А. Ф. Мухаметьянова (м.н.с.)¹, А. Г. Досниязова (магистрант)²,
И. М. Сахаутдинов (к.х.н., доц., с.н.с.)¹

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОПЕНТЕНОФУЛЛЕРЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФТАЛИМИДНЫЙ ФРАГМЕНТ

¹ Уфимский Институт химии Уфимского Федерального исследовательского центра РАН,
лаборатория биоорганической химии и катализа
450054, г. Уфа, пр. Октября, 71; тел. (347)2355560, e-mail: ioh039@mail.ru

² Башкирский государственный университет,
кафедра физической химии и химической экологии
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32а; тел. (347)2299707, e-mail: dosniyazova.a@mail.ru

A. F. Mukhamet'yanova¹, A. G. Dosniyazova², I. M. Sakhautdinov¹

SYNTHESIS AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF CYCLOPENTENOFULLERENES CONTAINING PHTHALIMIDE FRAGMENT

¹ Ufa Institute of Chemistry of RAS
71, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; ph. (347)2355560, e-mail: ioh039@mail.ru

² Bashkir State University
32a, Zaki Validi Str., 450076, Ufa, Russia; ph. (347)2299707, e-mail: dosniyazova.a@mail.ru

В результате [3+2]-присоединения содержащих фталимидный фрагмент алленоатов к ядру фуллере-на осуществлен синтез новых хорошо растворимых в типовых органических растворителях циклопентенофуллеренов. С целью изучения влияния удаления имидной группы от фуллеренового каркаса и выявления электрохимических свойств была осуществлена оценка энергетической щели пограничных молекулярных орбиталей полученных циклопентенофуллеренов методом циклической вольтамперометрии. Показано, что первые потенциалы восстановления циклопентенофуллеренов близки к потенциалу наиболее эффективного фуллеренсодержащего производного – [60]PCBM.

Ключевые слова: алленоаты; илиды фосфора; циклопентенофуллерены; фталимид; фуллерен C60; циклическая вольтамперометрия.

As a result of the [3+2]-addition of the allenolate-containing phthalimide fragment to the fullerene core, new highly soluble cyclopentenofullerenes were synthesized in typical organic solvents. In order to study the effect of remote groups on the fullerene framework and the adoption of electrochemical properties, an estimate of the energy gap of the boundary methods for observing cyclopentenofullerenes by the cyclic voltammetry method was carried out. It is shown that the first reduction potential of cyclopentenofullerenes close to the potential of the most effective fullerene-containing derivative – [60] PCBM.

Key words: allenolates; cyclic voltammetry; cyclopentenofullerenes; fullerene C60; phthalimide; phosphorus ylides.

Работа выполнена по теме «Синтез биологически активных гетероциклических и терпеноидных соединений» №АААА-А17-117011910025-6 госзадания УФИХ УФИЦ РАН. Спектральная часть исследования проведена на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ РАН.

The work was carried out on the project «Synthesis of biologically active heterocyclic and terpenoid compounds» №АААА-А17-117011910025-6 of the state project of the Ufa Pacific Physics Institute of the Russian Academy of Sciences. The spectral part of the study was carried out on the equipment of the Center for Chemistry, Ufa Branch of RAS.

Дата поступления 10.04.18

Композиты производных C_{60} с полисопряженными полимерами являются эффективными материалами для органических батарей. Исследование и разработка новых акцепторных материалов имеет ключевое значение для улучшения свойств светопреобразующих устройств. Ключевая роль в этой области принадлежит органической фотовольтаике, в частности, фуллеренсодержащим материалам, которые в комбинации с полисопряженными полимерами позволяют достичь высокой эффективности преобразования света ¹. Поэтому изыскания, связанные с получением новых функционализированных продуктов на основе фуллерена C_{60} для их последующего применения в солнечных, батареях весьма актуальны.

