

**СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ  
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ****С.Нурманов<sup>1</sup>, М.Мавлоний<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Национальный университет Узбекистан, <sup>2</sup>Институт Микробиология АН РУз<https://doi.org/10.5281/zenodo.8353550>

**Аннотация.** Статья посвящена синтезу виниловых эфиров карбоновых кислот: бензойной кислоты, 4-tert-бутилбензойной кислоты, 4-метилбензойной кислоты, 4-метоксибензойной кислоты, 3,4-диметоксибензойной кислоты, 2-бромбензойной кислоты, 4-бромбензойной кислоты, 4-хлорбензойной кислоты, 3-трифторбензойной кислоты, 3-нитробензойной кислоты, 4-нитробензойной кислоты и установлению их ингибирующей активности в отношении микроорганизмов, вызывающих биокоррозию металлов.

**Ключевые слова:** Синтез, виниловые эфиры, карбоновые кислоты, биокоррозия, ингибитор биокоррозии, ингибирующая активность, микроорганизмы, возбудители биокоррозии.

**Abstract.** The article is devoted to the synthesis of vinyl esters of carboxylic acids: benzoic acid, 4-tert-butylbenzoic acid, 4-methylbenzoic acid, 4-methoxybenzoic acid, 3,4-dimethoxybenzoic acid, 2-bromobenzoic acid, 4-bromobenzoic acid, 4-chlorobenzoic acid, 3-trifluorobenzoic acid, 3-nitrobenzoic acid, 4-nitrobenzoic acid and their inhibitory activity against microorganisms that cause biocorrosion of metals.

**Keywords:** Synthesis, vinyl esters, carbonic acids, biocorrosion, biocorrosion inhibitor, microorganisms, biocorrosion agents.

**Аннотация.** Мақола карбон кислоталарнинг винил эфирларини синтез қилишига бағишланган бўлиб: бензой кислота, 4-учламчи-бутилбензой кислота, 4-метилбензой кислота, 4-метоксибензой кислота, 3,4-диметоксибензой кислота, 2-бромобензой кислота, 4-бромобензой кислота, 4-хлорбензой кислота, 3-трифторбензой кислота, 3-нитробензой кислота, 4-нитробензой кислота винил эфирлари ва уларнинг металлларнинг биокоррозиясини келтириб чиқарадиган микроорганизмларга қарши ингибиторлик фаоллиги ўрганилган.

**Калим сўзлар:** Синтез, винил эфирлар, карбон кислоталар, биокоррозия, биокоррозия ингибитори, ингибирлаш фаоллиги, микроорганизмлар, биокоррозия кўзгатувчилари.

В последние время в химическом промышленности ряда стран синтезируются различные биологически активные органические соединения из продуктов переработки нефти и газа. При проведении исследований в области химии одного только синтеза нового вещества не считают достаточным для получения результатов исследований [1]. Необходимо изучить биологическую активность синтезированного нового соединения наряду с его физико-химическими свойствами. В качестве противомикробных средств широко используются биологически активные вещества. Противомикробные агенты пользуются большим спросом, поскольку во многих отраслях промышленности важен контроль вреданосной деятельности бактерий, установление степени их микробиологической безопасности и опасности. При выборе антимикробных агентов необходимо учитывать также дополнительные факторы [2].

Продукты переработки нефти и газа широко используются в нашей республике. Содержащиеся в них вещества находят широкое применение не только во всех областях промышленности, но и в медицине [3]. Карбоновые кислоты, содержащиеся в масле, такие как виниловые эфиры ароматических карбоновых кислот, используются в качестве биологически активных веществ в медицине [4]. Виниловые эфиры карбоновой кислоты используются в органическом синтезе, красителей для текстиля, кожи, бумаги, дерева и в качестве таких соединений являются ингибиторами пигмента меланина, в косметике и терапии. Виниловый эфир гиалуриновой кислоты широко используется в медицине для регенерации тканей и ран благодаря действию на клеточную активность. Сложные виниловые эфиры карбоновых кислот также применяют при лечении доброкачественных и злокачественных опухолей [5].

