

УДК 595.78: 595.76: 591.551

СИСТЕМА ФЕРОМОННОЙ КОММУНИКАЦИИ У ЛЕСНЫХ НАСЕКОМЫХ: УСТОЙЧИВОСТЬ «ИНФОРМАЦИОННЫХ» МОЛЕКУЛ К ФАКТОРАМ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ

В. Г. Суховольский^{1,3}, Ф. Н. Томилин², П. В. Артюшенко², П. Е. Цикалова³

¹ Институт леса им. В. Н. Сукачева СО РАН
660036, Красноярск, Академгородок, 50/28

² Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН
660036, Красноярск, Академгородок, 50/38

³ Международный научный центр исследования экстремальных состояний организма при Президиуме Красноярского научного центра СО РАН
660036, Красноярск, Академгородок, 50

E-mail: soukhovolsky@yandex.ru, felixnt@gmail.com, art_polly@mail.ru, polichishko@gmail.com

Поступила в редакцию 11.12.2015 г.

Рассмотрены особенности влияния внешних экологических факторов (таких, например, как электромагнитное излучение в определенных спектральных диапазонах) на молекулы специфических химических соединений – феромонов, являющихся носителями информации у лесных насекомых в процессе поиска особей противоположного пола для последующего спаривания. Устойчивость молекул феромонов лесных насекомых к внешним воздействиям рассматривалась для трех видов из отряда Lepidoptera: сибирского шелкопряда *Dendrolimus superans sibiricus* Tschetv., соснового шелкопряда *Dendrolimus pini* L., непарного шелкопряда *Lymantria dispar* L. и для трех видов насекомых из отряда Coleoptera – кородея-типографа *Ips typographus* L., черного пихтового усача *Monochamus urussovi* Fisch. и черного соснового усача *Monochamus galloprovincialis* Oliv. Свойства молекул феромонов оценивали расчетным путем с использованием квантово-химического метода ВЗЛР, применимого для анализа свойств небольших молекул феромонов. Проведенные расчеты показали, что молекулы феромонов насекомых способны поглощать свет в ультрафиолетовом диапазоне и переходить в возбужденное состояние. Получены значения дипольных моментов, длины волн поглощения, атомные и электронные характеристики молекул феромонов в основном и возбужденном состояниях. Расчеты показали, что для реакции феромонов с кислородом воздуха энергетический барьер несколько выше, чем для их реакций с водяными парами. В наибольшей степени реакция с молекулами воды вероятна для таких молекул феромонов, чей дипольный момент сопоставим с дипольным моментом воды. Показано, что квантово-химические характеристики молекул феромонов можно связать с особенностями поведения насекомых.

Ключевые слова: насекомые, поведение, феромоны, молекулы, устойчивость, квантово-химический анализ.

DOI: 10.15372/SJFS20160307

ВВЕДЕНИЕ

С точки зрения теории информации система феромонной коммуникации у лесных насекомых состоит из особи-источника, генерирующей специфические химические соединения – феромоны, канала (воздушной среды), по которому передается информация, и особи-приемника. В процессе поиска особи-источника особь-приемник регистрирует молекулу феромона своими

сенсорами и летит против направления ветра в пределах так называемой феромонной струи (Cardé, Willis, 2008). Блок-схема системы феромонной коммуникации у чешуекрылых насекомых приведена на рис. 1.

Надежность системы феромонной коммуникации зависит от мощности и длительности сигнала, генерируемого источником, от уровня затухания сигнала, передаваемого по каналу, величины шума в канале и, наконец, от чув-

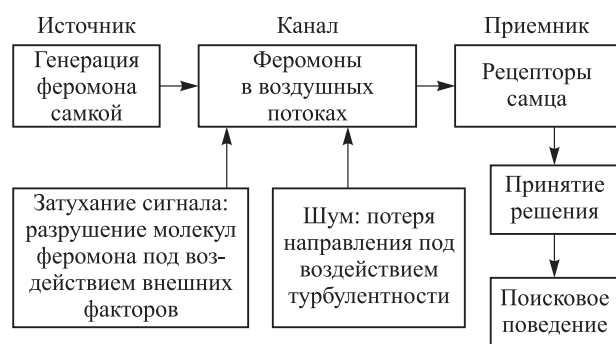


Рис. 1. Блок-схема системы феромонной коммуникации у чешуекрылых насекомых.

ствительности приемника информационных сигналов. Все эти характеристики системы феромонной коммуникации во многом определяются свойствами носителей информации – молекул феромонов и характером взаимодействия этих молекул с факторами внешней среды. В частности, мощность и продолжительность генерации сигнала особью-источником во многом зависят от летучести молекул феромона. Затухание феромонного сигнала может быть связано с инактивацией молекул феромона вследствие воздействия различных внешних факторов (света, химических веществ, встречающихся в воздухе, температуры воздуха и т. п.), а также со способностью этих молекул адсорбироваться на пылевых частицах в воздухе и на поверхности растений. При довольно длительном времени жизни информационной молекулы и перемещении ее в турбулентных воздушных потоках эта молекула может неоднократно менять направление своего перемещения вместе с изменением направления движения воздушных масс. В этой ситуации сам по себе факт рецепции такой молекулы особью-приемником может дать лишь информацию о существовании источника воспринимаемых «приемником» молекул, информация же о местонахождении источника теряется при потере первоначального направления распространения такой молекулы. Тогда восприятие таких молекул особью-приемником следует рассматривать как появление шума в информационном канале.

