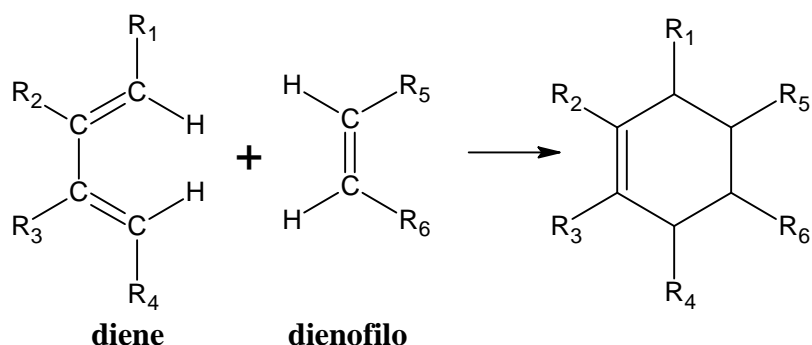


REAZIONE DIELS-ALDER E INSETTICIDI

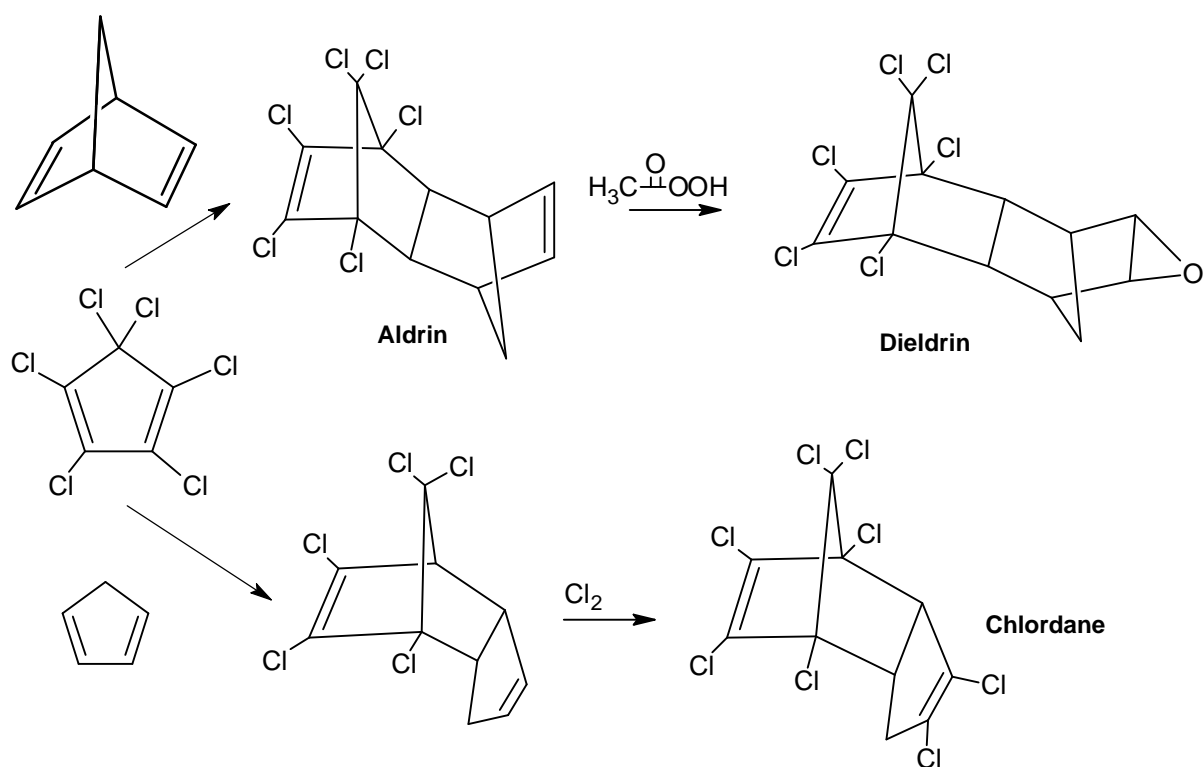
Lettura tratta da Introduction to Organic Laboratory Techniques
Tradotto da: J. Segato e E. Mollumi, 3B chimici ITIS Fermi Treviso

Dal 1930, sappiamo che l'addizione di molecole insature con un sistema di dieni dà origine ad un cicloesene. Le prime ricerche con questo tipo di reazioni furono studiate da Otto Diels e Kurt Alder in Germania, e la reazione è nota come **reazione di Diels-Alder**. La reazione di Diels-Alder è la reazione di un **diene**, con una specie capace di reagire con il diene, il **dienofilo**.

