

На правах рукописи

МИКСОН ДАРЬЯ СЕРГЕЕВНА

**ТЕРПЕНОИДЫ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ
ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ И ЕВРОПЕЙСКОЙ
– СОСТАВ, СВОЙСТВА, ХОЗЯЙСТВЕННОЕ
ЗНАЧЕНИЕ**

05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы
дерева; химия древесины

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова».

Научный

руководитель:

Рощин Виктор Иванович

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии лесохимических продуктов, химии древесины и биотехнологии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова»

Официальные

оппоненты:

Кочева Людмила Сергеевна, доктор химических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник лаборатории технологии минерального сырья Института геологии Коми НЦ УрО им. Н.П. Юшкина

Курзин Александр Вячеславович,

кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры органической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»

Ведущая

организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева»

Защита диссертации состоится «28» апреля 2022 года в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.236.08 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана-Черных,4, А-231.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана-Черных, 4, А-231, Ученый Совет.

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии), наименование организации и должность лица с указанием структурного подразделения, представившего отзыв (п.28 Положения о присуждении учёных степеней).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» и на сайте <https://gturp.spb.ru/>.

Автореферат разослан «___» _____ 2022 года

Ученый секретарь
диссертационного
совета

Махотина
Людмила Герцевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В настоящее время существует проблема комплексного использования всей биомассы дерева. На местах лесозаготовок остаются многотоннажные отходы (20-30% от биомассы дерева) в виде древесной зелени (охвоенные ветви), корней, пней, которые практически не используются. Скопление этих отходов отрицательно влияет на экологическую обстановку – происходит выделение метана при перегнивании в почве или выделении CO_2 при сжигании отходов лесозаготовки. И то и другое дополнительно создают пожароопасную обстановку. Лесобιοхимия как наука занимается вопросами комплексной переработки всей биомассы древесных растений, в частности отходов лесозаготовки с получением биологически активных продуктов для многих отраслей промышленности.

В настоящее время существуют и внедрены технологии по переработке древесной зелени сосны, ели и пихты с получением биологически активных веществ (БАВ). Переработка древесной зелени (ДЗ) лиственницы – отсутствует. Невостребованность ДЗ лиственницы как сырья для глубокой химической переработки связана с изменчивостью состава сырья в виду листопадности хвои и с малой изученностью состава экстрактивных веществ кроны. Отдельно отмечают работы по живице лиственницы В.А. Пентеговой и В.А. Ралдугина, по ВМС (арабиногалактан) – С.Д. Антоновского, В.И. Шаркова и исследования под руководством Э.Л. Акима, по фенольным соединениям – В.А. Бабкина и Н.А. Тюкавкиной, по эфирным маслам и кислотам – С.М. Репяха и П.В. Миронова. Но исследования отдельных групп и классов соединений не дают полной картины состава экстрактивных веществ для комплексной переработки лиственницы. Кроме этого подробное знание состава актуально для генетиков, восстановления леса, использования в городском и ландшафтном строительстве, ЦБП.

Изучение состава экстрактивных веществ кроны лиственницы различных видов позволит установить качественный и количественный состав БАВ, определить различие в составе компонентов в изучаемых видах лиственницы; их накопление и расходование в отдельных частях зеленой биомассы в процессе вегетации, предложить направления использования древесной зелени лиственницы – отхода лесозаготовки.

Часть работы выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (задание № 2014/181 «Создание научной базы переработки кроны лиственницы – отхода лесозаготовительной промышленности»)

Цель диссертационной работы заключается в изучении состава экстрактивных веществ кроны лиственницы – *Larix sibirica* Ldb. и *Larix decidua* Mill. – отхода лесозаготовок, отобранных из географически различных мест произрастания и в разные сроки вегетации и определить возможные направления использования БАВ.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

1. Произвести наработку экстрактивных веществ. Установить групповой состав полученных экстрактов. Определить качественный и количественный состав полученных групп БАВ – кислот и нейтральных веществ.

2. Установить состав соединений отдельных классов терпеноидов нейтральных веществ и кислот. Определить состав изопренологов фракции полипренолов из хвои и ДЗ.

3. Сравнить состав соединений двух видов лиственницы – сибирской и европейской и выделить химиотаксономические признаки двух изучаемых видов.

4. Предложить варианты переработки кроны лиственницы – отхода лесозаготовки.

