

EDN: SZVDZU

УДК 547.773

Synthesis of N-substituted 4-nitrosopyrazoles and Their Use in Adhesive Compositions

Anastasiia V. Bobrova^{*a}, Svetlana I. Levchenko^a,
Tatyana V. Polienko^a, Timur Y. Ivanenko^b,
Evgeniy V. Root^{a, c}, Georgii A. Suboch^a

^a*Reshetnev Siberian State University of Science and Technology*

^b*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS”*

^c*Krasnoyarsk State Medical University
named after prof. V. F. Voino-Yasenetsky
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 02.08.2023, received in revised form 15.11.2023, accepted 14.02.2024

Abstract. This article describes the synthesis of previously unknown N-functionalized 4-nitroso-1H-pyrazoles, including bis(4-nitroso-1H-pyrazoles). The synthesis of 3,5-dimethyl-1-(4-nitrobenzyl)-4-nitroso-1H-pyrazole was scaled up, which showed the possibility of obtaining target products in gram amounts. Along with N-alkylation of 4-nitroso-1H-pyrazoles, N-acylation of 4-nitrosopyrazole was successfully carried out for the first time. The structure of the synthesized compounds was confirmed by IR, ¹H NMR, ¹³C NMR spectroscopy and chromato-mass spectrometry. The use of some of the obtained compounds in adhesive compositions based on chloroprene rubbers contributed to an increase in the confection strength of multilayer rubber, rubber-cord products and the durability of the adhesive joint at elevated temperatures and aggressive environments.

Keywords: 4-nitrosopyrazoles, dinitroso compounds, alkylation, acylation, superbasic systems, adhesive compositions, adhesion modifiers, structuring agents.

Citation: Bobrova A. V., Levchenko S. I., Polienko T. V., Ivanenko T. Y., Root E. V., Suboch G. A. Synthesis of N-substituted 4-nitrosopyrazoles and their use in adhesive compositions. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(1), 59–67. EDN: SZVDZU



Синтез N-замещенных 4-нитропиразолов и их применение в клеевых композициях

А. В. Боброва^а, С. И. Левченко^а, Т. В. Полиенко^а,
Т. Ю. Иваненко^б, Е. В. Роот^{а, в}, Г. А. Субоч^а

^аСибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М. Ф. Решетнева

^бИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

^вКрасноярский государственный медицинский университет
им. проф. В. Ф. Войно-Ясенецкого
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Работа посвящена синтезу ранее неизвестных N-функционализированных 4-нитрозо-1H-пиразолов, в том числе бис(4-нитрозо-1H-пиразолов). Проведено масштабирование синтеза 3,5-диметил-1-(4-нитробензил)-4-нитрозо-1H-пиразола, что показало возможность получения целевых продуктов в граммовых количествах. Наряду с N-алкилированием 4-нитрозо-1H-пиразолов впервые удалось осуществить N-ацилирование 4-нитропиразола. Строение синтезированных соединений подтверждено методами ИК-, ЯМР ¹H-, ЯМР ¹³C-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. Применение некоторых полученных соединений в клеевых композициях на основе хлоропреновых каучуков способствовало повышению конфекционной прочности многослойных резиновых, резинокордных изделий и долговечности клеевого соединения в условиях повышенных температур и агрессивных сред.

Ключевые слова: 4-нитропиразолы, динитрозосоединения, алкилирование, ацилирование, суперосновная среда, клеевые композиции, модификаторы адгезии, структурирующие агенты.

Цитирование: Боброва А. В., Левченко С. И., Полиенко Т. В., Иваненко Т. Ю., Роот Е. В., Субоч Г. А. Синтез N-замещенных 4-нитропиразолов и их применение в клеевых композициях. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(1). С. 59–67. EDN: SZVDZU

Введение

Известно, что соединения с пиразольным фрагментом имеют широкий спектр применения как в лекарственных препаратах [1, 2], так и в химии материалов [3, 4]. Ранее нами был рассмотрен N-/O- амбидентный характер 4-нитрозо-1H-пиразолов в реакциях нуклеофильного замещения, а также впервые описан метод синтеза N-замещенных 4-нитрозо-1H-пиразолов путем прямого алкилирования пиразольного цикла монофункциональными и бифункциональными алкилирующими агентами, в результате чего был выделен ряд ранее недоступных гетероциклических нитрозосоединений [5].