Однако нельзя говорить о том, что для эффективной передачи сигнала необходимы предельно устойчивые к внешним воздействиям молекулы феромона. Конечно, если информационные молекулы не будут адсорбироваться, разлагаться или вступать в химические реакции в процессе своего перемещения в воздухе, то уровень ослабления сигнала будет малым. Но, с другой стороны, если молекулы феромонов, «потерявшие» информацию о направлении к источнику

и случайно перемещающиеся в турбулентных воздушных потоках, устойчивы к внешним воздействиям и будут существовать продолжительное время, тогда рецепция таких молекул будет вести к увеличению шума и уменьшению отношения «сигнал/шум».

Таким образом, внешние воздействия на информационные молекулы могут как препятствовать, так и содействовать эффективной работе системы феромонной коммуникации, и для оценки эффективности системы феромонной коммуникации необходимо оценить устойчивость молекул феромонов к внешним факторам.

В данной работе рассмотрены особенности влияния внешних экологических факторов (таких, например, как электромагнитное излучение в определенных спектральных диапазонах) на молекулы специфических химических соединений – феромонов, являющихся носителями информации у лесных насекомых в процессе поиска особей противоположного пола для последующего спаривания. Виды насекомых, у которых носителем информации являются молекулы одного химического вещества, встречаются редко. У большинства видов насекомых феромон включает несколько (от 2 до 8) компонентов, причем для активизации феромонного поиска необходима генерация «источником» и восприятие «приемником» всех этих компонентов (Суховольский и др., 2014; Renou, 2014). Это означает, что для оценки влияния внешней среды на систему феромонной коммуникации следует учитывать свойства молекул всех компонентов феромона.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Устойчивость молекул феромонов лесных насекомых к внешним воздействиям рассматривалась для трех видов из отряда Lepidoptera: сибирского шелкопряда *Dendrolimus superans sibiricus* Tschetv., соснового шелкопряда *Dendrolimus pini* L., непарного шелкопряда *Lymantria dispar* L. и для трех видов насекомых из отряда Coleoptera – короеда-типографа *Ips typographus* L., черного пихтового усача *Monochamus urussovi* Fisch. и черного соснового усача *Monochamus galloprovincialis* Oliv.

Феромон сибирского шелкопряда включает в себя следующие компоненты: (Z)-5-Dodecenal, (E)-6-Dodecenal, (E)-7-Dodecenal, (Z)-5-Dodecen-1-ol, (E)-6-Dodecen-1-ol и (E)-7-Dodecen-1-ol, (Z, E)-5,7-Dodecadienal, (Z,E)-5,7-Dodecadien-1-ol (Плетнев и др., 2000; Klun et al., 2000;

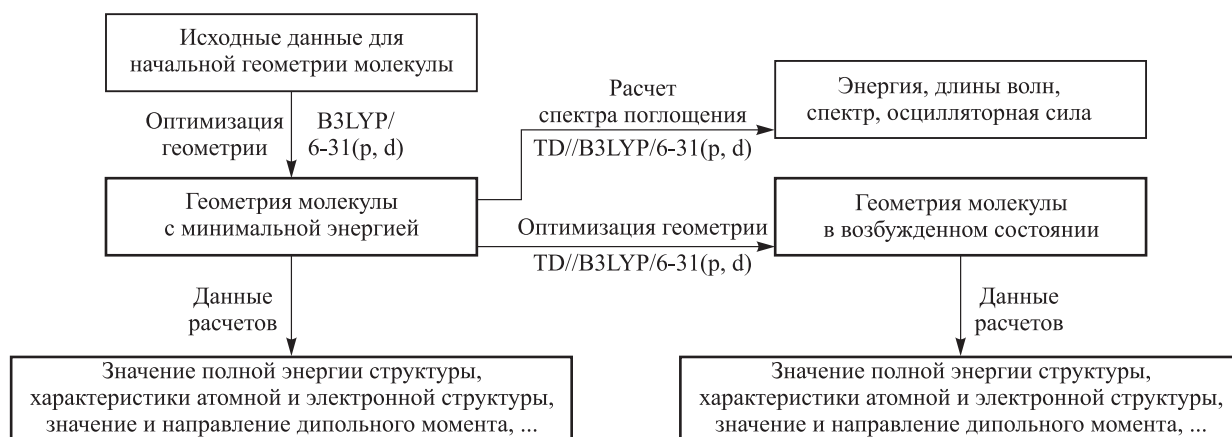


Рис. 2. Блок-схема алгоритма квантово-химического анализа.

