

УДК 595.78:591.551+577.19

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ ФЕРОМОНА СИБИРСКОГО ШЕЛКОПРЯДА МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

П. В. Артющенко^{1, 2, 3}, П. Е. Цикалова⁴, Ф. Н. Томилин^{3, 5}

¹ Красноярский государственный медицинский университет
им. профессора В. Ф. Войно-Ясенецкого
660022, Красноярск, Партизана Железняка, 1

² Лаборатория цифровых управляемых лекарств и тераностики ФИЦ КНЦ СО РАН
660036, Красноярск, Академгородок, 50

³ Сибирский федеральный университет
660041, Krasnoyarsk, Свободный, 79

⁴ Международный научный центр исследований экстремального состояния организма
ФИЦ КНЦ СО РАН
660036, Красноярск, Академгородок, 50

⁵ Институт физики им. Л. В. Киренского – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН
660036, Красноярск, Академгородок, 50/36

E-mail: art_polly@mail.ru, polichishko@gmail.com, tfn@gmail.com

Поступила в редакцию 17.04.2021 г.

Сибирский шелкопряд (*Dendrolimus sibiricus* Tschetv.) – один из наиболее опасных вредителей таёжных лесов. В связи с частыми масштабными вспышками популяции и расширением ареала обитания вредителя, исследованы компоненты полового феромона, с помощью которого особи сибирского шелкопряда привлекают партнёров для спаривания. Феромонная коммуникация – сложный многостадийный процесс, включающий синтез феромона, распространение пахучих веществ в окружающей среде, восприятие феромонного сигнала другими особями, поведенческую реакцию особей, принимающих сигнал. К факторам, обеспечивающим эффективную передачу феромонного сигнала, относятся возможность сохранения химического состава и конформации молекул при распространении в воздушной среде, а также их способность в определённое время разлагаться под действием внешних факторов. Устойчивость и реакционная способность молекул определялись их физико-химическими характеристиками. Структурные и спектральные свойства молекул, обеспечивающие устойчивость феромона сибирского шелкопряда к факторам внешней среды, исследованы с помощью методов компьютерного молекулярного моделирования. Квантово-химические расчёты выполнены с использованием метода функционала плотности B3LYP/DFT, широко применяемого для исследования небольших органических молекул. Проведен детальный анализ атомной и электронной структуры молекул в основном и возбуждённом состоянии, рассчитаны спектры поглощения молекул. Определены длины волн и интенсивность поглощения. На основе полученных данных сделан вывод об устойчивости компонентов феромона к воздействию солнечного света, проведена оценка возможности изменения химического состава и структуры молекул в результате поглощения ультрафиолетового излучения. Полученные рассчитанные данные сопоставлены с данными о суточных паттернах насекомых.

Ключевые слова: феромоны, химическая коммуникация, теория функционала плотности, атомная и электронная структуры, спектры поглощения.

DOI: 10.15372/SJFS20210507

ВВЕДЕНИЕ

Передача информации в животном мире осуществляется по разным каналам связи – зрительному, слуховому, обонятельному (Jackson, Morgan, 1993). У большинства насекомых язык запахов является основным способом передачи различных сигналов. По средствам химической коммуникации решаются вопросы питания, размножения, расселения. В качестве химического сигнала используются специально синтезируемые в организме пахучие вещества – феромоны, вызывающие специфическую ответную реакцию у особей одного биологического вида (Yew, Chung, 2015). Наибольший интерес в свете мониторинга и контроля численности популяций насекомых представляют половые феромоны, аттрактанты, с помощью которых особи привлекают партнёров для спаривания. Далее в тексте под «феромонами» будут пониматься именно половые феромоны насекомых. В редких случаях феромоны насекомых представлены одним веществом. Как правило они включают несколько компонентов: углеводороды и их кислородсодержащие производные, относящиеся к разным классам веществ (Schulz, 2004, 2005). Разные компоненты феромона могут выполнять различные функции при передаче сигнала: вызывать поисковое поведение и полётную реакцию у других особей, обеспечивать специфичность феромона, указывать географическое положение популяции (McElfresh, Millar, 2001).

На рис. 1 показана схема феромонной коммуникации большинства чешуекрылых (Lepidoptera): синтез и выделение феромона, распространение химического сигнала в окружающей среде, улавливание феромона обонятельными рецепторами насекомого, поведенческий отзыв (полёт) насекомого, принявшего сигнал. У сибирского шелкопряда (*Dendrolimus sibiricus* Tschetv.) феромон испускает самка. Самец, улав-

ливая сигнал, движется навстречу феромонному потоку (Fadamiro et al., 1998).

Восприятие химического сигнала происходит при попадании молекул на обонятельные сенсиллы усиков-антенн самцов (Vogt, Riddiford, 1981; Ljungberg et al., 1993; Fleischer, Krieger, 2018). Через поры в кутикуле сенсилл феромон проникает в лимфу, где образует комплекс со связывающим белком. В таком связанном состоянии он не подвергается действию разрушающих ферментов. В комплексе со связывающим белком молекулы достигают обонятельного рецептора, взаимодействие с которым вызывает в итоге формирование поведенческого отклика (Rützler, Zwiebel, 2005; Chang et al., 2015; Zhang et al., 2018).