Вместе с тем в настоящее время на российском рынке представлено большое разнообразие клеев, позволяющих получать надежные клеевые соединения с различными субстратами. Не-

смотря на их широкий ассортимент, остаются проблемы при склеивании разнополярных резин в процессе изготовления многослойных резинокордных изделий. Современные жесткие требования к клеевым соединениям диктуют необходимость применения в клеях модифицирующих добавок, способствующих повышению уровня физического и химического взаимодействия клеевой пленки с субстратом, а часто и для ее структурирования. Модификация существенно улучшает как адгезионные характеристики клеев, так и эксплуатационные характеристики получаемых эластомерных изделий.

С этой точки зрения бис(4-нитрозо-1*H*-пиразолы) представляют особый интерес, так как благодаря наличию двух нитрозогрупп они могут стать не только перспективными модификаторами и высокоэффективными промоторами адгезии, но и действовать как вулканизирующий агент высокой активности по типу *n*-динитрозобензола и его производных, которые нашли свое применение в этом качестве в резиновых смесях и клеевых композициях из галогенсодержащих полимеров [6–8].

Одним из дополнительных аргументов в пользу выбора данного класса веществ является их хорошая растворимость в растворителях, используемых в производстве эластомерных клеев.

Таким образом, данная работа посвящена продолжению наших исследований по целенаправленному синтезу *N*-замещенных 4-нитрозо-1*H*-пиразолов определенной структуры с образованием ранее неизвестных моно- и бис(4-нитрозо-1*H*-пиразолов) и применению их в качестве модификаторов адгезии и структурирующих добавок к клеевым композициям.

Результаты и обсуждение

Для возможного применения в качестве структурирующего агента в полимерных матрицах осуществлялся синтез ранее неизвестных бис-пиразолов по разработанному нами методу двойного алкилирования 4-нитрозо-1*H*-пиразолов (рис. 1).

Положительным моментом в данной гипотезе служит тот факт, что линкеры, связывающие нитрозопиразольные фрагменты, будут способствовать хорошей растворимости и распределению в полимерной среде.

Синтез динитрозосоединений *IIIa-d* проводили в суперосновной среде ДМСО/КОН при комнатной температуре и мольном соотношении нитрозопиразола *I* к дигалогенпроизводному *IIa-d* 1:0,5. Выходы динитрозосоединений *IIIa-d* после очистки методом колоночной хроматографии достигали 56 %.

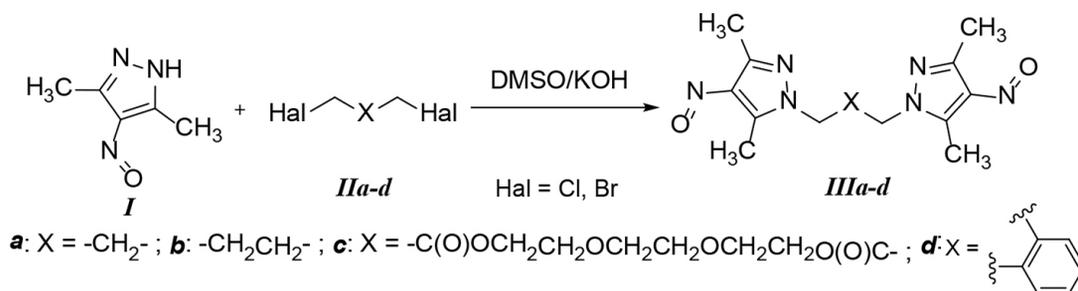


Рис. 1. Схема синтеза динитрозосоединений *IIIa-d*

Fig. 1. Synthesis of dinitroso compounds *IIIa-d*

Для демонстрации эффективности данного метода синтеза нами было проведено масштабирование реакции на примере взаимодействия 4-нитропиразола **I** с *n*-нитробензилбромидом **IV** (рис. 2). *N*-замещенный нитропиразол **V** был выделен методом флэш-хроматографии в виде голубых кристаллов с выходом 64 %. Данный пример показывает возможность получения таких соединений в достаточных количествах для практического применения.

