



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2008100586/05, 13.06.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.06.2006

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
17.06.2005 EP 05425433.9

(43) Дата публикации заявки: 27.07.2009 Бюл. № 21

(45) Опубликовано: 27.03.2011 Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 2005/063861 A1, 24.03.2005. US 5909736
A, 08.06.1999. RU 2010546 C1, 15.04.1994. RU
2091302 C1, 27.09.1997. RU 2171140 C1,
27.07.2001.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 17.01.2008

(86) Заявка РСТ:
IB 2006/001956 (13.06.2006)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2006/136950 (28.12.2006)

Адрес для переписки:
101000, Москва, М.Златоустинский пер., д.10,
кв.15, "ЕВРОМАРКПАТ", пат.пов.
И.А.Веселищкой, рег.№ 0011

(72) Автор(ы):

НУНЦИАТА Альфредо (ИТ),
ЛИОНЕТТИ Джованни (ИТ),
ПИЕРРИ Елена (ИТ),
БОТТО Бруно (ИТ),
КАНЧЕЛЛИЕРИ Джованна (ИТ),
Д'АКУАРИКА Илария (ИТ),
ДЕЛЛЕ-МОНАКЕ Джулиано (ИТ),
ГАСПАРРИНИ Франческо (ИТ),
НЕВОЛА Лаура (ИТ),
СУБИССАТИ Дебора (ИТ),
ВИЛЛАНИ Клаудио (ИТ),
КАССАНИ Мауро (ИТ)

(73) Патентообладатель(и):

БРИТИШ АМЕРИКЭН ТОВЭККО
ИТАЛИЯ С.П.А. (ИТ)

**(54) СПОСОБ СНИЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАТОВ ОКСИДОВ АЗОТА В СРЕДЕ ПУТЕМ
АБСОРБЦИИ РЕЗОРЦИН[4]АРЕНАМИ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к абсорбентам оксида азота. Предложено применение резорцин[4]аренов для абсорбции одного или большего количества оксидов азота из среды, содержащей оксид азота. Описаны комплексы NO⁺ с резорцин[4]аренами и фильтрующие элементы, включающие

резорцин[4]арены. Технический результат заключается в расширении ассортимента соединений, способных к комплексообразованию с ионом NO⁺, которые могут быть использованы для удаления оксидов азота из табачного дыма. 13 н. и 11 з.п. ф-лы, 6 ил., 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

B01J 20/22 (2006.01)**B01D 53/56** (2006.01)**C07C 43/225** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2008100586/05, 13.06.2006**(24) Effective date for property rights:
13.06.2006

Priority:

(30) Priority:
17.06.2005 EP 05425433.9(43) Application published: **27.07.2009 Bull. 21**(45) Date of publication: **27.03.2011 Bull. 9**(85) Commencement of national phase: **17.01.2008**(86) PCT application:
IB 2006/001956 (13.06.2006)(87) PCT publication:
WO 2006/136950 (28.12.2006)Mail address:
**101000, Moskva, M.Zlatoustinskij per., d.10,
kv.15, "EVROMARKPAT", pat.pov.
I.A.Veselitskoj, reg.№ 0011**

(72) Inventor(s):

**NUNTsIATA Al'fredo (IT),
LIONETTI Dzhovanni (IT),
PIERRI Ehlena (IT),
BOTTO Bruno (IT),
KANChELLIERI Dzhovanna (IT),
D'AKUARIKA Ilarija (IT),
DELLE-MONAKE Dzhuliano (IT),
GASPARRINI Franchesko (IT),
NEVOLA Laura (IT),
SUBISSATI Debora (IT),
VILLANI Klaudio (IT),
KASSANI Mauro (IT)**

(73) Proprietor(s):

**BRITISH AMERIKEhN TOBEhKKO ITALIJa
S.P.A. (IT)**

(54) METHOD OF LOWERING CONCENTRATION OF NITROGEN OXIDES IN MEDIUM THROUGH SORPTION WITH RESORCINOL[4]ARENES

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to nitrogen oxide absorbents. The invention discloses use of resorcinol [4]arenes to absorb one or more nitrogen oxides from a medium which contains nitrogen oxide. Described

are complexes of NO^+ with resorcinol[4]arenes and filter elements which contain resorcinol[4]arenes.

EFFECT: wide range of compounds capable of forming complexes with NO^+ ions which can be used to remove nitrogen oxides from tobacco smoke.

24 cl, 5 dwg, 2 tbl

Изобретение относится к способу снижения концентрации оксидов азота в среде, например, в токсичных газах, образующихся при горении табака, на электростанциях и в крупномасштабных промышленных производствах. Точнее, но не исключительно, настоящее изобретение относится к способу фильтрования или абсорбции оксидов азота, образующихся при горении содержащих табак курительных изделий, таких как сигареты и сигары.

Уровень техники

Диоксид азота (NO_2) является основным компонентом так называемой

группы газов NO_x . $^{1,2}\text{NO}_x$ Является общей формулой, использующейся для описания смеси NO_2 , монооксида азота (NO) и других оксидов азота. Они являются токсичными газами, образующимися, в частности, при горении табака, на электростанциях и в крупномасштабных промышленных производствах. NO_x Являются высокоактивными компонентами различных реакций нитрозирования, протекающих в биологических тканях. Свободный радикал NO быстро вступает в реакцию с кислородом с образованием N_2O_3 (например, $\text{NO} \cdot \text{NO}_2$) и $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$. Они являются активными нитрозирующими реагентами и в газовой фазе, и в растворе.

Краткое изложение сущности изобретения

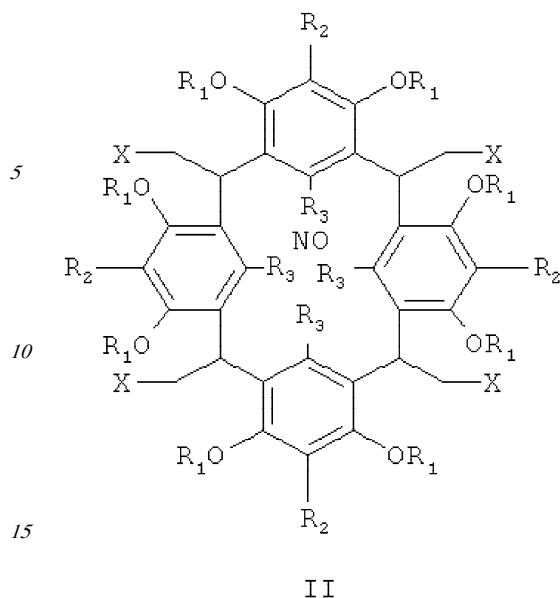
В настоящем изобретении комплексы типа "хозяин - гость", образующиеся при взаимодействии NO_2 с простыми макроциклами, называются резорц[4]аренами. Заявитель установил, что (а) резорц[4]арены взаимодействуют с $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ с образованием стабильных комплексов с нитрозонием (NO^+); (b) эти комплексы резорцинарен- NO^+ обладают насыщенным цветом и при добавлении воды могут диссоциировать и обесцвечиваться; (с) эти комплексы можно использовать в реакциях переноса NO^+ и в реакциях нитрозирования.

Другими словами, резорц[4]арен может абсорбировать NO_2 с образованием стабильных комплексов с нитрозонием (NO^+). Поэтому резорц[4]арен иногда будет называться абсорбентом, предлагаемым в настоящем изобретении.

Первым объектом настоящего изобретения является применение резорцин[4]арена для абсорбции одного или большего количества оксидов азота из среды, содержащей оксид азота.

Вторым объектом настоящего изобретения является способ получения комплекса с нитрозонием, указанный способ включает введение во взаимодействие резорц[4]арена с оксидом азота.

Третьим объектом настоящего изобретения является комплекс с нитрозонием формулы II



в которой

20 все R_2 и R_3 независимо обозначают H, алкоксигруппу, алкил, арил, арилалкил, галоген, цианогруппу, нитрогруппу или карбоксилатную группу;

все X независимо обозначают $COOR_4$ или CH_2 -галоген;

все R_4 независимо обозначают H, алкил, арил, арилалкил или $-(CH_2)_nCH_2Y$;

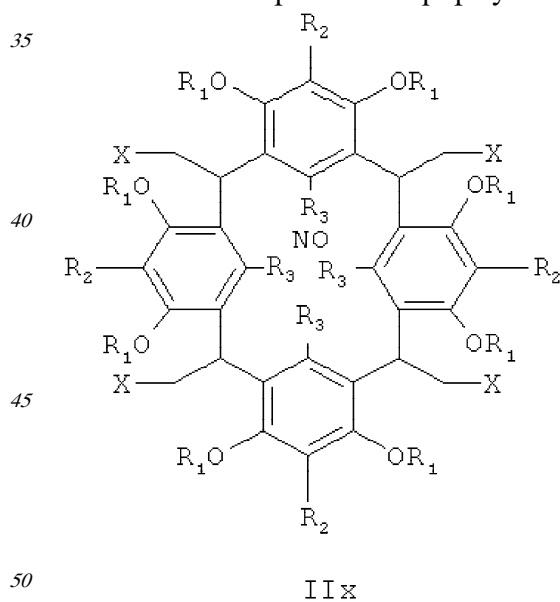
25 все n независимо равны 0-20;

все Y независимо обозначают CH_2 -галоген или $CH=CR_5R_6$;

все R_1 , R_5 и R_6 независимо обозначают H, алкил, арил или арилалкил;

30 где указанные алкильные, арильные и арилалкильные группы необязательно могут содержать один или большее количество заместителей, выбранных из группы, включающей галоген, OH, алкоксигруппу, NO_2 , NH_2 , $N(алкил)_2$ (предпочтительно - NMe_2), $C(галоген)_3$ (предпочтительно - CF_3), карбоксилатную группу и цианогруппу.

Таким образом, предпочтительным объектом настоящего изобретения является комплекс с нитрозонием формулы IIx



в которой

все R_2 и R_3 независимо обозначают Н, алкоксигруппу, алкил, арил, арилалкил, галоген, цианогруппу, нитрогруппу или карбоксилатную группу;

все X независимо обозначают $COOR_4$ или CH_2 -галоген;

все R_4 независимо обозначают Н, алкил, арил, арилалкил или $-(CH_2)_nCH_2Y$;

все n независимо равны 0-20;

все Y независимо обозначают CH_2 -галоген или $CH=CR_5R_6$;

все R_1 , R_5 и R_6 независимо обозначают Н, алкил, арил или арилалкил;

где указанные алкильные, арильные и арилалкильные группы необязательно могут содержать один или большее количество заместителей, выбранных из группы, включающей галоген, ОН, алкоксигруппу, NO_2 , NH_2 , NMe_2 , CF_3 , карбоксилатную группу и цианогруппу.

Четвертым объектом настоящего изобретения является комплекс, полученный взаимодействием резорц[4]арена с оксидом азота.

Пятым объектом настоящего изобретения является применение комплекса, предлагаемого в настоящем изобретении, в качестве нитрозирующего реагента или в качестве реагента для переноса NO^+ .

Шестым объектом настоящего изобретения является способ улавливания одного или большего количества оксидов азота, указанный способ включает введение во взаимодействие одного или большего количества резорц[4]аренов со смесью газов, включающей один или большее количество оксидов азота.

Седьмым объектом настоящего изобретения является способ абсорбции одного или большего количества оксидов азота из табачного дыма, указанный способ включает фильтрование табачного дыма через фильтрующий элемент, включающий один или большее количество резорц[4]аренов.

Восьмым объектом настоящего изобретения является способ селективной абсорбции содержащих оксид азота продуктов горения из табачного дыма, указанный способ включает обеспечение взаимодействия табачного дыма с фильтрующим элементом, включающим один или большее количество резорц[4]аренов.

Девятым объектом настоящего изобретения является фильтрующий элемент, предназначенный для абсорбции одного или большего количества оксидов азота, содержащихся в смеси газов, указанный фильтрующий элемент включает один или большее количество резорц[4]аренов и необязательно один или большее количество дополнительных фильтрующих материалов.

Десятым объектом настоящего изобретения является фильтрующий элемент, предназначенный для селективной абсорбции содержащих NO_2

продуктов сгорания, образовавшихся при горении курительного изделия, указанный фильтрующий элемент включает в качестве фильтрующего материала один или большее количество резорц[4]аренов.

Одиннадцатым объектом настоящего изобретения является курительное изделие, включающее фильтрующий элемент, предлагаемый в настоящем изобретении.

Двенадцатым объектом настоящего изобретения является фильтрующий аппарат, предназначенный для абсорбции или снижения содержания одного или большего количества оксидов азота в смеси газов, указанный аппарат включает:

камеру для приема смеси газов;

средства загрузки и/или выгрузки;

средства для абсорбции или снижения содержания одного или большего количества оксидов азота, указанные средства включают один или большее количество резорц[4]аренов и

необязательно средства перекачивания газа, предназначенные для обеспечения циркуляции смеси газов через камеру.

