

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL – UCS
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA**

SIDINEIA DANETTI

TESE DE DOUTORADO

Síntese dos feromônios de agregação decanoato de metila, (*E*)-dec-2-enoato de metila, (*Z*)-oct-2-enal e (*2E,4Z*)-decadieno-2,4-ato de metila e aplicação para controle de *Astylus variegatus* e *Euschistus heros*

**Orientador: Prof. Dr Sidnei Moura e Silva
Co-Orientador: Dr Paulo Roberto dos Santos**

CAXIAS DO SUL, 2023

SIDINEIA DANETTI

Síntese dos feromônios de agregação decanoato de metila, (*E*)-dec-2-enoato de metila, (*Z*)-oct-2-enal e (*2E,4Z*)-decadieno-2,4-ato de metila e aplicação para controle de *Astylus variegatus* e *Euschistus heros*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade de Caxias do Sul visando à obtenção do título de doutorado em Biotecnologia.

**Orientador: Prof. Dr Sidnei Moura e Silva
Co-Orientador: Paulo Roberto dos Santos**

CAXIAS DO SUL, 2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

D179s Danetti, Sidineia

Síntese dos feromônios de agregação decanoato de metila, (E)-dec-2-enoato de metila, (Z)-oct-2-enal e (2E,4Z)-decadieno-2,4-ato de metila e aplicação para controle de *Astylus variegatus* e *Euschistus heros* [recurso eletrônico] / Sidineia Danetti. – 2023.

Dados eletrônicos.

Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, 2023.

Orientação: Sidnei Moura e Silva.

Coorientação: Paulo Roberto dos Santos.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Feromônios. 2. Pragas agrícolas - Controle. 3. Biotecnologia. I. Silva, Sidnei Moura e, orient. II. Santos, Paulo Roberto dos, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 577.19:632.7

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Ana Guimarães Pereira - CRB 10/1460

SIDINEIA DANETTI

Síntese dos feromônios de agregação decanoato de metila, (E)-dec-2-enoato de metila, (Z)-oct-2-enal e (2E,4Z)-decadieno-2,4-ato de metila e aplicação para controle de *Astylus variegatus* e *Euschistus heros*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade de Caxias do Sul visando à obtenção do título de Doutor em Biotecnologia.

Aprovada em 24 de agosto de 2023.

Banca Examinadora

Orientador: Prof. Dr Sidnei Moura e Silva
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Co-orientador: Dr Paulo Roberto dos Santos
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Prof. Dr^a. Janaína da Silva Crespo
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr Marcelo Maraschin
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr Marcos Botton
Embrapa Uva e Vinho

Agradecimentos

Ao conselho Nacional de desenvolvimento Científica e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa.

À Universidade de Caxias do Sul (UCS), Instituto de Pós-Graduação de Biotecnologia (PPGBIO) e o Laboratório de Produtos Naturais e Sintéticos (LBIOP) pela disponibilização do espaço e materiais necessários para a realização do trabalho.

A empresa ISCATEC pela participação financeira e no desenvolvimento do trabalho.

Aos orientadores Sidnei Moura e Silva e Paulo Roberto dos Santos pela disposição de acompanhar e orientar o desenvolvimento dos trabalhos.

Ao Alexandre Frutazza e a Eliane Giehl pela concessão do espaço para realização dos testes.

Ao Leonardo Bonato e ao Prof^o Dr^o Wilson Sampaio de Azevedo Filho pelo auxílio na identificação dos insetos.

A Joseli Schwambach e Janaina Crespo pelo acompanhamento e revisão do trabalho.

Ao Gabriel André Turcatel bolsista de iniciação científica pelo auxílio nas atividades.

Aos colegas de trabalho pelo compartilhamento de informações e que de contribuíram de forma indireta com o trabalho.

A colega Manuela Laikowski, a Luana Crocoli e a Professora Mariana Roesch-Ely pela compressão, compartilhamento de ideias, incentivo e amizade.

Em especial a minha maravilhosa família: meu esposo que esteve meu lado incondicionalmente, sempre presente e me incentivando. A nossa filha maravilhosa, é uma dádiva divina, venceu e hoje está conosco cheia de vida e saúde, alegrando nossos corações e nos ensinando amar. Nossa pequena garotinha, é a prova deu que

cada dia é dia vale apenas, que amor verdadeiro é incondicional e simplesmente inexplicável. Gratidão por ter nos escolhidos. Amo amar vocês.

Resumo

Com o desequilíbrio ambiental e o aumento das monoculturas, os insetos-praga tem sido cada vez mais frequentes, causando graves problemas agrícolas. O controle destes insetos se limitou até anos recentes a inseticidas químicos que normalmente não são seletivos, causando impacto negativo ao meio ambiente e a saúde humana. Métodos alternativos tem sido buscado, entre eles destacamos os feromônios, os quais são aplicados de acordo com a função, tais como: sexual, de agregação, de trilha, de alarme, entre outros. Assim, este trabalho teve por objetivo sintetizar, caracterizar e testar a campo quatro compostos (decanoato de metila, (E)-dec-2-enoato de metila, (Z)-oct-2-enal e (2E,4Z)-decadieno-2,4-ato de metila) como feromônios de agregação dos coleópteros pragas *Astylus variegatus* e do percevejo *Euschistus heros* os quais são insetos que causam problemas em lavouras de milho, sorgo, feijão e hortaliças. Para isso, estes compostos foram sintetizados em reações de duas e três etapas com rendimentos médios entre 64 e 90%, purificados por destilação, com suas estruturas químicas caracterizadas por espectroscopia de ressonância magnética nuclear RMN de hidrogênio e carbono (RMN ¹H e RMN ¹³C), por espectrometria de massas de alta resolução (APCI-QTOF) e cromatografia à gás com detecção por espectrometria de massas (GC-MS). Para os testes em campo, foram utilizados 5 mg de produto impregnados em septos de borracha individual e aplicada em placas contendo cola entomológica sendo estes dispostos em armadilhas do tipo delta. Estas foram instaladas em lavouras de soja e porongo. Foram capturados 1319 inseto praga *Astylus variegatus* na cultura de soja, 3 insetos *Dichelops furcatus* e 6 insetos *Tyanta perditor* para a cultura de porongo. O percevejo *E. heros* não estava presente em nenhuma das culturas que foi exposta a molécula (2E,4Z)-decadieno-2,4-ato de metila.

Palavras-chave: Feromônios, *Astylus variegatus*, pragas da soja.

Abstract

By the environmental imbalance and the increase in monocultures, insect pests have become increasingly frequent and causing serious agricultural problems. Control of these insects was limited until recent years to chemical insecticides that are normally non-selective, causing a negative impact on the nature and human health. Alternative methods have been sought, among them we highlight pheromones, which are applied according to the function, such as: sexual, aggregation, trail, alarm, among others. Thus, this work aimed to synthesize, characterize and field test four compounds (methyl decanoate, methyl (*E*)-dec-2-enoate, (*Z*)-oct-2-enal and methyl (2*E*,4*Z*)-decadieno-2,4-ate) as aggregation pheromones of the coleopteran pests *Astylus variegatus* and the stink bug *Euschistus heros*, which are insects that cause problems in corn, sorghum, beans and vegetable crops. To this end, these compounds were synthesized in two- and three-step reactions with average yields between 64 and 90%, purified by distillation, with their chemical structures characterized by hydrogen and carbon nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H NMR and ¹³C NMR), by high-resolution mass spectrometry (APCI-QTOF) and gas chromatography with mass spectrometry detection (GC-MS). For crop field tests, 5 mg of product was used impregnated in individual rubber septa and applied to plates containing entomological glue, which were placed in delta-type traps. These were installed on soybean and porongo crops. 1319 insect pests *Astylus variegatus* were captured in the soybean crop, 3 *Dichelops furcatus* insects and 6 *Tyanta perditor* insects for the porongo crop. The pest bug *E. heros* was not present in any of the cultures that were exposed to the molecule methyl (2*E*,4*Z*)-decadiene-2,4-ate.

Keywords: Pheromones, *Astylus variegatus*, soybean pests.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas químicas dos feromônios sexuais isolados e identificados de fêmeas da Mariposa <i>Bombyx mori</i> , <i>Dendroctonus brevicomis</i> LeConte (1876) e <i>Trogoderma inclusum</i> LeConte (1854).	22
Figura 2. Estruturas químicas em (A) Feromônios sexuais de atração do <i>Anthonomus grandis</i> (bicudo-do-algodoeiro, (B) feromônio de agregação dos besouros <i>Dendroctonus frontalis</i> Zimmerman (1868) e do <i>Dendroctonus brevicomis</i> LeConte (1876), e o feromônios de agregação dos besouros de farinhas e grãos <i>Tribolium castaneum</i> e <i>Tribolium confusum</i>	24
Figura 3. Modelos de armadilhas utilizados no monitoramento e controle de pragas: (A) tipo Delta com placa de cola entomológica, imagens de Ivênio Oliveira Embraporgo e milho e Revista Cultivar, (B) funil sequenciado – imagem de synergy semiochemicals, (C) funil cônico, imagem de Itamar Queiroz Filho, (D) balde, imagem de Dreamstime, (E) Atrai e mata, imagens: Sandra M. M. Rodrigues.	26
Figura 4. Estruturas químicas dos feromônios de agregação 2-metil-3-buten-1-ol, verbenol e ipsdienol de besouros <i>Ips typographus</i> ,	27
Figura 5. (A) <i>A. variegatus</i> , adultos em flores silvestres, (B) <i>A. variegatus</i> em folhas de milho e (C) <i>A. variegatus</i> adultos em flores de algodão. (imagens de Ivan Cruz, da Embrapa Milho e Sorgo). Em (D) <i>A. variegatus</i> presentes na flor de girassol (imagem da Epagri, 26 de fevereiro de 2021).....	36
Figura 6. Larva-angorá (imagem de Ivan Cruz, da Embrapa Milho e Sorgo).....	37
Figura 7. (A) Presença de <i>A. variegatus</i> na fase floração do milho, (B) estilos-estigmas de milho e (C) espigas de milho com falha de polinização.....	38
Figura 8. Estruturas de semioquímicos para manejo integrado de <i>A. variegatus</i>	39
Figura 9. <i>E. heros</i> (a) na fase adulta, de imagem de Helvio Campoy e Mariana Durigan; (b) ovos recém depositados, imagem de J. J. da Silva e (c) ovos em fase de maturação, imagem de NOGUEIRA, K. O. Fonte: https://www.illac-br.org/euschistus-heros e https://maissoja.com.br/ciclo-do-percevejo-marrom-em-soja/	40
Figura 10. <i>E. heros</i> , no ciclo de desenvolvimento (ovos a fase adulta). Autor da imagem G. L. M. Rosa.	41
Figura 11. Estruturas químicas dos feromônios identificados e isolados de espécies pentatomidae.....	44

Figura 12. Área Vila Oliva, Caxias do Sul – RS, delimitada para realizar o teste em cultura de soja.	59
Figura 13. Área interior de Vicente Dutra – RS, delimitada para realizar o teste em cultura de porongo.	60
Figura 14. Espectro de RMN de ^1H do composto (2 <i>E</i>)-dec-2-enoato de metila obtido em CDCl_3 à 300,18 MHz.	61
Figura 15. Espectro de RMN ^{13}C para o composto (<i>E</i>)-dec-2-enoato de metila obtido em CDCl_3 à 75,49 MHz.	63
Figura 16. Espectro de <i>m/z</i> do composto sintético (<i>E</i>)-dec-2-enoato de metila.	64
Figura 17: Espectro de RMN de ^1H do composto decanoato de metila obtido em CDCl_3 à 300,18 MHz.	67
Figura 18. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto decanoato de metila obtido em CDCl_3 à 75,49 MHz.	68
Figura 19. Espectros de massas de alta resolução no modo MS em (A) e MS-MS em (B) para composto decanoato de metila em modo positivo APCI(+).	69
Figura 20. Espectro de RMN de ^1H do composto (2 <i>E</i> ,4 <i>Z</i>) deca-2,4-dienoato de metila obtido em CDCl_3 à 300,18 MHz.	71
Figura 21. Ampliação da região espectral de 5,7 a 7,7 ppm do espectro de RMN de ^1H do composto decanoato de metila obtido em CDCl_3 à 300,18 MHz.	72
Figura 22. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto (2 <i>E</i> ,4 <i>Z</i>) deca-2,4-dienoato de metila obtido em CDCl_3 à 75,49 MHz.	74
Figura 23. Espectros de massas de alta resolução MS em A e MS-MS em B para composto (2 <i>E</i> ,4 <i>Z</i>)-deca-2,4-dienoato de metila em modo íons positivos.	75
Figura 24. Cromatograma de GC-MS para a mistura (2 <i>E</i> ,4 <i>Z</i>)-deca-2,4-dienoato de metila e (<i>E</i>)-dec-2-enoato de metila.	76
Figura 25. Espectros de RMN de ^1H do feromônio (2 <i>Z</i>)-octen-2-al.	79
Figura 26: Espectro de ^{13}C RMN para o feromônio (2 <i>Z</i>)-octen-2-al.	81
Figura 27. Espectros de massas de alta resolução MS em A e MS-MS em B para composto (2 <i>Z</i>)-octen-2-al, em modo íons positivos.	82
Figura 28. Espectro de RMN de ^1H do composto (2 <i>E</i> ,4 <i>Z</i>) deca-2,4-dienoato de metila obtido em CDCl_3 à 300,18 MHz.	83
Figura 29: Espectro de ^{13}C RMN para o feromônio (2 <i>E</i> ,4 <i>Z</i>)-deca-2,4-dienoato de metila (método 2 e 3).	85

Figura 30. Espectros de massas de alta resolução MS em A e MS-MS em B para composto (2 <i>E</i> ,4 <i>Z</i>)-deca-2,4-dienoato de metila (método 2 e 3) em modo íons positivos.	86
Figura 31. Armadilha tipo Delta na cultura da soja (esquerda) e cartão stick usando (<i>Z</i>)-out-2-enal como atrativo após 48h de exposição (direita).	91
Figura 32. Análise ANOVA dos resultados de captura com teste de Tukey com nível de significância de 0,05. A) Sem tratamento com pesticidas; B) Com tratamento pesticida.	92
Figura 34. Espectro de massa, correspondente a pico 8.452 minutos de GC-MS do produto secundário (2 <i>E</i>)-deceno-2-ato de metila.	113
Figura 35. Espectro de massas, correspondente a pico 8.450 minutos de GC-MS do produto (2 <i>E</i> ,4 <i>Z</i>) deca-2,4-dienoato de metila.	114
Figura 33. Placa de armadilha delta com coleópteros presos na cola entomológica. Observa-se a infestação da lavoura com <i>A. variegatus</i>	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados obtidos do espectro de ¹ HRMN para o (2 <i>E</i>)-dec-2-enoato de metila obtido em CDCl ₃ à 300,18 MHz.	61
Tabela 2. Dados analíticos obtidos a partir dos espectros de massas do composto (E)-dec-2-enoato de metila	64
Tabela 3. Dados obtidos do espectro de ¹ HRMN para decanoato de metila obtido em CDCl ₃ à 300,18 MHz.	67
Tabela 4. Dados analíticos obtidos a partir dos espectros de massas do composto decanoato de metila.	70
Tabela 5. Dados obtidos do espectro de ¹ HRMN para (2 <i>E</i> ,4 <i>Z</i>) deca-2,4-dienoato de metila obtido em CDCl ₃ à 300,18 MHz.	71
Tabela 6. Dados analíticos obtidos a partir dos espectros de massas do composto (2 <i>E</i> ,4 <i>Z</i>)-deca-2,4-dienoato de metila.	76
Tabela 7. Dados de fragmentação do GC-MS.....	77
Tabela 8. Dados obtidos do espectro de ¹ HRMN para do feromônio (2 <i>Z</i>)-octen-2-al obtido em CDCl ₃ à 300,18 MHz.	79
Tabela 9. Dados analíticos obtidos a partir dos espectros de massas do composto (2 <i>E</i> ,4 <i>Z</i>)-deca-2,4-dienoato de metila.	82
Tabela 10. Dados obtidos do espectro de ¹ HRMN para (2 <i>E</i> ,4 <i>Z</i>) deca-2,4-dienoato de metila obtid	84
Tabela 11. Dados analíticos obtidos a partir dos espectros de massas do composto (2 <i>E</i> ,4 <i>Z</i>)-deca-2,4-dienoato de metila.	87
Tabela 12. Número médio (±SE) de <i>A. variegatus</i> capturados por armadilhas contendo o feromônio como atrativo para o modelo experimental com três repetições.....	91
Tabela 13: Número percevejos <i>D. furcatus</i> e <i>T. perditor</i> capturados por armadilhas contendo o feromônio como atrativo para o modelo experimental em cultura de porongo.	93

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Classificação de semioquímicas e critérios biológicos, adaptado de (MARIA et al., 2002; ZARBIN; RODRIGUES; LIMA, 2009).....	21
Esquema 2. Síntese do (2 <i>E</i> ,4 <i>Z</i>)-deca-2,4-dienatodienoato de metila via reação de Reck.	29
Esquema 3. Síntese do composto (<i>E</i>)-dec-2-en-4-inoato de metila via hidroboração-protonólise.....	29
Esquema 4. Síntese do composto (2 <i>E</i> ,4 <i>Z</i>)-deca-2,4-dienoato de metila via isomerização catalisada.....	30
Esquema 5. Passos reacionais para a síntese do composto (2 <i>E</i> ,4 <i>Z</i>)-deca-2,4-dienoato de etila.	30
Esquema 6. Síntese do composto o (2 <i>E</i> ,4 <i>Z</i>)-deca-2,4-dienoato de etila por acoplamento de Wittig.....	31
Esquema 7. Síntese de ésteres usando o método de esterificação de Fischer.....	32
Esquema 8. Esterificação de ácidos carboxílicos e álcoois catalisadas (a) por titânio envolto de argilomineral montmorilonitas (Ti ⁺⁴ -MMT-) e (b) silfos (PCl ₃ -n(SiO ₂) _n). .	33
Esquema 9. Síntese de ésteres com dupla ligação alfa-beta via isomerização.....	35
Esquema 10. Esquema de síntese do composto (2 <i>E</i>)-dec-2-enoato de metila.	46
Esquema 11. Esquema de síntese do decanoato de metila.....	48
Esquema 12. Esquema de síntese do composto (2 <i>E</i> ,4 <i>Z</i>)-deca-2,4-dienoato de metila.	50
Esquema 13. Esquema de síntese para a obtenção dos feromônios (<i>Z</i>)-octen-2-al e (2 <i>E</i> ,4 <i>Z</i>)-decadieno-2,4-ato de metila.	53

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVO GERAL	18
2.1.1	<i>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</i>	<i>18</i>
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1	AGRICULTURA NO BRASIL	19
3.2	SEMIOQUÍMICOS.....	20
3.3	APLICAÇÃO DE FEROMÔNIOS NO CAMPO	24
3.4	ÉSTERES METÍLICOS DE CADEIA LONGA COMO FEROMÔNIOS	28
3.4.1	<i>(2E,4Z)-deca-2,4-dienoato de metila.....</i>	<i>28</i>
3.4.2	<i>Decanoato de metila.....</i>	<i>31</i>
3.4.3	<i>(E)-dec-2-enoato de metila.....</i>	<i>34</i>
3.5	DESCRIÇÃO BIOLÓGICA DOS INSETOS ALVO	35
3.5.1	<i>Astylus variegatus: características, ciclo de vida, plantas hospedeiras e formas de controle.....</i>	<i>35</i>
3.5.2	<i>Euchistus heros, percevejo marrom da soja - características, ciclo de vida, plantas hospedeiras e formas de controle</i>	<i>40</i>
4	METODOLOGIA.....	46
4.1	REAGENTES E MATERIAIS	46
4.2	SÍNTESE QUÍMICA, PURIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS FEROMÔNIOS	46
4.2.1	<i>Obtenção de (E) dec-2-enoato de metila</i>	<i>46</i>
4.2.2	<i>Obtenção de decanoato de metila.....</i>	<i>48</i>
4.2.3	<i>Obtenção de (2E,4Z) deca-2,4-dienoato de metila (método 01).....</i>	<i>49</i>

4.2.4	<i>Obtenção de (2E,4Z) deca-2,4-dienoato de metila (método 02 e 03)</i>	52
4.3	METODOLOGIAS ANALÍTICAS.....	57
4.3.1	<i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e ¹³C</i>	57
4.3.2	<i>Espectroscopia de Massas de Alta Resolução.</i>	57
4.3.3	<i>Análises químicas dos produtos de reação por GC-MS</i>	57
4.4	TESTE DE ATRATIVIDADE DE INSETOS.....	58
4.4.1	<i>Ensaio de atratividade de insetos em cultura de soja</i>	58
4.4.2	<i>Ensaio de atratividade de insetos em cultura de Porongo</i>	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
5.1	SÍNTESE QUÍMICA DE (E) DEC-2-ENOATO DE METILA	61
5.1.1	<i>Identificação analítica do (E) dec-2-enoato de metila</i>	61
5.1.2	<i>Avaliação do processo de síntese do (E) dec-2-enoato de metila</i>	65
5.2	SÍNTESE QUÍMICA DE DECANOATO DE METILA	66
5.2.1	<i>Análise química qualitativa e quantitativa do decanoato de metila</i>	66
5.2.2	<i>Avaliação do processo de síntese do decanoato de metila</i>	70
5.3	SÍNTESE QUÍMICA DE (2E,4Z)-DECA-2,4-DIENOATO DE METILA.....	71
5.3.1	<i>Análise química qualitativa e quantitativa do (2E,4Z) deca-2,4-dienoato de metila (método 1)</i>	71
5.3.2	<i>Avaliação do processo de síntese do (2E,4Z)-deca-2,4-dienoato de metila (método 1)</i>	77
5.3.3	<i>Análise química da síntese do feromônio (2Z)-octen-2-al e (2E,4Z)-deca-2,4-dienoato de metila (método 2 e 3)</i>	78
5.3.4	<i>Avaliação da síntese do feromônio (2Z)-octen-2-al e (2E,4Z)-deca-2,4-dienoato de metila (método 2 e 3)</i>	87

5.3.5	<i>Análise geral dos métodos 1, 2 e 3 de sínteses do (2 E, 4 Z)-deca-2,4-dienoato metila</i>	89
5.4	ENSAIOS DE CAMPO	90
5.4.1	<i>Avaliação de atratividade de insetos em cultura de soja</i>	90
5.4.2	<i>Avaliação de atratividade de insetos em cultura de porongo</i>	92
6	CONCLUSÃO	95
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	97
8	REFERÊNCIAS	98
9	ANEXOS	112
9.1	ANEXO 1	113
9.2	ANEXO 2.....	114
9.3	ANEXO 3.....	115

1 INTRODUÇÃO

Pragas agrícolas causam perdas de produção de lavouras desde os primórdios da agricultura (Harari, 2020). Os agentes causadores de danos às culturas são fungos, vírus, bactérias e, principalmente, os insetos pragas como: coleópteros, pentatomidae e lepidópteros visto que a culturas representam uma fonte potencial e abundante de nutrientes. Desde o início, o homem buscou meios de proteger as lavouras e pomares por meio de desenvolvimento tecnológico, como seleção de cultivares resistentes, criação de barreiras naturais e meios de repelência (Roudart, 2010). Os avanços da química orgânica no século XX, oportuniza à síntese de novos compostos usados como armas na segunda guerra mundial e este fato trouxe o advento dos inseticidas químicos, possibilitando o controle em larga escala dos insetos pragas agrícolas. Apesar disso, com o aumento da população mundial e a necessidade crescente de alimentos, os desequilíbrios ambientais associados a grandes plantações em monocultura, tem aumentado a concentração de insetos pragas agrícolas (Goulart *et al.*, 2015; Pinto-Zevallos *et al.*, 2013). Estes fatores, somados ao uso repetitivo e com concentrações cada vez maiores de inseticidas tem levado a seleção de insetos resistentes (Moreira; Zarbin; Coracini, 2005). Neste contexto, o emprego de feromônios no monitoramento e controle de insetos demonstra ser uma alternativa viável para implantação no campo.

Os feromônios são metabólitos produzidos por insetos com objetivo de comunicação química à distância (Ceruti, 2007; Goulart *et al.*, 2015; Zarbin; Rodrigues; Lima, 2009). As moléculas são secretadas pelas glândulas odoríferas dos insetos ou excretadas no bolo fecal dos insetos possuindo capacidade de provocar ou despertar respostas comportamentais em insetos da mesma espécie (intraespecífica),

ou em espécies diferentes (interespecífica). Neste sentido, esta sinalização pode indicar interesse reprodutivo, presença de alimentos, perigo, oviposição, marcação de trilha, dentre outros (Ceruti, 2007; Gill; Goyal, 2016). Entre estes, destacamos que os feromônios de agregação (alimentar/reprodução) e os sexuais (reprodução) que são os mais citados na literatura quanto à aplicação no Manejo Integrado de Pragas (MIP) (Gill; Goyal, 2016).

As famílias de insetos classificadas como Lepidóptera, Coleóptera e Hemíptera constituem as espécies que promovem as perdas mais vultuosas em culturas de grande importância econômica (Ivan, C., 2021; Medina; Trecha; Rosa, 2013). O *Astylus variegatus* é uma espécie de besouro considerado praga agrícola de culturas agrícolas tropicais da América do Sul, como: milho, sorgo, feijão e cucurbitáceas, por promoverem danos por herbívoros nas fases larval (devoradores de sementes no solo) e adulta (consumidores de pólen) (Caparroz, 2021; Ivan, C., 2021). Por outro lado, o hemíptero *Euchistus heros* é predominante na América do Sul, em regiões de clima quente e úmido, proporciona danos econômicos no quinto estágio de desenvolvimento (ninfas) e especialmente na fase adulta (perfuradores de caule e vagens no período de enchimento de grãos), (Corrêa-Ferreira, 2005; Sosa-Gómez *et al.*, 2020). Neste contexto, atualmente existe dificuldade de controle destes insetos com os agroquímicos convencionais, principalmente por haver resistência adquirida a partir do uso exagerado dos inseticidas químicos, bem como pelo aumento da população causado pelo desequilíbrio ambiental correlacionados à agricultura extensiva. Assim, o feromônios sintéticos podem ser elevado como alternativa viável para monitoramento e controle das pragas (Medina; Trecha; Rosa, 2013; Schneider *et al.*, 2007; Sosa-Gómez *et al.*, 2020).

Para isso, se faz necessário a produção de feromônios sintéticos através de rotas sintéticas viáveis (números de passos, facilidade de uso e disponibilidade de materiais de partida, custos, entre outros fatores), passíveis de serem escalonadas viabilizando a produção dos mesmos em planta industrial. Ao longo da história temos acompanhado indicações de pesquisas que conduziram a casos de sucesso de manejo, usando armadilhas para avaliar com precisão a presença de infestações de insetos, e/ou controle de insetos por meio coleta em massa ou por confusão sexual nas mais diversas culturas agrárias (Goulart *et al.*, 2015; Zarbin; Rodrigues; Lima, 2009).

Neste sentido, os ésteres e aldeídos por serem moléculas voláteis têm sido comumente relatados na literatura como feromônios de agregação de muitas famílias de insetos-pragas agrícolas, como os pentatonídeos popularmente conhecidos como percevejos fede-fede e parasitoides micro himenópteros (Krupke; Brunner, 2003). Desta forma, este trabalho tem como objetivo desenvolver rotas de síntese para três ésteres metílicos de onze carbonos (decanoato de metila, (E)-dec-2-enoato de metila e (2E,4Z)-deca-2,4-dienoato de metila, e um aldeído (Z)-oct-2-enal feromônios de agregação para a espécie de coleóptero *A. variegatus*, pragas de lavouras de milho, sorgo e feijão e hortaliças (cucurbitáceas) do centro-sul do Brasil. Sendo o (2E,4Z)-deca-2,4-dienoato de metila feromônios sexual de atração para o percevejo *E. heros* praga em cultura de leguminosas, especialmente soja. Estes compostos foram testados em campo a fim de determinar a aplicabilidade dos mesmos. Por fim, as rotas sintéticas foram avaliadas quanto a viabilidade de escalonamento em planta industrial.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Produzir sinteticamente os ésteres decanoato de metila, (*E*)-dec-2-enoato de metila e (*2E,4Z*)-deca-2,4-dienoato de metila e o aldeído (*Z*)-oct-2-enal os quais são feromônios de sexual de atração do percevejos (*Pentatomidae*) e feromônios de agregação para vaquinhas (*Chrysomelidae* e *Melyridae*), além de testar os mesmos quanto à aplicação para controle biológico destes insetos pragas de culturas agrícolas brasileiras.

2.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Revisar e determinar as melhores rota de síntese para os compostos decanoato de metila, (*E*)-dec-2-enoato de metila e (*2E,4Z*)-deca-2,4-dienoato de metila e o aldeído (*Z*)-oct-2-enal
- Sintetizar, purificar e caracterizar as estruturas químicas dos compostos: decanoato de metila, (*E*)-dec-2-enoato de metila e (*2E,4Z*)-deca-2,4-dienoato de metila e o aldeído (*Z*)-oct-2-enal
- Testar os mesmos no campo para determinar a efetividade da ação dos mesmo em armadilhas tipo “delta” com cola em diferentes culturas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Agricultura no Brasil

O Brasil é um país produtor e exportador de commodities agrícolas, em especial soja e milho. Esta realidade, aliada ao clima tropical e ao modelo produtivo de plantio direto, proporciona duas safras anuais em média para várias culturas na maior parte do território nacional. Desta forma, somos um dos maiores consumidores *per capita* de defensivos agrícolas químicos e biológicos, o que conduz ao desenvolvimento de resistência em várias pragas que acometem as culturas plantadas (ABES, 2009; Acarology, [s.d.]; Lima, 2017).

Por outro lado, tem sido recorrente a demanda por alimentos sem defensivos agrícolas pelos consumidores (Goulart *et al.*, 2015). Assim, há uma dificuldade flagrante no manejo integrado de pragas (MIP) para culturas que possuem insetos-praga resistentes, o que tem aumentado o interesse dos produtores por técnicas não convencionais de controle das pragas. Neste contexto, pesquisadores têm buscado ações alternativas, como por exemplo o uso de semioquímicos, visto como uma alternativa segura para o monitoramento e controle de insetos (Maria *et al.*, 2002; Montes, 2012; Pinto-Zevallos *et al.*, 2013).

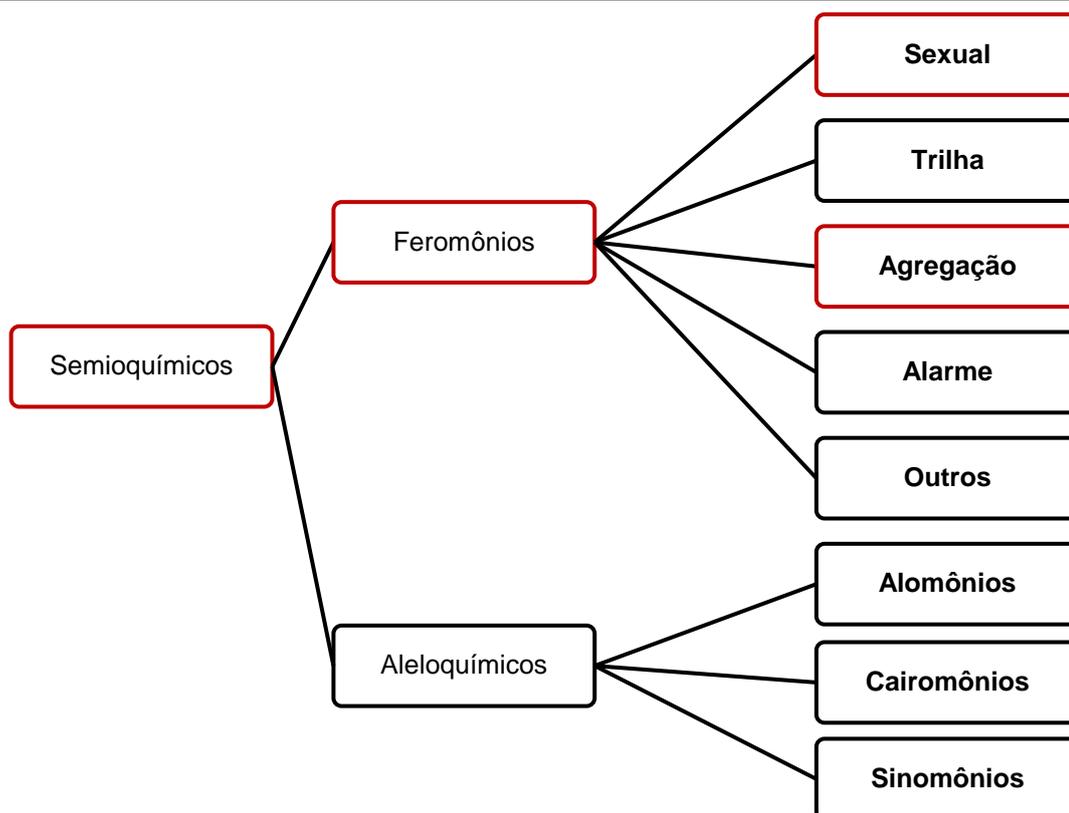
Na aplicação do MIP deve-se destacar a importância da avaliação do ecossistema, tomada de decisão e escolha da estratégia de controle a ser adotada para diminuir os riscos de infestação em uma dada cultura (Lima, 2001). Assim, para o uso adequado destes compostos no controle de insetos deve ser considerado: o inseto alvo, a cultura e as características químicas e físicas dos compostos químicos envolvidos (Thomazini, 2009). Independentemente da atividade destes compostos, os mesmos podem ser empregados de diferentes formas no controle de insetos: armadilhas para monitoramento; para a captura massal; confusão sexual e atrai-mata.