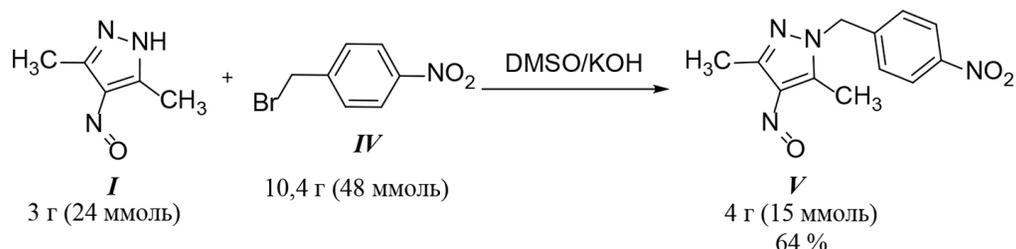


Рис. 2. Масштабирование реакции *N*-алкилирования

Fig. 2. Gram-scale *N*-alkylation reaction

Для увеличения полярности молекулы и совместимости с полярными полимерами представлялось интересным исследовать ацилирование нитропиразола. С этой целью изучено взаимодействие 4-нитро-1*H*-пиразолов с ацилирующими агентами, что позволяет получать ранее неизвестные перспективные продукты и расширяет представления об амбидентной реакционной способности 4-нитропиразолов. Для ацилирования нитропиразола **I** применяли различные ацилирующие агенты, такие как уксусный, пропионовый, бензойный ангидриды, хлорангидриды монохлоруксусной и бензойной кислот. В качестве условий реакции тестировали различные растворители (бензол, толуол, этилацетат, хлороформ, пиридин), добавки, такие как органические основания, варьировали температурой и временем реакции. Однако выделить устойчивый продукт удалось лишь при ацилировании уксусным ангидридом, а остальные соединения быстро осмолялись в связи с их высокой активностью (рис. 3). Впервые полученный *N*-ацетилзамещенный пиразол **VII** также лабилен, его хранение возможно при температуре не выше $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$, а при более высоких температурах свыше 5 ч приводит к разложению до исходного соединения **I**.

Строение ранее неизвестных соединений подтверждали методами электронной, ИК-, ЯМР ^1H -, ЯМР ^{13}C - спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. В ЯМР ^1H -спектрах продуктов

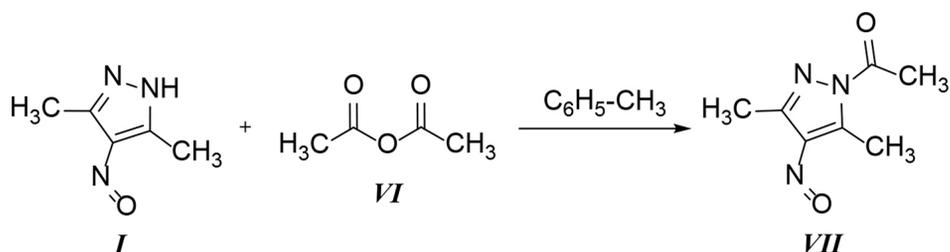


Рис. 3. Ацилирование 3,5-диметил-4-нитрозо-1*H*-пиразола

Fig. 3. Acylation of 3,5-dimethyl-4-nitroso-1*H*-pyrazole

IIIc-d имеются характерные для 3,5-диалкил-4-нитропиразолов уширенные синглеты протонов метильных групп в области 2.35–2.30. и 2.86–2.88 м.д.

