

УДК 577.332

Посвящается 80-летию профессора С.П. Габуды

**ВЛИЯНИЕ АТОМНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ ФЕРОМОНОВ  
НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ КОММУНИКАЦИИ НАСЕКОМЫХ-КСИЛОФАГОВ****П.В. Артюшенко<sup>1</sup>, Ф.Н. Томилин<sup>1,2</sup>, А.А. Кузубов<sup>2</sup>, С.Г. Овчинников<sup>1,2</sup>, П.Е. Цикалова<sup>3</sup>,  
Т.М. Овчинникова<sup>4</sup>, В.Г. Суховольский<sup>4</sup>**<sup>1</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия  
E-mail: felixnt@gmail.com<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия<sup>3</sup>Международный научный центр исследования экстремальных состояний человека при Президиуме КНЦ  
СО РАН, Красноярск, Россия<sup>4</sup>Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, Красноярск, Россия

Статья поступила 24 октября 2015 г.

Для феромонов лесных насекомых-ксилофагов *Ips typographus* L., *Monochamus urussovi* Fisch. и *Monochamus galloprovincialis* Oliv. с помощью метода функционала плотности V3LYP/6-31(p,d) были рассчитаны спектры поглощения и найдены возбужденные состояния. На основании расчетов оценивается возможная активность молекул при воздействии на них солнечной радиации.

DOI: 10.15372/JSC20160207

**Ключевые слова:** атомная и электронная структура, методы функционала плотности, спектры поглощения, возбужденные состояния, ксилофаги, феромоны.

Передача информации в экологических системах во многих случаях осуществляется с помощью феромонов — специально выделяемых насекомыми пахучих веществ. Такой тип коммуникации обычно представляет сложную систему, включающую в себя механизмы биосинтеза феромона, его выделения в окружающую среду, распространения в ней, восприятия его другими особями и анализа полученных сигналов. Таким образом осуществляется феромонная коммуникация у насекомых-ксилофагов из отряда *Coleoptera*. Для насекомых-ксилофагов характерно агрегационное поведение. Самцы, найдя подходящее для заселения дерево, выделяют специфический половой феромон для привлечения самок и феромон агрегации, привлекающий других самцов. Массовое заселение ослабляет дерево и дает возможность потомству развиваться при пониженном стволовом давлении [ 1, 2 ].

Эффективность феромонной коммуникации определяется многими факторами [ 3 ]. Снижение градиентов концентрации феромона в воздушном потоке может быть вызвано перекрытием феромонных струй при высокой численности призывающих особей, адсорбцией молекул на поверхности растений или разложением феромона под действием факторов внешней среды. Для поддержания феромонного сигнала на определенном уровне молекулы феромона должны быть устойчивы к изменению температуры воздуха или к увеличению интенсивности электромагнитного излучения в определенных спектральных диапазонах. Изменения в структуре молекулы могут повлиять на восприятие феромона антеннами принимающих особей [ 4 ]. В данной работе с помощью методов квантовой механики проведена оценка влияния факторов

среды на структуру молекул феромонов и, как следствие, на эффективность феромонной коммуникации насекомых-ксилофагов.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования были выбраны феромоны трех видов насекомых-ксилофагов: короеда-типографа *Ips typographus* L., черного пихтового усача *Monochamus urussovi* Fish и черного соснового усача *Monochamus galloprovincialis* Oliv. Вспышки популяции короеда-типографа и черного пихтового усача наносят огромный вред лесам Европы, Сибири, Монголии, Северо-Восточного Китая, Кореи и Японии [ 5, 6 ]. Черный сосновый усач *M. galloprovincialis* обитает в хвойных лесах Северной Америки, Азии и Европы [ 7 ].

Для каждого вида насекомых-ксилофагов, выбранных для исследования, феромоны представляют собой смесь высоколетучих веществ-синергистов, взаимно усиливающих свое действие. Большинство соединений относится к группе терпенов и терпеноидов [ 8—10 ], родственных пахучим веществам смолы. Это объясняется относительной простотой синтеза такого типа веществ в организме насекомых, вынужденных выделять феромон в течение долгого времени, ожидая реакции партнера. Видовая специфичность феромонов достигается за счет синтеза структурных и оптических изомеров. В состав феромона короеда-типографа *Ips typographus* L. входят спирты 2-метил-3-бутен-2-ол, *цис*-вербенол, *транс*-вербенол, 2-фенилэтанол, миртенол и *транс*-миртенол (рис. 1). Феромон черного пихтового усача *Monochamus urussovi* Fish. состоит из пяти веществ, среди которых нет кислородсодержащих соединений: 1S- $\alpha$ -пинен, 1R- $\alpha$ -пинен, 3S-карен, R-лимонен,  $\alpha$ -терпинолен (рис. 2). Феромон черного соснового усача *Mono-*