Para estas aplicações, os compostos podem ser utilizados de forma direta (um ou mais feromônios) ou em conjunto com outros métodos de controle que já estão implementados (Lima, 2001; Martins, 2013).

3.2 Semioquímicos

Os semioquímicos, origina-se do grego *semeîon*, que significa sinal ou marca, são compostos com capacidade de intermediar mensagens entre indivíduos (Zarbin; Rodrigues; Lima, 2009). Em outra definição, estes são substâncias liberadas por organismos no ambiente que podem ocasionar mudança comportamental e/ou fisiológica em outros organismos (Moreira; Zarbin; Coracini, 2005). Estas substâncias apresentam-se em duas classes distintas: os **aleloquímicos**, que são compostos que estimulam comportamentos em espécies diferentes (ação interespecífica); e os **feromônios** originário do grego *pherein* (“carregar”) e *horman* (“estimular”), são compostos mediadores de comunicação dentro da mesma espécie (ação intraespecífica) (**Esquema 1**) (Moreira; Zarbin; Coracini, 2005; Zarbin; Rodrigues; Lima, 2009).

Os aleloquímicos possuem subclassificações complexas, dentre os mais estudados são: alomônios (compostos liberados pela presa como mecanismo de defesa, repelindo o invasor), os cairomônios (compostos liberados que favorecem a espécies receptora) e sinomônios (compostos liberados que beneficiam ambas a s espécies, emissor e receptor) (Panizzi; Parra, 2012; Zarbin; Rodrigues; Lima, 2009).



Esquema 1. Classificação de semioquímicos e critérios biológicos, adaptado de (MARIA et al., 2002; ZARBIN; RODRIGUES; LIMA, 2009).

Os feromônios são capazes de atuar como gatilhos fisiológicos em mudanças comportamentais específicas facilitando o encontro de alimentos, parceiros de cópula, escolha de locais para oviposição, organização de comunidades e defesa contra agentes invasores. A resposta comportamental proporcionada pelos feromônios os classificamos como: sexuais (detectados pelos quimiorreceptores despertam interesse no sexo oposto da mesma espécie propiciando o encontro de cópula); trilha (demarcam o caminho de ida ou volta do ninho até a fonte de alimentos ou oviposição), agregação (compostos ativos liberados por insetos machos e/ou fêmeas que possuem a capacidade de atrair outros insetos até a fonte de emissão), alarme (indicação de perigo ou ataque de predadores), dentre outros (Moreira; Zarbin; Coracini, 2005; Santa, 2017; Zarbin; Rodrigues; Lima, 2009).

No final da década de 1950, pesquisadores Alemães identificaram o primeiro feromônio sexual: (10*E*,12*Z*)-hexadeca-10,12-dienal ou bombicol, isolado e identificado a partir de 500 mil glândulas odoríferas de fêmeas da mariposa *Bombyx mori* (bicho-da-seda) (Butenandt *et al.*, 1959). Na década de 1960 novos feromônios foram isolados e testados, como: exo-7-etil-5-metil-6,8-dioxabicyclo [3.2.1] octano (+)-exo-brevicomina produzido pela fêmea *Dendroctonus brevicomis* LeConte (1876) (besouro-do-pinheiro), (Silverstein *et al.*, 1968), e dois outros compostos: (-)-14-metil-cis-8-hexadecen-1-ol e (-)-metil-14- metil-cis-8-hexadecenoato em fêmeas do besouro dermestídeo *Trogoderma inclusum* LeConte (1854), (Rodin; Silverstein; Gorman, 1969). As quatro moléculas demonstraram ser biologicamente ativas quando testadas em laboratórios e a campo (Figura 1).

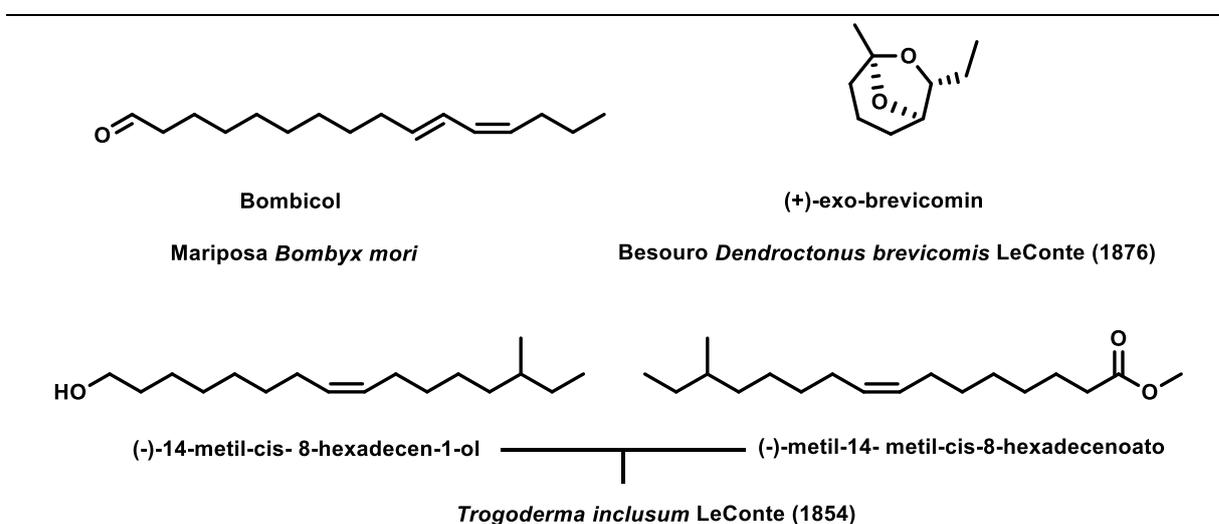
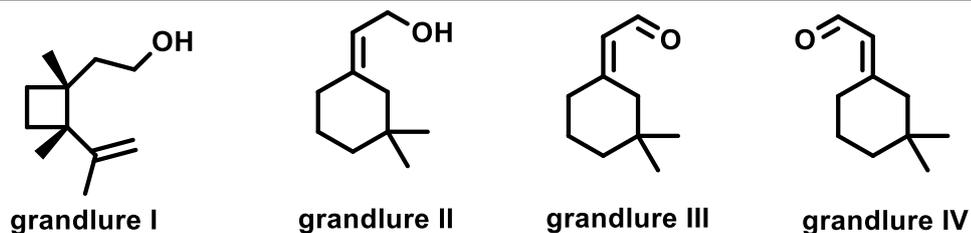


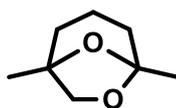
Figura 1. Estruturas químicas dos feromônios sexuais isolados e identificados de fêmeas da Mariposa *Bombyx mori*, *Dendroctonus brevicomis* LeConte (1876) e *Trogoderma inclusum* LeConte (1854).

A partir destes estudos, outros compostos foram isolados e identificados em diferentes espécies de insetos. O coquetel de quatro moléculas, sendo 2-((1*R*,2*S*)-1,2-dimetil-2-(prop-1-en-2-il)ciclobutil)etan-1-ol (grandlure I), (Z)-2-(3,3-

dimetilciclohexilideno)etan-1-ol (Grandlure II), (Z)-2-(3,3-dimetilciclohexilideno)acetaldeído (Grandlure III) e (E)-2-(3,3-dimetilciclohexilideno)acetaldeído (Grandlure IV), foram isoladas a partir de 54,7 kg de resíduo fecal do inseto *Anthonomus grandis* Boheman (1843), praga do algodoeiro e identificadas como feromônios sexuais de atração (Figura 2-A) (Tumlinson *et al.*, 1969, 1971). O composto 1,5-dimetil-6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octano isolado a partir de glândulas de fêmeas de *Dendroctonus frontalis* Zimmerman (1868) e do *Dendroctonus brevicomis* LeConte (1876), pragas do pinheiro mexicano, e foi identificado como feromônio de agregação (Figura 2-B) (Kinzer *et al.*, 1969). O composto 4,8-dimetildecanal nas quatro configurações isoméricas 4R,8R; 4R,8R; 4R,8S e 4R,8R, é um feromônio de agregação dos besouros *Tribolium castaneum* e *Tribolium confusum*, pragas comuns em armazenamentos de farinha e grãos (Figura 2-C) (Suzuki, 1981). Os compostos isolados e identificados dos insetos referidos são possíveis de serem obtidos por síntese química, mas podem incorrer em limitações de isoméricas, uma vez que a síntese pode produzir em quantidades variadas isômeros de não interesse. No entanto, cabe ao pesquisador fazer avaliação se os isômeros causaram interferências no efeito de atratividade.

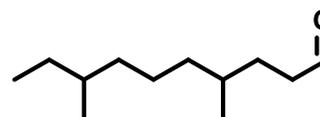


A



1,5-dimetil-6,8-dioxabicyclo [3.2.1] octano

B



4,8-dimetildecanal

C

Figura 2. Estruturas químicas em (A) Feromônios sexuais de atração do *Anthonomus grandis* (bicudo-do-algodoeiro), (B) feromônio de agregação dos besouros *Dendroctonus frontalis* Zimmerman (1868) e do *Dendroctonus brevicomis* LeConte (1876), e o feromônios de agregação dos besouros de farinhas e grãos *Tribolium castaneum* e *Tribolium confusum*.

A base de dados <https://www.pherobase.com>, editada por El-Sayed, (2022), apresenta a identificação de 1769 feromônios sexuais, 97 feromônios sexuais de contato, 2 feromônios sexuais de cópula, 426 feromônios de agregação, e centenas de outras subclasses de feromônios já identificadas e com aplicação em campo para monitoramento e controle de pragas.

3.3 Aplicação de feromônios no campo

O emprego de feromônios nas culturas agrícolas tende a ser um marco por serem compostos de ação seletivas e bioreacional, bem como não tornarem os insetos alvos resistentes como acontece com o uso de inseticidas químicos (Edward B. Radcliffe; Hutchison; Cancelado, 2009; Gill; Goyal, 2016). Neste contexto, a expectativa de utilização dos compostos no controle e monitoramento de pragas no campo tem entusiasmado pesquisadores desde 1988 e ganhando maior destaque a

partir de 2008, em especial na América do Sul, por dispor de condições climáticas que favorecem a produção e duas safras anuais, além da extensão de área cultivada (Zarbin; Rodrigues; Lima, 2009).

A aplicação de feromônios requer o uso de armadilhas com diferentes modelos adequados ao propósito agrônômico, como: tipo delta, funil sequenciado, funil cônico, balde, atrai-mata (Figura 3) e agentes de liberação lenta como: septos de borracha, microencapsulados, homogeneizados em pastas e tubos de parafinas. No monitoramento de pragas, normalmente são utilizados os feromônios sexuais e/ou agregação, impregnado em septos de borracha ou pasta entomológicas e disponibilizados em armadilhas do tipo delta. O propósito é detectar a incidência prematura ou densidade populacional de pragas na cultura, permitindo uma visão mais ampla quanto a necessidade de intervenção curativa e evitar o dano econômico (Edward B. Radcliffe; Hutchison; Cancelado, 2009; Gill; Goyal, 2016). O controle de pragas tem o intuito de reduzir diretamente a densidade populacional na cultura, demandando maior densidade de armadilhas e trocas frequentes, onde normalmente se utiliza armadilhas do tipo balde, funil sequenciado, funil cônico e atrai-mata (Edward B. Radcliffe; Hutchison; Cancelado, 2009; Gill; Goyal, 2016; Peshin; Dhawan, 1984).



Figura 3. Modelos de armadilhas utilizados no monitoramento e controle de pragas: (A) tipo Delta com placa de cola entomológica, imagens de Ivênio Oliveira Embrap sorgo e milho e Revista Cultivar, (B) funil sequenciado – imagem de synergy semiochemicals, (C) funil cônico, imagem de Itamar Queiroz Filho, (D) balde, imagem de Dreamstime, (E) Atrai e mata, imagens: Sandra M. M. Rodrigues.

Fonte: (A) <http://www.csalomontraps.com/6trapdesigns/trapdesigns.htm#whichtraptypes>; (B) <https://www.forestrydistributing.com/lindgren-funnel-insect-traps-synergy-semiochemicals/>; (C) <https://alavoura.com.br/pesquisa-inovacao/tecnologia-agricola/novo-inimigo-do-bicudo/>; (D) <https://www.dreamstime.com/organic-farming-heromone-traps-using-killing-fruit-fly-indian-image227502018>; (E) <https://maissoja.com.br/bicudo-do-algodoeiro-anthonomus-grandis/>

Bakke; Saether; Kvamme, (1983), avaliaram modelos de armadilhas de cano com garrafa coletora (d.12,5 cm x comp. 130 cm e d.16 cm x comp. 130 cm), contendo uma composição dos feromônios de agregação 2-metil-3-buten-1-ol, verbenol e ipsdienol com o intuito de aplicar o controle de coleta massal do besouro *Ips typographus* em infestações em campos de produção na Noruega (Figura 4). O trabalho ocorreu em um período de 3 anos (1979 a 1982), em grandes campos abertos de *Picea abies* (L.) Karst em Lardal (altitude de 250-400 m) e Kjose (altitude 30-80 m) e demandou o uso de 600 mil armadilhas, o que viabilizou a coleta de aproximadamente 7,4 bilhões de insetos. Todas as armadilhas foram dispostas a cerca de mais de 20 m da bordada da floresta. Os autores descrevem que o maior número de insetos foi coletado com as armadilhas de 16 cm de diâmetro e 130 cm de comprimento na presença dos três compostos. Este estudo auxiliou a engenharia no desenvolvimento e inovação de outros sistemas de armadilhas, como os designs de funil sequenciado e funil cônico.

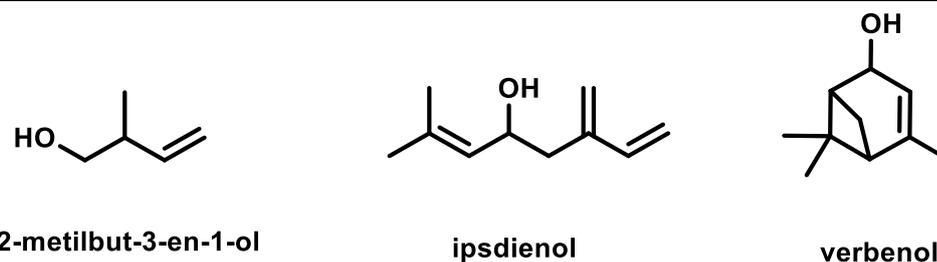


Figura 4. Estruturas químicas dos feromônios de agregação 2-metil-3-buten-1-ol, verbenol e ipsdienol de besouros *Ips typographus*,

Na base de dados da pherobase editada por El-Sayed, (2022), as pragas mais referenciadas em incidência, sendo estas suscetíveis ao uso de feromônios, estão a ordem dos *lepidopteras* e *coleópteras*, e recentemente esta tecnologia de controle vem sendo estudada para monitoramento de pentatomídeos, devido à resistência produzidas por métodos convencionais de controle. A maior demanda atual de produtos à base de feromônios está nas culturas para consumo *in natura*, como frutíferas (macieira, pêsego, mamão, banana, entre outros) e hortaliças (tomateiro, morango). As culturas extensivas que utilizam produtos à base de feromônios são algodão, cana-de-açúcar e soja.

A utilização de feromônios na cultura do algodoeiro brasileiro já é bem implantada devido à dificuldade de controle da praga bicudo-do-algodoeiro *Antonomus grandis* no manejo convencional com inseticidas químicos. Este mecanismo foi adotado em 1985 e foi o impulso inicial para a inserção da técnica no manejo integrado do inseto praga (Belot *et al.*, 2015). Estes relatos foram o incentivo para outros pesquisadores buscarem nas técnicas de química metodologias que viabilizam a produção em escala de feromônios.

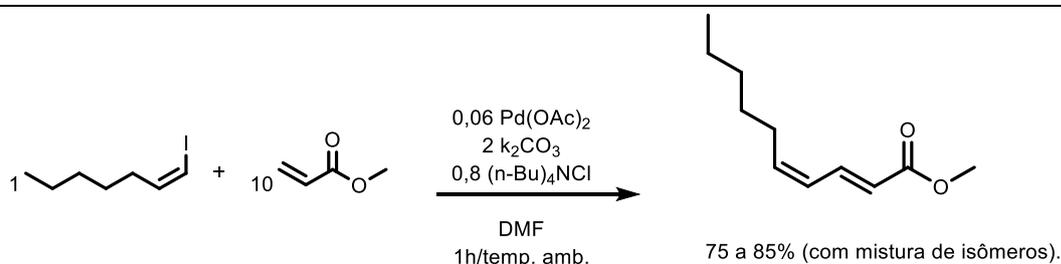
3.4 Ésteres metílicos de cadeia longa como feromônios

Os feromônios em sua maioria são dotados de estruturas químicas complexas, podendo conter grupos funcionais, instaurações, estereoisomeria e centros quirais, que desafiam os pesquisadores a desenvolverem rotas de sínteses seletivas, capazes de serem escalonadas em planta industrial (Brezolin *et al.*, 2018). Na literatura são encontradas diversas rotas ou estratégias para síntese e obtenção das moléculas (2*E*)-decano-2-ato de metila, decanoato de metila, (Z)-oct-2-enal e (2*E*,4*Z*)-deca-2,4-dienoato de metila.

3.4.1 (2*E*,4*Z*)-deca-2,4-dienoato de metila

A molécula (2*E*,4*Z*)-deca-2,4-dienatodienoato de metila é um dos componentes principais na composição de atrativos para a família dos pentatomídeos e micro-parasitoides, e a ordem de coleópteros e lepdopteros conforme apresenta a base de dados da pherobase editada por Ashraf M. El-Sayed, (2021), sendo a relação entre as insaturações o maior desafio sintético. Neste sentido, têm se buscado rotas sintéticas que possam ser viáveis para a produção na escala industrial. Mori (2012), propõe três metodologias para obtenção do produto (2*E*,4*Z*)-deca-2,4-dienoato de metila. Na primeira temos uma reação de acoplamento cruzado estereosseletivo (reação de Heck) do (Z)-1-iodo-hept-1-eno com propenoato de metila, catalisada por acetato de paládio II na presença de carbonato de potássio e cloreto de tetrabutylamônio, gerando uma instauração (um de olefina e outro de acril conectada ao halogênio). O rendimento reacional obtido foi de 75 a 85 % em mistura de isômeros, **Esquema 2**. Para ter êxito nesta rota, o (Z)-iodo-hept-1-eno foi sintetizado em dois passos reacionais (1) hept-1-ino foi aquecido na presença de iodo e morfolina em

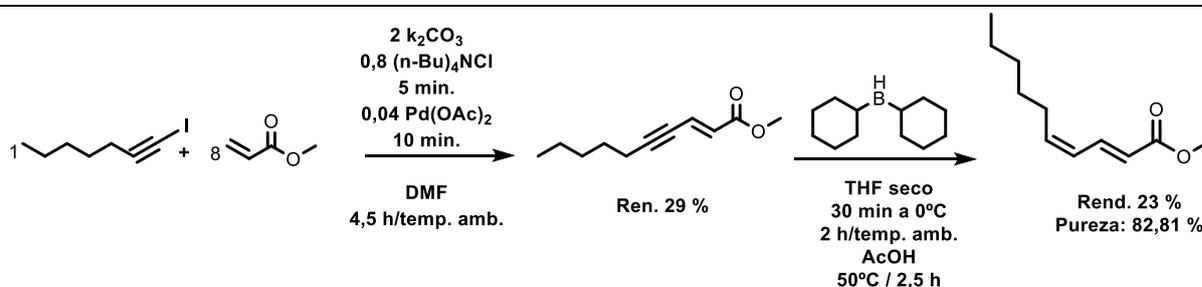
benzeno em sistema de refluxo, com rendimento de 89,9%, e (2) 1-iodo-hept-1-ino reduzido a 1-iodo-hept-1-eno, com rendimento de 67%.



Etapa: Diluída de éter etílico, filtrado em celite, lavado com sol. NaCl, seca MgSO_4 , Concentrada em vácuo e purificada em SiO_2 +hexano.

Esquema 2. Síntese do (2*E*,4*Z*)-deca-2,4-dienatodienato de metila via reação de Reck.

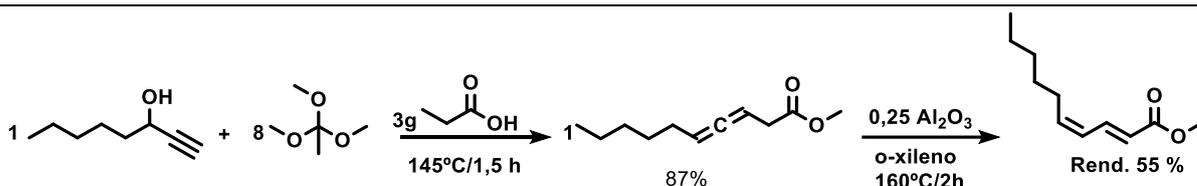
O mesmo autor indicou também o procedimento descrito no Esquema 3, o qual consiste de uma reação via hidroboração-protonólise (Mori, 2012). O composto (*E*)-dec-2-en-4-inoato de metila foi sintetizado a partir da reação de 1-iodo-hept-1-ino com acrilato de metila na presença de carbonato de potássio, cloreto de tetrabutílamônio e acetato de paládio (II) e o rendimento obtido foi de 29%. O produto resultante foi submetido a presença de díciclohexilborano para obter o produto de interesse (2*E*,4*Z*)-deca-2,4-dienatodienato de metila (82,8 %) A isomerização é uma reação secundária que leva a formação dos isômeros (2*E*,4*E*), (2*E*,4*Z*) e (2*E*,4*E*), (Esquema 3).



Etapa: (1) Diluída de éter etílico, filtrado em celite, lavado com sol. NaCl, seca MgSO_4 , Concentrada em vácuo e purificada em SiO_2 +hexano. (2) Extinta sol. K_2CO_3 1M, extraída hexano, lavada sol. NaCl, seca MgSO_4 , concertada em vácuo, purificada em SiO_2 /hexano/hexano:EtOAc (98:2) e destilado seco 99 a 100°C - 5 Torr

Esquema 3. Síntese do composto (*E*)-dec-2-en-4-inoato de metila via hidroboração-protonólise.

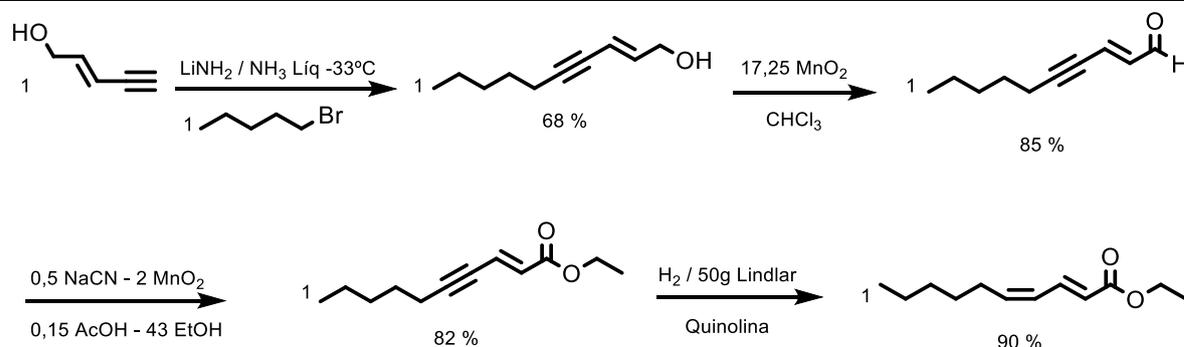
Por outro lado, a rota sintética apresentada no Esquema 4, leva ao produto via isomerização do composto (\pm)-3,4-decadienoato de metila catalisada por Al_2O_3 (previamente aquecido a $200^\circ\text{C}/2\text{h}$ em pressão reduzida de 5 Torr). Este foi obtido a partir de oct-1-in-3-ol, 1,1,1-trimetoxietano na presença de ácido propanoico por rearranjo de Claisen, (Esquema 4) (Mori, 2012).



Finalização da reação: (1) Destila vigreux, concentra vácuo, dissolve em o-xileno + ácido propanóico, aquece $160\text{-}170^\circ\text{C}/2\text{h}$, destila Vigreux, concentra vácuo e destila. (2) filtrado e lavado EtOAc, concentrada e destilada a $80\text{-}82^\circ\text{C}/5$ Torr

Esquema 4. Síntese do composto ($2E,4Z$)-deca-2,4-dienato de metila via isomerização catalisada.

A obtenção do composto ($2E,4Z$)-deca-2,4-dienatodienato de metila pode ser realizada a partir de adaptação das metodologias a seguir por substituição de reatantes correlatos. Sharma; Rajagopal, (1990), elaboraram a rota de síntese do composto ($2E,4Z$)-deca-2,4-dienoato de etila em quatro passos reacionais, (**Esquema 5**), a qual facilmente poderia ser adaptada para sintetizar o composto ($2E,4Z$)-deca-2,4-dienoato de metila através da substituição do álcool etílico por álcool metílico.

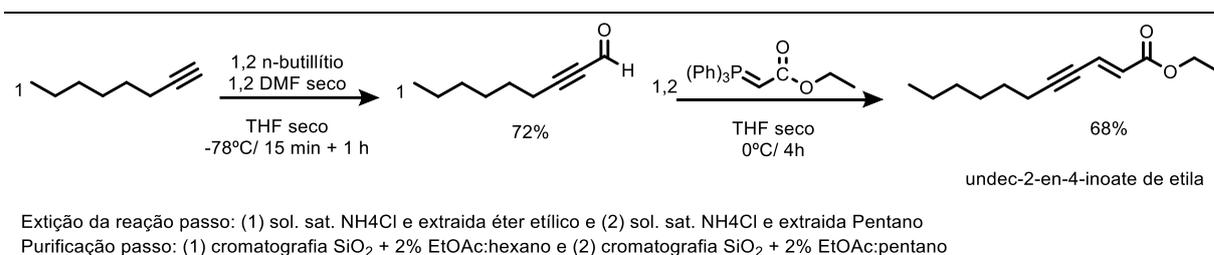


Tempo reacional: (1) 15 min. + 4 h, (2) 4 h (3) 12 h, (4) até reduzir alcino a alceno

Purificação: (1) cromatografia SiO_2 + benzeno; (2) clorofórmio; (3) Eter etílico e (4) cromatografia SiO_2 + benzeno;

Esquema 5. Passos reacionais para a síntese do composto ($2E,4Z$)-deca-2,4-dienoato de etila.

Kwong *et al.* (2010) também sintetizaram um composto análogo, o (2*E*,4*Z*)-deca-2,4-dienoato de etila utilizando a metodologia de alongamento de cadeia (acoplamento de Wittig) apresentada em condições de temperatura de -78°C, (Esquema 6).



Esquema 6. Síntese do composto o (2*E*,4*Z*)-deca-2,4-dienoato de etila por acoplamento de Wittig.

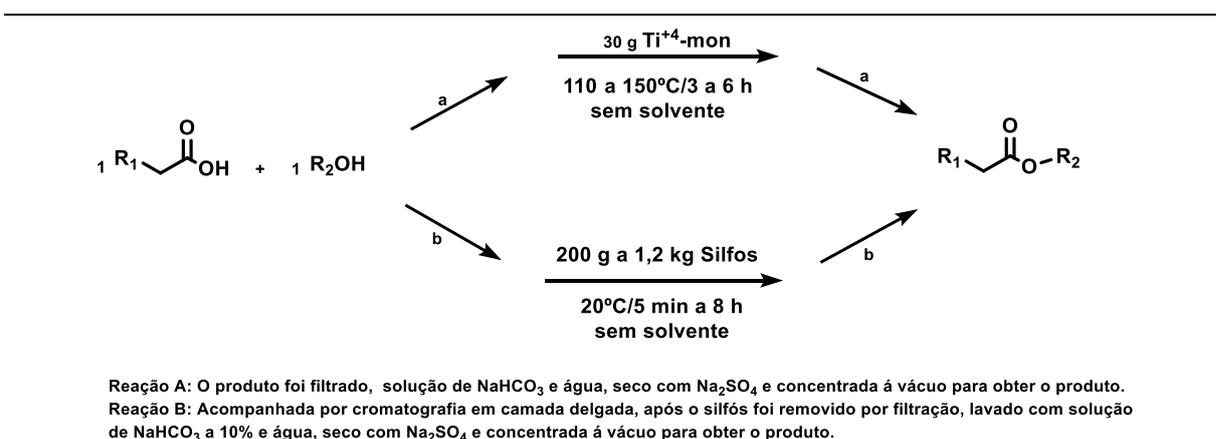
As metodologias descritas por Sharma; Rajagopal, (1990) e Kwong *et al.*, (2010a) são mais facilmente aplicadas devido à facilidade dos processos e reações utilizadas em comparação as três metodologias descritas por Mori, (2012).

3.4.2 Decanoato de metila

A molécula decanoato de metila está apresentada na literatura como atrativos alimentar para cinco espécies de insetos, sendo *Cheumatopsyche lepida*, *Galleria mellonella* (traça-da-cera ou a traça-da-colmeia), *Apis melífera* (abelha europeia de mel), *Bombus pomorum* (abelha da maçã) e *Bombus terrestris* (Mamangava de cauda amarela clara) (El-Sayed, 2021).

Uma metodologia prática para a obtenção de ésteres consiste na reação do álcool com o cloreto de acila do ácido graxo. O cloreto de ácido é preparado por reação de substituição nucleofílica entre o ácido graxo e o reagente cloreto de tionila ou tricloreto de fósforo em excesso de 1:10 equivalentes em sistema de refluxo, com

metodologia proposta estão atribuídas à alta atividade catalítica, quimiosseletividade, recuperação do catalisador e à ausência de solvente (Esquema 8-a). Rao; Ganesan; Shinde, (2012), testaram o catalisador silfos ($\text{PCl}_3\text{-n}(\text{SiO}_2)_n$) como agentes de esterificação de ácidos carboxílicos e álcoois na ausência de solventes e temperatura ambiente. Para as reações que envolveram aldeídos lineares e com álcoois lineares obtiveram rendimentos entre 90 e 100% e nas reações de ácidos carboxílicos aromáticos e pirrolizidínico os rendimentos moderados, variando de 50 e 92%, de acordo com os grupos funcionais das ramificações (Esquema 8-b).



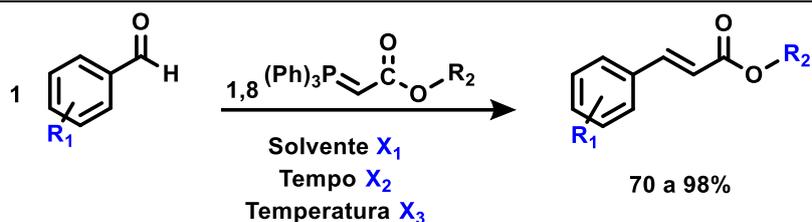
Esquema 8. Esterificação de ácidos carboxílicos e álcoois catalisadas (a) por titânio envolto de argilomineral montmorilonitas (Ti^{+4} -MMT-) e (b) silfos ($\text{PCl}_3\text{-n}(\text{SiO}_2)_n$).

Na literatura existe uma diversidade de metodologia empregada para a obtenção de produtos de esterificação que demandam baixa energia, tempo reacional curto e com possibilidades diversas de catalisadores que viabilizam altas taxas de conversão de ácidos carboxílicos e álcoois em ésteres. No entanto, as dificuldades relatadas na indústria para a produção do decanoato estão associada a divisão dos reagentes na zona de reação em sistemas de produção contínua devido ao álcool metílico ser mais leve do que o ácido decanoico, causando perdas drásticas no rendimento produtivo (Aqar; Mujtaba, 2021; Aqar; Rahmanian; Mujtaba, 2017, 2018).