Khrimian et al., 2002). Феромон соснового шелкопряда включает в себя общие молекулы с сибирским шелкопрядом (*Z, E*)-5,7-Dodecadienal, (*Z, E*)-5,7-Dodecadien-1-ol и дополнительно (*Z*)-5-Dodecenyl acetate и (*E*)-7-Dodecenilacetat (Priesner et al., 1984; Kovalev et al., 1993). Феромон непарного шелкопряда – диспарлюр – состоит из одного компонента – (7*R, 8S*)-*цис*-7, 8-эпокси-2-метилоктадекана, представляющего собой эпокись – простой эфир, содержащий трехчленные кольца (Bierl et al., 1970; Грандберг, 2001).

У рассмотренных видов насекомых-ксилофагов большая часть молекул феромонов относится к терпенам и их производным (Несмеянов, Несмеянов, 1974; Kirk, Othmer, 1983; Breitmaier, 2006). В состав феромонов кородея-типографа и черного соснового усача помимо изопренов входят непредельные спирты. Привлекающим сигналом для жуков кородея-типографа является смесь 2-метил-3-бутен-2-ола и *цис*-вербенола. Выделяя этот феромон, мужские особи привлекают как женских особей для спаривания, так и мужских для совместной атаки на дерево. Компоненты привлекающей феромонной смеси для черного пихтового усача включают непредельные монотерпены: 1*S*- α -пинен, 1*R*- α -пинен, *S*-трикарен, *R*-лимонен, α -терпинолен (Allison et al., 2001; Fan et al., 2007). Для самок черного соснового усача наиболее привлекательна смесь, включающая альфа-пинен, этанол, ипсенол, ипсдиенол и 2-метил-3-бутен-2-ол (Birgersson et al., 1984; Allison et al., 2001; Pettersson, Boland, 2003; Fan et al., 2007; Ibeas et al., 2007, 2008; Nabil, 2009; Pajares et al., 2010).

Экспериментальное изучение воздействия факторов внешней среды на молекулы феромонов – весьма трудная техническая задача, по-

этому свойства молекул феромонов оценивали расчетным путем с использованием квантово-химического метода B3LYP в базисе 6-31(p, d) (Becke, 1988; Lee et al., 1988; Miehlich et al., 1989; Curtiss et al., 1997, 2005; Tirado-Rives, Jorgensen, 2008). Расчеты производили с помощью программы GAMESS (Schmidt et al., 1993). Блок-схема процедуры расчетов приведена на рис. 2.

В результате расчетов для каждой изученной молекулы феромона получено значение дипольного момента D , длины волны λ , соответствующей максимуму поглощения, энергии E_{\max} , соответствующей максимуму поглощения, $O. S.$ – осцилляторной силы (табл. 1 и 2).

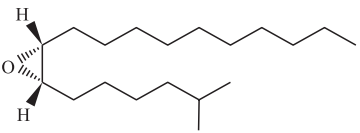
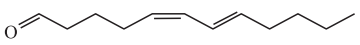
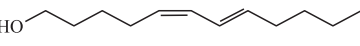
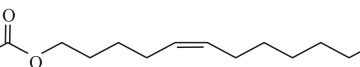
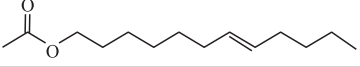
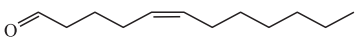
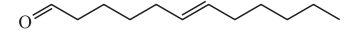

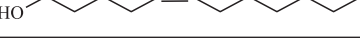
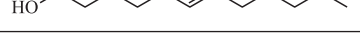

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные расчеты показывают, что молекулы феромонов чешуекрылых способны поглощать свет в ультрафиолетовом диапазоне и переходить в возбужденное состояние. Характеристики длин волн, на которых возможно поглощение молекулами феромонов чешуекрылых квантов УФ-излучения, приведены на рис. 3, из которого видно, что для феромона непарного шелкопряда длина волны, на которой возможно поглощение УФ-излучения, наименьшая (менее 150 нм).

Известно, что дальнейшее УФ-излучение (менее 200 нм) поглощается озоном, кислородом и другими компонентами атмосферы и интенсивность УФ-излучения в этом диапазоне вблизи поверхности земли низка (Хромов, Петросянц, 2001). Поэтому можно полагать, что вероятность возбуждения молекул феромонов непарного шелкопряда тоже низка.

