

З. С. Кинзябаева (к.х.н., с.н.с.), З. Н. Фазлетдинова (м.н.с.), Д. С. Сабиров (д.х.н., доц, гл.н.с.)

МОРФОЛИНОВЫЙ АДДУКТ ФУЛЛЕРЕНА C₇₀: СОНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И МЕХАНИЗМ

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, лаборатория химии высоких энергий и катализа
450075, г. Уфа, пр. Октября, д. 141; e-mail: zefa5@rambler.ru

Z. S. Kinzyabayeva, Z. N. Fazletdinova, D. Sh. Sabirov

MORPHOLINE ADDUCT OF FULLERENE C₇₀: SONOCHEMICAL SYNTHESIS AND MECHANISM

*Institute of Petrochemistry and Catalysis
of the Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences
141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: zefa5@rambler.ru*

Впервые получен моноаддукт фуллерена C₇₀ с конденсированным морфолиновым фрагментом в реакции с 2-аминоэтанолом на воздухе в среде толуол/ДМФА при комнатной температуре под действием ультразвука. На основании данных ЯМР ¹H, ¹³C и УФ-спектроскопии установлено, что морфолиновое производное C₇₀ является 1,2-изомером. Методом ЭПР зафиксирован интермедиат реакции - анион-радикал C₇₀•⁻ (g = 2.0021 и ΔH = 2.6G), который получен в результате перехода электрона от 2-аминоэтанола на каркас C₇₀.

Ключевые слова: 2-аминоэтанол; анион-радикал фуллерена C₇₀; морфолины; сонохимия; ультразвук; фуллерен C₇₀; ЭПР.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки FRMS-2022-0077.

В последние годы в синтетической органической химии все больше находит применение ультразвуковая активация химических процессов, которая соответствует принципам «зеленой» химии¹. Ультразвуковое облучение является важным инструментом в органическом синтезе, благодаря ряду его преимуществ, а именно: сокращению времени реакции, высоким выходам, низким затратам и мягким условиям. Сонохимические эффекты обычно возникают из-за акустической кавитации, которая генерирует достаточно кинетической энергии, чтобы довести реакции до завершения, и высвобождает короткоживущие, высокоэнергетические интермедиаты (ионы, радикалы, ион-радикалы и др.) в раствор после имплозивного коллапса пузырьков. Применение ультра-

For the first time, a monoadduct of fullerene C₇₀ with a condensed morpholine fragment was obtained in reaction with 2-aminoethanol in air in toluene/DMFA medium at room temperature under the action of ultrasound. Based on ¹H, ¹³C NMR and UV spectroscopy data, it was found that the morpholine derivative of C₇₀ is a 1,2-isomer. The reaction intermediate, the anion radical C₇₀•⁻ (g = 2.0021 and ΔH = 2.6G), which was obtained as a result of the electron transition from 2-aminoethanol to the C₇₀ framework, was recorded by the EPR method.

Key words: 2-aminoethanol; EPR; fullerene C₇₀; morpholines; radical anion fullerene C₇₀; sonochemistry; ultrasound.

The work was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Education and Science FRMS-2022-0077.

звука в синтетической химии фуллерена C₇₀ позволило получить целый ряд экзоэдральных производных: эпокисы², азиридинофуллерены^{3, 4}, бромиды⁵, 1,4-диоксан⁶, 1,4-оксатиан⁷. Фуллерен C₇₀ является вторым после фуллерена C₆₀ по распространенности в семействе фуллеренов, состоит из 12 пентагонов, 25 гексагонов и имеет эллипсоидальную форму. Из-за более низкой симметрии и различий в реакционной способности между различными двойными связями, химия C₇₀ сложнее, чем химия C₆₀. Молекула C₇₀ содержит 5 неэквивалентных атомов углерода и 8 неэквивалентных типов связей (4 из них представляют собой продукты присоединения группы по [5,6]-связи и 4 – по [6,6]-связи)⁸; в связи с этим одной из основных трудностей, связанной с химией фуллерена C₇₀ – выделение одного чистого региоизомера.

Дата поступления 03.05.23

В реакциях [2+4]-циклоприсоединения с участием фуллерена C_{70} присоединение аддендов происходит по [6,6]-связи^{6,7,9-13}, что подтверждено теоретическими расчетами¹⁴. Продуктами реакции являются смесь трех или двух изомеров (C(1)–C(2), C(5)–C(6) и C(7)–C(21)), в единичных случаях реакции протекают с образованием только одного изомера: C(1)–C(2)¹¹⁻¹³ или C(5)–C(6)^{6,7}. Поэтому одной из важных задач синтетической химии фуллерена C_{70} является поиск новых подходов к регио-селективной функционализации его каркаса.