Для синтеза замещенных фуллеренов прост и эффективен подход Бингеля-Хирша — [2+1]-циклоприсоединение к C_{60} , приводящее к метанофуллеренам с улучшенной растворимостью ². Последние, в свою очередь, при использовании в качестве материалов n -типа в активном слое органических батарей, демонстрируют хорошие результаты, при этом лидером является [60]PCBM ([6,6]-фенил- C_{61} -метиловый эфир масляной кислоты) ³. Не менее привлекателен способ функционализации фуллерена путем [3+2] — циклоприсоединения 1,3-диполей. Например, перспективны в этом плане алленовые соединения: благодаря наличию в структуре реакционноспособных кумулированных двойных связей, они зарекомендовали себя как универсальные строительные блоки в тонком органическом синтезе ^{4, 5}. Объединение в одной молекуле ядра C_{60} и различных функциональных групп позволяет выгодно сочетать их свойства и разрабатывать материалы с уникальными показателями. Имея в виду, что один из важнейших показателей фотовольтаической ячейки, а именно напряжение холостого хода, определяется разницей в уровнях высшей занятой молекулярной орбитали (НОМО) донорного и низшей свободной молекулярной орбитали (LUMO) акцепторного материалов, его можно контролировать путем введения соответствующих заместителей в ядро C_{60} ⁶.

Как отмечают авторы ^{7, 8}, при введении π -конъюгированных групп в цикlopентеновое кольцо имеет место образование фуллеренсодержащих производных с пятичленным циклом, регулирующих величину напряжения холостого хода.

Целью настоящей работы являлся синтез новых цикlopентенофуллеренов и выявление: 1) расчетных показателей первого потенциала

восстановления и уровня LUMO; 2) зависимости электрохимических показателей цикlopентенофуллеренов по отношению к [60]PCBM.

Результаты и их обсуждение

В данной работе для изучения влияния удаления имидной группы от фуллеренового каркаса и выявления электрохимических свойств синтезированы цикlopентенофуллерены на основе известных алленоатов, образующихся при олефинировании кетенов фосфониевым илидом по Виттигу ^{9–11}. Из литературных источников известно, что активированные нуклеофильной атакой фосфина по центральному sp -гибридизованному атому алленоаты успешно применяются как трехатомные строительные блоки в реакциях циклоприсоединения к электронодефицитным алкенам с образованием ненасыщенных пятичленных циклов ^{12, 13}. В результате фосфин-катализируемого [3+2]-присоединения алленоатов к фуллереновому каркасу, как диполярофилу, образуются цикlopентенофуллерены, причем процесс начинается с нуклеофильной атаки центрального атома углерода алленоата фосфином, что приводит к цвиттерионному интермедиату. Далее последний, выступающий в роли 1,3-диполя, атакует C_{60} по двойной связи и возникает пятичленный фосфорный илид; элиминирование катализатора завершает получение целевого аддукта (рис. 1).

Используя вышеописанную методику, из алленоатов **1a–c** синтезировали новые, хорошо растворимые в большинстве органических растворителях моноаддукты фуллерена C_{60} **2a–c** с представленными на рис. 2 выходами.

Осуществлена оценка энергетического уровня LUMO полученных цикlopентенофуллеренов методом CV. Приведенные на рис. 3 циклические вольтамперограммы для цикlopентенофуллеренов демонстрируют похожее с [60]PCBM электрохимическое поведение. Тем не менее, обнаруживается и небольшое отличие. Заключается оно в том, что вольтамперограммы производных **2a–c** имеют два выраженных пика, а третий наблюдаем в виде плеча.

Исходя из данных CV рассчитаны три потенциала восстановления полученных продуктов с использованием в качестве внутреннего стандарта Ag/Ag^+ электрода. Показывающее сродство к электрону значение первого

потенциала восстановления $\left(E_{red}^{\frac{1}{2}} \right)$ выявляет

Рис. 1. Механизм фосфин-катализируемого [3+2]-циклоприсоединения алленоатов к фуллерену

Рис. 2. Синтез цикlopентенофуллеренов

наиболее эффективный акцептор в ряду исследуемых соединений, в нашем случае это **2b**. Этот потенциал позволяет оценить энергетический уровень LUMO, рассчитываемый из уравнения ¹⁴

$$E_{LUMO}(\text{eV}) = - \left(E_{red}^{\frac{1}{2}} + 5.1 \right).$$

Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма цикlopентенофуллеренов **2a–с** и [60]PCBM

Для полученных соединений и [60]PCBM первые потенциалы восстановления соответственно равны (В): [60]PCBM (-1.12), **2a** (-1.04), **2b** (-1.08), **2c** (-1.07). Следовательно, ELUMO соответственно равны (В): [60]PCBM (-3.98), **2a** (-4.06), **2b** (-4.02), **2c** (-4.03). Анализ экспериментальных данных обнаруживает тот факт, что первые потенциалы восстановления цикlopентенофуллеренов близки к таковым для [60]PCBM, а это означает, что фуллеренсодержащие производные имеют близкие энергетические уровни LUMO.

