

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0612143-8 A2**

(22) Data de Depósito: 13/06/2006
(43) Data da Publicação: 19/10/2010
(RPI 2076)



(51) *Int.Cl.:*
B01J 20/22
A24D 3/14
A24B 15/30
C07C 43/225

(54) Título: **USO DE UM RESORCIN[4]ARENO, MÉTODO PARA FORMAR UM COMPLEXO DE NITROSÔNIO, COMPLEXO DO MESMO, COMPLEXO, USO DO MESMO, MÉTODOS PARA APRISIONAR UM OU MAIS ÓXIDOS DE NITROGÊNIO, PARA ABSORVER UM OU MAIS ÓXIDOS DE NITROGÊNIO A PARTIR DA FUMAÇA DO TABACO, E, PARA ABSORVER SELETIVAMENTE PRODUTOS DA COMBUSTÃO QUE CONTÊM ÓXIDO DE NITROGÊNIO DA FUMAÇA DO TABACO, ELEMENTO DE FILTRO, ARTIGO PARA FUMAR, APARELHO PARA FILTRAÇÃO E FILTRO DE FUMAÇA OU UM ENVOLTÓRIO OU UM COMPONENTE DE UM ARTIGO PARA FUMAR**

(57) Resumo: USO DE UM RESORCLN[4]ARENO, METODO PARA FORMAR UM COMPLEXO DE NITROSÔNIO, COMPLEXO DO MESMO, COMPLEXO, USO DO MESMO, METODOS PARA APRISIONAR UM OU MAIS ÓXIDOS DE NITROGÊNIO, PARA ABSORVER UM OU MAIS OXIDOS DE NITROGENIO A PARTIR DA FUMAÇA DO TABACO, E, PARA ABSORVER SELETIVAMENTE PRODUTOS DA COMBUSTÃO QUE CONTÊM ÓXIDO DE NITROGÊNIO DA FUMAÇA DO TABACO, ELEMENTO DE FILTRO, ARTIGO PARA FUMAR, APARELHO PARA FILTRAÇÃO E FILTRO DE FUMAÇA OU UM ENVOLTÓRIO OU UM COMPONENTE DE UM ARTIGO PARA FUMAR. A presente invenção se refere ao uso de resorcin[4]arenos para absorver um ou mais óxidos de nitrogênio em um meio contendo óxido de nitrogênio. Aspectos adicionais da invenção dizem respeito a complexos NO_x com resorcin[4]arenos e elementos de filtro que compreendem um ou mais resorcin[4]arenos.

(30) Prioridade Unionista: 17/06/2005 EP 05425433.9

(73) Titular(es): BRITISH AMERICAN TOBACCO ITALIA S.P.A

(72) Inventor(es): Alfredo Nunziata, Bruno Botta, Claudio Villani, Deborah Subissati, Elena Pierri, Francesco Gasparrini, Giovanna Cancelliere, Giovanni Lionetti, Giuliano Delle Monache, Ilaria D Acquarica, Laura Nevola, Mauro Cassani

(74) Procurador(es): MOMSEN, LEONARDOS & CIA

(86) Pedido Internacional: PCT IB2006001956 de 13/06/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/136950 de 28/12/2006

“USO DE UM RESORCIN[4]ARENO, MÉTODO PARA FORMAR UM COMPLEXO DE NITROSÔNIO, COMPLEXO DO MESMO, COMPLEXO, USO DO MESMO, MÉTODOS PARA APRISIONAR UM OU MAIS ÓXIDOS DE NITROGÊNIO, PARA ABSORVER UM OU MAIS ÓXIDOS DE NITROGÊNIO A PARTIR DA FUMAÇA DO TABACO, E, PARA ABSORVER SELETIVAMENTE PRODUTOS DA COMBUSTÃO QUE CONTÊM ÓXIDO DE NITROGÊNIO DA FUMAÇA DO TABACO, ELEMENTO DE FILTRO, ARTIGO PARA FUMAR, APARELHO PARA FILTRAÇÃO E FILTRO DE FUMAÇA OU UM ENVOLTÓRIO OU UM COMPONENTE DE UM ARTIGO PARA FUMAR”

A presente invenção se refere a um método para reduzir o nível de óxidos de nitrogênio em um meio, por exemplo, em gases tóxicos derivados da combustão de tabaco, casas de força, ou processos industriais de larga escala. Mais especificamente, porém não exclusivamente, a invenção se refere a um método de filtração ou absorção de óxidos de nitrogênio formados pela combustão de artigos para fumar contendo tabaco, tais como cigarros e charutos.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Dióxido de nitrogênio (NO_2) é o componente principal daqueles assim chamados gases da família NO_x . $^{1,2}\text{NO}_x$ é a formula geral usada para descrever uma mistura de NO_2 , monóxido de nitrogênio (NO), e outros óxidos de nitrogênio. Estes são gases tóxicos derivados, *inter alia*, da combustão de tabaco, casas de força, e processos industriais de larga escala. Os NO_x 's estão agressivamente envolvidos em diversos processos de nitrosação em tecidos biológicos. Radical livre NO reage rapidamente com o oxigênio, produzindo N_2O_3 (por exemplo, NONO_2) e $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$. Estes são agentes de nitrosação poderosos, ambos na fase gasosa e em solução.

DECLARAÇÕES DA INVENÇÃO

A presente invenção descreve aqueles complexos hospedeiro-

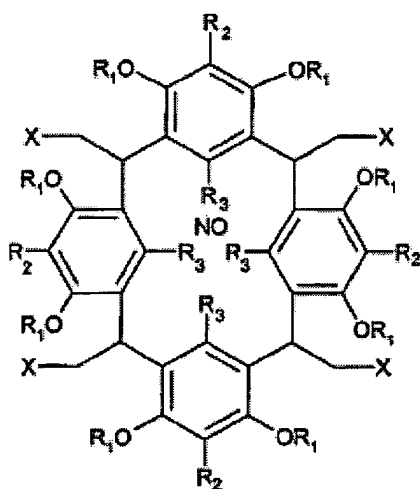
convidado formados por meio da interação entre NO_2 e macrociclos sintéticos simples chamados resorc[4]arenos. O requerente verificou que (a) resorc[4]arenos reagem com $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ para formar complexos de nitrosônio (NO^+) estáveis; (b) estes complexos de resorcareno- NO^+ são profundamente coloridos e podem dissociar e branquear quando da adição de água; (c) estes complexos podem ser utilizados para processos de transferência de NO^+ e reações de nitrosação.

Alternativamente expressado, o resorc[4]areno pode agir como absorventes para NO_2 para formar complexos de nitrosônio (NO^+) estáveis. Conseqüentemente, o resorc[4]areno é algumas vezes referido como um absorvente da invenção.

Um primeiro aspecto da invenção se refere ao uso de resorc[4]areno para absorver um ou mais óxidos de nitrogênio em um meio contendo óxido de nitrogênio.

Um segundo aspecto da invenção se refere a um método de formar um complexo de nitrosônio, o referido método compreendendo contatar um resorc[4]areno com um óxido de nitrogênio.

Um terceiro aspecto da invenção se refere a um complexo de nitrosônio da formula II



II

cada R_2 e R_3 é independentemente H, alcóxi, alquila, arila, aralquila, halogeneto, ciano, nitro ou carboxilato;

cada X é independentemente COOR_4 ou CH_2 -halogeneto;

cada R_4 é independentemente H, alquila arila, aralquila ou -

5 $(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{Y}$;

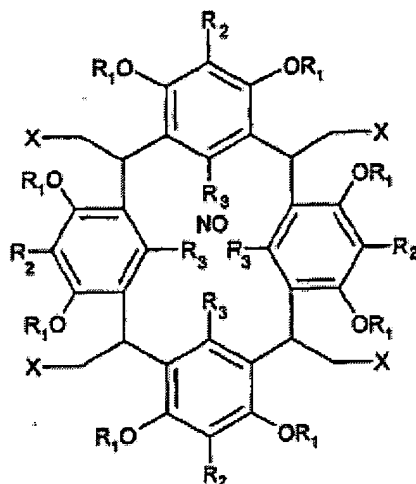
cada n é independentemente 0 a 20;

cada Y é independentemente CH_2 -halogeneto ou $\text{CH}=\text{CR}_5\text{R}_6$;

cada R_1 , R_5 e R_6 são independentemente H, alquila, arila ou aralquila;

10 em que os referidos grupos alquila, arila e aralquila, podem ser opcionalmente substituídos por um ou mais substituintes seleccionados dentre, halogeneto, OH, alcóxi, NO_2 , NH_2 , $\text{N}(\text{alquila})_2$ (preferivelmente NMe_2), $\text{C}(\text{halo})_3$ (preferivelmente CF_3), carboxilato e ciano.

15 Conseqüentemente, um terceiro aspecto preferido da invenção se refere a um complexo de nitrosônio da formula Iix



Iix

em que

cada R_2 e R_3 é independentemente H, alcóxi, alquila, arila, aralquila, halogeneto, ciano, nitro ou carboxilato.

cada X é independentemente COOR_4 ou CH_2 -halogeneto;

20 cada R_4 é independentemente H, alquila arila, aralquila ou -

$(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{Y}$;

cada n é independentemente de 0 a 20;

cada Y é independentemente CH_2 -halogeneto ou $\text{CH}=\text{CR}_5\text{R}_6$;

cada R_1 , R_5 , e R_6 é independentemente H, alquila, arila ou

5 aralquila;

em que os referidos grupos alquila, arila e aralquila podem ser opcionalmente substituídos por um ou mais substituintes selecionados dentre halogeneto, OH, alcóxi, NO_2 , NH_2 , NMe_2 , CF_3 , carboxilato e ciano.

10 Um quarto aspecto da invenção se refere a um complexo obtido através do contato de um resorc[4]areno com um óxido de nitrogênio.

Um quinto aspecto da invenção se refere ao uso de um complexo de acordo com a invenção como um reagente de nitrosação ou como um agente de transferência de NO^+ .

15 Um sexto aspecto da invenção se refere a um método para aprisionar um ou mais óxidos de nitrogênio, o referido método compreendendo contatar um ou mais resorc[4]arenos com uma mistura gasosa compreendendo um ou mais óxidos de nitrogênio.

20 Um sétimo aspecto da invenção se refere a um método de absorver um ou mais óxidos de nitrogênio da fumaça do tabaco, o referido método compreendendo a filtração da fumaça do tabaco através de um elemento de filtro compreendendo um ou mais resorc[4]arenos.