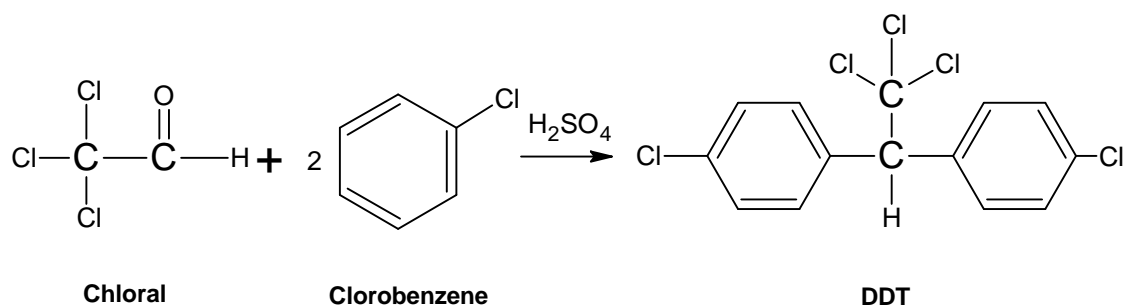


Il prodotto della reazione Diels-Alder è solitamente una struttura che contiene un anello di cicloesene. Se i radicali sono semplici gruppi alchilici o atomi d'idrogeno, le reazioni procedono solo con condizioni estreme di temperatura e pressione. Con radicali più complessi, invece, la reazione Diels-Alder può procedere a temperature più basse e sotto condizioni blande (temperatura ambiente). La reazione del ciclopentadiene con l'anidride maleica e la reazione del tetrafenilciclopentadiene con il benzene sono esempi di reazioni di Diels-Alder condotte a temperatura ambiente.

Un'importante applicazione commerciale della reazione di Diels-Alder richiede l'impiego dell'esaclorociclopentadiene in qualità di diene. In funzione del dienofilo, possono essere sintetizzati una varietà di composti contenenti atomi di cloro. Quasi tutte queste reazioni producono potenti **insetticidi**. Tre insetticidi sintetizzati dalla reazione di Diels-Alder sono mostrati nelle pagine seguenti.



Dieldrin e **Aldrin** sono nomi dati dopo Diels e Alder. Questi insetticidi sono stati usati contro gli insetti della frutta, della verdura e del cotone, contro gli insetti del terreno, termiti e falene e nel trattamento dei semi. Il Chlorodane è stato usato nella medicina veterinaria contro gli insetti degli animali, incluse pulci, zecche e pidocchi.



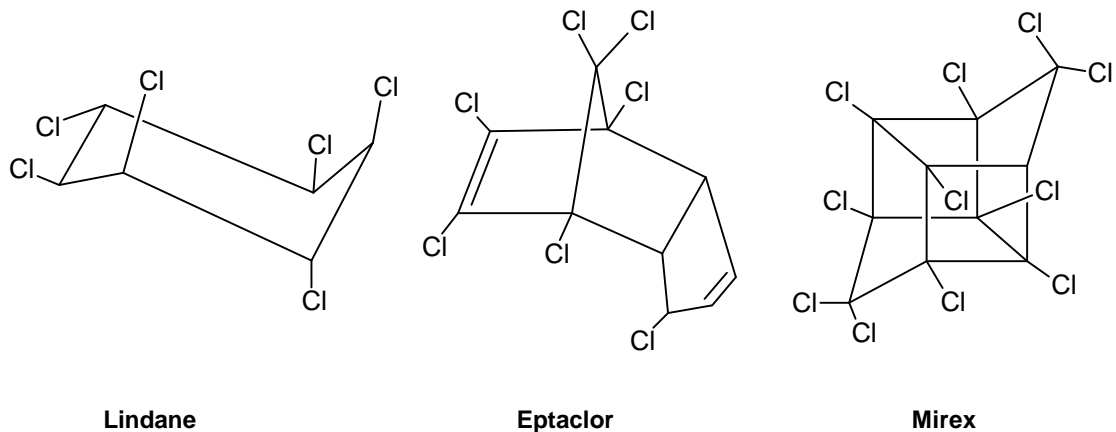
L'insetticida più conosciuto, il DDT, non è preparato con la reazione di Diels-Alder, ma è tuttavia la migliore illustrazione della difficile esperienza quando gli insetticidi sono usati indiscriminatamente. Il DDT fu sintetizzato per la prima volta nel 1874, le sue proprietà insetticide furono mostrate nel 1939. E' facile sintetizzarlo commercialmente, con reagenti poco costosi.