В спектрах ЯМР ^{13}C соединений *IIIc* и *VII* присутствуют сигналы карбонильных атомов углерода в области 166.54 м.д. и 172.58 м.д. соответственно. Сигналы ядер атомов углерода C-N=O для соединений *IIIc-d* и *VII* расположены в области 159.70–160.33 м.д., что соответствует литературным данным [9, 10].

Бис-пиразолы *IIIa* и *IIIb* были исследованы для модификации клеевых композиций, применяемых при склеивании разнополярных резин, креплении резиновой смеси на основе полярных каучуков к корду, обрешиненному резиновой смесью на основе каучуков общего назначения при изготовлении многослойных резиновых и резинокордных изделий.

В качестве основы для производства исследуемых эластомерных клеев и герметиков использовались хлоропреновые каучуки. Введение в клеевую композицию в качестве отвердителей и модификаторов адгезии соединений *IIIa* или *IIIb* позволило дополнительно повысить ее адгезионные свойства.

Наличие в клеевой композиции пиразольных структур с нитрогруппами, проявляющими высокую химическую активность относительно полярных и неполярных каучуков, способствует образованию на границе раздела фаз межмолекулярных связей, что приводит к повышению упруго-прочностных характеристик клеевой пленки и граничных слоев, формирующихся из резиновых смесей субстрата и клея, тем самым увеличивая степень адгезионного взаимодействия между ними. Наличие алкильных и сложноэфирных фрагментов в линкерах бис(4-нитрозо-1*H*-пиразолов) улучшает их растворимость и совместимость с полимерной матрицей, придавая материалам новые полезные свойства.

В совокупности указанные особенности строения новых соединений способствуют созданию клеевой композиции, которая обеспечивает высокую прочность склеивания разнополярных резин, повышает конфекционную прочность многослойных резиновых, резинокордных изделий и долговечность клеевого соединения в условиях повышенных температур и агрессивных сред.

Экспериментальная часть

Синтетическая часть

Получение исходных 3,5-диметил-4-нитрозо-1*H*-пиразола *I* [11] и алкилирующих агентов *IIc* [12] и *IId* [13] осуществляли по известным методикам. Синтез и физико-химические характеристики бис-пиразолов *IIIa-b* описаны в работе [5]. Ход реакций и чистоту получаемых соединений контролировали методом ТСХ с использованием пластин Sorbfil ПТСХ-АФ-В (Россия), пятна детектировали в УФ-свете. Спектры ЯМР ^1H (600.13 МГц), ЯМР ^{13}C (150.90 МГц), HSQC, HMBC регистрировали на спектрометре Bruker Avance III 600. Отнесение сигналов ^1H и ^{13}C выполнено с использованием двумерной гетероядерной (^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - ^{13}C HMBC) корреляционной ЯМР-спектроскопии. Химические сдвиги ^1H и ^{13}C указаны относительно остаточного сигнала растворителя (CDCl_3 : $\delta = 7.26$ (^1H) и 77.16 м.д. (^{13}C); DMSO-d_6 : $\delta = 2.50$ (^1H) и 39.5 м.д. (^{13}C)). Электронные спектры записывали на спектрофотометре HELIOS OMEGA в кварцевой кювете 1 см при концентрации 1×10^{-2} моль/л в CH_3CN . ВЭЖХ–МС анализ осуществлён на приборе Shimadzu LC/MS-2020 с колонкой RAPTOR ARC-18 (100). ИК-спектры

регистрировали с помощью ИК-микроскопа SpecTRA TECH InspecIR на базе ИК-Фурье спектрофотометра Impact 400.