25 Um oitavo aspecto da invenção se refere a um método de absorver seletivamente produtos da combustão contendo óxido de nitrogênio da fumaça do tabaco, o referido método compreendendo permitir que a fumaça do tabaco entre em contato com um elemento de filtro compreendendo um ou mais resorc[4]arenos.

Um nono aspecto da invenção se refere a um elemento de filtro para absorver um ou mais óxidos de nitrogênio em uma mistura gasosa, o referido elemento de filtro compreendendo um ou mais resorc[4]arenos e

opcionalmente um ou mais materiais adicionais para filtração.

Um décimo aspecto da invenção se refere a um elemento de filtro para absorver seletivamente produtos da combustão contendo NO_2 produzidos pela queima de um artigo para fumar, o referido elemento de filtro compreendendo, como material de filtro um ou mais resorc[4]arenos.

Um décimo primeiro aspecto da invenção se refere a um artigo para fumar compreendendo um elemento de filtro de acordo com a invenção.

Um décimo segundo aspecto da invenção se refere a um aparelho para filtração para absorver, ou reduzir o nível de óxidos de nitrogênio em uma mistura gasosa, o referido aparelho compreendendo:

uma câmara para receber a mistura gasosa;

meios de entrada e/ou saída;

meios para absorver, ou reduzir o nível de, um ou mais óxidos de nitrogênio, o referido meio compreendendo um ou mais resorc[4]arenos; e

opcionalmente um meio de transferência de fluido para circular a mistura gasosa ao redor da câmara.

Outros aspectos da invenção incluem um artigo para fumar ou um componente do mesmo compreendendo material de fumar e um absorvente da invenção, por exemplo um ou mais das resorc[4]arenos referidos aqui. O componente do artigo para fumar incorporando o absorvente pode ser um filtro de fumaça, um envoltório ou revestimento para o artigo para fumar, material do filtro tal como estopa de filtro, ou o material de fumar propriamente dito. A invenção inclui especificamente um filtro de fumaça compreendendo um absorvente da invenção, por exemplo um ou mais dos resorc[4]arenos referidos aqui.

O artigo para fumar da invenção pode tomar qualquer forma. Por exemplo o artigo para fumar pode ser um em que o tabaco é fumado através da ignição do material de fumar e inalação dos produtos da combustão, como por exemplo em um cigarro, charuto ou cigarrilha.

Alternativamente o artigo para fumar pode ser um em que o material de fumar é aquecido a uma temperatura em que a decomposição nos produtos da pirólise ocorre sem combustão. Tais artigos são bem conhecidos e incorporam meios elétricos ou outros meios de aquecimento tal como um elemento de carvão vegetal.

Em particular o artigo para fumar pode compreender um bastão do material de fumar opcionalmente em um revestimento, com ou sem filtro. O revestimento pode ser um papel de envoltório, folha de tabaco ou tabaco reconstituído. Alternativamente, aonde, por exemplo, o artigo para fumar é planejado para produzir baixas emissões de fumaça da corrente lateral, ou níveis inferiores de produtos da pirólise de fumaça da corrente principal, o revestimento pode ser composto de material não orgânico não combustível, tal como um material de cerâmica. O filtro pode ser de qualquer material apropriado, por exemplo acetato de celulose fibroso, polipropileno ou polietileno, ou papel.

O material de fumar é preferivelmente tabaco mas pode ser um material de fumar sem tabaco. Exemplos de materiais de fumar sem tabaco são materiais com vegetais secos e curados, incluindo materiais com frutas, e um material de fumar sintético tal como os que podem ser produzidos a partir de alginatos e uma substância geradora de aerossol tal como etileno glicol. O material de fumar pode compreender uma mistura de tabaco e materiais de fumar sem tabaco. Aonde o material de fumar compreende tabaco, o tabaco pode ser de qualquer tipo apropriado, ou uma mistura do mesmo, incluindo uma lâmina ou haste curada a ar, curada a fogo, curada a combustível, ou curada no sol, e podem ter sido processados usando qualquer processo apropriado. Por exemplo, o tabaco pode ser cortado, rasgado ou reconstituído. O material de fumar pode também incluir aditivos convencionais, tais como, melhorantes, colorantes, umectantes (tais como glicerol e propileno glicol), e aromatizantes (tais como açúcar, alcaçuz e cacau).

O absorvente pode estar incorporado no material de fumar. Conseqüentemente, a invenção inclui um material de fumar contendo um absorvente da invenção por exemplo um ou mais dos resorc[4]arenos referidos aqui.

5 Alternativamente, aonde o artigo para fumar compreende um bastão do material de fumar em um envoltório, o absorvente pode ser incorporado no envoltório. A invenção por essa razão inclui material para envoltório para artigos de fumar contendo um absorvente da invenção por exemplo uma ou mais dos resorc[4]arenos referidos aqui. O envoltório pode
10 ser um material com base em celulose tal como um papel, ou material com base em tabaco tal como tabaco reconstituído.

Como uma alternativa adicional, caso o artigo para fumar compreenda um filtro, o absorvente pode ser incorporado no filtro.

A presente invenção também inclui um filtro de fumaça para
15 um artigo fumável de fumar compreendendo um absorvente da invenção por exemplo um ou mais dos resorc[4]arenos referidos aqui. O filtro de fumaça pode ser produzido separadamente do artigo para fumar, por exemplo na forma de uma cigarrilha ou boquilha de charuto, ou ele pode ser integrado dentro do artigo para fumar, por exemplo na forma de um cigarro com ponta
20 de filtro.

Filtros de fumaça na forma de pontas de filtro podem ser de qualquer construção convencional. Por exemplo ele pode estar na forma de um filtro “*dalmatian*” compreendendo uma seção de material do filtro fibrosa, tal como acetato de celulose, o absorvente da invenção sendo na forma
25 particulado e distribuído completamente pela seção. Alternativamente o filtro pode estar na forma de um filtro com “cavidade” compreendendo seções múltiplas, o absorvente da invenção sendo confinado a uma tal seção. Por exemplo o material de carbono poroso pode ser posicionado entre duas seções adjacentes do material do filtro fibroso.

O filtro de fumaça pode também compreender outros materiais absorventes. O absorvente da invenção pode também ser misturado com outros materiais absorventes em um elemento de filtro do tipo com cavidade ou dalmatian.

5 Os artigos de fumar preferidos da invenção são cigarros, compreendendo um bastão de tabaco, um envoltório, e um filtro de fumaça, o absorvente da invenção sendo incorporado no filtro de fumaça.

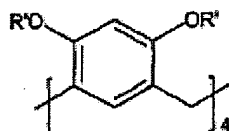
DESCRIÇÃO DETALHADA

10 Como usado aqui, o termo “óxido de nitrogênio” engloba espécies tendo a formula geral NO_x , e que inclui NO_2 , monóxido de nitrogênio (NO), e outros óxidos de nitrogênio.

Como mencionado acima, a presente invenção se refere ao uso de espécies macrocíclicas conhecidas como resorc[4]arenos.

15 Como usado aqui, o termo “resorc[4]areno” é usado sinonimicamente com “resorcinarena”. As reivindicações presentes englobam o uso de um único resorc[4]areno, ou combinações de um ou mais resorcin[4]arenos.

20 Como usado aqui, o termo “resorc[4]areno” se refere a um macrociclo formado a partir de quatro grupos fenila ligados juntos por quatro pontes de metileno (cada metileno sendo opcionalmente substituído), cada grupo fenila contendo dois substituintes OR' como mostrado. A estrutura do núcleo de uma resorcinarena é como se segue:



25 Resorc[4]arenos são moléculas com conformação flexível que podem adotar uma conformação de diamante (1,2-alternado), sela (1,3-alternada) ou coroa (cone) (Fig. 1). Estes macrociclos são conhecidos blocos de construção em reconhecimento molecular para a preparação de recipientes em nano escala como cavitantes e cápsulas.³ A conformação coroa/cone na

solução é o resultado de um equilíbrio entre duas formas de cone niveladas, em que dois anéis aromáticos opostos estão alternativamente de frente um para o outro (a uma distancia média de 5 Å). Na maioria dos casos, em temperatura ambiente, a interconversão das duas estruturas (com simetria C_{2v}) é rápida na escala de tempo de NMR e um espectro simplificado, correspondente a uma simetria C_{4v} , é obtido.⁴ Resorc[4]arenos na conformação sela/1,3-alternada (Fig.1) são muito mais rígidos. De modo inverso, na conformação diamante/1,2-alternado, dois anéis vizinhos (AB) tem a mesma orientação e os dois outros (CD) a oposta. Esta conformação é caracterizada por um padrão de substituição *cctc* (um substituinte equatorial no C-14), enquanto os substituintes são todos axiais nas outras duas formas (*cccc*).

As cavidades superiores e inferiores do resorc[4]arenos são muito pequenas e comumente pobres de sítios de ligação para formar complexos com moléculas neutras. Cátions (espera-se que) interagem mais fortemente com a superfície- π aromática dos resorcarenos. Quando calixarenos 1,3-alternado – equivalentes a resorcarenos sela – são funcionalizadas com sítios de ligação apropriados nos oxigênios fenol, elas ligam cátions de metal tais como, Na^+ , K^+ , e Ag^+ com ambos os anéis de oxigênio aromáticos e básicos- π “duros” e “macios”. A formação de complexos entre calixarenos e nitrosônio (NO^+), ambos em solução e no estado sólido, tem sido recentemente relatadas.^{6a-b} Análises de raios-X revelaram que o cátion NO^+ foi encapsulado dentro da cavidade do calixareno: interações de transferência de carga forte com o hospedeiro na superfície- π posicionando o hóspede entre os anéis aromáticos co-faciais a uma distancia menor (2.4 Å) do que num contato típico de van der Waals (3.2 Å).

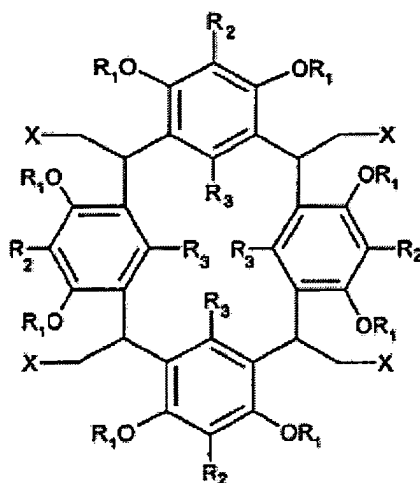
Até agora, entretanto, não existem descrições na técnica de complexos de resorcin[4]areno com NO^+ .