Взаимодействие связывающего белка с феромоном – комплементарное, при этом функциональные группы субстрата взаимодействуют с соответствующими им группами фермента. Специфичность такого взаимодействия объясняют две гипотезы: так называемые «ключ-замок» и «рука-перчатка» (Koshland, 1995; Chang et al., 2015). Согласно первой теории, должно существовать строгое соответствие конформации субстрата и активного центра фермента. Вторая теория предполагает, что сайт связывания фермента достаточно гибкий, чтобы подстроиться под конфигурацию субстрата. Теория «ключ-замок» даёт объяснение специфичности белка к одному виду субстрата, в то время как теория «рука-перчатка» объясняет существование групповой специфичности. Взаимодействуя с обонятельными рецепторами особи, принимающей химический сигнал, феромоны дают сигнал к началу полёта, но не несут информации о его направлении и дальности источника. Двигаясь против ветра в струе феромона, насекомое периодически меняет направление влево и вправо от ветра, направляясь под углом к нему (рис. 1). Стратегии поиска могут различаться для разных

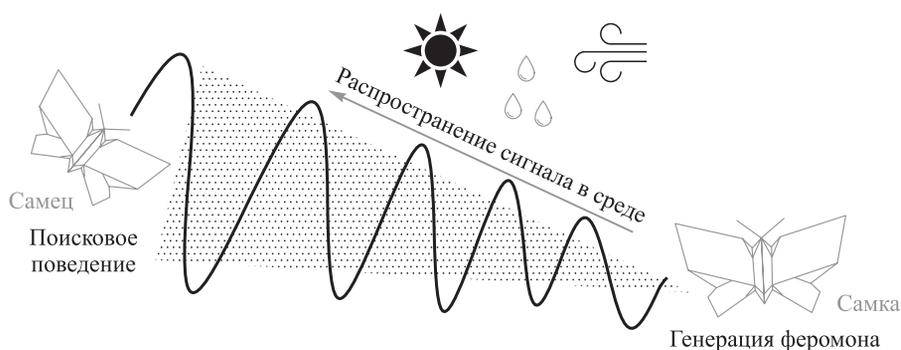


Рис. 1. Схема феромонной коммуникации большинства чешуекрылых.

насекомых и использовать не только обоняние, но и, например, зрение (Bell, 1990; Holdcraft et al., 2016; Chittka et al., 2019).

Несмотря на то что механизм феромонной коммуникации может по-разному реализовываться для разных насекомых, в общем он может быть рассмотрен с точки зрения теории информации, так как имеет свойства, характерные для коммуникационных каналов (Волкова и др., 2009; Svetlitsky, 2003; Jang, 2011). Надёжность информационного канала в случае феромонной коммуникации может быть определена как вероятность того, что самец, двигаясь в потоке феромонных молекул, найдёт источник сигнала – самку.

Феромон сибирского шелкопряда распространяется в воздушной среде, наполненной множеством других пахучих веществ, испускаемыми другими насекомыми, растениями, животными. В условиях реальной среды обитания насекомых неизбежно возникновение шума в химическом коммуникационном канале. Помимо сторонних веществ, на феромонный сигнал влияет турбулентность воздушного потока, всегда присутствующая в природной среде. Чем выше турбулентность, тем быстрее рассеивается феромонный сигнал, теряя информацию об источнике (Волкова и др., 2009).

Долгая жизнь феромонных молекул, обусловленная их химической инертностью, неизбежно приводила бы к накоплению пахучих веществ на территории, что, в свою очередь, повышало бы шум. Таким образом, эффективная химическая коммуникация возможна в том случае, когда феромоны обладают определённой устойчивостью к факторам среды, достаточной для распространения сигнала и препятствующей накоплению феромонов.

Многокомпонентные феромоны, как правило, содержат близкие по структуре и составу вещества, относящиеся к разным классам (Schulz, 2004, 2005). Разнообразие химического состава феромона, наряду с градиентом концентрации, может быть использовано при ориентировании насекомого в пространстве при поиске источника сигнала (Baker, 1989). По мере приближения к цели будет меняться состав феромонного сигнала, обогащаясь менее устойчивыми компонентами. Эффективность феромонной коммуникации, как можно заключить, должна во многом определяться устойчивостью химического сигнала к внешним факторам, что, в свою очередь, зависит от физико-химических характеристик молекул феромонов. Принимая во внимание условие

соответствия состава и структуры компонента феромона и связывающего белка, феромоны должны сохранять как химический состав, так и структуру молекул.

В настоящей работе физико-химические характеристики феромонных молекул сибирского шелкопряда исследованы с помощью методов квантовой химии. Основное внимание уделено воздействию света на феромонные молекулы. Так как поисковая активность шелкопряда приходится на вечерние и ночные часы, солнечный свет может действовать как фактор, способствующий разрушению феромонных молекул для «очистки» информационного канала.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Вспышки популяции одного из наиболее опасных вредителей хвойных лесов наблюдаются в Сибири (Лямцев, 2019), Якутии (Винокуров, Исаев, 2002), на Дальнем Востоке (Калита О. Н., Калита Г. А., 2018). За последние 100 лет вспышки, зафиксированные на территории Красноярского края, привели к гибели более чем 10 млн га леса (Суханов, 2019; Kovacs et al., 2005). Сибирский шелкопряд относится к семейству коконопрядов (Lasiocampidae), для представителей которого характерно использование многокомпонентных феромонов, состоящих из непредельных спиртов, альдегидов и формиатов нормального строения, содержащих функциональную группу в начальном положении (Schulz, 2004, 2005). Компоненты феромона содержат в углеродной цепи от 12 до 14 атомов. Структурные формулы компонентов феромона насекомого (Klun et al., 2000; Лебедева и др., 2000) приведены на рис. 2.

Компоненты феромона сибирского шелкопряда относятся к различным классам органических веществ, содержат изолированные и сопряженные кратные связи, альдегидную и спиртовую функциональные группы, поэтому воздействие солнечного излучения будет оказывать различное влияние на структуру и, следовательно, на устойчивость феромонных молекул.

