



(51) МПК

C07F 5/06 (2006.01)*C07F 3/06* (2006.01)*C07D 487/22* (2006.01)*C02F 1/30* (2006.01)*C09B 47/06* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005116330/04, 31.05.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
31.05.2005

(45) Опубликовано: 20.08.2006 Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: GB 844338 A, 10.08.1960. DE 933047 A,
15.09.1955. RU 223688, C2, 10.09.2004. RU
1264233, C1, 20.03.2001.Адрес для переписки:
123995, Москва, ГСП-5, ул. Б. Садовая, 1,
корп.4, ФГУП "ГНЦ "НИОПИК"

(72) Автор(ы):

Ворожцов Георгий Николаевич (RU),
Каляев Олег Леонидович (RU),
Кузнецова Нина Александровна (RU),
Лужков Юрий Михайлович (RU),
Лукьянец Евгений Антонович (RU),
Макаров Дмитрий Александрович (RU),
Негримовский Владимир Михайлович (RU),
Сливка Людмила Константиновна (RU),
Южакова Ольга Алексеевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное Государственное унитарное
предприятие "Государственный научный центр
"Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей"
(ФГУП "ГНЦ "НИОПИК") (RU)

(54) КВАТЕРНИЗОВАННЫЕ ФТАЛОЦИАНИНЫ И СПОСОБ ФОТООБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ВОДЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к химии и химической технологии, конкретно к кватернизованным фталоцианинам и их применению для очистки воды от бактериального загрязнения. Описываются новые кватернизованные фталоцианины, представляющие собой поли(триалкиламмониеметил)замещенные фталоцианины цинка и алюминия, являющиеся сенсбилизаторами образования синглетного

кислорода под действием видимого света, а также способ фотообеззараживания воды с использованием этих кватернизованных фталоцианинов или их смеси с красителями акридинового, родаминового или фенотиазинового ряда и излучения видимого диапазона в присутствии кислорода, что обеспечивает эффективную очистку воды от бактериального загрязнения. 2 н.п. ф-лы., 5 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C07F 5/06 (2006.01)*C07F 3/06* (2006.01)*C07D 487/22* (2006.01)*C02F 1/30* (2006.01)*C09B 47/06* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005116330/04, 31.05.2005**(24) Effective date for property rights: **31.05.2005**(45) Date of publication: **20.08.2006 Bull. 23**

Mail address:

**123995, Moskva, GSP-5, ul. B. Sadovaja, 1,
korp.4, FGUP "GNTs "NIOPIK"**

(72) Inventor(s):

**Vorozhtsov Georgij Nikolaevich (RU),
Kalija Oleg Leonidovich (RU),
Kuznetsova Nina Aleksandrovna (RU),
Luzhkov Jurij Mikhajlovich (RU),
Luk'janets Evgenij Antonovich (RU),
Makarov Dmitrij Aleksandrovich (RU),
Negrimovskij Vladimir Mikhajlovich (RU),
Slivka Ljudmila Konstantinovna (RU),
Juzhakova Ol'ga Alekseevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe Gosudarstvennoe unitarnoe
predpriatie "Gosudarstvennyj nauchnyj tsentr
"Nauchno-issledovatel'skij institut
organicheskikh poluproduktov i krasitelej"
(FGUP "GNTs "NIOPIK") (RU)**

(54) **QUATERNIZED PHTHALOCYANINES AND METHOD FOR PHOTODISINFECTION OF WATER**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry, chemical technology.

SUBSTANCE: invention relates to quaternized phthalocyanines and their using for treatment of water against bacterial pollution. Invention describes novel quaternized phthalocyanines representing poly-(trialkylammoniomethyl)-substituted zinc and aluminum phthalocyanines that are sensitizing agents in formation of singlet oxygen by effect of visible light. Also,

invention relates to a method for photodisinfection of water by using these quaternized phthalocyanines or their mixtures with dyes of acridine, rhodamine or phenothiazine series and radiation in visible range in the presence of oxygen that provides the effective treatment of water against bacterial pollution.

EFFECT: valuable properties of compounds, improved method of water treatment.