Quando il DDT fu introdotto, rappresentò un importante vantaggio per l'umanità. Fu efficace a controllare pidocchi, pulci e le zanzare portatrici della malaria e così aiutò a controllare le malattie umane e degli animali. L'uso del DDT si diffuse rapidamente per il controllo di una centinaia di specie d'insetti che danneggiavano frutta, verdura e le coltivazioni di grano.

I pesticidi che persistevano nell'ambiente per lungo tempo dopo l'applicazione furono denominati "duri". All'inizio degli anni 1960, molti degli effetti dannosi dei pesticidi *hard* come il DDT e altri clorurati diventarono noti. Il DDT è solubile nei grassi ed è probabile perciò che si accumuli nel grasso, nervi e i tessuti del cervello degli animali. La concentrazione del DDT nei tessuti aumenta negli animali della catena alimentare superiore. Così, gli uccelli mangiano gli insetti avvelenati accumulando grandi quantità di DDT e gli animali che si nutrono degli uccelli accumulavano ancora più DDT. Negli uccelli si riconobbero almeno due sgradevoli effetti del DDT. Primo, negli uccelli i cui tessuti contenevano grandi quantità di DDT fu osservato che facevano uova che avevano il guscio troppo sottile per fare sopravvivere i piccoli d'uccello. Secondo, grandi quantità di DDT nei tessuti sembrava che interferissero con i normali cicli riproduttivi. La distruzione di massa di popolazioni d'uccelli che spesso capitavano dopo lunghe spruzzate di DDT, stava diventando una questione di grande preoccupazione. Il pellicano marrone e l'aquila calva sono in pericolo d'estinzione. L'uso degli insetticidi clorurati fu identificato come la principale causa del calo di numero degli uccelli stessi.

Poiché il DDT è chimicamente inerte, persiste nell'ambiente senza decomporsi in materiale innocuo. Può decomporsi molto lentamente, ma i prodotti di decomposizione sono tutti piccoli e dannosi come il DDT stesso. Di conseguenza ogni applicazione del DDT è dannosa in quanto il DDT passerà di specie in specie, dalle fonti di cibo ai predatori, finché la sua concentrazione negli animali più grandi, forse metterà in pericolo la loro esistenza. come risultato dell'evidenza della dannosità degli effetti del DDT. Nei primi del 1970 l'Agenzia per la Protezione Ambientale interdette l'uso generale del DDT; poteva essere ancora usato per certi scopi, subordinato al consenso dell'Agenzia per la Protezione Ambientale. Nel 1974, i permessi erano accordati per usare il DDT contro la falena-ciuffo nelle foreste di Washington e Oregon.

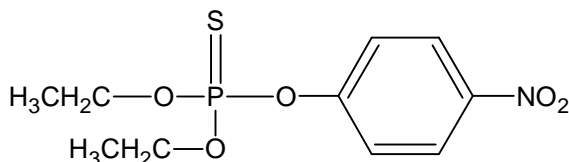
Perché i cicli di vita degli insetti sono corti, loro sono capaci di evolvere l'immunità contro gli insetticidi entro un corto periodo di tempo. Prima del 1948 furono identificate alcune tendenze degli insetti a resistere al DDT. Oggi, le zanzare portatrici della malaria sono quasi completamente resistenti al DDT, un ironico sviluppo. Altri insetticidi clorurati sono stati usati come alternative al DDT contro gli insetti resistenti. Esempi di sostanze clorurate comprendenti Dieldrin, Aldrin, Chlordane, e sostanze le cui strutture sono mostrate sotto. Heptachlor e Mirex sono spesso preparati usando la reazione di Diels-Alder.