Моделирование феромонных молекул и визуализация рассчитанных данных были выполнены с помощью молекулярного редактора Avogadro (Hanwell et al., 2012). Расчёт физических характеристик компонентов феромона проводился в рамках теории функционала плотности (DFT) с помощью B3LYP гибридного функционала (Lee et al., 1988; Curtiss et al., 2005;

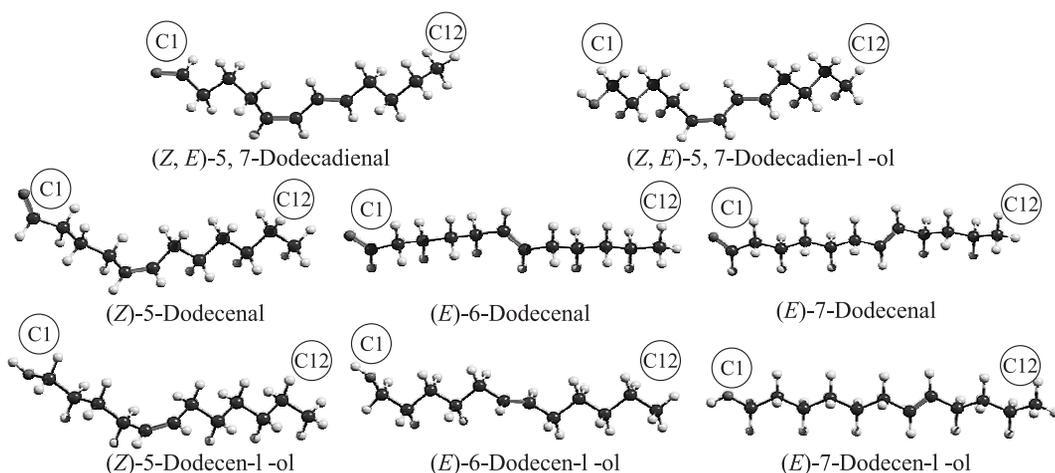


Рис. 2. Компоненты феромона сибирского шелкопряда. C1–C12 – порядковые номера атомов углерода.

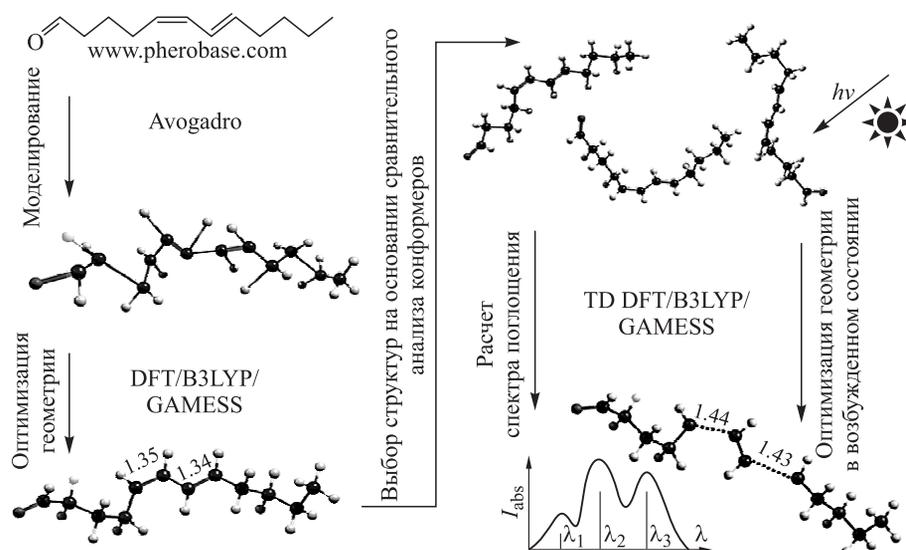


Рис. 3. Алгоритм расчета характеристик феромонных молекул сибирского шелкопряда в основном и возбужденном состоянии.

Tirado-Rives, Jorgensen, 2008), реализованных в программе GAMESS-US (Schmidt et al., 1993). Расчет спектров поглощения и оптимизация молекул в возбужденном состоянии проводилась методом Time Dependent DFT (Runge, Gross, 1984). Так как распространение феромона происходит в воздушной среде, расчеты выполнены с учетом условий газовой фазы.

Длина углеродной цепи во всех молекулах составляет 12 атомов. Такое строение феромонных молекул допускает вращение частей молекул относительно друг друга, что делает возможным нахождение молекул в воздушной среде в виде нелинейных конформеров. Сходство строения феромонных молекул позволяет применить один алгоритм к расчету их физических характеристик (рис. 3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наличие в средней части феромонных молекул плоского участка, образованного sp^2 -гибридизованными атомами углерода, затрудняет вращение частей молекулы относительно друг друга, однако длина углеродного скелета позволяет построить различные конформеры. Для каждого конформера была проведена процедура оптимизации геометрии, в результате получены внешний вид структур и такие энергетические характеристики, как полная энергия и дипольный момент. Сравнением полной энергии структур были отобраны конформеры с наименьшей энергией для дальнейших расчетов фотофизических процессов, для каждого компонента феромона – по три конформера (рис. 4).

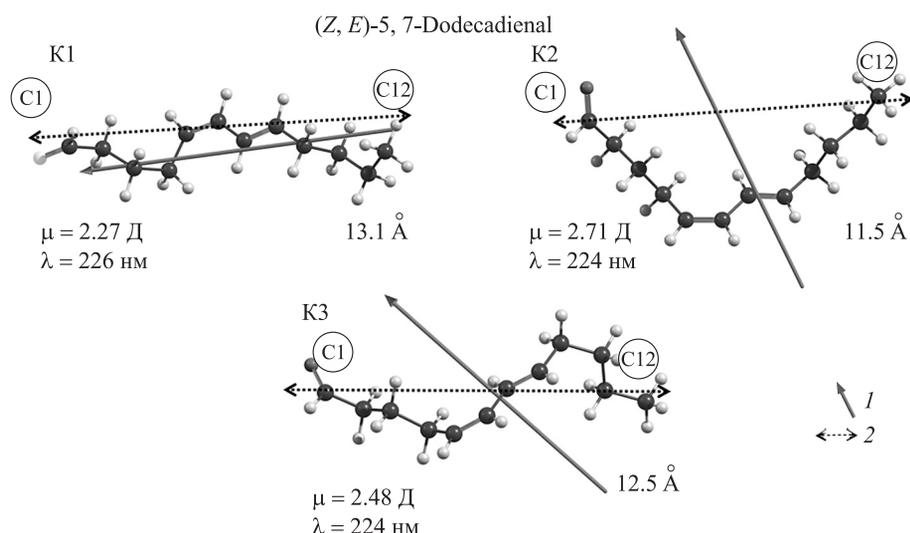


Рис. 4. Конформеры *(Z, E)*-5, 7-Dodecadienal (K1, K2, K3).