3 cl, 5 tbl, 16 ex

Настоящее изобретение относится к химии и химической технологии, точнее - к катионным фталоцианинам, а именно - к кватернизованным фталоцианинам и их применению для очистки воды от бактериального загрязнения.

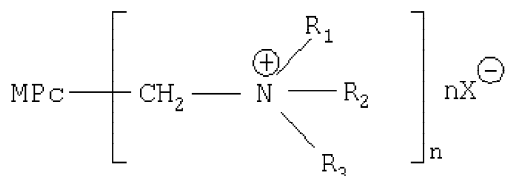
5 Сенсibilизированное окисление синглетным кислородом используется в различных областях, в том числе для очистки воды от загрязнений [M.C.Derosa, R.J.Crutchley. Coord. Chem. Rev. 2002. V.233-234. P.351-371], отбеливания [US Patent PCT lit. Appl. WO 9832828, Кл. С 11 D 3/00, СА 1998: 129: 163143v], инактивации микроорганизмов [G.Jori, S.Brown. Photochem. Photobiol. Sci. 2004. V3. P.403-405].

10 Известны октаakis(пиридинометил)замещенные фталоцианины цинка (ZnPcPym₈) и алюминия (AlPcPym₈). Положительный заряд обеспечивает взаимодействие этих сенсibilизаторов с отрицательно заряженными внешними мембранами микроорганизмов, проникновение в них и эффективную фотодинамическую инактивацию. Известны также композиции, в состав которых входит ZnPcPym₈, AlPcPym₈ и красители акридинового, родаминового или фенотиазинового ряда [патент РФ №2235688, кл. С 02 F 1/32, 2002] для
15 фотообеззараживания воды. По патенту РФ №2235688, кл. С 02 F 1/32, 2002 для фотообеззараживания воды используют сенсibilизаторы активных форм кислорода и излучение видимого диапазона. Используемые в композиции фотоактивные красители поглощают в других областях спектра видимого диапазона. Тем самым применение композиций позволяет увеличить эффективность использования световой энергии и
20 повысить фотобактерицидное действие препаратов.

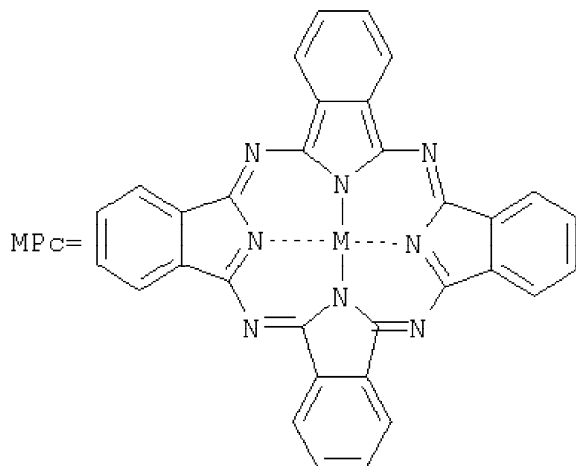
Однако, учитывая многообразие патогенных микроорганизмов, имеющих различное сродство к тем или иным органическим молекулам, необходим широкий набор фотосенсibilизаторов для более полного и эффективного обеззараживания водных объектов.

25 Задача изобретения - изыскание новых катионных производных фталоцианина, эффективно сенсibilизирующих образование синглетного кислорода под действием видимого света и инактивирующих микроорганизмы, а также разработка способа фотообеззараживания воды с их применением.

Поставленная задача решается синтезом новых катионных фталоцианинов -
30 кватернизованных фталоцианинов общей формулы:



где:



M=Zn, AlY,

n=6÷8,

R_{1÷3}=алкил или замещенный алкил,

50

X⁻=анион,
Y=Cl, OH, OSO₃H.

Предлагаемые фталоцианиновые сенсбилизаторы хорошо растворяются в воде. Они поглощают свет видимого диапазона с длиной волны в области от 600 до 700 нм.

5 Поставленная задача достигается также разработкой способа фотообеззараживания воды с применением вышеописанных кватернизованных фталоцианинов. Для ее решения предлагается способ фотообеззараживания воды с использованием сенсбилизатора катионного типа и излучения видимого диапазона в присутствии кислорода, отличающийся тем, что в качестве сенсбилизатора используют вышеописанный кватернизованный фталоцианин или его смесь с красителями акридинового, родаминового или фенотиазинового ряда.

