

УСТОЙЧИВОСТЬ ФЕРОМОНОВ НАСЕКОМЫХ-КСИЛОФАГОВ К ФАКТОРАМ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ: ОЦЕНКА НА ОСНОВЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

© 2017 г. П.В. Аргюшенко* **, Ф.Н. Томилин** ***,
А.А. Кузубов**, С.Г. Овчинников** ***, П.Е. Цикалова*,
Т.М. Овчинникова****, В.Г. Суховольский****

*Международный научный центр исследования экстремальных состояний организма
Красноярского научного центра СО РАН, 660036, Красноярск, ул. Академгородок, 50/12(2)

**Сибирский федеральный университет, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 71

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

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

E-mail: art_polly@mail.ru

Поступила в редакцию 23.07.16 г.

После доработки 23.08.16 г.

Молекулы феромонов ряда лесных насекомых-ксилофагов (короеда-типографа *Ips typographus* L., черного пихтового усача *Monochamus uralensis* Fisch. и черного соснового усача *Monochamus galloprovincialis* Oliv.) были рассчитаны в основном и возбужденном состоянии с помощью квантово-химического метода DFT B3LYP. Были определены длины волн (энергии) поглощения молекул, значение дипольного момента, рассмотрены переходы электронов с занятых молекулярных орбиталей на вакантные. На основании полученных расчетных данных оценена устойчивость молекул феромонов к действию таких факторов, как солнечное излучение и влажность.

Ключевые слова: насекомые, ксилофаги, феромоны, молекулы, химические свойства, природная среда, влияние, информация, поиск, эффективность.

Насекомые-ксилофаги, обитающие под корой деревьев и повреждающие ткани флоэмы и ксилемы стволов, ветвей и корней деревьев, являются широко распространенной и хозяйственно значимой группой лесных насекомых. Жизненный цикл ксилофагов включает стадии поиска пригодных для роста личинок деревьев, привлечения к таким деревьям особей противоположного пола, спаривания и откладки самкой яиц под кору деревьев. Поиск пригодных для заселения деревьев осуществляет самец, который, найдя подходящее дерево, выделяет специфический феромон, привлекая этим как самок, так и других самцов для совместной атаки на дерево [1,2].

В системе феромонной коммуникации насекомых можно выделить этапы синтеза и выделения феромона особью-источником, распространение феромона в воздушной среде, восприятие феромонного сигнала другими особями и принятие ими решения о направлении движения. В настоящее время основными направлениями в изучении феромонной коммуникации

являются: определение химического состава феромонных смесей и установление соотношения их компонентов [3–5], разработка методов синтеза феромонов [6], создание и усовершенствование феромонных ловушек [7,8], разработка моделей, описывающих поведение насекомых [9–11], исследование строения рецепторов насекомых и описание механизма их взаимодействия с молекулами феромонов [12,13]. Химический состав феромонов в настоящее время известен для большого числа видов насекомых [14]. Существенно меньше известно о деталях механизма поиска насекомыми источника феромонного сигнала. Молекулы феромонов могут распространяться от насекомого-источника до принимающих особей в воздушных потоках на расстояния до нескольких километров [15]. При этом они взаимодействуют с веществами, находящимися в воздухе, подвергаются воздействию таких внешних факторов, как солнечное излучение и температура, могут адсорбироваться на различных поверхностях.

Эффективность феромонной коммуникации будет определяться характером восприятия молекул особью-приемником [16–18]. Для того чтобы молекулы феромонов могли быть уловлены на довольно большом расстоянии от особи-источника, время жизни этих молекул должно быть достаточно длительным. С другой стороны, если молекулы окажутся чрезмерно стабильными, то при перемещении в турбулентных струях воздуха, они могут неоднократно сменить направление своего движения. Тогда при рецепции такой молекулы особью-приемник не получит корректной информации о местонахождении особи-источника. Тем самым чрезмерно устойчивая молекула будет генерировать шум в рецепторах особи-приемника.

Можно предположить, что эволюционное развитие привело к тому, что молекулы феромонов у существующих видов насекомых обладают специфическими физико-химическими свойствами, позволяющими минимизировать как затухание феромонного сигнала, связанного с разложением молекул феромонов, так и информационный шум, определяющийся в конечном счете устойчивостью молекул к факторам внешней среды [19–21].