I – направление вектора дипольного момента, соответствующие значения дипольного момента (μ) указаны в Дебай, Д; 2 – расстояние между крайними точками структуры, соответствующие значения линейных размеров молекул приведены в ангстремах, Å; C1–C12 – порядковые номера атомов углерода; λ – длина волны поглощения, нм.

Для выбранных молекул рассчитаны спектры поглощения. Для оценки устойчивости и определения вероятных центров активации молекул в возбужденном состоянии получены и проанализированы электронные структуры возбуждённых молекул. Для анализа структурных изменений молекул при световом возбуждении рассчитаны процессы релаксации атомной структуры, получен соответствующий вид молекул и их энергетические характеристики. Полученные расчётные данные сопоставлены с особенностями поискового поведения насекомых для установления связи между физическими характеристиками феромонных молекул и поведением насекомых.

На начальном этапе исследования из ряда конформеров были отобраны по три структуры с меньшим значением полной энергии. Для определения наиболее устойчивой конформации проводилось сравнение фотофизических характеристик молекул, а также данных об электронной и атомной структуре молекул в основном и возбужденном состоянии. Рассчитанные характеристики молекул приведены в табл. 1.

Анализ данных показал, что для компонентов феромона сибирского шелкопряда энергетическая разность между конформерами не превышает $11 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и предпочтения к образованию определённого типа конформации не наблюдается.

Таблица 1. Характеристики молекул компонентов феромона сибирского шелкопряда, рассчитанные методом DFT/B3LYP/6-31G**

| Компонент феромона | μ , Д | ΔE , кДж моль ⁻¹ | λ_{max} , нм | <i>f</i> |
|------------------------------------|-----------|-------------------------------------|-----------------------------|-----------|
| <i>(Z, E)</i> -5, 7-Dodecadienal | 2.27–2.71 | 2 | 224–226 | 0.81–0.95 |
| <i>(Z, E)</i> -5,7-Dodecadien-1-ol | 1.50–1.53 | 6 | 226–227 | 0.98–1.00 |
| <i>(Z)</i> -5-Dodecenal | 2.50–2.60 | 4 | 168–172 | 0.32–0.55 |
| <i>(E)</i> -6-Dodecenal | 2.46–2.65 | 6 | 169–173 | 0.37–0.77 |
| <i>(E)</i> -7-Dodecenal | 2.52–2.62 | 11 | 169–173 | 0.30–0.78 |
| <i>(Z)</i> -5-Dodecen-1-ol | 1.23–1.54 | 4 | 171–177 | 0.53–0.74 |
| <i>(E)</i> -6-Dodecen-1-ol | 1.36–1.39 | 6 | 170–174 | 0.42–0.88 |
| <i>(E)</i> -7-Dodecen-1-ol | 1.41–1.72 | 10 | 170–173 | 0.35–0.89 |

Примечание. μ – электрический дипольный момент, Д; ΔE – разность между полной энергией конформеров, кДж моль⁻¹, рассчитанная относительно конформера с минимальным значением полной энергии; λ_{max} – длина волны, соответствующая максимуму поглощения, нм; *f* – сила осциллятора, отн. ед.

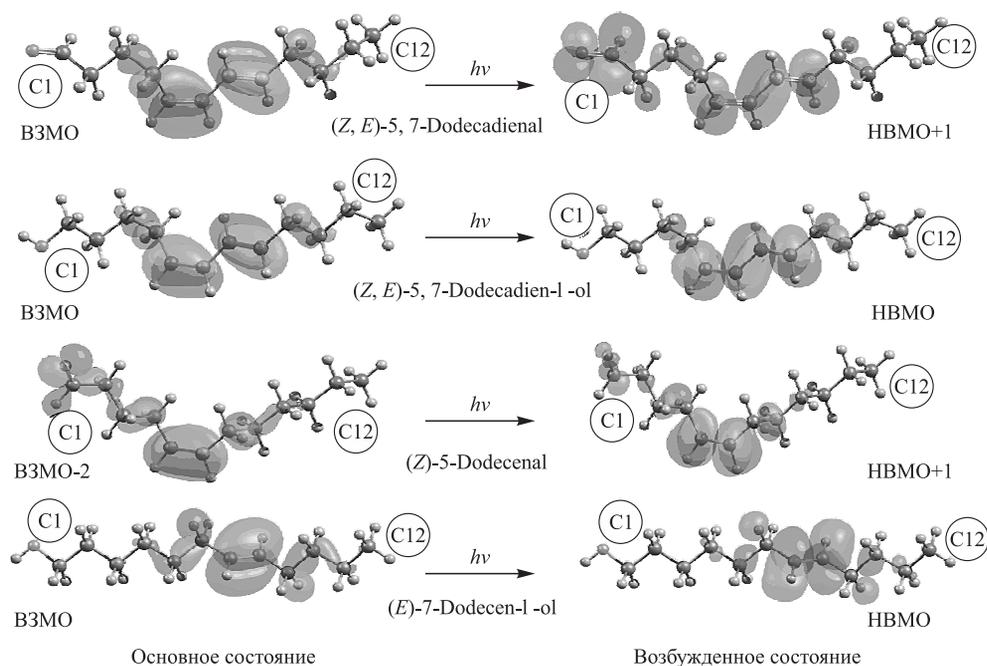


Рис. 5. Электронная структура компонентов феромона сибирского шелкопряда, в основном и возбужденном состоянии.

C1–C12 – порядковые номера атомов углерода.

Феромон сибирского шелкопряда представлен только кислородсодержащими веществами, дипольный момент которых лежит в диапазоне 1.23–2.71 Д. Изменение геометрии приводит к изменению дипольного момента молекул не более чем на 0.44 Д. Высокий дипольный момент компонентов феромона шелкопряда сопоставим с дипольным моментом воды 1.85 Д (Shostak et al., 1991), что позволяет рассматривать взаимодействие с полярными компонентами воздуха как один из способов деактивации информационных молекул.