Другие объекты настоящего изобретения включают курительное изделие или его компонент, включающий курительный материал и абсорбент, предлагаемый в
5 настоящем изобретении, т.е. один или большее количество резорц[4]аренов, указанных в настоящем изобретении. Компонентом курительного изделия, включающим абсорбент, может быть фильтр для табачного дыма, обертка или оболочка для курительного изделия, фильтрующий материал, такой как фильтрующий жгут, или сам
10 курительный материал. Настоящее изобретение предпочтительно включает фильтр для табачного дыма, включающий абсорбент, предлагаемый в настоящем изобретении, т.е. один или большее количество резорц[4]аренов, указанных в настоящем изобретении.

Курительное изделие, предлагаемое в настоящем изобретении, может находиться в
15 любой обычной форме. Например, курительное изделие может быть таким, с помощью которого табак курят путем зажигания курительного материала и вдыхания продуктов горения, как, например, в сигарете, сигаре или сигарилье. Альтернативно, курительное изделие может быть таким, в котором курительный материал нагревают
20 до температуры, при которой происходит разложение с образованием продуктов пиролиза без горения. Такие изделия хорошо известны и включают электрические или другие средства нагрева, такие как угольный элемент.

В частности, курительное изделие может включать стержень из курительного материала, необязательно в обертке, с фильтром или без него. Оберткой может быть
25 бумага, табачный лист, восстановленный табак или заменитель табака. Альтернативно, если, например, курительное изделие предназначено для образования небольшой боковой струи дыма или обеспечения низкой степени пиролиза продукта в главной струе дыма, обертка может состоять из негорючего неорганического
30 материала, такого как керамический материал. Фильтр может быть изготовлен из любого подходящего материала, например, волокнистой ацетилцеллюлозы, полипропилена, полиэтилена или бумаги.

Предпочтительно, чтобы курительный материал являлся табаком, но им может быть и не табачный курительный материал. Примерами не табачных курительных
35 материалов являются высушенный и завяленный растительный материал, включая плодовые материалы, и синтетический курительный материал, такой как изготовленный из альгинатов и образующего аэрозоль вещества, такого как этиленгликоль. Курительный материал также может включать смесь табака и не
40 табачных курительных материалов. Если курительный материал включает табак, то табак может быть любого подходящего типа или их смесью, включая листья или средние жилки воздушной, огневой, дымовой или солнечной сушки, и затем они могут быть обработаны по любой подходящей технологии. Например, табак может быть
нарезанным, скрошенным, вытянутым или восстановленным. Курительный материал
45 также может включать обычные добавки, такие как улучшающие вещества, красители, увлажнители (такие как глицерин и пропиленгликоль) и вкусовые вещества (такие как сахар, лакрица и какао).

Абсорбент может быть включен в курительный материал. Соответственно,
50 настоящее изобретение включает курительный материал, содержащий абсорбент, предлагаемый в настоящем изобретении, т.е. один или большее количество резорц[4]аренов, указанных в настоящем изобретении.

Альтернативно, если курительное изделие включает стержень курительного

материала в обертке, то абсорбент можно включить в обертку. Поэтому настоящее изобретение включает оберточный материал для курительных изделий, включающий абсорбент, предлагаемый в настоящем изобретении, т.е. один или большее количество резорц[4]аренов, указанных в настоящем изобретении. Оберткой может быть материал на основе целлюлозы, такой как бумага, или материал на основе табака, такой как восстановленный табак.

Если курительное изделие включает фильтр, то еще одной возможностью является включение абсорбента в фильтр.

Настоящее изобретение также включает фильтр для табачного дыма, предназначенный для курительного изделия, включающий абсорбент, предлагаемый в настоящем изобретении, т.е. один или большее количество резорц[4]аренов, указанных в настоящем изобретении. Фильтр для табачного дыма можно изготовить отдельно от курительного изделия, например, в виде держателя для сигареты или сигары или он может быть встроен в курительное изделие, например, в виде сигареты с фильтрующим мундштуком.

Фильтры для табачного дыма в виде фильтрующих мундштуков могут обладать любой обычной конструкцией. Например, он может представлять собой фильтр "далматинского" типа, включающий секцию волокнистого фильтрующего материала, такого как ацетилцеллюлоза, и абсорбент, предлагаемый в настоящем изобретении, находится в измельченном виде и распределен по всей секции. Альтернативно, фильтр может представлять собой фильтр типа полости, включающий несколько секций, в котором абсорбент, предлагаемый в настоящем изобретении, находится в одной такой секции. Например, пористый углеродный материал может находиться между двумя соседними секциями волокнистого фильтрующего материала.

Фильтр для табачного дыма также может включать другие адсорбирующие материалы. Абсорбент, предлагаемый в настоящем изобретении, также можно смешать с другими адсорбирующими материалами в полости фильтрующего элемента "далматинского" типа.

Предпочтительными курительными изделиями, предлагаемыми в настоящем изобретении, являются сигареты, содержащие стержень из табака, обертку и фильтр для табачного дыма и абсорбент, предлагаемый в настоящем изобретении, включен в фильтр для табачного дыма.

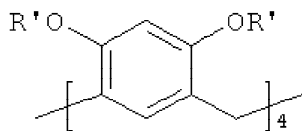
Подробное описание изобретения

При использовании в настоящем изобретении термин "оксид азота" охватывает частицы, обладающие общей формулой NO_x , и включает NO_2 , монооксид азота (NO) и другие оксиды азота.

Как отмечено выше, настоящее изобретение относится к применению макроциклических систем, известных, как резорц[4]арены.

При использовании в настоящем изобретении термин "резорц[4]арен" является синонимом "резорцинарена". Формула изобретения включает применение одного резорцин[4]арена или комбинаций одного или большего количества резорцин[4]аренов.

При использовании в настоящем изобретении термин "резорц[4]арен" означает макроцикл, образованный четырьмя фенильными группами, связанными четырьмя метиленовыми мостиками (каждая метиленовая группа необязательно замещена), каждая фенильная группа содержит два заместителя OR', изображенные в формуле. Основной фрагмент резорцинарена имеет вид:



Резорц[4]арены являются конформационно гибкими молекулами, для которых возможны ромбическая (1,2-альтернантная), креслообразная (1,3-альтернантная) или коронообразная (конусная) конформации (фиг.1). Эти макроциклы являются известными структурными элементами систем молекулярного распознавания, применяющимися для получения нанометровых контейнеров, таких как кавитанды и капсулы. ³ В растворе коронообразная/конусная конформация является следствием равновесия между двумя уплощенными конусными формами, в которых пары противоположащих ароматических колец поочередно направлены друг к другу (среднее расстояние между ними равно 5 Е). При комнатной температуре в большинстве случаев взаимопревращение этих двух структур (симметрии C_{2v}) является быстрым в шкале времени ЯМР и получается упрощенный спектр, соответствующий симметрии C_{4v} . ⁴ Резорц[4]арены в конформации кресло/1,3-альтернантная (фиг.1) являются намного более жесткими. Напротив в конформации ромбическая/1,2-альтернантная два соседних кольца (AB) направлены в одну сторону, а два других (CD) в противоположную. Эта конформация характеризуется схемой замещения *sstc* (один экваториальный заместитель у C-14), тогда как в других двух формах все заместители являются аксиальными (*sscc*).

Верхняя и нижняя полости резорц[4]аренов обычно слишком малы и обычно содержат недостаточно центров связывания, чтобы образовать комплексы с нейтральными молекулами. Катионы (предположительно) сильнее взаимодействуют с ароматической плоской π -электронной системой резорцинаренов. Если в 1,3-альтернантные каликсарены - эквивалентные креслообразным резорцинареном - введены функциональные группы, содержащие подходящие центры связывания в виде фенольных атомов кислорода, то они связывают катионы металлов, такие как Na^+ , K^+ и Ag^+ , с помощью "жестких" кислородов и "мягких" π -электронных ароматических колец. ⁵ Недавно описали образование комплексов каликсаренов с нитрозонием (NO^+) в растворе и в твердом состоянии. ^{6a-b} Рентгеноструктурный анализ показал, что катион NO^+ включен в полость каликсарена: вследствие сильного взаимодействия с переносом заряда с π -электронной системой "хозяина" "гость" располагается между ориентированными в одну сторону ароматическими кольцами на расстоянии (2,4 Е), которое меньше типичного ван-дер-ваальсового радиуса (3,2 Е).

Однако до настоящего времени в данной области техники не раскрыты комплексы резорцин[4]арена с NO^+ .

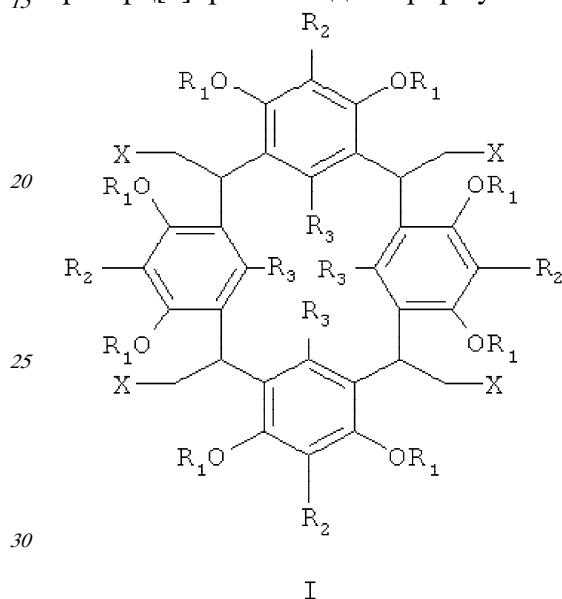
Не спаренный электрон атома азота приводит к собственному парамагнетизму и интенсивной коричнево-оранжевой окраске NO_2 ; эта молекула также может взаимодействовать с другой такой же молекулой с образованием бесцветного димера, тетраоксида азота (N_2O_4)⁷, который при повышении температуры быстро диссоциирует с образованием исходного мономера. Равновесие между этими двумя соединениями и цвет системы зависят от температуры: ниже $T=-21^\circ C$ содержится только чистый твердый N_2O_4 , а выше $T=140^\circ C$ система содержит только NO_2 . В этом диапазоне динамическое взаимопревращение NO_2 и N_2O_4 делает почти невозможным исследование этих молекул по отдельности. При реакции с ароматическими соединениями N_2O_4 также может диспропорционировать в ионную систему $NO^+NO_3^-$.

7,8. Временные оттенки красного цвета указывают на наличие метастабильного комплекса-предшественника $[\text{ArH}, \text{NO}^+]\text{NO}_3^-$, образовавшегося вследствие происшедшего ранее диспропорционирования диоксида азота, вызванного ароматическим донором.

В настоящем изобретении исследована способность резорц[4]аренов захватывать газообразный $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ и образовывать стабильные комплексы резорц[4]арен-нитрозоний.

Как отмечено выше, одним объектом настоящего изобретения является способ абсорбции или снижения содержания одного или большего количества оксидов азота, содержащихся в смеси газов, указанный способ включает введение во взаимодействие смеси газов с одним или большим количеством резорц[4]аренов.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения резорц[4]арен обладает формулой I



в которой

все R_2 и R_3 независимо обозначают H, алкоксигруппу, алкил, арил, арилалкил, галоген, цианогруппу, нитрогруппу или карбоксилатную группу;

все X независимо обозначают COOR_4 или CH_2 -галоген;

все R_4 независимо обозначают H, алкил, арил, арилалкил или $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{Y}$;

все n независимо равны 0-20;

все Y независимо обозначают CH_2 -галоген или $\text{CH}=\text{CR}_5\text{R}_6$;

все R_1 , R_5 и R_6 независимо обозначают H, алкил, арил или арилалкил;

где указанные алкильные, арильные и арилалкильные группы необязательно могут содержать один или большее количество заместителей, выбранных из группы, включающей галоген, OH, алкоксигруппу, NO_2 , NH_2 , $\text{N}(\text{алкил})_2$ (предпочтительно - NMe_2), $\text{C}(\text{галоген})_3$ (предпочтительно - CF_3), карбоксилатную группу и цианогруппу.

При использовании в настоящем изобретении термин "алкил" включает насыщенные обладающие линейной или разветвленной цепью алкильные группы, которые могут быть замещенными (моно- или поли-) или незамещенными.

Предпочтительно, если алкильная группа является C_1 - C_{20} алкильной группой, более предпочтительно - C_1 - C_{15} , еще более предпочтительно - C_1 - C_{12} алкильной группой, еще более предпочтительно - C_1 - C_6 алкильной группой, более предпочтительно - C_1 -

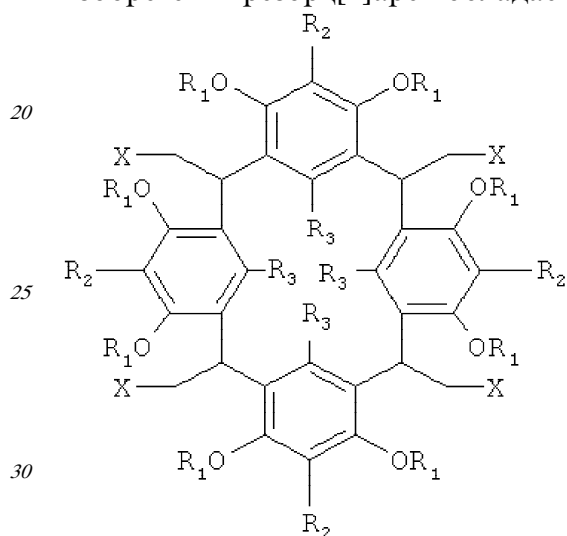
С₃алкильной группой. Особенно предпочтительные алкильные группы включают, например, метил, этил, пропил, изопропил, бутил, изобутил, трет-бутил, пентил и гексил. Предпочтительно, если алкильная группа является незамещенной.