Научная новизна. Установлено, что ДЗ *L.sibirica* содержит в 1.5-2 раза больше смолистых веществ (13.4%), чем ДЗ *L.decidua* (5.6-8%) и в 2-4 раза больше, чем ДЗ видов елей (3-5%) и меньше, чем ДЗ сосны (15-16%). Впервые подробно изучен состав свободных кислот и нейтральных веществ хвои и ДЗ *L.sibirica* и ДЗ *L.decidua*: установлен состав фракций углеводов, сложных эфиров и триацилглиринов, спиртов, стеринов и диолов. Впервые выделена группа полипренолов из хвои и ДЗ. Установлен состав фитостеринов из хвои *L.sibirica* и предложена схема образования основных стеринов в хвое – ситостерина и кампестерина – из циклоартенола. Показано, что в отличие от живицы, в ДЗ протекает биосинтез различных типов строения сесквитерпенов и их кислородсодержащих производных. Впервые в составе терпеноидов хвойных пород России определены два ароматических дитерпеноида – геранил-п-цимен и 9,10-секодегидроабетиновая кислота.

Теоретическая и практическая значимость. Создана научная

база по переработке кроны лиственницы сибирской и европейской – отхода лесозаготовки. На основании выделенных групп БАВ предложены варианты переработки кроны лиственницы с получением суммы кислот, фитостероидов, полипренолов, кормовой добавки для животноводства.

Методы исследования. Для извлечения экстрактивных веществ из кроны лиственницы использовали классический метод экстракции с использованием пропан-2-ола (ИПС), далее из ИП-экстракта выделяли петролейным эфиром (ПЭ) смолистые вещества. Групповой состав определяли по кислотнo-щелочной схеме, выделенные группы соединений исследовали с помощью хроматографических, химических и инструментальных методов анализа: ГХ-МС, ЯМР-спектроскопии. Для определения состава изопренолоидов в полипренолах использовали масс-спектрометрию высокого разрешения – электроспрей (ESI) и высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ).

Достоверность научных результатов обеспечивается тщательностью проведения эксперимента, комплексным подходом с привлечением химических, хроматографических и современных инструментальных методов анализа, а также согласованностью полученных результатов и их соответствием с литературными источниками, банками масс-спектров природных соединений.

Положения, выносимые на защиту:

1.Схема анализа компонентного состава биологически активных веществ, выделяемых углеводородным экстрагентом, из кроны – отхода лесозаготовки – лиственницы сибирской и европейской.

2.Качественный и количественный состав терпеноидов хвои и ДЗ лиственницы, сравнение состава БАВ изучаемых видов лиственницы: пути образования дитерпеноидов – геранил-п-цимена, 9,10-секодегидрабиетиновой кислоты и фитостероидов.

3.Специфические видовые особенности в составе соединений лиственницы сибирской и европейской.

4.Рекомендации по использованию экстрактивных веществ ДЗ лиственницы.

Апробация результатов работы. Отдельные части работы докладывались на российских и международных конференциях: «Химия и технология растительных веществ» (Киров, 2015), «Актуальные проблемы лесного комплекса» (Брянск,2015,2018,2020),

«Леса России: политика, промышленность, наука» (Санкт-Петербург, 2016,2017,2018,2019, 2021), «Химические проблемы современности» (Ростов-на-Дону,2016), «Новые достижения в химии и технологии растительного сырья» (Барнаул,2017,2020), «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2020).

По материалам диссертации опубликовано 20 печатных работ, в том числе 2 научные статьи в журналах, рекомендованном ВАК, 2 статьи в изданиях, входящих в международную реферативную базу данных *Scopus* и *Web of Science*, 4 статьи в сборниках научных трудов (РИНЦ), 1 патент на изобретение.

Личный вклад автора заключается в проведении экспериментальной работы, обработке полученных результатов, их обобщении и формулировке выводов, а также в подготовке к публикации полученных результатов.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы. Основное содержание изложено на 202 страницах машинописного текста, включающих 36 рисунков и 20 таблиц. Библиографический список включает 253 наименования цитируемых работ.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, изложена научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** (литературный обзор) представлены общие сведения о лиственнице, её физиологические особенности, данные по составу терпеноидов из древесины, живицы, коры, ветвей биомассы лиственницы. Рассмотрены общие сведения о биологической активности терпеноидов и методы исследования экстрактивных веществ из древесной зелени.

