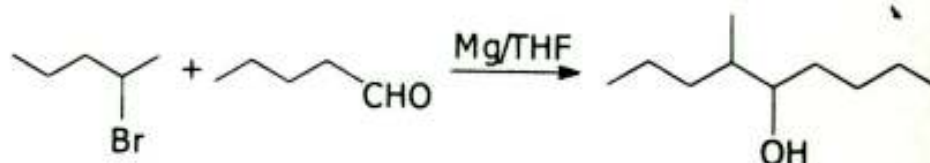
Abstract : The weevils of the genus *Metamasius hemipterus* cause serious economic losses of the sugar cane plantation throughout the world. To develop pheromon-batted-insect trap for the purpose of monitoring the pest population, many workers were successful in identifying a female produced aggregation pheromone common to the sugar cane weevils and named it *Metamasus*.

In the present paper we describe the synthesis of *Metamasus* by the Grignard reaction from pentanal and 2-bromopentane. The fuller regression equation containing three factors of interaction coefficients is established and the optimization by steepest ascent on a response surface is also studied to determine the coordinates of the extreme point.

Loại sâu *Metamasius hemipterus* họ Rynchophoraceae là những loài sâu đục thân gây rất nhiều tác hại cho cây mía, làm giảm sút nghiêm trọng sản lượng nhiều nông trường mía trên thế giới nhưng lại khó tiêu diệt bằng các phương pháp bảo vệ thực vật thông thường (1). Chất dẫn dụ sex pheromon do con cái tiết ra để dẫn dụ các con đực được Rochat và các cộng sự xác định bằng phương pháp sắc ký khí ghép khối phổ (GC-MS) là một hỗn hợp 4-metil-5-nonanol (I) và 2-metil-4-heptanol (II) trong đó (I) có hàm lượng và tác dụng dẫn dụ cao nhất. Các tác giả này đặt (I) là *Metamasus I* và (II) là *Metamasus II* (2).



Do nhu cầu bảo vệ cây mía khỏi bị sâu đục thân *Metamasius hemipterus* phá hại trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu điều chế *Metamasus I* theo phương pháp Grignard sử dụng pentanal và 2-bromopentan.



Cho 7,6g (0,316 mol) vỏ bào Mg và 20ml THF khan vào bình cầu 3 cổ dung tích 1l. Thêm từ từ vào bình 33,23g (0,22 mol) 2-bromopentan trong 180ml THF ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ. Làm lạnh bình cầu đến -5°C và thêm từng giọt dung dịch 9,47g (0,11 mol) pentanal trong 30ml THF khan. Giữ nhiệt độ phản ứng ở khoảng 0°C trong 2 giờ.

Sau phản ứng, thủy giải hỗn hợp với dung dịch NH_4Cl bão hòa. Tách lấy lớp THF, làm khan với NH_4Cl và chưng cất dưới áp suất kém. Sản phẩm phản ứng được sắc ký qua cột silica gel với dung ly pentan : diethyl eter (20:1). Chưng cất dưới áp suất kém thu được sản phẩm (4R,5R) 4-metil-5-nonanol, Đs $84^{\circ}\text{C}/28\text{mmHg}$, hiệu suất 71,85%

Phổ IR của hợp chất được ghi trên máy Perkin Elmer 4367 có các mũi đặc trưng:

$\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3400 (νOH); 2960 (νCH_3); 2915 (νCH_2); 2870 (νCH); 1050 ($\nu\text{C-O}$).

Phổ $^1\text{H-NMR}$ ghi trên máy Bruker AC 400 trong CDCl_3 có các mũi đặc trưng :
 δppm : 0,86 (d, 3H, $J=6,7\text{Hz}$); 0,9 (t, 3H, $J=7,2\text{Hz}$); 0,91 (t, 3H, $J=7,0\text{Hz}$); 1,16(m, 1H);
 1,23 (br, s, 1H:OH); 1,25-1,55(m, 10H); 3,49(m, 1H).

Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ ghi trên máy Bruker AC 200 trong CDCl_3 có các mũi đặc trưng:
 δppm : 13,6; 14,1; 14,4; 20,5; 22,8; 28,5; 34,2; 35,7; 37,9; 75,2.