При использовании в настоящем изобретении термин "арил" означает замещенную (моно- или поли-) или незамещенную моноциклическую или полициклическую ароматическую систему, указанная полициклическая ароматическая система может быть конденсированной или неконденсированной. Термин "арил" предпочтительно включает группы, содержащие от 6 до 10 атомов углерода, например, фенил, нафтил и т.п. Термин "арил" является синонимом термина "ароматическое соединение".

Предпочтительно, если арильная группа является незамещенной.

Термин "арилалкил" используется в качестве объединения терминов алкил и арил, указанных выше. Предпочтительные арилалкильные группы включают CH₂Ph и CH₂CH₂Ph и т.п.

Таким образом, в более предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения резорц[4]арен обладает формулой Ix



I x

в которой
все R₂ и R₃ независимо обозначают H, алкоксигруппу, алкил, арил, арилалкил, галоген, цианогруппу, нитрогруппу или карбоксилатную группу;

все X независимо обозначают COOR₄ или CH₂-галоген;

все R₄ независимо обозначают H, алкил, арил, арилалкил или -(CH₂)_nCH₂Y;

все n независимо равны 0-20;

все Y независимо обозначают CH₂-галоген или CH=CR₅R₆;

все R₁, R₅ и R₆ независимо обозначают H, алкил, арил или арилалкил;

где указанные алкильные, арильные и арилалкильные группы необязательно могут содержать один или большее количество заместителей, выбранных из группы, включающей галоген, OH, алкоксигруппу, NO₂, NH₂, NMe₂, CF₃, карбоксилатную группу и цианогруппу.

Предпочтительно, если галоген обозначает Cl, Br или I.

В одном предпочтительном варианте осуществления все R₂ и R₃ обозначают H.

В одном предпочтительном варианте осуществления все R₁, R₅ и R₆ независимо обозначают H или алкил.

В одном предпочтительном варианте осуществления все R₄ независимо обозначают

H, алкил или $-(CH_2)_nCH_2Y$;

В одном предпочтительном варианте осуществления все X являются одинаковыми.

В одном предпочтительном варианте осуществления все R_1 являются одинаковыми.

Еще более предпочтительно, если все R_1 обозначают алкил.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления

X обозначает $COOR_4$ или CH_2Br ;

R_4 обозначает H, Me, Et, iPr или $-(CH_2)_nCH_2Y$;

n равно 2-15;

Y обозначает CH_2Br или $CH=CH_2$; и

R_1 обозначает Me.

В одном предпочтительном варианте осуществления n равно 2-18, более предпочтительно - 2-15, еще более предпочтительно - 2-12 и еще более

предпочтительно - 6-12.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления

X обозначает $COOR_4$ или CH_2Br ; и

R_4 обозначает H, Me, Et, iPr или $-(CH_2)_nCH_2Br$;

n равно 2-11; и

R_1 обозначает Me.

В альтернативном предпочтительном варианте осуществления

X обозначает $COOR_4$ или CH_2Br ; и

R_4 обозначает H, Me, Et, iPr или $-(CH_2)_nCH=CH_2$;

n равно 2-9; и

R_1 обозначает Me.

В другом предпочтительном варианте осуществления

X обозначает $COOR_4$ или CH_2Br ; и

R_4 обозначает H, Me, Et, iPr , $-(CH_2)_nCH_2Br$ или $-(CH_2)_9CH=CH_2$; и

R_1 обозначает Me.

В одном предпочтительном варианте осуществления средой является газовая среда, т.е. средой является смесь газов, включающая один или большее количество оксидов азота. В альтернативном предпочтительном варианте осуществления среда является жидкой, т.е. раствором, содержащим один или большее количество оксидов азота в растворенной или газообразной форме.

Таким образом, в одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к способу абсорбции или снижения содержания одного или большего количества оксидов азота, содержащихся в смеси газов, указанный способ включает введение во взаимодействие смеси газов с одним или большим количеством резорцин[4]аренов.

В одном предпочтительном варианте осуществления смесь газов и один или большее количество резорцин[4]аренов вводят во взаимодействие посредством пассивной диффузии.

В другом предпочтительном варианте осуществления смесь газов вводят во взаимодействие с одним или большим количеством резорцин[4]аренов путем пропускания смеси газов через фильтрующий элемент, включающий один или большее количество резорцин[4]аренов. Например, это может происходить, когда смесь газов, образовавшаяся при горении курительного изделия, пользователь вдыхает через фильтрующий элемент.

В одном предпочтительном варианте осуществления способ обеспечивает снижение содержания NO_2 и/или N_2O_4 .

В предпочтительном варианте осуществления способ, предлагаемый в настоящем изобретении, абсорбирует из среды почти весь NO_2 .

В другом предпочтительном варианте осуществления способ, предлагаемый в настоящем изобретении, селективно абсорбирует NO_2 из среды.

При использовании в настоящем изобретении термин "селективно" означает, что резорцинарены, предлагаемые в настоящем изобретении, абсорбируют часть, в основном весь или весь NO_2 , находящийся в среде, предпочтительно по сравнению с другими веществами, которые могут содержаться в среде. Если среда является газообразной, то резорцинарены, предлагаемые в настоящем изобретении, предпочтительно абсорбируют часть, в основном весь или весь NO_2 , содержащийся в смеси газов, но не абсорбируют в сколько-нибудь значительной степени другие газы. Более предпочтительно, если резорцинарены, предлагаемые в настоящем изобретении, характеризуются соотношением селективности абсорбции NO_2 : другие газы, составляющим не менее 5:1, более предпочтительно - 10:1, еще более предпочтительно - 50:1, еще более предпочтительно - 100:1, еще более предпочтительно - 200 или 500:1.

В настоящем описании термин "абсорбировать/абсорбирование" характеризует способность резорцин[4]аренов, предлагаемых в настоящем изобретении, образовывать комплексы с ионом нитрония, NO^+ .

Связанные с поверхностью резорц[4]арены

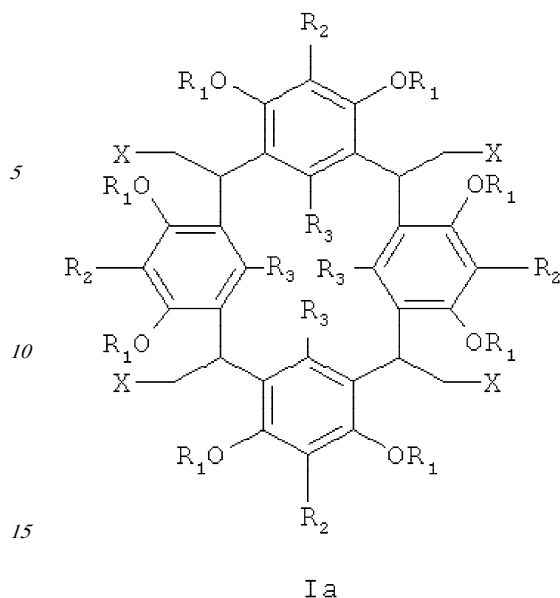
Для возможного применения в технологии изготовления фильтров молекулы рецепторов предпочтительно связывать с твердыми подложками или поверхностями. В настоящее время имеются в продаже самые различные полимерные подложки, однако NO_2 (и вообще оксиды NO_x) легко вступает в реакции со многими из них, что приводит к деструкции и старению.⁷ Поскольку NO_2 является свободным радикалом, он легко вступает в реакции с двойными связями полибутадиенов, полиизопренов и их сополимеров, со сложноэфирными группами поли(метил)метакрилата, а также с амидными фрагментами полиамидов и полиуретанов. Кроме того, NO^+ может образоваться из различных оксидов NO_x и вступить в реакции с алкенами и другими структурами, содержащими двойную связь.⁸

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения резорц[4]арен соединен или связан с материалом подложки, например, с твердой подложкой или поверхностью.

Предпочтительные материалы подложки включают, например, модифицированный или функционализированный силикагель. Предпочтительно, если резорц[4]арен связан с твердой подложкой или поверхностью с помощью одной или большего количества ковалентных связей.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления материалом подложки является аминопропилированный силикагель. Аминопропилированный силикагель можно получить путем обработки силикагеля 3-аминопропилтриэтоксисиланом при подходящих условиях.

Предпочтительно, если резорц[4]арен связан с аминопропилированным силикагелем с помощью связи, образовавшейся по реакции аминогруппы аминопропилированного силикагеля с резорц[4]ареном формулы Ia,



в которой
 все R_2 и R_3 независимо обозначают H, алкоксигруппу, алкил, арил, арилалкил, галоген, цианогруппу, нитрогруппу или карбоксилатную группу;
 все X независимо обозначают COOR_4 и все R_4 обозначают $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{Y}$;
 все n независимо равны 0-20;
 все Y независимо обозначают CH_2 -галоген;
 все R_1 независимо обозначают H, алкил, арил или арилалкил;
 где указанные алкильные, арильные и арилалкильные группы необязательно могут содержать один или большее количество заместителей, выбранных из группы, включающей галоген, OH, алкоксигруппу, NO_2 , NH_2 , NMe_2 , CF_3 , карбоксилатную группу и цианогруппу.

Предпочтительно, если в указанном соединении формулы Ia:

X обозначает COOR_4 и R_4 обозначает $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{Y}$;

n равно 0-20;

Y обозначает CH_2 -галоген, где галоген означает Cl, Br или I;

R_1 обозначает алкил; и

R_2 и R_3 обозначают H;

R_1 обозначает алкил.

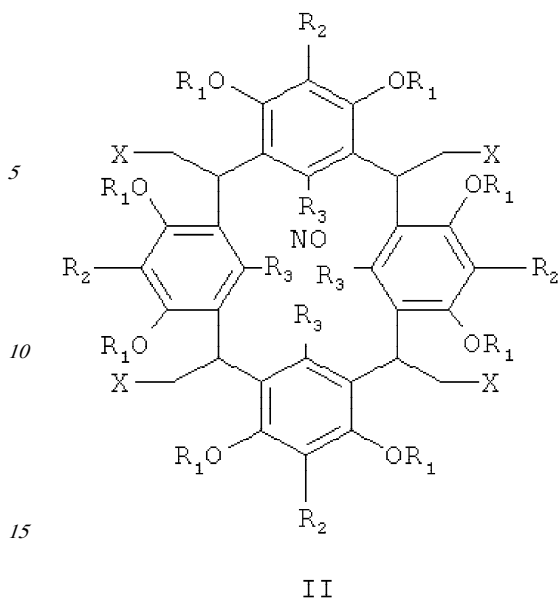
В этом варианте осуществления настоящего изобретения предпочтительно, если галогеном является Br.

При использовании в настоящем изобретении термин "резорциарен" или "резорцин[4]арен" означает сами эти соединения и соединения, связанные с материалом твердой подложки.

КОМПЛЕКС С НИТРОЗОНИЕМ

Другим объектом настоящего изобретения является комплекс резорцин[4]арена с ионом нитрозония, NO^+ . Такие комплексы могут образоваться при взаимодействии резорцин[4]арена с оксидом азота, например, NO_2 .

Предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения относится к комплексам нитрозония формулы II



в которой R_1 , R_2 , R_3 и X являются такими, как определено выше для соединений формулы I.

Комплексы нитрозония, предлагаемые в настоящем изобретении, применимы в качестве нитрозирующих реагентов и/или в качестве реагентов для переноса NO^+ в химических реакциях.

Табачные продукты

В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ применяют для снижения содержания или удаления одного или большего количества оксидов азота в смесях газов, образующихся при горении табака.

Другим объектом настоящего изобретения является фильтрующий элемент, предназначенный для абсорбции одного или большего количества оксидов азота, содержащихся в смеси газов, указанный фильтрующий элемент включает один или большее количество резорц[4]аренов и необязательно один или большее количество дополнительных фильтрующих материалов.

Предпочтительно, если фильтрующий элемент предназначен для применения с курительным изделием.

В данной области техники надежно установлено, что концентрацию нежелательных веществ в главной струе дыма, образованной курительными изделиями, в особенности сигаретами, можно снизить с помощью фильтров, расположенных на обращенном к рту конце курительного изделия. В данной области техники известно много разных фильтрующих материалов и конструкций фильтров и они должны быть знакомы специалисту.

Другим объектом настоящего изобретения является фильтрующий элемент, предназначенный для селективной абсорбции NO_2 содержащих продуктов сгорания, образовавшихся при горении курительного изделия, указанный фильтрующий элемент включает в качестве фильтрующего материала один или большее количество резорц[4]аренов и необязательно один или большее количество дополнительных фильтрующих материалов.

Предпочтительно, если дополнительным фильтрующим материалом является волокнистый материал. Основным назначением таких волокнистых фильтрующих материалов является удаление из дыма части аэрозольных частиц "смола".