(Этан-1,2-диилбис(окси))бис(этан-2,1-диил)бис(2-(3,5-диметил-4-нитрозо-1H-пиразол-1-ил)ацетат) IIIc. 3,5-Диметил-4-нитрозо-1H-пиразол **I** (0.2 г, 1.6 ммоль) растворяли в 20 мл ДМСО, вводили тонкоизмельченный КОН (0.116 г, 2.08 ммоль) и перемешивали смесь 1 ч при 80 °С. Затем вводили (этан-1,2-диилбис(окси))бис(этан-2,1-диил) бис(2-хлорацетат) **IIc** (0.24 г, 0.8 ммоль) и перемешивали смесь при комнатной температуре 2 ч. Реакционную массу разбавляли 650 мл воды и экстрагировали хлороформом (7 x 15 мл). Экстракт сушили Na₂SO₄ и упаривали при пониженном давлении. Остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле в системе гексан-этилацетат (градиент 3:5–1:1), получая голубые кристаллы **IIIc**. Выход 0.215 г (56 %), голубые кристаллы, T_{пл.} = 132–134 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1549, 1353 (N=O), 1730 (C=O). Электронный спектр (CH₃CN), λ_{\max} (ε), нм: 679 (124) (N=O). Спектр ЯМР ¹H (600 MHz, CDCl₃), δ, м.д.: 2.30 уш. с (6H, 2CH₃), 2.88 уш. с (6H, 2CH₃), 3.60 с (4H, 2CH₂), 3.70–3.72 м (4H, 2CH₂), 4.37–4.39 м (4H, 2CH₂), 4.90 с (4H, 2CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (151 MHz, CDCl₃), δ, м.д.: 9.91, 13.14, 50.50, 65.33, 68.91, 70.70, 160.33, 166.54. Найдено (%): С, 50.14; Н, 5.85; N, 17.45. C₂₀H₂₈N₆O₈. Вычислено (%): С, 50.00; Н, 5.87; N, 17.49.

1,2-бис((3,5-диметил-4-нитрозо-1H-пиразол-1-ил)метил)бензол IIIд. 3,5-Диметил-4-нитрозо-1H-пиразол **I** (0.2 г, 1.6 ммоль) растворяли в 20 мл ДМСО, вводили тонкоизмельченный КОН (0,116 г, 2,08 ммоль) и перемешивали смесь 1 ч при 80 °С. Затем вводили 1,2-бис(бромметил) бензол **IIд** (0.21 г, 0.8 ммоль) и перемешивали смесь при комнатной температуре 5 ч. Реакционную массу разбавляли 650 мл воды и экстрагировали хлороформом (15 мл x 7). Экстракт сушили Na₂SO₄ и упаривали при пониженном давлении. Остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле в системе гексан-этилацетат (10:3), получая голубые кристаллы **IIIд**. Выход 0.09 г (32 %), голубые кристаллы, T_{пл.} = 156–157 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1549, 1344 (N=O). Электронный спектр (CH₃CN), λ_{\max} (ε), нм: 678 (100) (N=O). Спектр ЯМР ¹H (600 MHz, CDCl₃), δ, м.д.: 2.30 уш. с (6H, 2CH₃), 2.89 уш. с (6H, 2CH₃), 5.49 с (4H, 2CH₂), 7.02–7.03 м (2H_{аром.}), 7.33–7.35 м (2H_{аром.}). Спектр ЯМР ¹³C (151 MHz, CDCl₃), δ, м.д.: 10.15, 13.17, 50.73, 129.03, 129.39, 133.35, 160.43. Найдено (%): С, 61.42; Н, 5.74; N, 23.80. C₁₈H₂₀N₆O₂. Вычислено (%): С, 61.35; Н, 5.72; N, 23.85.