Однако инструментальный физико-химический анализ молекул феромонов – задача технически сложная и организационно нереальная, поэтому для получения основных характеристик молекул феромонов в настоящей работе используются квантово-химические методы исследования. На молекулы феромонов влияет достаточно много факторов: ветер, температура, влажность, солнечная радиация и пр. Анализ рассчитанных физико-химических свойств молекул даст возможность определить, какие из этих факторов способны привести к дезактивации феромонов вследствие изменения их атомной структуры.

Влияние солнечной радиации на молекулы феромонов заключается в том, что молекулы могут переходить в возбужденное состояние, в котором происходит изменение атомной структуры молекул вплоть до разрушения. Возможность взаимодействия молекул феромонов с водой в воздухе определяется величиной и направлением дипольного момента молекул. Квантово-химические расчеты позволяют анализировать действие данных факторов без привлечения сложных экспериментальных методик.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объектов анализа были выбраны феромоны трех видов ксилофагов: короеда-типографа *Ips typographus* L., черного пихтового

усаха *Monochamus urussovi* Fish. и черного соснового усаха *Monochamus galloprovincialis* Oliv. Короед-типограф является одним из наиболее серьезных вредителей ели в Евразии, встречается повсеместно в Западной и Восточной Европе [22–24]. Черный пихтовый усач распространен на всей лесной территории умеренных широт: от Финляндии и Белоруссии до Монголии, Китая, Японии и Магаданской области. В европейской части России этот вид широко распространен в северной лесной зоне и сравнительно малочислен на юге страны. Очаги массового размножения черного пихтового усаха отмечены только в Сибири и только на сибирской пихте [25]. Наибольший вред причиняют личинки короеда, повреждающие луб и древесину, что снижает ее товарную ценность. При массовом размножении усач способен заселять вполне жизнеспособные деревья [26–29]. Черный сосновый усач обитает в хвойных лесах Северной Америки, Азии и Европы и заселяет в основном те деревья, которые до этого были повреждены насекомыми-филлофагами, например сосновой пяденицей [30].

Большая часть молекул феромонов ксилофагов представлена терпенами [31,32]. В состав феромона короеда-типографа *Ips typographus* L. входят шесть компонентов, относящихся к классу спиртов: 2-метил-3-бутен-2-ол, *цис*-вербенол, *транс*-вербенол, 2-фенилэтанол, миртенол и *транс*-миртенол [33,34]. Феромон черного пихтового усаха *Monochamus urussovi* Fish. состоит из пяти веществ, среди которых нет кислородсодержащих соединений: 1S-альфа-пинен, 1R-альфа-пинен, S-3-карен, R-лимонен, альфа-терпинолен [25]. Феромон черного соснового усаха *Monochamus galloprovincialis* Oliv. имеет три основных компонента: ипсенол, альфа-пинен и 2-метил-3-бутен-1-ол [35–37]. Структуры молекул ксилофагов представлены на рис. 1.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Расчет структуры и свойств молекул феромонов проводили квантово-химическим методом функционала плотности DFT, с использованием B3LYP [38–40], в базисе cc-pVDZ программы GAMESS [41]. Для расчета молекул в возбужденном состоянии применяли метод Time-dependent (TD) [42,43]. Функционал B3LYP является одним из самых популярных и показывает высокую сходимость рассчитанных параметров органических соединений с экспериментальными данными [44–46]. Корреляционно согласованный базисный набор cc-pVDZ позволяет корректно описывать длины связей, валентные углы, дипольный момент, распреде-