Equipes de engenharia de produção e processos trabalham para mitigação do problema através de desenvolvimentos de novos sistemas reacionais e colunas de destilação. Uma alternativa viável a ser empregada é o sistema de batelada seguido por destilação úmida.

3.4.3 *(E)-dec-2-enoato de metila*

O éster *(E)*-dec-2-enoato de metila não possui descrição na literatura quanto a sua aplicação para atração de insetos, porém há indícios deste composto ser um atrativo alimentar, uma vez que está presente como aroma de frutas maduras, como o mamão (Ez-Chávez *et al.*, 2011). Este composto pode ser facilmente obtido através da reação de acoplamento de Wittig para obter ligações duplas carbono-carbono, onde envolve um aldeído e um íldio de Wittig em solvente. Os rendimentos obtidos podem variar de 70 a 98%, de acordo com grupo com ramificação do ácido carboxílico, o álcool e o meio reacional envolvido. Os ácidos carboxílicos de cadeia alifática reagidos com reatantes alifáticos de cadeia curta os rendimentos tendem a melhorar. Para reações em meio água os rendimentos também são maiores devido a sua interação com o grupo fosfônio, (**Esquema 9**), (Dambacher *et al.*, 2005). Esta resposta reacional é observada nos ensaios de El-Batta *et al.*, (2007), quando expõem as reações a temperatura de 90°C.



R_1 : H, 4-NO₂, 2-NO₂, 4-CN, 2-Cl, F₅, 4-Cl e 3-F, 4-Br, 4-OMe, 3,4-OMe, 4-OH, 4-NMe₂, 2-OBn, 3,4-OCH₂O

R_2 : Ph, OMe, O-t-Bu, OTroc, Me

X_1 : Benzeno, metanol, diclometano, água e 1-Butil-3-metilimidazol tetrafluoroborato.

X_2 : 5 e 20 min., 1, 2, 2,5, 3, 4 e 5 h., e 0,5, 2 e 3 dias. X_3 : 20, 30, 50, 80 e 90°C

Esquema 9. Síntese de ésteres com dupla ligação alfa-beta via isomerização.

A partir desta rota de síntese, a obtenção do éster (*E*)-dec-2-enoato de metila, também poderá ser feita através da esterificação do ácido (*E*)-dec-2-enóico, empregando as metodologias de esterificação para a síntese do decanato de metila.

3.5 Descrição biológica dos insetos alvo

3.5.1 *Astylus variegatus*: características, ciclo de vida, plantas hospedeiras e formas de controle

O inseto praga *Astylus variegatus*, pertence a ordem Coleoptera, família: Melyridae, gênero *Astylus*, espécie: *variegatus* e ocorre geralmente em regiões de clima neotropical em florações de plantas exóticas e nativas da América do Sul (Schneider *et al.*, 2007). De tamanho entre 6-8 mm, com coloração geralmente amarela com manchas circulares negra nos élitros (asas anteriores endurecidas), possui um ciclo biológico longo e sincronizado com os recursos alimentares. A fase larval é de aproximadamente 300 dias, os adultos possuem um ciclo de vida 120 a 149 dias, neste período depositam cerca 30-97 ovos no solo que eclodem entre 12-34 dias, podendo aumentar de acordo com o índice pluviométrico, ou seja, períodos

de estiagem aumentam a quantidade dos ovos depositados (Matioli; Rossi; Carvalho, 1990).

No Brasil é predominantemente encontrado nos estados de São Paulo, Minas Gerais e na Região Sul, além de estarem distribuídos nos países vizinhos Argentina e Paraguai (Rossetto; Rossetto, 1976) . Na fase adulta, são atraídos predominantemente pela coloração amarela e encontrados em flores de diferentes plantas, onde se alimentam de pólen, néctar e sudorese das plantas silvestres e cultivadas como milho, algodão, girassol e sorgo (**Figura 5**) (Ventura *et al.*, 2007).

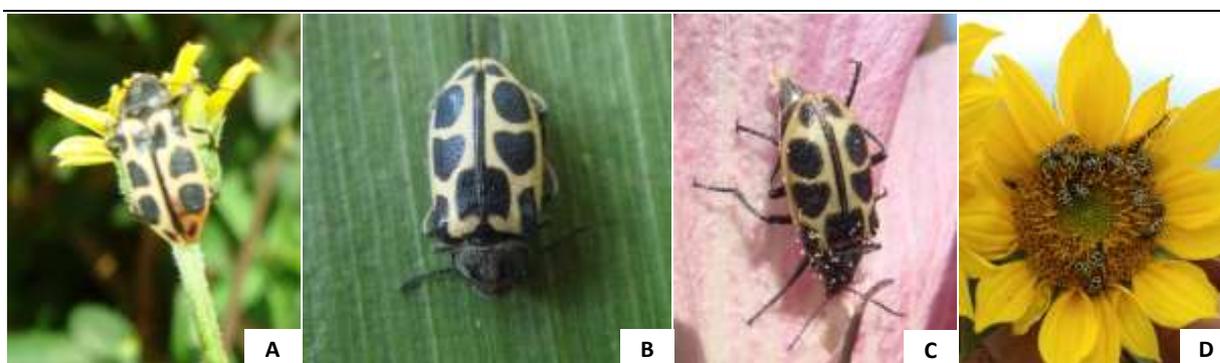


Figura 5. (A) *A. variegatus*, adultos em flores silvestres, (B) *A. variegatus* em folhas de milho e (C) *A. variegatus* adultos em flores de algodão. (imagens de Ivan Cruz, da Embrapa Milho e Sorgo). Em (D) *A. variegatus* presentes na flor de girassol (imagem da Epagri, 26 de fevereiro de 2021).

Fonte: [http://panorama.cnpms.embrapa.br/insetos-praga/identificacao/pragas-subterraneas/larva-angora-ou-peludinha-astylus-variegatus-germar-1824-coleoptera-dasytidae#:~:text=Info-,Larva%2Dangora%C3%A1%20ou%20peludinha%20Astylus%20variegatus%20\(Germar%2C,1824\)%20\(Coleoptera%2C%20Dasytidae\)&text=Os%20adultos%20dessa%20esp%C3%A9cie%20de,amarela%20com%20cinco%20manchas%20negras.](http://panorama.cnpms.embrapa.br/insetos-praga/identificacao/pragas-subterraneas/larva-angora-ou-peludinha-astylus-variegatus-germar-1824-coleoptera-dasytidae#:~:text=Info-,Larva%2Dangora%C3%A1%20ou%20peludinha%20Astylus%20variegatus%20(Germar%2C,1824)%20(Coleoptera%2C%20Dasytidae)&text=Os%20adultos%20dessa%20esp%C3%A9cie%20de,amarela%20com%20cinco%20manchas%20negras.) e <https://www.epagri.sc.gov.br/index.php/2021/02/26/cultivo-de-girassol-na-bordadura-da-lavoura-ajuda-no-controle-de-pragas-do-tomateiro/>

Segundo, Rossetto; Rossetto, (1976) os adultos ocorrem em março na cultura de sorgo, onde se alimentam das panículas, causando danos aos grãos. Além disso, os autores Matioli; Rossi; Carvalho, (1990), descrevem a dinâmica populacional de oviposição no período de fevereiro a março e a fase larval entre junho a novembro, apontando este como o período de maior dano na cultura de milho. As larvas do inseto

são conhecidas como larva-angorá ou peludinha (**Figura 6**), a qual é coberta por uma alta densidade de pelos marrons e longos com tamanho médio de 14 mm. Estas são de vida subterrânea e alimentam-se principalmente das sementes no pós plantio (Ferreira; Barrigoss, 2006; Ivan, C., 2021).



Figura 6. Larva-angorá (imagem de Ivan Cruz, da Embrapa Milho e Sorgo).

Fonte: [http://panorama.cnpms.embrapa.br/insetos-praga/identificacao/pragas-subterraneas/larva-angora-ou-peludinha-astylus-variegatus-germar-1824-coleoptera-dasytidae#:~:text=Info-,Larva%2Dangor%C3%A1%20ou%20peludinha%20Astylus%20variegatus%20\(Germar%2C,1824\)%20\(Coleoptera%2C%20Dasytidae\)&text=Os%20adultos%20dessa%20esp%C3%A9cie%20de,amarela%20com%20cinco%20manchas%20negras](http://panorama.cnpms.embrapa.br/insetos-praga/identificacao/pragas-subterraneas/larva-angora-ou-peludinha-astylus-variegatus-germar-1824-coleoptera-dasytidae#:~:text=Info-,Larva%2Dangor%C3%A1%20ou%20peludinha%20Astylus%20variegatus%20(Germar%2C,1824)%20(Coleoptera%2C%20Dasytidae)&text=Os%20adultos%20dessa%20esp%C3%A9cie%20de,amarela%20com%20cinco%20manchas%20negras)

Os espécimes são facilmente observados em florações de cucurbitáceas, como abóbora, melancia e pepino. As abóboreiras, no geral produzem flores amarelas de tamanhos grandes e vistosas, as quais abrigam em seu interior os adultos de *A. variegatus* se alimentam do pólen abundante. Ainda, como as flores têm abertura e fechamento circadiano por vários dias, os espécimes são protegidos e enclausurados no período noturno.

Para alguns autores, o *A. variegatus* adulto é considerado como um agente polinizador. Neste sentido, Silva et al., (2011) avaliaram o comportamento do inseto em flores de *Tropaeolum majus* (capuchinha), onde o pólen das flores adere nos pelos do abdômen no momento em que se alimentam. Vieira; Fonseca, (2011), observaram a presença dos espécimes em flores de *Oxypetalum banksii* e consideraram como um

possível polinizador, porém destacam que além das flores, os insetos também perfuram as sementes. No estudo de Matsumoto, (2013), indica que o inseto pode estar atuando como um agente polinizador em plantações de nabo-forrageiro e niger, mas apontam danos nos grãos, além de evidenciar que o pouso das abelhas nas flores é impedido pela sua presença .

Os maiores danos são registrados no período de sementeiras, antes e depois da germinação. As larvas atacam as sementes e as raízes das plantas para se alimentarem, preferencialmente nas culturas de milho e sorgo. Para períodos de estiagem é necessário aumentar a densidade de sementes, ou então, aplicar os tratamentos químicos (inseticida) antes da sementeira. Danos menores são registrados no período de floração nas culturas anteriormente mencionadas, pois os insetos adultos roubam do pólen liberado pelo pendão (Figura 7, A) antes de chegar nos estilos-estigmas (receptor na espiga) (Figura 7, B), deste modo produz-se espigas com falhas na quantidade e a qualidade dos grãos nas espigas. (Figura 7, C) (Cruz, 2020; Ivan, C., 2021; Matioli; Rossi; Carvalho, 1990).

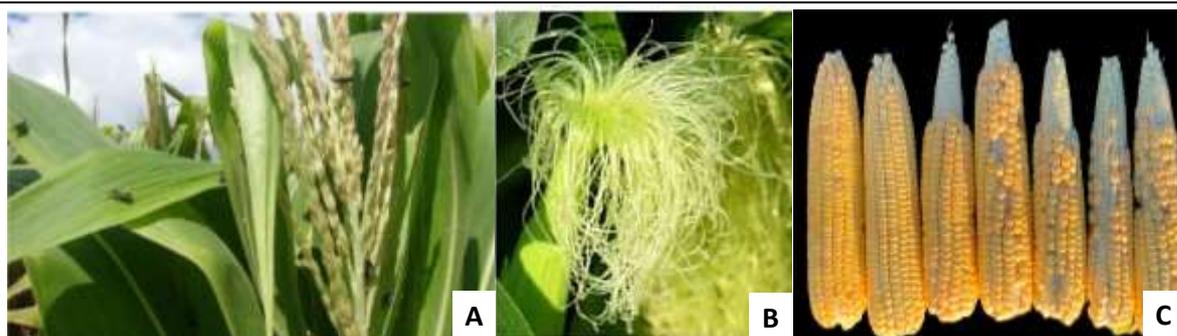


Figura 7. (A) Presença de *A. variegatus* na fase floração do milho, **(B)** estilos-estigmas de milho e **(C)** espigas de milho com falha de polinização.

Fonte: <https://pt.slideshare.net/ruralbr/manual-pragas> e <https://rehagro.com.br/blog/polinizacao-do-milho/> e <https://www.pioneersementes.com.br/blog/120/como-diagnosticar-falhas-de-formacao-em-espigas-de-milho>.

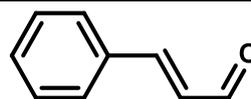
Devido à alimentação dos espécimes adultos ser predominante de pólen das plantas e as larvas por sementes disponíveis no solo na fase de germinação, quando a infestação é de alta densidade populacional, se faz necessário a intervenção no controle da praga afim de evitar danos maiores. O controle normalmente é realizado através da aplicação de inseticidas químicos nas plantações ou nas sementes antes do plantio, como deltametrina, metamidofos, cloropirofos, carbosulfan e carbofuran (Schneider *et al.*, 2007; Viana, P. A.; Cruz, I., Waqui, 2002).

Dados levantados pela engenheira agrônoma Caparroz, (2021) e exposto no portal Entendendo Biodefensivos, sugerem que a incidência do inseto em alta densidade populacional provoca danos na cultura de morango, uma vez que os adultos atacam as flores consumindo todo o pólen, ocasionando abortamento floral e má formação dos frutos, provocando prejuízos na produção/financeiros. Neste estudo, a *Beauveria bassiana*, foi utilizada como forma de controle via agente biológico

Segundo Ventura *et al.*, (2007), o manejo integrado de *A. variegatus* pode ser realizado com armadilhas de atração utilizando os compostos contendo 1,4-dimetoxibenzeno adicionados ou não de *E*-cinamaldeído, (**Figura 8**). Ensaio qualitativos foram realizados em cultura de feijão *Phaseolus vulgaris L*, impregnando em tiras 32 mg dos compostos (individual ou consorciadas) que foram fixadas em armadilhas de captura massal, demonstra que os compostos são atrativos para os insetos.



1,4-dimetoxibenzeno



cinamaldeido

Figura 8. Estruturas de semioquímicos para manejo integrado de *A. variegatus*.

3.5.2 *Euschistus heros*, percevejo marrom da soja - características, ciclo de vida, plantas hospedeiras e formas de controle

O *E. heros* pertence a ordem Hemiptera, família Pentatomidae, gênero *Euschistus*, espécie *heros*, é popularmente conhecido como percevejo-marrom ou percevejo da soja (Silva *et al.*, 2013). Na fase adulta apresentam um comprimento entre 11 e 15 mm (Castilhos; Pozebon; Arnemann, 2022), coloração marrom escuro ou avermelhada uniforme, um par de espinhos pronotais de 3,23 a 3,27 mm para os macho e fêmeas (adultos imaturos 2,91 a 2,89 mm), e ciclo de vida médio de 116 dias (Mourão; Panizzi, 2000a). As fêmeas adultas depositam seus ovos nas folhas ou vagens das leguminosas, preferencialmente de soja e em fileiras duplas com 6 a 16 unidades, onde permanecem por um período de incubação médio de 7 dias. Os ovos apresentam coloração amarela, e quando próximos da eclosão tendem a escurecer apresentando coloração rósea (**Figura 9**) (Costa; Borges; Vilela, 1998; Villas Bôas; Panizzi, 1980).

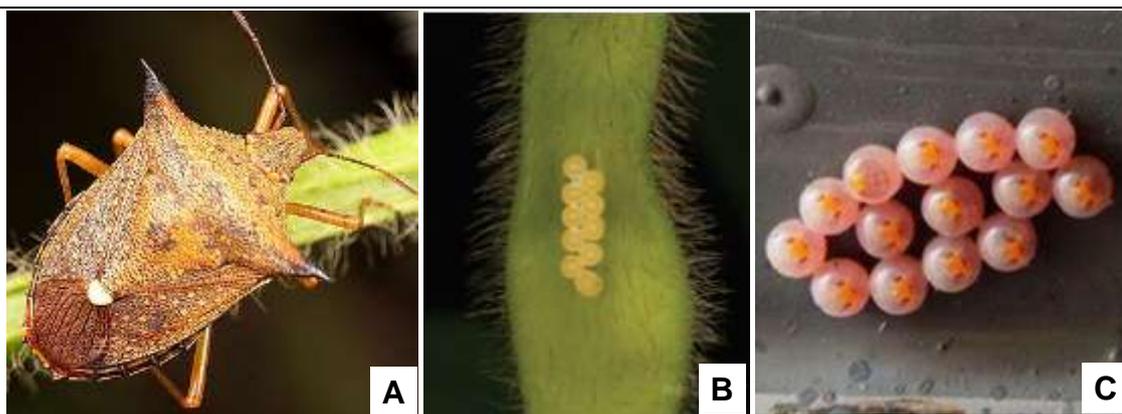


Figura 9. *E. heros* (a) na fase adulta, de imagem de Helvio Campoy e Mariana Durigan; (b) ovos recém depositados, imagem de J. J. da Silva e (c) ovos em fase de maturação, imagem de NOGUEIRA, K. O. Fonte: <https://www.irac-br.org/euschistus-heros> e <https://maissoja.com.br/ciclo-do-percevejo-marrom-em-soja/>

O pós-eclosão é marcado por 5 estágios até a fase adulta, sendo: (1) as ninfas (1,3 mm) de corpo laranja e cabeça escura, não apresentam movimentos e não possuem hábitos alimentares; (2) ninfas iniciam movimentos, comportamento

alimentar, e o apresentam o escurecimento dos insetos (acinzentadas para marrom) (Bueno *et al.*, 2012; Costa; Borges; Vilela, 1998). Para Cividanes; Parra, (1994), este período pode ser alterado com variações de temperatura, sendo que a 20°C o ciclo se reduz para 10 dias, enquanto que temperaturas entre 26 e 30°C o ciclo reduzido é para 4 a 6 dias. Corroborando com esses resultado, Villas Bôas; Panizzi, (1980), evidência que o ciclo de 34 dias a temperatura ambiente (aproximadamente 24°C), foi reduzido para 25 dias quando submetido a temperatura de 29°C, (Figura 10).

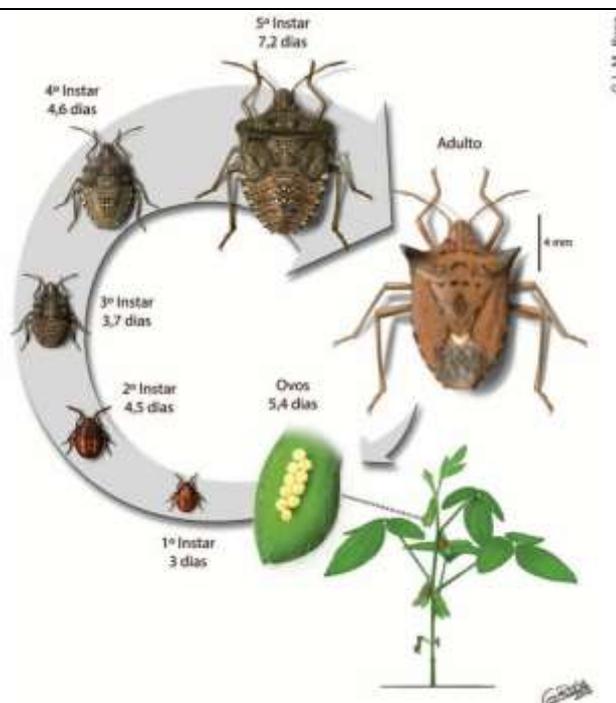


Figura 10. *E. heros*, no ciclo de desenvolvimento (ovos a fase adulta). Autor da imagem G. L. M. Rosa.

Fonte: <http://www.santafe.agr.br/2019/04/02/liberacao-de-telenomus-podisi-com-drone-para-controle-de-percevejo-marrom-euschistus-heros-na-cultura-da-soja/>

As infestações deste inseto estão diretamente associadas as estações do ano, umidade relativa do ar e do tipo de cultivar para o período. Dados da literatura, apontam maior incidência desta praga na primavera e no verão, período de produção plena de soja, principalmente em temperatura entre 20 a 35°C e chuvas frequentes, o que contribui para potencial reprodutivo máximo (Mourão; Panizzi, 2000b, 2000a; Panizzi; Vivan, 1997). Os ataques desta praga nas plantações ocorrem

majoritariamente nos meses de novembro a abril, que coincide com o período de enchimento das vagens (grana) e maturação das sementes (Corrêa-Ferreira; Panizzi, 1999; Panizzi; Rossi, 1991; Sosa-Gómez *et al.*, 2020). Ao perfurar as plantas, o inseto libera enzimas digestivas através da saliva que provocam rupturas celulares, desnaturação proteica e contaminação microbiana, provocando colapso nos tecidos, que causa má formação de grãos e/ou abortamento, prejudica a atividade germinativa das sementes. Tais fatores geram dano econômico de 30 a 80% do esperado (Depieri; Panizzi, 2011; Lucini; Panizzi, 2020; Santos *et al.*, 2006; Silva *et al.*, 2012).

Outros fatores que influenciam na reprodução dos espécimes são: o aumento das áreas cultivadas com soja, conseqüentemente aumenta a oferta de alimentos; o modelo de cultivo com plantio direto, que demanda de remontagem do solo para incorporação da palhada; rotação de cultura, que aumenta a disponibilidade de hospedeiros (Husch *et al.*, 2018; Panizzi, 2015). O número reduzido de inseticidas com modos de ação diferenciada a resistência aos inseticidas bem como extinção dos inimigos naturais, também contribuem para a proliferação da praga (Bueno *et al.*, 2013).

No outono e inverno a incidência do inseto é reduzida devido a ausências de nutrientes e água, que compromete o potencial reprodutivo. Neste período permanecem nas palhadas para hibernação e/ou migram para plantas hospedeiras cultivadas e/ou selvagens como a *Fabaceae* (feijão, ervilha), *Solanaceae* (tomate, fumo) e *Vassobia breviflora*, conhecida com espora-de-galo (Medeiros; Megier, 2009; Panizzi, 2000), *Brassicaceae*, *Compositae* e *Euphorbiaceae* (Link, 1979; Link; Grazia, 1987; Panizzi; Rossi, 1991; Pinto; Panizzi, 1994), *Amaranthaceae* (caruru, *Amaranthus retroflexus*) (Medeiros; Megier, 2009), *Asteraceae* (girassol), *Lauraceae*, *Malpighiaceae*, *Malvaceae* (algodão), *Ranunculaceae* e *Salicaceae* Čokl; Borges,

(2016), e *Poaceae* (milho, trigo, arroz) Borges *et al.*, (2001). Os autores apontam diversas regiões nas Américas, sendo que no Brasil as mais afetadas são as regiões Sul e Centro-oeste como maior incidência.

O controle desta praga predominantemente praticado no campo está baseado em inseticidas químicos com mecanismo de ação restritos a 4 diferentes modos, (1) Inibidores da acetilcolinesterase (carbamatos e organofosforados), (2) Bloqueadores de canais de cloro mediados pelo GABA (fenilpirazóis - fiproles), (3) Moduladores de canais de sódio (piretroides e piretrinas) e (4) Moduladores competitivos de receptores nicotínicos da acetilcolina (neonicotinoides e sulfoxaminas) que agem na hiperexcitação do sistema neuromuscular, provocando convulsão, paralisia e morte dos insetos (Azambuja; Degrande; Pereira, (2013); Khan *et al.*, 2020; Neto *et al.*, (2021). Os agentes químicos que integram os 4 modos são: fenitrotiona, metamidofós, acefato (organofosforados), acetamiprido, dinotefura, imidacloprido, tiametoxam (neonicotinoides), fenpropatrina, cialotrina, bifentrina, esfenvalerato, cipermetrina, ciflutrina (piretroides), carbosulfano, metomil (carbamato) e/ou a misturas destes. As aplicações podem ser repetidas em intervalos de tempos não definidos, com concentrações variadas, gerando espécimes resistentes (Bueno *et al.*, 2013; Neto *et al.*, 2021; Pitta *et al.*, 2018; Sosa-Gómez *et al.*, 2020; Sosa-Gómez; Silva, 2010; Tibola *et al.*, 2021).

Em decorrência das dificuldades de controle deste inseto com os agentes químicos, há uma busca recorrente de novas tecnologias como por exemplo: (a) a utilização de predadores naturais (parasitoides micro-himenópteros – (*Trissolcus basalís*, *Telenomus podisi*, *Telenomus mormideae*, *Hexacladia smithii*, *Trissolcus euschisti* e *Trissolcus utahensis*) (ASHRAF M. EL-SAYED, 2021; BUENO *et al.*, 2012; CORRÊA-FERREIRA; MOSCARDI, 1995; CORRÊA-FERREIRA; PANIZZI, 1999). (b)

a utilização de inseticidas biológicos, como os fungos entomopatógenos *Beauveria bassiana* e *Metarhizium anisopliae* (Faria; Wraight, 2007) e **(C)** o emprego de feromônios (metil (2*E*, 4*Z*) deca-2,4-dienoato:metil 2,6,10-trimetiltridecanoato:metil 2,6,10-trimetildodecanoato) (Aldrich *et al.*, 1991a, 1994; Borges *et al.*, 1998a, 1998b; Zhang *et al.*, 2003).

Os feromônios metil (2*E*, 4*Z*) deca-2,4-dienoato:metil 2,6,10-trimetiltridecanoato e metil 2,6,10-trimetildodecanoato (**Figura 11**) foram isolados e identificadas em machos de 7 espécies de *Euschistus*, e nos ensaios de campo apontam que as proporções mais eficazes são 53:44:3 e 61:27:12 para o insetos *E. heros* (Aldrich *et al.*, 1991a, 1994; Borges *et al.*, 1998a, 1998b; Zhang *et al.*, 2003). Para os autores Ashraf M. El-Sayed, (2021) e Aldrich *et al* (1991b e 1994) o metil (2*E*, 4*Z*) 2,4-decadienoato apresenta efeito atrativo para as espécies de Pentatomidae: *Brochymena sp*, *Chinavia hilaris* e *Cydia pomonella*, de díptera: *Gymnoclytia filiola* e *Gymnoclytia occidentalis*, de coleóptero *Pityogenes chalcographus* de parasitoides micro-himenópteros: *Trissolcus basalís*, *Telenomus podisi*, *Telenomus mormideae*, *Hexacladia smithii*, *Trissolcus euschisti* e *Trissolcus utahensis*) (Aldrich *et al.*, 1991b, 1994; Ashraf M. El-Sayed, 2021). O compartilhamento da molécula metil (2*E*, 4*Z*) deca-2,4-dienoato entre insetos o desperta um maior interesse comercial, pois um mesmo produto pode monitorar ou captura mais de um alvo.

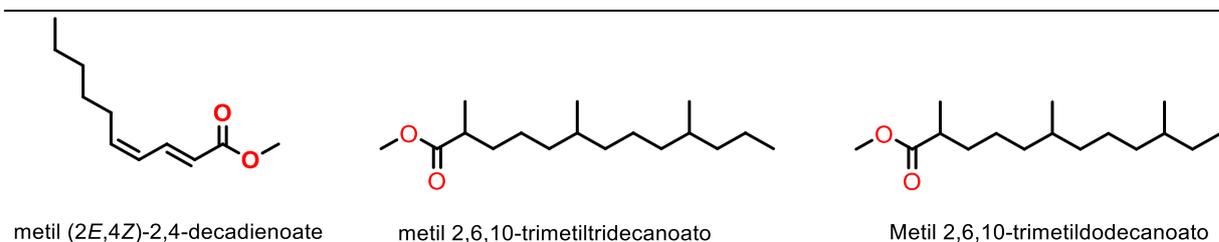


Figura 11. Estruturas químicas dos feromônios identificados e isolados de espécies pentatomidae.

Embora o *E. heros* seja a praga predominante nos campos de soja, feijão, milho dentre outros, por apresentar maior longevidade, outros pentatomídeos ganham destaque dentro do complexo de pragas nestas culturas por apresentarem ciclo de vida similar e as mesmas dificuldades de controle (Bueno *et al.*, 2013; Panizzi; Parra, 2012). Destacam-se as espécies mais citadas *Piezodorus guildinii*, *Nezara viridula*, *Acrosternum hilare* (Depieri; Panizzi, 2011; Panizzi; F. Slansky, 1985; Possebom; Lucini; Panizzi, 2020), *Euchistus servus*, *Euschistus variolarius* (Borges *et al.*, 2001), *Euchistus conspersus*, *Euchistus tristigma*, *Euchistus politus*, *Euchistus ictericus* (Aldrich *et al.*, 1991b) e *Euschistus obscurus* (Aldrich *et al.*, 1994).

4 METODOLOGIA

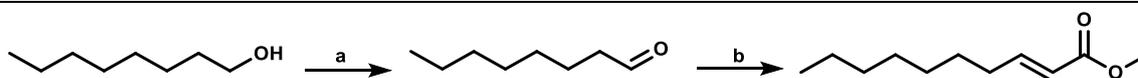
4.1 Reagentes e materiais

Os processos de síntese demandaram o uso de insumos químicos, catalisadores, bases orgânicas e solventes com purezas certificadas. Os solventes orgânicos foram adquiridos das marcas Dinâmica, Neon, e os demais reagentes foram adquiridos da marca Sigma-Aldrich, todos com purezas certificadas.

4.2 Síntese química, purificação e quantificação dos feromônios

4.2.1 Obtenção de (*E*) dec-2-enoato de metila

O composto (*E*)-dec-2-enoato de metila foi sintetizado em duas etapas reacionais, sendo uma oxidação seguida de purificação com a formação de *adduto* de sódio na primeira, alongamento de cadeia na segunda um processo conforme exposto no **Esquema 10**. A metodologia empregada foi adaptada de acordo com os autores Dambacher *et al.*, (2005); Etika; Nasra; Rilaztika, (2018); Kwong *et al.*, (2010a); Santangelo *et al.*, (2002); Seema Agarwal, (1990).



a) PCC, DCM b) metil 2-(trifenilfosfanilideno)acetato, THF, 0°C;

Esquema 10. Esquema de síntese do composto (*2E*)-dec-2-enoato de metila.

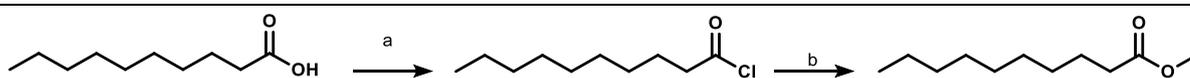
A etapa (a): Foram diluídos 1,2 equivalentes de Clorocromato de piridínio (PCC) em 10 mL de diclorometano (DCM), sendo esta solução mantida sob agitação. A esta foi adicionado 1 equivalente de octan-1-ol diluído em 10 mL de DCM gota

a gota com auxílio de um funil de adição. Completa a adição, a solução foi mantida sob agitação vigorosa por 30 a 180 min a temperatura ambiente. A mistura foi mantida, após foi filtrada em sílica gel 60⁰, o solvente foi removido com por rotaevaporação. No produto concertado foi adicionado hexano (1/2 m/v), o precipitado foi filtrado e novamente rotaevaporado. Para a purificação do 1-octanal foi utilizada a técnica de aduto de sódio. Foi aquecido à 30°C, uma solução saturada de metabisulfito de sódio (Na₂S₂O₅) (30 mL) sob agitação, e adicionado o aldeído lentamente, em seguida à temperatura foi elevada a 60°C, até o desaparecimento completo da turbidez, e a solução foi reservada para obtenção dos cristais de sulfito (alquilidroxissulfonato). Após os cristais foram filtrados e lavados com água destilada e hexano. Para a recomposição do aldeído 1-octanal, os sólidos foram dissolvidos em 30 mL de solução de carbonato de cálcio (Na₂CO₃) 1,5 mol L⁻¹, aquecida a 50°C e extraída com hexano (3 vezes). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e concentrada por rota evaporação. Rendimento molar obtido foi de 45%.

A **etapa (b)** compreende a uma reação de Wittig para alongamento da cadeia do intermediário 1-octanal acoplado ao reagente metil 2-(trifenilfosfanilideno)acetato em THF anidro. O reagente 1,1 equivalentes metil 2-(trifenilfosfanilideno) acetato é suspenso em THF anidro (1/10 m/v) em um balão reator hermético com pressão positiva de N₂, com banho de gelo (0°C), após 5 min com agitação vigorosa, foi adicionado 1 equivalente de 1-octanal. O banho de gelo foi removido após 10 min e a mistura mantida sob agitação por 1 horas a temperatura ambiente. O solvente foi removido por rotaevaporação e o conteúdo do balão foi destilado por arraste vapor com aparelho de Clevenger. O produto intermediário (b) (*E*)-dec-2-enoato de metila foi obtido de após remoção da água residual por adição de Na₂SO₄ anidro. Rendimento molar obtido foi de 87%.