У всех конформеров феромона сибирского шелкопряда длина волны, на которой возмож-

Таблица 1. Рассчитанные характеристики некоторых конформеров (К) молекул феромонов для трех видов из отряда Lepidoptera: непарного, соснового и сибирского шелкопрядов

Феромон	Конформер	Д	λ , нм	E_{\max} , эВ	О. С.
Непарный шелкопряд					
7R,8S-cis-7,8-эпоxy-2-metiloktadecan 	K1	1.8	164	7.52	0.21
	K2	2.0	149	8.31	0.23
	K3	1.7	166	7.45	0.24
Сосновый шелкопряд					
(Z,E)-5,7-Dodecadienal * 	K1	2.3	259	4.77	0.92
	K2	2.7	262	4.71	0.94
	K3	2.5	261	4.74	0.95
(Z,E)-5,7-Dodecadien-1-ol * 	K1	1.5	262	4.71	0.91
	K2	1.6	262	4.73	0.90
	K3	1.5	263	4.70	0.90
(Z)-5-Dodecenylacetate 	K1	2.0	217	5.69	0.57
	K2	1.8	219	5.76	0.46
	K3	2.0	218	5.78	0.51
(E)-7-Dodecenilacetat 	K1	1.9	217	5.75	0.54
	K2	1.8	215	5.66	0.54
	K3	1.8	214	5.66	0.58
Сибирский шелкопряд					
(Z)-5-Dodecenal 	K1	2.5	222	5.57	0.49
	K2	2.6	217	5.70	0.41
	K3	2.6	217	5.71	0.56
(E)-6-Dodecenal 	K1	2.7	216	5.74	0.57
	K2	2.5	221	5.60	0.52
	K3	2.6	217	5.69	0.55
(E)-7-Dodecenal 	K1	2.6	216	5.73	0.57
	K2	2.5	218	5.68	0.50
	K3	2.5	220	5.63	0.51
(Z)-5-Dodecen-1-ol 	K1	1.2	216	5.71	0.52
	K2	1.4	215	5.76	0.50
	K3	1.5	215	5.76	0.53
(E)-6-Dodecen-1-ol 	K1	1.4	215	5.75	0.56
	K2	1.4	220	5.62	0.49
	K3	1.4	217	5.71	0.53
(E)-7-Dodecen-1-ol 	K1	1.4	215	5.75	0.56
	K2	1.7	220	5.62	0.49
	K3	1.7	220	5.62	0.51

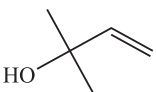
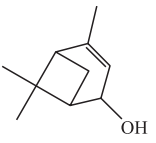
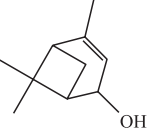
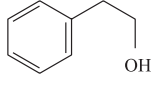
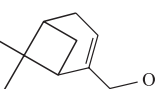
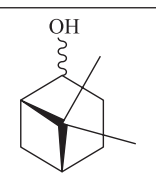
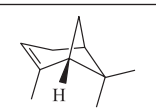
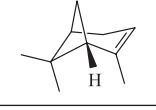
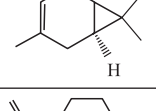
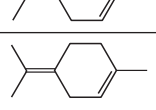
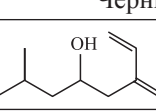
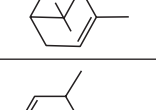
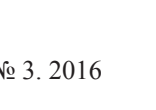

Примечание. * – общие молекулы феромонов для сибирского и соснового шелкопрядов. Геометрия молекул рассчитана с помощью метода B3LYP/6-31(p,d). Спектральные данные получены с помощью TD/B3LYP/6-31(p,d).

но поглощение УФ-излучения, близка к 170 нм. Молекулы феромона соснового шелкопряда способны поглощать УФ-излучение в двух диапазонах длин волн: от 170 до 175 нм и от 220 до 225 нм.

Интенсивность поглощения на соответствующих длинах волн характеризуется осцилля-

торной силой (О. С.) – средним числом электронов, приходящихся на атом, которые могут быть возбуждены излучением. Как видно из рис. 3, наименьшее значение О. С. характерно для молекулы диспарлюра – феромона непарного шелкопряда. У молекулы диспарлюра длина волн, на которых возможно поглощение УФ-излучения,

Таблица 2. Рассчитанные характеристики молекул феромонов для трех видов насекомых из отряда Coleoptera – короеда-типографа, черного пихтового усача и черного соснового усача

Феромон	Структура	Д	λ , нм	E_{\max} , эВ	О. С.
Короед-типограф					
2methyl3buten-2ol		1.7	157	7.9	0.41
cis-verbenol		1.5	204	6.0	0.1
trans-verbenol		1.5	189	6.6	0.1
2-phenylethanol		1.7	174	7.1	0.6
myrtenol		1.7	198	6.2	0.1
trans-myrtenol		1.4	144	8.6	0.02
Черный пихтовый усач					
1S-alpha-pinene		0.15	190	6.5	0.2
1R-alpha-pinene		0.15	190	6.5	0.2
S-3carene		0.18	174	7.1	0.2
R-limonene		0.65	166	7.4	0.4
alpha-terpinolene		0.19	181	6.8	0.6
Черный сосновый усач					
ipsenol		1.2	219	5.7	0.2
alpha-pinene		0.15	190	6.5	0.2
2methyl-3buten-1ol		1.6	160	7.7	0.25

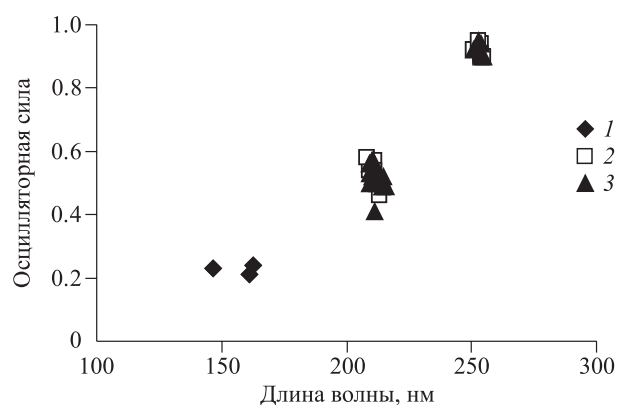


Рис. 3. Длина волны и осцилляторная сила поглощения УФ-излучения молекулами феромонов чешуекрылых: 1 – непарный шелкопряд; 2 – сосновый шелкопряд; 3 – сибирский шелкопряд.