Ранее нам удалось с использованием ультразвука селективно получить 5,6-изомер диоксанового моноаддукта фуллерена C_{70} в реакции с 1,2-диолами в присутствии неорганических оснований^{6,15,16}. Попытки реализовать реакции [2+4]-циклоприсоединения C_{70} с другим классом бифункциональных соединений – диаминами разного строения с получением конденсированных пиперазинсодержащих соединений фуллерена (формирование двух связей $C_{\text{фуллерен}}-N$) не увенчались успехом¹⁷. Реакции фуллерена C_{70} с циклическими и ациклическими диаминами проходили со 100%-ной конверсией, однако полученные продукты идентифицировать не удалось из-за их нестабильности¹⁷. В продолжение этих исследований в данной работе в сонохимическую реакцию с фуллереном C_{70} было вовлечено бифункциональное соединение со смешанными функциональными группами – 2-аминоэтанол.

Облучение ультразвуком (22 кГц, 20 Вт) смеси раствора C_{70} в толуоле, 2-аминоэтанола **1** (при мольном соотношении C_{70} :**1**=1:4) и ДМФА (объемное соотношение толуол:ДМФА = 5:1) при комнатной температуре на воздухе в течение 1.5 ч приводит к получению морфолинового аддукта C_{70} **2** с выходом 57 % (схема 1).

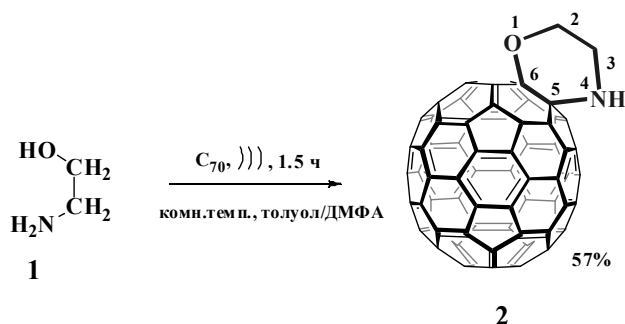


Схема 1. Синтез C_{70} -морфолина в реакции фуллерена с 2-аминоэтанолом под действием ультразвука

На ВЭЖХ-хроматограммах растворов после окончания реакции присутствовали пики аддукта **2** ($t_{\text{уд.}}$ 9.7 мин) и непрореагировавшего C_{70} ($t_{\text{уд.}}$ 10.8 мин). При уменьшении соотношения исходных реагентов C_{70} :**1** = 1:1 резко (до 32%) снижается выход целевого продукта. Изменение соотно-

шения исходных реагентов в сторону увеличения содержания **1** по отношению к фуллерену C_{70} приводит к снижению селективности – присоединению дополнительных молекул **1** к молекуле C_{70} . Проведение реакции в атмосфере аргона не приводит к значительному изменению выхода **2** (58%), что указывает на то, что O_2 не оказывает решающую роль на ход реакции. При температуре ниже комнатной (например 10 °C) выход продукта не превышает 57%. При увеличении температуры реакции до 40–50 °C, в отсутствие ДМФА, без воздействия ультразвука продукт **2** не образуется. Использование *o*-ДХБ вместо толуола не привело к снижению выхода **2**. Замена ДМФА на ДМСО и CH_3CN в качестве соразтворителей привела к худшим результатам. Увеличение времени ультразвукового излучения до 3 ч приводит к снижению селективности реакции. Проведение реакции при ультразвуковом облучении в течение 1 ч дает 46% **2**.