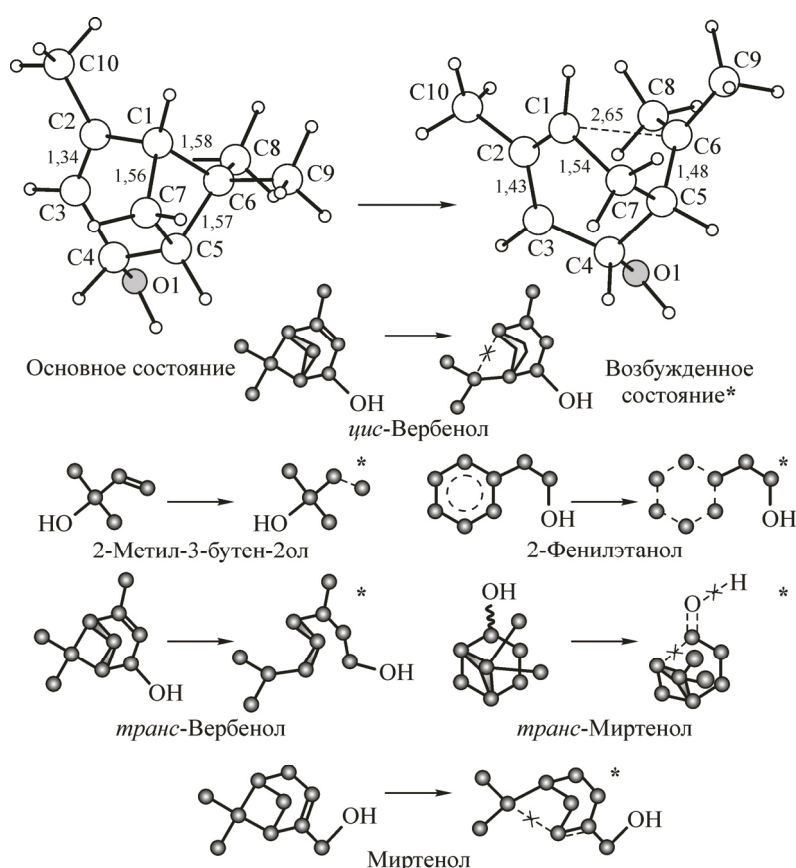


Рис. 1. Молекулы феромона короеда-типографа *Ips typographus* L.

\* — молекулы, находящиеся в возбужденном состоянии, штриховой линией обозначены связи, длины которых увеличиваются при переходе молекул в возбужденное состояние, штриховой линией с крестом обозначены места разрыва связей

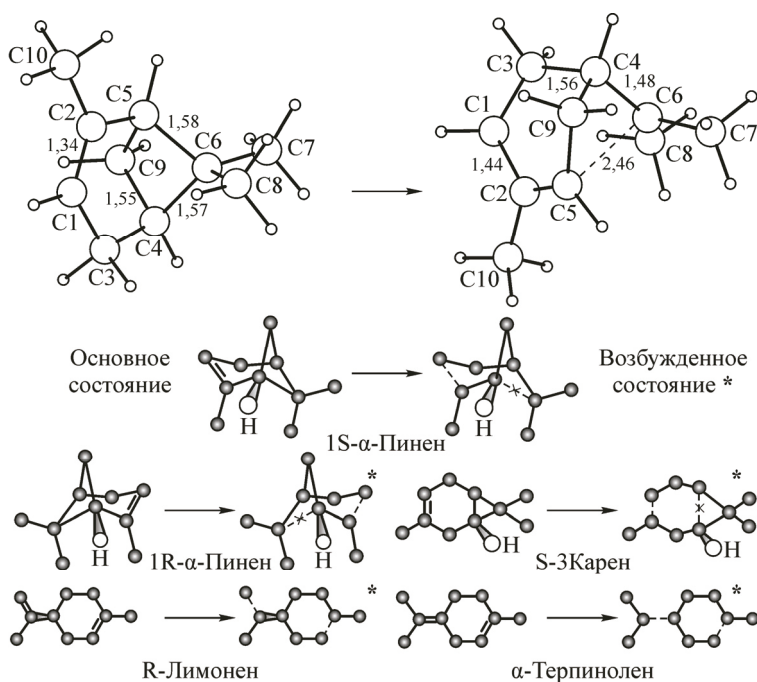


Рис. 2. Молекулы феромона черного пихтового усача *Monochamus urussovi* Fish (см. сноску к рис. 1)

