

На правах рукописи



Артюшенко Полина Владимировна

АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРЫ ФЕРОМОНОВ
В ОСНОВНОМ И ВОЗБУЖДЁННОМ СОСТОЯНИЯХ

01.04.07 — Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск 2019

Работа выполнена в Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: Овчинников Сергей Геннадьевич,
доктор физико-математических наук,
профессор

Официальные
оппоненты: Оганов Артём Ромаевич,
доктор физико-математических наук
(Автономная некоммерческая образовательная организация
высшего образования «Сколковский институт науки и
технологий», профессор.)

Краснов Павел Олегович,
кандидат физико-математических наук
(Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Сибирский
государственный университет науки и технологий имени
академика М.Ф. Решетнева», доцент)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук» г. Новосибирск

Защита состоится «01» ноября 2019 г. в ____:____ часов на заседании диссертационного
совета Д 003.075.01 в Институте физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН по
адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН и на сайте
<http://kirensky.ru>

Автореферат разослан «_____» _____ 2019г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 003.075.01,
доктор физико-математических наук, профессор

Втюрин Александр Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящей работе методы теоретического описания атомной и электронной структуры вещества, развитые на основе квантовой теории твёрдого тела и широко применяемые в настоящее время в физике конденсированного вещества и квантовой химии, применяются для исследования органических систем, а именно биологических молекул, связанных с лесными насекомыми. В России на долю лесного массива приходится около 45% площади территории страны, в связи с чем вопрос защиты леса от стволовых вредителей и вредителей кроны имеет важное экологическое и экономическое значение. Лесоперерабатывающая промышленность Красноярского края, территорию которого на $\frac{3}{4}$ покрывают леса, страдает от вспышек популяции карантинных видов: насекомые-короеды делают древесину непригодной для переработки, снижая её качество и стоимость. Помимо таких распространённых мер защиты леса как санитарная вырубка и применение инсектицидов всё большее распространение получают феромонные препараты, используемые как для мониторинга численности популяций, так и для массового отлова вредителей. Феромоны – органические вещества, с помощью которых осуществляется передача информации между особями одного вида. Преимуществами использования феромонов в защите растений от насекомых-вредителей является то, что в отличие от инсектицидов феромоны не вызывают «привыкания» у насекомых, не накапливаются на обрабатываемых площадях, разлагаются под действием факторов среды, являются специфичными для определённого вида. Для повышения эффективности мероприятий защиты леса и сельскохозяйственных насаждений с применением феромонов необходимо полное понимание всех стадий сложного механизма физических процессов, имеющих место при феромонной коммуникации, включая воздействие факторов среды на рассматриваемую органическую систему. Стадия распространения феромонов во внешней среде во многом определяет эффективность передачи информации среди насекомых. Молекулы феромонов должны обладать определёнными физическими характеристиками, чтобы оставаться в воздушном потоке некоторое время, достаточное для распространения сигнала, но не должны накапливаться на территории, чтобы нести актуальную информацию о положении источника сигнала. Огромное видовое разнообразие насекомых-вредителей, многокомпонентный состав феромонов, сложные многостадийные процессы получения феромонов из насекомых в лабораторных условиях приводят к необходимости разработки альтернативных не экспериментальных методов исследования свойств феромонов и механизмов химической коммуникации. В данной работе свойства феромонных молекул насекомых-вредителей были исследованы с помощью методов квантовой теории конденсированного состояния.

Цель работы и задачи работы

Целью работы является теоретическое исследование физических свойств неупорядоченных органических систем, а именно атомной и электронной структуры молекул феромонов в основном и возбуждённом состояниях, выявление их фотофизических характеристик, оценка устойчивости при световом и термическом воздействии.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Моделирование атомной структуры феромонных молекул в различных конформациях и оценка влияния конформации молекул на их физические характеристики, такие как полная энергия, электрический дипольный момент, спектр поглощения;
2. Расчёт фотофизических характеристик феромонных молекул, сравнительный анализ электронных и атомных структур молекул в основном и возбуждённом состоянии;
3. Оценка устойчивости феромонных молекул к термическому воздействию с использованием результатов первопринципных расчётов, и анализ структурных изменений при фото- и термическом возбуждении молекул.

Научная новизна

1. Для чешуекрылых насекомых установлено, какое влияние изменение конформации оказывает на физические характеристики феромонов (полная энергия, электрический дипольный момент, спектр поглощения).
2. Установлено влияние атомной структуры феромонов в основном состоянии на спектры поглощения и структурные изменения при переходе из основного состояния в возбуждённое.
3. Впервые для оценки устойчивости феромонных молекул к воздействию повышенных температур был использован метод, основанный на расчёте мод нормальных колебаний.
4. Рассчитанные физические характеристики феромонных молекул сопоставлены с данными о поисковом поведении насекомых, установлено соответствие между спектральными характеристиками феромонов и суточной активностью насекомых.

Теоретическая и практическая значимость работы

Применение методов квантовой теории позволяет получить основные физические характеристики феромонных молекул и оценить их устойчивость к таким внешним факторам как термическое и световое воздействие без применения дорогостоящих экспериментальных методик. Данный подход является универсальным для разных типов феромонных молекул различных видов насекомых, что весьма важно, учитывая многокомпонентный состав феромонов и видовое разнообразие насекомых-вредителей.

Установление взаимосвязи поискового поведения насекомых с физическими характеристиками феромонных молекул может быть использовано для получения информации о поисковом поведении насекомых, исходя из данных о химическом составе феромона. Данные об устойчивости молекул феромонов к действию факторов среды, полученные с помощью первопринципных методов квантовой теории, могут применяться для модернизации и повышения эффективности методов контроля численности насекомых, основанных на применении феромонных препаратов.

Методы исследования

Теоретическое моделирование и расчёт физических характеристик молекул феромонов проводился в рамках теории функционала плотности с помощью B3LYP функционала, с использованием базисных пакетов 6-31G** и cc-pVDZ, реализованных в программе GAMESS-US. Расчёт спектров поглощения и оптимизация молекул в возбуждённом состоянии проводился методом Time Dependent. Оценка влияния термического воздействия на феромонные молекулы проводилась с помощью метода, основанного на расчёте мод нормальных колебаний.