Структура **2** подтверждена ЯМР 1H и ^{13}C , УФ-, ИК-спектроскопией. Состав соединения **2** определен из масс-спектров высокого разрешения, который содержит пик молекулярного иона с m/z 899.0369 $[M=C_{70}(HNCH_2CH_2O)]^+$ Да. Морфолиновый фрагмент аддукта **2** проявляется в спектре ЯМР 1H четырьмя мультиплетными сигналами метиленовых протонов: сигналы при $\delta_H \sim 3.6$ (ax - 3CH), ~ 3.9 (ax - 2CH) м.д. соответствуют аксиальному положению, сигналы при $\delta_H \sim 4.1$ (eq - 2CH), ~ 4.2 (eq - 3CH) м.д. – экваториальному. Спектр ЯМР ^{13}C содержит сигналы метиленовых групп при ^{13}C 64.5, ^{13}C 50.4 м.д.; sp^3 -гибридизованные атомы углерода фуллереновой сферы резонируют при ^{13}C ~ 84.7 и ^{13}C ~ 68.2 м.д. В области δ 130–165 м.д. зарегистрированы сигналы sp^2 -гибридизованных атомов фуллереновой сферы. Анализ двумерных спектров НМВС (рис. 1.) показывает, что сигнал при $\delta_H \sim 3.9$ м.д. (ax - ^2CH-O) коррелирует с атомом углерода ^{13}C (δ 64.5 м.д.), sp^3 -гибридизованным атомом углерода фуллереновой сферы (δ ~ 84.7 м.д.) и sp^2 -гибридизованным атомом фуллереновой сферы при δ ~ 152 м.д.

ИК спектр **2** содержит колебания фуллеренового каркаса при 532, 572, 639, 669, 795 cm^{-1} , колебания CH_2 групп при 2852–2956 cm^{-1} (валентные) и 1427 cm^{-1} (деформационные), валентные колебания связи C–O при 1024, 1076 и 1259 cm^{-1} . Связь N–H поглощает при 727 cm^{-1} (деформационные колебания), а также регистрируется как очень слабый и уширенный сигнал при ~ 3400 cm^{-1} (валентные колебания).

УФ-видимый спектр соединения **2** содержит максимумы при 396, 457 и 540 нм. Максимум 396 нм указывает на присоединение адденда к C(1)–C(2)-связи (av -связь согласно тривиальным обозначениям¹⁸) и согласуется с литературными данными^{9, 13, 19}.

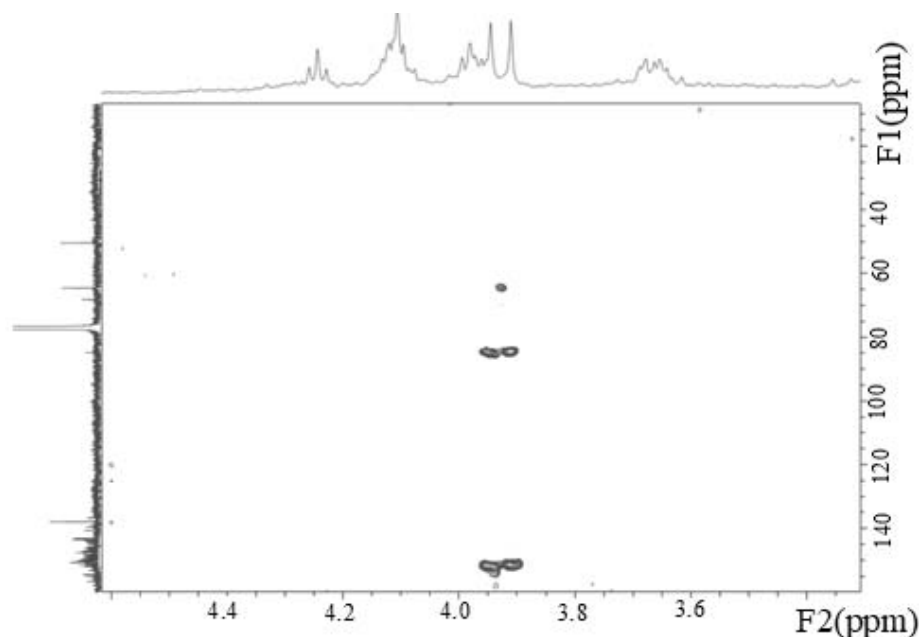


Рис. 1. Спектр НМВС соединения 2

Для экспериментального изучения элементарной реакции переноса электрона мы воспользовались методом ЭПР. Спектр ЭПР раствора (ДМФА:толуол=1:1) в первые секунды реакции при 77 К в инертной атмосфере содержит синглетный сигнал с $g = 2.0021$ и $\Delta H = 2.6G$, который относится к анион-радикалу $C_{70}^{\bullet-}$ и коррелирует с литературными данными^{20–26}. Зарегистрированный сигнал ЭПР стабилен только при 77К, при комнатной температуре он не регистрируется.