Во **второй главе** (методическая часть) описаны объекты и методы исследования. Объект исследования – древесная зелень (ДЗ) двух видов лиственницы – лиственницы сибирской (*L.sibirica*) и европейской (*L.decidua*), отобранных в разные периоды вегетации из различных мест произрастания. ДЗ *L.sibirica* I и зеленая хвоя (июнь) – из Томского региона Сибири, ДЗ *L.decidua* I (июнь) – Ленинградская область (Карельский перешеек), желтая хвоя *L.sibirica* (октябрь) –

Ботанический сад СПбГЛТУ, ДЗ *L.sibirica II* и *L.decidua II* (сентябрь) – из Северной Финляндии (г. Пункахарью, насаждения лиственницы природного парка Института природных ресурсов «Luke»).

У всех исходных образцов определяли влажность и количество экстрактивных веществ, извлекаемых органическими растворителями; зеленую хвою *L.sibirica* исследовали на химический состав. Для наработки экстрактивных веществ использовали классический метод экстракции в аппарате Сокслета, экстрагент – ИПС. Спирт из ИП-экстракта удаляли и экстрагировали его ПЭ. Вещества, растворимые в ПЭ, по кислотно-щелочной схеме характеризовали по групповому составу. Кислоты метилировали и в виде метиловых эфиров идентифицировали методом хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС).

Для исследования нейтральных веществ использовали колоночную хроматографию на силикагеле (элюенты ПЭ и ДЭ с градиентным увеличением доли ДЭ, этанол) с элюированием различных классов соединений. Сложные эфиры и триацилглицерины гидролизovali спиртовой щелочью, разделяли на неомыляемые вещества и «связанные» кислоты. Для очистки индивидуальных соединений от примесей в трудноразделимых смесях использовали повторно колоночную хроматографию с силикагелем и с силикагелем, импрегнированным добавкой нитрата серебра (25%). Некоторые фракции предварительно ацетиловали и хроматографировали в виде ацетатов. Состав соединений устанавливали методом ГХ-МС, индивидуальных соединений с применением ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения (ESI) и ВЭЖХ.

В третьей главе (экспериментальная часть) изучен и приведен состав неполярной части экстрактивных веществ кроны лиственницы.

Влажность исходных образцов составила: зеленая хвоя – 43.9%, желтая хвоя – 55.0%, ДЗ *L. sibirica I* – 52.8%, ДЗ *L. sibirica II* – 49.1%, ДЗ *L. decidua I* – 50.3%, ДЗ *L. decidua II* – 36.6%.

Наибольший выход смолистых веществ из ИП-экстракта (табл.1) определен из желтой хвои (76.9%), что практически в 3.7 раза выше, чем из зеленой хвои, и что составило 5.2 и 6.9% от исходного сырья. Из ИП-экстракта ДЗ *L.sibirica* выход составил 30-35%, из ДЗ *L. decidua* – 23-27.0%.

Таблица 1 – Выход смолистых веществ из сух.сырья и ИП-экстракта

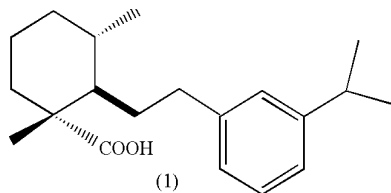
Растворитель	Содержание, %					
	Хвоя		ДЗ			
	зеленая	желтая	<i>L. sibirica</i> I	<i>L. sibirica</i> II	<i>L. decidua</i> I	<i>L. decidua</i> II
ПЭ	21.0*	76.9	35.0	30.0	22.6	27.3
	6.9**	5.2	13.4	13.3	5.6	8.2

* верхняя строка - % от ИП-экстракта; ** нижняя строка - % от сух.сырья

Групповой состав ПЭ-экстрактов определяли по кислотно-щелочной схеме (табл.2). Эпикутикулярные воска по данным ГХ-МС и ЯМР-спектроскопии представлены алифатическими спиртами и их производными, и состоят на 95% из наонакозанола-10. Минорные компоненты – наонакозанон-10, гекса -, гепта -, октакозанол-10.

Анализ свободных кислот методом ГХ-МС показал, что хвоя

содержит 50-70% жирных кислот, в ДЗ зелени преобладают смоляные кислоты. Содержание незаменимых ω -6 и ω -3 ПНЖК суммарно составило от 25.0% до 33.0% от свободных кислот.