O elétron não em par do nitrogênio é responsável pelas propriedades paramagnéticas intrínsecas e pela coloração laranja-marrom intensa do NO_2 ; a molécula pode reagir também com ela mesma para produzir um dímero sem cor, tetraóxido de dinitrogênio (N_2O_4),⁷ que rapidamente se dissocia, quando a temperatura é aumentada, para dar o monômero de partida de novo. O equilíbrio entre os dois compostos e a cor do sistema são uma função da temperatura: abaixo $T = -21^\circ\text{C}$, somente N_2O_4 sólido puro está presente, enquanto acima $T = 140^\circ\text{C}$, o sistema contém exclusivamente NO_2 . Nesta faixa, a interconversão dinâmica entre NO_2 e N_2O_4 faz com que seja quase impossível estudar as espécies únicas. N_2O_4 pode também se desproporcionar para NO^+NO_3^- iônico na reação com compostos aromáticos.^{7,8} Matizes vermelhos transitórios^{7,8} revelam a presença do complexo precursor metaestável $[\text{ArH}, \text{NO}^+] \text{NO}_3^-$ formado pelo desproporcionamento prematuro do dióxido de nitrogênio induzido pelo doador aromático.

A presente invenção está centrada na habilidade do resorc[4]arenos para encapsular gás $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ e formar complexos estáveis de resorc[4]areno-nitrosônio.

Como mencionado acima, um aspecto da invenção se refere a um método de absorver, ou reduzir o nível de, um ou mais óxidos de nitrogênio em uma mistura gasosa, o referido método compreendendo contatar a mistura gasosa com um ou mais resorc[4]arenos.

Em uma realização preferida da invenção, o resorc[4]areno tem a formula I



I

em que

cada R_2 e R_3 é independentemente H, alcóxi, alquila, arila, aralquila, halogeneto, ciano, nitro ou carboxilato.

cada X é independentemente $COOR_4$ ou CH_2 -halogeneto;

5 cada R^4 é independentemente H, alquila arila, aralquila ou $-(CH_2)_nCH_2Y$;

cada n é independentemente 0 a 20;

cada Y é independentemente CH_2 -halogeneto ou $CH=CR_5R_6$;

10 cada R_1 , R_5 e R_6 é independentemente H, alquila, arila ou aralquila;

em que os referidos grupos alquila, arila e aralquila podem ser opcionalmente substituídos por um ou mais substituintes selecionados dentre halogeneto, OH, alcóxi, NO_2 , NH_2 , $N(\text{alquila})_2$ (preferivelmente NMe_2), $C(\text{halo})_3$ (preferivelmente CF_3), carboxilato e ciano.

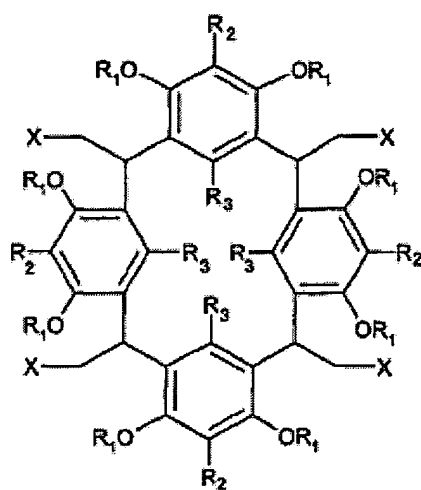
15 Como usado aqui, o termo "alquila" inclui ambos os grupos alquila de cadeia reta saturados e grupos alquila ramificados, que podem ser (mono- ou poli-) substituídos ou não substituídos. Preferivelmente, o grupo alquila é um grupo alquila C_{1-20} , mais preferivelmente C_{1-15} , ainda mais preferivelmente um grupo alquila C_{1-12} ,
20 ainda mais preferivelmente um grupo alquila C_{1-6} , mais preferivelmente um

grupo alquila C_{1-3} . Os grupos alquila particularmente preferidos incluem, por exemplo, metila, etila, propila, isopropila, butila, isobutila, terc-butila, pentila e hexila. Preferivelmente, o grupo alquila é não substituído.

Como usado aqui, o termo “arila” se refere a um sistema monoaromático ou poli-aromático (mono- ou poli-) substituído ou não substituído, em que o referido sistema poliaromático pode ser fundido ou não fundido. Preferivelmente o termo “arila” inclui grupos tendo de 6 a 10 átomos de carbono, por exemplo, fenila, naftila etc. O termo “arila” é sinônimo do termo “aromático”. Preferivelmente o grupo arila é não substituído.

O termo “aralquila” é usado como uma combinação dos termos alquila e arila como apresentado acima. Grupos aralquila preferidos incluem CH_2Ph e CH_2CH_2Ph e similares.

Conseqüentemente, em uma realização mais preferida da invenção, o resorc[4]areno tem a formula Ix



Ix

em que
 cada R_2 e R_3 é independentemente H, alcóxi, alquila, arila, aralquila, halogeneto, ciano, nitro e carboxilato;
 cada X é independentemente $COOR_4$ ou CH_2 -halogeneto;
 cada R_4 é independentemente H, alquila, arila, aralquila ou -
 $(CH_2)_nCH_2Y$;

cada n é independentemente 0 a 20;

cada Y é independentemente $\text{CH}_2\text{-halogeneto}$ ou $\text{CH}=\text{CR}_5\text{R}_6$;

cada R_1 , R_5 e R_6 é independentemente H, alquila, arila ou aralquila;

5 em que os referidos grupos alquila, arila e aralquila, podem ser opcionalmente substituídos por um ou mais substituintes selecionados dentre, halogeneto, OH, alcóxi, NO_2 , NH_2 , NMe_2 , CF_3 , carboxilato e ciano.

Preferivelmente o halogeneto é Cl, Br, ou I.

Em uma realização preferida da invenção, cada R_2 , e R_3 é H.

10 Em uma realização preferida da invenção, cada R_1 , e R_5 e R_6 é H ou alquila.

Em uma realização preferida da invenção, cada R_4 , é independentemente H, alquila ou $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{Y}$;

Em uma realização preferida da invenção, cada X é o mesmo.

15 Em uma realização preferida da invenção, cada R_1 é o mesmo. Ainda mais preferivelmente, cada R_1 é alquila.

Em uma realização particularmente preferida,

X é COOR_4 ou CH_2Br ;

R_4 é H, Me, Et, ^iPr , ou $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{Y}$;

20 n é 2 a 15;

Y é CH_2Br ou $\text{CH}=\text{CH}_2$; e

R_1 é Me.

25 Em uma realização preferida, n é 12 a 18, mais preferivelmente 2 a 15, ainda mais preferivelmente 2 a 12, e ainda mais preferivelmente 6 a 12.

Em uma realização especialmente preferida,

X é COOR_4 ou CH_2Br ; e

R_4 é H, Me, Et, ^iPr , ou $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{Br}$;

n é 2 a 11; e

R_1 é Me.

Em uma realização alternativa preferida,

X é COOR_4 ou CH_2Br ; e

R_4 é H, Me, Et, ^iPr , ou $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$;

5 n é 2 a 9; e

R_1 é Me.

Em outra realização preferida,

X é COOR_4 ou CH_2Br ; e

R_4 é H, Me, Et, ^iPr , ou $-(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_2\text{Br}$ ou $-(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2$; e

10 R_1 é Me.

Em uma realização preferida, o meio é um meio gasoso, por exemplo, o meio é uma mistura gasosa compreendendo um ou mais óxidos de nitrogênio. Em uma realização alternativa preferida, o meio é um líquido, por exemplo uma solução contendo um ou mais óxidos de nitrogênio na forma dissolvida ou gasosa.

15

Conseqüentemente, em uma realização, a invenção se refere a um método de absorver ou reduzir o nível de, um ou mais óxidos de nitrogênio em uma mistura gasosa, o referido método compreendendo contatar a mistura gasosa com um ou mais resorcin[4]arenos.

20

Em uma realização preferida, a mistura gasosa e um ou mais resorcin[4]arenos entram em contato por meio de difusão passiva.

Em outra realização preferida, a mistura gasosa é colocada em contacto com um ou mais resorcin [4]arenos devido a mistura gasosa fluir através do elemento de filtro compreendendo um ou mais resorcin[4]arenos.

25

Por exemplo, isto pode ocorrer quando a mistura gasosa formada a partir da combustão de um artigo para fumar é inalada pelo usuário através do elemento de filtro.

Em uma realização preferida, o método reduz o nível de NO_2 e/ou N_2O_4 .

Em uma realização preferida, o método da invenção absorve substancialmente todo NO_2 do meio.

Em outra realização preferida, o método da invenção absorve seletivamente NO_2 do meio.

5 Como usado aqui, o termo “seletivamente” significa que as resorcinarenas da invenção absorvem uma porção de, substancialmente toda, ou toda porção de NO_2 no meio em preferência a outras espécies que possam estar presentes. Aonde o meio é um meio gasoso, preferivelmente, as resorcinarenas da invenção absorvem uma porção de, substancialmente toda,
10 ou todo NO_2 na mistura gasosa, mas não absorve outros gases em qualquer extensão significativa. Mais preferivelmente, as resorcinarenas da invenção exibem uma relação de seletividade para NO_2 sobre outros gases de pelo menos 5:1, mais preferivelmente 10:1, ainda mais preferivelmente 50:1, ainda mais preferivelmente 100:1, ainda mais preferivelmente 200 ou 500:1.

15 Em toda especificação o termo “absorver/absorvendo” reflete a habilidade dos resorcin[4]arenos da invenção formarem complexos com o íon nitrosônio, NO^+ .