4.2.2 Obtenção de decanoato de metila

A obtenção do composto decanoato de metila consiste em um processo de síntese de duas etapas: (a) consiste em uma reação de acilação ácido decanoico na presença de cloreto de tionila, para produzir o intermediário cloreto de decanoil, sendo a metodologia adaptada de Greenberg; Sammakia, (2017); Xiao; Han, (2019), e a (b) consiste em uma substituição nucleofílica do cloreto pelo álcool metílico, metodologia adaptada de (Gaspa; Porcheddu; De Luca, 2015; Strazzolini; Giumanini; Verardo, 1994) conforme exposto no **Esquema 11**.



a) SOCl₂, DMF(cat), DCM; b) MeOH, TEA, DCM, 0°C;

Esquema 11. Esquema de síntese do decanoato de metila.

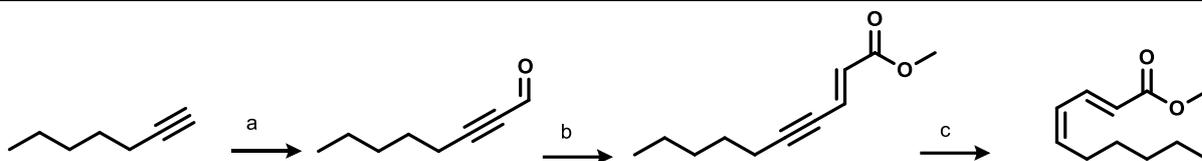
Etapa (a): Foram adicionados 1 equivalente de ácido decanoico em um balão de 300 mL juntamente com diclorometano (1/10 m/v) em banho de gelo com agitação, seguida da adição de 2 equivalentes de cloreto de tionila, e a agitação foi mantida por 30 min. Após foi adicionado 0,2 equivalentes de DMF como catalisador e a agitação mantida por 5 horas. Posteriormente, a mistura foi rotaevaporada para remoção do solvente e do cloreto de tionila. O produto intermediário cloreto de decanoíla foi utilizado na etapa seguinte sem purificação prévia.

Etapa (b): Foram adicionados em um balão reacional o intermediário cloreto de decanoíla foi adicionado de diclorometano (1/10 m/v) e em banho de gelo foi adicionado lentamente uma mistura contendo de 5 equivalentes de metanol, 1,5 equivalentes de trietilamina em diclorometano (1/3 m/v) e a agitação mantida por 12 h.

Recuperação e purificação do produto: Foi adicionado de solução saturada de cloreto de amônio (1/5 m/v) e agitado por 10 min. A fase orgânica foi removida em funil de decantação e novamente lavada com de solução saturada de cloreto de amônio (1/5 m/v) e água destilada, seguida de solução saturada de cloreto de sódio. A fração orgânica foi transferida para um erlenmeyer e adicionado (10 mL) de solução saturada de cloreto de cobalto saturado em acetona e porções de sulfato de sódio anidro e filtrado e concentrado por rotaevaporação. O produto concentrado foi adicionado de hexano (1/5) e 1 g de cloreto de cobre I, agitado e submetido à coluna flash de sílica gel 60^o com eluente hexano. O filtrado foi concentrado por rotaevaporadoção. Para polimento final o produto concentrado foi submetido à destilação úmida com sistema de Clevenger, extraído com éter de petróleo, seco com sulfato de sódio anidro e concentrado por rotaevaporação. O rendimento molar obtido foi de 90%.

4.2.3 Obtenção de (2E,4Z) deca-2,4-dienoato de metila (método 01)

O composto (2E,4Z) deca-2,4-dienoato de metila foi obtido a partir de adaptações metodológicas de Kwong *et al.*, (2010b); Santangelo *et al.*, (2002); Sharma; Rajagopal, (1990). A síntese consiste em três etapas reacionais e uma de purificação conforme exposto no Esquema 12. Em (a) uma reação de alongamento de cadeia por acetilação de alcino terminal na presença de DMF e base (b) consiste em uma reação de alongamento de cadeia por reação de wittig, aldeído na presença de reagente de wittig estabilizado (ilídio), (c) consiste em uma reação de hidrogenação catalítica do alcino a alceno, na presença de catalisador de lindlar envenenado com quinolina e a etapa de purificação por complexo de inclusão de uréia seguida de destilação por sistema de Clevenger.



a) Butillítio, dimetilformamida, THF, -18°C ; b) metil 2-(trifenilfosfanilideno)acetato, THF, 0°C ;
c) Catalisador de Lindlar, quinolina, H_2 , hexano/acetato de etila, 20°C .

Esquema 12. Esquema de síntese do composto (2E,4Z)-deca-2,4-dienoato de metila.

A **etapa (a)** compreende uma reação do tipo Grignard modificada para alongamento da cadeia carbônica do hept-1-ino por adição de carbânion à carbonila da dimetilformamida (DMF). O carbânion é previamente preparado por adição lenta de 1,1 equivalentes de butillítio (solução à $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em hexano) à uma solução de 1 equivalente de hept-1-ino em THF anidro (1/10) resfriada à -8 a -10°C sob agitação em atmosfera de N_2 . Após 15 min foi adicionado 1 equivalente de DMF anidra e agitado por 1 h. A reação foi extinta com a adição de solução aquosa saturada de NaH_2PO_4 até pH 3 a 4, extraído com acetato de etila (2 vezes), e o solvente removido por rotaevaporação. A purificação final do produto foi realizada por destilação de arraste à vapor com aparelho de Clevenger, a água residual foi extraída com funil de separação e solvente éter de petróleo e seco com Na_2SO_4 anidro, filtrado e concentrado por rotaevaporação. Rendimento molar obtido foi 89%.

A **etapa (b)** compreende a uma reação de Wittig para alongamento da cadeia do intermediário oc-2-tinal acoplado ao reagente metil 2-(trifenilfosfanilideno)acetato em THF anidro. Foi suspenso 1,1 equivalentes reagente metil 2-(trifenilfosfanilideno)acetato em THF anidro (1/10 m/v) em um balão reator hermético com pressão positiva de N_2 , em banho de gelo (0°C), após 5 min com agitação vigorosa, foi adicionado 1 equivalente de 2-octinal. O banho de gelo foi removido após 10 min e a mistura

mantida sob agitação por 1 h a temperatura ambiente. O solvente foi removido por rotaevaporação e o conteúdo do balão foi submetido a destilação por arraste vapor com aparelho de Clevenger. Do destilado foi removido a água residual em funil de extração com éter de petróleo, seco com Na_2SO_4 anidro, filtrado e concentrado por rotaevaporação. Rendimento molar obtido foi de 87%.

A **etapa (c)** compreende a redução parcial da ligação tripla por hidrogenação catalítica com catalisador de Lindlar e o co-catalisador quinolina. A reação foi preparada no reator hiperbárico BuchiGlasUster, modelo Limbo standard (capacidades máximas: 450 mL, 350°C e 350 bar) equipado com agitador mecânico de acoplamento magnético (isento de lubrificação) e um sistema termostático composto por uma jaqueta metálica com resistência elétrica e serpentina com circulação de água fria, operado por um controlador BIT-BTC (BüchiglasUster). A quantidade de hidrogênio utilizada foi calculada através da equação dos gases ideais ($PV=nRT$). No sistema reacional foi adicionado o 1 equivalente de intermediário (b) (2E)-dec-2-en-4-inoato de metila, 0,35 g de catalisador de Lindlar e 0,45 equivalentes de quinolina em metanol (1/10 m/v), o reator foi fechado e rinsado com gás nitrogênio (3 vezes) para eliminação do oxigênio do meio. O processo foi repetido com gás hidrogênio (2 vezes) e a pressão mantida em 0,81 bar de hidrogênio (1 equivalente de H_2) definido pela constante dos gases ideias. Após o consumo do hidrogênio, a mistura foi retirada do sistema reacional e concentra por rotaevaporação. Para remoção do co-catalisador quinolina (veneno de catalizador), foi adicionado cloreto de cobalto saturado em acetona (m/v), a mistura foi homogeneizada por alguns min e adicionado éter de petróleo, ocorreu a formação de um precipitado azul (complexo de quinolina com cobalto). O conteúdo foi filtrado e concentrado por rotaevaporação. Para purificação final, o produto concentrado foi submetido a destilação por arraste

vapor utilizando o aparelho de Clevenger, extraído com éter de petróleo, seco com sulfato de sódio anidro, filtrado e concentrado por rotaevaporação. Rendimento molar obtido Rendimento molar obtido foi de 94%.

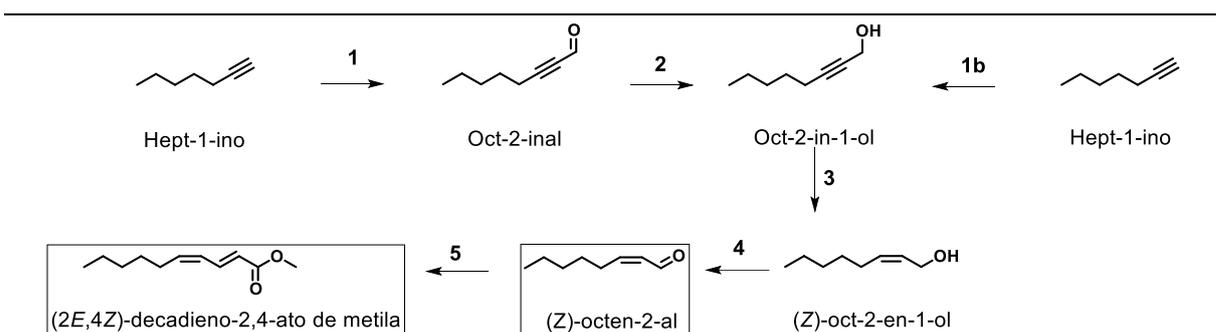
Separação por complexo de inclusão de ureia (clatrato de ureia): Foram preparados 30 mL de uma solução à quente de (30 mol/L) de ureia em metanol (1/10 m/v), e adicionado 1 equivalente de produto impuro, sob aquecimento e agitação e mantido por 3 horas. A mistura foi refrigerada 4 °C por 12 h. Os cristais de clatrato de ureia foram filtrados em funil de Büchner com papel, concentrado e destilado em aparelho de Clevenger, a água residual em funil de extração com éter de petróleo, seco com Na₂SO₄ anidro, filtrado e concentrado por rotaevaporação. Esta fase é concentrada de produto (2*E*,4*Z*) deca-2,4-dienoato de metila, (Santangelo *et al.*, 2002).

Os cristais de clatrato de ureia foram dissolvidos em água quente (70°C), seguido por extração em funil de separação com éter de petróleo, concentrado por rotaevaporação e destilado em aparelho de Clevenger. Esta fase é rica no isômero (2*E*,4*E*) deca-2,4-dienoato de metila, (*E*) decen-2-oato de metila e decanoato de metila, produtos secundários de redução catalítica. Rendimento final de produto purificado de 64%.

4.2.4 Obtenção de (2*E*,4*Z*) deca-2,4-dienoato de metila (método 02 e 03)

Os compostos (2*E*,4*Z*) deca-2,4-dienoato de metila foi obtido a partir de adaptações metodológicas de Kwong *et al.*, (2010b); Santangelo *et al.*, (2002); Sharma; Rajagopal, (1990). A síntese dos compostos (2*Z*)-octen-2-al e (2*E*,4*Z*)-decadieno-2,4-ato de metila compreende uma série de 5 passos reacionais, onde o composto (2*Z*)-octen-2-al (etapa 4) é o precursor para a obtenção do éster (2*E*,4*Z*)-

decadieno-2,4-ato de metila), conforme exposto no Esquema 13. (1) Uma reação de alongamento de cadeia por acetilação de alcino terminal na presença de DMF e base, (2) consiste em um reação de redução de aldeído a álcool na presença de NaBH₄, o (1b) contempla uma reação de acoplamento (formilação) na presença de paraformaldeído, (3) consiste em uma reação de hidrogenação catalítica do alcino a alceno, na presença de catalisador de lindlar envenenado com quinolina, (4) a contempla na reação de oxidação do álcool a aldeído na presença de clorocromato de piridínio (PCC), e o (5) alongamento de cadeia por reação de wittig, aldeído na presença de reagente de wittig estabilizado (ilídio).



- 1) Hept-1-ino + n-butillítio 1,1 eq, DMF 1,1 eq, solvente THF seco, -5 a 0°C, 30 minutos, hidrodestilação.
- 2) Oct-2-inal + NaBH₄ 5 eq, solvente etanol, 20°C, 24 horas, hidrodestilação.
- 1b) Hept-1-ino + n-butillítio 1,1 eq, paraformaldeído 5 eq, solvente THF, refluxo 5 horas, hidrodestilação.
- 3) Oct-2-in-1-ol + H₂ + Catalisador de Lindlar + quinolina, Solvente metanol: hexano, 20°C, 1 hora, hidrodestilação.
- 4) (Z)-oct-2-en-1-ol + clorocromato de piridínio 1,2 eq, Solvente diclorometano, 1 hora, hidrodestilação.
- 5) (Z)-octen-2-al + metil 2-(trifenil fosfanilideno)acetato 1,1 eq, Solvente THF, 20°C, 30 minutos, hidrodestilação.

Esquema 13. Esquema de síntese para a obtenção dos feromônios (Z)-octen-2-al e (2E,4Z)-decadieno-2,4-ato de metila.

Passo 1: é caracterizado por uma reação de alongamento de cadeia (formilação) do precursor 1-heptino com dimetilformamida (DMF) em solvente THF anidro, com uso de base orgânica n-butillítio. Um equivalente de 1-heptino é disposto em um reator de material inerte hermético resfriado à -5° C (banho de gelo e etanol) contendo 10 a 20 vezes o volume de THF anidro, seguido pela adição de 1 equivalente

de n-butillítio (solução 2,5 mol.L⁻¹ em hexano). Após 15 minutos, adiciona-se 1 equivalente de DMF, agita-se por 1 hora sob resfriamento e pressão positiva de gás inerte N₂. A reação é extinta por adição de solução aquosa de fosfato monobásico de potássio (KH₂PO₄) (volume de 50% ao volume reacional), extraída 2 vezes com acetato de etila em funil de decantação ou equipamento similar e a fase orgânica é concentrada à pressão reduzida. Um volume de água destilada (20 a 50 vezes o volume estimado de produto) é adicionado ao reator e o produto é obtido por hidrodestilação com aparelho de Clevenger ou similar. O produto é seco com cloreto de cálcio anidro e filtrado em papel. O intermediário octin-2-al é obtido com pureza de 99%.

Passo 2: é caracterizado por uma reação de redução do precursor oct-2-inal com borohidreto de sódio em solvente etanol para obter o intermediário oct-2-in-1-ol. O reagente borohidreto de sódio (10 equivalentes) é suspenso em um volume de etanol absoluto (proporção ideal 10 a 20% massa/volume de solvente) em um reator de material inerte hermético. O precursor oct-2-inal é adicionado à reação e mantido sob agitação por 24 horas à temperatura ambiente. A reação é extinta pela adição lenta de ácido clorídrico diluído (1 mol.L⁻¹) sob agitação até a completa decomposição do excesso de borohidreto de sódio. A mistura é suspensa com éter etílico e filtrada em papel. A fração orgânica é recuperada, concentrada à pressão reduzida, adicionada com água destilada e submetida à hidrodestilação com aparelho de Clevenger ou similar. O intermediário oct-2-in-1-ol é secado com cloreto de cálcio anidro e filtrado em papel.

Passo 1b: foi delineado como uma via alternativa aos passos 1 e 2 para obter o intermediário oct-2-in-1-ol de forma direta. Um equivalente de 1-heptino é disposto em um reator de material inerte hermético resfriado à -5° C (banho de gelo e etanol)

contendo 10 a 20 vezes o volume de THF anidro, seguido pela adição de 1 equivalente de n-butilítio (solução 2,5 mol.L⁻¹ em hexano). 1,5 equivalentes de paraformaldeído é adicionado ao reator em porção única e submete-se o sistema à 3 horas de refluxo à 65 °C. A reação é extinta pela adição de solução saturada de cloreto de amônio (50 % do volume da reação), extraída 2 vezes com éter etílico, concentrada à pressão reduzida e o produto purificado por hidrodestilação em aparelho Clevenger ou similar. O produto oct-2-in-1-ol é secado com cloreto de cálcio anidro e filtrado em papel.

Passo 3: é caracterizado por uma reação de hidrogenação catalítica estereoseletiva do precursor oct-2-in-1-ol por gás hidrogênio (H₂) com catalisador de Lindlar e quinolina para produzir (2Z)-oct-2-en-1-ol. Em um reator hiperbárico selado de material inerte (capacidade de pressão nominal de 2-3 bar), o precursor oct-2-in-1-ol é solubilizado em uma mistura hexano:metanol 80:20% (proporção ótima 5% massa/volume de solvente). O catalisador de Lindlar é adicionado à mistura (10% massa/massa do precursor) juntamente com o co-catalisador quinolina (20% massa/massa do precursor). O sistema é preenchido com gás H₂ e submetido à agitação vigorosa e temperatura ambiente (20-25 °C). O consumo do gás H₂ é monitorado pela redução da pressão barométrica do reator. Após 1 hora, a solução reagente é filtrada para recuperação do catalisador e o solvente é removido à pressão reduzida. A mistura resultante é solubilizada com hexano (50 vezes o volume estimado de produto) e adicionada com solução saturada de cloreto de cobre dihidratado em acetona sob agitação constante em quantidade suficiente para remover toda a quinolina presente na mistura por decantação. A solução é filtrada e o solvente é removido por destilação à pressão reduzida. O produto é recuperado por hidrodestilação com aparelho de Clevenger ou similar. O produto (2Z)-oct-2-en-1-ol oleoso incolor de odor característico é secado com cloreto de cálcio anidro e filtrado

em papel ou algodão.

Passo 4: consiste em uma reação de oxidação do substrato (2Z)-oct-2-en-1-ol pelo reagente clorocromato de piridínio (PCC) para a obtenção do produto **(2Z)-octen-2-al**. Em um reator de material inerte, o reagente PCC (1,2 equivalentes) é suspenso em um volume de solvente diclorometano (composição ótima 10% massa/volume de solvente) e com uma quantidade de sílica-gel (mesma massa ao reagente PCC), mantido sob agitação à temperatura ambiente por 10 minutos. O precursor é adicionado lentamente sob a mistura em agitação, mantida por 1 hora. O solvente diclorometano é removido à pressão reduzida, seguindo por adição de água destilada (20 a 50 vezes o volume estimado de produto), adição de ácido cítrico ou bissulfato de potássio e destilação em aparelho de Clevenger ou similar. O líquido incolor oleoso de odor característico ao percevejo da soja é secado com adição de cloreto de cálcio anidro e filtrado em papel. O produto **(2Z)-octen-2-al** é obtido com pureza superior à 98%.

Passo 5: é caracterizado por uma reação de acoplamento de Wittig estereoseletiva do substrato **(2Z)-octen-2-al** com o reagente metil 2-(trifenil fosfanilideno)acetato em solvente tetrahidrofurano anidro para a obtenção do produto **(2E,4Z)-decadieno-2,4-ato de metila**. Em um reator de material inerte e selado, a quantidade 1,1 equivalentes do reagente metil 2-(trifenil fosfanilideno)acetato é solubilizado em um volume de THF anidro (proporção ótima de 10 a 20% reagente/solvente) à temperatura ambiente. O precursor octanal é adicionado em porção única na mistura reacional sob agitação, a qual é mantida sob agitação à temperatura ambiente por 1 hora. Após, a mistura reagida é filtrada em papel ou algodão, o solvente é removido à pressão reduzida, adiciona-se água destilada (20 a 50 vezes o volume estimado do produto) e destila-se em aparelho de Clevenger ou similar. O

produto é obtido, secado com adição de cloreto de cálcio anidro e filtrado em papel. O produto (**2E,4Z**)-decadieno-2,4-ato de metila é oleoso e de coloração amarelo claro, com odor característico e hidrofóbico. O produto deve ser armazenado em frasco de vidro e ao abrigo da luz.

4.3 Metodologias analíticas

4.3.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C

Os reagentes precursores, bem como seus intermediários de síntese foram analisados por ^1H e ^{13}C RMN. Para tal propósito utilizou-se um espectrômetro Bruker Fourier 300[®] operado com frequências de 300,18 MHz para ^1H e 75,05 MHz para o ^{13}C . As amostras (25 μL) foram transferidas para tubos de 5 mm e solubilizadas com 500 μL de clorofórmio deuterado (CDCl_3) e as medidas foram obtidas com 16 scans para ^1H e 1000 scans para ^{13}C .

4.3.2 Espectroscopia de Massas de Alta Resolução.

Os produtos finais de síntese foram analisados por espectrometria de massas de alta resolução Bruker Daltonics MicroTOF-QII, com fonte de APCI (*Atmospheric pressure chemical ionization*) em modo íons positivos, com pressão do nebulizador 1,6 bar, temperatura da fonte APCI 400°C, fluxo de gás de secagem 8 L/min e temperatura de secagem 200°C. Os espectros foram obtidos pela técnica de infusão direta de uma solução metanólica de cada composto à 0,1%.

4.3.3 Análises químicas dos produtos de reação por GC-MS

A análise de Cromatografia a gás acoplado com detector de espectrometria de massas, foi utilizado um espectrômetro do tipo quadrupolo com fonte de ionização

por impacto de elétrons (EI). Condições do detector: aquisição espectral no modo scan; fonte de impacto de elétrons a 220°C; energia de ionização a 70 eV; temperatura da interface 150°C; intervalo de aquisição de massas de 20,0 – 200,0 Da. Nesta técnica a amostra foi previamente separada por um sistema de cromatografia a gás Shimadzu GC/MS-QP-210-SE equipado com software LabSolution. Foi utilizada uma coluna HP-5 (30 m x 250 µm) 0,25 µm espessura de filme (Hewlett Packard, Palo Alto, USA). Condições Cromatográficas: Volume de amostra de 0,1 µL; Temperatura de coluna 80°C, rampa de 10°C.min⁻¹ até 100°C e 25°C.min⁻¹ até 220°C; injeção no modo split (1:900) a 80°C; fluxo de gás (hélio) de 1,0 mL.min⁻¹.

4.4 Teste de atratividade de insetos

Para a avaliação dos ensaios de campos os compostos foram identificados numericamente como: 1: decanoato metila, 2: (2 *E*)-dec-2-enoato metila, 3: (*Z*)-oct-2-enal, e 4: (2 *E*, 4 *Z*)-deca-2,4-dienoato metila.

4.4.1 Ensaios de atratividade de insetos em cultura de soja

Os feromônios 1, 2, 3 e 4 foram testados em lavouras de soja do sul do Brasil na safra de verão 2022-2023 (29°09'15" S, 50°55'36" W) (**Figura 12**) como atrativos de *A. variegatus* por modelo de screening. Foram utilizadas quatro armadilhas do tipo delta para cada feromônio empregando cartões adesivos com cola entomológica não secante foram distribuídas na cultura da soja na fase de floração e formação das vagens (fevereiro a março) com e sem tratamento com agroquímicos. Cada teste foi realizado utilizando 5,0 mg de feromônio previamente absorvido em septo de borracha

natural (poliisopreno) disposto no centro do cartão adesivo. Os controles negativos foram realizados em experimentos sem feromônio. As armadilhas delta foram dispostas em pilhas de madeira para manter a armadilha a uma altura de 0,5m distribuída em uma porção de cultivo de 4 ha (100m x 400m, 40.000 m²), onde as armadilhas foram distribuídas uniformemente (25m de distância) com tempo de coleta de 3 dias. Os experimentos foram repetidos 3 vezes em duas condições, sendo as 1ª e 2ª sem a aplicação de agroquímicos e a 3ª com aplicação de agroquímicos. Todas as coletas de dados foram analisadas por ANOVA com teste de Tukey e nível de significância de 0,05 realizado com o software OriginPro 2023.



Figura 12. Área Vila Oliva, Caxias do Sul – RS, delimitada para realizar o teste em cultura de soja.

4.4.2 *Ensaio de atratividade de insetos em cultura de Porongo*

Os feromônios 3 e 4 foram testados em lavoura de porongo do sul do Brasil na safra de verão 2022-2023 (29°09'15" S, 50°55'36" W) (Figura 13) como atrativos de percevejo em *modelo de screening*. Foi utilizado 2 armadilhas do tipo delta para

cada feromônio (Figura 14), com septos impregnados e distribuídos conforme a descrição 4.4.1, em uma pequena área de porongo. Apenas um controle negativo foi realizado em experimento sem feromônio. As armadilhas foram dispostas em pilhas de madeira para manter a armadilha a uma altura de 0,5 m distribuída em uma porção de cultivo de 5000 m² (100m x 50m), onde as armadilhas foram distribuídas uniformemente (15 m de distância) com tempo de coleta de 7 dias. Não foi realizado repetição para este ensaio, devido a cultura estar em final de ciclo.



Figura 13. Área interior de Vicente Dutra – RS, delimitada para realizar o teste em cultura de porongo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Todos os três produtos de síntese foram obtidos por adaptações de metodologias descritas na literatura e suas estruturas confirmadas pelas técnicas analíticas de RMN de ¹H e ¹³C e espectrometria de massas por APCI (+)-QTOF e no modo MS-MS.

5.1 Síntese química de (*E*) dec-2-enoato de metila

5.1.1 Identificação analítica do (*E*) dec-2-enoato de metila

A ressonância magnética nuclear permite confirmar a estrutura química dos compostos orgânicos através das conexões – ressonância, entre os spins magnéticos dos hidrogênios presentes. Análise do Espectro de RMN de ^1H do composto (*E*) dec-2-enoato de metila (**Figura 14**), obtido em CDCl_3 à 300,18 MHz.

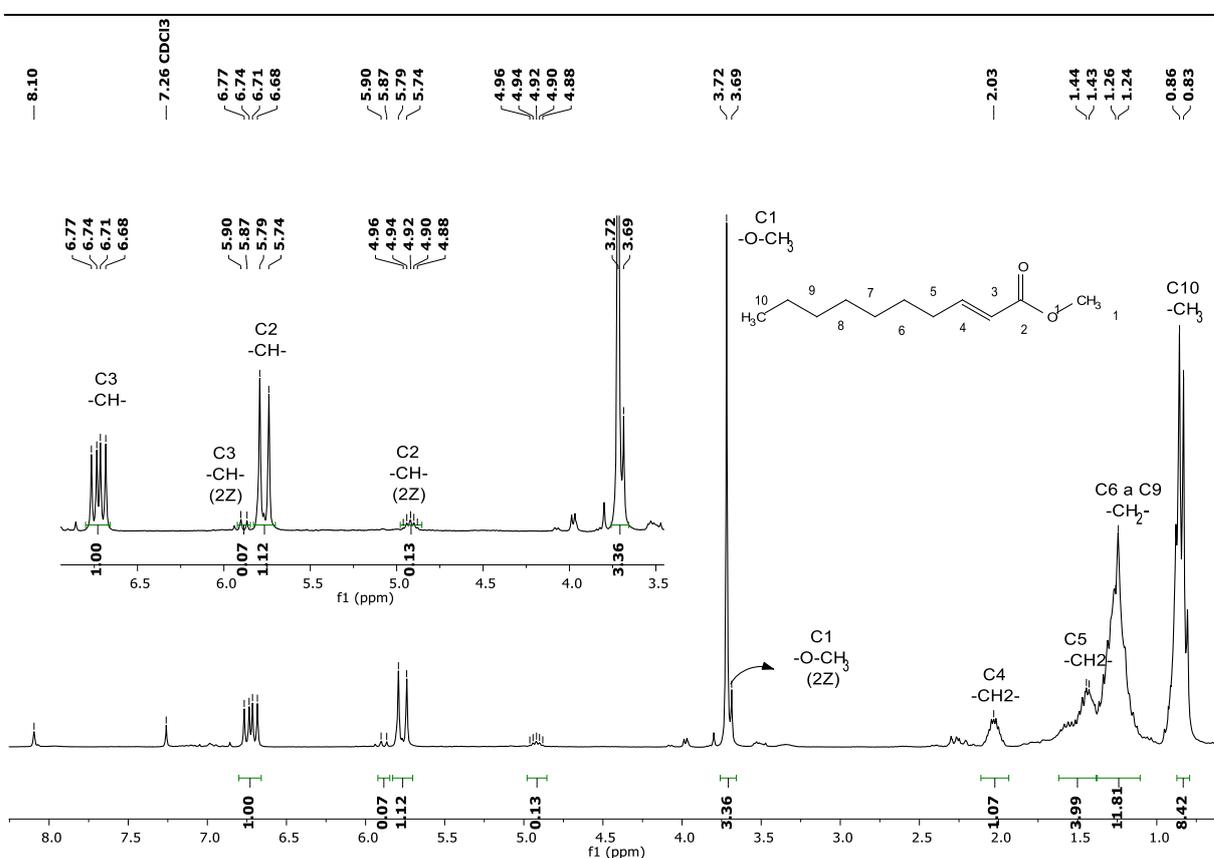


Figura 14. Espectro de RMN de ^1H do composto (*2E*)-dec-2-enoato de metila obtido em CDCl_3 à 300,18 MHz.

Tabela 1. Dados obtidos do espectro de ^1H RMN para o (*2E*)-dec-2-enoato de metila obtido em CDCl_3 à 300,18 MHz.

Sinal (ppm)	Multiplicidade	Integral relativa	Constante de acoplamento J (Hz)
0,86	Tripleto	8,42	9 (10)
5,74-5,79	Dupleto	1,13	15 (2)

6,68-6,74 e 6,71-6,77	Duplodupletto	1,00	18 (3)
-----------------------	---------------	------	--------

*Integral de referência com atribuição relativa

Aqui vemos o sinal em 0,86 ppm que corresponde aos hidrogênios do grupamento metílico (CH₃) terminais, C₁₀. Os sinais que geram o multipletto entre 1,24-1,26 ppm, correspondem aos hidrogênios metilênicos (CH₂) presentes entre C₆ a C₉. O multipletto em 1,44 ppm, compreende aos hidrogênios do grupamento metilênico em C₅, bem como o multipletto em 2,03 ppm, corresponde aos hidrogênios ligados ao C₄. Na região espectral de 0,86 a 2,3 ppm foi evidenciado a presença de resíduos de solvente éter de petróleo e hexano.

Ainda, o singletto em 3,72 ppm com área relativa de 3,35 hidrogênios corresponde ao carbono C₁ do grupo metoxila (-OCH₃) na função éster. O dubletto em 5,74 e 5,79 ppm com *J* de 15 Hz e integral 1,13 corresponde ao hidrogênio ligado no carbono α carbonílico (CH) da posição C₂, ligação dupla de isomeria *E*. O duplo dubletto em 6,68-6,74 e 6,71-6,77 ppm com *J* de 18 Hz e integral 1,00 corresponde ao hidrogênio ligado ao carbono β carbonílico (CH) da posição (C₃), confirmando a presença da dupla *E* pela distância das constantes de acoplamento *J*. (Mori, 2012).

Pode-se se observar que ocorreu a formação de aproximadamente 8 a 12 % do composto (2*Z*) dec-2-enoato de metila, indicado no espectro pelo singletto menor em 3,69 ppm corresponde ao carbono C₁ do grupo metoxila (-OCH₃) na função éster. O dubletto de tripleto em 4,96, 4,90, 4,92, 4,94 e 4,96 ppm com *J* de 6 Hz e integral 0,13 corresponde ao hidrogênio ligado no carbono α carbonílico (CH) da posição C₂, ligação dupla de isomeria *Z*. Os picos em 5,87 a 5,90 com *J* de 12 ou 9 Hz e integral 0,07 corresponde ao hidrogênio ligado no carbono β carbonílico (CH) da posição C₂, confirmando a presença da dupla *Z* pela distância das constantes de acoplamento *J*.

No espectro de RMN ^{13}C para o composto (*E*)-dec-2-enoato de metila (Figura 15) apresentam 11 sinais de acordo como o esperado.