*chamus galloprovincialis* Oliv. имеет три основных компонента ипсенол,  $\alpha$ -пинен и 2-метил-3-бутен-1-ол (рис. 3) [11–18].

Исследование атомной и электронной структуры молекул феромонов проводили квантово-химическими методами. Для расчета геометрии молекул и их энергетических характеристик был использован популярный метод B3LYP с базисом 6-31(*p,d*). При расчете геометрических и энергетических данных для органических соединений разных классов (спирты, амины, углеводороды и пр.) метод показывает хорошую сходимость с различными экспериментальными данными [19–24]. Энергии переходов в возбужденное состояние рассчитывались с помощью метода TD — time-dependent [25, 26]. Все расчеты проводились в программе GAMESS [27].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе исследования были смоделированы молекулы феромонов, проведена процедура оптимизации геометрии, рассчитаны дипольные моменты молекул ( $D$ ) и длины волн поглощения ( $\lambda$ ), соответствующие дипольно-разрешенным переходам электронов с занятых молекулярных

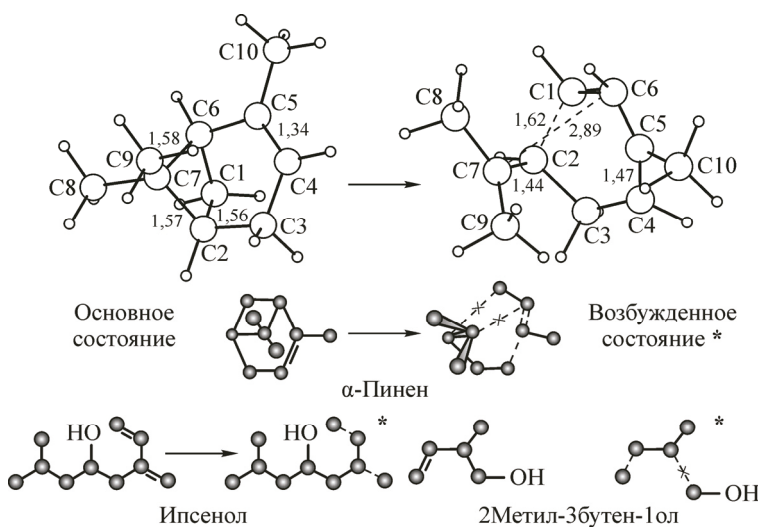


Рис. 3. Молекулы феромона черного соснового усача *Monochamus galloprovincialis* Oliv (см. сноску к рис. 1)

## Спектральные характеристики молекул феромонов насекомых-ксилофагов

Феромон	Д	$\lambda$ , нм	СО	МО*	
<i>Ips typographus</i>					
2-Метил-3-бутен-2-ол	1,66	157	0,41	ВЗМО	НВМО
<i>cis</i> -Вербенол	1,45	204	0,08	ВЗМО	НВМО
		184	0,08	ВЗМО-1	НВМО
<i>trans</i> -Вербенол	1,45	189	0,12	ВЗМО	НВМО
2-Фенилметанол	1,68	174	0,64	ВЗМО-1	НВМО+1
Миртенол	1,67	198	0,09	ВЗМО	НВМО
<i>trans</i> -Миртенол	1,4	144	0,02	ВЗМО-1	НВМО
		140	0,02	ВЗМО	НВМО+1
<i>Monochamus urussovii</i>					
1S- $\alpha$ -Пинен	0,15	190	0,16	ВЗМО	НВМО
1R- $\alpha$ -Пинен	0,15	190	0,16	ВЗМО	НВМО
3S-Карен	0,18	174	0,17	ВЗМО-2	НВМО
R-Лимонен	0,65	166	0,42	ВЗМО-1	НВМО
$\alpha$ -Терпинолен	0,19	181	0,64	ВЗМО	НВМО
<i>Monochamus galloprovincialis</i>					
Ипсенол	1,24	219	0,16	ВЗМО-1	НВМО+1
$\alpha$ -Пинен	0,15	190	0,16	ВЗМО	НВМО
2-Метил-3-бутен-1-ол	1,58	160	0,25	ВЗМО	НВМО

\* Молекулярные орбитали, участвующие в данном электронном переходе.