В результате [3+2]-присоединения алленоатов к фуллереновому каркасу синтезированы ранее не описанные в научной литературе цикlopентенофуллерены, содержащие фталимидные фрагменты. Соединения отличаются хорошей растворимостью в типовых органических растворителях, что расширяет перспективы их последующих трансформаций. Для выявления возможности использования конъюгатов C₆₀ в преобразователях солнечной энергии определены электрохимические свойства цикlopентенофуллеренов и результаты сопоставлены с наиболее эффективным фулле-

ренсодержащим представителем — [60]PCBM. Как оказалось, наличие бензольного кольца и фталимидного фрагмента у имидной группы не оказывает существенного влияния на первые потенциалы восстановления циклопентенофуллеренов. Однако длина углеродного мостика от делокализованного имидного фрагмента до фуллереновой сферы оказывает влияние на граничные молекулярные орбитали. Сопоставимые с [60]PCBM значения первого потенциала восстановления наблюдаются у соединения **2b**, функциональная группа которого находится в γ -положении к фуллереновой сфере, как и у [60]PCBM.

Экспериментальная часть

ИК спектры записывали на приборе IR-Prestige-21 (Fourier Transform Spectrophotometer — Shimadzu) в тонком слое или вазелиновом масле. Спектры ЯМР получали на спектрометре Bruker-AM 500 с рабочей частотой 500.13 МГц (^1H), 125.76 МГц (^{13}C), внутренний стандарт — ТМС. За ходом реакции следили с использованием тонкослойной хроматографии на пластинках Sorbfil ПТСХ-АФ-А, вещества обнаруживали с помощью паров иода, или опрыскивания пластинок раствором нингидринового проявителя с последующим нагреванием при 100–120 °С. Масс-спектры получали на хроматомасс-спектрометре LCMS-2010 EV фирмы Shimadzu в режиме химической ионизации при атмосферном давлении. MALDI масс-спектры получали на масс-спектрометре ULTRA FLEX III (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany) в линейном режиме, *n*-нитроанилин в виде матрицы. Спектры поглощения в видимой области записывали на спектрометре Shimadzu UV-1800. Температуру плавления определяли на нагревательном столике Boetius. Измерения CV проводились в инертной атмосфере при комнатной температуре с использованием потенциостата (гальваностата) P-30JM Elins. Трехэлектродная ячейка, содержащая рабочий стеклообразный углеродный электрод ($d\ 5\ \text{мм}^2$), счетчик электродов Pt и электрод Ag/Ag^+ (0.01М раствор в CH_3CN). Поддерживающий электролит составлял 0.1М тетрабутиламмоний гексафторфосфат. Ферроцен применялся как внутренний стандарт при регистрации вольтамперограмм.

Ацетон, хлористый метилен, хлороформ, этилацетат перегоняли над P_2O_5 . Толуол, тетрагидрофуран, петролейный эфир, бензол, 1,4-диоксан кипятили и перегоняли над натрием. Хлористый тионил («ч.д.а.») использовали

без дополнительной очистки. Продукты реакции выделяли с помощью флеш-хроматографии на силикагеле «Chemapol» с размером частиц 40/100 мкм в различных элюентах, подобранных при помощи ТСХ.

Общая методика синтеза замещенных фуллеренов

C_{60} (0.14 ммоль, 100 мг) предварительно (за 12 ч) до синтеза растворяли в толуоле (35 мл). Алленоаты **9 (1a–c)** (0.14 ммоль), предварительно растворенные в толуоле (5 мл), добавляли к раствору фуллерена C_{60} . Затем добавляли PPh_3 (эквимольное количество) и реакционную смесь кипятили под обратным холодильником в течение 12 ч на магнитной мешалке (300 об/мин). При помощи ТСХ в толуоле визуально наблюдаем образование продуктов **2a–c**. С помощью флеш-хроматографии толуолом смываем непрореагировавший фуллерен C_{60} , а затем выделяли чистые продукты при использовании в качестве элюента этилацетат–петролейный эфир 1/1.