Положения, выносимые на защиту

1. Изменения конформации феромонов влияют на полную энергию молекул, электрический дипольный момент и длины волн поглощения.
2. На спектр поглощения феромонов влияет наличие, количество и взаимное расположение кратных связей в молекуле, а не наличие и вид кислородсодержащей функциональной группы.
3. Изменение электронной и атомной структуры молекул при действии электромагнитного излучения для непредельных феромонов происходит в области расположения кратных связей.
4. Для бициклических феромонов жесткокрылых насекомых, при переходе в возбуждённое состояние наблюдается значительное увеличение длины одной из связей, входящих в оба цикла, что может приводить к раскрытию одного из циклов молекулы и разрушению феромона.
5. При воздействии повышенных температур у феромонов жесткокрылых насекомых с наибольшей вероятностью будут разрушаться одинарные и напряжённые связи в углеродном скелете.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на конференциях: Всероссийская научно-практическая конференция "Лесной и химический комплексы – проблемы и решения" (г. Красноярск, 2015), Всероссийская научно-практическая конференция с международным

участием «Интенсификация лесного хозяйства России: проблемы и инновационные пути решения» (г. Красноярск, 2016), XVIII Всероссийский симпозиум с международным участием «Сложные системы в экстремальных условиях» (Красноярск 2016), X Международная конференция молодых учёных по химии «Менделеев-2017» (г. Санкт-Петербург, 2017), Всероссийская научно-практическая конференция "Лесной и химический комплексы – проблемы и решения" (г. Красноярск, 2017), XIX Всероссийский симпозиум с международным участием «Сложные системы в экстремальных условиях» (Красноярск 2018).

Публикации

По теме диссертации опубликованы 5 статей, из которых 3 работы опубликованы в журналах, индексируемых базой Scopus, а также журналах, входящих в перечень ВАК РФ. Список основных работ приводится в конце автореферата.

Структура и объём диссертации

Диссертация изложена на 100 страницах машинописного текста и включает 32 иллюстрации и 9 таблиц. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, 1 приложения и списка литературы. Библиография содержит 97 наименований, из которых 60 на иностранных языках.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-04-00132 А), при поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фондом поддержки научной и научно-технической деятельности №16-44-243019).

Содержание работы

Во **введении** раскрыта актуальность проводимых исследований, обоснован выбор объектов исследования, сформулирована цель работы, указана научная новизна и практическая значимость полученных результатов. В **первой главе** представлен литературный обзор по теме диссертации. Изложены основные этапы феромонной коммуникации насекомых, указаны факторы, определяющие её эффективность, дано описание объектов исследования. В **второй главе** приведено описание методов теоретического исследования структуры и свойств феромонов.

В **третьей главе** представлены результаты расчётов структурных и спектральных характеристик феромонов чешуекрылых насекомых: шелкопрядов и пядениц. Данные расчётов для феромонов трёх видов шелкопрядов подробно изложены в **разделе 3.1**, результаты расчётов для феромонов восьми видов пядениц описаны в **разделе 3.2**. Все феромоны чешуекрылых насекомых представляют собой углеводороды нормального строения с длиной цепи от двенадцати до двадцати одного атома углерода и их

кислородсодержащие производные, относящиеся к спиртам, альдегидам, эпоксидам, сложным эфирам и кетонам. Исходя из структурных особенностей, все феромоны чешуекрылых можно разделить на 4 группы: непредельные углеводороды (рисунок 1А), непредельные кислородсодержащие соединения (рисунок 1В), непредельные кислородсодержащие соединения с сопряжёнными двойными связями (рисунок 1С) и феромоны, не имеющие в структуре кратных связей (рисунок 1D).

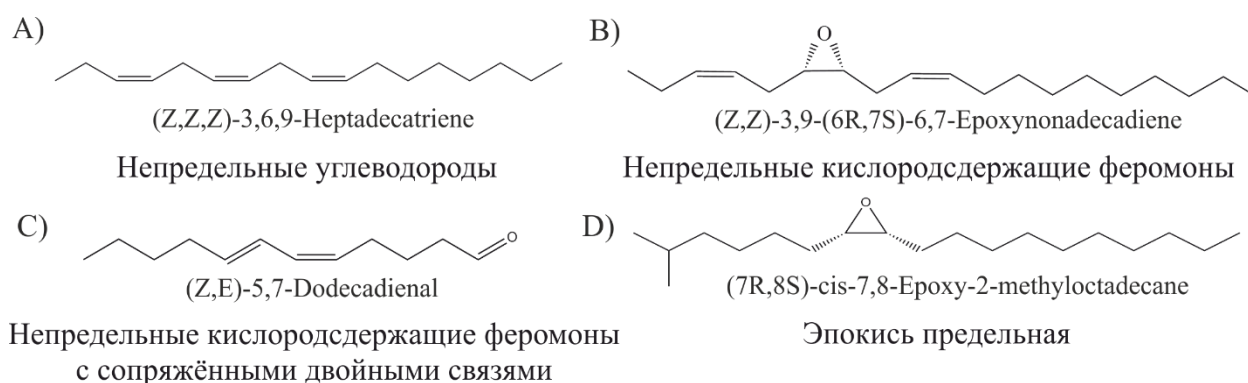


Рисунок 1 – Атомная структура феромонов чешуекрылых насекомых

Геометрия феромонов чешуекрылых насекомых позволяет образовывать конформеры за счёт вращения частей молекулы друг относительно друга вокруг σ -связей, поэтому на первом этапе исследования было выполнено моделирование и расчёт свойств феромонов в различных конформациях, отличных от линейной структуры. Для всех конформеров были определены энергетические и структурные характеристики в основном и возбуждённом состоянии, рассчитаны спектры поглощения электромагнитного излучения. Анализ полученных данных показал, что изменение конформации приводит к изменению полной энергии молекул не более чем на 24 кДж/моль, что составляет менее 0,001% от значения полной энергии молекул. В среднем, разница между полной энергией конформеров составляет 6 кДж/моль. Незначительная разница по энергии между конформерами говорит о том, что для феромонов чешуекрылых насекомых не характерно образование определённых конформаций. На рисунке 2 приведены примеры феромонов в линейной (K1) и скрученной (K2) конформациях с соответствующими значениями линейных размеров молекулы, электрического дипольного момента и длины волны, соответствующей максимуму поглощения.