В предпочтительном варианте осуществления дополнительным фильтрующим

материалом является полимер, предпочтительно - обладающий большой площадью поверхности, такой как разветвленный полимер. Предпочтительные полимеры включают волокнистый материал на основе целлюлозы, частично окисленную целлюлозу, полианилин, регенерированную целлюлозу, ацетилцеллюлозу и т.п. Если
 5 дополнительным фильтрующим материалом является полимер, то подходящие их примеры включают линейные, разветвленные и дендритные полимеры и их комбинации и смеси. Полимером может быть натуральный полимер или его производное, или синтетический полимер, или их смеси или сополимеры. Частично
 10 окисленная целлюлоза является примером натурального полимера, применимого в качестве дополнительного фильтрующего материала. Другие полимеры включают полимеры на основе анилина и его производных.

В альтернативном предпочтительном варианте осуществления дополнительным фильтрующим материалом может быть неорганический оксид, предпочтительно -
 15 цеолит. Подходящие неорганические оксиды включают, например, натуральный цеолит, синтетический цеолит и их смеси и производные. Неорганические оксиды могут быть кристаллическими, аморфными или их смесями. Предпочтительные неорганические оксиды включают оксиды алюминия, кремния и их комбинации.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления дополнительным
 20 фильтрующим материалом является активированный уголь.

В другом предпочтительном варианте осуществления дополнительным фильтрующим материалом является комбинация двух или большего количества
 25 указанных выше материалов. Например, разные материалы можно просто смешать друг с другом и смесь поместить в фильтрующую часть, содержащую две секции удаляющего частицы фильтра с промежуточным отделением на обращенном ко рту
 конце сигареты. Альтернативно, в другом варианте осуществления фильтр можно разделить на несколько отделений, которые могут содержать разные фильтрующие
 30 материалы или разные смеси фильтрующих материалов.

Назначением дополнительного фильтрующего материала является обеспечение взаимодействия между главной струей дыма и фильтрующим материалом, так чтобы
 через фильтрующий элемент проходил поток и вследствие большой площади поверхности обеспечивалось эффективное взаимодействие газовой фазы главной
 35 струи дыма с резорцинаренами, предлагаемыми в настоящем изобретении. Например, неорганические оксиды выбирают по той причине, что они обладают развитой пористой структурой, что позволяет продуктам сгорания табака проходить через фильтрующий элемент с приемлемой скоростью и сохранять приятные
 40 органолептические ощущения для курильщика.

Фильтрующий материал может необязательно содержать другие компоненты, например, синтетические полимеры, такие как полиолефины (например, полиэтилен, полипропилен и т.п.), поли(виниловый спирт), сложные полиэфиры (например,
 45 полиэтилентерефталат) и полиамиды; натуральную целлюлозу, полученную из древесных волокон (например, целлюлозу из хвойных деревьев, целлюлозу из лиственных деревьев и т.п.), волокна из семян (хлопка, такие как линтер, хлопкового
 дерева, капка и т.п.), лубяные волокна (например, конопля, лен, джут, рами, бумажная шелковица, "бумажный кустарник" (мицумата: *Edgeworthia papuifera* - эджвортия
 50 бумагоносная), и т.п.) и листовые волокна (например, манильская пенька, новозеландский лен и т.п.); и регенерированную целлюлозу, такую как вискозный шелк, медно-аммиачный шелк, фортизан, нитроцеллюлозный шелк и т.п. Натуральная целлюлоза (в особенности древесная целлюлоза и хлопковая целлюлоза) являются

особенно предпочтительными.

Фильтрующие материалы также могут содержать одну или большее количество добавок, таких как проклеивающие агенты, например, тонкоизмельченные неорганические вещества, такие как порошкообразные каолин, тальк, диатомовая
 5 земля, диоксид титана, оксид алюминия, кварц, карбонат кальция, сульфат бария и т.п.; термостабилизаторы, такие как соли щелочных металлов и щелочноземельных металлов; красители; вещества, улучшающие эффективность; ускорители биологического разложения, такие как лимонная кислота, винная кислота, яблочная
 10 кислота и т.п. и/или ускорители фотохимического разложения, такие как диоксид титана, обладающий структурой анатаза.

Фильтрующий материал также может содержать пластификатор, такой как триацетин или триэтиленгликольтриацетат и/или растворимый в воде клей. Подходящие растворимые в воде клеи включают, например, натуральные клеи
 15 (например, крахмал, модифицированный крахмал, солюбилизованный крахмал, декстран, гуммиарабик, альгинат натрия, казеин, желатин и т.п.); производные целлюлозы (например, карбоксиметилцеллюлозу, гидроксиметилцеллюлозу, метилцеллюлозу, этилцеллюлозу и т.п.), клеи из синтетических смол (например, поли(виниловый спирт), поливинилпирролидон, поли(виниловый эфир), растворимую
 20 в воде акриловую смолу, поли(винилацетат), сополимер винилалкилового эфира с малеиновой кислотой, поли(алкиленоксид), растворимый в воде сложный полиэфир, растворимые в воде полиамиды и т.п.

Другим объектом настоящего изобретения является курительное изделие, включающее фильтрующий элемент, предлагаемый в настоящем изобретении.

Предпочтительным курительным изделием является сигарета, сигара, мундштук для сигары или трубка.

В одном предпочтительном варианте осуществления фильтрующий элемент представляет собой насадку, которая присоединяется к курительному изделию до
 30 курения курительного изделия. Насадка может быть присоединена пользователем.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения для фильтрации других продуктов горения может быть добавлен по меньшей мере один дополнительный фильтрующий элемент. Предпочтительно, если
 35 этот дополнительный фильтрующий элемент представляет собой фильтрующий элемент на основе ацетилцеллюлозы. Этот дополнительный фильтрующий элемент может быть включен в фильтрующую насадку или может быть включен в мундштук для курительного изделия - такой как мундштук для сигарет.

Другие области применения

Настоящее изобретение не ограничивается табачной промышленностью. В действительности, настоящее изобретение применимо для любой среды, для которой необходима абсорбция, удаление или снижение содержания оксидов азота. Например, другие случаи применения могут включать применение в любых промышленных
 45 производствах, при которых образуются токсичные газы, например, крупные заводы, электростанции и т.п.

Таким образом, применение описанного выше фильтрующего элемента необязательно ограничивается только применением в курительных изделиях и
 50 совместно с ними.

Поэтому альтернативным объектом настоящего изобретения является фильтрующий аппарат, предназначенный для абсорбции или снижения содержания одного или большего количества оксидов азота в смеси газов, указанный аппарат

включает:

камеру для приема смеси газов;

средства загрузки и/или выгрузки;

средства для абсорбции или снижения содержания одного или большего количества оксидов азота, указанные средства включают один или большее количество резорц[4]аренов; и

необязательно средства перекачивания газа, предназначенные для обеспечения циркуляции смеси газов через камеру.

Предпочтительным средством перекачивания газа является насос.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения камера является закрытой системой.

Настоящее изобретение дополнительно описано с помощью приведенных ниже примеров и со ссылкой на прилагаемые чертежи, на которых представлено следующее:

На фиг.1 приведены четыре разные конформации, в которых могут находиться резорц[4]арены. Ими являются (а) конусная (коронообразная); (b) уплощенная конусная (ванны); (с) 1,2-альтернантная (ромбическая) и (d) 1,3-альтернантная (кресла).

На фиг.2 представлена структура резорц[4]аренов, в которой четыре арильные группы обозначены символами А-Д и атомы углерода обозначены числами 1-28. Исследование комплекса с помощью ЯМР подробнее описано в прилагаемых примерах.

На фиг.3 показано образование комплекса соединения 7 с нитрозонием. Данные ЯМР показывают, что гость NO^+ расположен рядом с одним из двух колец (соединение 7 показано в уплощенной конусной конформации, группа симметрии C_{2v}).

На фиг.4 показано, как резорцинарен 10 может легко взаимодействовать с содержащим аминопропильные группы силикагелем с образованием иммобилизованной системы 10а.

На фиг.5 приведен вид сбоку, частично с продольным разрезом и частично с отрезом курительного изделия с фильтром для табачного дыма, предлагаемым в настоящем изобретении.

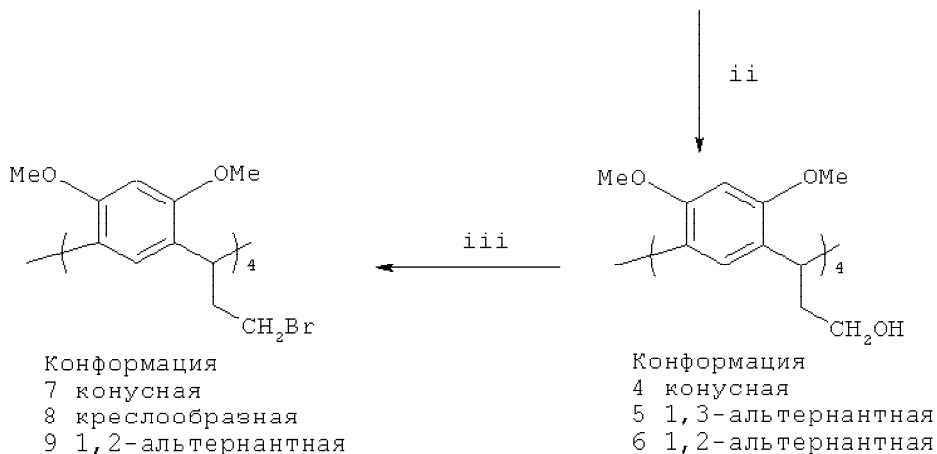
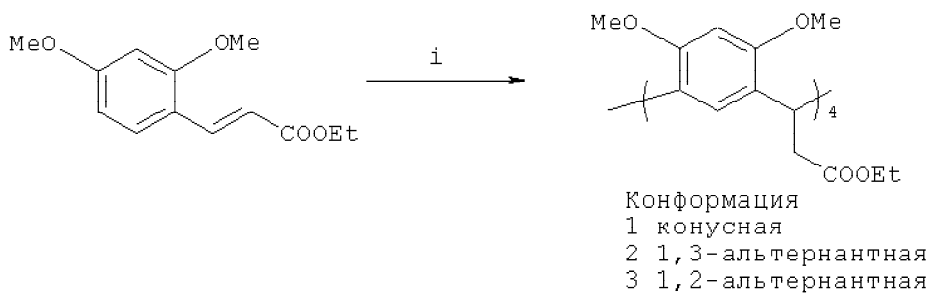
На фиг.6 приведен вид, аналогичный представленному на фиг.5 курительному изделию с другим фильтром для табачного дыма, предлагаемым в настоящем изобретении.

На фиг.5 и 6 одинаковые участки обозначены одинаковыми числами.

Примеры

Синтез резорц[4]аренов

Сложные тетраэфиры резорц[4]аренов 1-3 (схема 1) в конусной, 1,3-альтернантной и 1,2-альтернантной конформациях соответственно синтезировали с использованием в качестве исходного вещества этилового эфира (Е)-2,4-диметоксикоричной кислоты и с использованием $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ в качестве катализатора. Восстановление 11 сложных тетраэфиров 1-3 давало тетраспирты 4-6, а последующее бромирование спиртов 4-6 давало тетрабромиды 7-9.



Реагенты и условия: (i) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, CHCl_3 ; (ii) LiAlH_4 , THF; (iii) CBr_4 , PPh_3 , CH_2Cl_2 .

Схема 1

25

Соединения 10-12 получали катализируемой с помощью $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ циклизацией 11-бромундецилового эфира (Е)-2,4-диметоксикоричной кислоты (схема 2).

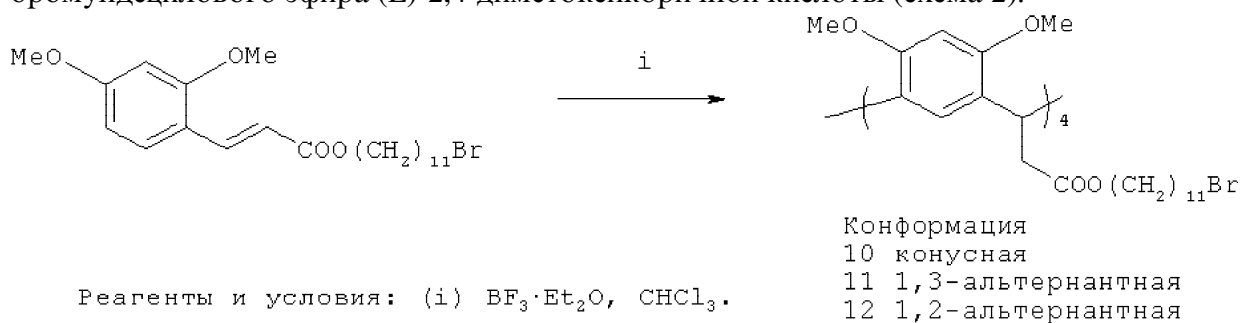


Схема 2

40 Взаимодействие резорц[4]аренов с NO_2

Обработка растворов 1, 2, 7, 9 и 11 в CHCl_3 путем пропускания NO_2 сразу же приводила к появлению интенсивной окраски: раствор сначала становился светло-синим, а через 24 ч - темно-фиолетовым (1 и 2), сначала фиолетовым, а затем темно-пурпурным (7 и 9), желтым (10 и 11). Спектры в УФ и видимой областях растворов, обработанных с помощью NO_2 , менялись так, как указано в таблице 1: во всех случаях появлялись две широкие полосы поглощения в области более длинных волн, что указывало на возможность координации NO^+ внутри системы по механизму переноса заряда. В отличие от этого, в контрольных экспериментах, проведенных с использованием мономерного этилового эфира (Е)-2,4-диметоксикоричной кислоты, после обработки с помощью NO_2 появлялось лишь бледная окраска. Эти результаты подчеркивают важность наличия полости для захвата NO_2 .