составляет от 136 до 144 нм. Однако интенсивность УФ-излучения в этом диапазоне очень низка, что снижает до минимума возможность возбуждения молекулы диспарлора. И напротив, молекулы феромона соснового шелкопряда, способные поглощать УФ-излучение с длиной волны свыше 220 нм и имеющие достаточно большие значения $O. C.$, могут легко переходить в возбужденное состояние, так как интенсивность солнечного излучения в диапазоне выше 220 нм весьма велика.

Молекулы феромонов видов из отряда жесткокрылых, как и молекулы феромонов чешуекрылых, при поглощении квантов в УФ-диапазоне могут переходить из основного состояния в возбужденное.

Как видно из рис. 4, молекулы феромона короеда-типографа способны поглощать кванты УФ-излучения с длинами волн от 140 до 220 нм. У черного пихтового усача диапазон длин волн, в котором молекулы феромона поглощают УФ-излучение, очень узкий – от ~ 170 до ~190 нм. При этом $O. C.$ у молекул феромонов ксилофагов ниже $O. C.$ молекул чешуекрылых насекомых. Что происходит при поглощении молекулами феромонов квантов УФ-излучения? Квантово-химический анализ показал, что у молекул феромонов чешуекрылых насекомых под воздействием электромагнитного излучения возможно перераспределение электронной плотности, приводящее к изменению значений длин связи и межатомных углов. При этом молекула переходит в возбужденное состояние, длина связи С-С в эпоксидном кольце увеличивается, что в дальнейшем может привести к ее разрыву и раскрытию цикла. После таких структурных изменений молекула уже не будет феромоном.

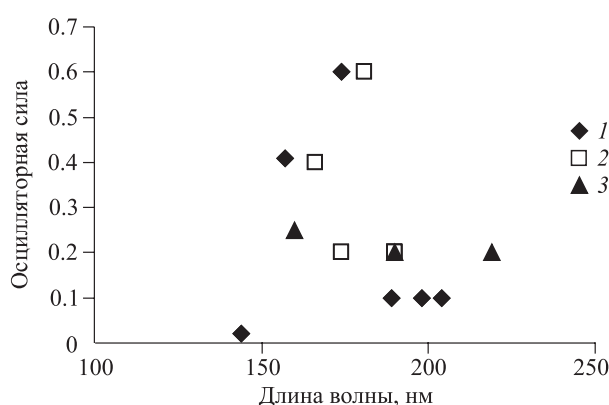


Рис. 4. Осцилляторная сила поглощения УФ-излучения на различных длинах волн для молекул феромонов ксилофагов: 1 – короед-типограф; 2 – черный пихтовый усач; 3 – черный сосновый усач.

Так, для молекул (Z,E)-5, 7-додекадиеналя и (Z,E)-5, 7-додекадиен-1-ола, являющихся феромонами как сибирского, так и соснового шелкопряда, длины волн поглощения составляют для конформера К1 259 и 262 нм соответственно (см. табл. 1), и в возбужденном состоянии наибольшие изменения в атомной и электронной структуре происходят в области двойных связей.

У большинства феромонов насекомых-ксилофагов, содержащих напряженные циклы в структуре, при возбуждении молекул происходит сильное увеличение длин связей, входящих в циклы, что может привести к их разрыву и раскрытию циклов. В качестве примера на рис. 5 представлены структуры молекулы транс-вербенола в основном и возбужденном состояниях.

В данном случае можно говорить о разрыве связей и изменении конформации молекулы. Поскольку эффективность восприятия молекулы феромона рецептором насекомых зависит от ее геометрической формы, возможно, что молекула феромона в возбужденном состоянии не воспринимается сенсорами насекомых (Wadhams et al., 1982; Dickens, Mori, 1989; Larsson et al., 1999).

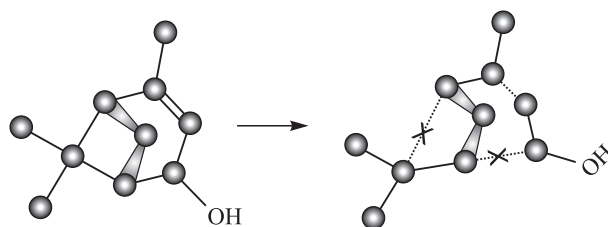


Рис. 5. Геометрия молекулы транс-вербенола в основном и возбужденном состояниях (пунктиром показаны разорванные связи в молекуле).