Пр и м е ч а н и е. Длина волны  $\lambda$ , дипольный момент Д, СО — безразмерная величина, МО — молекулярные орбитали, участвующие в данном электронном переходе.

орбиталей на вакантные. Данные расчетов приведены в таблице, длины волн представлены с соответствующей силой осциллятора (СО — безразмерная величина). Большая СО соответствует наиболее интенсивным переходам в спектре поглощения.

Как следует из таблицы, для молекул терпенов дипольные моменты составляют от 0,15 до 0,65 Д, для молекул непредельных спиртов значения дипольных моментов лежат в диапазоне от 1,2 до 1,7 Д. Полярность кислородсодержащих молекул феромонов говорит о их возможном взаимодействии с полярными молекулами, содержащимися в воздухе, например, с молекулами воды, чей дипольный момент составляет 1,85 Д. Взаимодействие молекул феромона с водой будет приводить к снижению концентрации этих молекул в воздухе и уменьшению мощности феромонного сигнала. Таким образом, влажность воздуха может оказывать значительное влияние на эффективность феромонной коммуникации пихтового усача, так как все феромоны этого короеда относятся к кислородсодержащим соединениям. В свою очередь, на концентрацию феромонов черного соснового усача влажность будет оказывать наименьшее воздействие, так как все его феромоны имеют низкий дипольный момент.

Длины волн поглощения для всех рассматриваемых молекул лежат в ультрафиолетовой области спектра в диапазоне 140—219 нм. Для большинства молекул поглощение энергии приводит к значительным изменениям атомной структуры. В молекулах феромонов, содержащих два цикла, происходит значительное увеличение длин связей, приводящее к их возможному разрыву и раскрытию циклов. На рис. 1 приведена структура бициклической молекулы *cis*-

вербенола в основном и возбужденном состоянии. Шестичленный цикл молекулы образован атомами C1, C2, C3, C4, C5 и C6, малый цикл образован четырьмя атомами C1, C7, C5 и C6. Шестиатомный цикл содержит одну двойную связь между атомами C2 и C3, равную 1,34 Å. Одинарные связи между атомами цикла напряжены, например, длины связей C1—C6 и C6—C5 составляют 1,58 и 1,57 Å соответственно. Атомы C1 и C6 входят и в малый цикл молекулы. Валентный угол C1—C7—C5 четырехатомного цикла равен 85,6°. Переход молекулы в возбужденное состояние приводит к сильному увеличению связи C1—C6, что может привести к ее дальнейшему разрыву. Атомы C1 и C6 входят в оба цикла, поэтому разрыв связи заметно меняет начальную структуру всей молекулы: четырехатомный цикл раскрывается, а шестиатомный цикл будет образован атомами C1, C2, C3, C4, C5 и C7. Длина связи C2—C3 увеличивается до 1,43 Å, что соответствует переходу от двойной связи к полуторной. Валентный угол C1—C7—C5 после возбуждения молекулы составляет 104,3°. На рис. 2 представлены изменения структуры молекул феромона черного соснового усача (1S- $\alpha$ -пинен в возбужденном состоянии повернут для лучшего вида). 1S- $\alpha$ -пинен так же, как и *cis*-вербенон, содержит шести- и четырехчленные циклы. Так как молекулы имеют схожую структуру, изменения в молекуле 1S- $\alpha$ -пинена при возбуждении идут по аналогичной схеме. Между атомами углерода, входящими в оба цикла молекулы, происходит значительное увеличение длины связи, которое может привести к ее дальнейшему разрыву, раскрытию четырехатомного цикла и образованию нового шестиатомного цикла (см. рис. 2). Двойная связь между атомами углерода в шестичленном цикле переходит в полуторную связь, валентный угол C5—C9—C4 при раскрытии малого цикла увеличивается с 85,9 до 102,2°. Молекула  $\alpha$ -пинена, феромона черного соснового усача, также содержит четырех- и шестиатомные циклы, но в отличие от *cis*-вербенола и 1S- $\alpha$ -пинена у одного из атомов углерода, входящего в малый цикл, атомы водорода замещены на два метильных радикала (см. рис. 3). При возбуждении молекулы  $\alpha$ -пинена происходит значительное увеличение длин связей: C6—C7, входящей в оба цикла, и связи C1—C2 в малом цикле. Дальнейшее увеличение может привести к разрыву этих связей и как следствие к образованию новых структур, не содержащих циклы. Как и в рассмотренных ранее примерах, двойная связь между атомами углерода в большом цикле при возбуждении молекулы переходит в одинарную, увеличиваясь с 1,34 до 1,47 Å. Напряженная одинарная связь C2—C7 переходит в полуторную, уменьшаясь с 1,57 до 1,44 Å.