Массовый отбор образцов из очагов размножения фитопотогенных и потогенных микроорганизмов с поверхности металлических конструкций оборудования нефтегазовой отрасли проводили при температурах внешней среды 8-40 °С. Образцы для выделения возбудителей коррозии отобраны с поверхности (соскобы) нефтепроводов, насосов, действующих скважин, нефтяных резервуаров, газопроводов. Микробиологический посев проводили на жидкую и твердую минеральную среду Раймонда следующего состава г/мл:  $\text{KNO}_3$ -1,0;  $\text{NaHPO}_4$ - 0,8;  $\text{KPO}$  0,14;  $\text{MgSO}_4$ - 0,1;  $\text{NaCl}$ - 1,0; вода дистиллированная - 1 часть; стерильная нефть 1-1,5%. Чашки Петри с посевом инокулировали в термостате при температуре 20-30 С, затем и в политермостате.

Из отобранных образцов-соскобов выделено более 90 чистых культур бактерий. Для этого из отдельных колоний, выросших на твердой питательной среде, делали посев на скошенный агар в пробирках. Если рост по штриху однородный, то из этой пробирки готовили суспензию микроорганизма и снова производили посев на твердую среду в чашках. Выросшие колонии были однородными по внешнему виду. Чистота культуры контролировалась под световым микроскопом.

Культуральные, морфолого-физиологические свойства выделенных в чистую культуру бактерий изучали по руководствам Ф.М.Герхардта и Н.С.Егорова. Идентификацию изолированных и изученных бактерий проводили по определителю Д.Берджи.

**Выделения микроорганизмов из образцов.** Для выделения микроорганизмов - деструктрров нефти и нефтепродуктов, вызывающие металлокоррозионных процессов и изучения их морфолого-физиологических характеристик образцы, привезенные с нефтяных месторождений, культивировали на ГПА (мясно-пептонный агар) и вязкозных минеральных питательных средах.

Состав питательной среды ГПА: 1 % пептона, 2 % агара, 0,5 % натрия хлорида и МПБ. Состав питательной среды Раймонда (г/л):  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - 0,1;  $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  - 0,2;  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  - 0,02;  $\text{CaCl}_2$  - 0,01;  $\text{MnSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  - 0,02;  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$  - 1,0;  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  - 1,5;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  -2,0; если - 12,0. Образцы высаживали на вышеназванные питательные среды и выращивали в термостате при 360 С в течение 3 сут.

Через 3 сутки каждый микроорганизм, выросший на поверхности питательных сред, выделяли в виде моноколонии в отдельные чашки Петри для выявления и изучения его активности.

Синтезированы виниловый эфир бензойной кислоты (БКВЭ), виниловый эфир 4-трет-бутилбензойной кислоты (4-УБКВЭ), виниловый эфир 4-метилбензойной кислоты (4-МБКВЭ), виниловый эфир 4-трет-бутилбензойной кислоты (4-МБКВЭ), синтезированные сотрудниками «Лаборатории промышленной микробиологии» Института микробиологии АН РУз виниловый эфир метоксибензойной кислоты (4-МОБКВЭ), виниловый эфир 3,4-диметоксибензойной кислоты (3,4-ДМОБКВЭ), 2-бромбензойная кислота виниловый эфир кислоты (2-ББКВЭ), виниловый эфир 4-бромбензойной кислоты (4-ББКВЭ), виниловый эфир 4-хлорбензойной кислоты (4-ХБКВЭ), виниловый эфир 3-трифторбензойной кислоты (3-ТФБКВЭ), виниловый эфир 3-нитробензойной кислоты эфира (3-НКБВЭ), винилового эфира 4-нитробензойной кислоты (4-НКБВЭ) и исследована их ингибирующую активность в отношении микроорганизмов, вызывающих коррозию металлов [6].

Первичный скрининг ингибирующей активности синтезированных веществ в отношении микроорганизмов бактерии, такие как *Desulfovibrio SP*, *Acinetobacter SP*, *Micrococcus album*, *Rhodococcus terrae*, *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Acetoanaerobium noterae*, *Desulfotomaculum SP*, были выделены из проб нефтяных месторождений нашей Республики в селективных питательной среде Паймонда, и были выделены из них нефтедеградирующие и изучены коррозионно-активные свойства [7].