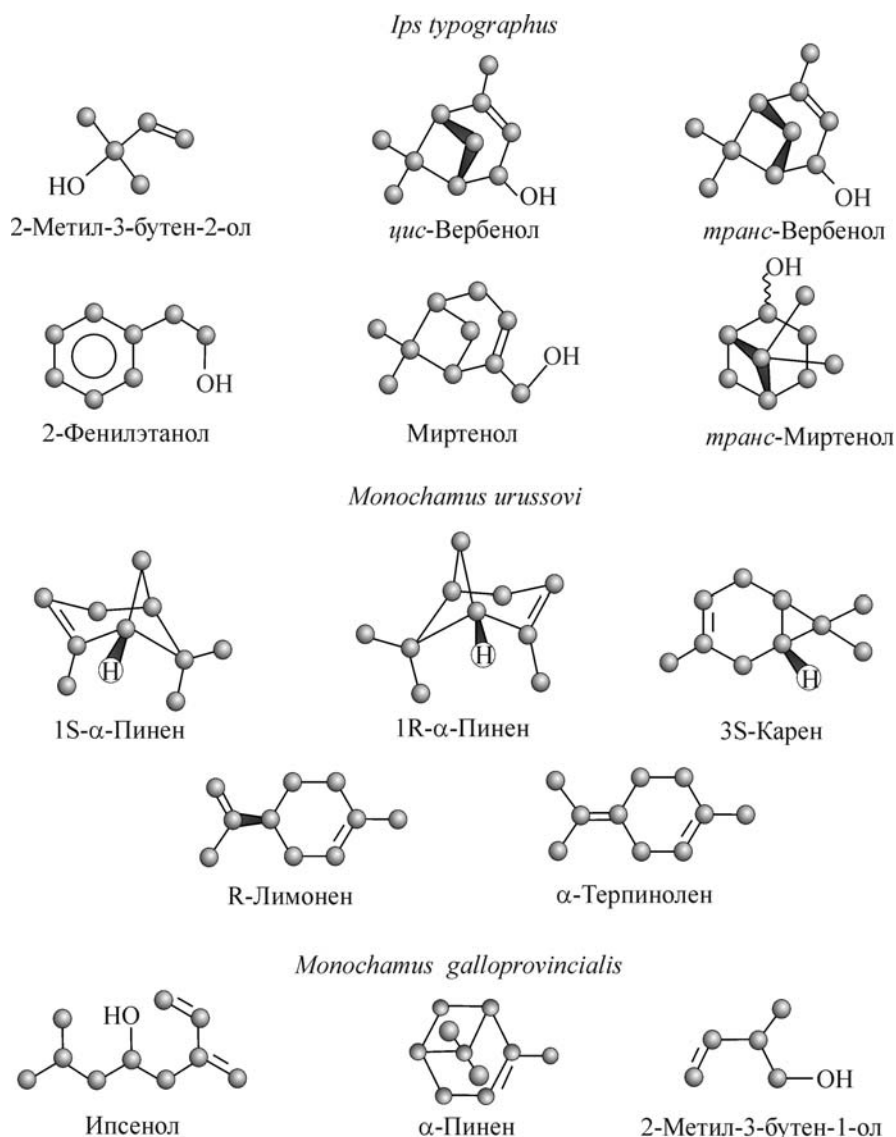


Рис. 1. Структурные формулы молекул феромонов короледа-типографа *Ips typographus* L., черного пихтового усача *Monochamus urussovi* Fish. и черного соснового усача *Monochamus galloprovincialis* Oliv.

ление электронной плотности и прочие структурные и спектральные характеристики органических молекул [47,48]. Выбор базиса определяется исследуемым свойством, размером системы, природой вещества и вычислительными возможностями. Можно отметить, что базисы с достаточным количеством функций показывают схожие результаты [49].

Так как распространение феромонов происходит в воздушной среде, расчеты выполнены для молекул в газовой фазе. На первом этапе исследования, исходя из данных о химическом составе феромонов ксилофагов [14], были смоделированы конформеры молекул, незначительно отличающиеся взаимной ориентацией атомов. Для всех конформеров методом V3LYP/сс-

rVDZ проводили оптимизацию геометрии, были рассчитаны значения абсолютной энергии, дипольный момент молекул, получен вид атомной структуры. Энергетическая разница между конформерами не превысила 5 кДж/моль, дальнейшие расчеты проводили для структур с минимальной энергией. Для выбранных молекул с помощью метода TD DFT были рассчитаны спектры поглощения. Для анализа физико-химических свойств молекул и их сопоставления с поведенческими особенностями насекомых из спектров были выбраны значения длин волн, которые соответствовали наиболее интенсивным электронным переходам, то есть те, которым соответствовала наибольшая сила осциллятора. Полученные длины волн и энергии по-

Рассчитанные методом B3LYP/cc-pVDZ параметры молекул феромонов короледа-типографа *Ips typographus* L., черного пихтового усача *Monochamus urussovi* Fish. и черного соснового усача *Monochamus galloprovincialis* Oliv.