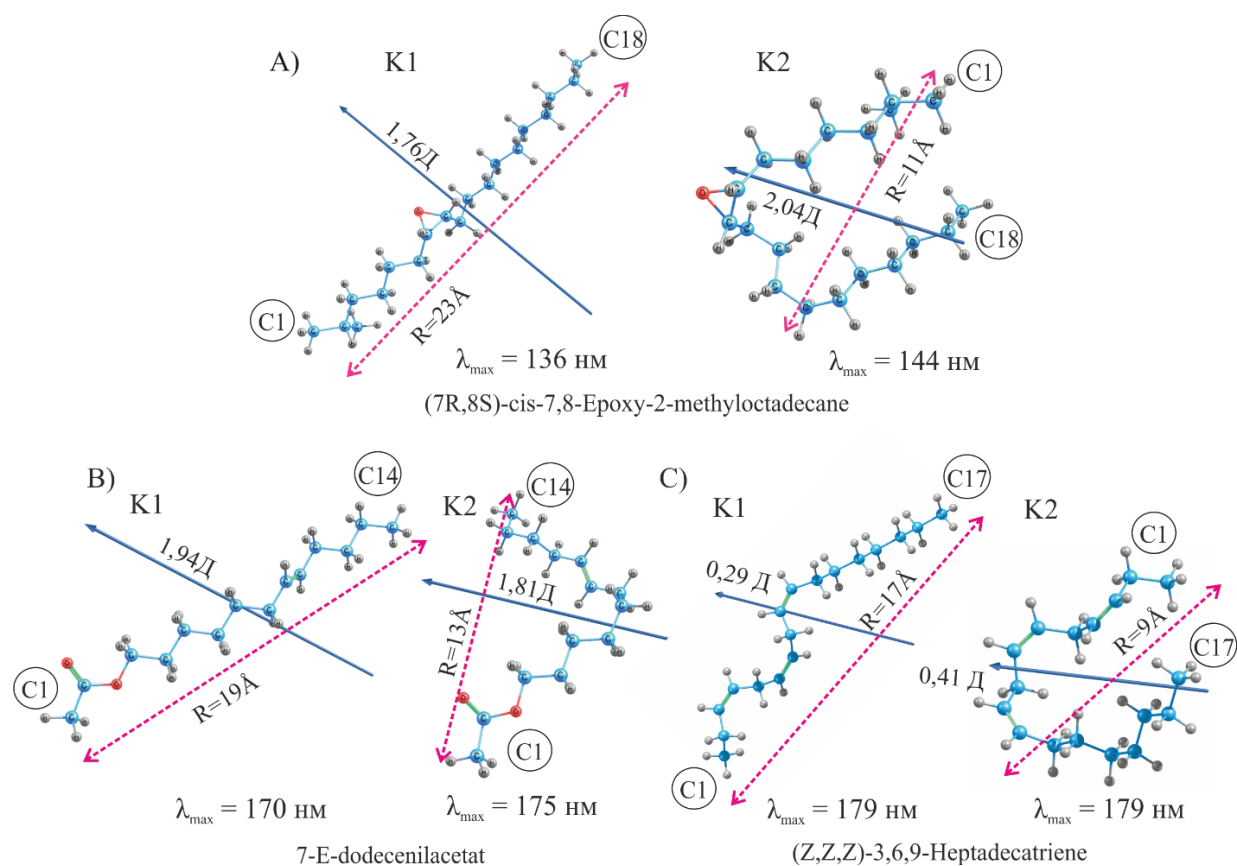


Рисунок 2 – Атомная структура конформеров и их характеристики для разных типов феромонов: А – предельная эпокись, В – непредельный кислородсодержащий феромон, С – непредельный углеводород. Атомы углерода обозначены синим цветом, атомы водорода – серым, атомы кислорода – красным; на концах углеродной цепи указаны порядковые номера атомов углерода; синяя стрелка указывает направление вектора дипольного момента, соответствующие значения дипольного момента указаны в Дебай; красной пунктирной линией с двойной стрелкой обозначено расстояние между крайними точками структуры, соответствующие значения линейных размеров молекул приведены в ангстрем, Å; длины волн поглощения указаны в нанометрах, nm

Было рассмотрено влияние геометрии молекул на значение электрического дипольного момента и спектры поглощения феромонов. Для кислородсодержащих феромонов изменение конформации приводит к изменению дипольного момента в среднем на 30% относительно линейной структуры (рисунок 2А и 2В), для углеводородов увеличение дипольного момента при переходе от линейной конформации к максимально скрученной составляет до 50% (рисунок 2С). Значения дипольного момента и длин волн, соответствующих максимуму поглощения для разных типов феромонных молекул приведены в таблице 1.

Таблица 1. Рассчитанные значения электрического дипольного момента (μ , Д) и длины волн, соответствующие максимуму поглощения (λ_{\max} , нм) для феромонов чешуекрылых насекомых

Тип феромона	μ , Д	λ_{\max} , нм
Феромон, не содержащий кратных связей	1,76-2,04	136-144
Непредельные углеводороды	0,29-0,49	179
Непредельные кислородсодержащие феромоны	1,23-2,65	168-204
Непредельные кислородсодержащие феромоны с сопряжёнными двойными связями	1,50-2,71	224-227

Для кислородсодержащих феромонов значения электрического дипольного момента лежат в диапазоне 1,23-2,71 Д, для непредельных углеводородов – в диапазоне от 0,29 до 0,49. Феромоны, в которых частичный положительный и частичный отрицательный заряды находятся на разных частях молекулы, взаимно ориентируются в пространстве таким образом, чтобы рядом находились другие полярные молекулы – компоненты воздуха, например, молекулы воды, чей дипольный момент составляет 1,85 Д [1]. Кулоновское взаимодействие между полярными фрагментами молекул может создать благоприятные условия для их взаимной ориентации, протекания химической реакции и, как следствие, для разрушения феромона. Рассматривая высокую полярность молекул как фактор, способствующий химическому взаимодействию феромонов с полярными компонентами среды, можно заключить, что для кислородсодержащих феромонов вероятность разрушения в результате протекания химических реакций будет выше, чем для феромонов-углеводородов, чей дипольный момент составляет значительно меньше 1 Д, во всех возможных конформациях.

Все рассчитанные феромоны чешуекрылых поглощают излучение, соответствующее ультрафиолетовой части спектра, в диапазоне от 130 до 230 нм. Изменение геометрии для некоторых феромонов приводит к сдвигу максимума поглощения, но не более чем на 8 нм, то есть, не более чем на 6%. Анализ спектральных характеристик показал, что максимум поглощения феромонов зависит в первую очередь от наличия и взаимного расположения кратных связей и практически не зависит от типа кислородсодержащей функциональной группы. Наибольшая энергия требуется для возбуждения предельной эпокси, минимальная – для феромонов с сопряжёнными двойными связями. Как было замечено ранее, изменение конформации молекулы не приводит к значительному смещению максимума поглощения.

Воздействие электромагнитного излучения приводит к изменению электронной и атомной структуры феромонов. Для диспарлюра, феромона непарного шелкопряда, не имеющего в структуре кратных связей, изменение электронной плотности при поглощении излучения происходит в области эпоксидного кольца для всех конформеров. Расчёт геометрии диспарлюра в возбуждённом состоянии показывает аналогичные структурные изменения для всех конформаций: в эпоксидном кольце меняются значения валентных углов, одна из связей С-О увеличивается в среднем до 0,9 Å, что может в дальнейшем привести к её разрыву и, как следствие, к раскрытию цикла и разрушению феромона. Большинство феромонов чешуекрылых насекомых относится к непредельным соединениям, содержащим в структуре до трёх двойных связей. Анализ электронной структуры молекул феромонов показывает, что независимо от наличия и типа кислородсодержащей функциональной группы, перераспределение электронной плотности при поглощении света происходит в области расположения двойных связей и соответствует переходу электрона с π -связывающих на π^* -разрыхляющие орбитали (рисунок 3).