Для определения токсичности синтезированные ингибиторы готовили растворением их в диметилсульфоксиде (ДМСО) той же концентрации (1 г/л). В каждую чашку Петри наливали по 25 мл питательной среды Раймонда с агаром и оставляли при комнатной температуре. Бактерии выращивали в стандартной установке 0,5 MsForland в условиях газона и через определенное время в каждой чашке делали лунки диаметром 8 мм. В каждую лунку вливали по 100 мкл ингибиторов и оставляли в ламинарном боксе на 30 мин для впитывания в культуральную среду. В качестве отрицательного контроля в эксперименте использовали ДМСО. Все чашки Петри выдерживали в термостате при 37°C в течение 24 часов для образования зоны ингибирования и регистрировали диаметр зоны ингибирования, образовавшейся в чашке Петри. Полученные результаты представлены в таблице 1.

*Desulfovibrio SP* - анаэробная бактерия, разлагающая соединения серы в нефти до сероводорода и углеводов до ацетата.

*Acinetobacter SP*- хемотрофная бактерия, окисляющая органические вещества в масле

*Pseudomonas putida*- Применяются при очистке почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, разрушая соединения, трудно поддающиеся биологическому разложению и вызывающие коррозию металлического оборудования.

*Rhodococcus terrae*- разлагает нефтяных ароматических углеводов, таких как толуол, нафталин

*Micrococcus album*- разлагает нефтяных углеводов

*Pseudomonas aeruginosa* разлагает формальдегид и углеводороды.

*Acetoanaerobium noterae* — бактерия, расщепляющая углеводы до ацетата.

Таблица 1

Зона ингибирования штаммов микроорганизмов синтезированных ингибиторов

№	Синтезированные ингибиторы	Зона ингибирования (мм)							
		<i>Desulfovibrio SP</i>	<i>Acinetobacter SP</i>	<i>Pseudomonas putida</i>	<i>Rhodococcus terrae</i>	<i>Micrococcus album</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Acetanaerobium noterae</i>	<i>Desulfotomaculum SP</i>
1	БКВЕ	-	-	-	5	-	-	-	-
2	4-УБКВЕ	12,4	14	14,4	15,2	14,2	17,6	11,8	12,6
3	4-МБКВЕ	-	-	-	9,5	-	-	-	-
4	4-МОБКВЕ	-	-	-	-	10	-	-	-
5	3.4-ДМОБКВЕ	9,6	-	-	10,3	-	-	-	-
6	2-БКВЕ	10,2	9,6	10,7	-	-	9,8	-	12,9
7	4-БКВЕ	9,7	-	11,8	-	10,2	-	11,8	13,6
8	4-ХБКВЭ	11,2	-	12,5	-	11,7	-	12,3	14,0
9	3-ТФБКВЕ	-	-	-	-	-	10,5	-	-
10	3-НКБВЕ	-	-	9,4	-	-	-	-	-
11	4-НКБВЕ	-	-	10,3	-	-	-	-	-

Виниловый эфир 4-трет-бутилбензойной кислоты показал более высокую зону ингибирования (12,4-17,6 мм) по сравнению со всеми штаммами. Зона ингибирования винилового эфира 4-метоксибензойной кислоты в отношении штамма *Micrococcus album* составляла 10 мм. Виниловый эфир 3,4-диметоксибензойной кислоты - 9,6 мМ против анаэробных бактерий *Desulfovibrio SP*, расщепляющих соединения серы в нефти до сероводорода и углеводов до ацетата, 10,3 мМ против микроорганизма *Rhodococcus terrae*, расщепляющего ароматические углеводороды нефти типа толуола, нафталин 10,3 мМ и виниловый эфир 4-метилбензойной кислоты 9,5 мМ проявляли активность в зоне ингибирования.

Виниловый эфир 3-нитробензойной кислоты (9,4 мМ), виниловый эфир 3-трифторбензойной кислоты (10,5 мМ) проявляют биологическую активность против микроорганизма *Pseudomonas putida*, который применяют при обработке почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, разрушает соединения трудно разлагаются и вызывают коррозию металлического оборудования. Изучены виниловые эфиры бензойной кислоты (11,8 мм), виниловые эфиры 2-бромбензойной кислоты (10,7 мм) и определены зоны ингибирования (рис.).