Впервые в хвойных семейства *Pinaceae* идентифицирована – 9,10-секодегидроабиетиновая кислота (1). В литературе описано данное соединение при исследовании смолы из различных видов *Callitris* (семейство *Cupressaceae*) и в составе смоляных кислот дистиллированного таллового масла, производимого в США.

Возможно, 9,10-секодегидроабиетиновая кислота образовалась от воздействия микроорганизмов на левопимаровую кислоту. Но, возможно, что она является биосинтезируемым компонентом кислот лиственницы. В сульфатном мыле (действие щелочей), талловых маслах (действие кислот), данная кислота не была обнаружена. В составе кислот из разных частей хвойных России, в которых присутствует левопимаровая кислота (в сосне одна из основных), секоикислота не идентифицирована.

Таблица 2 – Групповой состав веществ, растворимых в ПЭ ИП-экстракта

Группы веществ	Содержание, % от массы ПЭ-экстракта					
	Хвоя		ДЗ			
	зеленая	желтая	<i>L. sibirica I</i>	<i>L. sibirica II</i>	<i>L. decidua I</i>	<i>L. decidua II</i>
Воск	8.0	23.8	35.0	23.0	15.2	29.5
Свободные кислоты	31.5	28.0	32.4	41.0	38.3	28.2
Нейтральные вещества	59.8	48.1	28.2	32.4	44.6	38.3

Нейтральные вещества хвои и ДЗ методом колоночной хроматографии на силикагеле разделили на 6 основных фракций, различающихся по полярности соединений. **Углеводороды** были представлены в основном сесквитерпенами, с преобладанием соединений, продуктов циклизации 1,10-цис-транс-фарнезилпирофосфата – кадиленов и муроленов. Суммарно их содержание в разных образцах составило 39-55% от суммы углеводородов, исключение ДЗ *L. sibirica I* – около 9%.

Идентифицированы среди основных сесквитерпенов характерные для хвойных древесных растений лонгифолен и гумулен, кариофиллен преобладал в желтой хвое и ДЗ *L. sibirica II*.

Идентифицирован ранее не известный для древесных растений второй после дегидроабитана ароматический дитерпен – геранил-п-цимен (2). Исходя из литературных источников, данное соединение может являться секс-феромоном для привлечения насекомых-вредителей только мужского пола. На рис.1 представлена предполагаемая схема образования геранил-п-цимена из предшественника всех дитерпеноидов – геранилгеранилпирофосфата.

Образование данного соединения можно предположить следующим образом. Ферментативное элиминирование пирофосфатной группы на пирофосфатгеранилгеранилциклазе (А) и образовании карбкатиона у С₁ (Б), происходит циклизация С₁-С₆ с образованием шестичленного цикла и нового карбкатиона у С₇ (В). Последующий сдвиг гидрид иона от С₆ на С₇ (В) и элиминирования протона от С₅ (Г) происходит образование в цикле новой двойной связи с образованием 9-геранил-терпинена (Д). Последующая

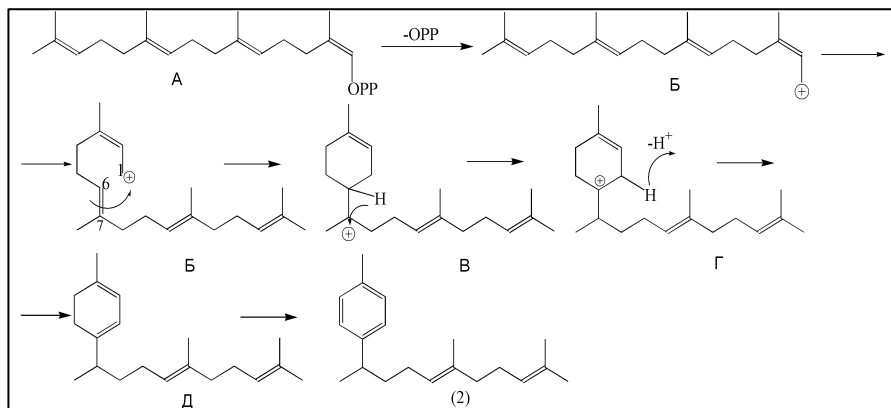


Рисунок 1. Предполагаемая схема образования геранил-*p*-цимена(2) из геранилгеранилпирофосфата

ароматизация 9-геранил-терпинена, вероятно, по типу образования ароматических моно- и сесквитерпенов приводит к геранил-*p*-цимену (2).