Исследование спектров поглощения молекул показало, что значения длин волн, соответствующих максимуму поглощения, зависят в первую очередь от наличия и взаимного расположения двойных связей и практически не зависят от типа кислородсодержащей функциональной группы. Для компонентов феромона, содержащих сопряжённые двойные связи, длины волн, соответствующие максимуму поглощения, лежат в диапазоне 224–227 нм (табл. 1), для молекул с одной двойной связью – от 168 до 177 нм. Изменение геометрии молекул приводит к незначительному сдвигу максимума поглощения, не более чем на 6 нм. Большее влияние изменение геометрии оказывает на значения дипольного момента.

Для оценки влияния электромагнитного излучения на компоненты феромона электронная

и атомная структуры молекул после поглощения электромагнитного излучения сравнивались с соответствующими структурами основного состояния. Для компонентов феромона сибирского шелкопряда, имеющих двойные связи в различных положениях и содержащих карбонильную и гидроксильную функциональные группы, представлен вид электронных орбиталей, участвующих в процессе фотовозбуждения молекул (рис. 5).

Как показывают расчёты, изменение электронной плотности молекул происходит в области кратных связей независимо от вида функциональной группы. Поглощение электромагнитного излучения приводит к переходу электрона с верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) на нижнюю вакантную орбиталь (НВМО), что соответствует переходу электрона с π -связывающих на π^* -разрыхляющие орбитали (рис. 5).

Релаксация атомной структуры приводит к незначительным изменениям длин химических связей в молекулах. На рис. 6 показаны структурные изменения для сопряжённых диенов на примере (Z, E)-5, 7-Dodecadienal и для компонентов феромона с одной двойной связью на примере (E)-7-Dodecen-1-ol. Так как основные изменения происходят в области, где находятся кратные связи, на рисунке приведены значения длин связей для этой части молекул и для

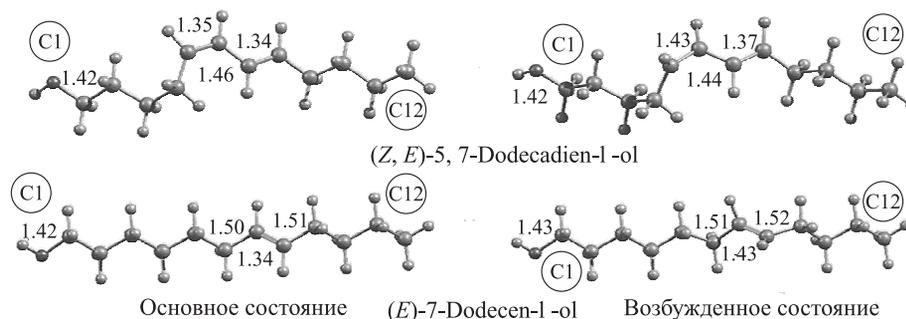


Рис. 6. Атомная структура феромонных молекул сибирского шелкопряда в основном и возбужденном состоянии.

Длина химических связей указана в ангстрем, Å; C1–C12 – порядковые номера атомов углерода.

функциональных групп. Поглощение электромагнитного излучения и последующая атомная релаксация приводят к увеличению длин двойных связей в среднем на 0.1 Å и не изменяет геометрию кислородсодержащих функциональных групп.

Так как изначально молекулы феромона не содержат напряжённых участков в атомной структуре, маловероятно, что такое изменение длин связи без воздействия дополнительных внешних факторов приведет к деактивации феромона вследствие образования структурных изомеров и потери первоначальной геометрии. Для того чтобы изучить как связаны физико-химические характеристики молекул компонентов феромона с механизмом феромонной коммуни-

кации, необходимо как детальное рассмотрение структурных и энергетических свойств самих молекул, так и выявление общих качеств и существенных различий между феромонами разных видов насекомых, сопоставление физических свойств молекул с данными о поведении исследуемых видов. На рис. 7 показаны спектры поглощения компонентов феромона сибирского шелкопряда в сравнении со спектром однокомпонентного феромона непарного шелкопряда (*Lymantria dispar* (Linnaeus)). Спектры поглощения здесь наглядно демонстрируют, что компоненты феромона сибирского шелкопряда можно условно разделить на две группы в зависимости от их отношения к поглощению электромагнитного излучения. В рамках этих групп