RESORC[4]ARENOS LIGADAS NA SUPERFÍCIE

20 Para aplicações em potencial em tecnologias para preparação de filtros, moléculas receptoras são preferivelmente ligadas a suportes ou superfícies sólidas. Embora uma ampla variedade de suportes poliméricos esteja agora comercialmente disponível, NO_2 (e óxidos NO_x em geral) reage facilmente com muitos deles, causando destruição e envelhecimento.⁷ Como um radical livre, NO_2 prontamente ataca ligações duplas em polibutadienos,
25 poliisoprenos e seus co-polímeros, grupos éster em poli(metil)metacrilato, e também fragmentos de amida em poliamidas e poliuretanos, Além disso, NO^+ pode ser gerado a partir de vários óxidos NO_x , e reagir com alquenos e outras estruturas contendo ligações duplas.⁸

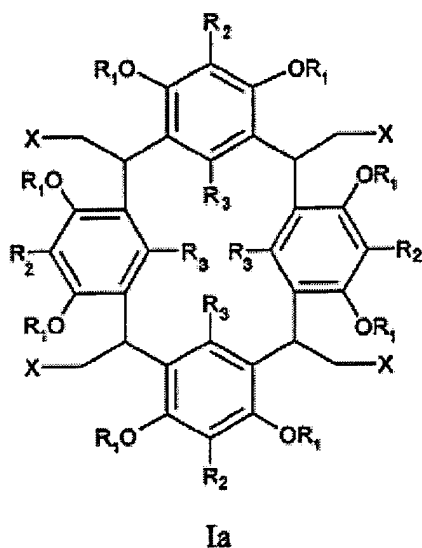
Em uma realização particularmente preferida da invenção, o

resorc[4]areno está fixado ou ligado a um material de suporte, por exemplo um suporte ou superfície sólida.

5 Materiais de suporte preferidos incluem, por exemplo, sílica gel modificada ou funcionalizada. Preferivelmente, o resorc[4]areno é fixado ao suporte ou superfície sólida por uma ou mais ligações co-valentes.

Em uma realização especialmente preferida o material de suporte é sílica gel aminopropilado. Sílica gel aminopropilado pode ser preparado através do tratamento do sílica gel com 3-aminopropiltietoxissilano sob condições apropriadas.

10 Preferivelmente, o resorc[4]areno é ligado ao sílica gel aminopropilado via uma ligação formada pela reação do grupo amina do sílica gel aminopropilado com o resorc[4]areno da formula Ia,



em que

15 cada R_2 e R_3 é independentemente H, alcóxi, alquila, arila, aralquila, halogeneto, ciano, nitro ou carboxilato;

cada X é independentemente COOR_4 e cada R_4 é $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{Y}$;

cada n é independentemente 0 a 20;

cada Y é independentemente CH_2 -halogeneto;

20 cada R_1 é independentemente H, alquila, arila ou aralquila;

em que os referidos grupos alquila, arila e aralquila podem ser

opcionalmente substituídos por um ou mais substituintes selecionados dentre halogeneto, OH, alcóxi, NO₂, NH₂, NMe₂, CF₃, carboxilato e ciano.

Preferivelmente, para o referido composto da formula Ia:

X é COOR₄ e R₄ é -(CH₂)_nCH₂Y;

5 n é 0 a 20;

Y é CH₂-halogeneto, em que halogeneto é Cl, Br, ou I;

R₁ é alquila; e

R₂ e R₃ são H;

R₁ é alquila.

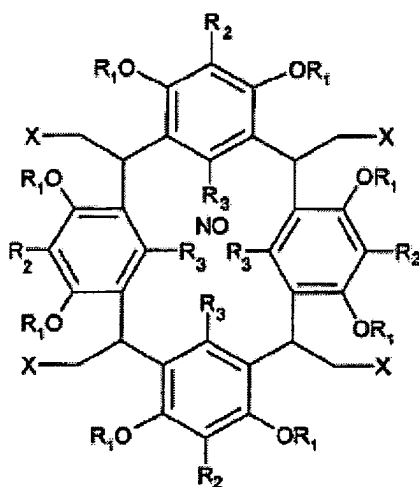
10 Para esta realização da invenção, preferivelmente o halogeneto é Br.

Como usado aqui, o termo “resorcinarena” ou “resorc[4]areno” engloba ambos os compostos *per se*, e os compostos quando fixados a um material de suporte sólido.

COMPLEXO DE NITROSÔNIO

15 Um outro aspecto da invenção se refere a um complexo de um resorc[4]areno e um íon nitrosônio, NO⁺. Tais complexos podem ser formados através do contato do resorc[4]areno com um óxido de nitrogênio, por exemplo, NO₂.

20 Uma realização preferida da invenção se refere a complexos de nitrosônio da formula II



II

em que R_1 , R_2 , R_3 e X são como definidos acima para compostos da formula I.

Complexos de nitrosônio de acordo com a invenção são úteis como reagentes de nitrosação e/ou como agentes de transferência de NO^+ em processos químicos.

PRODUTOS DE TABACO

Em uma realização da invenção, o método é usado para reduzir o nível de, ou remover, um ou mais óxidos de nitrogênio em misturas gasosa produzidas pela queima de tabaco.

Um outro aspecto da invenção se refere a um elemento de filtro para absorver um ou mais óxidos de nitrogênio em uma mistura gasosa, o referido elemento de filtro compreendendo um ou mais resorc[4]arenos e opcionalmente um ou mais materiais adicionais para filtração.

Preferivelmente, o elemento de filtro é para uso com um artigo para fumar.

Está bem estabelecido na técnica que a concentração de substanciais indesejáveis na fumaça da corrente principal gerada por artigos de fumar, particularmente cigarros, pode ser reduzida com o auxílio de filtros na ponta em contato com a boca do artigo para fumar. Uma variedade de matérias de filtro diferentes e construções de filtro são conhecidas na técnica e serão familiares para os versados artífices.

Outro aspecto da invenção se refere a um elemento de filtro para absorver seletivamente produtos da combustão contendo NO_2 produzidos pela queima de um artigo para fumar, o referido elemento de filtro compreendendo como material de filtro um ou mais resorc[4]arenos, e opcionalmente um ou mais materiais adicionais para filtração.

Preferivelmente, o material adicional para filtração é um material fibroso. O objetivo principal de tais materiais fibrosos para filtração é remover parte das partículas de aerossol, “alcatrão”, da fumaça.

Em uma realização preferida, o material adicional para filtração é um polímero, preferivelmente tendo uma área de superfície grande, tal como um polímero ramificado. Polímeros preferidos incluem material fibroso com base em celulose, celulose parcialmente oxidada, polianilina, celulose regenerada, acetato de celulose e similares. Aonde o material adicional para filtração é um polímero, exemplos apropriados incluem polímeros lineares, ramificados ou dendríticos, ou combinações ou misturas dos mesmos. O polímero pode ser um polímero natural, ou um derivado do mesmo, ou um polímero sintético, ou misturas ou co-polímeros dos mesmos. Celulose parcialmente oxidada é um exemplo de um polímero natural útil como um material adicional para filtração. Outros polímeros incluem aqueles com base em anilina e derivados do mesmo.

Em uma realização alternativa preferida, o material adicional para filtração pode ser um óxido inorgânico, preferivelmente uma zeólita. Óxidos inorgânicos apropriados incluem, por exemplo, zeólita natural, zeólita sintética, ou misturas ou derivados da mesma. Óxidos inorgânicos podem ser cristalinos, amorfos, ou misturas do mesmo. Óxidos inorgânicos preferidos incluem óxidos de alumínio, silicone, e combinações dos mesmos.

Em ainda outra realização preferida da invenção, o material adicional para filtração é um carbono ativado.

Em outra realização preferida da invenção, o material adicional para filtração é uma combinação de dois ou mais dos materiais mencionados acima. Por exemplo, os materiais diferentes podem ser simplesmente misturados juntos e a mistura aplicada em um espaço do filtro que compreende duas seções da partícula-filtro com uma câmara intermediária na ponta em contato com a boca de um cigarro. Alternativamente em outra realização, o filtro pode ser dividido em vários compartimentos que podem conter diferentes materiais para filtração ou diferentes misturas de matérias para filtração.

O objetivo do material adicional para filtração é criar uma interação entre a fumaça da corrente principal e o material de filtração de maneira que exista um fluxo de massa através do elemento de filtro combinado com uma área de superfície grande para prover interação suficiente entre a fumaça da corrente principal da fase gasosa e as resorcinarenas da invenção. Por exemplo, óxidos inorgânicos são selecionados por sua estrutura de poro desenvolvida que permite que os produtos da combustão do tabaco sejam puxados através do elemento de filtro em uma relação de fluxo aceitável para manter o prazer organoléptico do fumante.

O material para filtração pode opcionalmente conter componentes adicionais, por exemplo polímeros sintéticos tal como poliolefinas (por exemplo, polietileno, polipropileno, etc.), poli(vinil álcool), poliésteres (por exemplo, tereftalato de polietileno) e poliamidas; celulose natural derivada de fibras de madeira (por exemplo, pasta de madeira macia, pasta de madeira dura, etc.), fibras de sementes (algodão tal como fiapos, algodão-da-índia, paina, etc.), fibras liberianas (por exemplo, cânhamo, linho, juta, amoreira para fabricação de papel, arbustos para fabricação de papel (mitsumata), etc.), e fibras de folhas (por exemplo, cânhamo-de-manilha, linho da Nova Zelândia, etc.); e celulosas regeneradas tais como, ráion de cupramônio, Fortisan, ráion de nitrato, etc. Celulose natural (especialmente pasta de madeira e pasta de fiapos) e celulosas regeneradas são particularmente preferidas.

Os materiais para filtração podem também conter um ou mais aditivos tal como agentes de encolamento por exemplo, substâncias inorgânicas finamente divididas tais como pó de caulim, talco, terra diatomácia, dióxido de titânio, alumina, quartzo, carbonato de cálcio, sulfato de bário, etc.; estabilizadores termais tais como sais de metal alcalino e metais alcalinos terrosos; colorantes; melhoradores de rendimento; aceleradores de

biodegradação tais como ácido cítrico, ácido tartárico, ácido málico, ou similares e/ou aceleradores de fotodegradação tal como dióxido de titânio anatase.

O material para filtração pode também conter um plastificante tais como triacetina ou diacetato de trietileno glicol e/ou um adesivo solúvel em água. Adesivos solúveis em água apropriados incluem por exemplo, adesivos naturais (por exemplo, amido, amido modificado, amido solubilizado, dextrano, goma arábica, alginato de sódio, caseína, gelatina, etc.); derivados de celulose (por exemplo, carboximetilcelulose, hidroxietilcelulose, metilcelulose, etilcelulose, etc.), adesivos de resina sintética (por exemplo poli(vinil álcool), polivinilpirolidone, poli(vinileter), resina acrílica solúvel em água, poli(vinil acetato), co-polímero de éter de vinil alquila-ácido maleico, poli(óxido de alquilenos), poliéster solúvel em água, poliamidas solúveis em água, e similares.

Outro aspecto da invenção se refere a um artigo para fumar compreendendo um elemento de filtro de acordo com a invenção.

Preferivelmente, o artigo para fumar é um cigarro, charuto, boquilha de charuto ou cachimbo.