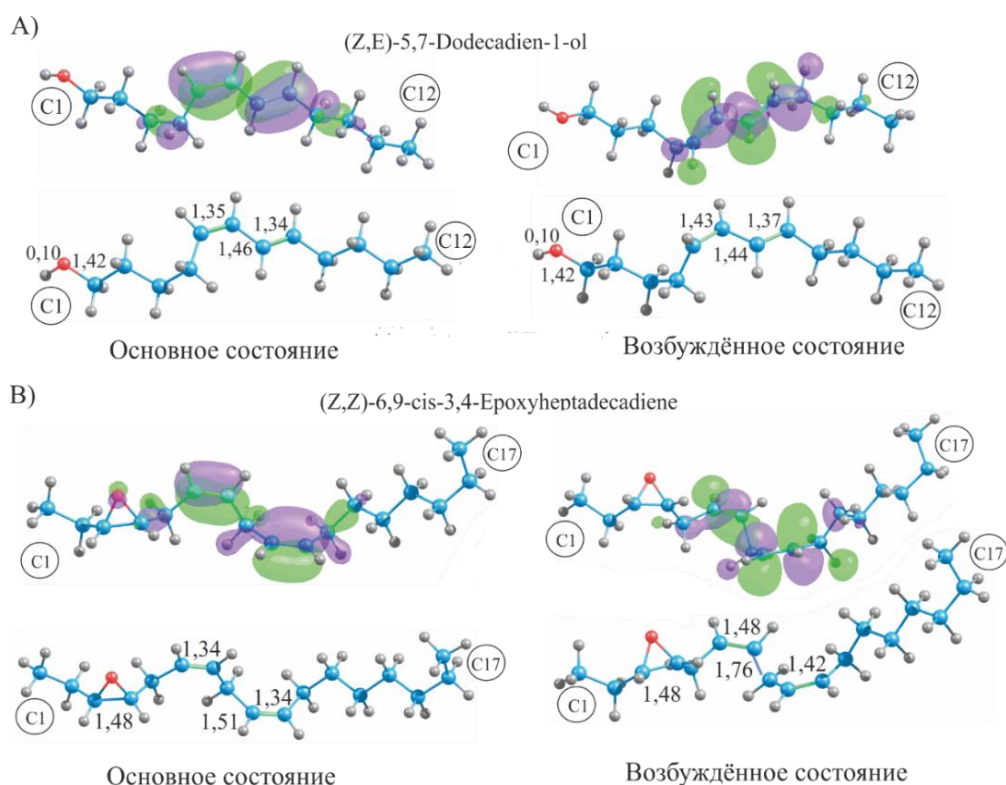


Рисунок 3 – Атомная и электронная структура феромонов в основном и возбуждённом состоянии: А – непредельный спирт; В – непредельная эпокись. Атомы углерода обозначены синим цветом, атомы водорода – серым, атомы кислорода – красным.

Длины химических связей указаны в ангстрем

На рисунке 3 приведены значения длин химических связей в молекулах непредельного спирта и непредельной эпокиси в основном и в возбуждённом состоянии. Изменение длин связей происходит только в области расположения кратных связей и не затрагивает кислородсодержащие функциональные группы. Аналогичные структурные изменения происходят во всех непредельных феромонах чешуекрылых. Увеличение длин двойных связей происходит в среднем на 0,1 Å. Такое изменение длины связи маловероятно приведёт к разрушению исходной атомной структуры молекул только под действием электромагнитного излучения, но будет повышать их реакционную активность и способствовать протеканию химических реакций при взаимодействии с компонентами воздуха. Взаимодействие феромона с белком обонятельного рецептора насекомого происходит по принципу «ключ-замок» [2], то есть важную роль помимо химического состава феромона играет его геометрическое соответствие с белком. Поэтому протекание химических реакций или существенное изменение начальной геометрии молекулы будет приводить к деактивации феромона как носителя информации.

Рассчитанные характеристики феромонов чешуекрылых были сопоставлены с данными о поисковой активности насекомых. На рисунке 4 показаны спектры поглощения феромонов двух видов: непарного и соснового шелкопряда.

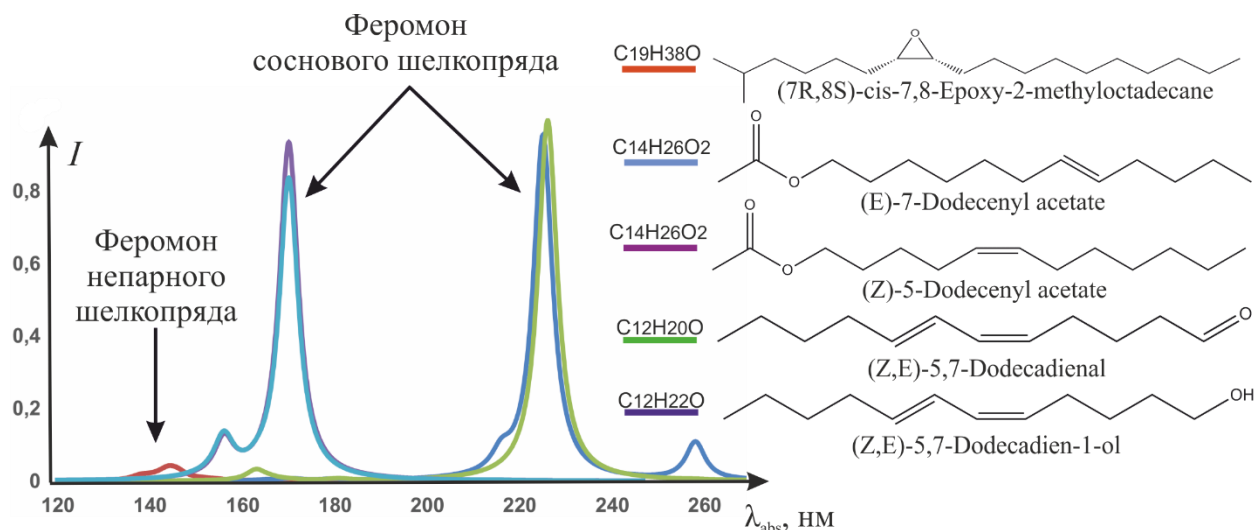


Рисунок 4 – Спектры поглощения электромагнитного излучения феромонов непарного и соснового шелкопряда. λ_{abs} – длина волны поглощения в нанометрах, нм;