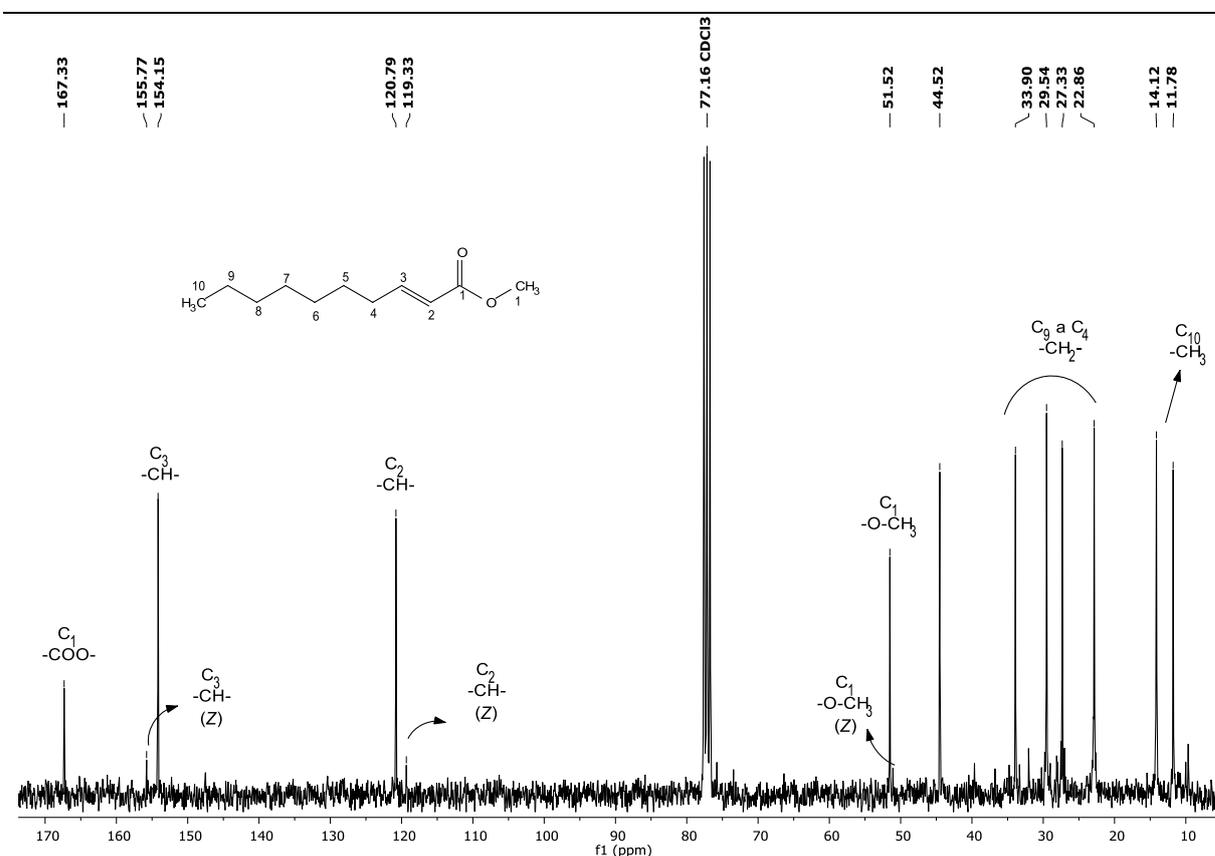


Figura 15. Espectro de RMN ^{13}C para o composto (*E*)-dec-2-enoato de metila obtido em CDCl_3 à 75,49 MHz.

O sinal em 14,1 ppm corresponde ao carbono metílico CH_3 da posição C_{10} da cadeia do grupo (*E*)-dec-2-enoato. O grupo de sinais em 22,9; 27,3; 29,5 e 33,9 ppm correspondem aos carbonos metilênicos (CH_2) das posições C_9 a C_4 . O sinal em 51,5 ppm corresponde ao carbono C_1 do grupo metoxila da função éster ($-\text{OCH}_3$). O sinal em 120,8 ppm corresponde ao carbono (CH) da posição C_2 da ligação dupla. *E*. O sinal em 154,2 ppm corresponde ao carbono (CH) da posição C_3 da ligação dupla *E*. O sinal em 167,3 ppm corresponde ao carbono sp^2 do grupo carboxilato de éster (COO). A presença do composto secundário (*Z*)-dec-2-enoato de metila, é

evidenciada pelos sinais em 119,3 e 155,8 ppm compreende a ligação dupla (C=C) (*Z*) dos carbonos das posições C₂ a C₃.

O espectro de massas da molécula (*E*)-dec-2-enoato de metila (Figura 16) obtidos pela técnica APCI-QTOF no modo *full* em A e no modo MS-MS para o cátion com *m/z* 185. Tabela 2, apresenta o pico base em *m/z* 185,1541 [M + H]⁺ atribuído ao íon molecular na forma de um *adduto* de hidrogênio.

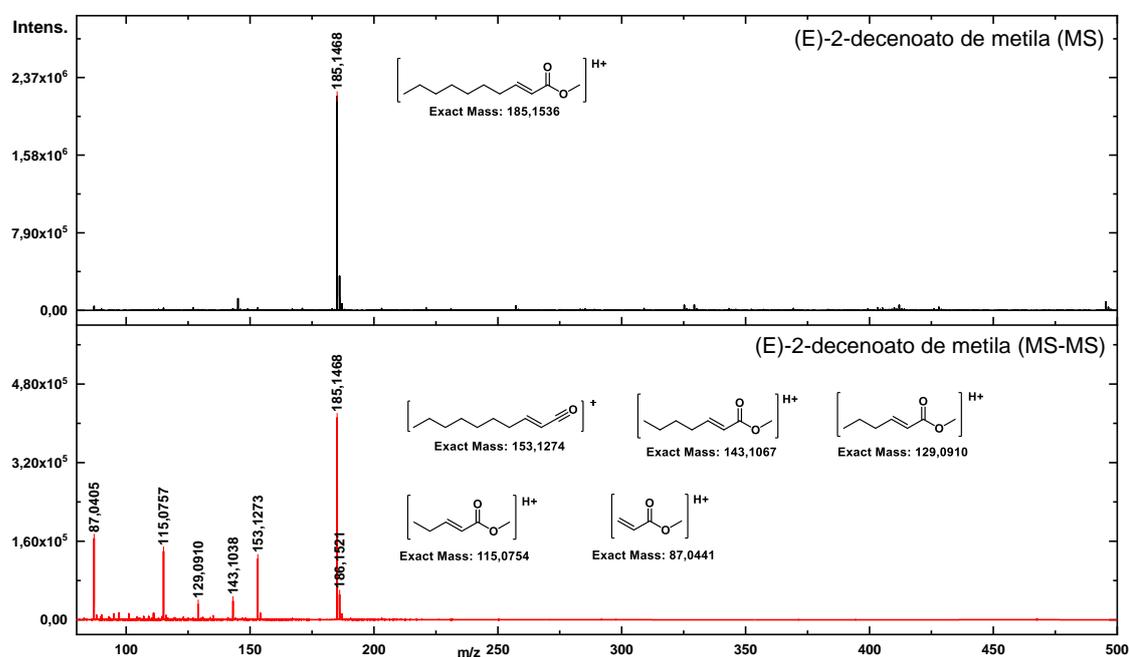


Figura 16. Espectro de *m/z* do composto sintético (*E*)-dec-2-enoato de metila.

Tabela 2. Dados analíticos obtidos a partir dos espectros de massas do composto (*E*)-dec-2-enoato de metila .

<i>m/z</i> experimental	<i>m/z</i> teórico	Formula molecular	Erro (ppm)	Íon
185,1541	185,1536	C ₁₁ H ₂₁ O ₂	2,5	[M + H] ⁺
153,1263	157,1274	C ₁₀ H ₁₇ O	6,8	[M - CH ₃ O] ⁺
143,1060	143,1067	C ₈ H ₁₅ O ₂	4,7	[M - C ₃ H ₆ + H] ⁺
129,0903	129,0910	C ₇ H ₁₃ O ₂	5,7	[M - C ₄ H ₈ + H] ⁺
115,0749	115,0754	C ₆ H ₁₁ O ₂	4,2	[M - C ₅ H ₁₀ + H] ⁺

87,0427	87,0441	C ₄ H ₇ O ₂	15,2	[M - C ₇ H ₁₄ + H] ⁺
---------	---------	--	------	---

O espectro de MS-MS (**Figura 16**) obtido a partir da fragmentação do íon molecular m/z em 185,1541 com energia de fragmentação de 15eV, originou 5 fragmentos principais (**Tabela 2**). O principal fragmento gerado possui m/z 153,1263 o qual é formado a partir da perda da metoxila gerando o íon acílio. Os demais fragmentos foram gerados a partir das perdas de C₃H₆, C₄H₈, C₅H₁₀, e C₇H₁₄ com m/z 143,1060; 129,0903; 115,0749 e 87,0427, respectivamente.

5.1.2 Avaliação do processo de síntese do (E) dec-2-enoato de metila

O composto (E) dec-2-enoato de metila foi obtido em duas etapas sendo uma reação de oxidação de álcool a aldeído e purificação por formação de aduto de sódio, seguido de um alongamento de cadeia por reação de acoplamento de Wittig para obter ligações duplas carbono-carbono. A obtenção pa (a) compreendeu a formação do aldeído octanal com rendimento de 39% após o processo de purificação. O rendimento obtido corresponde a metodologia descrição por (Etika; Nasra; Rilaztika, 2018; Santangelo *et al.*, 2002; Seema Agarwal, 1990). A etapa (b) apresentou um rendimento de 87% após a purificação por hidrodestilação. O rendimento obtido se mostrou superior ao rendimento obtido por Kwong *et al.*, (2010), que obteve 68%. Benkata & Woong, (2020) apresentam um método alternativo para produzir éster metílico *E*- α,β -insaturado usando ésteres graxos saturados como material de partida com três etapas de reação: reação de Hell-Volhard-Zelinsky (3h) seguida de reação de eliminação E2 com tert de potássio -butóxido (16h) e esterificação Fischer (16h) com 62% de rendimento.

Ainda, o octan-1-ol sintetizado na primeira etapa pode ser adquirido comercialmente com baixo custo, o que poderá encurtar em um passo reacional a obtenção do produto final a partir de uma reação de Knoevenagel em 72 h em piridina (SONNECK et al., 2015), e na segunda etapa a sistemática de purificação por destilação úmida pode ser facilmente empregada em sistemas industriais com baixo custo, além de não provocar degradação do produto interesse.

5.2 Síntese química de decanoato de metila

5.2.1 Análise química qualitativa e quantitativa do decanoato de metila

A análise do espectro de RMN de ^1H para o composto decanoato de metila (Figura 17) mostra que o produto obtido corresponde ao perfil espectral descrito por (Knothe; Cermak; Evangelista, 2009).

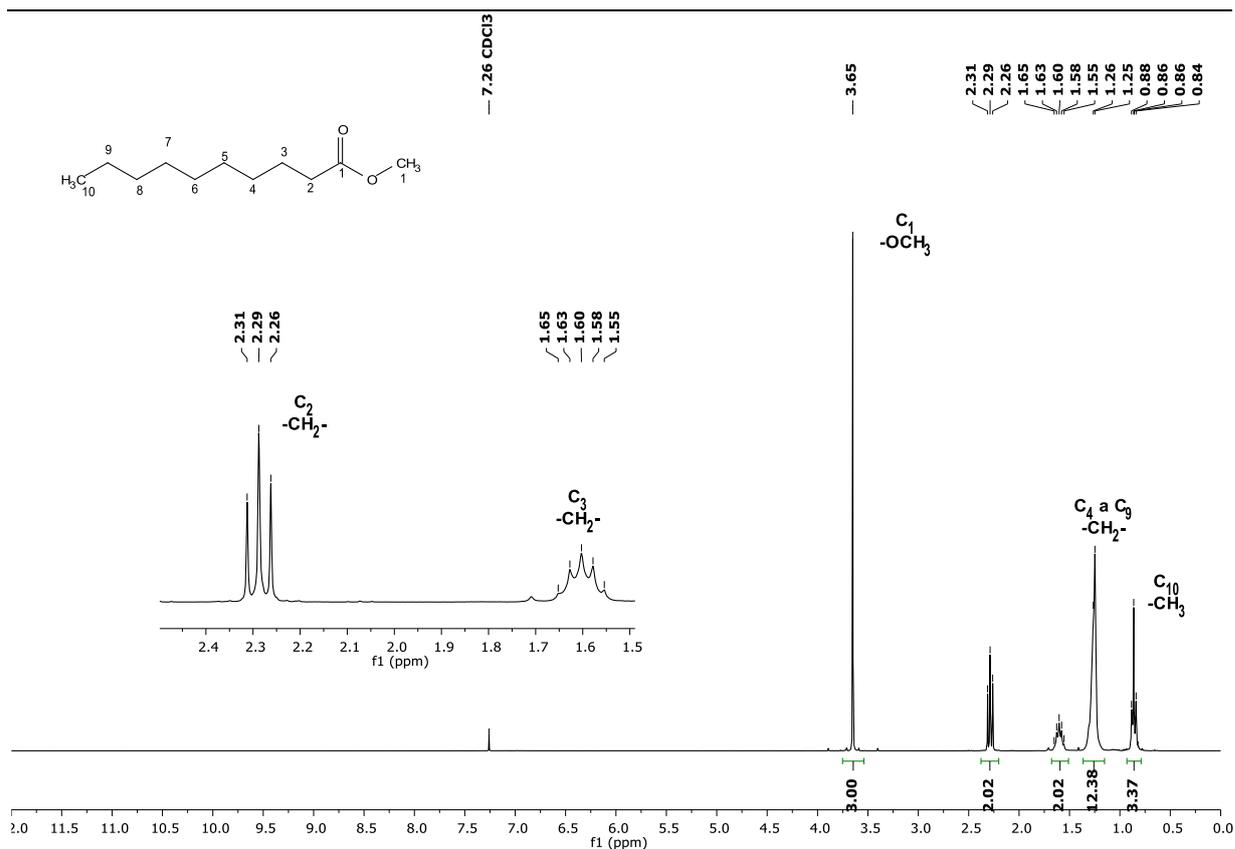


Figura 17: Espectro de RMN de ^1H do composto decanoato de metila obtido em CDCl_3 à 300,18 MHz

Tabela 3. Dados obtidos do espectro de ^1H RMN para decanoato de metila obtido em CDCl_3 à 300,18 MHz.

Sinal (ppm)	Multiplicidade	Integral relativa	Constante de acoplamento J (Hz)
0,86	Tripleto	3,37	6 (10)
1,25	Multipleteo	12	6 (2 a 7)
1,60	Quinteto	2	15 (3)
2,29	Tripleto	2	9 (2)

*Integral de referência com atribuição relativa

O tripleto em δ 0,86 ppm com constante de acoplamento (J) de 6 Hz e integral de 3 hidrogênios corresponde ao grupo metila da ponta da cadeia alquílica do decanoato, posição C_{10} . O multipleteo δ 1,25 ppm com J de 6 Hz e integral de 12 hidrogênios corresponde à seis carbonos metilênicos CH_2 das posições C_4 a C_9 da

cadeia. O quinteto em δ 1,60 ppm com J de 6 Hz e integral de 2 hidrogênios corresponde ao carbono metilênico (CH_2) da posição C_3 . O tripleto em δ 2,29 ppm com J de 9 Hz e integral de dois hidrogênios corresponde ao carbono metilênico da posição C_2 . O singleto em δ 3,65 ppm com integral de 3 hidrogênios corresponde ao carbono do grupo metoxila ($-\text{OCH}_3$) na função éster.

O espectro de RMN de ^{13}C para o composto decanoato de metila (Figura 18) apresenta os 10 sinais esperados para os carbonos presentes no composto, estando de acordo com a descrição de Knothe; Cermak; Evangelista, (2009).

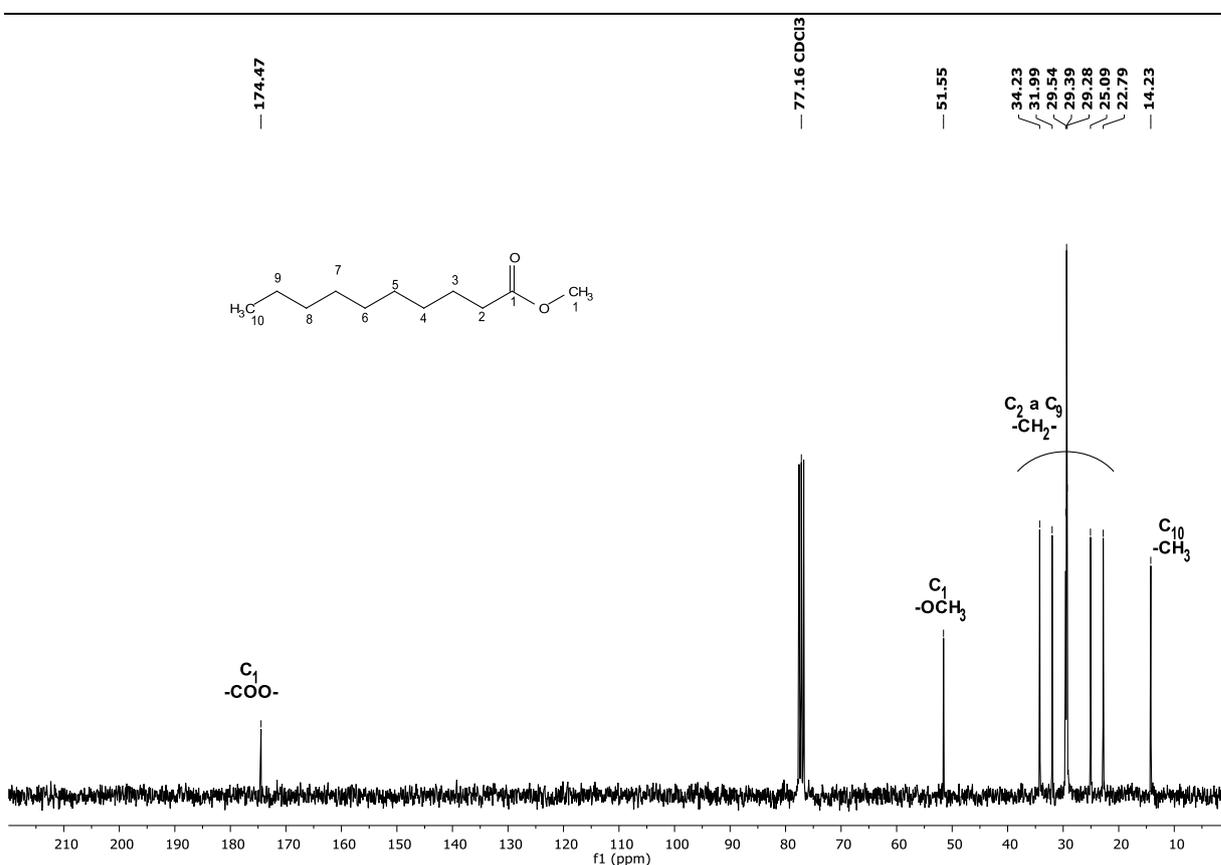


Figura 18. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto decanoato de metila obtido em CDCl_3 à 75,49 MHz.

O sinal em δ 14,2 ppm corresponde ao carbono metílico ($-\text{OCH}_3$) da posição C_{10} da cadeia do grupo decanoato. O grupo de sinais em δ 22,8; 25,1; 29,3; 29,4; 29,5; 31,9 e 34,2 ppm correspondem aos carbonos metilênicos (CH_2) das posições C_2 a C_9

da cadeia. O sinal em δ 51,6 ppm corresponde ao carbono (-OCH₃) do grupo metoxila do éster. O sinal em δ 174,5 ppm corresponde ao carbono sp^2 do grupo carboxilato de éster (COO).

A análise dos espectros de massas para o composto decanoato de metila obtidos por APCI (+)-QTOF e no modo MS-MS. Na **Figura 19** A e B, observamos o espectro no modo *full* acima, onde vemos o íon molecular com m/z 187,1694 atribuído ao composto com fórmula C₁₁H₂₃O₂⁺. O sinal em m/z 205,1786 é atribuído ao íon molecular sob a forma de hidrato.

O espectro de MS-MS (Tabela 4 – A e B) (Figura 19) obtido a partir da fragmentação íon molecular em m/z 187,1694 com energia de fragmentação de 15 eV produziu três fragmentos principais: m/z 131,1057; 117,0906 e 103,0745, os quais foram gerados a partir das perdas de C₄H₈, C₅H₁₀ e C₆H₁₂ respectivamente.

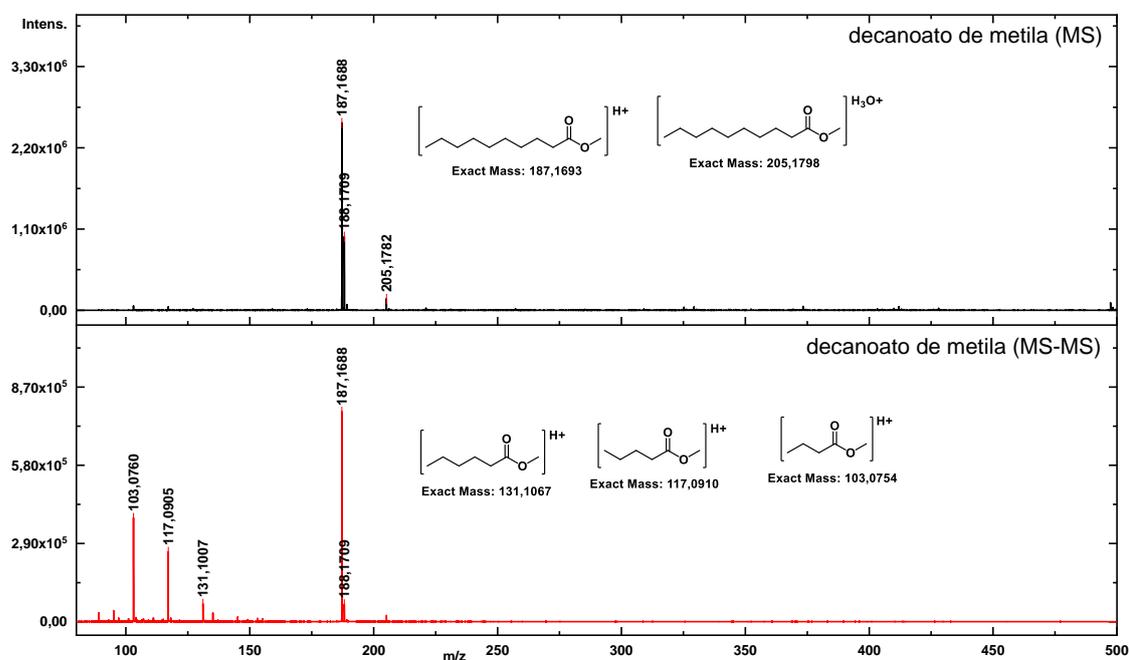


Figura 19. Espectros de massas de alta resolução no modo MS em (A) e MS-MS em (B) para composto decanoato de metila em modo positivo APCI(+).

Tabela 4. Dados analíticos obtidos a partir dos espectros de massas do composto decanoato de metila.

<i>m/z</i> experimental	<i>m/z</i> teórico	Fórmula molecular	Erro (ppm)	Íon
205,1786	205,1798	C ₁₁ H ₂₅ O ₃	6,1	[M+H ₂ O+H] ⁺
187,1694	187,1693	C ₁₁ H ₂₃ O ₂	0,6	[M+H] ⁺
131,1057	131,1067	C ₇ H ₁₅ O ₂	6,9	[M-C ₄ H ₈ +H] ⁺
117,0906	117,0910	C ₆ H ₁₃ O ₂	3,4	[M-C ₅ H ₁₀ +H] ⁺
103,0745	103,0754	C ₅ H ₁₁ O ₂	8,4	[M-C ₆ H ₁₂ +H] ⁺

5.2.2 Avaliação do processo de síntese do decanoato de metila

O composto decanoato de metila foi produzido pela ativação do ácido carboxílico através de uma reação de acilação, sendo o cloro um bom grupo de saída aumenta a reatividade do cloreto de acila na reação de esterificação de metila com metanol. A escolha por esse método se mostrou acertiva, pois é altamente seletiva e fácil de obter o produto purificado com 90% de rendimento à temperatura ambiente. A metilação de ácidos graxos é amplamente relatada, principalmente pela esterificação de Fischer (via ácida) descrita por Aqar; Rahmanian; Mujtaba, (2017) ou a rota do biodiesel descrita por Talha *et al.*, (2017) mas produziram decanoato de metila a partir do ácido decanóico com CO₂ e H₂ sob alta temperatura e pressão canalizados pelo complexo trifenílfosfina-rutênio. A reação é estequiométrica, mas cara e impraticável para pequena escala.

5.3 Síntese química de (2E,4Z)-deca-2,4-dienoato de metila

5.3.1 Análise química qualitativa e quantitativa do (2E,4Z) deca-2,4-dienoato de metila (método 1)

Análise do Espectro de RMN de ^1H do composto (2E,4Z) deca-2,4-dienoato de metila (Figura 20 e Figura 21), obtido em CDCl_3 à 300,18 MHz, corrobora com as descrições por (Mori, 2012).

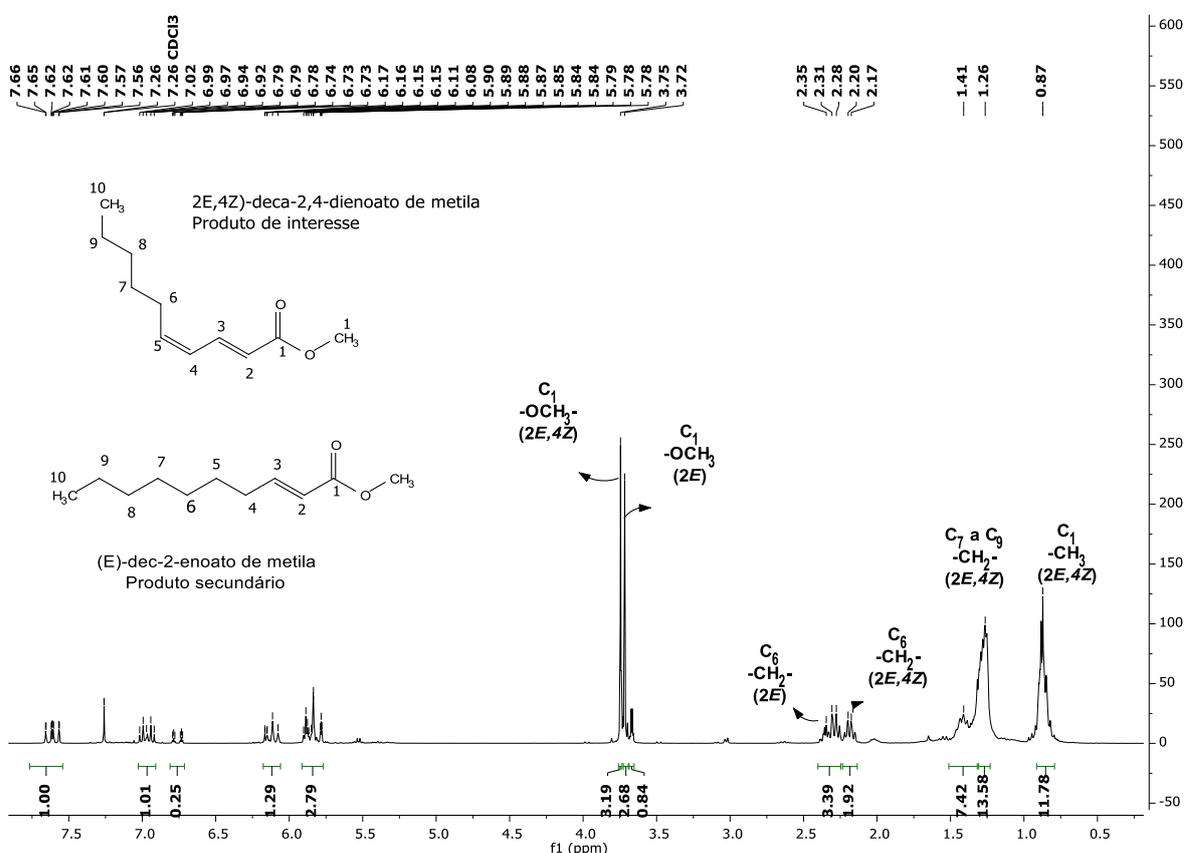


Figura 20. Espectro de RMN de ^1H do composto (2E,4Z) deca-2,4-dienoato de metila obtido em CDCl_3 à 300,18 MHz

Tabela 5. Dados obtidos do espectro de ^1H RMN para (2E,4Z) deca-2,4-dienoato de metila obtido em CDCl_3 à 300,18 MHz.

Sinal (ppm)	Multiplicidade	Integral relativa	Constante de acoplamento J (Hz)
0,87	-	11,78	Indefinido
5,78 a 5,91	Multipleteo	2,79	3

6,11	Multiplete	1,29	Indefinido
6,92 a 7,02	Multiplete	1,01	9
7,56 a 7,66	Duplodoubleto	1,00	18 (dupla conjugada)

*Integral relativa produto aponta presença de subproduto secundário (2E) dec-2,-enoato de metila e resíduos de solventes.

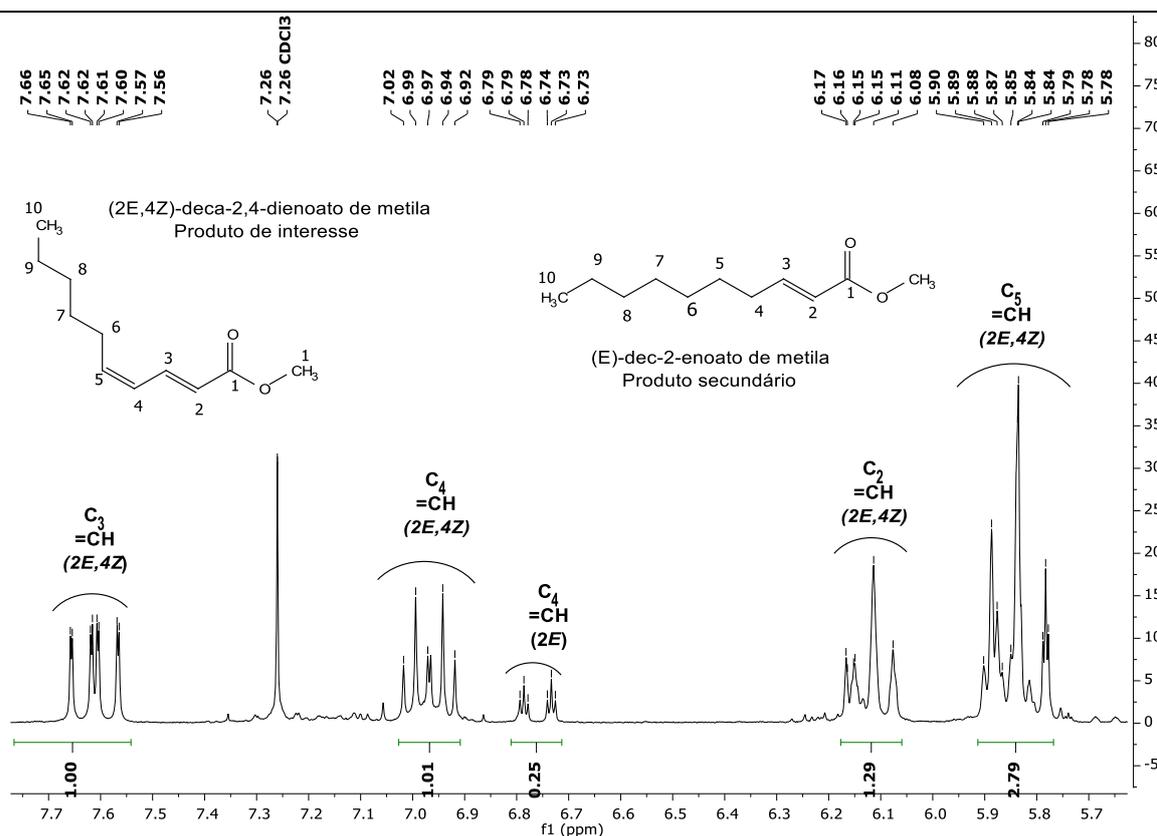


Figura 21. Ampliação da região espectral de 5,7 a 7,7 ppm do espectro de RMN de ¹H do composto decanoato de metila obtido em CDCl₃ à 300,18 MHz

O sinal em 0,87 ppm corresponde aos hidrogênios do grupamento metílico (CH₃) terminal C₁₀. O multiplete em 1,26 ppm, correspondem aos hidrogênios metilênicos (CH₂) das posições C₇ a C₉ da cadeia. O multiplete em 2,17 e 2,20 ppm, compreende aos hidrogênios do grupamento metilênico (CH₂) da posição C₆. Ainda, em 0,87 a 1,41 ppm, evidenciamos a presença do residual do solvente éter de petróleo. O singlete em 3,75 ppm com integral de 3,19 hidrogênios corresponde aos hidrogênios ligados ao carbono CH₃ do grupo metoxila na função éster.