Феромон	Электрический дипольный момент, Д	λ , нм	E , эВ	Сила осциллятора, отн. ед.
<i>Ips typographus</i>				
2-Метил-3-бутен-2-ол	1,63	161	7,7	0,41
*цис-Вербенол	1,33	209	5,9	0,08
**цис-4,6,6-Триметилбицикло[3.1.1]гепт-3-ен-2-ол				
транс-Вербенол	1,49	193	6,4	0,11
транс-4,6,6-Триметилбицикло[3.1.1]гепт-3-ен-2-ол				
2-Фенилэтанол	1,71	179	6,9	0,56
Миртенол	1,49	203	6,1	0,11
6,6-Диметилбицикло[3.1.1]гепт-2-ен-2-ил-метанол				
транс-Миртенол	1,33	156	7,9	0,03
(1S,5R)-6,6-Диметилбицикло[3.1.1]гептан-2-ол				
<i>Monochamus urussovi</i>				
1S-альфа-пинен	0,17	194	6,4	0,16
(1S)-2,6,6-Триметилбицикло[3.1.1]гепт-2-ен				
1R-альфа-пинен	0,17	190	6,5	0,16
(1R,5R)-2,6,6-Триметилбицикло[3.1.1]гепт-2-ен				
S-3-карен	0,20	184	6,7	0,12
(1S)-3,7,7-Триметилбицикло[4.1.0]гепт-3-ен				
R-лимонен	0,70	170	7,3	0,31
(R)-1-Метил-4-(1-метилэтенил)-циклогексен				
Альфа-терпинолен	0,23	191	6,5	0,31
1-Метил-4-(1-метилэтилиден)-циклогексен				
<i>Monochamus galloprovincialis</i>				
Ипсенол	1,28	223	5,6	0,18
2-Метил-6-метилен-7-октен-4-ол				
Альфа-пинен	0,16	194	6,4	0,16
2,6,6-Триметилбицикло[3.1.1]гепт-2-ен				
2-Метил-3-бутен-1-ол	1,45	167	7,4	0,24

Примечание. Дипольный момент молекулы воды составляет 1,85 Д; * – тривиальное название, ** – название.

глошения можно рассматривать как достаточные для перевода молекул из основного состояния в возбужденное. Чтобы оценить, каким образом поглощение энергии влияет на структуру феромонов, провели оптимизации геометрии в возбужденном состоянии. В результате был получен вид и структурные характеристики возбужденных молекул.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для молекул феромонов, содержащих в структуре атом кислорода, значения дипольного момента лежат в диапазоне от 1,28 до 1,71 Д (таблица). Феромоны, в которых частичный положительный и частичный отрицательный заряды находятся на разных частях молекулы, взаимно ориентируются в пространстве таким образом, чтобы рядом находились другие по-

лярные молекулы – компоненты воздуха, например молекулы воды (1,85 Д). Между полярными фрагментами молекул возникает кулоновское взаимодействие, которое может создать благоприятные условия для протекания химической реакции [50]. Таким образом, по величине и направлению дипольного момента (рис. 2а) в молекулах феромонов можно говорить об их предрасположенности к химическому взаимодействию с полярными молекулами, находящимися в воздухе. Молекулы феромонов, не содержащие атом кислорода, имеют дипольный момент от 0,16 до 0,70 Д. Для них взаимодействие с полярными молекулами маловероятно, соответственно такой фактор, как влажность воздуха, не должен оказывать существенное влияние на их устойчивость.