Помимо изменений геометрии молекул при возбуждении, были рассмотрены изменения электронной структуры молекул при поглощении и флуоресценции. Для примера на рис. 4 представлены молекулярные орбитали молекулы *cis*-вербенола, участвующие в электронных переходах.

При поглощении наиболее вероятный переход происходит с верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) на нижнюю вакантную молекулярную орбиталь (НВМО). В основном состоянии электронная плотность концентрируется у атомов C2 и C3, связанных двойной связью. Как показано на рисунке, переход с ВЗМО на НВМО соответствует переходу со связывающей орбитали на разрыхляющую. Изменения электронной структуры молекулы приводят к соответствующим изменениям атомной структуры молекулы, в частности, двойная связь C2—C3 увеличивается, переходя из двойной в полуторную. В процессе оптимизации геометрии возбужденной структуры происходят сильные изменения в геометрии молекулы, как следствие происходит значительная перестройка молекулярных орбиталей, которые фактически уже отвечают за новое вещество. Например, НВМО для *cis*-вербенола — это несвязывающие орбитали атомов углерода. В дальнейшем для получившейся структуры есть несколько путей развития: или дальнейшая трансформация молекулы в новое вещество или возвращение в основное состояние с возможным излучением из возбужденного состояния. При возможной флуоресценции может происходить переход с НВМО+1 на ВЗМО. По виду ВЗМО можно предположить, что атомная структура молекулы не вернется к первоначальному виду, а будет переходить в более устойчивую структуру, не содержащую напряженных связей.

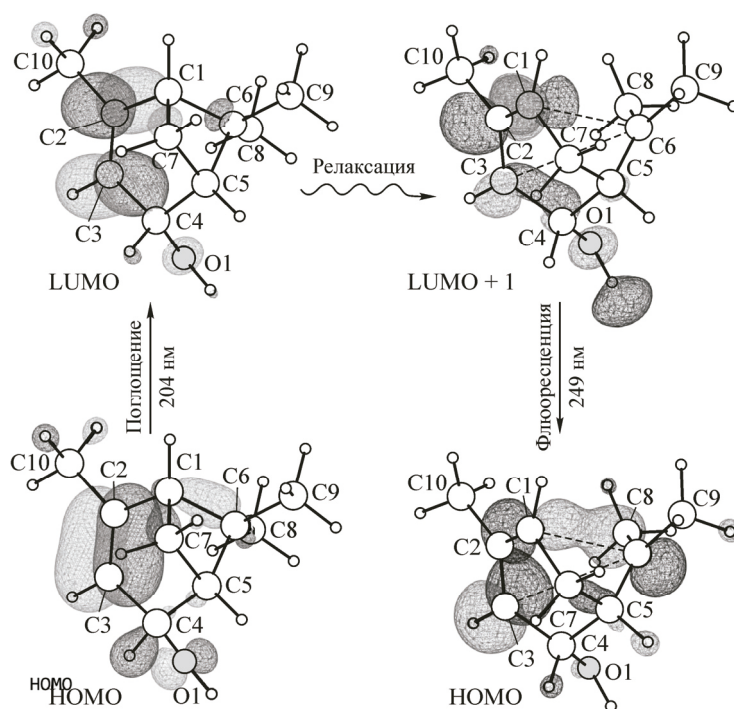


Рис. 4. Молекулярные орбитали молекулы *цис*-вербенола, участвующие в электронных переходах при поглощении и флуоресценции