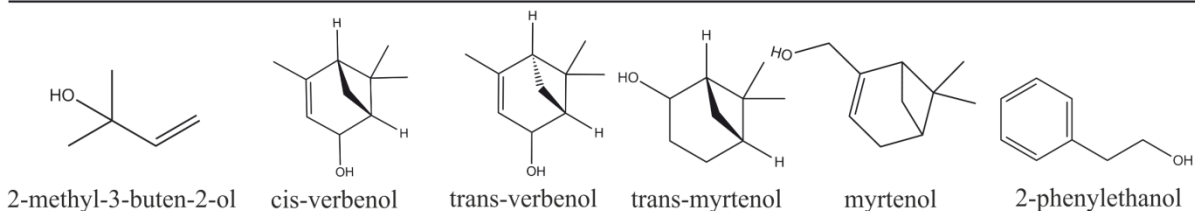
I – интенсивность, относительные единицы

Феромон непарного шелкопряда состоит из одного компонента – диспарлюра, феромон соснового шелкопряда включает четыре компонента, структура молекул показана на рисунке 4. Можно видеть явные различия в интенсивности и длинах волн

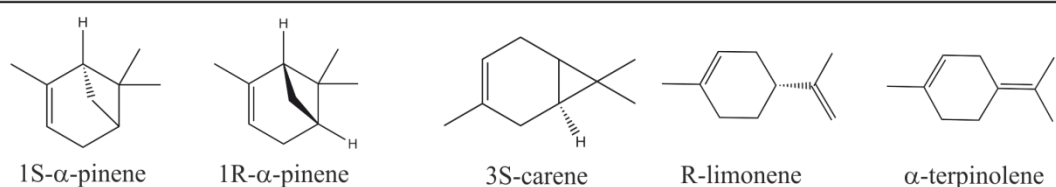
поглощения феромонов этих двух видов. Известно, что для непарного шелкопряда, чей феромон поглощает в области 130 нм с очень низкой интенсивностью, характерно поисковое поведение в течение всего дня [3], в то время как для соснового шелкопряда характерна активность в вечерние и ночные часы [4], в отсутствие солнечной радиации. Для феромонов сибирского шелкопряда [5] и пядениц – ночных бабочек [6], спектры поглощения лежат в том же диапазоне, что и для соснового шелкопряда и имеют близкие значения интенсивности электронных переходов. Прослеживаемая взаимосвязь между спектральными характеристиками молекул и данными о времени лёта позволяет предположить, что физические свойства феромонов в некоторой степени определяют время поисковой активности насекомых.

В **четвертой главе** дано описание результатов квантово-химических расчётов молекул феромонов трёх видов жесткокрылых насекомых. Феромоны жесткокрылых (рисунок 5) относятся к терпенам, производным изопрена. Молекулы можно классифицировать по наличию в молекуле замкнутых циклов: нециклические феромоны, феромоны с одним циклом и феромоны с двумя циклами. С другой стороны, феромоны жуков можно разбить на те же группы, что и феромоны чешуекрылых, исходя из наличия в молекулах кратных связей и атомов кислорода.

Короед-типограф



Чёрный пихтовый усач



Чёрный сосновый усач

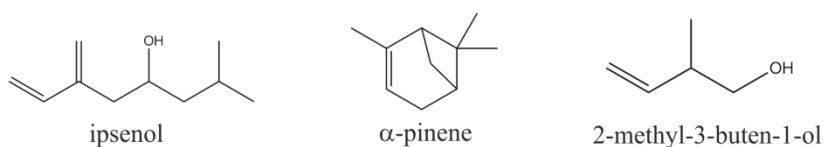


Рисунок 5 – Атомная структура феромонов жесткокрылых насекомых

В **разделе 4.1** представлены данные расчётов энергетических, структурных и фотофизических характеристик феромонов. Структура феромонов жесткокрылых

насекомых ограничивает вращение частей молекул друг относительно друга, и как следствие, не предполагает образование пространственных конформаций для молекул феромонов. Рассчитанные значения дипольного момента и длин волн, соответствующих максимуму поглощения, представлены в таблице 2.

Таблица 2. Рассчитанные значения электрического дипольного момента (μ , Д) и длины волн, соответствующие максимуму поглощения (λ_{max} , нм) для феромонов жесткокрылых насекомых

Тип феромона	Углеводороды		Кислородсодержащие	
	μ , Д	λ_{max} , нм	μ , Д	λ_{max} , нм
Феромоны нециклические	-	-	1,24-1,66	157-219
Феромоны с одним циклом	0,19-0,65	166-188	1,68	174
Феромоны с двумя циклами	0,15-0,65	166-190	1,40-1,67	144-204

Для феромонов, не содержащих в структуре атом кислорода, дипольный момент лежит в диапазоне от 0,16 до 0,70 Д, для кислородсодержащих – от 1,24 до 1,67 Д. Возможное влияние полярности феромонных молекул на их устойчивость к химическому взаимодействию с компонентами воздуха обсуждалось ранее при описании характеристик феромонов чешуекрылых насекомых. Сделанные заключения применимы и к феромонам жесткокрылых насекомых, для которых значения дипольных моментов лежат в близких интервалах с феромонами чешуекрылых.

Для всех рассматриваемых молекул значения длин волн поглощения лежат в диапазоне 156-223 нм, что соответствует ультрафиолетовой области спектра. Все бициклические феромоны, кроме молекулы *trans-mytrenol* содержат в структуре двойную связь, входящую в шестичленный цикл (рисунок 5). Отсутствие двойных связей в молекуле *trans-mytrenol* согласуется с тем, что максимум поглощения для этого феромона лежит в области более коротких длин волн (144 нм), чем у бициклических феромонов имеющих кратную связь (максимум поглощения в диапазоне 174 нм – 204 нм).

Расчёт фотофизических характеристик показал, что для непредельных нециклических и моноциклических феромонов поглощение светового излучения приводит к перераспределению электронной плотности в основном в области расположения кратных связей, и соответствует переходу электрона с π -связывающих на π^* -разрыхляющие орбитали. Наибольшие изменения атомной структуры после релаксации заключаются в увеличении длин двойных связей в среднем на 0,1 Å. Нециклические и моноциклические феромоны изначально не содержат напряжённых участков в структуре.

Таким образом, поглощение кванта света может привести к повышению реакционной способности молекул за счёт увеличения длин связей, но маловероятно приведёт непосредственно к разрушению начальной структуры без дополнительного воздействия других внешних факторов.