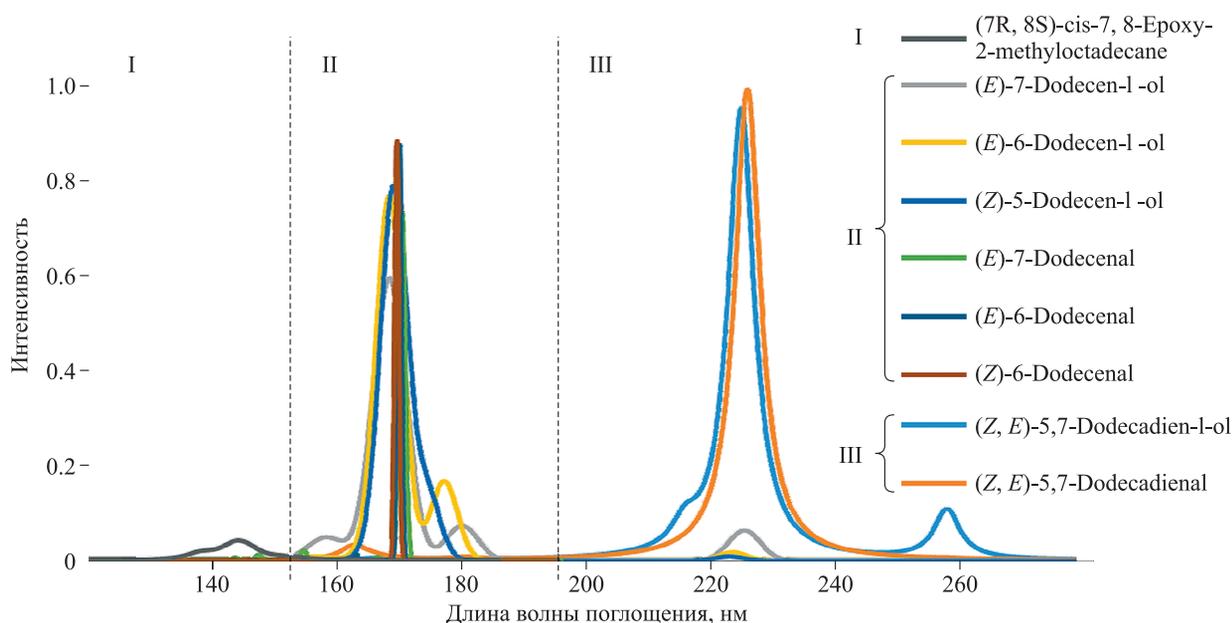


Рис. 7. Спектры поглощения феромонов.

I – феромон непарного шелкопряда; компоненты феромона сибирского шелкопряда, содержащие в структуре: II – одну двойную связь, III – две сопряженные двойные связи.

компоненты имеют очень близкие значения интенсивности и длины волны, соответствующие максимуму поглощения.

Различие в спектральных характеристиках компонентов феромона шелкопряда свидетельствует о неодинаковой устойчивости компонентов к солнечному излучению и, как следствие, к разной продолжительности жизни информационных молекул. Присутствие разных компонентов феромона по мере удаления от источника сигнала может служить одним из механизмов ориентирования в пространстве для особи, принимающей химический сигнал. На рис. 7 для сравнения представлен спектр поглощения феромона непарного шелкопряда, диспарлюра, (7R, 8S)-cis-7,8-Ероху-2-methyloctadecane. Можно видеть явные различия в интенсивности и длинах волн поглощения феромонов сибирского и непарного шелкопрядов. Различие есть и в суточных паттернах рассматриваемых видов. Для непарного шелкопряда, чей феромон поглощает в области 130 нм с очень низкой интенсивностью, характерно поисковое поведение в течение всего дня (Richerson, 1977; Solari et al., 2007), в то время как для сибирского шелкопряда – активность в вечерние и ночные часы, в отсутствие солнечной радиации. Хотя солнечное излучение с длиной волны менее 300 нм практически отсутствует у поверхности земли, поглощаясь веществами-компонентами воздуха (Twidell et al., 2015), между спектральными характеристиками молекул и данными о времени лета прослеживается взаимосвязь, которая позволяет предположить, что физические свойства феромонов в некоторой степени определяют время поисковой активности насекомых. Для насекомых, имеющих ночную активность, деактивация феромонов в течение последующего светового дня может служить механизмом «очистки» информационного канала от шума – феромонных молекул, накапливающихся на территории, но уже не несущих актуальной информации о положении особи – источника сигнала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами квантовой химии были исследованы структурные и энергетические свойства компонентов феромона сибирского шелкопряда. Имея достаточно длинный углеродный скелет, эти вещества не проявляют тенденции к образованию какого-либо определённого типа структурных конформеров. Все молекулы феромона поглощают в ультрафиолетовой части спектра.

На спектр поглощения молекул влияет число кратных связей и практически не влияет вид кислородсодержащей функциональной группы. Спектральные характеристики компонентов феромона неодинаковы: по близости спектров поглощения их можно условно разделить на две группы. Различие в физико-химических свойствах компонентов феромона может свидетельствовать об их разной устойчивости к воздействию электромагнитного излучения и, как следствие, о разной устойчивости во внешней среде.

При фотовозбуждении изменения электронной и атомной структур происходят в области расположения кратных связей и не затрагивают кислородсодержащие функциональные группы. Изменения атомной структуры компонентов феромона при возбуждении заключаются в увеличении длин кратных связей в среднем на 0.1 Å. Так как компоненты феромона изначально не содержат напряжённых участков в молекулах, маловероятно изменение структуры только за счёт поглощения света. В то же время увеличение длин связей может повышать реакционную способность молекул при взаимодействии с компонентами воздуха. Сравнение спектральных характеристики феромонов сибирского и непарного шелкопрядов позволяет проследить взаимосвязь между интенсивностью и длинами волн поглощения и суточными паттернами насекомых.

Работа выполнена при поддержке гранта Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности в рамках прохождения стажировки: «Методы компьютерного молекулярного моделирования для расчёта сложных молекулярных систем на примере ДНК-аптамеров» (№ 2021020107127).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ (REFERENCES)

- Винокуров Н. Н., Исаев А. П. Сибирский шелкопряд в Якутии // Наука и техника в Якутии. 2002. № 2 (3). С. 53–56 [Vinokurov N. N., Isaev A. P. Sibirskiy shelkopryad v Yakutii (Siberian silkworm in Yakutia) // Nauka i tekhnika v Yakutii. 2002. N. 2 (3). P. 53–56 (in Russian)].
- Волкова П. Е., Овчинникова Т. М., Суховольский В. Г. Системный анализ механизмов феромонного поиска у лесных чешуекрылых // Хвойные бореальной зоны. 2009. Т. 26. №. 2. С. 197–202 [Volkova P. E., Ovchinnikova T. M., Sukhovolskiy V. G. Sistemy analiz mekhanizmov feromonnogo poiska u lesnykh cheshuekrylykh (System analysis of pheromone search mechanisms in forest lepidoptera) // Khvoynye borealnoy