Por outro lado, o multiplete em 5,78 a 5,91 ppm com constante de acoplamento (J) de 3 Hz e integral 2,79 hidrogênios, corresponde ao hidrogênio ligado ao carbono (CH) na posição C₅ indicando a presença da dupla Z. O multiplete em 6,11 ppm e integral 1,29 hidrogênios corresponde ao hidrogênio ligado ao carbono (CH) na posição C₂, indicando a presença de ligação E. O Multiplete de 6,92 a 7,02 ppm com J de 9 Hz e integral de 1,01 hidrogênios corresponde ao hidrogênio ligado no carbono γ carbonílico (CH) da posição C₄, o que confirma a presença da dupla Z. O duplo dubleto de 7,56 a 7,66 com J de 18 Hz área e relativa igual a 1,00 hidrogênios, corresponde ao hidrogênio do carbono β carbonílico (CH) na posição C₃, que confirma a presença da dupla Z.

Neste mesmo espectro é possível observar que no decorrer do processo reacional ocorreu a formação do produto secundário (2E) dec-2,-enoato de metila, indicado pela presença de multiplete em 2,28 a 2,35 ppm que podem ser atribuídos aos hidrogênios do grupamento metilênico (CH₂) da posição C₅. O singlete em δ 3,72 ppm com integral de 2,68 hidrogênios corresponde aos hidrogênios ligados ao carbono CH₃ do grupo metoxila (-OCH₃) na função éster - C₁. Além de sinais menores em 6,73 a 6,79 ppm com J de 18 Hz e integral de 0,25 que correspondem ao hidrogênio ligado no carbono β carbonílico (CH) da posição C₃, o que confirma a presença deste subproduto.

No espectro de RMN de ¹³C para o composto (2E,4Z) deca-2,4-dienoato de metila (Figura 22) apresenta sinais que corroboram com as descrições de espectrometria de (Mori, 2012).

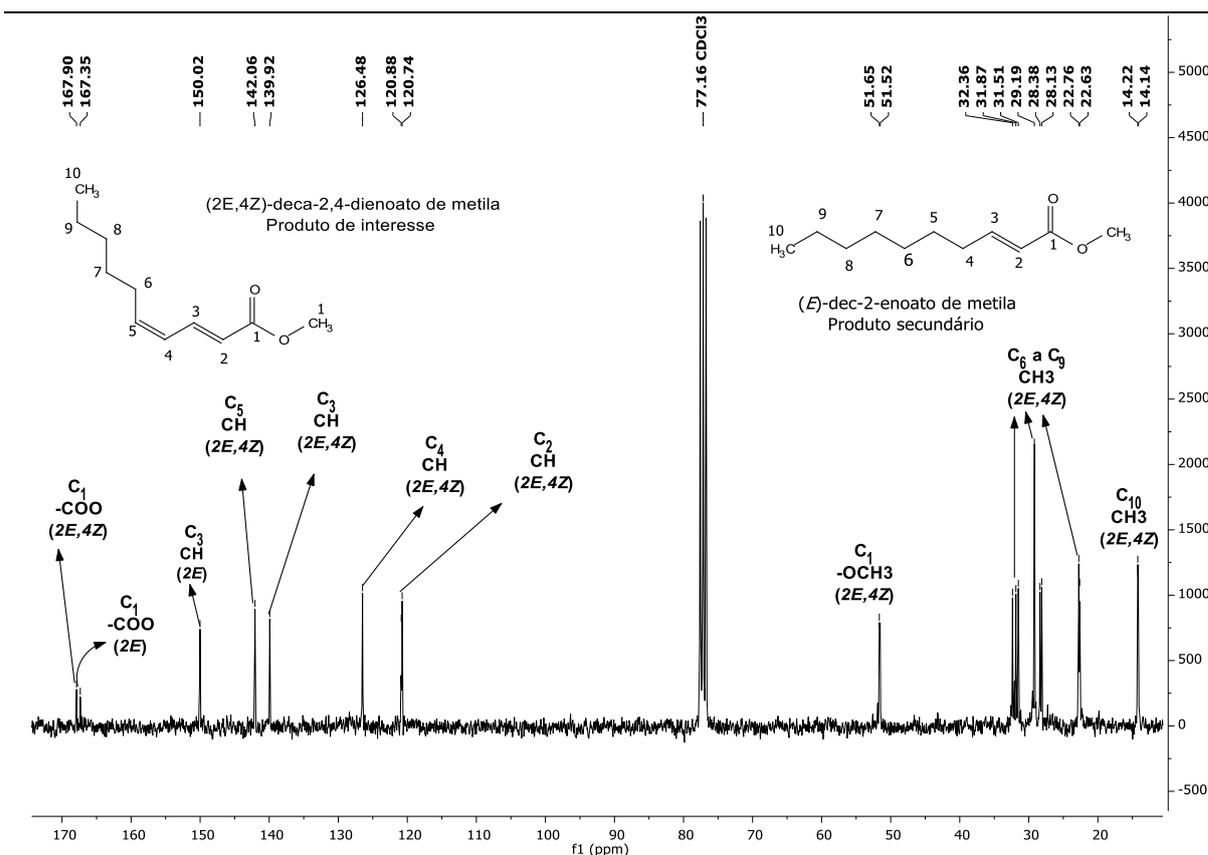


Figura 22. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto (2E,4Z) deca-2,4-dienoato de metila obtido em CDCl_3 à 75,49 MHz.

O sinal em δ 14,2 ppm corresponde a metila terminal da posição C_{10} . O grupo de sinais em δ 22,8; 29,2; 31,9 e 32,4 ppm correspondem aos carbonos metilênicos (CH_2) nas posições C_2 a C_6 . O sinal em 51,7 ppm corresponde ao carbono da metoxila ($-\text{OCH}_3$). Já o sinal em 120,7 ppm corresponde ao carbono da posição C_2 corroborando com a identificação da instauração com configuração *E*. Ainda, o sinal em 126,5 ppm corresponde ao carbono (CH) da posição C_4 , confirmando a configuração *Z*. O sinal em 139,9 ppm corresponde ao carbono (CH) da posição C_3 , o que confirma a presença da ligação dupla *E*. Enquanto isso, o sinal em 142,1 ppm corresponde ao carbono (CH) da posição C_5 , confirmando a configuração *Z*. Por fim, o sinal em δ 167,9 ppm corresponde ao carbono carbonílico (COO) da posição C_1 .

Cabe ressaltar a presença de sinais oriundos da formação do subproduto (*2E*) dec-2,-enoato de metila, a partir da presença dos sinais menos intensos em 14,1 ppm (C_1); em 51,5 ppm (C_{12}) (metoxila); em 167,35 ppm corresponde ao carbono carbonílico, entre outros. Ainda, o sinal em 150,02 ppm pode correspondente ao carbono (CH) da posição C_3 .

O espectros de massas da molécula (*2E,4Z*)-deca-2,4-dienoato de metila (Figura 23 A e B) obtidos pela técnica APCI(+)-QTOF e no modo MS-MS estão indicados na Tabela 63, apresenta o íon molecular com m/z 183,1380 [$M + H$]⁺ atribuído ao *adduto* de hidrogênio.

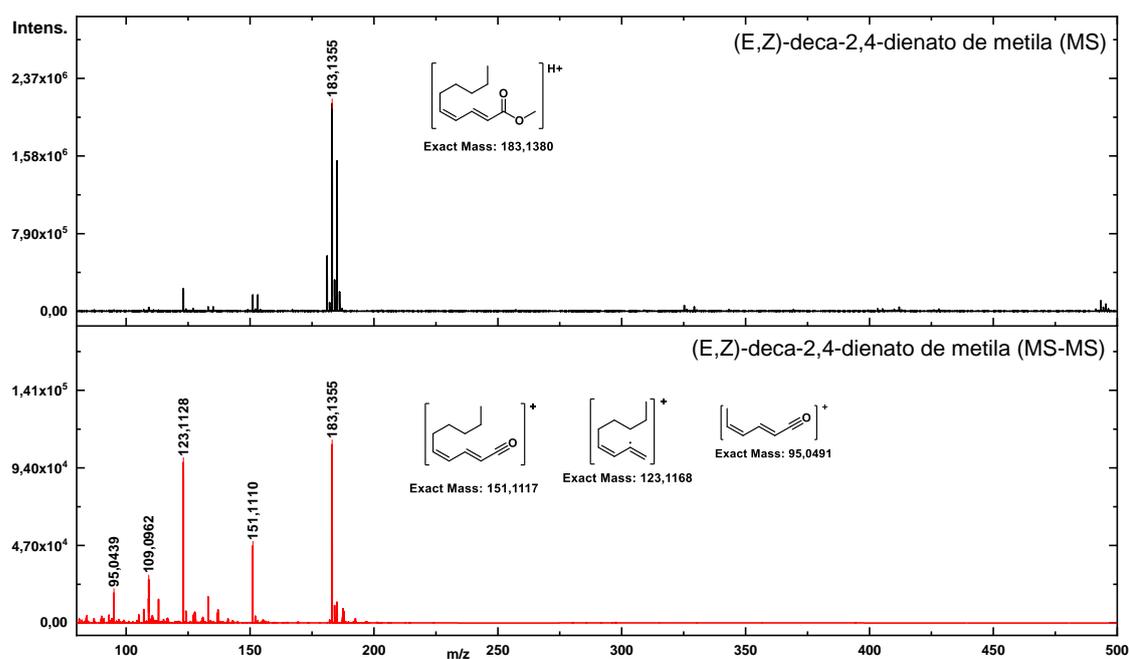


Figura 23. Espectros de massas de alta resolução MS em A e MS-MS em B para composto (*2E,4Z*)-deca-2,4-dienoato de metila em modo íons positivos.

Tabela 6. Dados analíticos obtidos a partir dos espectros de massas do composto (2*E*,4*Z*)-deca-2,4-dienoato de metila.

m/z experimental	m/z teórico	Formula molecular	Erro (ppm)	Íon
183,1386	183,1380	C ₁₁ H ₁₉ O ₂	3,3	[M+H] ⁺
151,1107	151,1117	C ₁₀ H ₁₅ O	6,7	[M-CH ₃ O] ⁺
123,1160	123,1168	C ₉ H ₁₅	7,0	[M-C ₂ H ₄ O ₂] ⁺
95,0492	95,0491	C ₆ H ₇ O	0,6	[M-C ₄ H ₉ O] ⁺

O espectro de MS-MS (Figura 23 A e B) obtido a partir da fragmentação do íon molecular *m/z* em 183,1386 com 10 eV, originou 3 fragmentos principais (Tabela 6). Estes possuem *m/z* 151, 123 e 95 a partir de perdas de CH₃O, C₂H₄O₂, e C₄H₉O respectivamente.

Esta mistura foi ainda caracterizada por cromatografia a gás com detector de massas (GC-MS) com ionização por impacto de elétrons (EI). O cromatograma (Figura 24) apresenta o composto (2*E*,4*Z*)-deca-2,4-dienoato de metila majoritário com área de 51% a partir do pico com tempo de retenção 8.798, seguido do composto (*E*)-dec-2-enoato de metila com 24% e tempo de retenção 8.452. Os demais picos são produtos de degradação ou resíduos da coluna. A Tabela 7 descreve todos os compostos caracterizados a partir da biblioteca NIST.

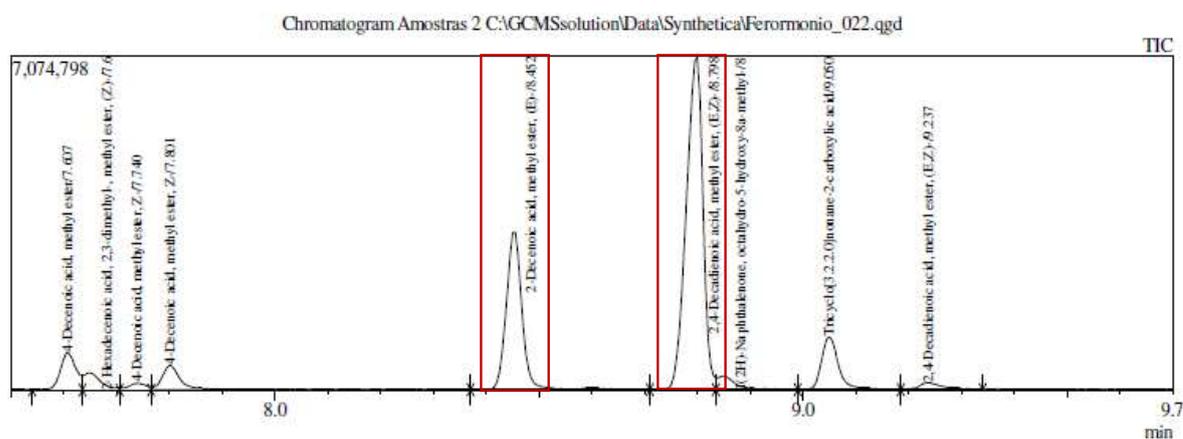


Figura 24. Cromatograma de GC-MS para a mistura (2*E*,4*Z*)-deca-2,4-dienoato de metila e (*E*)-dec-2-enoato de metila.

Tabela 7. Dados de fragmentação do GC-MS

Composto	Tempo de retenção (min)	Perfil de fragmentação
(2E,4Z)-deca-2,4-dienoato de metila	8.798	182; 151; 11; 97; 81; 67; 55
(E)-dec-2-enoato de metila	8.452	184;153;110;87;74; 69; 55

5.3.2 Avaliação do processo de síntese do (2E,4Z)-deca-2,4-dienoato de metila (método 1)

O composto (2E,4Z)-deca-2,4-dienoato de metila obtido em três etapas reacionais e uma etapa de purificação. O produto final, bem como os intermediários foram submetidos ao sistema de destilação úmida por aparelho de Clevenger, sendo um diferencial das metodologias de referência que usam métodos cromatográficos.

Na etapa (a) compreendeu a formação do aldeído oct-2-inal com rendimento de 89%, que foi superior ao obtido por (KWONG et al., 2010a) que obteve 72 %. Esta reação possui referência na literatura, porém é descrita como preparada em banho criogênico de gelo seco à -77 °C por (ROMANOV-MICHAILIDIS; BESNARD; ALEXAKIS, 2012). A utilização de banho de gelo convencional de -8 a -10 °C mostra uma evolução e conseqüente barateamento do processo para aplicação em escala piloto ou reator industrial.

Na etapa (b) de alongamento de Wittig para a obtenção do intermediário (E)-dec-2-en-4-inoato de metila, o rendimento obtido foi de 87%, superior ao rendimento obtido por (KWONG et al., 2010a) que foi de 68 % na síntese do compostos similar (E)-undec-2-en-4-inoato de etila. (Dambacher et al., 2005) aplicando a metodologia de acoplamento de wittig com diferentes ácidos carboxílicos e álcoois em condições

de meio reacional, tempo e temperatura variadas obtiveram rendimentos em intervalos de 80 a 95 %, o que corroboram com os resultados obtidos em nossa metodologia.

Na etapa (c), de hidrogenação catalítica na presença de catalisador de Lindlar envenenado com quinolina o rendimento reacional foi de 94 %. Esta reação não apresenta seletividade total e promove a formação paralela do composto (E)-dec-2-enoato de metila em proporções de 30 à 50 %, de acordo com as análises realizadas durante o trabalho, o que demanda da etapa de purificação por complexo de inclusão de ureia, conforme descrito por Santangelo *et al.*, (2002) onde uma solução metanólica quente de ureia captura compostos lineares (cadeias de isomeria *E*) em cristais de ureia, mantendo compostos não lineares (cadeias de isomeria *Z*) em solução, sendo separados por filtração e destilação posterior. O rendimento após a purificação foi 64 % (m/m) para a mistura (50:50) do composto de (2*E*,4*Z*)-deca-2,4-dienoato de metila com o composto (E)-dece-2-enoato de metila, sendo está uma limitação para o emprego da metodologia em escala uma vez que a separação do produto do subproduto não é eficaz.

5.3.3 *Análise química da síntese do feromônio (2Z)-octen-2-al e (2E,4Z)-deca-2,4-dienoato de metila (método 2 e 3)*

Análise dos Espectros de RMN de ¹H do feromônio (2*Z*)-octen-2-al (Figura 25 e Tabela 8), o qual é intermediário de síntese para o (2*E*,4*Z*) deca-2,4-dienoato de metila obtido em CDCl₃ à 300,18 MHz, corrobora com as descrições por (Mori, 2012).

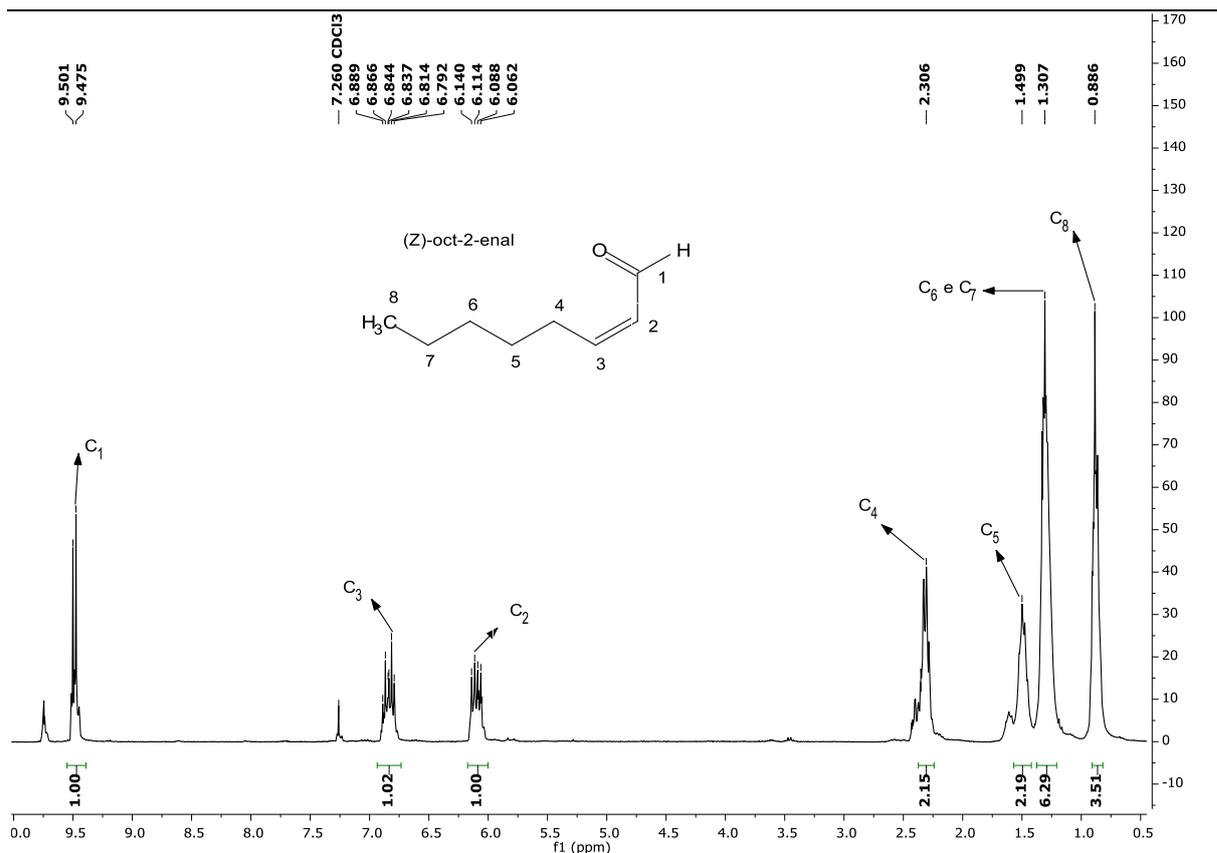


Figura 25. Espectros de RMN de ^1H do feromônio (2Z)-octen-2-al.

Tabela 8. Dados obtidos do espectro de $^1\text{HRMN}$ para do feromônio (2Z)-octen-2-al obtido em CDCl_3 à 300,18 MHz.

Sinal (ppm)	Multiplicidade	Integral relativa	Constante de acoplamento J (Hz)
0,886	Tripleto	3,51	6,7
1,307	Multiplete	6,29	7,2
1,499	Multiplete	6,9	2,19
2,306	multiplete	6,6	2,15
6,062 a 6,140	Duplo tripleto	15	1,00
6,792 a 6,889	Duplo tripleto	15	1,02
9,475 a 9,501	Duplo singleto	7,8	1,00

O tripleto em 0,886 ppm e integral de 3,51 de hidrogênios corresponde aos hidrogênios do grupamento metílico (CH_3) terminal C_8 . O multiplete em 1,307 ppm e integral de 6,29 de hidrogênios, correspondem aos hidrogênios metilênicos (CH_2) das

posições C₇ a C₆ da cadeia, com a presença residual de solvente. O multiplete em 1,499 ppm e integral de 2,19 de hidrogênios compreende aos hidrogênios do grupamento metilênico (CH₂) da posição C₅. O multiplete em 2,306 ppm e integral de 2,15 de hidrogênios, compreende aos hidrogênios do grupamento metilênico (CH₂) da posição C₄. O sinal de dubleto de tripleto 6,062 a 6,140 ppm, com constante de acoplamento (*J* longo) de 15 Hz e integral de 1,00 de hidrogênio, corresponde ao hidrogênio ligado ao carbono (CH) na posição C₂ indicando a presença da dupla *Z*. O duplo tripleto em 6,792 a 6,889 com constante de acoplamento (*J* longo) de 15 Hz e integral de 1,02 de hidrogênio, corresponde ao hidrogênio ligado ao carbono (CH) na posição C₃ confirmando a presença da dupla *Z*. O duplo singleto de 9,475 a 9,501 ppm, com *J* de 7,8 Hz e integral de 1,00 hidrogênios corresponde ao hidrogênio ligado no carbono do aldeído (-COH) da posição C₁.

No espectro de RMN de ¹³C do feromônio (2*Z*)-octen-2-al , o qual é intermediário de síntese para o (2*E*,4*Z*) deca-2,4-dienoato de metila (Figura 26), obtido em CDCl₃ à 300,18 MHz apresentam sinais que corroboram com as descrições de Mori, (2012).

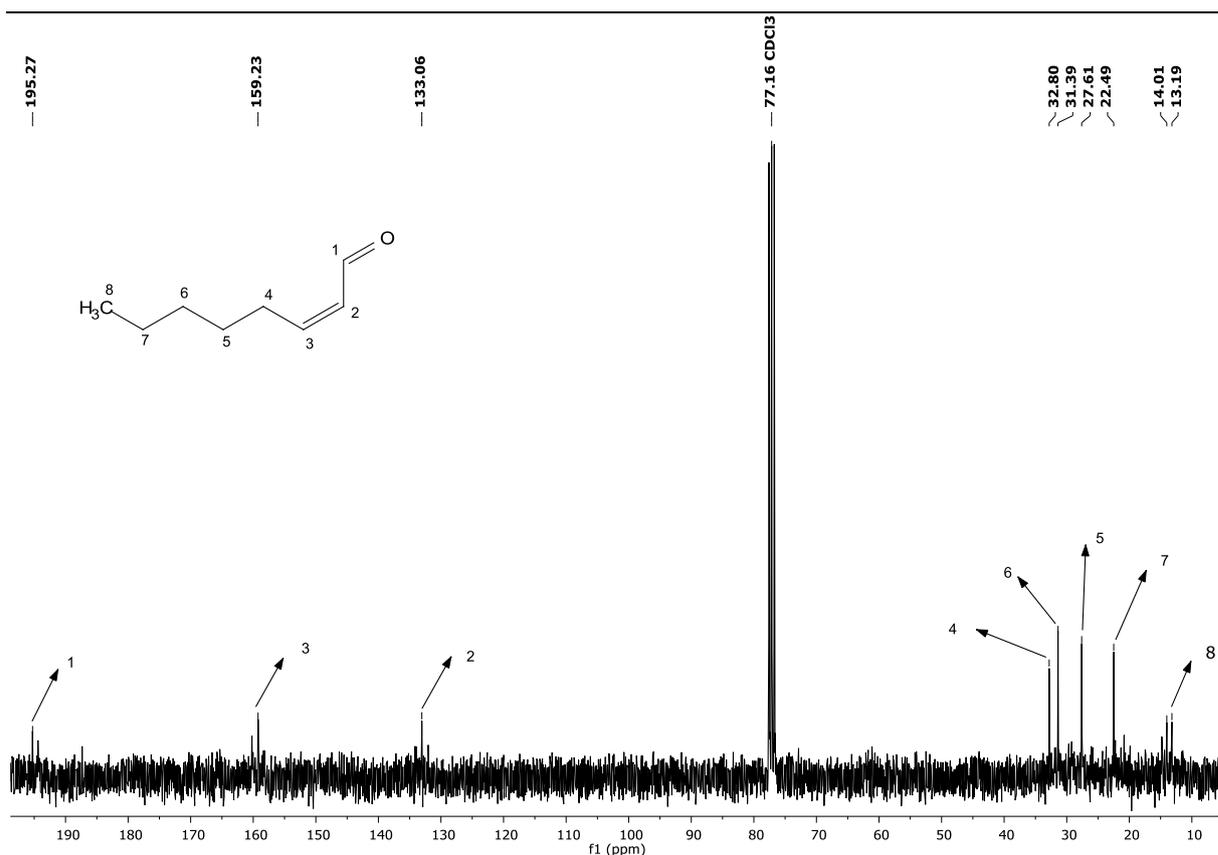


Figura 26: Espectro de ¹³CRMN para o feromônio (2Z)-octen-2-al.

O sinal em 13,19 ppm corresponde a metila (CH₃) terminal da posição C₈. O sinal em 22,49 ppm corresponde ao carbono metilênico (CH₂) das posições C₇. O sinal em 27,61 ppm corresponde ao carbono metilênico (CH₂) da posição C₅. O sinal em 31,39 ppm corresponde ao carbono metilênico (CH₂) da posição C₆. O sinal em 32,80 ppm corresponde ao carbono metilênico (CH₂) da posição C₄. Ainda, o sinal em 133,06 ppm corresponde ao carbono (CH) da ligação Z da posição C₂. O sinal em 159,23 ppm corresponde ao carbono (CH) da posição C₃, que confirma a presença da ligação dupla Z. Por fim, o sinal em 195,27 ppm corresponde ao carbono do aldeído (COH) da posição C₁.

No espectro de RMN de ¹³C do feromônio (2Z)-octen-2-al, o qual é intermediário de síntese para o (2E,4Z) deca-2,4-dienoato de metila (Figura 29), obtido

em CDCl_3 à 300,18 MHz apresentam sinais que corroboram com as descrições por (Mori, 2012).

O espectros de massas do feromônio (2Z)-octen-2-al , o qual é intermediário de síntese para o (2E,4Z) deca-2,4-dienoato de metila (Figura 27) obtidos pela técnica APCI(+)-QTOF e no modo MS-MS estão indicados na Tabela 9 apresenta o íon molecular com m/z 183,1380 $[\text{M} + \text{H}]^+$ atribuído ao *adduto* de hidrogênio.

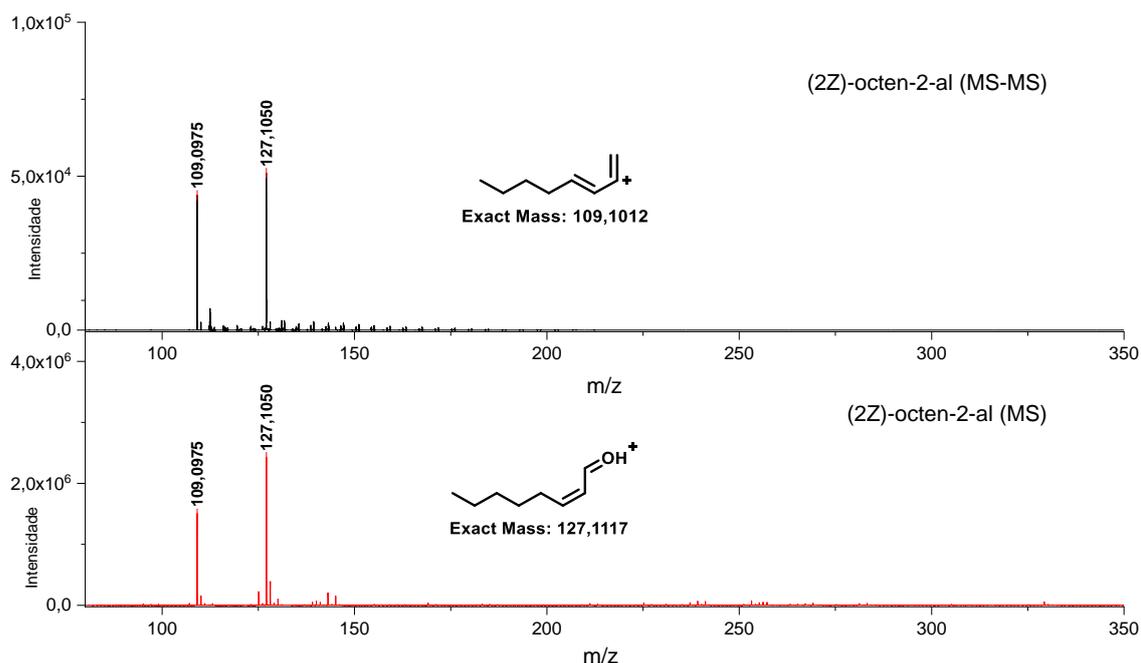


Figura 27. Espectros de massas de alta resolução MS em A e MS-MS em B para composto (2Z)-octen-2-al , em modo íons positivos.

Tabela 9. Dados analíticos obtidos a partir dos espectros de massas do composto (2E,4Z)-deca-2,4-dienoato de metila.

m/z experimental	m/z teórico	Formula molecular	Erro (ppm)	Íon
127,1050	127,1117	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}$	43,2	$[\text{M}+\text{H}]^+$
109,0975	109,1012	C_8H_{13}	-	$[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$

O espectro de MS-MS (Figura 27 A e B) obtido a partir da fragmentação do íon molecular m/z em 183,1386 com 10 eV, originou 2 fragmentos principais (Tabela

9). Estes possuem m/z 151, 123 e 95 a partir de perdas de CH_3O , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, e $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ respectivamente.

Análise do Espectro de RMN de ^1H do feromônio o $(2E,4Z)$ deca-2,4-dienoato de metila (método 2 e 3) obtido (Figura 28 e Tabela 10) em CDCl_3 à 300,18 MHz, corrobora com as descrições de Mori, (2012).

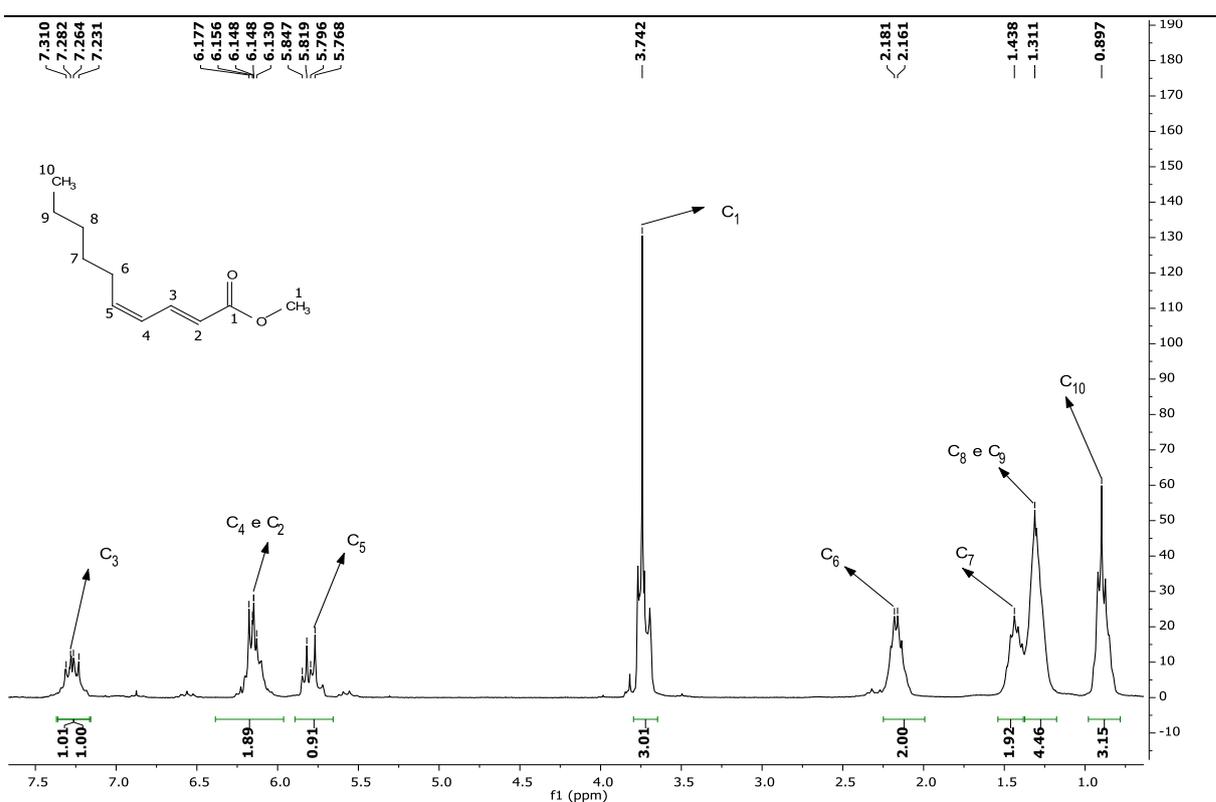


Figura 28. Espectro de RMN de ^1H do composto $(2E,4Z)$ deca-2,4-dienoato de metila obtido em CDCl_3 à 300,18 MHz

Tabela 10. Dados obtidos do espectro de $^1\text{HRMN}$ para (2*E*,4*Z*) deca-2,4-dienoato de metila obtid

o em CDCl_3 à 300,18 MHz.