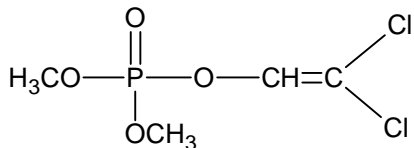
Nonostante la struttura sia simile, Chlordane e Heptachlor mostrano un comportamento diverso. Confrontandolo con l'Heptachlor, il Chlordane ha un tempo di vita minore e meno tossico per i mammiferi. Tuttavia, tutti gli insetticidi clorurati sono stati oggetto degli stessi sospetti. Un'interdizione sugli usi del Dieldrin e dell'Aldrin, vengono anche ordinati dall'Agenzia per la Protezione Ambientale.

In aggiunta, è stata osservata la tendenza degli insetti a resistere al Dieldrin, Aldrin e altri insetticidi. Molti insetti sono diventati dediti agli insetticidi clorurati e crescono con essi!

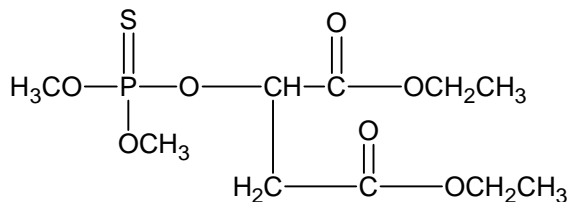
I problemi associati con le sostanze clorate hanno portato allo sviluppo degli insetticidi "soft". Questi sono spesso fosforate o carbammati derivati, e sono caratterizzati da una breve vita ma prima di tutto si decompongono in composti innocui nell'ambiente. Le strutture organiche di alcuni insetticidi fosforate sono mostrate di seguito.



Parathion



Malathion



DDVP o Dichlorvos

Parathion e Malathion sono generalmente usati per l'agricoltura. Il DDVP è usato nelle "carte moschicide", le quali sono usate per combattere famiglie d'insetti. Le sostanze fosforate non

persistono nell'ambiente, e così non sono trasmissibili nella catena alimentare, a differenza dei composti clorurati. Tuttavia i composti fosforati sono altamente tossici per la specie umana. Alcune morti tra lavoratori agricoli sono causate da incidenti che coinvolgono questi materiali. Eccezionali precauzioni di sicurezza devono essere applicate quando vengono usati insetticidi fosforati.

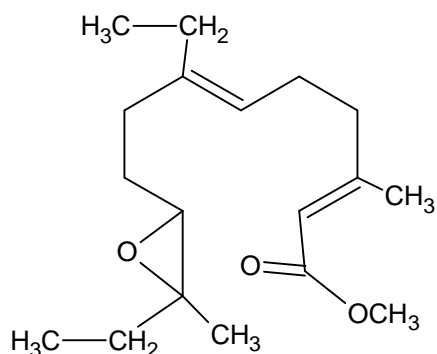
I derivati dei carbammati, incluso il Carboryl, tendono ad essere meno tossici dei composti fosforati, e sono anche veloci a degradarsi in materiali innocui. Tuttavia, sono stati osservati insetti resistenti anche agli insetticidi "soft". Per di più i derivati dei composti fosforati e dei carbammati distruggeranno molti più animali non nocivi dei composti clorurati. Il pericolo per i vermi, mammiferi e gli uccelli è veramente alta.