Бициклические феромоны содержат в структуре шести- и четырёхчленные циклы, за исключением молекулы 3S-carene, содержащей шести- и трёхчленные циклы (рисунок 5). В основном состоянии все бициклические феромоны имеют в структуре напряжённые участки, где длины одинарных связей между атомами углерода превышают 1,54 Å, и межатомные углы отличаются от межатомного угла 109°, характерного для расположения sp^3 -гибридизированных орбиталей. Для молекул trans-myrtrenol, α -pinene, cis-verbenol, myrtrenol, trans-verbenol, 1R- α -pinene и 1S- α -pinene изменения атомной структуры, происходящие в следствие перехода молекулы в возбуждённое состояние, носят аналогичный характер, поэтому на рисунке 6, в качестве примера, приведена только молекула trans-verbenol.

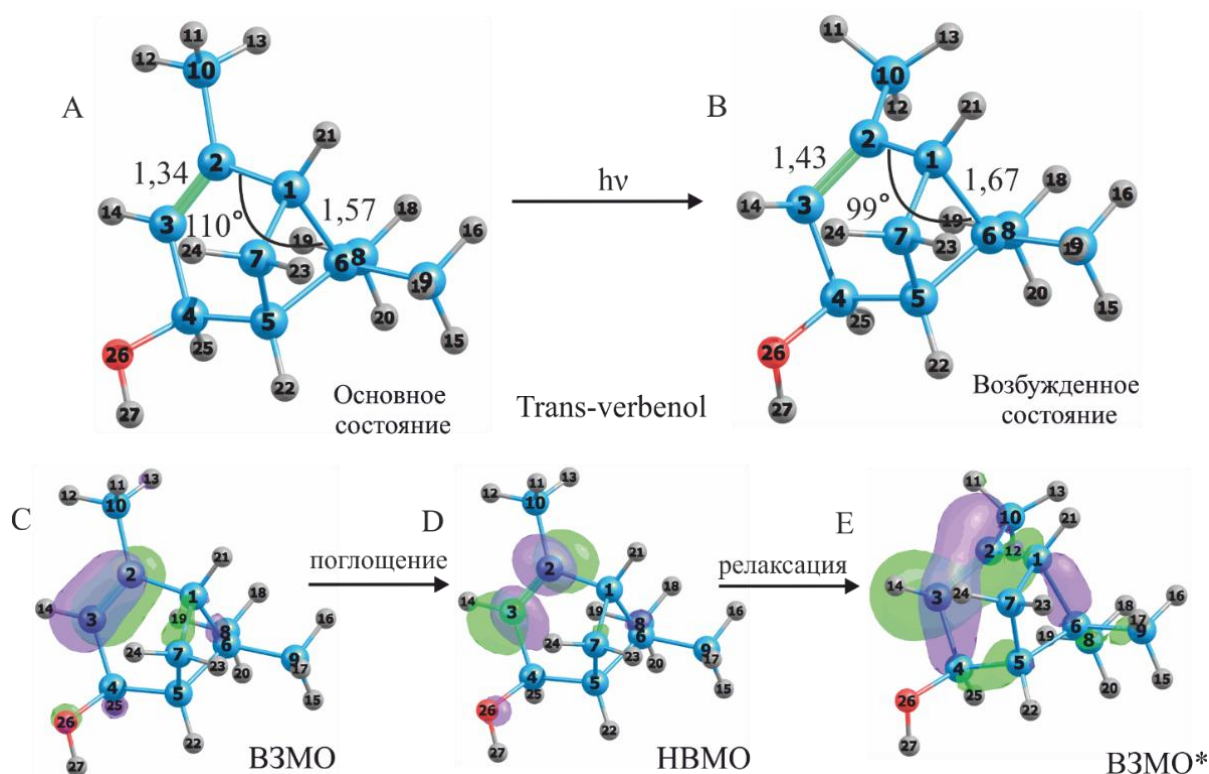


Рисунок 6 – Атомная и электронная структуры молекулы trans-verbenol в основном и возбуждённом состояниях. ВЗМО – верхняя занятая молекулярная орбиталь; НВМО – нижняя вакантная молекулярная орбиталь

Как показано на рисунке 6 А, в основном состоянии молекула trans-verbenol включает в себя два цикла: шестичленный цикл C1-C2-C3-C4-C5-C6 и четырёхчленный

C1-C7-C5-C6. Большой цикл содержит двойную связь между атомами C2 и C3 (1,34 Å). Угол между атомами C2-C1-C6 равен 110°, такое расположение атомов обеспечивает эффективное перекрывание *p*-орбиталей с образованием σ_{p-p} -связей. На рисунке 6 С представлена электронная структура молекулы в основном состоянии. Электронная плотность сосредоточена в основном у атомов C2 и C3 в шестичленном цикле, у атомов C7-C1-C6. – в малом цикле. При поглощении наибольшую интенсивность имеет переход электрона с верхней занятой орбитали на нижнюю вакантную молекулярную орбиталь (рисунок 6 D). Молекулярные орбитали между атомами C2 и C3 в большом цикле и между атомами C7-C1-C6 в меньшем цикле при поглощении принимают разрыхляющий характер. Релаксация атомной структуры (рисунок 6 В) приводит к тому, что длина связи между атомами C2 и C3 увеличивается до 1,43 Å, что соответствует переходу двойной связи в полуторную; расстояние между атомами C1 и C6 возрастает до 1,67 Å, это указывает на слабый характер σ_{p-p} -связи, что может привести к дальнейшему разрыву и раскрытию циклов. Угол между атомами C2-C1-C6 при этом изменяется от 110° до 99°. В результате, при возбуждении молекулы в структуре образуется новый шестичленный цикл, представленный атомами C1-C2-C3-C4-C5-C7. На рисунке 6Е представлено распределение электронной плотности в молекуле *trans-verbenol* после электронной релаксации, соответствующее нахождению электрона на ВЗМО молекулы с изменённой атомной структурой (ВЗМО*). Расположение атомов C2-C1-C6 под углом 99° обеспечивает перекрывание *p*-орбиталей атомов углерода C1 и C6 менее эффективно, чем в первоначальной структуре, поэтому связь C1-C6 становится слабее. В основном состоянии (рисунок 6 А) длина связи C1-C6 составляет 1,59 Å, можно ожидать, что после возбуждения молекула будет переходить в более устойчивую структуру, не содержащую напряжённых связей. Аналогичные изменения происходят во всех молекулах феромонов ксилофагов, содержащих два напряжённых цикла.