Предлагаемое изобретение иллюстрируется нижеприведенными примерами.

Пример 1

15 К 2.5 г (2.58 ммоль) хлорметилзамещенного фталоцианина цинка со средним количеством хлорметильных групп, равным 8 (найдено, %: Cl 29.05; вычислено, %: Cl 29.36), полученного по аналогии с английским патентом 844338 (1953), добавляют 5 мл диметилформаида и 5 мл N,N-диметиламиноэтанола. Смесь перемешивают 2 ч при 100 °С, выпавший осадок отфильтровывают, промывают ацетоном, сушат и получают 3.4 г (78.3%) октакис(N-(2-гидроксиэтил)-N,N-диметиламмониеметил)фталоцианина цинка октахлорида (ZnPcChol₈). Электронный спектр поглощения, λ_{max}, нм (H₂O): 679-680. Найдено, %: C 51.47; H 6.84; N 13.07; Cl 15.88. Вычислено для C₇₂H₁₁₂Cl₈N₁₆O₈Zn, %: C 51.50; H 6.72; N 13.35; Cl 16.89.

Пример 2

25 Аналогично примеру 1 из хлорметилзамещенного фталоцианина хлоралюминия со средним количеством хлорметильных групп, равным 8 (найдено, %: Cl 32.50; вычислено для (ClCH₂)₈-PcAlCl, %: Cl 33.14), полученного по аналогии с английским патентом 844338 (1953), получают N-(2-гидроксиэтил)-N,N-диметиламмониеметилзамещенный фталоцианин хлоралюминия со средней степенью замещения, равной восьми (AlPcChol₈). Электронный спектр поглощения, λ_{max}, нм (H₂O): 682-684.

30 Пример 3

Аналогично примеру 1 из хлорметилзамещенного фталоцианина цинка со средним количеством хлорметильных групп, равным 6 (найдено, %: Cl 24.98; вычислено для (ClCH₂)₆-PcZn, %: Cl 24.48), получают гексакис(N(2-гидроксиэтил)-N,N-диметиламмониеметил)фталоцианин цинка гексахлорид (ZnPcChol₆). Электронный спектр поглощения, λ_{max}, нм (H₂O): 677-679.

Пример 4

40 К 0.50 г (0.51 ммоль) октакис(хлорметил)фталоцианина цинка со средним количеством хлорметильных групп, равным 8, добавляют 2 мл диметилформаида и 3 мл N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина. После растворения исходного фталоцианина смесь перемешивают 1 ч при 100°С, выпавший осадок отделяют, промывают диметилформаидом, ацетоном, сушат и получают 0.71 г (73%) октакис(N-(2-(диметиламино)этил)-N,N-диметиламмониеметил)фталоцианина цинка октахлорида (ZnPcTmed₈). Электронный спектр поглощения, λ_{max}, нм (H₂O): 679. Найдено, %: C 55.45; H 7.68; N 17.09; Cl 15.05. Вычислено для C₈₈H₁₅₂Cl₈N₂₄Zn, %: C 55.70; H 8.08; N 17.70; Cl 14.92.

Пример 5

50 Смесь 0.1 г комплекса, полученного в примере 4, 5 мл метанола и 3 мл метилиодида перемешивают при 40°С в течение 3 ч. Осадок отделяют, промывают метанолом, сушат и получают 0.12 г (75%) октакис(N,N-диметил-N-(2-(триметиламмоние)этил)аммониеметил)фталоцианина цинка октаиодида октахлорида (ZnPcPmed₈). Электронный спектр поглощения, λ_{max}, нм (H₂O): 680. Найдено, %: C 38.20; H 5.65; N 10.75; Cl 9.05. Вычислено для C₉₆H₁₇₆Cl₈I₈N₂₄Zn, %: C 38.04; H 5.85; N 11.08;

CI 9.35.