Sinal (ppm)	Multiplicidade	Integral relativa	Constante de acoplamento <i>J</i> (Hz)
0,897	Tripleto	3,15	6,90
1,311	Multipleteo	4,46	Indefinido
1,438	Multipleteo	1,92	6,90
2,161 a 2,181	Multipleteo	2,00	Indefinido
3,742	singleto	3,01	-
5,768 a 5,847	duplodubleto	0,94	15,3
6,130 a 6,177	Multipleteo	1,91	Indefinido
7,231 a 7,316	Duplodubleto	1,00	18 (dupla conjugada)

O tripleto em 0,897 ppm, com constante de acoplamento (*J*) de 6,90 Hz e integral de 3,15 de hidrogênio corresponde aos hidrogênios do grupamento metílico (CH_3) terminal na posição C_{10} . O multipleteo em 1,311 ppm, com constante de acoplamento (*J*) de indefinido Hz e integral de 4,46 de hidrogênios correspondem aos hidrogênios metilênico (CH_2) das posições C_8 e C_9 da cadeia. O multipleteo em 1,438 ppm, com constante de acoplamento (*J*) de 6,90 Hz e integral de 1,92 de hidrogênio compreende aos hidrogênios metilênico (CH_2) da posição C_7 . O multipleteo de 2,161 a 2,181 ppm, com constante de acoplamento (*J*) de indefinido Hz e integral de 2,00 de hidrogênio compreende aos hidrogênios metilênico (CH_2) da posição C_6 . O singleto em 3,742 ppm e integral de 3,01 de hidrogênio correspondem aos hidrogênios metílico do ester ($-\text{OCH}_3$) da posição C_1 . O duplodubleto 5,768 a 5,847 ppm com constante de acoplamento (*J*) de 15,3 Hz e integral 0,94 hidrogênios, corresponde ao hidrogênio ligado ao carbono (CH) na posição C_5 indicando a presença da dupla *Z*. O multipleteo em 6,130 a 6,177 ppm e integral 1,91 hidrogênios, não é possível calcular a constante de acoplamento devido a sobreposição dos carbonos C_2 e C_4 . O Multipleteo de 7,231 a

7,316 ppm com constante de acoplamento (J) de 18 Hz e integral de 1,00 hidrogênios corresponde ao hidrogênio ligado a carbono (CH) da posição C₃, indicando a presença da dupla *E*.

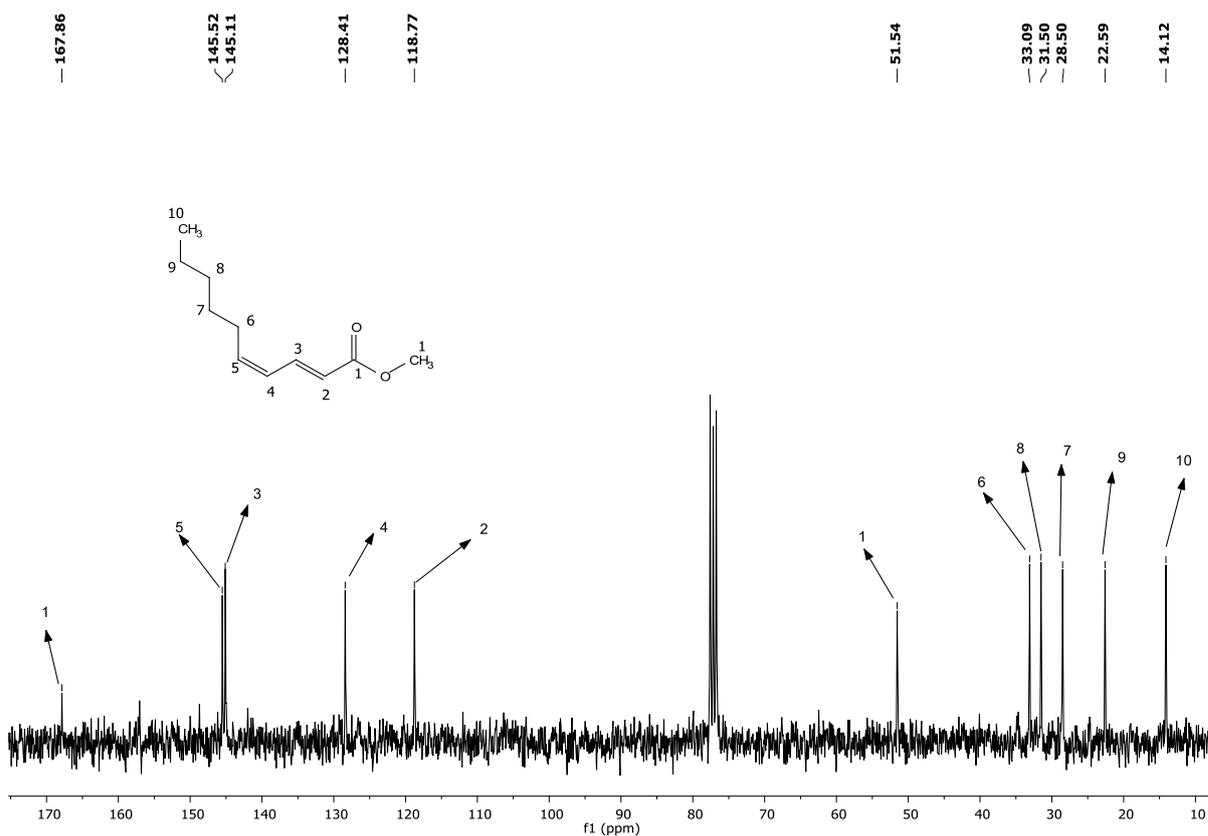


Figura 29: Espectro de ¹³CRMN para o feromônio (2*E*,4*Z*)-deca-2,4-dienoato de metila (método 2 e 3).

O sinal em 14,12 ppm corresponde à metila terminal da posição C₁₀. O sinal em 22,59 ppm corresponde ao carbono metilênico (CH₂) da posição C₉. O sinal em 28,50 ppm corresponde ao carbono metilênico (CH₂) da posição C₇. O sinal em 31,50 ppm corresponde ao carbono metilênico (CH₂) da posição C₈. O sinal em 33,09 ppm corresponde ao carbono metilênico (CH₂) da posição C₆. O sinal em 51,54 ppm corresponde ao carbono da metoxila (-OCH₃) na posição C₁ do ester.

Já o sinal em 118,77 ppm corresponde ao carbono da posição C₂ corroborando com a identificação da instauração com configuração *E*. O sinal em 128,41 ppm corresponde ao carbono (CH) da posição C₄, confirmando a configuração *Z*. O sinal em 145,11 ppm corresponde ao carbono (CH) da posição C₃, o que confirma a presença da ligação dupla *E*. O sinal em 145,52 ppm corresponde ao carbono (CH) da posição C₅, confirmando a configuração *Z*. Por fim, o sinal em 167,86 ppm corresponde ao carbono carbonílico (COO) da posição C₁.

O espectros de massas da molécula (*2E,4Z*)-deca-2,4-dienoato de metila (método 2 e 3) (**Figura 30** A e B) obtidos pela técnica APCI(+)-QTOF e no modo MS-MS a partir da fragmentação do íon molecular *m/z* em 183,1386 com 10 eV, originou 2 fragmentos principais estão indicados na **Tabela 11**, apresenta o íon molecular com *m/z* 183,1380 [M + H]⁺ atribuído ao *adduto* de hidrogênio, a *m/z* 151,1117 e 123,1168 a partir de perdas de CH₃O e C₂H₄O₂ e respectivamente.

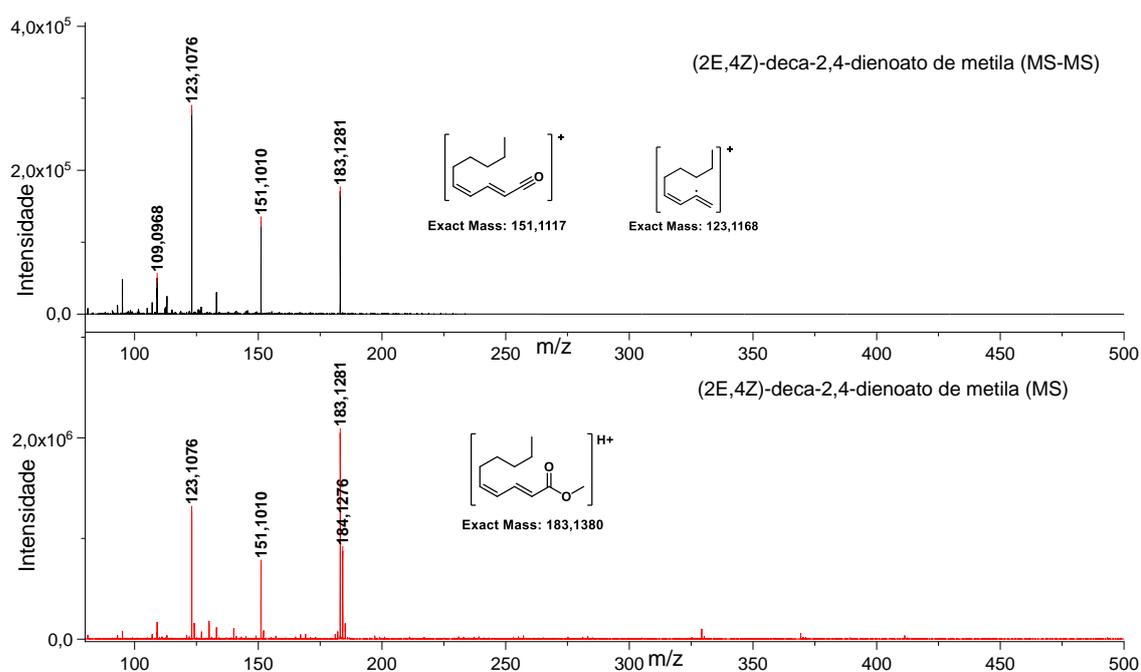


Figura 30. Espectros de massas de alta resolução MS em A e MS-MS em B para composto (*2E,4Z*)-deca-2,4-dienoato de metila (método 2 e 3) em modo íons positivos.

Tabela 11. Dados analíticos obtidos a partir dos espectros de massas do composto (2*E*,4*Z*)-deca-2,4-dienoato de metila.

m/z experimental	m/z teórico	Formula molecular	Erro (ppm)	Íon
183,1386	183,1380	C ₁₁ H ₁₉ O ₂	3,3	[M+H] ⁺
151,1107	151,1117	C ₁₀ H ₁₅ O	6,7	[M-CH ₃ O] ⁺
123,1160	123,1168	C ₉ H ₁₅	7,0	[M-C ₂ H ₄ O ₂] ⁺

5.3.4 Avaliação da síntese do feromônio (2*Z*)-octen-2-al e (2*E*,4*Z*)-deca-2,4-dienoato de metila (método 2 e 3)

Os feromônios (2*Z*)-octen-2-al e (2*E*,4*Z*)-deca-2,4-dienoato de metila foram obtidos com um rendimento global de 36% após três etapas sintéticas por um novo método (Esquema 13) no qual os produtos intermediários oct-2-in-1-ol e (2*Z*)-oct-2-en-1-ol quanto e o produtos finais foram purificados por destilação a vapor.

Na etapa (1) compreendeu a formação do aldeído 2-octinal com rendimento de 89%, que foi superior ao obtido por Kwong *et al.*, (2010a) que obteve 72 %. Esta reação possui referência na literatura, porém é descrita como preparada em banho criogênico de gelo seco à -77 °C por Romanov-Michailidis; Besnard; Alexakis, (2012). A utilização de banho de gelo convencional de -8 a -10 °C mostra uma evolução e consequente barateamento do processo para aplicação em escala piloto ou reator industrial.

A etapa (2) compreendeu na redução do aldeído oct-2-inal a álcool na presença de NaBH₄ e rendimento de 89%, a temperatura reacional de 20°C, que corrobora com a metodologia proposta por Mori; Fukamastu, (1992) à 22°C. No entanto a nossa proposta apresenta-se superior pela economia de energia.

Na etapa 1b, o alcino terminal hept-1-ino foi acoplado ao paraformaldeído utilizando uma base (n-butil-lítio) conforme descrito por Santangelo *et al.*, (2002), originando o oct-2-in-1-ol em 87% de rendimento.

Na etapa 3, temos a redução seletiva de alcinos levando a apenas um isômero geométrico por hidrogenação parcial mediada pela catálise de Lindlar rendendo 70% de (z)-oct-2-en-1-ol em 90 min de reação. Neste método foi empregado o reator hiperbárico de aço inoxidável, a catálise de Lindlar é fácil de realizar em condições suaves usando vidraria comum de laboratório sob suprimento de gás H₂. O melhor resultado para este processo é o uso de catalisador sólido que pode ser facilmente recuperado por filtração (e reutilizável), com solventes e produtos sendo recuperados por destilação. Este procedimento foi realizado de acordo com Albu *et al.*, (2011), que fizeram uma redução de alcino semelhante.

Na etapa 4, a conversão do produto foi realizada por uma rápida e fácil oxidação do álcool com o reagente PCC com 62% de rendimento de (z)-oct-2-en-1-al. Este produto é favorecido termodinamicamente porque possui um sistema carbonílico insaturado alfa-beta conjugado estabilizado por ressonância eletrônica. Em um caso semelhante, Iwasaki *et al.* (1988) obtiveram o composto (z)-oct-2-en-1-al usando formaldeído (forma gasosa) como aceptor de nucleófilo, redução de Lindlar e MnO₂ como oxidante de álcool com rendimento semelhante. Em outro caso, Fiorio *et al.* (2018) obtiveram o composto (z)-oct-2-en-1-al usando um catalisador semelhante a Lindlar (carbono dopado com Au@N) em condições difíceis (100 °C, 6 bar de H₂, 24h) para obter 75% de rendimento.

Na etapa 4, o feromônio (2*E*,4*Z*)-deca-2,4-dienoato de metila foi preparado por reação direta de acoplamento de Wittig de (z)-oct-2-en-1-al com ilídeo de Wittig apropriado sem usar base orgânica, com rendimento de 71% (26% de rendimento

total desde o material de partida **1**). Esta nova via de síntese dos compostos (z)-oct-2-en-1-ol e (2*E*,4*Z*)-deca-2,4-dienoato de metila é vantajosa em alguns aspectos como por exemplo, todos os três compostos intermediários são voláteis, termoestáveis e compatíveis em meio aquoso, o que permite a purificação por destilação a vácuo ou destilação a vapor.

Na mesma linha, os métodos são fáceis, baratos e ecologicamente corretos, prontos para escala em planta piloto, e o 1-heptino como matéria-prima é estratégico para sua disponibilização comercial em larga escala, possibilitando a escalabilidade. Para comparação, outros métodos propostos por Mori (2012) obtiveram 18% de rendimento geral de (2*E*,4*Z*)-deca-2,4-dienoato de metila com 82% (2*E*,4*Z*)-5 isômero em seis etapas de 1-heptino como material de partida. Em outro caso, Tsuboi et al. (1988) foi preparado o composto foi sintetizado em duas etapas a partir de oct-1-in-3-ol racêmico como material de partida e trimetil ortoformato em ácido propiônico a 145 °C, seguido de rearranjo de Claysen sobre alumina básica em o-xileno a 160 °C, com 40-48% de rendimento total, mas com 85% (2 *E*, 4 *Z*) -5 isômero. Para os métodos de caracterização, os dados espectrais de RMN corroboram com Shakhmaev *et al.* (2017)

5.3.5 *Análise geral dos métodos 1, 2 e 3 de sínteses do (2 E, 4 Z)-deca-2,4-dienoato metila*

Em uma análise geral para as metodologias de sínteses propostas para o (2 *E*, 4 *Z*)-deca-2,4-dienoato metila, é possível perceber que o primeiro não praticável para uma implantação em linha de produção uma vez na terceira etapa de síntese ocorre a formação de produtos secundários de difícil separação. O segundo e o terceiro são totalmente viáveis para implementação em escala industrial, pois originam

o composto na sua forma pura e com bom rendimento. No entanto, o terceiro se sobrepõe em relação ao segundo, por apresentar um passo reacional a monos.

5.4 Ensaios de campo

Para a avaliação dos ensaios de campos os compostos foram identificados numericamente como: 1: decanoato metila, 2: (2 *E*)-dec-2-enoato metila, 3: (*Z*)-oct-2-enal, e 4: (2 *E*, 4 *Z*)-deca-2,4-dienoato metila.

5.4.1 Avaliação de atratividade de insetos em cultura de soja

As moléculas 3 e 4 foram aplicadas nos ensaios de campo afim de capturar o percevejo *E. heros*, enquanto que os compostos 1 e 2 foram aplicados afim de capturar o besouro *A. variegatus*. No decorrer dos ensaios não foi observado a presença do percevejo *E. heros* na cultura, mas foi possível observar que os compostos 3 e 4 também capturam o inseto *A. variegatus*. A atratividade de todos os compostos para *A. variegatus* (Figura 31) em exposição a campo, que ocorre principalmente nas primeiras 48 h durante o período de luz solar. Por serem compostos voláteis, é importante o controle do tempo de soltura, que deve estar relacionado à maior captura no primeiro período de instalação das armadilhas. Este ensaio resultou um total de 1319 insetos coletados.

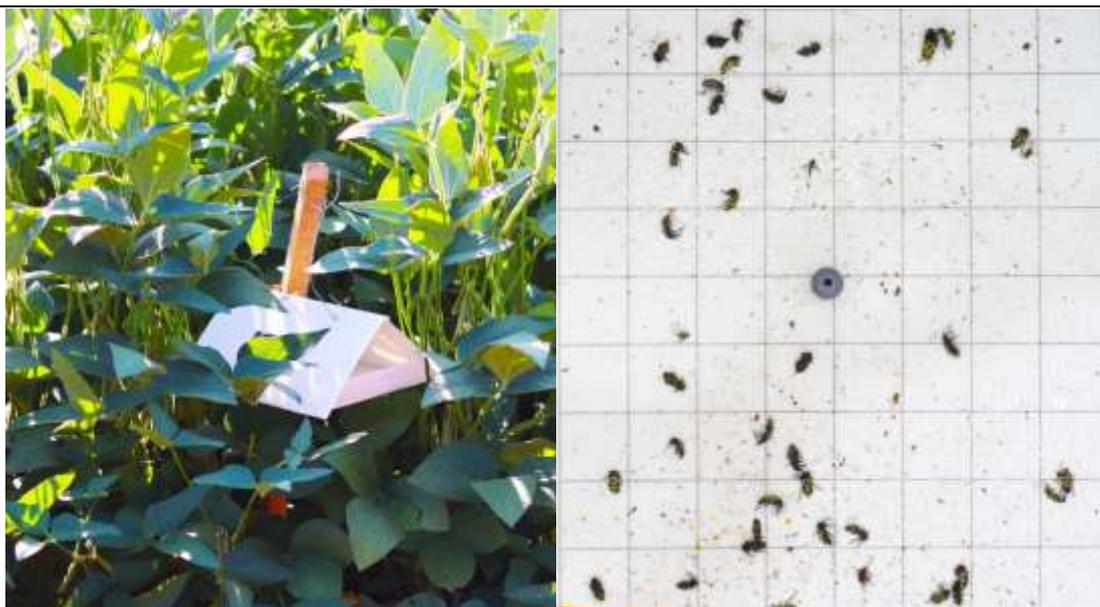


Figura 31. Armadilha tipo Delta na cultura da soja (esquerda) e cartão stick usando (Z)-out-2-enal como atrativo após 48h de exposição (direita).

Os feromônios 3 e 2 apresentam maior atratividade para o inseto *A. variegatus*, do que os compostos 1 e 4, tanto na cultura sem o tratamento de inseticida química quanto na presença do tratamento, conforme exposto na Tabela 12.

Tabela 12. Número médio (\pm SE) de *A. variegatus* capturados por armadilhas contendo o feromônio como atrativo para o modelo experimental com três repetições.

Experimental	feromônio	Nº de <i>A. variegatus</i> (média \pm DP)	
		Sem pesticida	Com pesticida
1	3	67,9 \pm 8,3	50,3 \pm 45,1
2	4	8,6 \pm 0,9	2,0 \pm 1,7
3	2	65,5 \pm 7,1	37,3 \pm 5,5
4	1	31,7 \pm 2,5	15,6 \pm 5,1
Ctrl -	-	3,3 \pm 0,5	3,0 \pm 2,0

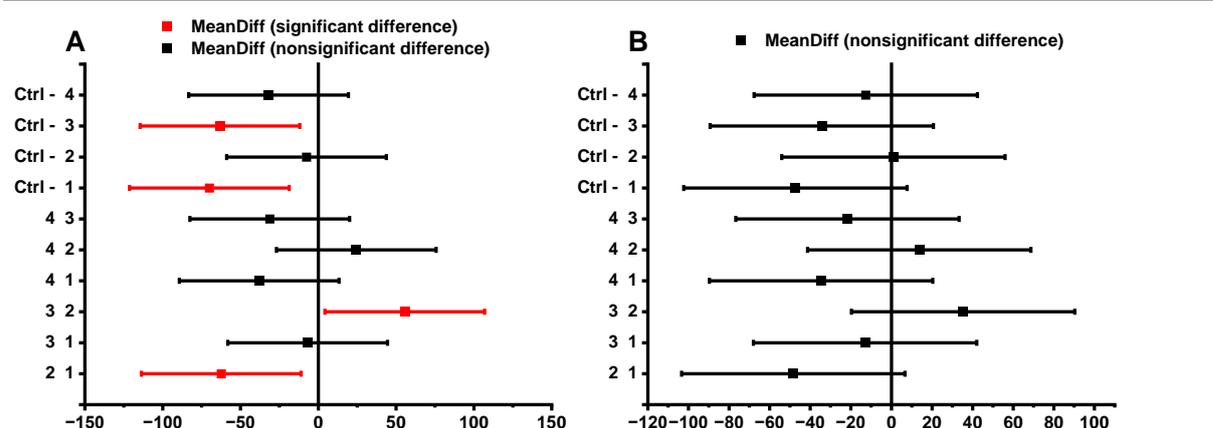


Figura 32. Análise ANOVA dos resultados de captura com teste de Tukey com nível de significância de 0,05. **A)** Sem tratamento com pesticidas; **B)** Com tratamento pesticida.

Os ensaios realizados sem a aplicação do inseticida químicos, os feromônios dos experimentos 3 e 1 apresentaram atratividade com diferença significativa em relação ao controle negativo, o experimento 3 e 1 apresentam diferença significativa em relação ao experimento 1, conforme apresenta a Figura 32 – A. No campo com o tratamento de inseticida químico todos os feromônios mostraram atratividade, mas estatisticamente sem diferença significativa entre os experimentos e em relação ao controle negativo, conforme a Figura 32 - B. As capturas mostraram que o tratamento com pesticidas reduziu a população de *A. variegatus* no campo, mas a população não foi controlada. Nossos resultados foram semelhantes aos dados obtidos por Ventura *et al.* 2007 , quando usaram atrativos aromáticos 1,4-dimetoxibenzeno e (*E*)-cinamaldeído em doses de 32 mg por dia. Este estudo, elaborado a partir de um screening realizado em janeiro a março de 2022 em lavouras com culturas mistas, conforme o anexo 3.

5.4.2 Avaliação de atratividade de insetos em cultura de porongo

O teste para a cultura de Porongo foi observado a atratividade do composto 3 para o percevejo *Tyanta perditor* e o composto 4 o percevejo *Dichelops furcatus*,

conforme a **Erro! Autoreferência de indicador não válida..** Os espécimes pertencem ao complexos de percevejos que acometem as culturas de soja no Brasil, bem como milho, trigo, arroz e sorgo (Smaniotto; Panizzi, 2015).

Tabela 13: Número percevejos *D. furcatus* e *T. perditor* capturados por armadilhas contendo o feromônio como atrativo para o modelo experimental em cultura de porongo.

Placa	Nº de espécimes	
	<i>Dichelops furcatus</i>	<i>Tyanta perditor</i>
A	0	6
B	3	0
C	0	0

*A: composto 3 – (Z) Octenal e B: composto 4 – (2E,4Z)-deca-2,4-dienoato de metila, C: branco

O percevejo *D. furcatus*, é uma praga presente nas culturas de soja e cereais alimenta-se com vagens imaturas de soja e sementes imaturas de trigo, aveia preta, cevada e centeio (Possebom; Lucini; Panizzi, 2020). A atração do percevejo pelo composto 4, não está referenciada na literatura. No entanto, o efeito de atratividade da molécula parece ser um compartilhamento comum entre as famílias dos Pentatomidae como: *E. heros* (Bueno *et al.*, 2013; Panizzi; Parra, 2012), *Euchistus servus*, *Euschistus variolarius* (Borges *et al.*, 2001), *Euchistus conspersus*, *Euchistus tristigmus*, *Euchistus politus*, *Euchistus ictericus* (Aldrich *et al.*, 1991b) e *Euschistus obscurus* (Aldrich *et al.*, 1994), *Piezodorus guildinii*, *Nezara viridula*, *Acrosternum hilare* (DEPIERI; PANIZZI, 2011; PANIZZI; F. SLANSKY, 1985; POSSEBOM; LUCINI; PANIZZI, 2020). Neste contexto a parcimônia feromonal também é acompanhada pelos micro parasitóides como: *Gymnosoma filiola* Loew, *Gymnoclytia occidentalis* Townsend *Trissolcus utahensis* (Ashmead), *Trissolcus euschisti* Ashmead *Telenomus podisi* Ooencyrtus sp. (KRUPKE; BRUNNER, 2003), para o coleóptero *Pityogenes chalcographus* (Byers *et al.*, 1989) e no coleóptero *A. variegatus* conforme foi evidenciado no ensaio anterior.

Para o percevejo *T. perditor* o composto 3, também não está referenciado na literatura quanto ao efeito de atratividade, no entanto os testes realizados apresentam positivamente para efeito atrativo para os espécimes. Moraes *et al.*, (2008), relatam efeito atrativo para o isômero deste composto frente ao *E. heros* e *T. perditor*.

Embora a cultura do porongo não esteja citada na literatura como fonte de alimentos para os espécimes, pode ser considerada como planta hospedeira que garante a sobrevivência dos insetos pragas no intervalo das culturas de soja e milho que ficam próximas do local.

6 CONCLUSÃO

A primeira proposta de síntese do composto 4, apresenta a limitação metodológicas para a obtenção do (2*E*,4*Z*)-deca-2,4-dienoato de metila, uma vez que a reação de redução do grupo alcino leva a formação de reações concorrentes que geram produtos de redução como decanoato de metila e (2*E*)-dec-2-enoato de metila em proporções relevantes 50:50 de separação inviável.

Todos os reagentes e insumos utilizados no processo são de fácil obtenção no mercado para produção em escala industrial.

Todas as etapas de síntese podem ser escalonáveis para reatores de grande volume de vidro ou liga metálica inerte para eventual aplicação industrial.

As etapas de purificação dos intermediários e dos produtos podem ser realizadas por destilação por via úmida, as quais podem ser facilmente escalonáveis em modelo de produção industrial.

As etapas que envolvem condições criogenica a -78 °C, podem ser substituídas por sistemas por temperaturas acima de -10°C.

Os dados espectrais de ¹HRMN, ¹³CRMN e APCI TOF-MS comprovam que os quatro produtos de síntese apresentados decanoato de metila, (2*E*)-deceno-2-ato de metila, (Z) Octenal e (2*E*,4*Z*)-decadieno-2,4-ato de metila correspondem às estruturas químicas previstas e descritas na literatura.

Não observado o percevejo *E. heros* nos ensaios de campo para os compostos (2*Z*)-octenal e (2*E*,4*Z*)-decadieno-2,4-ato de metila em lavoura de soja e Porongo.

Os experimentos realizados em lavoura de soja demonstraram atratividade do *A. variegatus* para os quatro compostos.

O ensaio realizado na área com Porongo, o composto 3: (Z) Oct-2-enal para o percevejo *D. furcatus* e o composto 4 – (2E,4Z)-deca-2,4-dienoato de metila *T. perditor*, aparentam ter efeito atrativo para os espécimes.

Os compostos em estudo aparentam ser feromônios de agregação frente para as espécies capturadas (atrativo de alimentação), uma vez que não há descrição na literatura especializada no tema correlacionando os ésteres em questão com as espécies atraídas para as armadilhas.

Os ésteres em estudos podem ser aplicados como feromônios de agregação para coleta massal, monitoramento populacional e como atrativo de iscas tóxicas para as espécies em questão.

Por fim, os métodos apresentam viabilidade comercial uma vez que as etapas envolvidas na conversão química, na purificação química e isolamento dos produtos e dos respectivos intermediários são escalonáveis para sistemas de planta piloto industrial.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Efetuar estudo de estabilidade das moléculas com dupla ligação com e sem agentes de conservação como: BHT e Hidroxihidroquinona.

Testar o efeito de atratividades com e sem agentes de conservação frente aos insetos pragas da tese.

Realizar ensaios quantitativos para os quatro compostos em parcela amostral.

Desenvolver agentes de liberação lenta como microcápsulas e/ou borrachas de incorporação.

E ampliar o escopo de síntese para outros feromônios de estrutura molecular que possuem as rotas de sínteses similares de pragas como *Bonagota Cranaodes*, *Bonagota salubricola* e *Tuta absoluta*.

8 REFERÊNCIAS

ABES. **Associação o Brasileira das Empresas de Software.**

ACAROLOGY, D. OF E. AND. **INCT of Agricultural Semiochemicals.**

ALBU, S. et al. Synthesis of deuterated 5(Z),11(Z)-eicosadienoic acid as a biomarker for trophic transfer. **Tetrahedron Letters**, v. 52, n. 7, p. 787–788, 2011.

ALDRICH, J. R. et al. Identification and attractiveness of a major pheromone component for nearctic *Euschistus* spp. stink bugs (Heteroptera: Pentatomidae). **Environmental Entomology**, v. 20, n. 6, p. 477–483, 1991a.

ALDRICH, J. R. et al. Identification and Attractiveness of a Major Pheromone Component for Nearctic *Euschistus* spp. Stink Bugs (Heteroptera: Pentatomidae). **Environmental Entomology**, v. 20, n. 2, p. 477–483, 1991b.

ALDRICH, J. R. et al. Identification of male-specific volatiles from nearctic and neotropical stink bugs (Heteroptera: Pentatomidae). **Journal of Chemical Ecology**, v. 20, n. 5, p. 1103–1111, 1994.

AQAR, D. Y.; MUJTABA, I. M. Economic feasibility of an integrated semi-batch reactive distillation operation for the production of methyl decanoate. **Separation and Purification Technology**, v. 257, n. October 2020, p. 1–13, 2021.

AQAR, D. Y.; RAHMANIAN, N.; MUJTABA, I. M. Synthesis of Methyl Decanoate Using Different Types of Batch Reactive Distillation Systems. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 14, p. 3969–3982, 2017.

AQAR, D. Y.; RAHMANIAN, N.; MUJTABA, I. M. Feasibility of novel integrated dividing-wall batch reactive distillation processes for the synthesis of methyl decanoate. **Separation and Purification Technology**, v. 202, n. March, p. 200–215, 2018.

ASHRAF M. EL-SAYED. **Semiochemical - me-E2Z4-decadienoate.** Disponível em:

<<https://www.pherobase.com/database/compound/compounds-detail-me-E2Z4-decadienoate.php>>.

AZAMBUJA, R.; DEGRANDE, P. E.; PEREIRA, F. F. Comparative Biology of *Euschistus heros* (F.) (Hemiptera: Pentatomidae) Feeding on Cotton and Soybean Reproductive Structures. **Neotropical Entomology**, v. 42, n. 4, p. 359–365, 2013.