Для всех рассматриваемых молекул значения длин волн поглощения лежат в диапазоне

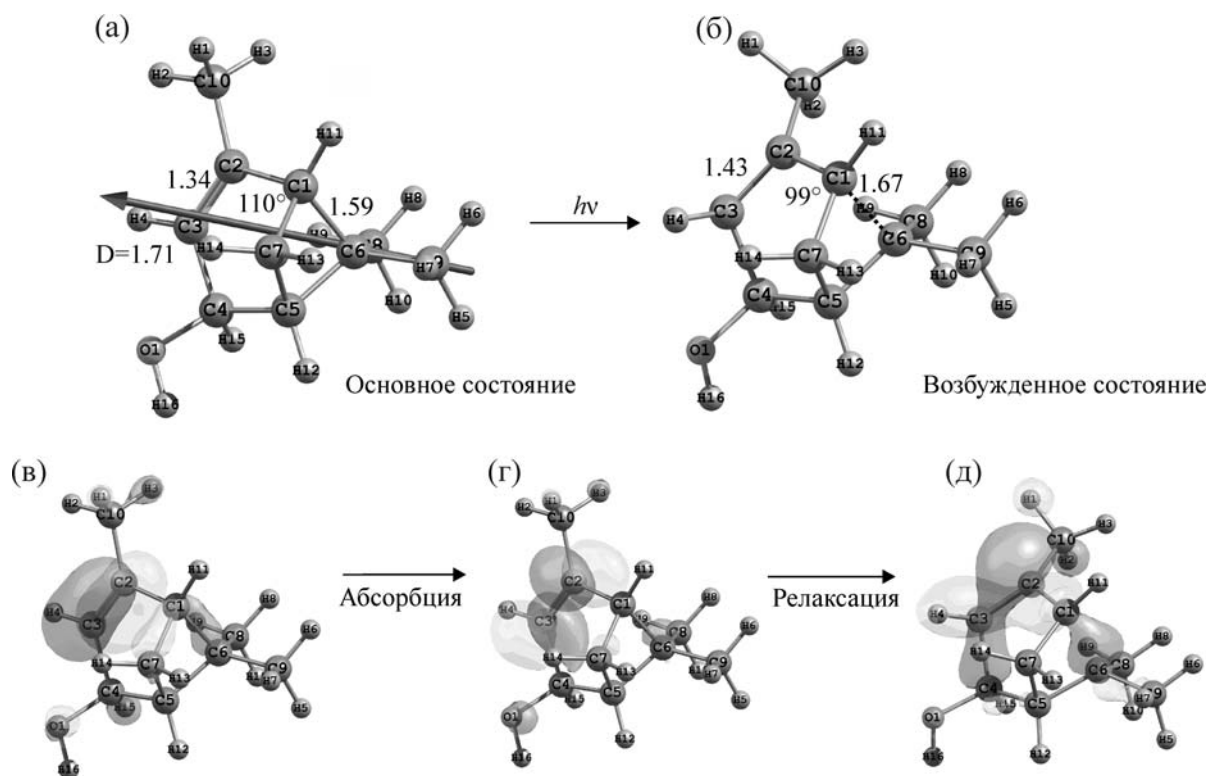


Рис. 2. Атомная структура молекулы *транс*-вербенола в основном состоянии (а) и в возбужденном состоянии (б); электронная структура верхней занятой молекулярной орбитали молекулы *транс*-вербенола в основном состоянии (в), электронная структура нижней вакантной молекулярной орбитали молекулы *транс*-вербенола (г), электронная структура в возбужденном состоянии молекулы (д).

156–223 нм (таблица), что соответствует ультрафиолетовой области спектра. Энергия, необходимая для перевода молекул из основного состояния в возбужденное, составляет соответственно от 5,6 до 7,9 эВ. При поглощении энергии происходит переход электрона с занятой молекулярной орбитали на свободные (вакантные), что приводит к изменению электронной структуры молекулы. При расчете спектра поглощения методом TD DFT помимо значений энергий и длин волн получен вид молекулярных орбиталей, участвующих в электронных переходах. В качестве примера на рис. 2 представлена молекула феромона короеда-типографа *транс*-вербенол.

На рис. 2в представлена верхняя занятая молекулярная орбиталь, соответствующая основному состоянию молекулы. Электронная плотность сосредоточена в основном у атомов C_2 и C_3 в шестичленном цикле, у атомов C_7 – C_1 – C_6 – в малом цикле. Угол между атомами C_2 – C_1 – C_6 равен 110° , такое расположение атомов обеспечивает эффективное перекрытие p -орбиталей с образованием σ_{p-p} -связей. При поглощении наибольшую интенсивность имеет переход электрона с верхней занятой орбитали

на нижнюю вакантную молекулярную орбиталь. Электронная структура молекулы *транс*-вербенола, соответствующая нахождению электрона на этой орбитали, представлена на рис. 2г. Молекулярные орбитали между атомами C_2 и C_3 в большом цикле и между атомами C_7 – C_1 – C_6 в меньшем цикле при поглощении принимают разрыхляющий характер.

Изменение электронной структуры, как правило, влияет на геометрию молекулы. На рис. 2 представлена атомная структура *транс*-вербенола, полученная при оптимизации геометрии в основном (рис. 2а) и возбужденном (рис. 2б) состоянии. В основном состоянии (рис. 2а) молекула включает в себя два цикла: шестичленный цикл C_1 – C_2 – C_3 – C_4 – C_5 – C_6 и четырехчленный C_1 – C_7 – C_5 – C_6 . Большой цикл содержит двойную связь между атомами C_2 и C_3 (1,34 Å). В малом цикле связи между атомами углерода одинарные и напряженные, что характерно для бициклических терпенов, наибольшая длина связи в цикле между атомами C_1 и C_6 составляет 1,59 Å. Угол между атомами C_2 – C_1 – C_6 равен 110° . При переходе в возбужденное состояние (рис. 2б) в геометрии молекулы происходят следующие изменения: в большом цикле связь