В хвое *L.sibirica* отсутствуют макроциклические цембрановые соединения, в отличие от ДЗ *L.sibirica I* и *II*, в которой цембрен составил 10.1 и 26.1% соответственно. Изоцембрен найден только в ДЗ *L. sibirica*, ранее его находили в коре этого вида. Присутствуют трициклические углеводороды абиетинового и пимарового типов, в том числе в виде нор- производных (с отрывом метила от C₄).

Основной компонент монотерпенов – 3-карен, содержание в хвое и ДЗ *L.sibirica* 4-4.5%, в ДЗ *L.decidua* – до 2.0% (от фракции углеводородов). Монотерпены в желтой хвое отсутствовали.

Сложные эфиры и триацилглицерины. В хвое сложные эфиры – основная группа соединений нейтральной части, содержание которых составило 31.3% (здесь и далее % от нейтральных веществ) в зеленой и 33.8% в желтой хвое соответственно, в остальных образцах содержание практически одинаково и составляет около 20%.

Фракции кислотных и спиртовых составляющих – продуктов щелочного гидролиза сложных эфиров, и сопутствующих им соединений, анализировали методом колоночной хроматографии и ГХ-МС. Основные кислоты в хвое *L. sibirica* аналогичны группе свободных – линолевая и линоленовая, в ДЗ – линолевая, линоленовая

и олеиновая. В «связанных» кислотах триацилглицеринов доля олеиновой кислоты возрастает до 35%. Основные компоненты неомыляемых веществ, сопутствующие фракции триацилглицеринов, – токоферол, фитол и нонакозанол-10.

Колоночной хроматографией на силикагеле неомыляемые вещества сложных эфиров разделили на три основные фракции. Фракция А состояла из соединений, которые не изменили значение *R_f* на ТСХ после проведения гидролиза, содержала в себе компоненты, не вступающие в реакцию щелочного гидролиза – оксиды, альдегиды, кетоны, нативные метиловые эфиры смоляных кислот. Фракция Б состояла из одного компонента (пятно ТСХ). Анализ фракции методами ЯМР-спектроскопии, ВЭЖХ и масс-спектрометрии (ESI) показал, что она состоит из пренолов, содержащих от 12 до 20 изопреновых звеньев в цепи молекул. Пренолы 15,16,17 и 18 в сумме составляют около 75% от фракции. Фракция С состояла из алифатических спиртов, тритерпенолов и стеринов.

Во фракции А зеленой хвои и ДЗ *L. sibirica I* идентифицированы редкие компоненты α - и β -иононы. Во всех исследуемых образцах найдены оксиды – эпиманоилоксид и маноилоксид. Дитерпеновые трициклические альдегиды преобладают в ДЗ *L. decidua II*, в ДЗ *L. decidua I* идентифицирован только дегидроабиетиналь. Абиетиналь и неоабиетиналь найдены только в ДЗ *L. sibirica I, II* и ДЗ *L. decidua II*. В ДЗ *L. sibirica I* идентифицирован коричный спирт. Нативные метиловые эфиры трициклических смоляных кислот преобладали в ДЗ *L. decidua II* (8.3%).

Фитостерины составили около 31% от фракции С зеленой хвои, которые были ацетилированы и выделены рехроматографией на силикагеле, импрегнированным нитратом серебра. Идентификация соединений проведена методами ГХ-МС и ЯМР-спектроскопии ¹H и ¹³C. На основании идентифицированных соединений предложена схема (рис.2) образования основных стеринов – ситостерина и кампестерина, в хвое *L. sibirica*.

Спирты. Монотерпеновые спирты составили наименьшую долю, основные компоненты – α -терпинеол, терпинен-4-ол и борнеол. Сесквитерпеновые спирты представлены бициклическими соединениями – Т, α - и δ -кадинолами и Т-мурололом, что отличает ДЗ от живиц лиственницы, в которых сесквитерпеноиды (спирты) не найдены.