Для молекулы 3S-carene (рисунок 5) при переходе в возбуждённое состояние увеличение длины связи, входящей в оба цикла, составляет 0,31 Å. В случае рассмотренного ранее *trans-verbenol* раскрытие четырёхчленного цикла приводит к сохранению в структуре шестичленного цикла, в то время как разрыв связи в 3S-carene должен привести к образованию цикла из семи углеродных атомов. Такая структура не характерна для терпенов и их производных [7]. Таким образом, для молекулы 3S-carene, в отличие от остальных бициклических феромонов менее вероятно разрушение первоначальной геометрии при поглощении света.

Для жесткокрылых насекомых, так же, как и для чешуекрылых, проводилось сопоставление рассчитанных физических свойств феромонов с данными о поисковой

активности. На рисунке 7 изображён спектр поглощения электромагнитного излучения феромона чёрного соснового усача.

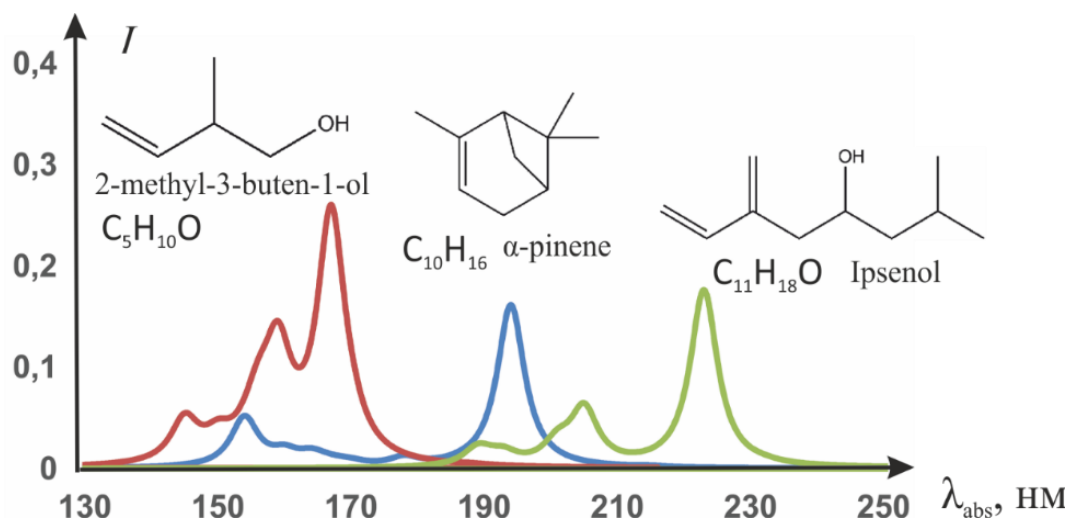
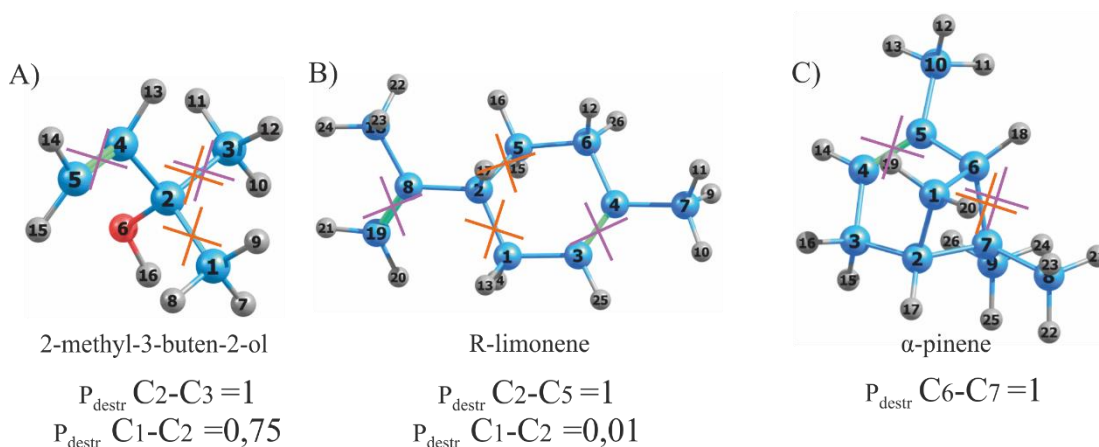


Рисунок 7 – Спектры поглощения феромонов соснового усача. λ_{abs} – длина волны поглощения в нанометрах, нм; I – интенсивность, относительные единицы

Феромоны усача поглощают в том же диапазоне длин волн, что и феромоны соснового шелкопряда (рисунок 4), но с гораздо меньшей интенсивностью. То есть, для феромонов усача возбуждение молекул с последующим изменением геометрии молекул будет протекать с меньшей вероятностью, чем для феромонов шелкопряда, что делает их более устойчивыми к световому воздействию. Сделанные на основе расчётов выводы согласуются с тем фактом, что в отличие от соснового шелкопряда, для чёрного соснового усача характерна активность в течение светового дня [8].

Раздел 4.2 посвящён оценке устойчивости феромонных молекул жесткокрылых насекомых к термическому воздействию с помощью метода, основанного на расчёте мод нормальных колебаний молекул [9, 10]. Для оценки теплового воздействия для каждой связи в молекуле рассчитывалась вероятность её разрушения P_{destr} . Вероятности нормировались относительно вероятности разрушения самой слабой связи в молекуле. Воздействие тепла сравнивалось с воздействием света, где в качестве критерия разрушения связи использовалось увеличение длины связи при переходе из основного состояния в возбуждённое. На рисунке 8 приведены примеры трёх различных типов феромонов: не содержащий циклов, с одним циклом и бициклический.



Рискнок 8 – Результат светового и теплового воздействия на феромоны жесткокрылых.

P_{destr} – вероятность разрушения связи. Связи, которые с наибольшей вероятностью разрушаются под действием тепла обозначены красным крестом, под действием света – фиолетовым крестом

Для нециклических и моноциклических феромонов при тепловом воздействии с наибольшей вероятностью меняются длины одинарных связей, в то время как воздействие света приводит в первую очередь к увеличению длин кратных связей. Для всех бициклических феромонов и тепловое и световое воздействие с наибольшей вероятностью приводят к разрушению одной и той же одинарной связи, входящей в оба цикла. Ранее, при описании фотофизических процессов для бициклических феромонов, было показано, что увеличение длины такой связи может привести к раскрытию цикла, изменению геометрии и деактивации феромона. Для молекулы α -pinene реакция термической изомеризации применяется для получения limonene [7], широко применяемого в качестве ароматической отдушки при производстве парфюмерии, моющих средств и лекарств. Структурные изменения, происходящие в этой реакции соответствуют тем, которые определены в ходе расчётов – разрушение связи C6-C7 и раскрытие одного из циклов, что подтверждает возможность применения метода оценки влияния термического воздействия для феромонных молекул.