Em uma realização preferida, o elemento de filtro é uma ponta adicionada a um artigo para fumar antes de fumar o artigo para fumar. A ponta pode ser adicionada pelo fumante.

Em uma realização particularmente preferida da invenção, pelo menos um elemento adicional do filtro pode ser provido para filtrar outros produtos da combustão. Preferivelmente, este elemento adicional do filtro é um elemento de filtro de acetato de celulose. Este elemento adicional do filtro pode ser incorporado dentro da ponta do filtro ou ele pode ser incorporado dentro de um recipiente para o artigo para fumar – tal como uma piteira.

OUTRAS APLICAÇÕES

A presente invenção não está limitada a aplicações na indústria de tabaco. Na verdade, a invenção reivindicada presentemente é aplicável em qualquer meio em que seja desejável absorver, remover, ou reduzir o nível de óxidos de nitrogênio. Como forma de exemplo, outras aplicações podem
5 incluir qualquer processo industrial que produza gases tóxicos, por exemplo plantas de larga escala, produção de energia etc.

Conseqüentemente, o elemento de filtro acima descrito, não precisa necessariamente estar limitado para o uso em, ou com, artigos de fumar.

10 Por essa razão, um aspecto alternativo da invenção se refere a um aparelho para filtração para absorver, ou reduzir o nível de, um ou mais óxidos de nitrogênio em uma mistura gasosa, o referido aparelho compreendendo:

uma câmara para receber a mistura gasosa;
15 meios de entrada e/ou saída;
meios para absorver, ou reduzir o nível de, um ou mais óxidos de nitrogênio, o referido meio compreendendo um ou mais resorc[4]arenos; e
opcionalmente um meio de transferência de fluido para circular a mistura gasosa ao redor da câmara.

20 Preferivelmente, o meio de transferência de fluido é uma bomba.

Em uma realização preferida da invenção, a câmara é um sistema fechado.

A presente invenção é adicionalmente descrita através dos
25 exemplos seguintes, e com referência as figuras anexas, em que:

A figura 1 mostra as quatro conformações diferentes que o resorc[4]arenos pode adotar. Estes são (a) cone (coroa); (b) cone nivelado (barco); (c) 1,2-alternado (diamante); e (d) 1,3-alternado (sela).

A figura 2 mostra a estrutura de um resorc[4]arenos com os

quatro grupos arila classificados A-D e os carbonos classificados 1-28. A caracterização de NMR do complexo é discutida em maiores detalhes nos exemplos anexos.

5 A figura 3 mostra a formação de um complexo de nitrosônio com o composto 7. Estudos de NMR sugerem que o convidado do NO^+ se posiciona depois do primeiro dos dois anéis (7 é mostrado na conformação cone-nivelado, grupo C_{2v} de simetria).

10 A figura 4 mostra como o resorcarenos 10 pode ser prontamente reagido com sílica gel de aminopropila funcionalizada, dando o sistema imobilizado 10a.

A figura 5 mostra uma elevação lateral, em parte em seção cruzada longitudinal e parcialmente rompida de um artigo para fumar com um filtro de fumaça de acordo com a invenção.

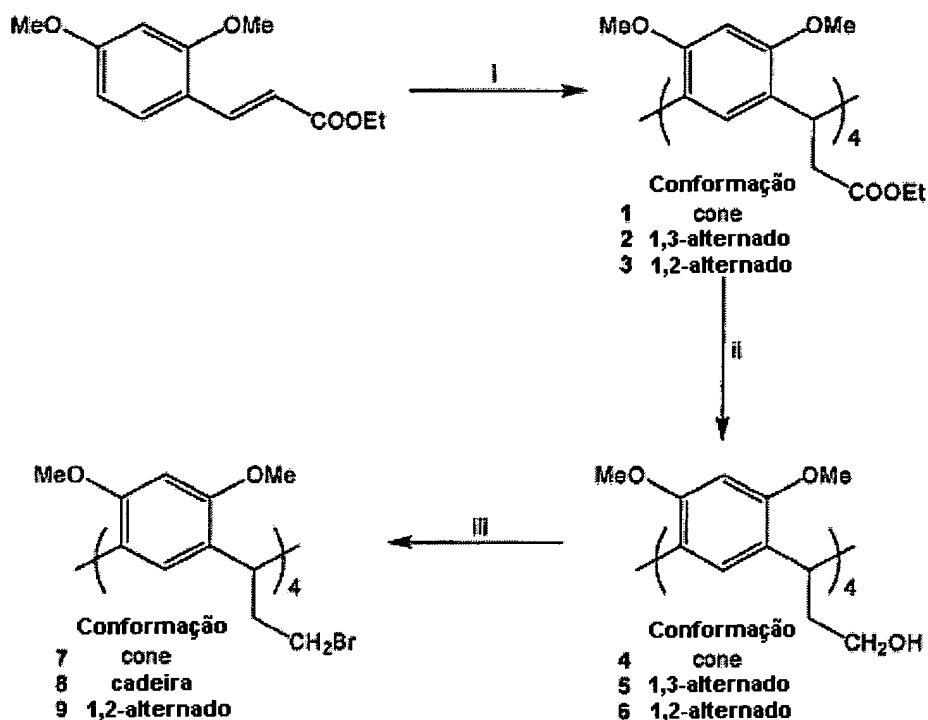
15 A figura 6 é uma vista similar à figura 5 de um artigo para fumar com um filtro de fumaça alternativo de acordo com a invenção.

Nas figuras 5 e 6, características similares são apresentadas como referências numerais.

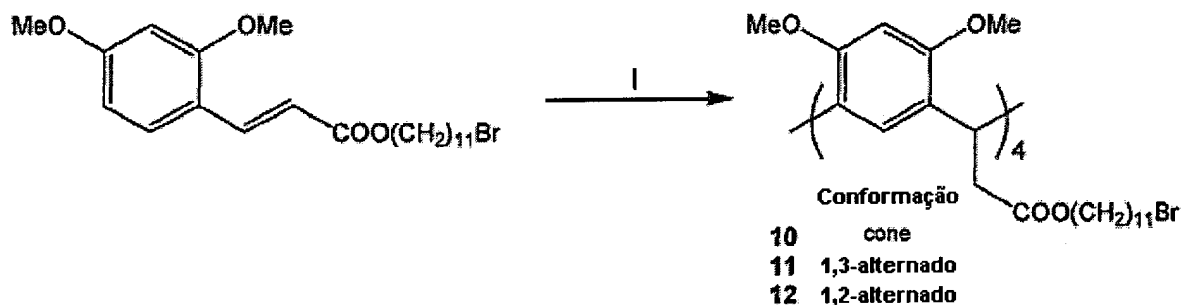
EXEMPLOS

Síntese de resorc[4]arenos

20 Conformações de tetraésteres de resorc[4]arenos 1-3 (esquema 1) no cone, 1,3-alternado e 1,2-alternado, respectivamente, foram sintetizados partindo de éster etílico de ácido (*E*)-2,4-dimetoxicinâmico e usando $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ como catalisador.¹⁰ Redução¹¹ de tetraésteres 1-3 produzindo tetraálcoois 4-6, enquanto a brominação seguinte de 4-6 apresentou os
25 tetrabrometos 7-9.

**Esquema 1**

Os compostos 10-12 foram obtidos pela ciclização de $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ de éster 11 bromoundecila- de ácido (E)-2,4-dimetóxi-cinâmico (Esquema 2).



Reagentes e condições: (i) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, CHCl_3 .

Esquema 2

Interação de resorc[4]arenos com NO_2

O tratamento de soluções de CHCl_3 de **1**, **2**, **7**, **9** e **11** com NO_2 borbulhante resultou imediatamente em uma coloração profunda: a solução inicialmente se tornou azul claro e profundamente violeta dentro de 24 horas (ambas **1** e **2**), inicialmente violeta e depois roxo intenso (ambos **7** e **9**), amarelo (ambos **10** e **11**). O espectro UV-vis das soluções expostas- NO_2 mudou como resumido na Tabela 1: em todo caso duas bandas largas de

absorção apareceram no comprimento de onda maior, sugerindo a possibilidade de coordenação NO^+ na parte interna através de um mecanismo de transferência de carga. Em contraste, em experimentos em branco executados com o monômero de éster etílico de ácido (*E*)-2,4-dimetoxicinâmico, somente uma coloração pálida foi observada durante a

exposição a NO_2 . Esta descoberta enfatiza a importância da cavidade para o aprisionamento de NO_2 .

Estes complexos são muito estáveis e podem ser armazenados, na ausência de umidade, por várias semanas, ambos em solução de CHCl_3 e no estado sólido.

Tabela 1. Espectro UV-vis de hospedeiros livres e seus complexos NO^+

HOSPEDEIRO	[H]	$[\lambda]_{\text{H}}$	Relação [H]/[G]	$[\lambda]_{\text{H}+\text{G}}$
1	10^{-2} M	275 nm	1/2	630 nm
2	10^{-2} M	275 nm	1/5	565 nm; 618 nm
7	10^{-4} M	280 nm	1/10	565 nm; 626 nm
9	10^{-2} M	280 nm	1/5	630 nm
10	10^{-2} M	280 nm	1/10	454 nm
11	10^{-2} M	275 nm	1/5	375 nm

Já que a coloração imediata implica em transferência de carga entre as espécies²⁻⁷⁻⁸ pré-reativas de nitrosação/nitração e **1**, **2**, **7** e **9**, tal implicação foi monitorada também por análise de ^1H NMR das soluções dos complexos.

Análise e caracterização de complexos NO^+

A Tabela 2 mostra dados selecionados do espectro ^1H NMR dos hospedeiros livres **1**, **2**, **7**, **9**, **11** e dos complexos de NO^+ correspondentes. A troca de NO^+ dentro e fora da cavidade é lenta na escala de tempo de NMR e sinais separados para ambas as espécies livres e complexas podem ser observados. Em particular, os dois prótons aromáticos H_e (a 6,46 ppm) e os dois prótons aromáticos H_i (a 6,86 ppm) do hospedeiro livre **2** (conformação 1,3-alternado) são deslocados *downfield*, a 6,72 e 7,39 ppm, respectivamente, no complexo de nitrosônio. O mesmo acontece com um dos sinais dos grupos

metoxila (12H, s, a 3,65 ppm), deslocados para 3,71 ppm. Estes resultados podem ser atribuídos à presença do convidado NO^+ aprisionado na borda superior do resorc[4]areno, afetando os prótons vizinhos (por exemplo os prótons 5 e 17 H_e , seus grupos *orto*-metoxila e prótons 25 e 27 H_i ; ver Figura 2). Muito provavelmente, o convidado do NO^+ é liberado por um anel aromático (mais precisamente por sua parte superior) para ser capturado pelo anel aromático oposto em um processo rápido para a escala de tempo de NMR.