Метоксикарбонил-3-((1,3-диоксоизоиндолин-2-ил)метил)-1-циклопентен [4,5: 1,2] фуллерен C_{60} (2a). Темно-коричневый порошок, выход 0.07 г, 52% (толуол). Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3 , ТМС, 25 °С), δ , м. д.: 3.93 (s, 3H); 4.51 (m, $J=15.54$; $J=10.61$; $J=5.42$ Гц, 1Ha); 4.74 (m, $J=15.54$; $J=10.61$; $J=5.42$ Гц, 1Hb); 5.31 (m, 1H); 7.67 (d, $J=2.4$ Гц, 1H); 7.97; 7.81 (dm, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3 , ТМС, 25 °С), δ , м. д.: 41.81 (C10); 52.36 (C79H3); 56.05 (C11); 72.28 (C12); 77.05 (C13); 123.76 (C7,8); 131.9 (C3,4); 134.31; 134.49 (C9,6); 135.61; 135.67; 136.61 (C14); 136.91; 139.34; 139.39; 139.77; 140.4; 141.59; 141.7; 141.9; 141.93; 142.01; 142.21; 142.44; 142.64; 142.69; 142.75; 143.08; 143.11; 144.31; 144.46; 144.55; 145.07 (C15); 145.18; 145.32; 145.4; 145.52; 145.6; 145.85; 145.91; 145.98; 146.03; 146.46; 147.25; 147.38; 148.07; 148.1; 150.49; 150.8; 156.17; 163.88 (C76); 168.17(C2,5). Вычислено, %: $\text{C}_{74}\text{H}_9\text{NO}_4$: С 91.08; Н 0.93; N 1.44; О 6.56. Найдены, %: С 91.11; Н 0.93; N 1.45.

1-Метоксикарбонил-3-(2-(1,3-диоксоизоиндолин-2-ил)этил)-1-циклопентен [4,5: 1,2] фуллерен C_{60} (2b). Темно-коричневый порошок, выход 0.082 г, 60% (толуол). Спектр ЯМР ^1H (500МГц, CDCl_3 , ТМС, 25 °С), δ , м. д.: 2.57; 2.92 (m, 2H); 3.97 (s, 3H); 4.51; 4.74 (t, $J = 6.55$; $J = 7.8$ Гц, 2H); 4.77 (m, 1H); 7.24; 7.76 (dm, 4H); 7.89 (d, $J = 2.4$ Гц, 1H).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3 , ТМС, 25 °С), δ , м. д.: 34.51 (C11); 36.49 (C10); 52.31 (C8O₂H₃); 52.05 (C12); 73.94 (C13); 77.03 (C14); 123.57 (C7,8); 132.04 (C3,4); 134.18; 134.27 (C9,6); 135.63; 136.2; 136.29 (C15); 139.27; 139.38; 139.82; 140.18; 141.57; 141.63; 141.89; 142.01; 142.19; 142.25; 142.42; 142.61; 142.67; 142.7; 143.05; 143.09; 144.4; 144.43; 144.45; 144.49; 144.74; 145.08; 145.13; 145.34; 145.49; 145.57; 145.91; 145.98; 146.06; 146.11; 146.22; 146.29; 146.33; 146.39; 146.52 (C16); 147.25; 147.37; 148.06; 148.2; 150.46; 150.8; 152.12; 156.46; 164.05 (C77); 168.43 (C2,5). Вычислено, %: $\text{C}_{75}\text{H}_{13}\text{NO}_4$: С 90.81; Н 1.32; N 1.41; О 6.45. Найдены, %: С 90.81; Н 1.31; N 1.41.

1-Метоксикарбонил-3-(4-(1,3-диоксо-зоиндолин-2-ил)бутил)-1-циклопентен [4,5:1,2] фуллерен C₆₀ (2с). Темно-коричневый порошок, выход 0.053 г, 41% (хлороформ). Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3 , ТМС, 25 °С), δ , м. д.: 1.87; 2.04 (м, 2H); 1.93 (м, 2H);