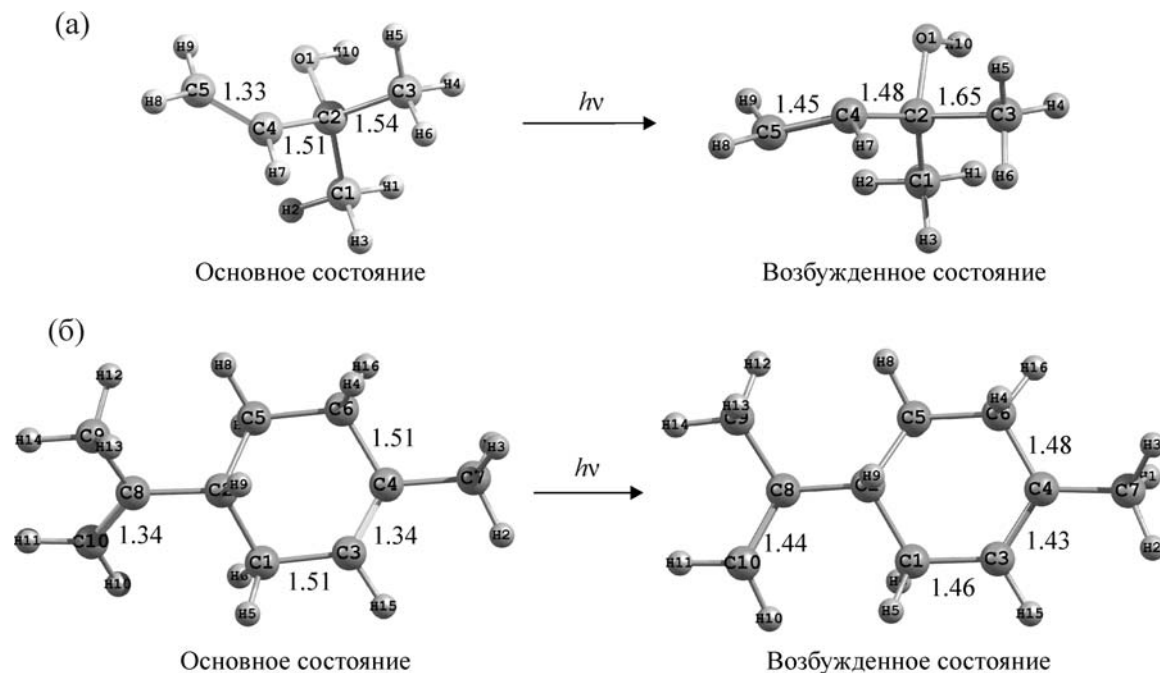


Рис. 3. Геометрия молекул 2-метил-3-бутен-2-ола (а) и R-лимонена (б) в основном и возбужденном состоянии.

между атомами C_2 и C_3 увеличивается до $1,43 \text{ \AA}$, что соответствует переходу двойной связи в полуторную; в малом цикле расстояние между атомами C_1 и C_6 возрастает до $1,67 \text{ \AA}$, это указывает на слабый характер σ_{p-p} -связи, что может привести к дальнейшему разрыву и раскрытию циклов молекулы, так как связь C_1-C_6 входит в оба цикла. Угол между атомами $C_2-C_1-C_6$ при этом изменяется от 110° до 99° . В результате при возбуждении молекулы в структуре образуется новый шестичленный цикл, представленный атомами $C_1-C_2-C_3-C_4-C_5-C_7$.

Возбужденное состояние – неустойчиво, молекула переходит в основное состояние, теряя энергию за счет излучения, колебаний или при столкновении с другими молекулами. На рис. 2д представлено распределение электронной плотности в молекуле *транс*-вербенола после электронной релаксации. Расположение атомов $C_2-C_1-C_6$ под углом 99° обеспечивает перекрывание *p*-орбиталей атомов углерода C_1 и C_6 менее эффективно, чем в первоначальной структуре, поэтому связь C_1-C_6 становится слабее. В основном состоянии (рис. 2а) длина связи C_1-C_6 составляет $1,59 \text{ \AA}$, можно ожидать, что после возбуждения молекула будет переходить в более устойчивую структуру, не содержащую напряженных связей. Аналогичные изменения происходят во всех молекулах феромонов ксилофагов, содержащих два напряженных цикла.

Помимо бициклических терпенов в состав феромонов ксилофагов входят нециклические молекулы и молекулы, содержащие один цикл. На рис. 3 представлен вид молекул 2-метил-3-бутен-2-ола и R-лимонена, соответствующий основному и возбужденному состоянию.