Tabela 2. Dados do espectro de NMR dos hospedeiros livres e

seus complexos NO^+

Hospedeiro	Posição do próton	Hospedeiro livre	Hospedeiros complexos NO^+
1 cone	2,14; 8,20 5, 17; 11, 23 25, 27; 26, 28 OMe	4,96 (t) 6,31 (s) 6,52 (s) 3,64 (s)	4,89 (m) 6,44 (2H,m); 6,85 (s) 6,85 (2H,d); 7,85 (s) 3,75 (m); 3,84 (6H,m); 3,88 (s)
7 cone	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-alternado	2, 24; 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 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-alternado	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-alternado	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)

Considerações similares são válidas para o composto **11** com a mesma conformação.

No espectro de ^1H NMR do complexo $7\text{NO}^+\text{SbF}_6^-$, todos os sinais de prótons do **7** livre (conformação cone, simetria C_{4v}) são dobrados. Por exemplo, os prótons aromáticos H_j (4h, s, a 6,56 ppm no **7** livre) são deslocados para duas camisas (respectivamente 6,49 e 6,54 ppm, 2H cada) no complexo. Estes resultados sugerem que o hospedeiro **7** perde sua simetria C_{4v} para um C_{2v} um depois do aprisionamento de NO^+ . Isto pode ser interpretado como um congelamento de uma das duas formas de cone

nivelado do equilíbrio, com o convidado oscilando entre os dois anéis de frente um para o outro.

No espectro de ^1H NMR do complexo de nitrosônio com resorcareno **1**, os sinais originais da forma livre são deslocados para um padrão de distribuição mais complexo. Os prótons aromáticos H_e (4H a 6,31 ppm no espectro do hospedeiro livre **1**), por exemplo, apresentaram três sinais a 6,32, 6,44 e 6,53 ppm, integrados como 1:2:1 respectivamente. Analogamente, os sinais para o grupo metoxila e prótons H_i exibiram uma distribuição aparente de 1:2:1, complicada pela multiplicidade do sinal de 2H. Os requerentes podem atribuir este comportamento para o mesmo modelo como o complexo $7\cdot\text{NO}^+$, aonde o processo de oscilação entre dois anéis aromáticos opostos paralelos é mais lento em uma escala de tempo de NMR isto é, o quadro que os requerentes obtém a partir de NMR, revelam o convidado NO^+ para ser o próximo para um dos dois anéis, como apresentado na Figura 3 (**7** é mostrado na conformação de cone-nivelado, Grupo de simetria C_{2v}).

Finalmente, o padrão de distribuição dos sinais no espectro de ^1H NMR do complexo $9\cdot\text{NO}^+$ parece revelar a vizinhança do convidado para os anéis superiores AB, atribuível *inter lia* a presença do substituinte C-14 equatorial. O deslocamento superior dos prótons envolvidos pode estar relacionado à proximidade maior dos dois anéis aromáticos, isto é, em uma proximidade mais longa de NO^+ para a superfície- π .

Se estes resultados são combinados com aqueles obtidos nas medições UV-vis, pode ser concluído que um NO^+ é encapsulado pela interação com somente um dos quatro anéis aromáticos do hospedeiro.⁶

A adição de água ou metanol em soluções expostas a NO^+ recentemente de **1**, **2**, **7** e **9** em CHCl_3 , resultaram em dissociação completa do complexo e recuperação do resorc[4]areno livre correspondente. Os mesmos resultados foram obtidos quando **9** e **11** foram usados como hospedeiro

(Tabela 2).

Dinâmica hospedeiro-convidado

A possibilidade de observar os sinais de ambas as espécies livres e complexas no espectro de ^1H NMR é típica para os complexos hospedeiro-convidado com valores $K_{\text{ass}} > 10^6 \text{M}^{-1}$ altos. Por outro lado, o convidado de NO^+ com um diâmetro de van der Waals $< 2 \text{ \AA}$,¹³ pode migrar dentro da cavidade em temperatura ambiente. Complexos com resorc[4]arenos **1** e **7** mostraram uma conformação simétrica C_{2s} , desde que somente um anel aromático interaja com NO^+ . Em lugar disso, o espectro de NMR do hospedeiro livre **1** observado a temperatura ambiente exibe uma simetria C_{4v} , indicando uma troca rápida na escala de tempo de NMR entre as duas estruturas C_{2v} . O complexo com resorc[4]arenos 1,3-alternado **9** e **11** deveria exibir uma simetria C_{2h} , com duas metades superiores e inferiores diferentes do esqueleto. Ao mesmo tempo, o processo de complexação é reversível, e o convidado de NO^+ pode ainda deixar a cavidade do resorc[4]areno. A adição de água ou metanol em soluções de **11**, expostas a NO^+ recentemente em CHCl_3 , resultaram na dissociação completa do complexo e recuperação do resorcareno livre correspondente.

Resorc[4]arenos ligados na superfície

Nestes estudos, Daisogel esférico SP-300-5P (tamanho da partícula 5μ , área da superfície $115 \text{m}^2/\text{g}$) gel-sílica da Daiso (Japão) foram funcionalizados com 3-aminopropil-trietoxisilano para apresentar o gel-sílica 3-aminopropilado correspondente (análise elementar: % C, 1,35; % H, 0,54; % N, 0,48; $375 \mu\text{moles g}^{-1}$. FTIR (DRIFT): 3432, 2978, 2935, 1874, 1630, 1095, 954, 802 cm^{-1} .) Ambos os resorcarenos **7** e **10** reagiram prontamente com o sílica gel de aminopropila funcionalizado, apresentando os sistemas imobilizados **7a** e **10a** (ver Figura 4 como exemplo), respectivamente. A ligação da superfície do fragmento do resorc[4]areno no gel-sílica modificado foi confirmada pelo aparecimento bandas de absorção ν intensas a ~ 1870 ,

1616, 1507 e 1466 cm^{-1} no espectro FTIR (Peletes KBr).

Durante a exposição com $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$, resorc[4]areno **7** e o macrociclo imobilizado **7a** se tornaram de um roxo profundo, ambos em solução (solventes clorados) e no estado sólido. De modo inverso, **10** e **10a** (ver abaixo) se tornaram de um amarelo profundo. Nos experimentos de aprisionamento de NO_2 , como um controle, uma corrente de gás foi passada também através de uma pipeta Pasteur carregada com gel-sílica 3-aminopropilado de partida, e nenhuma cor apareceu. A mudança de cor acima no complexo 7NO^+ e 10NO^+ indica a ocorrência de complexação de NO^+ . Isto mais uma vez enfatiza o papel das cavidades do resorc[4]areno nos processos e pontos diretamente descritos para o uso de complexo 7NO^+ e 10NO^+ para detecção de NO_2 e separação de outros óxidos de nitrogênio, especialmente NO, a partir de NO_2 .

Conclusões

Os sinais no espectro de ^1H NMR dos complexos NO^+ dos resorcarenos **1**, **2**, **7**, **9** e **11** definitivamente confirmam o aprisionamento do convidado e sua dependência na conformação do hospedeiro. Os sinais (nítidos na Tabela 2) afetados no caso do complexo de $9\cdot\text{NO}^+$ fixam claramente o convidado entre os dois anéis A e B, que se deslocam um pelo outro.

Quanto maiores os valores *downfield* dos deslocamentos químicos para os pares de prótons 5/23 e 26/27, quando comparado com aqueles dos outros resorc[4]arenos, pode ser relatado como a distância menor a ser coberta pelo convidado em sua oscilação, que é para um tempo mais longo de interação com as duas faces equivalentes do mesmo próton.

Nos complexos $\text{NO}^+\cdot\mathbf{2}$ e $\text{NO}^+\cdot\mathbf{11}$ (a partir de resorc[4]arenos 1,3-alternado) a gaiola é formada pelas partes superiores dos anéis B/D (prótons He e grupos metoxila vizinhos) e pelas metades relativas para Hi dos anéis A/C. Provavelmente oscilações em conjuntos dos anéis aromáticos BD

acompanham a transferência do convidado de um lado a outro. Isto pode acontecer também nos complexos $1\cdot\text{NO}^+$ e $7\cdot\text{NO}^+$ (a partir dos resorc[4]arenes cone), aonde os anéis B/D interagem com o convidado e as paredes niveladas dos anéis A/B tem a mera função de conectar os outros dois anéis de frente um para o outro. A diferença entre o espectro de ^1H NMR dos dois complexos pode depender das oscilações mais rápidas dos anéis B/D (e transferência mais rápida do convidado) no $7\cdot\text{NO}^+$; no caso de $1\cdot\text{NO}^+$ o processo de transferência é lento na escala de tempo de NMR e uma série de quadros parciais são registrados no espectro do complexo resultante. As relações de oscilações diferentes podem uma de cada vez ser atribuídas à presença de diferentes substituintes.

Em, resumo, acredita-se um anel aromático não pode interagir com o íon de nitrosônio (experimentos em branco), mas dois anéis aromáticos em uma combinação apropriada são capazes de fazê-lo. Quando o convidado não está completamente liberado por um anel, ele já está na esfera de interação do outro.

Artigos de fumar

As Figuras 5 e 6 ilustram exemplos de artigos de fumar de acordo com a presente invenção. Estes artigos de fumar ilustrativos estão na forma de cigarros tendo um bastão 1 de tabaco revestido em um envoltório 2 fixado a um filtro de fumaça 3 através de um papel na ponta 4. Para esclarecimento, o papel na ponta 4 é mostrado espaçado do envoltório 2, mas de fato eles serão posicionados em contato muito próximo.

O absorvente da presente invenção pode ser incorporado dentro do filtro 3.