ALTERNATIVE AGLI INSETTICIDI

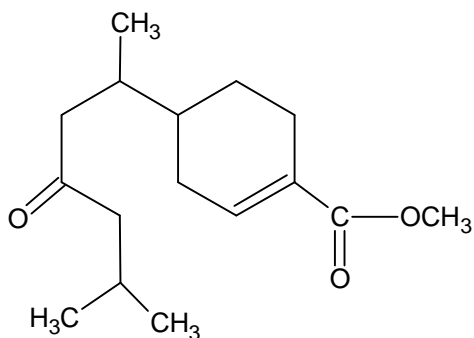
Alcune alternative alle massicce applicazioni degli insetticidi sono state recentemente esaminate, tra queste citiamo le trappole a base di feromoni. Tali metodi sono stati efficaci contro le falene. La trappola consiste in una tecnica di "confusione", per cui un feromone è spruzzato nell'aria in alte concentrazioni in modo tale che gli insetti maschi non sono capaci di trovare le femmine, riducendo la riproduzione. Questi metodi sono specifici per bersagli animali e non producono ripercussioni nell'ambiente circostante.

Recenti ricerche hanno impiegato l'uso del controllo di processi biochimici propri di un insetto attraverso l'impiego di "ormoni giovanili". L'ormone giovanile è una delle tre secrezioni interne usate per regolare la crescita e la metamorfosi dalla larva alla crisalide, quindi in adulto. Di certo negli stadi di metamorfosi, da larva in crisalide, gli ormoni giovanili deve essere secreto, negli altri stadi questo non deve avvenire altrimenti gli insetti si svilupperanno anormalmente o non diventeranno maturi. Gli ormoni giovanili sono importanti a mantenere giovane, o larvale, lo stato di crescita degli insetti. Il maschio della falena "*Hyalophora cecropia*", il quale è maturato dal baco di seta, sono stati usati come fonte di ormoni giovanili. La struttura dell'ormone giovanile della *Hyalophora cecropia* è mostrata sotto. Queste sostanze sono state impiegate per prevenire la maturazione delle zanzare della febbre gialla ed i pidocchi

nell'uomo. Dagli insetti non sono attese resistenze ai propri ormoni, perciò si spera che gli insetti non sviluppino resistenze agli ormoni giovanili.



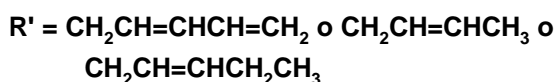
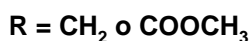
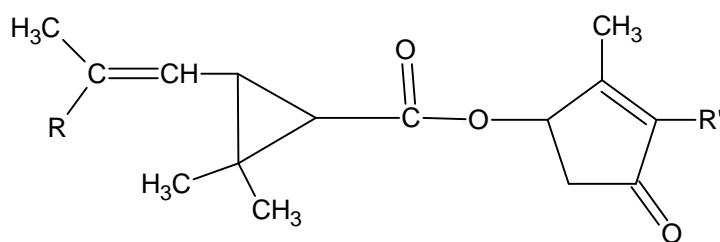
Ormone giovanile della
Hyalophora cecropia



fattore della carta

Sebbene è molto difficile produrre grandi quantità di sostanze naturali per impieghi nell'agricoltura, analogamente sono state preparate sostanze sintetiche, che hanno dimostrato di possedere proprietà simili ed efficacia come quelle naturali. Williams, Slàma e Bowers hanno identificato e caratterizzato una sostanza trovata nel balsamo d'abete Americano (*Abies Balsamea*), conosciuto come *fattore della carta*, il quale è efficace contro l'insetto del tiglio, *Pyrrhocaris apterus*, un parassita del cotone Europeo. Questa sostanza è semplicemente una delle cento sostanze terpenoidi sintetizzate dagli alberi d'abete. Altre sostanze terpenoidi sono state scoperte con proprietà analoghe agli ormoni giovanili.

Sicuramente le piante sono capaci di sintetizzare sostanze che le proteggono dagli insetti. Tra questi insetticidi naturali ci sono le *piretrine* ed i derivati della *nicotina*.



La ricerca per la sostenibilità del controllo dei parassiti in agricoltura procede con grande priorità. Gli insetti causano ogni anno, nei raccolti, miliardi di dollari di danni. Con il cibo che sta diventando sempre più scarso e con la crescita mondiale della popolazione in modo esponenziale, prevenire molte perdite di cibo raccolto sta diventando assolutamente essenziale.