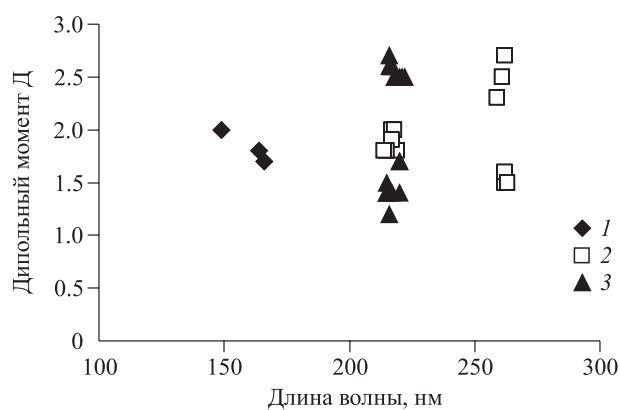


Рис. 6. Длины волн поглощения и дипольные моменты молекул феромонов чешуекрылых: 1 – конформеры (7R, 8S)-*цис*-7, 8-эпокси-2-метилоктадекана (диспарлюра) – феромона непарного шелкопряда; 2 – конформеры молекул феромона соснового шелкопряда; 3 – конформеры молекул феромона сибирского шелкопряда.

При возбуждении молекулы феромона может быть сильно ускорена ее реакция с водой. Для реакции феромонов с кислородом энергетический барьер несколько выше, чем для реакции с водой, так как для начала реакции феромона с молекулой кислорода требуется, чтобы на первой стадии образовался радикал кислорода. Чем больше дипольный момент молекул, тем выше вероятность их взаимодействия с молекулами воды, имеющей дипольный момент $D = 1.85$. В наибольшей степени реакция с молекулами воды вероятна для таких молекул феромонов, чей дипольный момент сопоставим с дипольным моментом воды. К молекулам такого типа можно отнести молекулы феромонов чешуекрылых и короеда-типографа, имеющих дипольный момент D от ~ 1.4 до 1.7 (рис. 6 и 7).

Молекулы феромонов с низким дипольным моментом, например терпены и их производные, не будут взаимодействовать с содержащимися в воздухе молекулами воды.

Как выясняется, возможна ситуация, когда лишь часть компонентов феромонов устойчива к УФ-излучению и слабо взаимодействует с молекулами воды. Так, у молекул феромонов черного соснового усача при довольно широком диапазоне, в котором происходит поглощение УФ-излучения, молекула одного из компонентов характеризуется малым дипольным моментом, у молекул трех других компонентов дипольный момент близок к дипольному моменту молекул воды.

Квантово-химические характеристики молекул феромонов можно связать с особенностями

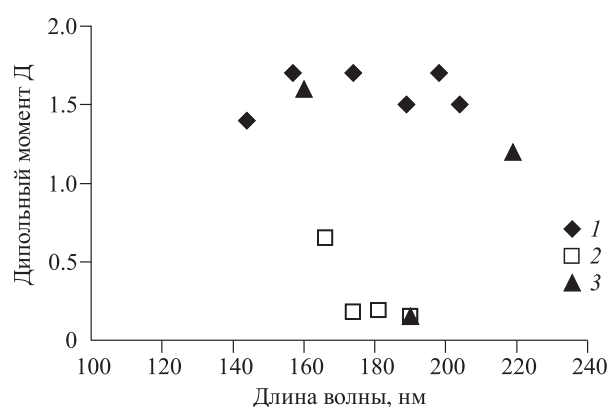


Рис. 7. Длины волн поглощения УФ-излучения и дипольные моменты молекул феромонов ксилофагов: 1 – короед-типограф; 2 – черный пихтовый усач; 3 – черный сосновый усач.

поведения насекомых. Так, у сибирского шелкопряда интенсивный лет насекомых происходит в вечернее и ночное время (Петько и др., 2001; Баранчиков и др., 2002), т. е. именно тогда, когда дезактивация молекул будет минимальной в связи с отсутствием интенсивного УФ-излучения и малой влажностью воздуха. С другой стороны, молекулы феромона, выделенные самками в течение предыдущего вечера и ночи, могут в течение следующего светового дня дезактивироваться под воздействием УФ-излучения и взаимодействия с молекулами воды, что уменьшит уровень шума в феромонном канале к следующему вечеру.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что существующие методы квантово-химических расчетов применимы для анализа свойств небольших и не очень сложно устроенных молекул феромонов лесных насекомых. В ходе дальнейших исследований было бы интересно выявить различия свойств молекул феромонов у насекомых в пределах одного рода или семейства. По всей видимости, на основе анализа свойств молекул феромонов насекомых можно поставить вопрос о сопряженности квантово-химических свойств этих молекул и особенностей поведения лесных насекомых в процессе поиска половых партнеров. Возможно, что эти связи сформировались эволюционно в процессе отбора видов на эффективность системы поиска при размножении. Однако остается не ясным, шла ли эволюция по пути отбора видов с наиболее эффективной системой феромонной коммуникации, когда вероятность для отдельной особи в популяции