Пример 6

Аналогично примеру 1 из хлорметилзамещенного фталоцианина алюминия со средней степенью замещения, равной шести (найдено, %: CI 23.27; вычислено для (ClCH₂)₆-PcAlOSO₃H, %: CI 22.93), получают гексакис(N-(2-гидроксиэтил)-N,N-диметиламмониеметил)фталоцианин гидросульфат алюминия гексахлорид (AlPcChol₆). Электронный спектр поглощения, λ_{max}, нм (H₂O): 680-682.

Пример 7

К 0.5 г (0.51 ммоль) хлорметилзамещенного фталоцианина цинка со средним количеством хлорметильных групп, равным 8, добавляют 3 мл диметилформамида и 3 мл триэтанолamina. Смесь перемешивают 1 ч при 100°C, выпавший осадок отфильтровывают, промывают ацетоном, переосаждают из метанола эфиром, сушат и получают 0.57 г (51.0%) октакис(N,N,N-трис(2-гидроксиэтил) аммониеметил)фталоцианина цинка октахлорида (ZnPcThea₈).

Пример 8

Определение относительной активности фотосенсибилизаторов в генерации активного синглетного кислорода в воде

Для тестирования эффективности фотогенерации синглетного кислорода в воде использовали катионную водорастворимую ловушку синглетного кислорода - бис-9,10-(4-триметиламмониефенил)антрацен дихлорид (BPAA) [V.Nardello, J.-M.Aubry. Tetrahedron Lett. 1997. V.38. N42. P.7361-7364]. Раствор тестируемого фталоцианина с концентрацией около 5×10⁻⁶ моль/л, содержащий 5×10⁻⁵ моль/л BPAA, помещали в стандартную спектрофотометрическую кювету с толщиной оптического слоя 1 см и облучали светом лампы ДКСШ-150 через стеклянный светофильтр ЖС-18 и интерференционный светофильтр с максимумом пропускания 680 нм. Интенсивность светового потока определяли, используя измеритель мощности Spectra Physics-404, долю поглощенного образцом света рассчитывали интегрированием перекрывания спектров пропускания светофильтра и спектра поглощения красителей. Фотосенсибилизированное окисление акцептора синглетного кислорода контролировали спектрофотометрически по снижению поглощения в максимуме на длине волны 393 нм. Квантовый выход генерации синглетного кислорода рассчитывали относительно ZnPcPum₈ при условии постоянства концентрации ловушки, используя соотношение:

$$\varphi_{\Delta}^{O_2} = \frac{\varphi_{\Delta}^{Chol}}{\varphi_{\Delta}^{Chol}} = \frac{w_{\Delta} I^{Chol}}{w_{\Delta}^{Chol} I}$$

где φ_Δ и φ_Δ^{Chol} - квантовые выходы генерации синглетного кислорода,

w и w^{Chol} - скорости расходования BPAA,

I, I^{Chol} - количество квантов света, поглощенных сенсбилизаторами в единицу времени.

Значения относительных квантовых выходов сенсбилизации образования синглетного кислорода вышеописанными кватернизованными фталоцианинами представлены в табл.1.

№ п/п	Сенсбилизатор	λ _{макс} , нм	φ ^{O₂}
1	ZnPcPum ₈ (аналог)	680	1.00
2	ZnPcPmed ₈	679	1.45
3	ZnPcChol ₈	680	1.30
4	ZnPcTmed ₈	677	1.20
5	AlPcPum ₈ (аналог)	680	0.75
6	AlPcChol ₆	684	0.55
7	AlPcChol ₆	683	0.50

Из табл.1 следует, что предлагаемые в настоящем изобретении кватернизованные фталоцианины эффективно сенсбилизуют образование активного синглетного

кислорода в водной среде и по активности фотогенерации синглетного кислорода в ряде случаев превосходят аналоги.

Пример 9

Определение квантовых выходов генерации синглетного кислорода в спиртовых средах

Значения Φ_{Δ} для предлагаемых в настоящем изобретении кватернизованных фталоцианинов в спиртах определяли аналогично описанному в примере 1 с использованием 1,3-дифенилизобензофурана в качестве химического акцептора синглетного кислорода и стандарта метиленового голубого. Определены абсолютные значения Φ_{Δ} (табл.2), поскольку величины Φ_{Δ} для метиленового голубого в спиртовых средах известны (0.5 в метаноле и 0.52 в этаноле [M.C.Derosa, R.J.Cmtchley. Coord. Chem. Rev. 2002. V.233-234. P.351-371]).