- zony (Coniferous of the Boreal Zone). 2009. V. 26. N. 2. P. 197–202 (in Russian with English abstract)].
- Калита О. Н., Калита Г. А. Сибирский шелкопряд в Хабаровском крае // Философия современного природопользования в бассейне реки Амур. Материалы VII междунар. науч.-практ. конф. Хабаровск: Тихоокеан. гос. ун-т, 2018. С. 78–80 [Kalita O. N., Kalita G. A. Sibirskiy shelkopryad v Khabarovskom krae (Siberian silkworm in Khabarovsk Krai) // *Filosofiya sovremennoogo prirodopolzovaniya v bassejne reki Amur. Materialy VII mezhdunar. nauch.-prakt. konf. (Phylosophy of contemporary nature use in the basin of Amur river. Proc. VII Int. sci.-pract. conf.)*. Khabarovsk: Tikhookean. gos. un-t (Pacific St. Univ.), 2018. P. 78–80 (in Russian with English abstract)].
- Лебедева К. В., Вендило Н. В., Плетнев В. А., Пономарев В. Л., Курбатов С. А. Половой аттрактант сибирского шелкопряда и способ привлечения и отлова самцов сибирского шелкопряда. Патент на изобретение РФ RU 2 188 546 C1. 2000.12.05. М.: Роспатент, 2000 [Lebedeva K. V., Vendilo N. V., Pletnev V. A., Ponomarev V. L., Kurbatov S. A. Polovoy attraktant sibirskogo shelkopryada i sposob privlecheniya i otlova samtsov sibirskogo shelkopryada (Sexual attractant of Siberian silkworm and method for attracting and catching male Siberian silkworm). Patent na izobretenie (Patent for an invention) RF RU 2 188 546 C1. 2000.12.05. Moscow: Rospatent, 2000 (in Russian with English abstract)].
- Лямцев Н. И. Оценка и прогноз угрозы массового размножения сибирского шелкопряда в лесах Красноярского края // Изв. СПб. лесотех. акад. 2019. № 228. С. 294–311 [Lyamcev N. I. Otsenka i prognoz ugrozy massovogo razmnozheniya sibirskogo shelkopryada v lesakh Krasnoyarskogo kraja (Assessment and forecast of Siberian moth propagation risks in the Krasnoyarsk Krai forests) // *Izv. SPb. lesotekh. akad. (Bull. St. Petersburg For. Engineer. Acad.)*. 2019. N. 228. P. 294–311 (in Russian with English abstract)].
- Суханов А. А. Оценка ущерба от сибирского шелкопряда в Красноярском крае // Национальные экономические системы в контексте формирования глобального экономического пространства. Сб. науч. тр. конф. в 2-х т., Симферополь, 05 апреля 2019. Симферополь: Ариал, 2019. С. 460–463 [Sukhanov A. A. Otsenka ushcherba ot sibirskogo shelkopryada v Krasnoyarskom krae (Assessment of damage from the Siberian silkworm in Krasnoyarsk Krai) // *Natsionalnye ekonomicheskie sistemy v kontekste formirovaniya globalnogo ekonomicheskogo prostranstva. Sb. nauch. tr. konf. v 2-kh t. (National economic systems in the context of forming global economic environment. Coll. sci. works in 2 vol.)*. Simferopol, 05 April 2019. Simferopol: Arial, 2019. P. 460–463 (in Russian with English abstract)].
- Baker T. C. Sex pheromone communication in the lepidoptera: New research progress // *Experientia*. 1989. V. 45. N. 3. P. 248–262.
- Bell W. J. Searching behavior patterns in insects // *Ann. Rev. Entomol.* 1990. V. 35. P. 447–467.
- Chang H., Liu Y., Yang T., Pelosi P., Dong S., Wang G. Pheromone binding proteins enhance the sensitivity of olfactory receptors to sex pheromones in *Chilo suppressalis* // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 1–12.
- Chittka L., Giurfa M., Riffell J. A. Editorial: The mechanisms of insect cognition // *Front. Psychol.* 2019. V. 10. P. 2751.
- Curtiss L. A., Redfern P. C., Raghavachari K. Assessment of Gaussian-3 and density-functional theories on the G3/05 test set of experimental energies // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. N. 12. Article 124107.
- Fadamiro H. Y., Wyatt T. D., Birch M. C. Flying beetles respond as moths predict: *Optomotor anemotaxis* to pheromone plumes at different heights // *J. Insect Behavior*. 1998. V. 11. N. 4. P. 549–557.
- Fleischer J., Krieger J. Insect pheromone receptors – key elements in sensing intraspecific chemical signals // *Front. Cell. Neurosci.* 2018. V. 12. Article 425. P. 1–14.
- Hanwell M. D., Curtis D. E., Lonie D. C., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchison G. R. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform // *J. Cheminformatics*. 2012. V. 4. N. 8. P. 1–17.
- Holdcraft R., Rodriguez-Saona C., Stelinski L. L. Pheromone autodetection: Evidence and implications // *Insects*. 2016. V. 7. N. 2. P. 1–29.
- Jackson B. D., Morgan E. D. Insect chemical communication: Pheromones and exocrine glands of ants // *Chemoecology*. 1993. V. 4. N. 3–4. P. 125–144.
- Jang Y.-K. Insect communication: concepts, channels and contexts // *Kor. J. Appl. Entomol.* 2011. V. 50. Iss. 4. P. 383–393.
- Klun J. A., Baranchikov Yu. N., Mastro V. C., Hijji Y., Nicholson J., Ragenovich I., Vshivkova T. A. A sex attractant for the Siberian moth *Dendrolimus superans sibiricus* (Lepidoptera: Lasiocampidae) // *J. Entomol. Sci.* 2000. V. 35. N. 2. P. 158–166.
- Koshland D. E. The key-lock theory and the induced fit theory // *Angewandte Chem.* 1995. V. 33. Iss. 23-24. P. 2375–2378.
- Kovacs K., Ranson K. J., Kharuk V. I. Detecting Siberian silk moth damage in Central Siberia using multi-temporal MODIS data // *Int. Workshop Analysis Multi-Temp. Rem. Sens. Images*. 2005. P. 25–29.
- 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 50th Anniversary Milestones*. 1988. V. 37. Iss. 2. P. 785–789.
- Ljungberg H., Anderson P., Hansson B. S. Physiology and morphology of pheromone-specific sensilla on the antennae of male and female *Spodoptera littoralis* (Lepidoptera: Noctuidae) // *J. Insect Physiol.* 1993. V. 39. Iss. 3. P. 253–260.
- McElfresh J. S., Millar J. G. Geographic variation in the pheromone system of the saturniid moth *Hemileuca eglanterina* // *Ecology*. 2001. V. 82. N. 12. P. 3505–3518.
- Richerson J. V. Pheromone-mediated behavior of the gypsy moth // *J. Chem. Ecol.* 1977. V. 3. N. 3. P. 291–308.
- Runge E., Gross E. K. Density-functional theory for time-dependent systems // *Phys. Rev. Letters*. 1984. V. 52. N. 12. P. 997–1000.
- Rützler M., Zwiebel L. J. Molecular biology of insect olfaction: recent progress and conceptual models // *Compar. Physiol. A: Neuroethology, Sensory, Neural, Behav. Physiol.* 2005. V. 191. N. 9. P. 777–790.
- 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. Comp. Chem. 1993. V. 14. Iss. 11. P. 1347–1363.
- Schulz S.* The chemistry of pheromones and other semiochemicals. I. V. 239. Springer, Berlin, Heidelberg, 2004. 241 p.
- Schulz S.* The chemistry of pheromones and other semiochemicals. II. V. 240. Springer, Berlin, Heidelberg, 2005. 333 p.
- Shostak S. L., Ebenstein W. L., Muentner J. S.* The dipole moment of water. I. Dipole moments and hyperfine properties of H₂O and HDO in the ground and excited vibrational states // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. Iss. 9. P. 5875–5882.
- Svetlitsky V. A.* Fundamentals of reliability theory // Statistical dynamics and reliability theory for mechanical structures. Foundations of engineering mechanics. Springer, Berlin, Heidelberg, 2003. P. 313–347.
- Solari P., Crnjar R., Spiga S., Sollai G., Loy F., Masala C., Liscia A.* Release mechanism of sex pheromone in the female gypsy moth *Lymantria dispar*: A morphofunctional approach // J. Comparative Physiol. A: Neuroethology, Sensory, Neural, Behav. Physiol. 2007. V. 193. N. 7. P. 775–785.
- Tirado-Rives J., Jorgensen W. L.* Performance of B3LYP density functional methods for a large set of organic molecules // J. Chem. Theory and Comput. 2008. V. 4. N. 2. P. 297–306.
- Twidell J., Weir T.* Renewable energy resources. Oxfordshire: Routledge, 2015. 816 p.
- Vogt R. G., Riddiford L. M.* Pheromone binding and inactivation by moth antennae // Nature. 1981. V. 293. N. 5828. P. 161–163.
- Yew J. Y., Chung H.* Insect pheromones: An overview of function, form, and discovery // Progress in Lipid Res. 2015. V. 59. P. 88–105.
- Zhang G., Chen J., Yu H., Tian X., Wu J.* Molecular and functional characterization of pheromone binding protein 1 from the oriental fruit moth *Grapholita molesta* (Busck) // Sci. Rep. 2018. V. 8. N. 1. P. 1–11.