найти себе полового партнера близка к единице, или же эффективность поиска полового партнера у лесных насекомых невелика и система феромонной коммуникации служит инструментом для элиминации из популяции части самцов, не способных найти самку, и самок с низкой интенсивностью генерации феромонного сигнала.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 13-04-00375 и 16-04-00132).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Баранчиков Ю. Н., Петько В. М., Суховольский В. Г., Клун Д. А., Мastro В. К., Радженович А. А. Динамика половой привлекательности разновозрастных самок сибирского шелкопряда // Энтомологические исследования в Сибири. Красноярск. 2002. Вып. 2. С. 99–111.
- Грандберг И. И. Органическая химия. М.: Дрофа, 2001. 672 с.
- Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии. М.: Химия, 1974. 624 с.
- Петько В. М., Баранчиков Ю. Н., Клун Д. А., Радженович А. А., Мastro В. Исследование механизмов половой коммуникации имаго сибирского шелкопряда // Классификация и динамика лесов Дальнего Востока: мат-лы Междунар. конф. Владивосток: Дальнаука, 2001. С. 269–271.
- Плетнев В. А., Пономарев В. Л., Вендило Н. В., Курбатов С. А., Лебедева К. В. Поиск феромона сибирского шелкопряда *Dendrolimus superans sibiricus* (Lepidoptera: Lasiocampidae) // Агрoхимия. 2000. № 6. С. 67–72.
- Суховольский В. Г., Волкова П. Е., Тарасова О. В. Моделирование системы феромонной коммуникации у лесных чешуекрылых. Самка как источник информации // Сиб. лесн. журн. 2014. № 6. С. 69–79.
- Хромов С. П., Петросянц М. А. Метеорология и климатология. М.: Изд-во МГУ, 2001. 528 с.
- Allison J. D., Borden J. H., McIntosh R. L. Kairomonal response by four *Monochamus* species (Coleoptera: Cerambycidae) to bark beetle pheromones // J. Chem. Ecol. 2001. V. 27. P. 633–646.
- Becke D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098.
- Birgersson G., Schlyter F., Löfqvist J., Bergström G. Quantitative variation of pheromone components in the spruce bark beetle *Ips typographus* from different attack phases // J. Chem. Ecol. 1984. V. 10. N. 7. P. 1029–1055.
- Bierl B. A., Beroza M., Collier C. W. Potent sex attractant of the gypsy moth: its isolation, identification, and synthesis // Science. 1970. N. 170. P. 87–89.
- Breitmaier E. Terpenes: flavors, fragrances, pheromones, pheromones. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. 214 p.
- Cardé R. T., Willis M. A. Navigational strategies used by insects to find distant, wind-borne sources of odor // J. Chem. Ecol. 2008. V. 34. P. 854–866.
- Curtiss L. A., Raghavachari K., Redfern P. C., Pople J. A. Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. N. 3. P. 1063–1068.
- Curtiss L. A., Redfern P. C., Raghavachari K. Assessment of Gaussian-3 and test set of experimental energies // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 124.
- Dickens J. C., Mori K. Receptor chirality and behavioral specificity of the boll weevil, *Anthonomus grandis* Boh. (Coleoptera: Curculionidae), for its pheromone, (+)-grandisol // J. Chem. Ecol. 1989. N. 2. P. 517–528.
- Fan J., Kang L., Sun J. Role of host volatiles in mate location by the Japanese pine sawyer, *Monochamus alternatus* Hope. (Coleoptera: Cerambycidae) // Environ. Entomol. 2007. V. 36. P. 58–63.
- Ibeas F., Gallego D., Diez J. J. An operative kairomonal lure for managing pine sawyer beetle *Monochamus galloprovincialis* (Coleoptera: Cerambycidae) // J. Appl. Entomol. 2007. V. 131. P. 13.
- Ibeas F., Diez J. J., Pajares J. A. Olfactory sex attraction and mating behaviour in the pine sawyer *Monochamus galloprovincialis* (Coleoptera: Cerambycidae) // J. Insect. Behav. 2008. V. 21. P. 101.
- Kirk R. E., Othmer D. F. Encyclopedia of Chemical Technology. V. 22. 3rd Ed. New York: John Wiley & Sons, 1983. 709 p.
- Khrimian A., Klun J. A., Hijji Y., Baranchikov Y. N., Pet'ko V. M., Mastro C. V., Kramer H. M. Syntheses of (Z, E)-5, 7-Dodecadienol and (E, Z)-10, 12-Hexadecadienol, Lepidoptera pheromone components, via Zinc reduction of enyne precursors. Test of Pheromone Efficacy against the Siberian Moth // J. Agric. Food Chem. 2002. V. 50. P. 6366–6370.
- Klun J. A., Baranchikov Y. N., Mastro V. C., Hijji Y., Nicholson J. A sex attractant for the Siberian moth *Dendrolimus superans sibiricus* (Lepidoptera: Lasiocampidae) // J. Entomol. Sci. 2000. N. 35. P. 158–166.
- Kovalev B. G., Bolgar T. S., Zubov P. A., Zharkov D. G., Golosova M. A., Nesterov E. A., Tvaradze M. S. Identification of additional components of the sex pheromone of *Dendrolimus pini* // Chem. Nat. Comp. 1993. V. 29. P. 135–136.