2.23; 2.54 (м, 2H); 3.82 (t, $J = 6.6$, 2H); 3.95 (s, 3H); $\delta = 4.71$ (м, 1H); 7.71; 7.84 (dm, 4H); 7.83 (d, $J = 2.4$ Гц, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3 , ТМС, 25 °С), δ , м. д.: 25.92 (C12); 28.90 (C11); 35.17 (C13); 37.87 (C10); 52.2 (C8₂H₃); 57.64 (C14); 74.27 (C15); 77.04 (C16); 123.34 (C9,6); 132.09 (C3,4); 134.03 (C7,8); 135.56; 135.67 (C17); 136.0; 139.19; 139.32; 139.64; 140.18; 141.54; 141.6; 141.85; 141.9; 142.09; 142.15; 142.19; 142.4; 142.57; 142.63; 142.67; 143.04; 144.35; 144.43; 144.48; 144.73; 144.98; 145.07; 145.16; 145.3; 145.42; 145.54; 145.88; 145.94; 146.07; 146.17; 146.24; 146.31; 147.21; 147.31; 147.83 (C18); 148.1; 148.23; 150.68; 150.98; 152.69; 156.9; 147.25; 147.37; 148.06; 148.2; 150.46; 150.8; 152.12; 156.46; 164.13 (C79); 168.44 (C2,5). Вычислено, %: $\text{C}_{77}\text{H}_{17}\text{NO}_4$: С, 90.67; Н, 1.68; N, 1.37; О, 6.27. Найдены, %: С, 90.67; Н, 1.67; N, 1.37.

Литература

1. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. Фуллерены. — М.: Экзамен, 2005. — 688 с.
2. Herranz M.A., Diederich F., Echegoyen L. Electrochemically induced retro-cyclopropanation reactions // *Early View Article*. — 2004. — V.2004, №11. — Pp.2299-2316.
3. Yang Ch., Kim J.Y., Cho Sh., Lee J.K., Heeger A.J., Wudl F. Functionalized methanofullerenes used as n-type materials in bulk-heterojunction polymer solar cells and in field-effect transistors // *J. Am. Chem. Soc.* — 2008. — V.130, №20. — Pp.6444-6450.
4. Ma S. Some typical advances in the synthetic applications of allenes // *Chem. Rev.* — 2005. — V.105, №7. — Pp.2829-2871.
5. Sugawara K., Nakamura N., Yamane Yu., Hayase Sh., Nokami T., Itoh T. Influence of chirality on the cyclohexene-fused C₆₀ fullerene derivatives as an acceptor partner in a photovoltaic cell // *Green Energy & Environment*. — 2016. — V.1, №2. — Pp.149-155.
6. Takagi A., Mizutani T., Moriwaki K., Takao Y., Matsumoto F., Hida K., Iwai T., Ito T., Mizuno T., Ohno T. *p-n*-Interface stabilization of planar heterojunction organic photovoltaics by an ethyleneoxy side chain of methanofullerenes // *Synthetic Metals*. — 2016. — V.215. — Pp.223-228.
7. Anafcheh M., Ghafouri R. Mono- and multiply-functionalized fullerene derivatives through 1, 3-dipolar cycloadditions: a DFT study // *Physica E*. — 2014. — V.56. — Pp.351-356.
8. Ikuma N., Inaba S., Kokubo K., Oshima T. First synthesis and aggregation behaviour of periconjugated triazoliumfullerene // *Chem. Commun.* 2014. — V.50, №5. — Pp.581-583.

References

1. Sidorov L.N., Yurovskaya M.A., Borshhevskii A.Ya., Trushkov I.V., Ioffe I.N. *Fullereny* [Fullerenes]. Moscow, Ekzamen Publ., 2005, 688 p.
2. Herranz M.A., Diederich F., Echegoyen L. [Electrochemically induced retro-cyclopropanation reactions]. *Early View Article*, 2004, vol.2004, no.11, pp.2299-2316.
3. Yang Ch., Kim J.Y., Cho Sh., Lee J.K., Heeger A.J., Wudl F. [Functionalized methanofullerenes used as n-type materials in bulk-heterojunction polymer solar cells and in field-effect transistors]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, vol.130, no.20, pp.6444-6450.
4. Ma S. [Some typical advances in the synthetic applications of allenes]. *Chem. Rev.*, 2005, vol.105, no.7, pp.2829-2871.
5. Sugawara K., Nakamura N., Yamane Yu., Hayase Sh., Nokami T., Itoh T. [Influence of chirality on the cyclohexene-fused C₆₀ fullerene derivatives as an acceptor partner in a photovoltaic cell]. *Green Energy & Environment*, 2016, vol.1, no.2, pp.149-155.
6. Takagi A., Mizutani T., Moriwaki K., Takao Y., Matsumoto F., Hida K., Iwai T., Ito T., Mizuno T., Ohno T. [*p-n*-Interface stabilization of planar heterojunction organic photovoltaics by an ethyleneoxy side chain of methanofullerenes]. *Synthetic Metals*, 2016, vol.215, pp.223-228.
7. Anafcheh M., Ghafouri R. [Mono- and multiply-functionalized fullerene derivatives through 1, 3-dipolar cycloadditions: a DFT study]. *Physica E*, 2014, vol.56, pp.351-356.
8. Ikuma N., Inaba S., Kokubo K., Oshima T. [First synthesis and aggregation behaviour of periconjugated triazoliumfullerene]. *Chem. Commun.*, 2014, vol.50, no.5, pp.581-583.