Na figura 5, o filtro de fumaça 3 compreende três elementos do filtro cilíndricos 3a, 3b, 3c. O primeiro elemento de filtro 3a na ponta em contato com a boca de um filtro tem 7mm de comprimento, composto de estopa de acetato de celulose impregnado com 7% em peso de plastificante

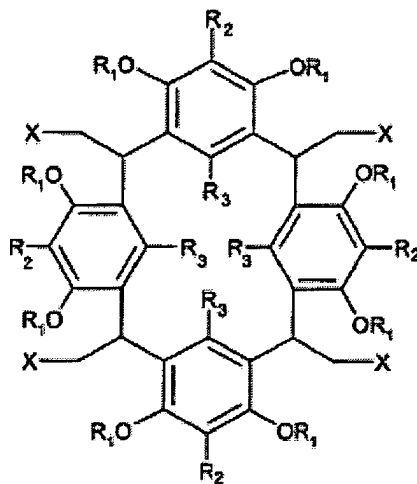
triacetina tendo uma queda de pressão manométrica de água de 25 mm sobre seu comprimento. O segundo elemento de filtro 3b, posicionado centralmente é uma cavidade de 5 mm de comprimento contendo um absorvente de acordo com a invenção. O terceiro elemento de filtro 3c adjacente ao bastão 1 tem 15 mm de comprimento, tem uma queda de pressão manométrica de água de 90 mm sobre seu comprimento, e compreende 80 mg de acetato de celulose. A estopa é impregnada com 4% em peso de triacetina e tem 80 mg de carbono granular ativado distribuído uniformemente por todo seu volume em um estilo “Dalmatian”.

10 O cigarro mostrado na Figura 6 é similar ao da Figura 5 exceto que o filtro de fumaça 3 tem quatro elementos do filtro coaxiais, cilíndricos, 3a, 3b, 3c e 3d. O primeiro elemento de filtro 3a na ponta em contato com a boca de um cigarro tem 5mm de comprimento, e é composto de estopa de acetato de celulose impregnada com 7% em peso de plastificante triacetina. O
15 segundo elemento de filtro 3b, posicionado adjacente ao primeiro elemento de filtro 3a é uma cavidade de 5 mm de comprimento contendo um absorvente de acordo com a invenção. O terceiro elemento de filtro 3c adjacente ao segundo elemento de filtro 3b tem 10 mm de comprimento e compreende estopa de acetato de celulose impregnada com 7% em peso de triacetina. O
20 quarto elemento de filtro 3d se posiciona entre o terceiro elemento de filtro 3c, tem 7 mm de comprimento e compreende 80 mg de carbono granular ativado. Um anel de orifícios de ventilação 5 é formado no papel da ponta 4 em uma radial plana A-A que libera ar dentro do terceiro elemento de filtro 3c cerca de 3 mm a jusante da junção com o quarto elemento de filtro 3d quando
25 a fumaça é inalada através do cigarro.

Sumário

A presente invenção se refere ao uso de um resorcin[4]areno para absorver um ou mais óxidos de nitrogênio em um meio contendo óxido de nitrogênio.

Os requerentes acreditam que o resorcin[4]arenos preferido pode ser representado pelo resorc[4]areno da formula A.



A

em que

5 cada de R_1 , R_2 , R_3 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , X e Y são independentemente H ou uma hidrocarbila; e cada n é independentemente 0 a 20.

O termo “grupo hidrocarbila” como usado aqui significa um grupo compreendendo pelo menos C e H e pode opcionalmente compreender um ou mais de outros substituintes apropriados. Exemplos de tais substituintes podem incluir halo, alcóxi, nitro, um grupo alquila, um grupo
10 cíclico etc. Além da possibilidade dos substituintes serem um grupo cíclico, a combinação de substituintes pode formar um grupo cíclico. Se o grupo hidrocarbila compreende mais do que um C, então aqueles carbonos não precisam necessariamente estar ligado uns aos outros. Por exemplo, pelo
15 menos dois dos carbonos podem estar ligados via um elemento ou grupo apropriado. Conseqüentemente, o grupo hidrocarbila pode conter hetero átomos. Hetero átomos apropriados serão evidentes para os versados na técnica e incluem por exemplo, enxofre, nitrogênio e oxigênio. Um exemplo não limitativo de um grupo hidrocarbila é um grupo acila.

20 Um grupo hidrocarbila típico é um grupo de hidrocarbonetos.

Aqui o termo “hidrocarboneto” significa qualquer um de um grupo alquila, um grupo alquenila, um grupo alquinila, grupos os quais podem ser lineares, ramificados ou cíclicos, ou um grupo arila. O termo hidrocarboneto também inclui aqueles grupos mas em que eles tenham sido opcionalmente substituídos. Se o hidrocarboneto é uma estrutura ramificada tendo substituinte(s), então a substituição pode ser ou na estrutura dorsal do hidrocarboneto ou na ramificação; alternativamente as substituições podem ser na estrutura dorsal do hidrocarboneto e na ramificação.

Em alguns aspectos da presente invenção, um ou mais grupos hidrocarbila são independentemente selecionados dentre um grupo alquila opcionalmente substituído, um grupo haloalquila opcionalmente substituído, um grupo arila, um grupo alquilarila, um grupo alquilarilalquila, e um grupo alqueno.

Em alguns aspectos da presente invenção, um ou mais grupos hidrocarbila são independentemente selecionados dentre grupo alquila C_1 - C_{10} , tal como grupo alquila C_1 - C_6 , e grupo alquila C_1 - C_3 . Grupos alquila típicos incluem alquila C_1 , alquila C_2 , alquila C_3 , alquila C_4 , alquila C_5 , alquila C_6 , alquila C_7 , e alquila C_8 .

Em alguns aspectos, o grupo hidrocarbila pode compreender um grupo carbonila. O grupo carbonila pode ter a fórmula $COOH$.

Em alguns aspectos da presente invenção, um ou mais grupos hidrocarbila pode ser independentemente selecionado dentre um ou mais grupos oxihidrocarbila. O termo grupo “oxihidrocarbila” como usado aqui significa um grupo compreendendo pelo menos C, H e O e pode opcionalmente compreender um ou mais de outros substituintes apropriados. Exemplos de tais substituintes podem incluir halo-, alcóxi-, nitro-, um grupo alquila, um grupo cíclico etc. Além da possibilidade dos substituintes serem um grupo cíclico, a combinação de substituintes pode formar um grupo cíclico. Se o grupo oxihidrocarbila compreende mais do que um C, então

aqueles carbonos não precisam necessariamente estar ligados uns aos outros. Por exemplo, pelo menos dois dos carbonos podem estar ligados via um elemento ou grupo apropriado. Conseqüentemente, o grupo oxihidrocarbila pode conter hetero átomos. Hetero átomos apropriados serão evidentes para os versados na técnica e incluem por exemplo, enxofre e nitrogênio.

Em uma realização da presente invenção, o grupo oxihidrocarbila é um grupo oxihidrocarboneto. Aqui o termo “oxihidrocarboneto” significa qualquer um de um grupo alcóxi, um grupo oxialquenila, um grupo oxialquinila, grupos os quais podem ser lineares, ramificados ou cíclicos, ou um grupo oxiarila. O termo oxihidrocarboneto também inclui aqueles grupos mas em que eles tenham sido opcionalmente substituídos. Se o oxihidrocarboneto é uma estrutura ramificada tendo substituinte(s) na mesma, então a substituição pode ser ou na estrutura dorsal do hidrocarboneto ou na ramificação; alternativamente as substituições podem ser na estrutura dorsal do hidrocarboneto e na ramificação.

Alguns dos compostos da presente invenção podem existir como estereoisômeros e/ou isômeros geométricos, por exemplo, eles podem possuir um ou mais centros assimétricos e/ou geométricos e assim podem existir em duas ou mais formas estereoisoméricas e/ou geométricas. A presente invenção considera o uso de todos os estereoisômeros individuais e isômeros geométricos daqueles compostos, e mistura dos mesmos.

A presente invenção também se refere a complexos de nitrosônio de tais resorcin[4]arenos.

Várias modificações e variações dos aspectos descritos da invenção serão evidentes para os versados na técnica sem se desviar do escopo e espírito da invenção. Embora a invenção tenha sido descrita em conexão com as realizações especificamente preferidas, deve ser entendido que a invenção como reivindicada não deve estar indevidamente limitada a tais realizações específicas. De fato, várias modificações dos modos descritos

de executar a invenção que são óbvios para os versados nos campos relevantes são planejadas para estar dentro do escopo das reivindicações seguintes.

REFERÊNCIAS

- 5 (1) (a) Lerda, 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.
- 10 (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.
- 15 (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.
- 20 (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.
- 25 (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; Gacs-Baitz, E.; Botta, M.; Corelli, F.; Tafi, A.; Santini, A.;
5 Benedetti, E.; Pedone, C; Misiti, D. J. Org. Chem. 1994, 59, 1532-1541

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

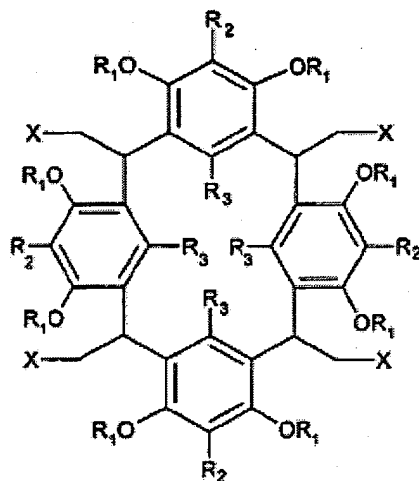
(12) Borodkin, G. I.; Shubin, V. G. Russ. Chem. ReV. 2001,
10 70, 211-230.

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

REIVINDICAÇÕES

1. Uso de um resorcin[4]areno, caracterizado pelo fato de ser para absorver um ou mais óxidos de nitrogênio em um meio contendo óxido de nitrogênio.

5 2. Uso, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o resorc[4]areno é da fórmula I.



em que

cada R_2 e R_3 é independentemente H, alcóxi, alquila, arila, aralquila, halogeneto, ciano, nitro ou carboxilato;

10 cada X é independentemente COOR_4 ou CH_2 -halogeneto;

cada R_4 é independentemente H, alquila, arila, aralquila ou $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{Y}$;

cada n é independentemente 0 a 20;

cada Y é independentemente CH_2 -halogeneto ou $\text{CH}=\text{CR}_5\text{R}_6$;

15 cada R_1 , R_5 e R_6 é independentemente H, alquila, arila ou aralquila;

em que os referidos grupos alquila, arila e aralquila, podem ser opcionalmente substituídos por um ou mais substituintes selecionados dentre halogeneto, OH, alcóxi, NO_2 , NH_2 , $\text{N}(\text{alquila})_2$, $\text{C}(\text{halo})_3$, carboxilato e ciano.

20 3. Uso, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato

de que o halogeneto é Cl, Br ou I.