Phổ MS được ghi trên máy R10-10C Nerway tử cực có các mũi đặc trưng :
 m/z : 158 (M^+); 140 ($\text{M-H}_2\text{O}$); 101 ($\text{M-C}_4\text{H}_9$); 87 ($\text{M-C}_5\text{H}_{11}$); 83 ($\text{M-H}_2\text{O-C}_4\text{H}_9$);
 69 ($\text{M-H}_2\text{O-C}_5\text{H}_{11}$); 57 (C_4H_9); 55 (C_4H_7); 43 (C_3H_7); 41 (C_3H_5).

Quy hoạch thực nghiệm:

Hoạch định thí nghiệm toàn phần với 3 yếu tố ở 3 mức :

Yếu tố	Mức thấp	Mức cơ sở	Mức cao
Nhiệt độ phản ứng x_1 , $^\circ\text{C}$	-5	0	5
Thời gian phản ứng x_2 , giờ	1,5	2	2,5
Tỷ lệ tác chất x_3 (2-bromopentan : pentanal)	1,5	2	2,5

Phương trình hồi qui có dạng :

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3$$

trong đó b_j là các hệ số của phương trình hồi qui được xác định bằng hệ thức :

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^8 x_{ij} \cdot y_i}{8}$$

x_{ij} là các giá trị ở dạng mở của x_j

Kết quả của các thí nghiệm hoạch định được ghi trong bảng 1

N	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	y	\hat{y}
1	+	-	-	-	+	+	+	-	68,41	69,78
2	+	+	-	-	-	-	+	+	63,54	64,68
3	+	-	+	-	-	+	-	+	74,72	73,24
4	+	+	+	-	+	-	-	-	69,18	68,14
5	+	-	-	+	+	-	-	+	73,45	73,88
6	+	+	-	+	-	+	-	-	71,68	68,78
7	+	-	+	+	-	-	+	-	77,58	77,34
8	+	+	+	+	+	+	+	+	69,45	70,24
I									71,78	
II									71,70	
III									72,07	

Ý nghĩa các hệ số b_j của phương trình hồi qui được kiểm định theo tiêu chuẩn Student.

$$T_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}} > t_{tt} (\alpha=0,05, f=2)$$

S_{b_j} là phương sai các hệ số

Với $t_{tt} = 4,3$ các hệ số b_{12} , b_{13} , b_{23} và b_{123} không có nghĩa. Phương trình hồi qui tính được là :

$$\hat{y} = 71,01 - 2,55x_1 + 1,73x_2 + 2,05x_3$$

Tính tương thích của phương trình hồi qui được đánh giá theo tiêu chuẩn Fisher. Giá trị Fisher với mức $p=0,05$; $f_1=N-1$; $f_2=n-1=2$ cho thấy phương trình hồi qui tương thích với thực nghiệm.

Từ phương trình hồi qui thu được, tiến hành tối ưu hóa theo phương pháp leo dốc dừng để xác định các điều kiện tối ưu cho phản ứng.

$b_1=-2,55$ chứng tỏ nhiệt độ tác động mạnh nhất và ngược chiều với phản ứng.

$b_2=1,73$ chứng tỏ trong vùng khảo sát khi thời gian tăng thì hiệu suất tăng.

$b_3=2,05$ chứng tỏ khi tỷ lệ tác chất x_3 tăng, hiệu suất cũng tăng.

Từ mức cơ bản thay đổi các yếu tố x_1 , x_2 , x_3 theo chiều tăng hiệu suất phản ứng

N	x_1	x_2	x_3	y
9	-2	2,2	2,2	72,15
10	-3	2,3	2,3	74,43
11	-4	2,4	2,4	76,05
12	-5	2,5	2,5	77,65
13	-6	2,6	2,6	76,13

Như thế phản ứng đạt hiệu suất cao nhất 77,65 khi phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ -5°C trong thời gian 2,5 giờ và tỷ lệ tác chất 2-bromopentan/pentanal 2,5.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. G.L.RESTREPO, A.F.RIVERA and B.J.RAIGOSA, *Ciclo de vida, hábitos y morfometría de Metamasus hemipterus* Oliver y *Rhynchophorus palmarum* L. (Coleoptera Curculionidae) en cana de azúcar (*Saccharum officinarum* L.) Acta Agro. Columbia, **32**, 33-34, 1982.
2. D.Rochat, C.Malosse, *C.R.Acad.Sci.Paris*, **316**, Serie II, 1737-1742, 1993.