9. Sakhautdinov I.M., Gumerov A.M., Batyrshin I.R., Fatykhov A.A., Suponitsky K.Yu., Yunusov M.S. Synthesis of Pyrazoles Based on Functionalized Allenates // *Heterocycles*.— 2014.— V.89, №3.— Pp.641-651.
10. Sakhautdinov I.M., Gumerov, A.M., Gibadullina, G.G., Zakiryanova, O.V., Yunusov, M.S. Synthesis of a 2, 3-Dienate Based on Methyl Maleopimarate // *Chemistry of Natural Compounds*.— 2015.— V.51, №2.— Pp.383-384.
11. Sakhautdinov I.M., Gumerov A.M., Malikova R.N., Fatykhov A.A., Yunusov M.S. Synthesis of New Pyrazole-Methylmaleopimarate Conjugates // *Chem. Nat. Compd.*— 2016.— V.4.— Pp.651-655.
12. Giron R.M., Reboredo S., Marco-Martinez J., Filippone S., Martin N. Organocatalysis for new chiral fullerene-based materials // *Faraday Discuss.*— 2014.— V.173.— Pp.173, 311-322.
13. Shu L.H., Sun W.Q., Zhang D.W., Wu S.H., Wu H.M., Xu J.F., Lao X.F. Phosphine-catalysed [3+2] cycloadditions of buta-2,3-dienoates with [60] fullerene // *Chem. Commun.*— 1997.— №1.— Pp.79-80.
14. Marco-Martinez J., Marcos V., Reboredo S., Filippone S., Martin N. Asymmetric Organocatalysis in Fullerenes Chemistry: Enantioselective Phosphine-catalyzed Cycloaddition of Allenates onto C₆₀ // *Angewandte Chemie International Edition*.— 2013.— V.52, №19.— Pp.5115-5119.
9. Sakhautdinov I.M., Gumerov A.M., Batyrshin I.R., Fatykhov A.A., Suponitsky K.Yu., Yunusov M.S. [Synthesis of Pyrazoles Based on Functionalized Allenates]. *Heterocycles*, 2014, vol.89, no.3, pp.641-651.
10. Sakhautdinov I. M., Gumerov, A. M., Gibadullina, G. G., Zakiryanova, O. V., & Yunusov, M. S. [Synthesis of a 2, 3-Dienate Based on Methyl Maleopimarate]. *Chemistry of Natural Compounds*, 2015, vol.51, no.2, pp.383-384.
11. Sakhautdinov I.M., Gumerov A.M., Malikova R.N., Fatykhov A.A., Yunusov M.S. [Synthesis of New Pyrazole-Methylmaleopimarate Conjugates]. *Chem. Nat. Compd*, 2016, vol.4, pp 651-655.
12. Giron R.M., Reboredo S., Marco-Martinez J., Filippone S., Martin N. [Organocatalysis for new chiral fullerene-based materials]. *Faraday Discuss.*, 2014, vol.173, pp.173, 311-322.
13. Shu L.H., Sun W.Q., Zhang D.W., Wu S.H., Wu H.M., Xu J.F., Lao X.F. [Phosphine-catalysed [3+2] cycloadditions of buta-2,3-dienoates with [60] fullerene]. *Chem. Commun*, 1997, no.1, pp.79-80.
14. Marco-Martinez J., Marcos V., Reboredo S., Filippone S., Martin N. Asymmetric [Organocatalysis in Fullerenes Chemistry: Enantioselective Phosphine catalyzed Cycloaddition of Allenates onto C₆₀]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, vol.52, no.19, pp.5115-5119.