4. Uso, de acordo com a reivindicação 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que cada R_2 e R_3 são H.

5 4, caracterizado pelo fato de que cada R_1 , R_5 e R_6 é independentemente H ou alquila.

6. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2, 3, 4 ou 5, caracterizado pelo fato de que cada R_4 é independentemente H, alquila ou $-(CH_2)_nCH_2Y$.

10 7. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2, 3, 4, 5 ou 6, caracterizado pelo fato de que cada X é o mesmo.

8. Uso, de acordo com as reivindicações 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, caracterizado pelo fato de que cada R_1 é o mesmo.

15 9. Uso, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que R_1 é alquila.

10. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, caracterizado pelo fato de que

X é $COOR_4$ ou CH_2Br ;

R_4 é H, Me, Et, ^iPr , ou $-(CH_2)_nCH_2Y$;

20 n é 2 a 15;

Y é CH_2Br ou $CH=CH_2$; e

R_1 é Me.

11. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que n é 2 a 12.

25 12. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11, caracterizado pelo fato de que

X é $COOR_4$ ou CH_2Br ; e

R_4 é H, Me, Et, ^iPr , ou $-(CH_2)_nCH_2Br$;

n é 2 a 11; e

R_1 é Me.

13. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11, caracterizado pelo fato de que

X é COOR_4 ou CH_2Br ; e

5 R_4 é H, Me, Et, ^iPr , ou $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$;

n é 2 a 9; e

R_1 é Me.

14. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11, caracterizado pelo fato de que

10 X é COOR_4 ou CH_2Br ; e

R_4 é H, Me, Et, ^iPr , $-(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_2\text{Br}$ ou $-(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2$; e

R_1 é Me.

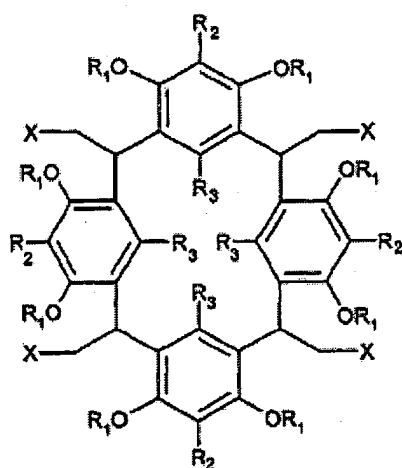
15 15. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 ou 14, caracterizado pelo fato de que o óxido de nitrogênio é NO_2 e/ou N_2O_4 .

16. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 ou 15, caracterizado pelo fato de que o resorc[4]areno está fixado a um material de suporte.

20 17. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 ou 16, caracterizado pelo fato de que o material de suporte é um sílica gel modificado.

18. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 ou 17, caracterizado pelo fato de que o material de suporte é um sílica gel aminopropilado.

25 19. Uso, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o resorc[4]areno está ligado ao sílica gel aminopropilado através de uma ligação formada pela reação do grupo amina do sílica gel aminopropilado com um resorc[4]areno da fórmula Ia,



Ia

em que

cada R_2 e R_3 é independentemente H, alcóxi, alquila, arila, aralquila, halogeneto, ciano, nitro ou carboxilato;

cada X é independentemente COOR_4 e cada R_4 é $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{Y}$;

5 cada n é independentemente 0 a 20;

cada Y é independentemente CH_2 -halogeneto;

cada R_1 é independentemente H, alquila, arila ou aralquila;

em que os referidos grupos alquila, arila e aralquila podem ser
opcionalmente substituídos por um ou mais substituintes selecionados dentre
10 halogeneto, OH, alcóxi, NO_2 , NH_2 , $\text{N}(\text{alquila})_2$ (preferivelmente NMe_2), $\text{C}(\text{halo})_3$
(preferivelmente CF_3), carboxilato e ciano.

20. Uso, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo
fato de que para o referido composto da fórmula Ia,

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

15 n é 0 a 20;

Y é CH_2 -halogeneto, em que o halogeneto é Cl, Br ou I;

R_1 é alquila; e

R_2 e R_3 são H;

R_1 é alquila.

20 21. Uso, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo

fato de que o halogeneto é Br.

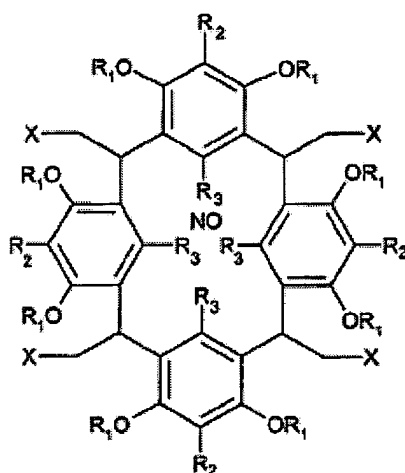
22. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 ou 21, caracterizado pelo fato de que o meio contendo óxido de nitrogênio é uma mistura gasosa produzida pela queima do tabaco.

23. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 ou 22, caracterizado pelo fato de que o meio contendo óxido de nitrogênio é uma mistura gasosa que contém NO_2 , e o resorcin[4]areno absorve substancialmente todo dito NO_2 da mistura gasosa.

24. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 ou 23, caracterizado pelo fato de que o meio contendo óxido de nitrogênio é uma mistura gasosa que contém NO_2 , e o resorcin[4]areno absorve seletivamente NO_2 da mistura gasosa.

25. Método para formar um complexo de nitrosônio, o referido método sendo caracterizado pelo fato de que compreende colocar em contato um resorc[4]areno com um óxido de nitrogênio.

26. Complexo de nitrosônio da fórmula II, caracterizado pelo fato de que



II

em que R_1 , R_2 , R_3 e X são como definidos em qualquer uma das reivindicações 2, 3, 4, 5, 6 ou 7.

27. Complexo, caracterizado pelo fato de que é formado pelo contato de um resorc[4]areno com um óxido de nitrogênio.

5 28. Uso de um complexo como definido na reivindicação 26 ou 27, caracterizado pelo fato de ser como um reagente de nitroação.

29. Uso de um complexo como definido na reivindicação 26 ou 27, caracterizado pelo fato de ser como um agente de transferência de NO^+ .

10 30. Método para aprisionar um ou mais óxidos de nitrogênio, o referido método sendo caracterizado pelo fato de que compreende colocar em contato um ou mais resorc[4]arenos com uma mistura gasosa compreendendo um ou mais óxidos de nitrogênio.

15 31. Método para absorver um ou mais óxidos de nitrogênio a partir da fumaça do tabaco, o referido método sendo caracterizado pelo fato de que compreende filtrar a fumaça do tabaco através de um elemento de filtro compreendendo um ou mais resorc[4]arenos.

20 32. Método para absorver seletivamente produtos da combustão que contêm óxido de nitrogênio da fumaça do tabaco, o referido método sendo caracterizado pelo fato de que compreende permitir que a fumaça do tabaco entre em contato com um elemento de filtro compreendendo um ou mais resorc[4]arenos.

25 33. Elemento de filtro para absorver um ou mais óxidos de nitrogênio em uma mistura gasosa, dito elemento de filtro sendo caracterizado pelo fato de que compreende um ou mais resorc[4]arenos e opcionalmente um ou mais materiais adicionais para filtração.

34. Elemento de filtro, de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo fato de que é para uso com um artigo para fumar.

35. Elemento de filtro para absorver seletivamente produtos da combustão contendo NO_2 produzido pela queima de um artigo para fumar,

dito elemento de filtro sendo caracterizado pelo fato de que compreende como material para filtração um ou mais resorc[4]arenos.

36. Artigo para fumar, caracterizado pelo fato de compreender um elemento de filtro como definido em qualquer uma das reivindicações 33, 34 ou 35.

37. Artigo para fumar, de acordo com a reivindicação 36, caracterizado pelo fato de que é um cigarro, charuto, boquilha de charuto ou cachimbo.

38. Aparelho para filtração para absorver ou reduzir o nível de óxidos de nitrogênio em uma mistura gasosa, dito aparelho sendo caracterizado pelo fato de que compreende:

uma câmara para receber a mistura gasosa;

meios de entrada e/ou de saída;

meio para absorver ou reduzir o nível de um ou mais óxidos de nitrogênio, o referido meio compreendendo um ou mais resorc[4]arenos; e
opcionalmente, um meio de transferência de fluido para circular a mistura gasosa ao redor da câmara.

39. Aparelho para filtração, de acordo com a reivindicação 38, caracterizado pelo fato de que o meio de transferência de fluido é uma bomba.

40. Aparelho para filtração, de acordo com a reivindicação 38 ou 39, caracterizado pelo fato de que a câmara é um sistema fechado.

41. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 30, 31 ou 32, ou um elemento de filtro, de acordo com qualquer uma das reivindicações 33, 34 ou 35, ou um aparelho para filtração, de acordo com qualquer uma das reivindicações 38, 39 ou 40, caracterizado pelo fato de que o resorc[4]areno é como definido em qualquer uma das reivindicações 2 a 14 ou 16 a 21.

42. Filtro de fumaça ou um envoltório ou um componente de um artigo para fumar, caracterizado por compreender um ou mais resorc[4]arenos e opcionalmente um ou mais materiais adicionais para filtração.

RESUMO

“USO DE UM RESORCIN[4]ARENO, MÉTODO PARA FORMAR UM COMPLEXO DE NITROSÔNIO, COMPLEXO DO MESMO, COMPLEXO, USO DO MESMO, MÉTODOS PARA APRISIONAR UM OU MAIS
5 ÓXIDOS DE NITROGÊNIO, PARA ABSORVER UM OU MAIS ÓXIDOS DE NITROGÊNIO A PARTIR DA FUMAÇA DO TABACO, E, PARA ABSORVER SELETIVAMENTE PRODUTOS DA COMBUSTÃO QUE CONTÊM ÓXIDO DE NITROGÊNIO DA FUMAÇA DO TABACO, ELEMENTO DE FILTRO, ARTIGO PARA FUMAR, APARELHO PARA
10 FILTRAÇÃO E FILTRO DE FUMAÇA OU UM ENVOLTÓRIO OU UM COMPONENTE DE UM ARTIGO PARA FUMAR”

A presente invenção se refere ao uso de resorcin[4]arenos para absorver um ou mais óxidos de nitrogênio em um meio contendo óxido de nitrogênio. Aspectos adicionais da invenção dizem respeito a complexos NO^+
15 com resorcin[4]arenos e elementos de filtro que compreendem um ou mais resorcin[4]arenos.