Масштабирование синтеза 3,5-диметил-1-(4-нитробензил)-4-нитрозо-1H-пиразола V. 3,5-Диметил-4-нитрозо-1H-пиразол **I** (3 г, 24 ммоль) растворяли в 40 мл ДМСО, вводили тонкоизмельченный КОН (1.75 г, 31.2 ммоль) и перемешивали смесь 1 ч при 80 °С. Затем вводили 1-(бромметил)-4-нитробензол **IV** (10.4 г, 48 ммоль) и перемешивали смесь при комнатной температуре 5 ч. Реакционную массу разбавляли 800 мл воды и экстрагировали хлороформом (9 x 25 мл). Экстракт сушили Na₂SO₄ и упаривали при пониженном давлении. Остаток очищали методом флэш-хроматографии на силикагеле (элюент: гексан-этилацетат 50:5), получая голубые кристаллы **V**. Выход 4 г (64 %), T_{пл.} = 119–122 °С. ВЭЖХ/МС (6 kV), m/z (I_{отн.}, %): 260 (100) [M]⁺, 261 (52) [M+1]⁺. Электронный спектр (CH₃CN), λ_{\max} (ε), нм: 679 (77) (N=O). Спектр ЯМР ¹H (600 MHz, CDCl₃), δ, м.д.: 2.35 уш.с (3H, CH₃), 2.86 уш.с (3H, CH₃), 5.38 с (2H, CH₂), 7.37 д (2H_{аром.}, J = 8.6 Hz), 8.23–8.25 м (2H_{аром.}). Спектр ЯМР ¹³C (151 MHz, CDCl₃), δ, м.д.: 10.03, 13.16, 52.19, 124.52, 128.12, 141.95, 148.12, 160.33. Найдено (%): С, 55.22; Н, 4.66; N, 21.60. C₁₂H₁₂N₄O₃. Вычислено (%): С, 55.38; Н, 4.65; N, 21.53.

1-(3,5-диметил-4-нитрозо-1H-пиразол-1-ил)этан-1-он VII. 3,5-Диметил-4-нитрозо-1H-пиразол **I** (0.4 г, 3.2 ммоль) растворяли в 7 мл толуола и по каплям вводили 0,98 г (9,6 ммоль) уксусного ангидрида. Смесь перемешивали 3 ч при комнатной температуре, затем реакцию массу упаривали при пониженном давлении. Полученный зеленый остаток обрабатывали пентаном (3 x 5 мл), пентановые вытяжки объединяли и выдерживали 12 ч при –14 °С. Выпавший светло-синий осадок соединения **VII** отфильтровывали и промывали небольшим количеством холодного пентана. Выход 0.31 г (58 %), $T_{пл.} = 45$ °С. Электронный спектр (CH_3CN), λ_{max} (ϵ), нм: 706 (60) ($N=O$). Спектр ЯМР 1H (600 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 2.17 с (3H, CH_3), 2.73 с (3H, CH_3), 3.44 с (3H, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (151 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 12.46, 13.55, 23.93, 138.55, 154.23, 159.70, 172.58. Найдено (%): С, 50.42; Н, 5.41; N, 25.11. $C_7H_9N_3O_2$. Вычислено (%): С, 50.29; Н, 5.43; N, 25.14.

Применение N-замещенных 4-нитрозопиразолов в клеевых композициях для резиновых и резинокордных систем

Полученные 1,3-бис(3,5-диметил-4-нитрозо-1H-пиразол-1-ил)пропан **IIIa** и 1,4-бис(3,5-диметил-4-нитрозо-1H-пиразол-1-ил)бутан **IIIb** были исследованы в качестве отвердителей и модификаторов адгезии в клеевых композициях на основе хлоропренового каучука [14, 15].

Испытания клеевых резин.

Первой стадией создания клеевой композиции является изготовление резиновых смесей, обеспечивающих при вулканизации соединение различных слоев многослойного изделия через клеевую пленку. Смеси, соответствующие составу клеевых композиций и не включающие растворители (нефрас и этилацетат) и канифоль, изготавливали на вальцах. Для сравнения готовили и испытывали известную клеевую композицию, используемую в шинной и резинотехнической промышленности [16].