Эти комплексы являются весьма стабильными и при отсутствии влаги могут храниться в течение нескольких недель как в растворе в CHCl_3 , так и в твердом состоянии.

5

Спектры в УФ и видимой области свободных хозяев и их комплексов с NO^+					Таблица 1
Хозяин	[H]	$[\lambda]_{\text{H}}$	Отношение [H]/[G]	$[\lambda]_{\text{H+G}}$	
1	10^{-2} М	275 нм	1/2	630 нм	
2	10^{-2} М	275 нм	1/5	565 нм; 618 нм	
7	10^{-4} М	280 нм	1/10	565 нм; 626 нм	
9	10^{-2} М	280 нм	1/5	630 нм	
10	10^{-2} М	280 нм	1/10	454 нм	
11	10^{-2} М	275 нм	1/5	375 нм	

15

Поскольку мгновенное окрашивание означает наличие переноса заряда между предреакционными нитрозирующими/нитрующими соединениями^{2,7,8} и соединениями 1, 2, 7 и 9, эти явления также изучены путем исследования растворов комплексов с помощью ^1H ЯМР.

20

Исследование и характеристика комплексов NO^+

25

В таблице 2 приведены некоторые данные спектров ^1H ЯМР свободных хозяев 1, 2, 7, 9, 11 и соответствующих комплексов с NO^+ . Обмен NO^+ со входом в полость и с выходом из нее является медленным в шкале времени ЯМР и можно наблюдать отдельные сигналы свободной и закомплексованной частиц. В частности, сигналы двух ароматических протонов H_e (при 6,46 част./млн) и двух ароматических протонов H_i (при 6,86 част./млн) свободного хозяина 2 (1,3-альтернантная конформация) в комплексе с нитрозонием сдвинуты в сторону слабого поля до 6,72 и 7,39 част./млн соответственно. Это же относится к одному (12H, s, при 3,65 част./млн) из сигналов метоксигрупп, сдвинутому до 3,71 част./млн. Эти результаты можно приписать наличию захваченного гостя NO^+ в верхней части резорц[4]арена, который влияет на соседние протоны (например, на протоны 5 и 17 H_e , их орто-метоксигруппы и протоны 25 и 27 H_i ; см. фиг.2). Весьма вероятно, что в процессе, быстром в шкале времени ЯМР, гость NO^+ отсоединяется от одного ароматического кольца (точнее, от его верхней части) и захватывается противоположным ароматическим кольцом.

40

Данные спектров ЯМР для свободных хозяев и их комплексов с NO^+				Таблица 2
Хозяин	Положение протона	Свободный хозяин	Комплексы хозяин· NO	
1 конусная	2, 14; 8, 20 5, 17; 11, 23 25, 27; 26, 28	4,96 (t) 6,31 (s) 6,52 (s)	4,89 (m) 6,44 (2H, m); 6,85 (s) 6,85 (2H, d); 7,85 (s)	
	OMe	3,64 (s)	3,75(m); 3,84 (6H,m); 3,88 (s)	
7 конусная	2, 14; 8, 20 5, 17; 11, 23 25, 27; 26, 28 OMe	4,63 (t) 6,32 (s) 6,56 (s) 3,62 (s)	4,70 (t); 4,75 (m) 6,40 (s); 6,45 (s) 6,49 (s); 6,54 (s) 3,72 (s); 3,84 (s)	
2 1,3-альтернантная	2, 14; 8, 20 5, 17; 11, 23 25, 27; 26, 28 OMe	5,04 (dd) 6,46 (s); 6,40 (s) 6,82 (s); 6,22 (s) 3,85 (s); 3,68 (s)	4,98 (dd) 6,72 (s); 6,40 (s) 7,39 (s); 6,21 (s) 3,88 (s); 3,71 (s)	
11 1,3-альтернантная	2, 14; 8, 20 5, 17; 11, 23 25, 27; 26, 28 OMe	4,97 (m); 5,80 (m) 6,46 (s); 6,39 (s) 6,81 (s); 6,18 (s) 3,88 (s); 3,63 (s)	4,97 (m); 5,81 (m) 6,75 (s); 6,45 (s) 7,32 (s); 6,20 (s) 3,86 (s); 3,75 (s)	
9 1,2-альтернантная	2, 14; 8, 20 5, 23; 11, 17 26, 27; 25, 28 4, 24; 6,22 (OMe) 10, 18; 12, 16 (OMe)	5,22(t); 4,74 (m); 4,77(m) 6,43 (s); 6,39 (s) 7,38 (s); 6,47 (s) 3,88 (s); 3,68 (s) 3,78 (s); 3,86 (s)	5,30 (t); 4,55 (m); 4,68(m) 8,78 (s); 6,43 (s) 9,75 (s); 6,62 (s) 4,10 (s); 3,86 (s) 3,77 (s); 3,85 (s)	

50

Аналогичные соображения справедливы для соединения 11, обладающего такой же

конформацией.

В спектре ^1H ЯМР комплекса $7\cdot\text{NO}^+\text{SbF}_6^-$ все сигналы протонов свободного 7 (конусная конформация, симметрия C_{4v}) удвоены. Например, сигналы ароматических протонов H_i (4H, s, при 6,56 част./млн в свободном 7) в комплексе смещены с
5 образованием двух синглетов (6,49 и 6,54 част./млн, соответственно, оба 2H). Эти результаты показывают, что после захвата NO^+ симметрия C_{4v} хозяина 7 понизилась до C_{2v} . Это можно интерпретировать, как замораживание одной из двух уплощенных конусных форм в равновесной конформации, в которой гость осциллирует между
10 двумя противоположащими кольцами.

В спектре ^1H ЯМР комплекса с нитрозонием резорцинарена 1 исходные сигналы свободной формы сдвинуты с образованием более сложного спектра. Например, ароматические протоны H_e (4H при 6,31 част./млн в спектре свободного хозяина 1)
15 дают три сигнала при 6,32, 6,44 и 6,53 част./млн с соотношением площадей 1:2:1. Аналогичным образом сигналы метоксигрупп и протонов H_i характеризуются кажущимся соотношением 1:2:1 при усложнении вследствие мультиплетности сигнала 2H. Мы можем описать такой вид спектра с помощью той же модели, что и для
20 комплекса $7\cdot\text{NO}^+$, в котором процесс осцилляции между двумя параллельными противоположащими ароматическими кольцами является более медленным в шкале времени ЯМР; таким образом данные спектров ЯМР показывают, что гость NO^+ расположен рядом с одним из двух колец, как это показано на фиг.3 (соединение 7 показано в уплощенной конусной конформации, группа симметрии C_{2v}).

Наконец, распределение сигналов в спектре ^1H ЯМР комплекса $9\cdot\text{NO}^+$, видимо, показывает, что гость расположен вблизи от верхних колец АВ, что, в частности, приписывается наличию экваториального заместителя у С-14. Более значительный сдвиг сигналов соответствующих протонов может быть связан со сближением двух
30 ароматических колец, т.е. с расположением NO^+ параллельно плоской π -электронной системе.

Если эти данные рассмотреть совместно с данными спектроскопии в УФ и ближней области спектра, то можно заключить, что захват NO^+ обусловлен его
35 взаимодействием только с одним из четырех ароматических колец хозяина⁶.

Прибавление воды или метанола к растворам 1, 2, 7 и 9 в CHCl_3 , только что обработанным с помощью NO^+ , приводит к полной диссоциации комплекса и высвобождению соответствующих свободных резорц[4]аренов. Такие же результаты
40 получены при использовании 9 и 11 в качестве хозяев (таблица 2).

Динамика хозяин-гость

Возможность наблюдения сигналов и свободных, и закомплексованных систем в спектре ^1H ЯМР типична для комплексов хозяин-гость, обладающих большими значениями $K_{ass} > 10^6 \text{ M}^{-1}$. С другой стороны, гость NO^+ , обладающий ван-дер-
45 ваальсовым диаметром $< 2 \text{ \AA}$,¹³ при комнатной температуре может перемещаться в полости. Комплексы с резорц[4]аренами в конусной конформации 1 и 7 обладают симметрией C_{2s} , поскольку с NO^+ взаимодействует только одно ароматическое кольцо. Действительно, в спектре ЯМР свободного хозяина 1, снятом при комнатной
50 температуре, соединение обладает симметрией C_{4v} , что указывает на быстрый в шкале времени ЯМР переход между двумя структурами симметрии C_{2v} . Комплекс с резорц[4]аренами 9 и 11 в 1,3-альтернантной конформации должен обладать симметрией C_{2h} с разными верхней и нижней половинами каркаса. В то же время комплексообразование

обратимо и гость NO^+ все же может выйти из полости резорц[4]арена. Прибавление воды или метанола к растворам 11 в CHCl_3 , только что обработанным с помощью NO^+ , приводит к полной диссоциации комплекса и высвобождению соответствующего свободного резорцинарена.

Связанные с поверхностью резорц[4]арены

В этих исследованиях сферические частицы силикагеля Daisogel SP-300-5P (размер частиц 5 мкм, площадь поверхности $115 \text{ м}^2/\text{г}$), выпускающиеся фирмой Daiso (Japan), для введения функциональных групп обрабатывали 3-аминопропилтриэтоксисиланом и получали соответствующий 3-аминопропилированный силикагель (элементный анализ: % C, 1,35; % H, 0,54; % N, 0,48; 375 мкмоль/г. Данные ИК-Фурье спектроскопии (DRIFT): 3432, 2978, 2935, 1874, 1630, 1095, 954, 802 см^{-1} . Оба резорцинарена 7 и 10 легко взаимодействуют с аминопропилированным силикагелем и образуют иммобилизованные системы 7а и 10а (в качестве примера см. фиг.4) соответственно. Связь резорц[4]аренового фрагмента с поверхностью модифицированного силикагеля подтверждена интенсивными полосами поглощения в ИК-Фурье спектрах, расположенными при ~ 1870 , 1616, 1507 и 1466 см^{-1} (таблетки с KBr).

После обработки с помощью $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ свободный резорц[4]арен 7 и иммобилизованный макроцикл 7а становились темно-пурпурными и в растворе (хлорированные растворители) и в твердом состоянии. Напротив, 10 и 10а (см. ниже) вместо этого становились темно-желтыми. В экспериментах по захвату NO_2 для контроля поток газа пропускали через пастеровскую пипетку, погруженную в исходный 3-аминопропилированный силикагель и окрашивание не наблюдалось. Указанное выше изменение цвета для комплексов $7\cdot\text{NO}^+$ и $10\cdot\text{NO}^+$ указывает на образование комплексов с NO^+ . Это еще раз подчеркивает роль содержащихся в резорц[4]арене полостей в описанном процессе и прямо указывает на применимость комплекса $7\cdot\text{NO}^+$ и $10\cdot\text{NO}^+$ для обнаружения NO_2 и отделения от NO_2 других оксидов азота, в особенности NO.

Выводы

Сигналы в спектрах ^1H ЯМР комплексов 1, 2, 7, 9 и 11 резорцинаренов с NO^+ убедительно свидетельствуют о захвате гостя и зависимости захвата от конформации хозяина. Сигналы (отмеченные в таблице 2 полужирным шрифтом), измененные в случае комплекса $9\cdot\text{NO}^+$, убедительно свидетельствуют о расположении гостя между двумя кольцами А и В и о том, что он смещает их по направлению друг к другу.

Значения химических сдвигов пар протонов 5/23 и 26/27, сильно смещенные в сторону слабого поля по сравнению с сигналами других резорц[4]аренов, можно связать с меньшей амплитудой осцилляции гостя, что обусловлено большей длительностью взаимодействия с двумя эквивалентными протонами.

В комплексах $2\cdot\text{NO}^+$ и $11\cdot\text{NO}^+$ (образованных с 1,3-альтернантной конформацией резорц[4]аренов) полость образуется верхними частями колец В/Д (протонами H_e и соседними метоксигруппами) и содержащими H_f половинами колец А/С. Вероятно, согласованные осцилляции ароматических колец В/Д сопровождают перенос гостя от одной стороны к другой. Это также может происходить в комплексах $1\cdot\text{NO}^+$ и $7\cdot\text{NO}^+$ (образованных с конусной конформацией резорц[4]аренов), в которых кольца В/Д взаимодействуют с гостем и уплощенными кольцами А/С и просто располагают кольца напротив друг друга. Различия спектров ^1H ЯМР этих двух комплексов могут

быть обусловлены более быстрой осцилляцией колец В/D (и более быстрым переносом гостя) в $7\cdot\text{NO}^+$; в случае $1\cdot\text{NO}^+$ перенос является медленным в шкале времени ЯМР и в полученном сложном спектре обнаруживаются небольшие группы полос. В свою очередь, разные скорости осцилляции можно отнести на счет наличия разных заместителей.