№ п/п	Сенсибилизатор	Растворитель	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Φ_{Δ}
1	ZnPcPym ₈ (аналог)	Метанол	683	0.20
2	ZnPcChol ₈	Этанол	677	0.62
3		Метанол	680	0.55
4	ZnPcThea ₈	Метанол	679	0.25
5		Этанол	680	0.25
6	AlPcChol ₈	Метанол	684	0.27

Из данных табл.2 следует, что предлагаемые в настоящем изобретении кватернизованные фталоцианины эффективно сенсибилизируют образование активного синглетного кислорода и в неводных, в частности спиртовых, средах, и по активности превосходят аналог.

Пример 10

Определение активности фотосенсибилизаторов при фотоокислении модельного органического субстрата

В качестве модели органического субстрата использована органическая кислота триптофан, входящая в состав биомолекул. Берут 3.5×10^{-4} моль/л триптофана и 3.5×10^{-4} моль/л кватернизованного фталоцианина в воде, помещают в кварцевую кювету с толщиной оптического слоя 1 см и облучают при непрерывном барботировании воздуха. Источник света - лампа СИРШ-6-100. Для выделения света спектрального диапазона, соответствующего длинноволновой полосе поглощения сенсибилизаторов, использовали светофильтр КС-10. Расходование триптофана контролировали спектрофотометрически по снижению оптической плотности в максимуме на длине волны 218 нм. Скорость сенсибилизированного окисления триптофана оценивали по начальному линейному участку кинетической кривой. Относительные скорости окисления триптофана, сенсибилизированного предлагаемыми в настоящем изобретении сенсибилизаторами ($W_{\text{отн}}$), приведены в табл.3.

№ п/п	Сенсибилизатор	$W_{\text{отн}}$
1	ZnPcPym ₈ (аналог)	1.00
2	ZnPcPmed ₈	1,34
3	ZnPcChol ₈	1,22
4	ZnPcTmed ₈	0,88
5	AlPcPym ₈ (аналог)	0,84
6	AlPcChol ₈	0,92
7	AlPcPmed ₈	0,70

Как видно из результатов, представленных в табл.3, все тестируемые кватернизованные фталоцианины по эффективности сенсибилизации окисления триптофана сопоставимы с аналогами ZnPcPym₈, AlPcPym₈, а в случаях ZnPcChol₈ и ZnPcPmed₈ превосходят его.

Пример 11

Готовили раствор кватернизованного фталоцианина (сенсibilизатор) в бактериально загрязненной воде. До начала облучения раствор инкубировали в течение 1 часа, затем помещали в реактор (V=200 мл), снабженный рубашкой для охлаждения током воды, и облучали 30 мин видимым светом от внешнего источника. Источником света служила галогенная лампа R7s фирмы OSRAM мощностью 300 Вт, расположенная в прожекторе на расстоянии 15 см от реактора. Раствор во время облучения перемешивали и аэрировали барботированием воздуха. Для определения колиформных бактерий (общие колиформные бактерии, ОКБ) микроорганизмы из 100 мл воды высевались на мембранные фильтры, затем инкубировались в термостате при 37°C в течение суток. Подсчитывалось число колоний (КОЕ). Эффективность фотообеззараживания определяли по формуле:

$$\text{Эффективность (\%)} = \frac{\text{ОКБ до обработки} - \text{ОКБ после обработки}}{\text{ОКБ до обработки}} \times 100.$$

Результаты представлены в табл.4.

№ п/п	Сенсibilизатор	Концентрация, мг/л	ОКБ (КОЕ в 100 мл)		Эффективность, %
			До обработки	После обработки	
9	ZnPcPymg (аналог)	2	720	8	98.90
1	ZnPcCholg	3	3300	0	100.00
2		2	720	0	100.00
3		1	3300	40	98.80
4		0.5	3300	80	97.60
5	ZnPcPmedg	4	1500	0	100.00
6		2.5	1500	1	99.93
7	AlPcCholg	2	720	4	99.45
8	A1PcCholg	2	720	10	98.60

Предлагаемые в настоящем изобретении кватернизованные фталоцианины являются активными фотодезинфектантами колиформных бактерий в воде (табл.4) и в некоторых случаях превосходят действие аналога.