В табл. 1 и 2 представлены результаты испытаний резиновых смесей и клеевых композиций, содержащих 10,0 мас.ч. исследуемого отвердителя и модификатора адгезии. Смеси вулканизовали в течение 40 мин при 143 °С. Для контроля поведения клеевого соединения в условиях действия температур и жидких агрессивных сред полученные образцы резин подвергали испытаниям на термическое старение при температуре 125 °С в течение 24 ч

Таблица 1. Изменение показателей вулканизатов клеевых резиновых смесей

Table 1. Change in indicators of vulcanizates of adhesive rubber compounds

Показатели	Известная клеевая композиция	Предлагаемая клеевая композиция	
		1	2
Изменение показателя после термического старения			
– по условной прочности, %	–80	–40	–40
– по относительному удлинению, %	–49	–31	–32
Изменение массы вулканизатов при температуре 20 °С в агрессивных средах, %			
нефть	15,5	8,5	9,3
нефрас	20,0	14,0	15,5
дизельное топливо Л-02–04	50,0	26,2	27,6

по ГОСТ 9.024–74, и набухание в агрессивных средах по ГОСТ 9.030–74. Результаты представлены в табл. 1.

Изготовление и испытание клеевых композиций

Изготовление клеевых композиций производилось в клеемешалке. Изготавливались полные составы клеевых композиций, включающие резиновые смеси, растворители (нефрас и этилацетат) и канифоль.

Детали из резиновых смесей на основе исследуемых каучуков (БНКС-26АМН, ГБНК Тербан С-3446) и синтетического корда (35КНТС, Русар-75К), обрешиненного резиновой смесью на основе каучуков общего назначения, промазывали клеевой композицией с последующей просушкой в течение 4–5 мин и затем из этих деталей собирали многослойное резиновое или резинокордное изделие и вулканизировали при 143–163 °С в течение 30–60 мин.

Таблица 2. Результаты испытаний

Table 2. Test results

Показатели	Известная клеевая композиция	Исследуемая клеевая композиция	
		1	2
1. Прочность связи резиновой смеси на основе БНКС-26АМН к корду 35КНТС (капроновый), обрешиненному резиновой смесью на основе 100 мас.ч. СКИ-3, кН/м	5,6	13,6	14,7
2. Прочность связи резиновой смеси на основе ГБНК Тербан С-3446 к корду Русар-75К (арамидный), кН/м	6,9	10,0	9,6
3. Прочность связи: резина на основе ГБНК Тербан С-3446 – резина на основе СКИ-3, кН/м	8,4	20,4	21,0

В табл. 2 представлены результаты испытаний прочности связи между слоями для различных субстратов согласно ГОСТ 6768–75.

Список литературы / References

- [1] Chauhan A., Sharma P.K., Kaushik N. Pyrazole: A Versatile Moiety. *Int. J. ChemTech Res.* 2011. Vol.3, 11–17.
- [2] Ansari A., Ali A., Asif M. Biologically active pyrazole derivatives. *New J. Chem.* 2017. Vol. 41, 16–41
- [3] Tang Y., He C., Shreeve J.M. A furazan-fused pyrazole N-oxide via unusual cyclization. *J. Mater. Chem. A* 2017. Vol. 5, 4314–4319.
- [4] Duan Y., Zhao Q., Yang Y., Zhang J., Tao X., Shen Y. Design and Synthesis of Novel Organic Luminescent Materials Based on Pyrazole Derivative. *J. Het. Chem.* 2019. Vol. 56, 1464–1471.
- [5] Bobrova A. V., Krasnov P. O., Radzhabov A. D., Kondrasenko A. A., Root E. V., Suboch G. A. First N-Functionalization of 4-Nitroso-1H-Pyrazoles Using Monofunctional and Bifunctional Alkylating Agents. *ChemistrySelect* 2023. Vol. 8, e202302031.

[6] Догадкин Б. А., Донцов А. А., Шершнева В. А. *Химия эластомеров*. М.: Химия, 1981. 376 с. [Dogadkin B. A., Dontsov A. A., Shershnev V. A. Orekhovich V. N. *Khimia elastomerov* [*Chemistry of elastomers*]. Moscow: Khimia, 1981. 376 p. (In Russ.)]