Рис. Зона ингибирования, образованная ингибиторами на агаризованной среде Раймонда

В последующих экспериментах определяли минимальную ингибирующую концентрацию (МИК) 3-виниловых эфиров, проявляющую наилучшую ингибирующую активность, в среде микроорганизмов *Pseudomonas putida*. Для этого виниловый эфир 4-трет-бутилбензойной кислоты, виниловый эфир 4-бромбензойной кислоты и виниловый эфир 2-бромбензойной кислоты смешивают в растворителе ДМСО в концентрациях 5 г/л, 4 г/л, 3 г/л, 2 г. л, 1 г/л, л, 0,5 г/л, 0,3 г/л, 0,1 г/л и 0,075 г/л концентрации рабочего раствора и вышеописанным способом Раймонду высаживали в чашки Петри с питательными веществами. середина. Измеряли диаметр зон подрумянивания, образовавшихся после одного дня в термостате при 37°C. Полученные результаты отражены в таблице 2.

Таблица 2

Определение минимальной летальной концентрации (МИК) ингибиторов

№	Минимальной летальной концентрации (мм)									
	Ингибитор	0.075 гр/л	0.1 гр/л	0.3 гр/л	0.5 гр/л	1 гр/л	2 гр/л	3 гр/л	4 гр/л	5 гр/л
1	4-УБКВЕ	9	10,6	11,9	13,2	14,4	15,7	17.1	20	26
2	4-БКВЕ	-	-	9.5	10.3	11.8	12.7	13.8	15.3	16.7
3	2-БКВЕ	-	-	-	9.1	10.7	11.3	12.8	14.2	15.6

Исследования показало что, виниловый эфир 4-трет-бутилбензойной кислоты показал ингибирующую зону 9 мм при самой низкой концентрации 0,075 г/л, было установлено, что активность отсутствует при более низкой концентрации, а он показал зону ингибирования 26 мм при максимальной концентрации 5 г/л, минимальная ингибирующая концентрация для винилового эфира бензойной кислоты 0,3 г/л (9,5 мм); Установлено, что нижний предел ингибирующей активности винилового эфира 2-бромбензойной кислоты (9,1 мм) составляет 0,5 г/л.

Нами выделены такие бактерии, как *Desulfovibrio SP*, *Acinetobacter SP*, *Micrococcus album*, *Rhodococcus terrae*, *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Acetoanaerobium poterae*, *Desulfotomaculum SP*, выделенные из проб, взятых с нефтяных месторождений Республики Узбекистан различных замещенных виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот. в селективной питательной среде Раймонда изучали дезинтегрирующие и коррозионно-активные свойства.

Предлагаемые препараты могут быть использованы в качестве антикоррозионных ингибиторов против микроорганизмов, бактерий и грибков, вызывающих процессы

биокоррозии в металлических устройствах, используемых на предприятиях нефтегазоперерабатывающей промышленности. Синтезированные виниловые эфиры 4-трет-бутилбензойной кислоты, виниловые эфиры 4-бромбензойной кислоты и виниловые эфиры 4-хлорбензойной кислоты были рекомендованы для дальнейшего изучения их ингибирующих свойств.

В настоящее время в мире используются современные методы борьбы с бактериями, вызывающими биокоррозию металлических конструкций и оборудования ряда отраслей промышленности. Успешно осуществляется, особенно в странах Европы и Америки, разработка способов борьбы с бактериями-возбудителями биокоррозии [8]. С целью поиска химически эффективных соединений изучена активность виниловых эфиров синтезированных ароматических карбоновых кислот в отношении отдельных углеводородокисляющих бактерий [9,10].

Синтезированные виниловые эфиры гидроксикислот являются биоингибиторами коррозии оборудования нефтегазовой отрасли, вызываемой микроорганизмами *Pseudomonas putida*, *Desulfotomaculum sp.*, *Thiobacillus thioparus*, *Thiobacillus thiooxidans*, *Desulfotomaculum*, *Basillus sp.*

В результате исследований установлено, что виниловый эфир гликолевой кислоты убивает 86% микроорганизмов, вызывающих биокоррозию, а виниловый эфир миндальной кислоты – 90%.

Синтезированные виниловые эфиры оксикислот рекомендованы в качестве ингибиторов биокоррозии металлических устройств на предприятиях нефтегазопереработки, вызываемой микроорганизмами – бактериями.