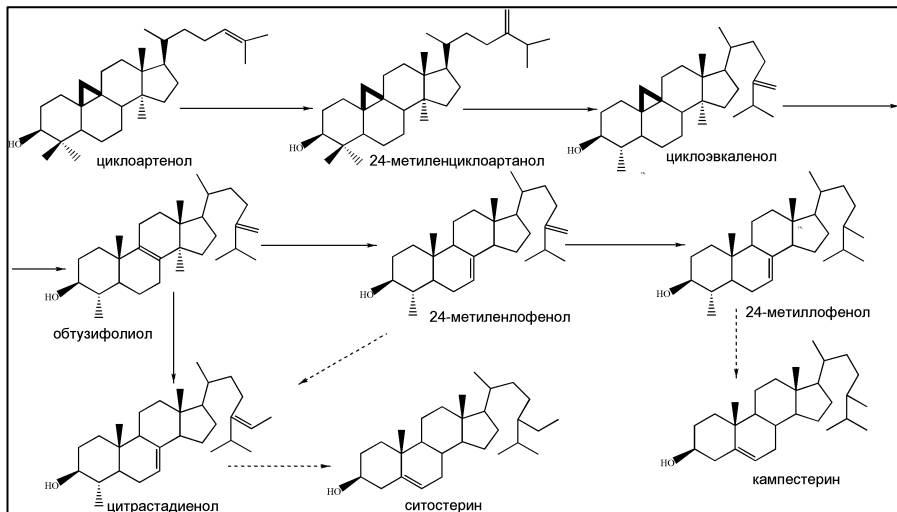
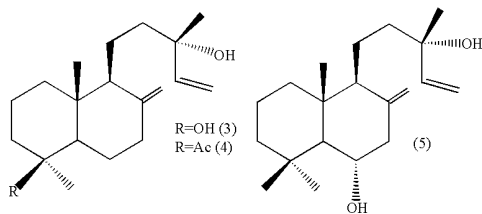


Рисунок 2. Предполагаемая схема образования основных стероидов - ситостерина и кампестерина - в хвое *L.sibirica* из циклоартенола

Дитерпеновый ациклический спирт – фитол – основной компонент хвои и некоторых образцов ДЗ (содержание от 7 до 15.0%). Из зеленой хвои и ДЗ *L.sibirica* и *L.decidua* выделен лабдановый спирт – 13-эпиманоол. Среди трициклических дитерпеноидов выделен основной компонент – дегидроабиеинол. В хвое его содержание около 1.5%, в ДЗ *L.sibirica* I и II – 10.0 и 4.3 % соответственно, максимально содержание в ДЗ *L.decidua* I – 23.5%, в ДЗ *L.decidua* II – около 7.0%. Палюстрол был идентифицирован только в ДЗ *L.decidua*. Ранее палюстрол был выделен из живиц *L.kamtchatica* и *L.leptolepis*. Также были найдены два метиловых эфира трициклических смоляных кислот – 7-оксидегидроабиеат и 15-гидроксидегидроабиеат с преобладанием последнего в ДЗ *L.sibirica* I (25.0%), что выше в 2 раза в сравнении с ДЗ *L.sibirica* II (10.0%). В ДЗ *L.sibirica* присутствовал ацетат эпитурулозола (4) с преобладанием в *L.sibirica* II (30.1%). Только в хвое и ДЗ *L.sibirica* идентифицированы токоферол и α -токоферилхинон, присутствующие в свободной форме.

Среди диолов – наиболее полярной фракции нейтральных веществ, были выделены характерные соединения рода *Larix* – эпитурулозол (3) и лариксол (5). Лариксацетат, присутствовавший в других видах, нами не найден. Эпитурулозол выделен из хвои и ДЗ *L.sibirica*, в



L.decidua – отсутствует. Ранее эпиторуллозол и его ацетат находили в живице *L.sibirica* и нейтральных веществах коры *L.dahurica*. Лариксол был идентифицирован и выделен из ДЗ *L.decidua*. Ранее

сообщалось о его нахождении в смолистых веществах продуктах сульфатной варки *L.gmelinii*, коре и древесине *L.decidua*. Неожиданным оказался факт присутствия лариксола в ДЗ *L.sibirica II* – интродукта из Финляндии, в ДЗ *L.sibirica I* (Томск) лариксол не найден.

В четвертой главе приведена биологическая активность основных соединений лиственницы и предложены варианты технологической переработки кроны с получением продуктов для медицины и сельского хозяйства. В диссертации приведен акт опытно-промышленной выработки кормовой добавки из ДЗ лиственницы сибирской и получены результаты испытаний в животноводстве.

Выводы

1. Изучен состав неполярных соединений (терпеноидов), извлекаемых углеводородным экстрагентом из пропан-2-ол экстракта хвои и ДЗ лиственницы сибирской и европейской, отобранных в разные периоды вегетации и разных мест произрастания. Установлено, что в ДЗ *L.sibirica* содержание неполярной группы веществ наивысшее (13.4% от сух.сырья) в сравнении с хвоей (5.2% из желтой и 6.9% из зеленой) и ДЗ *L.decidua* (5.6-8.2%).