[7] Ключников О. Р. С-Нитрозо-N-оксидные системы вулканизации: монография. Казань: КНИТУ, 2018. 218 с. [Klyuchnikov O. R. Ts-Nitroso-N-oksidiye sistemy vulkanizatsii [C-Nitroso-N-oxide curing systems]. Kazan: KNRTU, 2018. 218 p. (In Russ.)]

[8] Агаянц И. М., Люсова Л. Р., Кузнецов А. С., Третьякова Н. А., Наумова Ю. А. Создание тепло-, маслостойких клеевых композиций для резинокордных изделий. *Каучук и резина 2012*, № 4, 27–35. [Agayants I. M., Lyusova L. R., Kuznetsov A. S., Tretyakova N. A., Naumova Yu. A. Sozдание teplo-, maslostojkih kleevykh kompozitsij dlya rezinokordnykh izdelij [Creation of heat-, oil-resistant adhesive compositions for rubber-cord products]. *Kauchuk i rezina 2012*, № 4, 27–35 (In Russ.)].

[9] Bobrov P. S., Kirik S. D., Peterson I. V., Suboch G. A. Regioselective synthesis of novel nitrosopyrazolyquinoxalines via HOAc-mediated cyclocondensation of 2-hydroxyimino-1,3-diketones with hydrazinylquinoxalines. *Org. Biomol. Chem.* 2023, Vol. 21, 3604–3614.

[10] Bobrov P. S., Kirik S. D., Krasnov P. O., Lyubyashkin A. V., Suboch G. A., Tovbis M. S. Cyclocondensation of 2-Hydroxyimino-1-(naphthalen-1-yl)butane-1,3-dione with Alkyl Hydrazines Leading to Substituted 4-Nitrosopyrazoles. *ChemistrySelect* 2020. Vol. 5, 8289–8294.

[11] Cameron M., Gowenlock B. G., F. Boyd A. S. Studies in nitrosopyrazoles. Part I. Preparative and spectroscopic studies of some 3,5-dialkyl-4-nitrosopyrazoles. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1996. Vol. 11, 2271–2274.

[12] Sheibani N., Zohari N., Fareghi-Alamdari R. Rational design, synthesis and evaluation of new azido-ester structures as green energetic plasticizers. *Dalton Transactions* 2020. Vol. 49, 12695–12706.

[13] Платэ А. Ф. Синтезы органических препаратов. М.: Издательство иностранной литературы, 1956. Сборник 6, 111 с. [Plate A. F. Sintezy organicheskikh preparatov [Syntheses of organic preparations]. Moscow: Izdatel'stvo inostrannoj literatury, 1956. Vol. 6, 111 p. (In Russ.)]

[14] Патент РФ 2781890. Боброва А. В., Субоч Г. А., Левченко С. И., Роот Е. В., Пен В. Р. Клеевая композиция. Оpubл. 19.10.2022 [Patent RU 2781890С 1. Bobrova A. V., Suboch G. A., Levchenko S. I., Root E. V., Pen V. R. Adhesive composition. Publ. Date 19.10.2022 (In Russ.)]

[15] Патент РФ 2786096. Боброва А. В., Субоч Г. А., Левченко С. И., Роот Е. В., Пен В. Р. Клеевая композиция. Оpubл. 16.12.2022 [Patent RU 2786096С 1. Bobrova A. V., Suboch G. A., Levchenko S. I., Root E. V., Pen V. R. Adhesive composition. Publ. Date 16.12.2022 (In Russ.)]

[16] Патент РФ 2304603. Ходакова С. Я., Петровская Л. С., Малутиев В. И. Клеевая композиция. Оpubл. 20.08.07 [Patent RU 2304603. Khodakova S. Ya., Petrovskaya L. S., Malutin V. I. Adhesive composition. Publ. Date 20.08.07 (In Russ.)]