Исследована бактерицидная активность синтезированного винилового эфира 4-третичной бутилбензойной кислоты, винилового эфира 3-трифторметилбензойной кислоты и винилового эфира 2-бромбензойной кислоты (табл.3). Выявлено, что среди изученных соединений виниловый эфир 4-третичной бутилбензойной кислоты обладает наиболее высокой бактерицидной активностью. При концентрации 0.5 мг/л его бактерицидная активность составляет 100%.

Таблица 3

Бактерицидная активность противокоррозионных ингибиторов нового поколения

№ п/п	Название ингибитора	Минимальная летальная концентрация ингибитора, мг/л	Процент мёртвых клеток бактерий – возбудителей биокоррозии в 0.2 мл
1	Виниловый эфир 4-третичной бутилбензойной кислоты	0.1	84
		0.3	93
		0.5	100
2	Виниловый эфир 3-трифторметил-бензойной кислоты	0.1	76
		0.3	85
		0.5	94
3	Виниловый эфир 2-бромбензойной кислоты	0.1	72
		0.3	81
		0.5	90

Исследована также бактериостатическая активность синтезированных соединений. В качестве примера приведена бактериостатическая активность винилового эфира 4-третичной бутилбензойной кислоты при различных угнетающих бактериях концентрации

70, 60 и 50%. Изучен рост бактерий – возбудителей биокоррозии в питательной среде (чашки Петри) без ингибитора, с добавлением ингибитора в различных концентрациях.

На основании полученных данных установлено бактерицидная и бактериостатическая активность синтезированных ингибиторов нового поколения, а именно виниловый эфир 4-третичной бутилбензойной кислоты, виниловый эфир 3-трифторметил-бензойной кислоты, виниловый эфир 2-бромбензойной кислоты. Результаты рекомендованы в практику нефтегазовой промышленности в качестве способов защиты нефтепромыслового установок от микробной коррозии с целью повышения эксплуатационной продолжительности нефти-газодобывающего оборудования в 2-2,5 раза.

### REFERENCES

1. Нурманов С.Э., Мавлоний М.И., Агзамова Ш.Ю. Выбор сырья для синтеза ингибиторов биокоррозии // ДАН РУз. 2022. №2. С.61–65.
2. Б.А. Трофимов, М.Я. Хилькао, Н.А.Недоля, Е.В. Вялыл. Синтез и некоторые свойства виниловых эфиров полифторированных спиртов. Журнал органической химии 2015, Том., XVIII, Вып 4., -с. 744-749.
3. Пехташева Е.Л., Методы оценки биостойкости материалов/ Пехташева Е.Л., Неверов А.Н., Заиков Г.Е., Софьина С.Ю., Темникова Н.Е. // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - № 8. - с. 163-166.
4. Пехташева Е.Л., Способы защиты материалов от биоповреждений/ Пехташева Е.Л., Неверов А.Н., Заиков Г.Е., Софьина С.Ю., Темникова Н.Е. // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - № 8. - с. 167-172.
5. Парманов А.Б., Нурмонов С.Э., Атамуродова С.И., Ибрагимов Т. Гомогенно – каталитическое винилирование 2-гидрокси-2-фенилэтановой кислоты. // Зол-гел 2018. Меж. конф. Санкт-Петербург, Россия-2018. 26-29 август. С. 244-246.
6. “Degradation and stabilization of polymers. Theory and practice”, Ed. by G.E. Zaikov, New York, Nova Science Publ., 1995, 238 pp.
7. А.Ya. Polishchuk, G.E. Zaikov “Multicomponent transport in polymer systems”, New York, Gordon & Breach, 1996, 231 pp.
8. K.Z. Gumargalieva, G.E. Zaikov “Biodegradation and biodeterioration of polymers. Kinetic aspects”, New York, Nova Science Publ., 1998, 210 pp.
9. E. Zaikov, A.L. Buchachenko, V.B. Ivanov “Polymer aging at the cutting adge”, New York, Nova Science Publ., 2002, 176 pp.
10. Пехташева Е.Л., Способы защиты материалов от биоповреждений/ Пехташева Е.Л., Неверов А.Н., Заиков Г.Е., Софьина С.Ю., Темникова Н.Е. // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - № 8. - с. 167-172.