COMPUTER SIMULATION OF PROPERTIES OF PHEROMON MOLECULES OF SIBERIAN SILK MOTH

P. V. Artyushenko^{1, 2, 3}, P. E. Tsikalova⁴, F. N. Tomilin^{3, 5}

¹ Professor V. F. Voyno-Yasenetski Krasnoyarsk State Medical University
Partizan Zheleznyak Str., 1, Krasnoyarsk, 660022 Russian Federation

² Laboratory for Digital Controlled Drugs and Theranostics, Federal Research Center
Krasnoyarsk Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch
Akademgorodok, 50, Krasnoyarsk, 660036 Russian Federation

³ Siberian Federal University
Prospekt Svobodny, 79, Krasnoyarsk, 660041 Russian Federation

⁴ International Scientific Center for Studying the Extreme States of Organism,
Federal Research Center Krasnoyarsk Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch
Akademgorodok, 50, Krasnoyarsk, 660036 Russian Federation

⁵ Kirensky Institute of Physics, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch
Federal Research Center Krasnoyarsk Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch
Akademgorodok, 50/36, Krasnoyarsk, 660036 Russian Federation

E-mail: art_polly@mail.ru, polichishko@gmail.com, tfn@gmail.com

The Siberian silk moth *Dendrolimus sibiricus* Tschetv. is one of the most dangerous pests of taiga forests. Large-scale outbreaks of the population and the expansion of the pest's habitat attract scientists to the study of insect sex pheromones. The Siberian silk moths use pheromones to attract mating partners. Pheromone communication is a complex multistage process, including the synthesis of pheromone, the spread of odorous substances in the environment, the perception of the pheromone signal by other individuals, and the behavioral response of individuals receiving the signal. Effective transmission of the pheromone signal is ensured due to the preservation of the chemical composition and conformation of molecules during propagation in the air, as well as their ability to decompose at a certain time under the influence of external factors. The stability and reactivity of molecules is determined by their physicochemical characteristics. Structural and spectral properties of molecules were investigated using methods of computer molecular modeling. Quantum chemical calculations were performed using the density functional theory B3LYP/DFT, which is widely used to study small organic molecules. A detailed analysis of the atomic and electronic structure of molecules in the ground and excited states was carried out, and the absorption spectra of molecules were calculated. The wavelengths and absorption intensity were determined. Based on the data obtained, a conclusion was made about the stability of pheromone molecules to the effects of sunlight, an assessment was made of the possibility of changing the chemical composition and structure of molecules as a result of absorption of ultraviolet radiation. The calculated data obtained were compared with the data on the daily patterns of insects.

Keywords: *pheromones, chemical communication, density functional theory, atomic and electronic structure, absorption spectra.*

How to cite: Artyushenko P. V., Tsikalova P. E., Tomilin F. N. Computer simulation of properties of pheromon molecules of Siberian silk moth // *Sibirskij Lesnoj Zurnal* (Sib. J. For. Sci.). 2021. N. 5. P. 60–70 (in Russian with English abstract and references).