Примеры 12-16

В раствор бактериально загрязненной воды вводили композицию сенсibilизаторов, инкубировали в течение 1 часа, затем облучали в течение 30 минут и анализировали на содержание ОКБ аналогично описанному в примере 11. Состав композиций, концентрации компонентов и полученные результаты по фотообеззараживающему действию в отношении ОКБ обобщены в табл.5.

Данные по фотообеззараживанию воды композициями фотосенсibilизаторов				
№ п/п	Композиция	ОКБ		Эффективность, %
		до обработки	после обработки	
12	ZnPcCholg (1 мг/л) Профлавин (0.5 мг/л)	1300	0	100
13	ZnPcPmedg (1.5 мг/л) Дибромзамещенный родамин 123 (0.3 мг/л) Метиленовый голубой (0.2 мг/л)	1300	0	100
14	AlPcCholg (0.5 мг/л) Профлавин (0.3 мг/л)	105	0	100
15	ZnPcPymg (0.8 мг/л) Акридиновый желтый (0.2 мг/л) (по пат. РФ 2235688)	1500	3	99.8
16	ZnPcPymg (0.8 мг/л) Акридиновый желтый (0.4 мг/л) (по пат. РФ 2235688)	1500	0	100

Данные табл.5 демонстрируют более высокую эффективность применения предлагаемых фталоцианиновых красителей совместно с профлавином, метиленовым голубым и дибромзамещенным родамином 123.

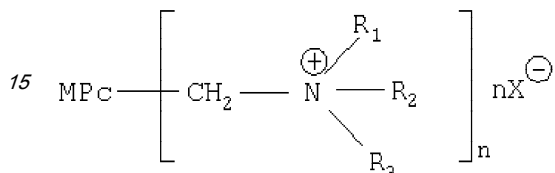
Таким образом,

а) новые, предложенные в данном изобретении кватернизованные фталоцианины являются эффективными сенсбилизаторами синглетного кислорода как в водных, так и в неводных средах и по активности фотогенерации синглетного кислорода в ряде случаев превосходят аналог;

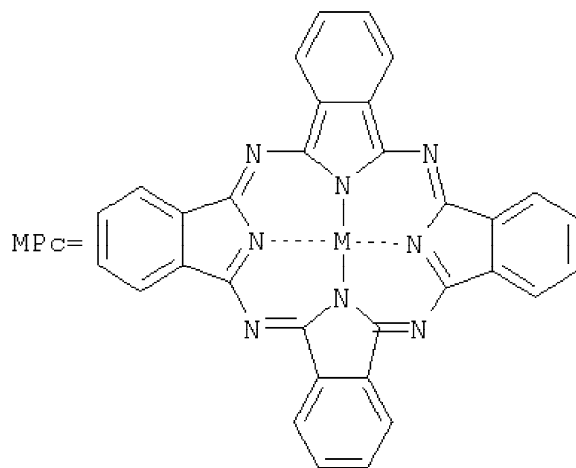
б) применение предложенных соединений для фотообеззараживания воды, как таковых, так и в композиции с красителями родаминового, акридинового и фенотиазинового ряда, обеспечивает эффективное фотообеззараживание воды, причем предложенные фталоцианины в ряде случаев являются более эффективными, чем известный аналог.

Формула изобретения

1. Кватернизованные фталоцианины общей формулы



где



M=Zn, AlY,

n=6÷8,

R₁÷R₃=алкил или замещенный алкил,

X'=анион,

Y=Cl, OH, OSO₃H.

2. Способ фотообеззараживания воды с использованием сенсбилизатора катионного типа и излучения видимого диапазона в присутствии кислорода, отличающийся тем, что в качестве сенсбилизатора используют соединение по п.1 или его смесь с красителями акридинового, родаминового или фенотиазинового ряда.