Резюмируя, можно заключить, что одно ароматическое кольцо не может взаимодействовать с ионом нитрозония (контрольные эксперименты), но с ним могут взаимодействовать два ароматических кольца, находящиеся в подходящем положении. Когда гость еще не полностью отсоединился от одного кольца, он уже находится в области воздействия другого.

Курительные изделия

На фиг.5 и 6 приведены примеры курительных изделий, предлагаемых в настоящем изобретении. Эти иллюстративные курительные изделия представлены в виде сигарет, содержащих стержень табака 1 в обертке 2, прикрепленный к фильтру для табачного дыма 3 с помощью накладной бумаги 4. Для наглядности накладная бумага 4 показана отделенной от обертки 2, но в действительности они непосредственно соприкасаются друг с другом.

Абсорбент, предлагаемый в настоящем изобретении, может быть включен в фильтр 3.

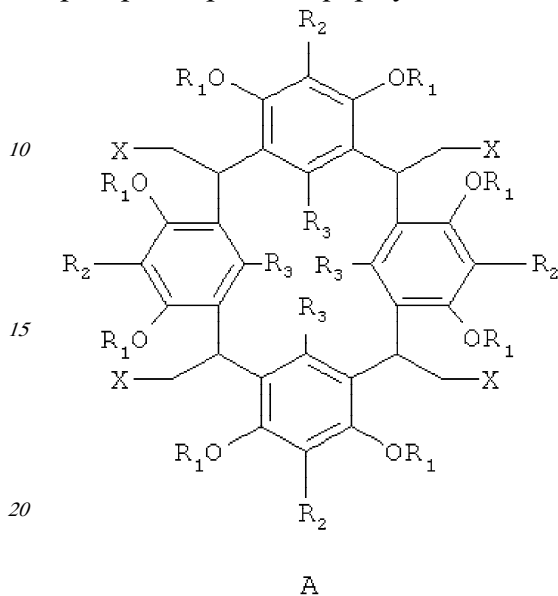
На фиг.5 фильтр для табачного дыма 3 включает три цилиндрических фильтрующих элемента 3a, 3b, 3c. Первый фильтрующий элемент 3a, расположенный на обращенном ко рту конце фильтра, обладает длиной 7 мм, состоит из ацетилцеллюлозного жгута, пропитанного с помощью 7 мас.% триацетинового пластификатора, и перепад давления по его длине составляет 25 мм водяного столба. Второй фильтрующий элемент 3b, расположенный в середине, является полостью длиной 5 мм, содержащей абсорбент, предлагаемый в настоящем изобретении. Третий фильтрующий элемент 3c, расположенный рядом со стержнем 1, обладает длиной 15 мм, и перепад давления по его длине составляет 90 мм водяного столба и он содержит 80 мг ацетилцеллюлозного жгута. Жгут пропитан с помощью 4 мас.% триацетина и содержит 80 мг гранулированного активированного угля, который равномерно распределен по его объему в "далматинском" стиле.

Сигарета, представленная на фиг.6, аналогична приведенной на фиг.5, за тем исключением, что фильтр для табачного дыма 3 содержит четыре коаксиальных цилиндрических фильтрующих элемента 3a, 3b, 3c и 3d. Первый фильтрующий элемент 3a, расположенный на обращенном ко рту конце сигареты, обладает длиной 5 мм и состоит из ацетилцеллюлозного жгута, пропитанного с помощью 7 мас.% триацетинового пластификатора. Второй фильтрующий элемент 3b, расположенный рядом с первым фильтрующим элементом 3a, является полостью длиной 5 мм, содержащей абсорбент, предлагаемый в настоящем изобретении. Третий фильтрующий элемент 3c, расположенный рядом со вторым фильтрующим элементом 3b, обладает длиной 10 мм и содержит ацетилцеллюлозный жгут, пропитанный с помощью 7 мас.% триацетина. Четвертый фильтрующий элемент 3d, расположенный рядом с третьим фильтрующим элементом 3c, обладает длиной 7 мм и содержит 80 мг гранулированного активированного угля. В радиальной плоскости А-А в накладной бумаге 4 сформировано кольцо вентиляционных отверстий 5, отстоящее примерно на 3 мм от соединения с четвертым фильтрующим элементом 3d, по которым во время вдыхания дыма через сигарету воздух поступает в третий фильтрующий элемент 3c.

Резюме

Настоящее изобретение относится к применению резорцин[4]арена для абсорбции одного или большего количества оксидов азота из среды, содержащей оксид азота.

Мы полагаем, что предпочтительные резорцин[4]арены могут быть представлены резорц[4]аренами формулы А



в которой

все $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, X$ и Y независимо обозначают Н или гидрокарбил; и все n независимо равны 0-20.

Термин "гидрокарбильная группа" при использовании в настоящем изобретении означает группу, содержащую по меньшей мере атомы С и Н и которая может необязательно содержать один или большее количество других подходящих заместителей. Примеры таких заместителей могут включать галоген, алкоксигруппу, нитрогруппу, алкильную группу, циклическую группу и т.п. В дополнение к тому, что заместители могут являться циклическими группами, комбинация заместителей может образовать циклическую группу. Если гидрокарбильная группа содержит более одного атома С, то эти атомы углерода необязательно связаны друг с другом. Например, по меньшей мере два атома углерода могут быть связаны с помощью подходящего элемента или группы. Таким образом, гидрокарбильная группа может содержать гетероатомы. Подходящие гетероатомы известны специалистам в данной области техники и включают, например, серу, азот и кислород. Не ограничивающим примером гидрокарбильной группы является ацильная группа.

Типичной гидрокарбильной группой является углеводородная группа. При использовании в настоящем изобретении термин "углеводород" означает одну из следующих групп: алкильную группу, алкенильную группу, алкинильную группу, которые могут быть линейными, разветвленными или циклическими, или арильную группу. Термин "углеводород" также включает указанные группы, которые необязательно могут быть замещенными. Если углеводород обладает разветвленной структурой, содержащей заместитель (заместители), то замещение может происходить по основной углеводородной цепи или по боковой цепи; альтернативно, замещение может происходить по основной углеводородной цепи и по боковой цепи.

В некоторых объектах настоящего изобретения одна или большее количество гидрокарбильных групп независимо выбраны из группы, включающей необязательно

замещенную алкильную группу, необязательно замещенную галогеналкильную группу, арильную группу, арилалкильную группу, арилариалалкильную группу и алкенильную группу.

В некоторых объектах настоящего изобретения одна или большее количество гидрокарбильных групп независимо выбраны из группы, включающей C_1 - C_{10} алкильную группу, такую как C_1 - C_6 алкильную группу, и C_1 - C_3 алкильную группу. Типичные алкильные группы включают C_1 алкил, C_2 алкил, C_3 алкил, C_4 алкил, C_5 алкил, C_7 алкил и C_8 алкил.

В некоторых объектах гидрокарбильная группа может включать карбонильную группу. Карбонильная группа может обладать формулой $COOH$.

В некоторых объектах настоящего изобретения одна или большее количество гидрокарбильных групп могут быть независимо выбраны из группы, включающей одну или большее количество оксигидрокарбильных групп. Термин "оксигидрокарбильная группа" при использовании в настоящем изобретении означает группу, содержащую по меньшей мере атомы С, Н и О и которая может необязательно содержать один или большее количество других подходящих заместителей. Примеры таких заместителей могут включать галоген, алкоксигруппу, нитрогруппу, алкильную группу, циклическую группу и т.п. В дополнение к тому, что заместители могут являться циклическими группами, комбинация заместителей может образовать циклическую группу. Если гидрокарбильная группа содержит более одного атома С, то эти атомы углерода необязательно связаны друг с другом. Например, по меньшей мере два атома углерода могут быть связаны с помощью подходящего элемента или группы. Таким образом, оксигидрокарбильная группа может содержать гетероатомы. Подходящие гетероатомы известны специалистам в данной области техники и включают, например, серу и азот.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения оксигидрокарбильная группа является оксиуглеводородной группой. При использовании в настоящем изобретении термин "оксиуглеводород" означает одну из следующих групп: алкоксигруппу, оксиалкенильную группу, оксиалкинильную группу, которые могут быть линейными, разветвленными или циклическими, или оксиарильную группу. Термин "оксиуглеводород" также включает указанные группы, которые необязательно могут быть замещенными. Если оксиуглеводород обладает разветвленной структурой, содержащей заместитель (заместители), то замещение может происходить по основной углеводородной цепи или по боковой цепи; альтернативно, замещение может происходить по основной углеводородной цепи и по боковой цепи.

Некоторые из соединений, предлагаемых в настоящем изобретении, могут существовать в виде стереоизомеров и/или геометрических изомеров - например, они могут содержать один или большее количество асимметрических и/или геометрических центров и поэтому могут существовать в виде одной или большего количества стереоизомерных и/или геометрических форм. Настоящее изобретение включает применение всех отдельных стереоизомеров и геометрических изомеров этих соединений и их смесей.

Настоящее изобретение также относится к комплексам таких резорцин[4]аренов с нитрозонием.

Как должны понимать специалисты в данной области техники, без отклонения от объема и сущности настоящего изобретения в объекты настоящего изобретения можно внести различные модификации и изменения. Хотя настоящее изобретение

описано с помощью конкретных предпочтительных вариантов осуществления, следует понимать, что настоящее изобретение в том виде, в котором оно заявлено, не должно неправомерно ограничиваться такими конкретными вариантами осуществления. Напротив, подразумевается, что различные изменения описанных методик осуществления настоящего изобретения, которые очевидны для специалистов в соответствующих областях техники, входят в объем приведенной ниже формулы изобретения.

(1) (a) Lerdaу, M. T.; Munger, J. W.; Jacob, D. J. Science 2000, 5488, 2291-2293.

(2) Kirsch, M.; Korth, H.-G.; Sustmann, R.; de Groot, H. Biol. Chem. 2002, 383, 389-399.

(3) (a) Asfari, Z.; Böhmer, V.; Harrowfield, J.; Vicens, J., Eds. Calixarene 2001; Kluwer Academic: Dordrecht, 2001. (b) Gutsche, C. D. Calixarenes; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1998. (c) Rudkevich, D. M. Bull. Chem. Soc. Jpn. 2002, 75, 393-413.

(4) (a) Arduini, A.; Fabbi, M.; Mirone, L.; Pochini, A.; Secchi, A.; Ungaro, R. J. Org. Chem. 1995, 60, 1454-1458. (b) Conner, M.; Janout, V.; Regen, S. L. J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 9670-9671. (c) Scheerder, J.; Vreekamp, R. H.; Engbersen, J. F. J.; Verboom, W.; van Duynhoven, J. P. M.; Reinhoudt, D. N. J. Org. Chem. 1996, 61, 3476-3481.

(5) (a) Ikeda, A.; Shinkai, S. J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 3102-3110. (b) Ikeda, A.; Tsuzuki, H.; Shinkai, S. Tetrahedron Lett. 1994, 35, 8417-8420. (c) Ikeda, A.; Shinkai, S. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994, 2375-2376. (d) Ikeda, A.; Tsudera, T.; Shinkai, S. J. Org. Chem. 1997, 62, 3568-3574.

(6) (a) Rathore, R.; Lindeman, S. V.; Rao, K. S.; Sun, D.; Kochi, J.K. Angew. Chem., Int. Ed. 2000, 39, 2123-2127; (b) Rudkevich D.M. Angew. Chem., Int. Ed., 43, 2004, 558-571.

(7) Addison, C. C. Chem. Rev. 1980, 80, 21-39.

(8) (a) Bosch, E.; Kochi, J. K. J. Org. Chem. 1994, 59, 3314-3325 and references cited therein. (b) Evans, J. C.; Rinn, H. W.; Kuhn, S. J.; Olah, G. Inorg. Chem. 1964, 3, 857-861.

(9) Zyryanov, G. V.; Kang, Y.; Rudkevich, D. M. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 2997-3007.

(10) Botta, B.; Di Giovanni, M. C.; Delle Monache, G.; De Rosa M. C.; Gács-Baitz, E.; Botta, M.; Corelli, F.; Tafi, A.; Santini, A.; Benedetti, E.; Pedone, C.; Misiti, D. J. Org. Chem. 1994, 59, 1532-1541

(11) Botta, B.; Delle Monache, G.; de Rosa, M., C.; Seri, C.; Benedetti, E.; Iacovino, R.; Botta, M.; Corelli, F.; Tafi, A.; Malignai, V.; Gács-Baitz, E.; Santini, A.; Misiti, D. J. Org. Chem. 1997, 62, 1788-1794.