В результате проведённого теоретического исследования было установлено, какое влияние световое и тепловое воздействие оказывают на структуру феромонных молекул. Расчёты показали, что исследуемые феромоны показывают различную устойчивость к воздействию этих факторов, и что относительная устойчивость феромонов в свою очередь согласуется с данными о суточной активности насекомых. Таким образом, расчёт физических характеристик феромонов может быть использован для объяснения некоторых поведенческих особенностей известных видов и предсказания поведения

малоизученных насекомых. Теоретическая оценка устойчивости феромонов к факторам среды может применяться для повышения эффективности методов контроля численности насекомых, основанных на применении феромонных препаратов, и учитываться при построении математических моделей, описывающих поведение насекомых. Также одним из перспективных направлений развития исследования является компьютерное моделирование процессов взаимодействия феромонов с белками обонятельных рецепторов насекомых.

Выводы

1. Изменение конформации для феромонов чешуекрылых насекомых приводит к наибольшим изменениям в величинах дипольных моментов: для кислородсодержащих феромонов изменение электрического дипольного момента составляет до 30% от начального значения, для непредельных углеводородов – до 50%. В меньшей степени изменение конформации влияет на сдвиг максимума поглощения (менее чем на 6%) и на изменение полной энергии молекул (не более чем на 24 кДж/моль).

2. Моделирование процессов фотовозбуждения показало, что на длины волн поглощения влияет наличие, количество и взаимное расположение кратных связей в молекуле. Для феромонов, не содержащих кратные связи, максимум поглощения лежит в диапазоне 136-144 нм, для непредельных углеводородов и непредельных кислородсодержащих феромонов – в диапазоне 157-204 нм, для кислородсодержащих феромонов с сопряжёнными двойными связями – в диапазоне 226-230 нм.

3. Изменение электронной и атомной структуры молекул при действии электромагнитного излучения для непредельных феромонов происходит в области расположения кратных связей, не зависимо от наличия и вида кислородсодержащей функциональной группы, длина двойной связи при поглощении увеличивается в среднем на 0,9 Å. Для бициклических феромонов жесткокрылых насекомых, при переходе в возбуждённое состояние наблюдается увеличение длины одной из связей, входящих в оба цикла, в среднем на 1,1 Å что может приводить к раскрытию одного из циклов молекулы и разрушению молекулы феромона.

4. Оценка устойчивости феромонов жесткокрылых насекомых к термическому воздействию с использованием результатов первопринципных расчётов показала, что при термическом воздействии в нециклических и моноциклических молекулах с наибольшей вероятностью меняются длины одинарных связей, в то время как световое излучение в первую очередь воздействует на кратные связи, приводя к увеличению их длин. Для бициклических непредельных феромонов воздействие светового излучения и термического воздействия приводят к аналогичным структурным изменениям –

увеличению длины одинарной связи, входящей в оба цикла, что может привести к её разрыву и раскрытию одного из циклов в структуре молекулы.

Список цитируемой литературы

1. Shostak, S. L. The dipole moment of water. I. Dipole moments and hyperfine properties of H₂O and HDO in the ground and excited vibrational states/ S. L. Shostak, W. L. Ebenstein, and J. S. Muentner// Journal of Chemical Physics. – 1991. – Vol. 94. – P. 5875.
2. Rutzler, M. Molecular biology of insect olfaction: recent progress and conceptual models/ M. Rutzler, L.J. Zwiebel// Journal of Comparative Physiology A. – 2005. – Vol. 191. – P. 777.
3. Кондаков, С.Ю. Организация и проведение феромонного мониторинга за непарным шелкопрядом в лесах Красноярского края/ С.Ю. Кондаков// Лесной журнал. – 2002. – № 1. – С. 44.
4. Insects (Insecta) of the World [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://insecta.pro> (24 августа 2017).
5. Петько В.М. Феромонный мониторинг популяций сибирского шелкопряда. Автореф. дис. канд. биол. наук. Красноярск: ИЛ СО РАН, 2004. 18 с.
6. Hausmann A. The geometrid moths of Europe. Denmark: Apollo Books, 2001. 282 p.
7. Племенков В.В. Химия изопреноидов. Барнаул: Изд. Алтай. Универ., 2007. 123 с.
8. Храмцов, Н. Н. Стволовые вредители леса и борьба с ними/ Н. Н. Храмцов, Н. Н. Падий. – М.:Лесная промышленность, 1965. – 166 с.
9. Fedorov, A.S. New method for calculations of nanostructure kinetic stability at high temperature/ A.S. Fedorov, A.A. Kuzubov, M.A. Visotin, F.N. Tomilin// JMMM. – 2017. – Vol.440. – P. 167.
10. Fedorov, A.S. Relative Isomer Abundance of Fullerenes and Carbon Nanotubes Correlates with Kinetic Stability/ A.S. Fedorov, D.A. Fedorov, A.A. Kuzubov, P.V.Avramov, Y. Nishimura, S. Irle, and H. A. Witek// Phys.Rev.Lett. – 2011. – Vol. 107. – P. 75506.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации:

1. Tomilin F. N. Estimation of the thermal and photochemical stabilities of pheromones/ F. N. Tomilin, A. S. Fedorov, **P. V. Artyushenko**, S. G. Ovchinnikov, T. M. Ovchinnikova, P. E. Tsikalova, V. G. Soukhovolsky // Journal of Molecular Modeling. – 2018. – v.24. – P. 323.
2. **Artyushenko, P.V.** The stability of the pheromones of xylophagous insects to environmental factors: An evaluation 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 // Biophysics. – 2017, Vol. 62, No. 4. – P. 538.

3. **Artyushenko, P.V.** Action on the atomic and electronic structure of pheromone molecules on the effectiveness of communication in xylophagous insects / P.V. Artyushenko, F.N. Tomilin, A.A. Kuzubov, S.G. Ovchinnikov, P.E. Tsikalova, T.M. Ovchinnikova, V.G. Soukhovolsky // J. Structural Chemistry. – 2016. – v.57. – P. 287.
4. Суховольский, В.Г. Система феромонной коммуникации у лесных насекомых: устойчивость «информационных» молекул к факторам внешней среды / В.Г. Суховольский, Ф.Н. Томилин, **П.В. Артюшенко**, П.Е. Цикалова // Сибирский лесной журнал. – 2016. – № 3. – С. 67.
5. **Артюшенко, П.В.** Устойчивость молекул феромонов чешуекрылых насекомых к факторам внешней среды / П.В. Артюшенко, Ф.Н. Томилин, А.А. Кузубов, С.Г. Овчинников, П.Е. Цыкалова, Т.М. Овчинникова // Хвойные бореальной зоны. – 2015. – Т. XXXIII. – № 5-6. – С. 229.