Двойные связи C_3-C_4 и C_8-C_{10} в молекуле R-лимонена и C_4-C_5 в молекуле 2-метил-3-бутен-2-ола при переходе из основного состояния в возбужденное увеличиваются в среднем на $0,1 \text{ \AA}$ (рис. 3). Изменение длин межатомных связей может говорить об увеличении реакционной способности молекул при поглощении ими электромагнитного излучения. В отличие от бициклических терпенов исходные структуры таких молекул не содержат напряженных связей, поэтому для них маловероятно разрушение без протекания химических реакций. Феромоны ксилофагов перемещаются в воздухе лесной зоны, где в процессе фотосинтеза деревья выделяют активный кислород. Это приводит к насыщению лесного воздуха отрицательно заряженными ионами (например, OH^-), довольно легко вступающими в реакцию с органическими соединениями [50]. Таким образом, возбуждение молекул, даже если оно не приводит к непосредственному распаду структуры, снижает устойчивость за счет того, что облегчает протекание химической реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный теоретический анализ показал, что молекулы феромонов могут получать от электромагнитного излучения Солнца энергию, достаточную для их возбуждения. При этом в молекулах феромонов могут изменяться межатомные расстояния и углы связи, что приводит к активации молекулы. Зная, какие изменения происходят в структуре молекул, можно предположить, что после облучения молекулы феромонов теряют эффективность в процессе передачи информации. Это может объяснить некоторые суточные и сезонные закономерности в поведении насекомых.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 16-04-00132а, 16-44-243019, 16-44-242040р_офи_м) и проведена с использованием межведомственного суперкомпьютерного центра РАН МВС-100К, ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова и комплекса высокопроизводительных вычислений ИКИТ СФУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. К. В. Лебедев, В. А. Миняйло и Ю. Б. Пятнова, *Феромоны насекомых* (Наука, М., 1984).
2. F. Schlyter, G. Birgersson, and A. Leufven, *J. Chem. Ecol.* **15** (8), 2263 (1989).
3. J. Bergmann, L. Reyes-Garcia, C. Ballesteros, et al., *Neotrop. Entomol.* **45** (4), 351 (2016).
4. S. Quarrell and N. W. Davies, <http://link.springer.com/article/10.1007/s00049-016-0216-y/fulltext.html> 1 - author-details-2Chemoecology **26** (5), 183 (2016). DOI:10.1007/s00049-016-0216-y.
5. Z. Zhang and T. Zhang, *Chemoecology* **26** (1), 25 (2016).
6. S. M. Seo and J. M. Lee, *J. Porous Mater.* **23** (2), 557 (2016).
7. P. Landolt and Q.-H. Zhang, *J. Chem. Ecol.* **42**, 655 (2016). DOI:10.1007/s10886-016-0721-z.
8. C. Ioriatti and A. Lucchi, *J. Chem. Ecol.* **42** (7), 57 (2016). DOI:10.1007/s10886-016-0722-y.
9. K. A. Hamby and D. E. Bellamy, *J. Pest Sci.* **89** (3), 605 (2016).
10. V. Party, C. Hanot, D. Sch. Busser, et al., *PLOS One* **8** (1), e52897 (2013). DOI: 10.1371/journal.pone.0052897.
11. А. В. Ковалев и П. Е. Волкова (Цикалова), *Сибирский лесной журн.* **3**, 93 (2015).
12. K.-E. Kaissling, *J. Compar. Physiol. A* **199** (11), 879 (2013).
13. H. Lei and H.-Y. Chiu, *J. Compar. Physiol. A* **199** (11), 997 (2013).
14. www.pherobase.com.
15. В. Д. Иванов, *Соросовский образоват. журн.* **6**, 29 (1998).
16. L. J. Wadhams, M. E. Angst, and M. M. Blight, *J. Chem. Ecol.* **8**, 477 (1982).
17. J. C. Dickens, *J. Chem. Ecol.* **10**, 1759 (1984).
18. J. C. Dickens, *Entomol. Exp. Appl.* **52**, 191 (1989).
19. Ф. Н. Томилин, О. В. Осина, А. А. Кузубов и др., *Биофизика.* **56** (4), 714 (2011).
20. R.-W. Shi and F. Liu, *J. Mol. Model.* **22**, 140 (2016).
21. В. Г. Суховольский, Ф. Н. Томилин, П. В. Артюшенко и П. Е. Цикалова, *Сибирский лесной журн.* **3**, 67 (2016).
22. A. Bakke and L. Riege, in *Insect suppression with controlled release pheromone systems*, Ed. by A. F. Kydonieus and M. Beroza (CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1982), Vol. II, pp. 3–15.
23. A. Bakke, O. Austara, and H. Pettersen, *Med. fra Norsk Inst. for skogforskning.* **33** (6), 255 (1977).
24. А. Д. Маслов, *Короед-типограф и усыхание еловых лесов* (ВНИИЛМ, М., 2010).
25. А. С. Исаев, А. С. Рожков и В. В. Киселев *Черный тихтовый усач* (Наука, Новосибирск, 1988).
26. P. M. Naves, E. M. de Sousa, and J. A. Quartau, *J. Appl. Entomol.* **131**, 669 (2007).
27. J. D. Allison, J. H. Borden, R. L. McIntosh, et al., *J. Chem. Ecol.* **27**, 633 (2001).
28. N. Nabil, *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 EFIAT-LANTIC, 2009).
29. A. Kolk, *The Atlas of Forest Insect Pests* (The Polish Forest Research Institute, Warszawa, 1996).
30. Е. Н. Пальникова, И. В. Свидерская и В. Г. Суховольский, *Сосновая пяденица в лесах Сибири* (Наука, Новосибирск, 2002).
31. А. Н. Несмеянов, *Начала органической химии* (Химия, М., 1974).
32. В. В. Племенков, *Химия изопреноидов* (Изд-во Алт. гос. ун-та, Барнаул, 2007).
33. G. Birgersson, F. Schlyter, J. Lufqvist, and G. Bergström, *J. Chem. Ecol.* **10** (7), 1029 (1984).
34. E. Pettersson and W. Boland, *Chemoecology* **13**, 27 (2003).
35. J. A. Pajares, G. Alvarez, F. Ibeas, et al., *J. Chem. Ecol.* **36** (6), 570 (2010).
36. F. Ibeas, J. J. Diez, and J. A. Pajares, *J. Insect Behav.* **21**, 101 (2008).
37. F. Ibeas, D. Gallego, J. J. Diez, et al., *J. Appl. Entomol.* **131**, 13 (2007).
38. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
39. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
40. B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, and H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 200 (1989).
41. M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, et al., *Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).