- Larsson M. C., Leal W. S., Hansson B. S. Olfactory receptor neurons specific to chiral sex pheromone components in male and female *Anomala cuprea* beetles (Coleoptera: Scarabaeidae) // J. Comp. Physiol. 1999. V. 184. N. 4. P. 353–359.
- Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
- Miehlich B., Savin A., Stoll H., Preuss H. Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee-Yang and Parr // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 157. P. 200–206.
- 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 EFI ATLANTIC, 2009. 61 p.
- Pajares J. A., Alvarez G., Ibeas F. Identification and field activity of a male-produced aggregation pheromone in the pine sawyer beetle, *Monochamus galloprovincialis* // J. Chem. Ecol. 2010. V. 36. N. 6. P. 570.
- Pettersson E., Boland W. Potential parasitoid attractants, volatile composition throughout a bark beetle attack // Chemoecology. 2003. V. 13. P. 27–37.
- Priesner E., Bogenschütz H., Albert R., Reed D. W., Chisholm M. D. Identification and field evaluation of a sex pheromone of the European pine moth // Z. Naturforsch. 1984. V. 39. P. 1192–1195.
- Renou M. Pheromones and general odor perception in insects / Mucignat-Caretta C. (Ed.). Neurobiology of Chemical Communication. CRC Press. Taylor & Francis, 2014. P. 23–56.
- Schmidt M. W., Baldrige 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. General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347–1363.
- Tirado-Rives J., Jorgensen W. L. Performance of B3LYP density functional methods for a large set of organic molecules // J. Chem. Theor. Comput. 2008. V. 4. P. 297–306.
- Wadhams L. J., Angst M. E., Blight M. M. Responses of the olfactory receptors of *Scolytus scolytus* (F.) (Coleoptera: Scolytidae) to the stereoisomers of 4-methyl-3-heptanol // J. Chem. Ecol. 1982. V. 8. N. 2. P. 477–492.

SYSTEM OF FOREST INSECT PHEROMONE COMMUNICATION: STABILITY OF «INFORMATION» MOLECULES TO ENVIRONMENTAL FACTORS

V. G. Soukhovolsky^{1,3}, F. N. Tomilin², P. V. Artyushenko², P. E. Tsikalova³

¹ V. N. Sukachev Institute of Forest, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch
Akademgorodok, 50/28, Krasnoyarsk, 660036 Russian Federation

² L. V. Kirensky Institute of Physics, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch
Akademgorodok, 50/50, Krasnoyarsk, 660036 Russian Federation

³ International Scientific Center for Study of Extreme Men State, Krasnoyarsk Scientific Center,
Russian Academy of Sciences, Siberian Branch
Akademgorodok, 50, Krasnoyarsk, 660036 Russian Federation

E-mail: soukhovolsky@yandex.ru, felixnt@gmail.com, art_polly@mail.ru, polichishko@gmail.com

Features of external environmental factors (such as electromagnetic radiation in certain spectral bands) influencing pheromone molecules, which are carriers of information for forest insects in the search of the opposite sex, were examined. Stability of pheromone molecules for external influences has been studied for siberian moth *Dendrolimus superans sibiricus* Tschetv., pine moth *Dendrolimus pini* L., gypsy moth *Lymantria dispar* L., for xylophages *Ips typographus* L., *Monochamus urussovi* Fish. and *Monochamus galloprovincialis* Oliv. Properties of pheromone molecules were evaluated by calculations using quantum-chemical method B3LYP. Existing methods of quantum-chemical calculations are useful for analyzing the properties of quite small and uncomplicated molecules of forest insect pheromones. The calculations showed that the molecules of insect pheromones are able to absorb light in the ultraviolet range and move into an excited state. The values of dipole moments, the wavelengths of the absorption, atomic and molecular electronic properties of pheromones in the ground and excited states were calculated. The calculations showed that for the reaction of pheromones with oxygen an energy barrier is somewhat higher than for reactions of pheromones with water vapor. The worst reaction of pheromones with water molecules likely to pheromones such molecules whose dipole moment is comparable to the dipole moment of water. Quantum-chemical characteristics of the pheromone molecules can be linked to specific behavior of the insects.

Keywords: insects, behavior, pheromones, molecules, stability, quantum-chemical analysis.

How to cite: Soukhovolsky V. G., Tomilin F. N., Artyushenko P. V., Tsikalova P. E. System of forest insect pheromone communication: stability of «information» molecules to environmental factors // *Sibirskij Lesnoj Zurnal* (Siberian Journal of Forest Science). 2016. N. 3: 67–76 (in Russian with English abstract).