2. Установлен состав сложных эфиров. Идентифицированный состав фитостеролов позволил предложить последовательность превращений от циклоартенаола, через 24-метиленциклоартанол, циклоэвкалинол к обтузифолиолу, а затем метилен-, метил- и этиленден- производным ланолина – предшественникам кампе- и ситостерола. Впервые выделена группа полипренолов. Изопренологи с 16,17 и 18 звеньями в цепи молекул составляют более 75% от фракции. Среди ацетатов идентифицированы ацетаты борнеола, α-терпинеола, гераниола, геранилгераниола, гераниллиналаола и фитола, α- и γ-токоферолов.

3. Определен состав кислотной составляющей сложных эфиров и триацилглицеринов. Компонентный состав ВЖК различается по

содержанию отдельных компонентов в зависимости от времени года, географического места произрастания, изучаемых частей кроны (хвоя, ДЗ). Свободные кислоты отличаются от «связанных» кислот в экстрактах из ДЗ наличием (около 60%) смоляных кислот пимарового и абиетинового типов. Основные компоненты сандаракопимаровая, изопимаровая, дегидроабиетиновая и абиетиновая кислоты. В кислотах из хвои доля смоляных кислот меньше (около 30%). Впервые в составе смоляных кислот идентифицирована 9,10-секодегидроабиетиновая кислота.

4. Установлен состав нейтральной части ПЭ-экстракта. Во фракции углеводов хвои и ДЗ преобладали сесквитерпены – кадинены и муrolены – 39-55%, среди монотерпенов – 3-карен, дитерпенов – углеводороды пимарового и абиетинового типов, цембрен идентифицирован в ДЗ (10-26%), но не определен в хвое. Идентифицирован неизвестный ранее в хвойных ароматический дитерпен – геранил-п-цимен.

5. Во фракции свободных спиртов и диолов установлены соединения характерные для *L.sibirica* – эпитурулозол и его ацетат, в *L.decidua* – лариксол, который также найден и в *L.sibirica* из Финляндии. Выделен 13-эпиманоол – лабданоид, характерный для рода *Larix*, идентифицированы сесквитерпеновые спирты – муrolолы и кадинолы, селинолы, которые ранее не были найдены в живице.

6. На основании состава соединений предложен вариант переработки ДЗ лиственницы. Проведена опытно-промышленная выработка хвойной кормовой добавки для животноводства из ДЗ *L.sibirica* (Н.Новгород). Хвойная добавка оказывает положительное влияние на отел, количество и качество молока, показатели крови коров. Запатентована технология получения хвойного репеллента на основе свободных кислот, предложено получение концентрата полипренолов, концентрата ВЖК и фитостеролов.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

Статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

1. Миксон, Д.С. Групповой состав и кислоты хвои лиственницы сибирской разного периода вегетации / Д.С. Миксон, В.И. Рошин // Химия растительного сырья. - 2019 - № 4 – с. 207 – 214.

2. **Mikson, D.S.** The Siberian Larch Needle Group Composition and Acids at Various Vegetation Periods / D.S.Mikson, V.I. Roshchin // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. – 2020. – №46. – Pp. 1396 – 1402.

Статьи, опубликованные в журналах, входящих в базу данных SCOPUS и Web of Science:

3. **Mikson, D.S.** Triterpene alcohols and sterols of Siberian larch (*Larix sibirica* Ldb.) needles / D.S.Mikson, V.I. Roshchin // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 316 (2019) 012038.

4. **Миксон, Д.С.** Углеводороды и сложные эфиры экстрактивных веществ хвои лиственницы сибирской / Д.С. Миксон, В.И. Рошин // Изв. вузов. Лесной журнал. – 2021. – № 3. – С.170–185.

Патенты:

5. Патент РФ № 2689700 РФ, МПК А01N 25/02, А01N 65/00, А01P 17/00 Хвойный репеллент/ В.П.Короткий, В.И. Рошин, Е.С. Рыжова, **Д.С. Миксон**, А.С. Зенкин, В.И. Рыжов; Общество с ограниченной ответственностью Научно-технический центр "Химинвест". – Опубл. 28.05.2019.