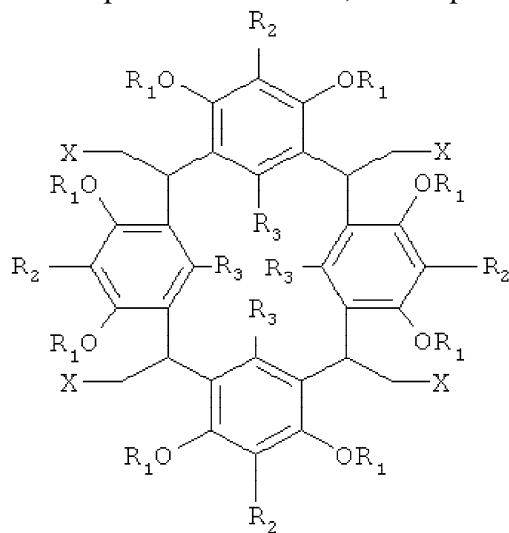
(12) Borodkin, G. I.; Shubin, V. G. Russ. Chem. Rev. 2001, 70, 211-230.

(13) Rosokha, S. V.; Kochi, J. K. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 8985-8999.

Формула изобретения

1. Применение резорцин[4]арена для абсорбции одного или большего количества оксидов азота из среды, содержащей оксид азота.

2. Применение по п.1, в котором резорци[4]арен представлен формулой I



I

в которой все R_2 и R_3 независимо обозначают H, алкоксигруппу, алкил, арил, арилалкил, галоген, цианогруппу, нитрогруппу или карбоксилатную группу;

все X независимо обозначают COOR_4 или CH_2 -галоген;

все R_4 независимо обозначают H, алкил, арил, арилалкил или $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{Y}$;

все n независимо равны 0-20;

все Y независимо обозначают CH_2 -галоген или $\text{CH}=\text{CR}_5\text{R}_6$;

все R_1 , R_5 и R_6 независимо обозначают H, алкил, арил или арилалкил;

где указанные алкильные, арильные и арилалкильные группы необязательно могут содержать один или большее количество заместителей, выбранных из группы,

включающей галоген, OH, алкоксигруппу, NO₂, NH₂, N(алкил)₂, C(галоген)₃, карбоксилатную группу и цианогруппу.

3. Применение по п.2, в котором (а) галогеном является Cl, Br или I; и/или (б) каждый R₂ и R₃ обозначают H; и/или (в) каждый R₁, R₅ и R₆ независимо обозначают H или алкил; и/или (г) все R₄ независимо обозначают H, алкил или -(CH₂)_nCH₂Y; и/или (д) все X являются одинаковыми; и/или (е) все R₁ являются одинаковыми и необязательно R₁ обозначает алкил; и/или (ж)

X обозначает COOR₄ или CH₂Br;

R₄ обозначает H, Me, Et, ¹Pr или -(CH₂)_nCH₂Y;

n равно 2-15;

Y обозначает CH₂Br или CH=CH₂; и

R₁ обозначает Me;

и/или (з)

n равно 2-12; и/или (и)

X обозначает COOR₄ или CH₂Br; и

R₄ обозначает H, Me, Et, ¹Pr или -(CH₂)_nCH₂Br;

n равно 2-11; и

R₁ обозначает Me; и/или (к)

X обозначает COOR₄ или CH₂Br; и

R₄ обозначает H, Me, Et, ¹Pr или -(CH₂)_nCH=CH₂;

n равно 2-9; и

R₁ обозначает Me; и/или (л)

X обозначает COOR₄ или CH₂Br; и

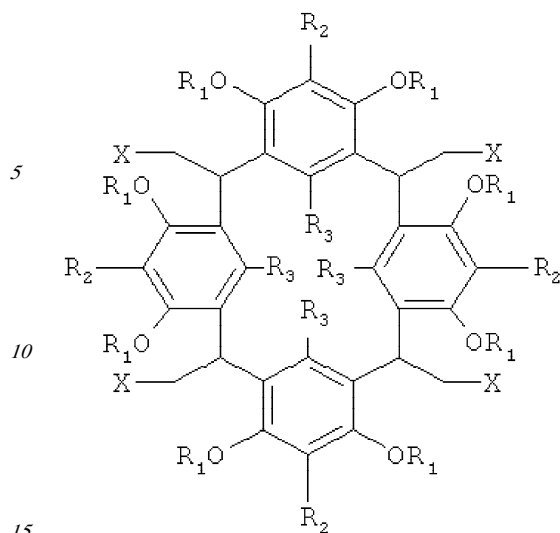
R₄ обозначает H, Me, Et, ¹Pr, -(CH₂)₁₁CH₂Br или -(CH₂)₉CH=CH₂; и

R₁ обозначает Me.

4. Применение по любому предыдущему пункту, в котором оксидом азота является NO₂ и/или N₂O₄.

5. Применение по п.1, в котором резорц[4]арен связан с материалом подложки, в котором необязательно материалом подложки является модифицированный силикагель или аминпропилированный силикагель.

6. Применение по п.5, в котором материалом подложки является аминпропилированный силикагель и резорц[4]арен связан с аминпропилированным силикагелем с помощью связи, образовавшейся по реакции аминогруппы аминпропилированного силикагеля с резорц[4]ареном формулы Ia



Ia

в которой все R_2 и R_3 независимо обозначают H, алкоксигруппу, алкил, арил, арилалкил, галоген, цианогруппу, нитрогруппу или карбоксилатную группу; все X независимо обозначают COOR_4 и все R_4 обозначают $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{Y}$; все n независимо равны 0-20; все Y независимо обозначают CH_2 -галоген;

все R_1 независимо обозначают H, алкил, арил или арилалкил; где указанные алкильные, арильные и арилалкильные группы необязательно могут содержать один или большее количество заместителей, выбранных из группы, включающей галоген, OH, алкоксигруппу, NO_2 , NH_2 , $\text{K}(\text{алкил})_2$ (предпочтительно NMe_2), $\text{C}(\text{галоген})_3$ (предпочтительно CF_3), карбоксилатную группу и цианогруппу.

7. Применение по п.6, в котором в указанном соединении формулы Ia X обозначает COOR_4 и R_4 обозначает $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{Y}$; n равно 0-20;

Y обозначает CH_2 -галоген, где галогеном является Cl, Br или I;

R_1 обозначает алкил и R_2 и R_3 обозначают H;

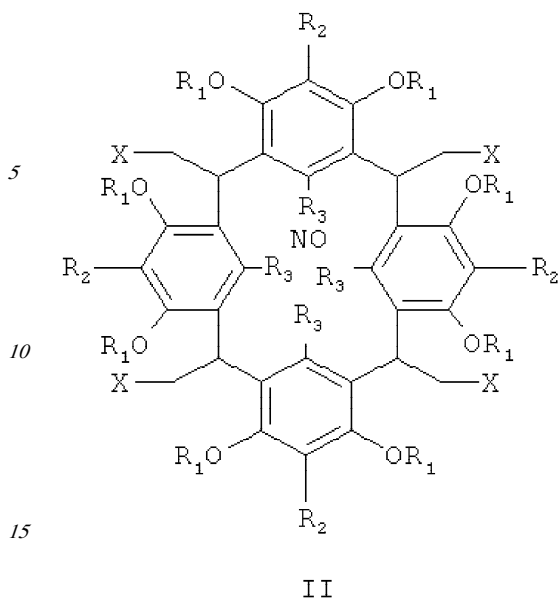
R_1 обозначает алкил, необязательно когда галогеном является Br.

8. Применение по п.1, в котором среда, содержащая оксид азота, представляет собой смесь газов, образующихся при горении табака.

9. Применение по п.1, в котором среда, содержащая оксид азота, представляет собой смесь газов и резорц[4]арен поглощает в основном весь NO_2 из смеси газов и/или селективно поглощает NO_2 из смеси газов.

10. Способ получения комплекса с нитрозонием, причем указанный способ включает введение резорц[4]арена во взаимодействие с оксидом азота.

11. Комплекс с нитрозонием формулы II



в котором R_1 независимо обозначает H, алкил, арил или арилалкил, каждый из R_2 и R_3 независимо обозначает алкоксигруппу, алкил, арил, арилалкил, галоген, цианогруппу, нитрогруппу или карбоксилатную группу и каждый X независимо обозначает $COOR_4$ или CH_2 -галоген.

12. Комплекс, образованный путем взаимодействия резорц[4]арена с оксидом азота.

13. Применение комплекса по п.11 или 12 в качестве нитрозирующего реагента или в качестве реагента для переноса NO^+ .

14. Способ улавливания одного или большего количества оксидов азота, указанный способ включает введение во взаимодействие одного или большего количества резорц[4]аренов со смесью газов, включающей один или большее количество оксидов азота.

15. Способ абсорбции одного или большего количества оксидов азота из табачного дыма, указанный способ включает фильтрование табачного дыма через фильтрующий элемент, включающий один или большее количество резорц[4]аренов.

16. Способ селективной абсорбции содержащих оксид азота продуктов горения из табачного дыма, указанный способ включает обеспечение взаимодействия табачного дыма с фильтрующим элементом, включающим один или большее количество резорц[4]аренов.

17. Фильтрующий элемент, предназначенный для абсорбции одного или большего количества оксидов азота, содержащихся в смеси газов, указанный фильтрующий элемент включает один или большее количество резорц[4]аренов и необязательно один или большее количество дополнительных фильтрующих материалов.

18. Фильтрующий элемент по п.17, который предназначен для применения совместно с курительным изделием.

19. Фильтрующий элемент, предназначенный для селективной абсорбции содержащих NO_2 продуктов сгорания, образовавшихся при горении курительного изделия, указанный фильтрующий элемент включает в качестве фильтрующего материала один или большее количество резорц[4]аренов.

20. Курительное изделие, включающее фильтрующий элемент по п.17 или 19, где курительное изделие необязательно представляет собой сигарету, сигару, мундштук для сигары или трубку.

21. Фильтрующий аппарат, предназначенный для абсорбции или снижения

содержания оксидов азота в смеси газов, указанный аппарат включает:

камеру для приема смеси газов;

средства загрузки и/или выгрузки;

5 средства для абсорбции или снижения содержания одного или большего количества оксидов азота, указанные средства включают один или большее количество резорц[4]аренов; и

необязательно средства перекачивания газа, предназначенные для обеспечения циркуляции смеси газов через камеру.

10 22. Фильтрующий аппарат по п.21, в котором средством перекачивания газа является насос и/или в котором камера является закрытой системой.

23. Способ по любому из пп.14-16, или фильтрующий элемент по любому из пп.17 или 19, или фильтрующий аппарат по п.21 или 22, в котором резорц[4]арен является таким, как определено в любом из пп.2, 3 или 5-7.

15 24. Фильтр для табачного дыма, или обертка, или компонент курительного изделия, включающий один или большее количество резорц[4]аренов и необязательно один или большее количество дополнительных фильтрующих материалов.