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные расчеты показали, что на структуру феромонов возможно влияние таких внешних факторов, как влажность воздуха и интенсивность солнечного излучения. Молекулы воды, присутствующие в воздухе, могут взаимодействовать с полярными молекулами феромонов, что приведет к уменьшению их концентрации. Под действием солнечного излучения (УФ часть спектра) молекулы феромонов переходят в возбужденное состояние, при этом в молекулах меняются длины связей, валентные углы, может происходить разрыв связей и раскрытие циклов молекулы. Связывая рассмотренный процесс возбуждения молекулы с коммуникацией насекомых, можно предположить, что молекула феромона в возбужденном состоянии может не улавливаться сенсорами насекомых, так как эффективность связывания феромона внутри рецептора зависит от его атомной структуры, таким образом, будет уменьшаться интенсивность феромонного сигнала.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 13-04-00375 и № 16-04-00132А).

Авторы благодарят за помощь сотрудников межведомственного суперкомпьютерного центра РАН МВС-100К и комплекса высокопроизводительных вычислений ИКИТ СФУ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев К.В., Миняйло В.А., Пятнова Ю.Б. Феромоны насекомых. – М.: Наука, 1984.
2. Schlyter F., Birgersson G., Leufven A. // J. Chem. Ecol. – 1989. – **5**, N 8. – P. 2263.
3. Томилин Ф.Н., Осина О.В., Кузубов А.А. и др. // Биофизика. – 2011. – **4**. – С. 714.
4. Larsson M.C., Leal W.S., Hansson B.S. // J. Comparative Physiology A. – 1999. – **184**. – P. 353.
5. Worrell R. // Norsk Ins. Skogforsk. – 1983. – **38**. – P. 1.
6. Bakke A., Riege L. The pheromone of the spruce bark beetle *Ips typographus* and its potential use in the suppression of beetle populations. In: Insect suppression with controlled release pheromone systems. Vol.2. – Boca Raton: CRC Press, 1982. – P. 3 – 15.

7. *Evans H.F., McNamara D.G., Braasch H. et al.* // EPPO Bull. – 1996. – **26**. – P. 199.
8. *Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А.* Начала органической химия. – М.: Химия, 1974.
9. *Kirk R.E., Othmer D.F.* Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 22, 3rd Ed. – New York: John Wiley & Sons, 1983.
10. *Breitmaier E.* Terpenes: Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones. – Weinheim: Willey-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
11. *Pajares J.A., Alvarez G., Ibeas F. et al.* // J. Chem. Ecol. – 2010. – **36**, N 6. – P. 570.
12. *Birgersson G., Schlyter F., Löfqvist J. et al.* // J. Chem. Ecol. – 1984. – **10**. – P. 1029.
13. *Pettersson E., Boland W.* // Chemoecology. – 2003. – **13**. – P. 27.
14. *Fan J., Kang L., Sun J.* // ENVIRON ENTOMOL. – 2007. – **36**. – P. 58.
15. *Allison J.D., Borden J.H., McIntosh R.L. et al.* // J. Chem. Ecol. – 2001. – **27**. – P. 633.
16. *Nabil N.* State of the Art on the Monitoring of the Pine Wood Nematode—PWN (*Bursaphelenchus xylophilus*) and its Insect Vector (*Monochamus galloprovincialis*) in Europe. Institut Européen de la forêt cultivée EFIATLANTIC, 2009.
17. *Ibeas F., Diez J.J., Pajares J.A.* // J. Insect Behav. – 2008. – **21**. – P. 101.
18. *Ibeas F., Gallego D., Diez J.J. et al.* // J. Appl. Entomol. – 2007. – **131**. – P. 13.
19. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. – 1988. – **37**. – P. 785.
20. *Becke D.* // Phys. Rev. A. – 1988. – **38**. – P. 3098.
21. *Miehlich B., Savin A., Stoll H. et al.* // Chem. Phys. Lett. – 1989. – **157**. – P. 200.
22. *Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C. et al.* // J. Chem. Phys. – 1997. – **106**. – P. 1063.
23. *Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C. et al.* // J. Chem. Phys. – 2005. – **123**. – P. 124107.
24. *Tirado-Rives J., Jorgensen W.L.* // J. Chem. Theory Comput. – 2008. – **4**, N 2. – P. 297.
25. *Gross E.K.U., Kohn W.* // Ad. Quantum Chem. – **1990**. – **21**. – P. 255.
26. *Casida M.E., Chong D.P.* Ed. In: Recent Advances in Density Functional Methods. – Singapore: World Scientific, 1995.
27. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A.* // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347 – 1363.