42. E. Runge, and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52** (12), 997 (1984).
43. M. Petersilka, U. J. Gossmann, and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **76** (8), 1212 (1996).
44. L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **106** (3), 1063 (1997).
45. L. A. Curtiss, P. C. Redfern, and K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **123**, 124107 (2005).
46. J. Tirado-Rives and W. L. Jorgensen, *J. Chem. Theory Comput.* **4**, 297 (2008).
47. K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, et al., *J. Chem. Inf. Model.* **47** (3), 1045 (2007).
48. D. Feller, *J. Comp. Chem.* **17** (13), 1571 (1996).
49. P. V. Artyushenko, F. N. Tomilin, A. A. Kuzubov, et al., *J. Struct. Chem.* **57** (2), 287 (2016).
50. J. Liu and R.-W. Shi, *J. Environ. Entomol.* **2**, 424 (2016).

Stability of Insect-Xylophage Pheromones to Environmental Factors: Estimation by Quantum Chemical Analysis

P.V. Artyushenko* **, F.N. Tomilin ***, A.A. Kuzubov**, S.G. Ovchinnikov** ***, P.E. Tsikalova*, T.M. Ovchinnikova****, and V.G. Soukhovolsky******

**International Research Center for Studies of Extreme States of the Organism, Krasnoyarsk Scientific Center, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Akademgorodok 50/12(2), Krasnoyarsk, 660036 Russia*

***Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Svobodny prosp. 71, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

****Kirensky Institute of Physics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Akademgorodok 50/38, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

*****Sukachev Institute of Forest, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Akademgorodok 50/28, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

The ground and excited states of pheromone molecules from insects-xylophages (bark beetle *Ips typographus* L., black fir sawyer beetle *Monochamus urussovi* Fisch. and black pine sawyer *Monochamus galloprovincialis* Oliv.) were modeled using density functional theory applied to B3LYP. The absorption wavelengths, the value for dipole moments were calculated; transitions of electrons from occupied to empty molecular orbitals were considered. On the basis of data obtained from calculations, the stability of pheromone molecules to environmental factors such as sunlight radiation and humidity is estimated.

Keywords: insects, xylophages, pheromones, molecules, chemical properties, environment, impact, information, research, effectiveness