20

25

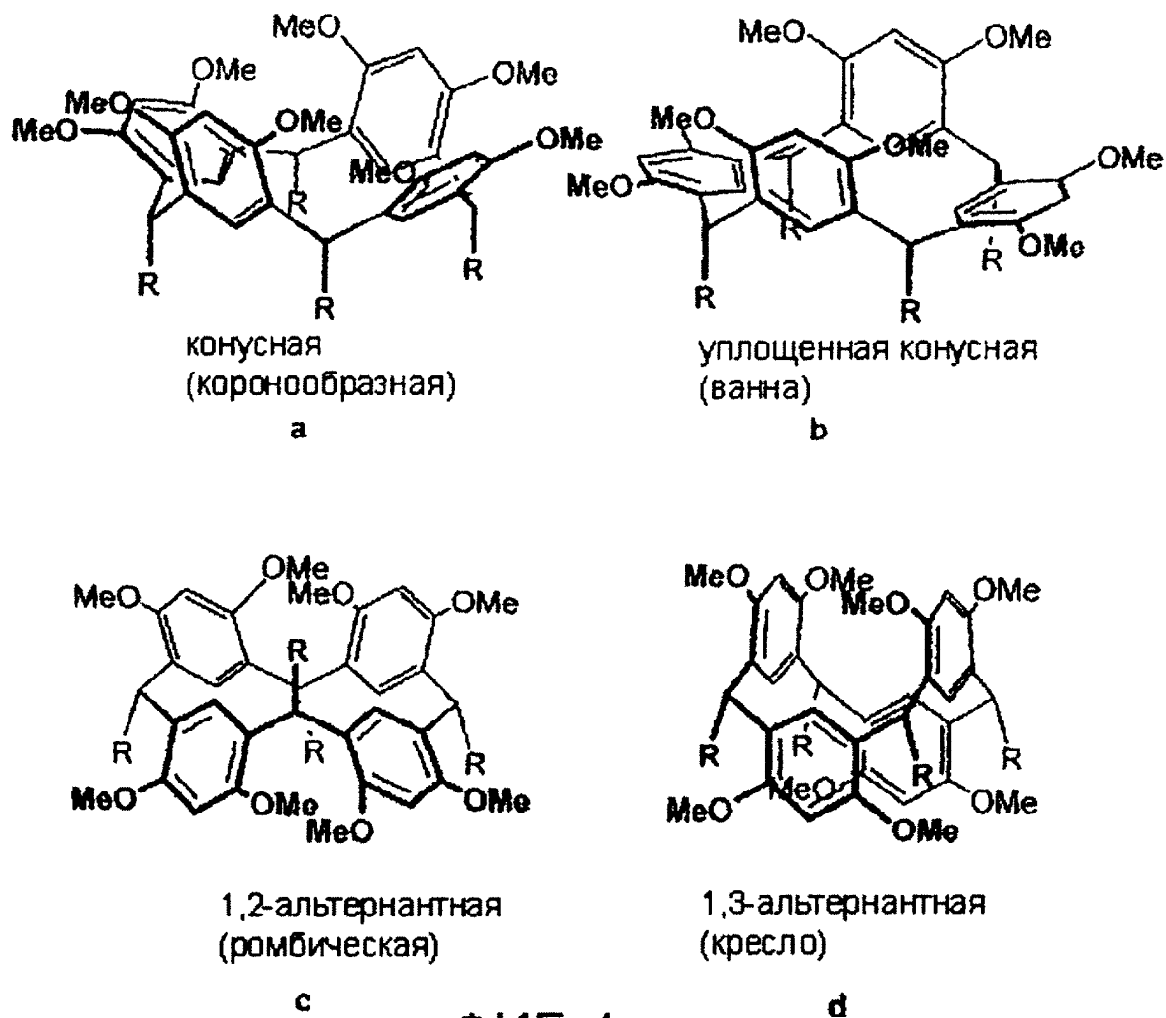
30

35

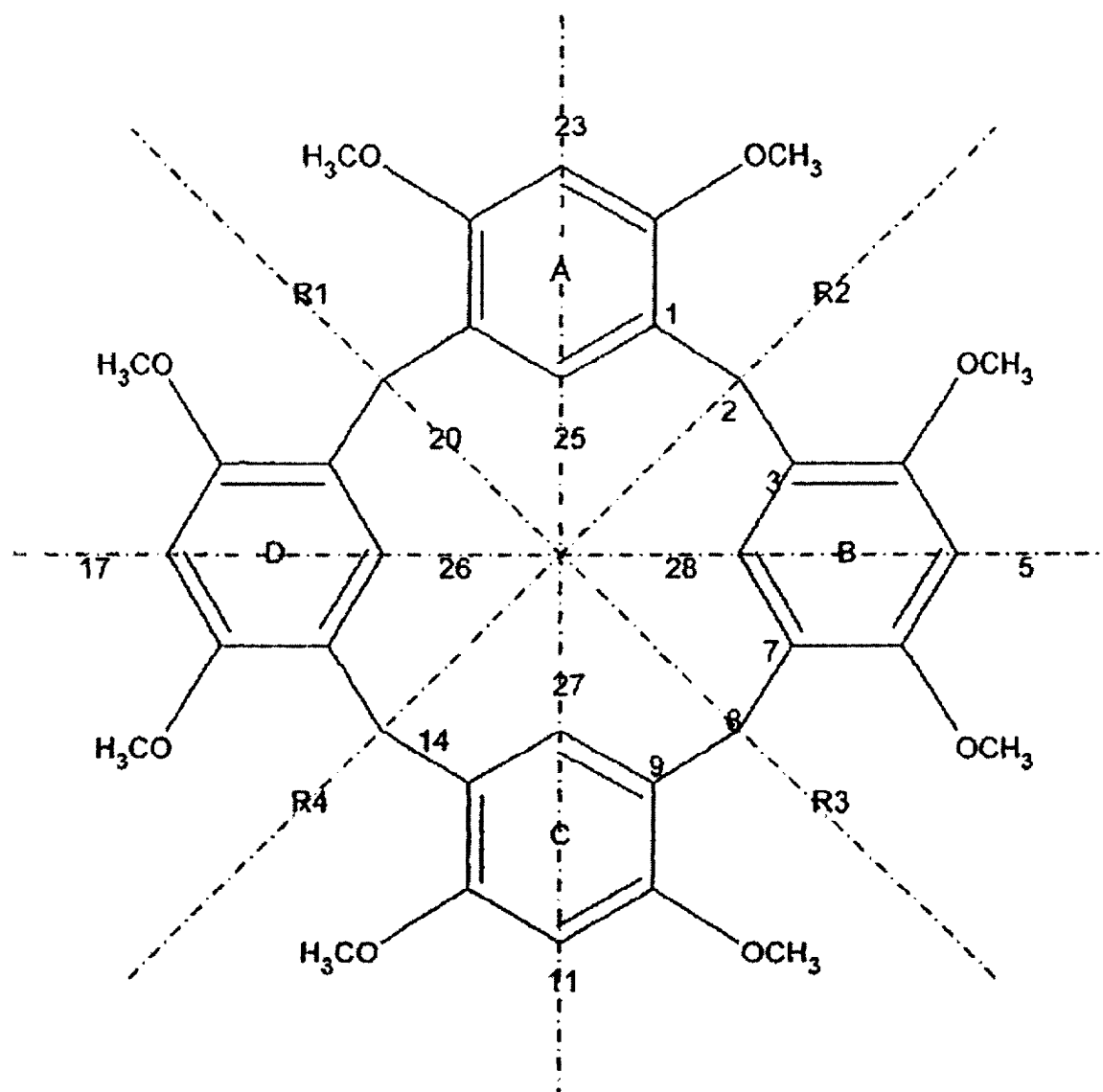
40

45

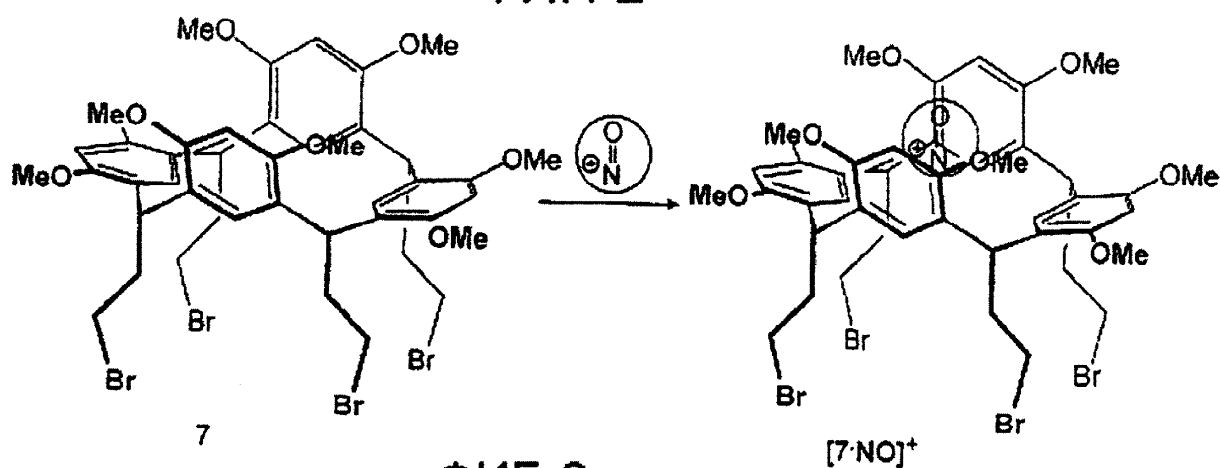
50



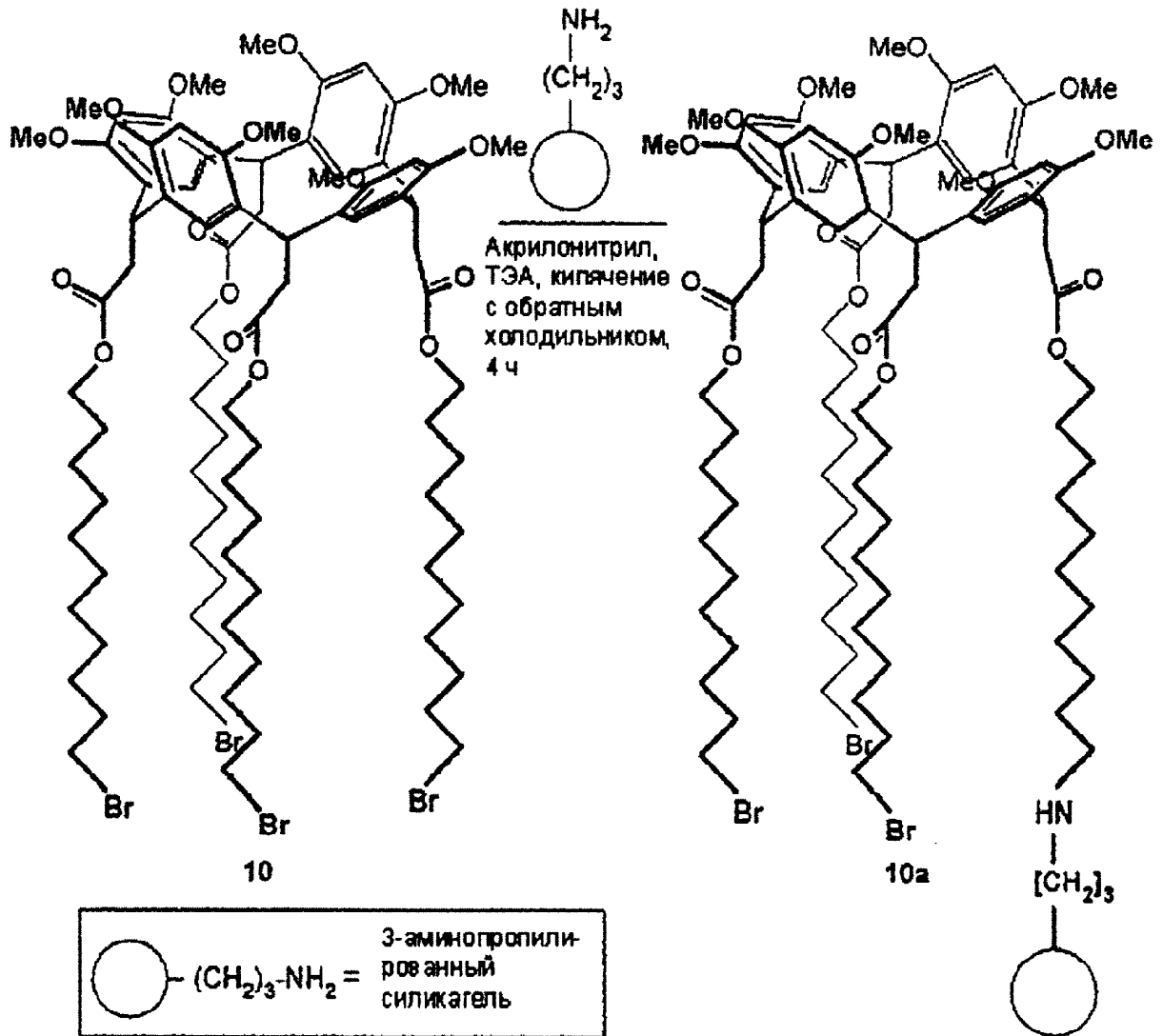
ФИГ. 1



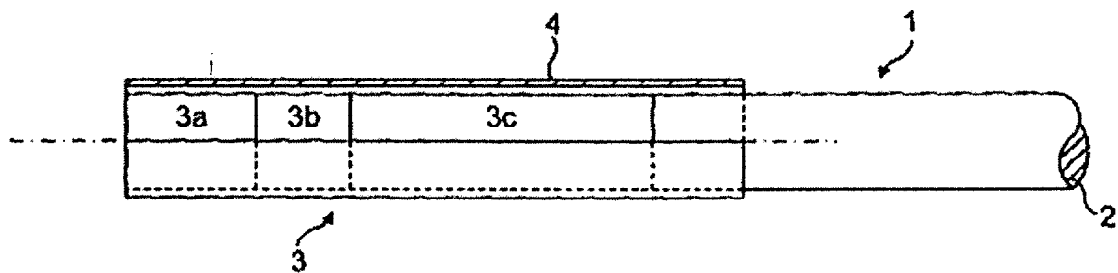
ФИГ. 2



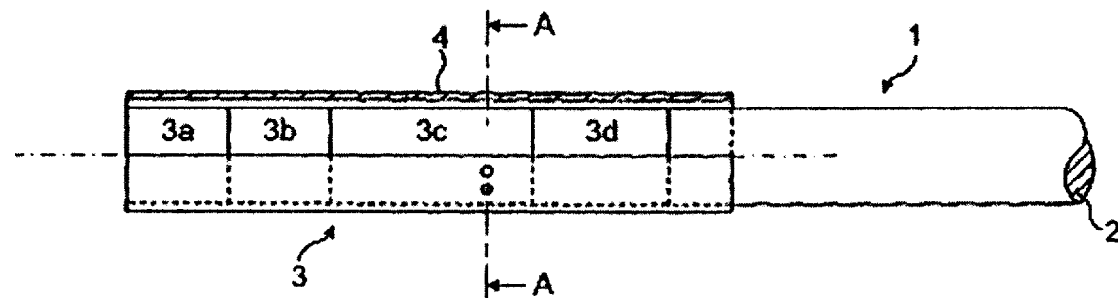
ФИГ. 3



ФИГ. 4



ФИГ. 5



ФИГ. 6