BAKKE, A.; SAETHER, T.; KVAMME, T. **Mass trapping of the spure bark beetle *Ips Typographus*. Pheromone and trp technology**. [s.l: s.n.].

BELOT, J. L. et al. O bicudo-do-algodoeiro (*Anthonomus grandis* BOH., 1843) nos cerrados brasileiros Biologia e medidas de controle. **Instituto Mato-grossense do Algodão (IMAmt) - Boletim de P&D**, 2015.

BENKATA, L. K.; WOONG, K. C. **A Method for preparing alpha-olefins from Biomass-derived fat and oil** South Korea, 2020.

BORGES, M. et al. Behavioural evidence of methyl-2,6,10-trimethyltridecanoate as a sex pheromone of *Euschistus heros* (Het., Pentatommidae). **Journal of Applied Entomology**, v. 122, p. 335–338, 1998a.

BORGES, M. et al. Field responses of stink bugs to the natural and synthetic pheromone of the neotropical brown stink bug, *Euschistus heros* (Heteroptera: Pentatomidae). **Physiological Entomology**, v. 23, n. 3, p. 202–207, 1998b.

BORGES, M. et al. Adult diapause morph of the brown stink bug, *Euschistus servus* (Say) (Heteroptera: Pentatomidae). **Neotropical Entomology**, v. 30, n. 1, p. 179–182, 2001.

BREZOLIN, A. N. et al. Tools for detecting insect semiochemicals: a review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 410, n. 17, p. 4091–4108, 2018.

BUENO, A. DE F. et al. **Manejo Integrado de Insetos e outros Artrópodes-praga**. [s.l: s.n.].

BUENO, A. F. et al. Economic Thresholds in Soybean-Integrated Pest Management: Old Concepts, Current Adoption, and Adequacy. **Neotropical Entomology**, v. 42, n. 5, p. 439–447, 2013.

BUTENANDT, V. A. et al. Über den Sexual-Lockstoff des Seidenspinners *Bombyx mori*. Reindarstellung und Konstitution. **Naturforschg**, v. 14 b, p. 283–284, 1959.

BYERS, J. A. et al. STRUCTURE-ACTIVITY STUDIES ON AGGREGATION PHEROMONE COMPONENTS OF *Pityogenes*. **Journal of Chemical Ecology**, v. 15, n. 2, p. 685–695, 1989.

CAPARROZ, K. C. **STYLUS VARIEGATUS É PRAGA OU POLINIZADOR? QUAIS BIODEFENSIVOS PARA O CONTROLE DEVEMOS USAR?** Disponível em: <<https://entendendobiodefensivos.com.br/astylus-variegatus-e-praga-ou-polinizador-quais-biodefensivos-para-o-controle-devemos-usar/>>.

CASTILHOS, L. B.; POZEBON, H.; ARNEMANN, J. **Ciclo do percevejo-marrom em soja**. Disponível em: <<https://maissoja.com.br/ciclo-do-percevejo-marrom-em-soja/>>.

CERUTI, F. C. Interação entre Feromônios de insetos e Semioquímicos de Plantas. **Rev. Acad., Curitiba**, v. 5, p. 73–82, 2007.

CIVIDANES, F. J.; PARRA, J. R. P. Zoneamento ecológico de *Nezara viridula* (L.), *Piezodorus guildinii* (West.) e *Euschistus heros* (Fabr.) (Heteroptera: Pentatomidae) em quatro estados produtores de soja do Brasil. **Anais da Sociedade Entomológica do Brasil**, v. 23, n. 2, p. 219–266, 1994.

ČOKL, A.; BORGES, M. **Stink Bugs Biorational Control Based on Communication Processes**. 1. ed. [s.l.] CRC Press Taylor & Francis Group, 2016. v. 15

CORRÊA-FERREIRA, B. S. Suscetibilidade da soja a percevejos na fase anterior ao desenvolvimento das vagens. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 40, n. 11, p. 1067–1072, 2005.

CORRÊA-FERREIRA, B. S.; MOSCARDI, F. Seasonal Occurrence and Host Spectrum of Egg Parasitoids Associated with Soybean Stink Bugs. **Biological Control**, v. 5, p. 196–202, 1995.

CORRÊA-FERREIRA, B. S.; PANIZZI, A. R. Percevejos da Soja e seu Manejo. **Circular técnica/Embrapa - soja, (Londrina, PR) CNPSo, ISSN 0100-6703 n.24**, v. 24, p. 1–46, 1999.

COSTA, M. L. M.; BORGES, M.; VILELA, E. F. Biologia reprodutiva de *Euschistus heros* (F.) (Heteroptera: Pentatomidae). **Anais da Sociedade Entomológica do Brasil**, v. 27, n. 4, p. 559–568, 1998.

CRUZ, I. **A Cultura do Milho, cap. 12 Manejo de Pragas da Cultura do Milho**. [s.l.: s.n.].

DAMBACHER, J. et al. Water is an efficient medium for Wittig reactions employing stabilized ylides and aldehydes. **Tetrahedron Letters**, v. 46, n. 26, p. 4473–4477, 2005.

DEPIERI, R.; PANIZZI, A. ECOLOGY, BEHAVIOR AND BIONOMICS - Duration of Feeding and Superficial and In-Depth Damage to Soybean Seed by Selected Species of Stink Bugs (Heteroptera: Pentatomidae). **Neotropical Entomology - Sociedade Entomologica do Brasil**, v. 40, n. 2, p. 197–203, 2011.

EDWARD B. RADCLIFFE; HUTCHISON, W. D.; CANCELADO, R. E. **Integrated Pest Management Concepts, Tactics, Strategies and Case Studies Integrated**. [s.l.] Cambridge University Press, 2009.

EL-BATTA, A. et al. Wittig reactions in water media employing stabilized ylides with aldehydes. Synthesis of α,β -unsaturated esters from mixing aldehydes, α -bromoesters, and Ph₃P in aqueous NaHCO₃. **Journal of Organic Chemistry**, v. 72, n. 14, p. 5244–5259, 2007.

EL-SAYED, A. M. **Semiochemical - methyl decanoate.**

EL-SAYED, A. M. **The Pherobase Database of Pheromones and Semiochemical.**

ETIKA, S. B.; NASRA, E.; RILAZTIKA, I. Synthesis and Characterization of C-Cinnamal Calix [4] Resorsinarena from Cinnamon Oil Waste West Sumatra. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 335, n. 1, p. 1–9, 2018.

EZ-CHÁVEZ, M. M. et al. Bioactivity of carica papaya (Caricaceae) against spodoptera frugiperda (Lepidoptera: Noctuidae). **Molecules**, v. 16, n. 9, p. 7502–7509, 2011.

FARIA, M. R. D.; WRIGHT, S. P. Mycoinsecticides and Mycoacaricides: A comprehensive list with worldwide coverage and international classification of formulation types. **Biological Control**, v. 43, n. 3, p. 237–256, 2007.

FERREIRA, E.; BARRIGOSS, J. A. F. Insetos Orizívoros da Parte Subterrânea. **Embrapa Arroz e Feijão, Santo Antônio Goiás, GO**, v. 190, 2006.

FIORIO, J. L. et al. Accessing Frustrated Lewis Pair Chemistry through Robust Gold@N-Doped Carbon for Selective Hydrogenation of Alkynes. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 4, p. 3516–3524, 2018.

FISCHER, E.; SPEIER, A. Darstellung der Ester. **Chemische Berichte**, v. 28, n. 3, p. 3252–3258, 1895.

GASPA, S.; PORCHEDDU, A.; DE LUCA, L. Metal-Free Direct Oxidation of Aldehydes to Esters Using TCCA. **Organic Letters**, v. 17, n. 15, p. 3666–3669, 2015.

GILL, H.; GOYAL. **Integrated Pest Management (IPM): Environmentally Sound Pest Management.** [s.l.] INTECH Open Science, 2016.

GOULART, H. F. et al. Feromônios: Uma Alternativa Verde para o Manejo Integrado de Pragas. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1205–1224, 2015.

GREENBERG, J. A.; SAMMAKIA, T. The Conversion of tert-Butyl Esters to Acid Chlorides Using Thionyl Chloride. **Journal of Organic Chemistry**, v. 82, n. 6, p. 3245–

3251, 2017.

HARARI, Y. N. **Sapins: Uma breve história da humanidade**. [s.l: s.n.]. v. 1288

HUSCH, P. E. et al. Structure and genetic variation among populations of *Euschistus heros* from different geographic regions in Brazil. **Entomologia Experimentalis et Applicata**, v. 166, n. 3, p. 191–203, 2018.

IVAN, C., ET AL. PANORAMA FITOSSANITÁRIO-CULTURA DO MILHO INSETOS PRAGAS DO MILHO E SEUS INIMIGOS NATURAIS. **Embrapa milho e sorgo**, p. 34, 2021.

IWASAKI, G. et al. Asymmetric Synthesis of (2R)-2-Hydroxy-2-(2(Z)-octenyl)-1-cyclopentanone. **J. Org. Chem**, v. 53, n. 20, p. 4864–4867, 1988.

KAWABATA, T. et al. Highly efficient esterification of carboxylic acids with alcohols by montmorillonite-enwrapped titanium as a heterogeneous acid catalyst. **Tetrahedron Letters**, v. 44, n. 51, p. 9205–9208, 2003.

KHAN, M. M. et al. Insecticide Resistance and Detoxification Enzymes Activity in *Nilaparvata lugens* Stål Against Neonicotinoids. **Journal of Agricultural Science**, v. 12, n. 5, p. 24, 2020.

KINZER, G. W. et al. Bark Beetle Attractants: Identification, Synthesis and Field Bioassay of a New Compound isolated from *Dendroctonus*. **Nature**, v. 221, p. 477–478, 1969.

KNOTHE, G.; CERMAK, S. C.; EVANGELISTA, R. L. Cuphea oil as source of biodiesel with improved fuel properties caused by high content of methyl decanoate. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 3, p. 1743–1747, 2009.

KRUPKE, C. H.; BRUNNER, J. F. Parasitoids of the consperse stink bug (Hemiptera: Pentatomidae) in North Central Washington and attractiveness of a host-produced pheromone component¹. **Journal of Entomological Science**, v. 38, n. 1, p. 84–92,

2003.

KWONG, C. K. W. et al. Isomerization of electron-poor alkynes to the corresponding (E, E)-1,3-dienes using a bifunctional polymeric catalyst bearing triphenylphosphine and phenol groups. **Synlett**, n. 17, p. 2617–2620, 2010a.

KWONG, C. K. W. et al. Isomerization of electron-poor alkynes to the corresponding (E, E)-1,3-dienes using a bifunctional polymeric catalyst bearing triphenylphosphine and phenol groups. **Synlett**, v. 17, p. 2617–2620, 2010b.

LIMA, E. R. DE. **Feromônio sexual do bicho-mineiro do café, *Leucoptera coffeella*: Avaliação para uso e programas de Manejo Integrado.** [s.l.] Universidade Federal de Viçosa, MG, 2001.

LIMA, J. **Lavouras são apenas 7,6% do Brasil.** Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/noticias/dados-da-nasa-demonstram-que-7-6-da-area-do-brasil-e-ocupada-por-lavouras>>.

LINK, D. Percevejos do Genero *Euchitus heros* sobre soja no Rio Grande do Sul (Hemiptera: Pentatomidae). **Centro de Ciência Rurais**, v. 9, n. 3, p. 361–364, 1979.

LINK, D.; GRAZIA, J. Pentatomídeos da região central do rio grande do sul (heteroptera). **An Soc Entomol Brasil**, v. 16, n. 1, p. 115–129, 1987.

LUCINI, T.; PANIZZI, A. R. Electropenetrographic Comparison of Feeding Behavior of *Dichelops furcatus* (Hemiptera: Heteroptera: Pentatomidae) on Soybean and Spring Cereals. **Journal of Economic Entomology**, v. 113, n. 4, p. 1796–1803, 2020.

MARIA, D. et al. Aspectos Práticos Relacionados ao uso do Rincoferol, o Feromônio de Agregação da Broca-do-Olho-do-Coqueiro *Rhynchophorus Palmarum* L. (Coleptera: Curculionidae no controle de Pragas no do Coqueiro. Análise de sua Eficiência em Campo. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 32–36, 2002.

MARTINS, C. B. DA C. **Semioquímicos envolvidos nas interações intra e**

interespecíficas de *Oryzophagus oryzae* (Lima , 1936) (Coleoptera : Curculionidae) e *Thaumastocoris peregrinus* Carpintero & Dellapé , 2006 (Heteroptera : Thaumastocoridae) Semioquímicos envolvidos nas i. [s.l.] Universidade federal do Paraná, 2013.

MATIOLI, J. C.; ROSSI, M. M.; CARVALHO, C. F. Ocorrência e distribuição mensal de. **An. Soco Entomol. Brasil**, v. 19, n. 2, p. 373–382, 1990.

MATSUMOTO, M. L. **Estudos faunísticos de insetos associados a culturas com potencial para produção de biodiesel**. [s.l: s.n.].

MAZOYER, M.; ROUDART, L. **História das agriculturas no mundo do neolítico à crise contemporânea**. [s.l: s.n.].

MEDEIROS, L.; MEGIER, G. A. Ocorrência e desempenho de *Euschistus heros* (F.) (Heteroptera: Pentatomidae) em plantas hospedeiras alternativas no Rio Grande do Sul. **Neotropical Entomology**, v. 38, n. 4, p. 459–463, 2009.

MEDINA, L. B.; TRECHA, C. O.; ROSA, A. P. S. A. DA. Bioecologia de *Diabrotica speciosa* (gemar, 1824) (Coleoptera: Chrysomelidae) visando fornecer subsídios para estudos de criação em dieta artificial. **Embrapa Clima Temperado, Pelotas, RS - Documento 375**, v. 375, p. 1–33, 2013.

MONTES, D. **IDENTIFICAÇÃO E SÍNTESE DOS COMPONENTES DO FEROMÔNIO SEXUAL DE *Condylorrhiza vestigialis* (LEP.: CRAMBIDAE) E *Edessa meditabunda* (HEM.: PENTATOMIDAE)**. [s.l.] Universidde Federal Do Paraná, 2012.

MORAES, M. C. B. et al. The chemical volatiles (Semiochemicals) produced by neotropical stink bugs (Hemiptera: Pentatomidae). **Neotropical Entomology**, v. 37, n. 5, p. 489–505, 2008.

MOREIRA, M. A. B.; ZARBIN, P. H. G.; CORACINI, M. D. A. Feromônios associados aos coleópteros-praga de produtos armazenados. **Quimica Nova**, v. 28, n. 3, p. 472–

477, 2005.

MORI, K. Pheromone synthesis. Part 249: Syntheses of methyl (R,E)-2,4,5-tetradecatrienoate and methyl (2E,4Z)-2,4-decadienoate, the pheromone components of the male dried bean beetle, *Acanthoscelides obtectus* (Say). **Tetrahedron**, v. 68, n. 7, p. 1936–1946, 2012.

MORI, K.; FUKAMASTSU, K. A New Synthesis of (+)-Grandisol. **Liebigs Ann. Chem.**, v. 92, p. 489–493, 1992.

MOURÃO, A. P. M.; PANIZZI, A. R. ECOLOGIA , COMPORTAMENTO E BIONOMIA Diapausa e Diferentes Formas Sazonais em *Euschistus heros* (Fabr .) (Hemiptera : Pentatomidae) no Norte do Paran. **An Soc Entomol Brasil**, v. 29, n. 2, p. 205–218, 2000a.

MOURÃO, A. P. M.; PANIZZI, A. R. Ecologia, Comportamento e Bionomia - Estágios ninfais fotossensíveis à indução da diapausa em *Euschistus heros* (Fabr.) (Hemiptera: Pentatomidae). **Anais da Sociedade Entomológica do Brasil**, v. 29, n. 2, p. 219–225, 2000b.

NETO, P. N. DE S. et al. **Aspectos principais sobre a biologia e o controle químico do percevejo marrom na cultura da soja**. [s.l: s.n.].

PANIZZI, A. R. Suboptimal nutrition and feeding behavior of hemipterans on less preferred plant food sources. **Anais da Sociedade Entomológica do Brasil**, v. 29, n. 1, p. 1–12, 2000.

PANIZZI, A. R. Growing problems with stink bugs (Hemiptera: Heteroptera: Pentatomidae): species invasive to the U.S. and potential neotropical invaders. **American Entomologist**, v. 61, n. 4, p. 223–233, 2015.

PANIZZI, A. R.; F. SLANSKY, J. Review of Phytophagous Pentatomids (Hemiptera: Pentatomidae) Associated with Soybean in the Americas. **Florida Entomologist**, v.

68, n. 1, p. 184–214, 1985.

PANIZZI, A. R.; PARRA, J. R. P. **Introduction to Insect Bioecology and Nutrition for Integrated Pest Management (IPM)**. [s.l.: s.n.].

PANIZZI, A. R.; ROSSI, C. E. The role of *Acanthospermum hispidum* in the phenology of *Euschistus heros* and of *Nezara viridula*. **Entomologia Experimentalis et Applicata**, v. 59, n. 1, p. 67–74, 1991.

PANIZZI, A. R.; VIVAN, L. M. Seasonal abundance of the neotropical brown stink bug, *Euschistus heros*, in overwintering sites, and the breaking of dormancy. **Entomologia Experimentalis et Applicata**, v. 82, n. 2, p. 213–217, 1997.

PESHIN, R.; DHAWAN, A. K. **Integrated Pest Management: Innovation-Development Process**. [s.l.: s.n.].

PINTO-ZEVALLOS, D. M. et al. Compostos orgânicos voláteis na defesa induzida das plantas contra insetos herbívoros. **Química Nova**, v. 36, n. 9, p. 1395–1405, 2013.

PINTO, S. B.; PANIZZI, A. R. Performance of nymphal and adult *Euschistus heros* (F.) on milkweed and on soybean and effect of food switch on adult survivorship, reproduction and weight gain. **Anais da Sociedade Entomológica do Brasil**, v. 23, n. 3, p. 549–555, 1994.

PITTA, R. M. et al. Susceptibility of *Euschistus heros* (Fabr 1794.) (Heteroptera: Pentatomidae) to insecticides in Mato Grosso. **Scientific Electronic Archives**, v. 11, n. 3, p. 1–5, 2018.

POSSEBOM, T.; LUCINI, T.; PANIZZI, A. R. Stink Bugs Nymph and Adult Biology and Adult Preference on Cultivated Crop Plants in the Southern Brazilian Neotropics. **Environmental Entomology**, v. 49, n. 1, p. 132–140, 2020.

RAO, A. N.; GANESAN, K.; SHINDE, C. K. Solvent-free esterification of carboxylic acids and alcohols in the presence of silphos [PCI 3-n(SiO 2) n] as a heterogeneous

- phosphine reagent. **Synthetic Communications**, v. 42, n. 15, p. 2299–2308, 2012.
- RODIN, J. O.; SILVERSTEIN, R. M.; GORMAN, W. E. B. J. E. Dermesfid Beetle *Trogoderma indusum* Le Conte. **SCIENCE**, v. 165, n. 2, p. 904–906, 1969.
- ROMANOV-MICHAILIDIS, F.; BESNARD, C.; ALEXAKIS, A. N - Heterocyclic Carbene-Catalyzed Annulation of α -Cyano- β , γ -diketones with Aldehydes. **Organic Letters**, v. 14, n. 18, p. 4906–4909, 2012.
- ROSSETTO, C. J.; ROSSETTO, D. *Astylus Variegatus* (Germar, 1824) (coleoptera dasytidae) damaging sorghum. **Bragantia**, v. 35, n. 2, 1976.
- SANTA, D. E. **ESTUDOS VISANDO A SÍNTESE DE FEROMÔNIOS DE FORMIGAS ATRAVÉS DA REAÇÃO DE BAYLIS-HILLMAN**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2017.
- SANTANGELO, E. M. et al. Identification, syntheses, and characterization of the geometric isomers of 9,11-hexadecadienal from female pheromone glands of the sugar cane borer *Diatraea saccharalis*. **Journal of Natural Products**, v. 65, n. 6, p. 909–915, 2002.
- SANTOS, R. S. S. et al. Seasonal abundance and mortality of *Oebalus poecilus* (Dallas) (Hemiptera: Pentatomidae) in a hibernation refuge. **Brazilian Journal of Biology**, v. 66, n. 2 A, p. 447–453, 2006.
- SCHNEIDER, M. C. et al. *Astylus variegatus* (Coleoptera, Melyridae): Cytogenetic study of a population exposed to agrochemical products. **Genetics and Molecular Biology**, v. 30, n. 3, p. 640–645, 2007.
- SEEMA AGARWAL, H. P. T. AND J. P. S. Pyridinium ChloroChromate: an Improved Method for its Synthesis and use of Anhydrous Acetic Acid as Catalyst for Oxidation Reactions. **Tetrahedron**, v. 46, n. 12, p. 4417–4420, 1990.
- SHAKHMAEV, R. N. et al. Fe-catalyzed synthesis of methyl-(2E,4Z)-deca-2,4-

dienoate, a component of sex pheromones of *Pityogenes chalcographus* and *Acanthoscelides obtectus*. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 87, n. 7, p. 1638–1640, 2017.

SHARMA, G. V. M.; RAJAGOPAL, D. A stereoselective synthesis of ethyl (2e,4z)-2,4-Deca-Dienoate pear ester. **Synthetic Communications**, v. 20, n. 5, p. 633–636, 1990.

SILVA, F. A. C. et al. Feeding Activity, Salivary Amylase Activity, and Superficial Damage to Soybean Seed by Adult *Edessa meditabunda* (F.) and *Euschistus heros* (F.) (Hemiptera: Pentatomidae). **Neotropical Entomology**, v. 41, n. 5, p. 386–390, 2012.

SILVA, F. A. C. et al. Influence of volatile and nonvolatile secondary metabolites from soybean pods on feeding and on oviposition behavior of *euschistus heros* (Hemiptera: Heteroptera: Pentatomidae). **Environmental Entomology**, v. 42, n. 6, p. 1375–1382, 2013.

SILVA, M. E. P. F. et al. Floral biology of *Tropaeolum majus* L. (Tropaeolaceae) and its relation with *Astylus variegatus* activity (Germar 1824) (Coleoptera: Melyridae). **Anais da Academia Brasileira de Ciencias**, v. 83, n. 4, p. 1251–1258, 2011.

SILVERSTEIN, R. M. et al. Brevicommin: Principal sex attractant in the frass of the female western pine beetle. **Science**, v. 159, n. 3817, p. 889–891, 1968.

SMANIOTTO, L. F.; PANIZZI, A. R. Interactions of selected species of stink bugs (Hemiptera: Heteroptera: Pentatomidae) from leguminous crops with plants in the Neotropics. **Florida Entomologist**, v. 98, n. 1, p. 7–17, 2015.

SONNECK, M. et al. Crystal structure of (E)-undec-2-enoic acid. **Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications**, v. 71, n. 4, p. o426–o427, 2015.

SOSA-GÓMEZ, D. R. et al. Prevalence, damage, management and insecticide

resistance of stink bug populations (Hemiptera: Pentatomidae) in commodity crops.

Agricultural and Forest Entomology, v. 22, n. 2, p. 99–118, 2020.

SOSA-GÓMEZ, D. R.; SILVA, J. J. DA. Neotropical brown stink bug (*Euschistus heros*) resistance to methamidophos in Paraná, Brazil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 45, n. 7, p. 767–769, 2010.

STRAZZOLINI, P.; GIUMANINI, A. G.; VERARDO, G. The Reaction between Acyl Halides and Alcohols: Alkyl Halide vs. Ester Formation Paolo. **Tetrahedron**, v. 50, n. 1, p. 217–254, 1994.

SUZUKI, T. Identification of the Aggregation Pheromone of Flour Beetles *Tribolium castaneum* and *T. confusum* (Coleoptera: Tenebrionidae). **Agricultural and Biological Chemistry**, v. 45, n. 6, p. 1357–1363, 1981.

TALHA, Z. et al. Al-Rich Ordered Mesoporous Silica SBA-15 Materials: Synthesis, Surface Characterization and Acid Properties. **Catalysis Letters**, v. 147, n. 8, p. 2116–2126, 2017.

THOMAZINI, M. J. A Comunicação Química entre os Insetos : Obtenção e Utilização de Feromônios no Manejo de Pragas (cap. 17). In: **O manejo integrado de pragas**. [s.l.] Embrapa Acre: ciência e tecnologia para o desenvolvimento sustentável do Sudoeste da Amazônia, 2009. p. 338–354.

TIBOLA, C. M. et al. Monitoring resistance of *euschistus heros* (Fabricius) (hemiptera: Pentatomidae) to insecticides by using encapsulated artificial diet bioassay. **Insects**, v. 12, n. 7, p. 1–17, 2021.

TSUBOI, S.; MASUDA, T.; TAKEDA, A. Ethyl (E,Z)-2,4-Decadienoate. **Organic Syntheses**, v. 66, n. September, p. 22, 1988.

TUMLINSON, A. J. H. et al. Sex Pheromones Produced by Male Boll Weevil : Isolation , Identification , and Synthesis Sex Pheromones Produced by Male Boll Weevil :

- Isolation , Identification , and Synthesis. **Science**, v. 166, n. 3908, p. 1010–1012, 1969.
- TUMLINSON, J. H. et al. Identification and Synthesis of the Four Compounds Comprising the Boll Weevil Sex Attractant. **Journal of Organic Chemistry**, v. 36, n. 18, p. 2616–2621, 1971.
- VENTURA, M. U. et al. Attraction of *Astylus variegatus* (Germ.) (Coleoptera: Melyridae) by volatile floral attractants. **Scientia Agricola**, v. 64, n. 3, p. 305–307, 2007.
- VIANA, P. A.; CRUZ, I., WAQUI, J. M. **Cultivo do milho: pragas iniciais. Comunicado Técnico 59**Comunicado Técnico 59 -Embrapa. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/487021>>.
- VIEIRA, M. F.; FONSECA, R. S. A casual cantharophily: The meeting between *Astylus variegatus* (Coleoptera: Myleridae) and *Oxypetalum banksii* (Apocynaceae: Asclepiadoideae). **Journal of Pollination Ecology**, v. 5, n. 12, p. 86–89, 2011.
- VILLAS BÔAS, G. L.; PANIZZI, A. R. Biologia de *Euschistus heros* (Fabricius, 1798) em soja (*Glycine max* (L.) Merrill). **Anais da Sociedade Entomológica do Brasil**, v. 9, n. 1, p. 105–113, 1980.
- XIAO, J.; HAN, L. B. Atom-efficient chlorination of benzoic acids with PCl_3 generating acyl chlorides. **Journal of Chemical Research**, v. 43, n. (5-6), p. 205–210, 2019.
- 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.
- ZHANG, A. et al. Stimulatory male volatiles for the Neotropical brown stink bug, *Euschistus heros* (F.) (Heteroptera: Pentatomidae). **Neotropical Entomology**, v. 32, n. 4, p. 713–717, 2003.

9 ANEXOS

9.1 Anexo 1

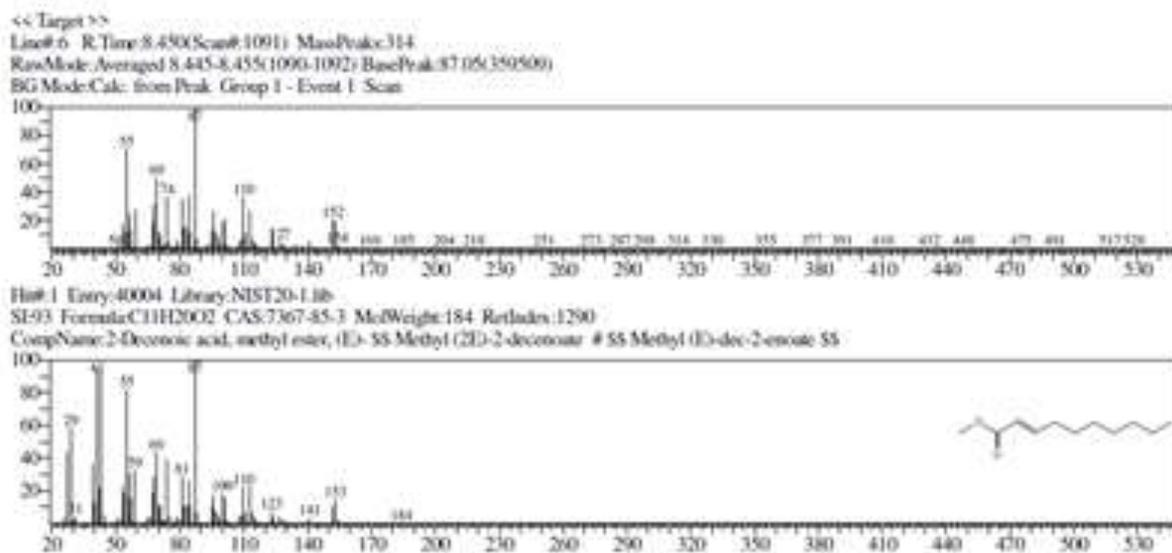


Figura 33. Espectro de massa, correspondente a pico 8.452 minutos de GC-MS do produto secundário (2E)-deceno-2-ato de metila.

9.2 Anexo 2

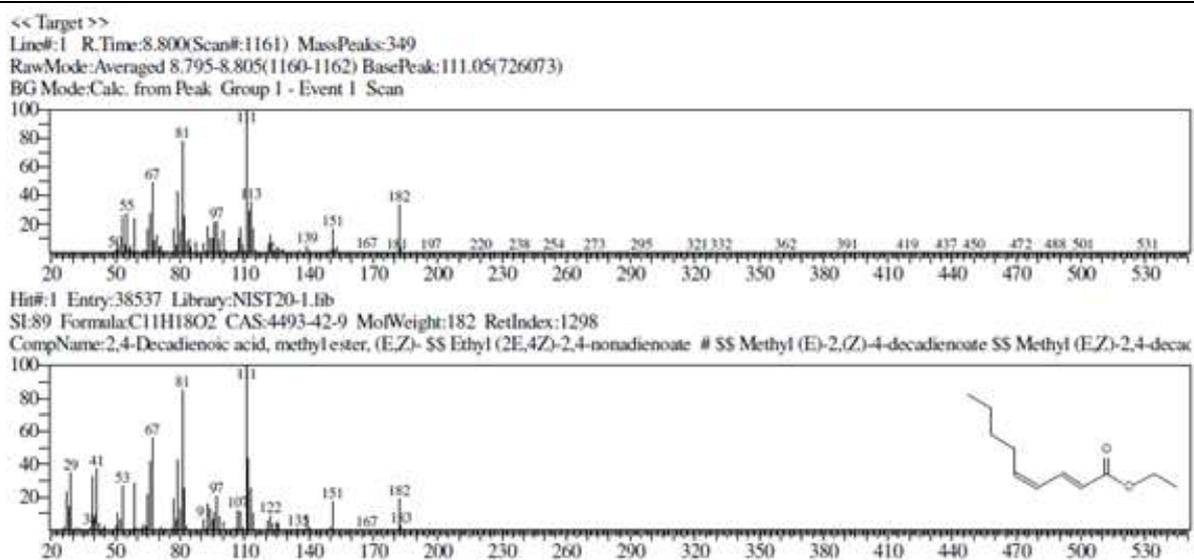


Figura 34. Espectro de massas, correspondente a pico 8.450 minutos de GC-MS do produto (2E,4Z) deca-2,4-dienoato de metila.

9.3 Anexo 3

Este estudo, elaborado a partir de um screening realizado em janeiro a março de 2022 em lavouras com culturas mistas. Onde foram capturados um total de 967 insetos no final dos testes.

O produto utilizado foi originado por uma falha na terceira etapa (redução catalítica) primeiro método de síntese do composto (2*E*, 4*Z*)-deca-2,4-dienoato metila, onde mistura final obtida foi de 70:30 % m/m de (E)-dec-2-enoato de metila e decanoato de metila. O experimento foi realizado em lavoura contendo cultivares de verão consorciada com milho, feijão, abóbora e pepino, na qual nenhum tratamento de controle entomológico de natureza química ou biológica havia sido aplicada. As dosagens utilizadas foram de 5 mg de mistura 70:30 % m/m e aplicadas no período de floração/frutificação das culturas, uma vez que são estágios de grande produção de nutrientes e atrativos para insetos polinizadores e de pragas oportunistas.

A Figura 35, mostra a placa entomológica com os insetos *A. variegatus* capturados.



Figura 35. Placa de armadilha delta com coleópteros presos na cola entomológica. Observa-se a infestação da lavoura com *A. variegatus*.