Труды в прочих изданиях:

6. **Миксон, Д.С.** Состав сложных эфиров экстрактивных веществ хвои лиственницы сибирской / Д.С. Миксон, В.И. Рошин // Актуальные проблемы лесного комплекса. Сборник науч. трудов. – Брянск: БГИТУ, 2015. – №43. – С. 101 – 105.

7. **Миксон, Д.С.** Углеводороды и сложные эфиры из опавшей хвои лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ldb.) / Д.С. Миксон, В.И. Рошин // Актуальные проблемы лесного комплекса. Сборник науч. трудов. – Брянск: БГИТУ, 2018. – №52. – С. 39 – 42.

8. **Миксон, Д.С.** Свободные и «связанные» кислоты древесной зелени лиственницы европейской (*Larix decidua*) / Д.С. Миксон, В.И. Рошин, Martti Venäläinen // Актуальные проблемы лесного комплекса. Сборник науч. трудов. – Брянск: БГИТУ, 2020. – №56. – С.125 – 129.

9. **Миксон, Д.С.** Моно-, сескви- и дитерпеновые спирты хвои лиственницы сибирской / Д.С. Миксон, В.И. Рошин // Сборник науч. труд. совета молодых ученых СПбГЛТУ. – СПб: СПбГЛТУ, 2021. – №1. – С. 37 – 43.

10. **Миксон, Д.С.** Углеводороды и спирты, растворимые в петролейном эфире из хвои лиственницы сибирской / Д.С. Миксон, В.И. Рошин // IX Всерос. науч. «Химия и технология растительных веществ». – Сыктывкар-Москва, 2015. – С. 119 – 120.

11. **Миксон, Д.С.** Состав карбонильных соединений хвои лиственницы сибирской / Д.С. Миксон, В.И. Рошин // Межд. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Химические проблемы современности». – Ростов-на-Дону, 2016 – С.284 – 286.

12. **Миксон, Д.С.** Состав свободных и «связанных» кислот из хвои

- лиственницы сибирской / Д.С. Миксон, В.И. Рошин // Научно-технич. конф. «Леса России: политика, промышленность, наука, образование». – СПб.: СПбГЛТУ, 2016. – С.35 – 38.
13. **Миксон, Д.С.** Углеводороды нейтральных вещества хвои лиственницы сибирской разного периода вегетации / Д.С. Миксон, В.И. Рошин // VI Всерос. конф. «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». – Барнаул, 2017. – С.223 – 224.
14. **Миксон, Д.С.** Спирты и кислоты сложных эфиров и триглицеридов хвои лиственницы / Д.С. Миксон, В.И. Рошин // Научно-техн. конф. «Леса России: политика, промышленность, наука, образование». – СПб, 2017. – С.178 – 181.
15. **Миксон, Д.С.** Сложные эфиры опавшей хвои лиственницы сибирской *Larix sibirica* Ledeb./ Д.С. Миксон, В.И. Рошин // Научно-техн. конф. «Леса России: политика, промышленность, наука, образование». – СПб, 2018. – С.111 – 114.
16. Лебедева, Л.В. Биологически активные продукты на основе древесной зелени / Л.В. Лебедева, Д.С. **Миксон**, А.И. Рабимов, В.П. Короткий, В. А. Рыжов // Всерос. молод. конфер. «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы». – Улан-Удэ, 2020. – С.238 – 239.
17. **Миксон, Д.С.** Фитостерины хвои лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ldb.) / Д.С. Миксон, В.И. Рошин // Научно-техн. конф. «Леса России: политика, промышленность, наука, образование». – СПб, 2019. – С.316 – 318.
18. **Миксон, Д.С.** Эфирные масла древесной зелени лиственницы сибирской / Д.С. Миксон, В.И. Рошин, К.Ю. Ларина // Всерос.межд. конфер. «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». – Барнаул, 2020. – С.168 – 170.
19. **Миксон, Д.С.** Свободные кислоты ветвей кроны лиственницы сибирской / Д.С. Миксон, Д.Б. Зубчикова, А.М. Стрельников // Научно-техн. конф. «Леса России: политика, промышленность, наука, образование». – СПб, 2021. – С.33 – 36.
20. **Миксон, Д.С.** Углеводороды древесной зелени лиственницы европейской/ Д.С. Миксон, В.И. Рошин, Martti Venäläinen//// Научно-техн. конф. «Леса России: политика, промышленность, наука, образование». – СПб, 2021. – С.30 – 33.