Таким образом, нами разработан новый метод сонохимического синтеза ранее неизвестного моноаддукта фуллерена C_{70} с конденсированным морфолиновым фрагментом на основе реакции фуллерена с 2-аминоэтанолом с выходом 57%. Это первый пример селективного получения единственного 1,2-изомера морфолинсодержащего аддукта C_{70} с применением ультразвука. Факт переноса электрона зафиксирован методом ЭПР, спектр которого содержит синглетный сигнал анион-радикала $C_{70}^{\bullet-}$ ($g = 2.0021$ и $H = 2.6G$).

Экспериментальная часть

В работе использовали C_{70} (97%), полученный в дуговом разряде между графитовыми электродами (ООО «НеоТехПродукт», Санкт-Петербург), 2-аминоэтанол **1** (99%), толуол, ацетонитрил, ДМФА, ДМСО марки «хч» фирмы «АО Реахим Лтд.» использовали без очистки.

Ультразвуковые колебания создавались ультразвуковым диспергатором УЗДН-2Т с фиксированной рабочей частотой 22 кГц (мощность 20 Вт, амплитуда 20 мкм). Генератор имеет пьезоэлектрический преобразователь с титановым вол-

новодом (диаметр облучающей поверхности 12 мм), который погружался в раствор на глубину 2 см. Реакции проводились в стеклянном реакторе (100×35 мм) с термостатируемой рубашкой для поддержания постоянной температуры.

Продукты реакции анализировали с использованием ВЭЖХ-хроматографа Altex (модель 330, США) с УФ-детектором ($\lambda_{\text{макс}} = 340 \text{ нм}$), колонкой Buckyrep Waters 4.6×250 мм при 30 °С (подвижная фаза – толуол, скорость потока – 1.0 мл/мин). Смесь разделяли на металлической препаративной колонке Cosmosil Buckyrep Waters (10×250 мм) при -20 °С (элюент – толуол; скорость потока – 3.0 мл/мин). УФ-видимые спектры регистрировали в $CHCl_3$ ($l = 1$ или 0.1 см) на спектрометре Perkin Elmer Lambda 750. ИК спектры записывали в пленке $CHCl_3$ на спектрометре Vertex 70V (Bruker). Спектры ЯМР 1H и ^{13}C регистрировали с использованием спектрометра Bruker Avance-400 (с рабочими частотами 400.13 МГц для 1H и 100.62 МГц для ^{13}C ; $CDCl_3 + CS_2$ (3:1) использовали в качестве растворителя и Me_4Si в качестве внутреннего стандарта). Масс-спектры получены на tandemном жидкостно-газовом квадрупольно-тандемном масс-спектрометре высокого разрешения BRUKER MaXis (Германия). Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре Bruker EMX plus 10/12 с X-диапазоном (9.45 ГГц) при 77 К (диаметр кварцевой ампулы 4 мм).

К 10 мл раствора C_{70} (30 мг, 0.036 ммоль) в толуоле добавляли 0.14 ммоль аминспирта в 2 мл ДМФА. Приготовленную смесь помещали в реактор с охлаждающей рубашкой и обрабатывали ультразвуком (22 кГц, 20 Вт) на воздухе при температуре окружающей среды в течение 1.5 ч. Ис-

ходные бордовые растворы стали темно-коричневыми. Растворы пропускали через колонку, заполненную небольшим слоем силикагеля (~4 см). Продукт реакции очищали методом препаративной ВЭЖХ. После удаления растворителя в вакууме был получен темно-коричневый порошкообразный продукт.

1,2-(морфолино)-1,2-дигидро-(C₇₀-D_{5h(6)}) 5,6] фуллерен 2.

Темно-коричневое твердое вещество, 18 мг, выход 57%; $T_{пл.} > 300$ °C; ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃+CS₂): δ 2.02 (с, 1H, NH), 3.59-3.73 (м, *ax*-¹H, CH₂-O), 3.88-4.02 (м, *eq*-¹H, CH₂-O), 4.04-4.16 (м, *ax*-¹H, CH₂-N), 4.2-4.27 (м, *eq*-¹H, CH₂-N). ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃+CS₂): δ 50.40, 64.50, 68.20 (sp³-C of C₇₀), 84.70 (sp³-C of C₇₀), 130.86,

131.30, 131.37, 131.81, 131.94, 132.09, 132.54, 133.29, 133.43, 133.77, 136.67, 137.87, 139.53, 140.64, 143.11, 143.44, 143.8497, 144.31, 144.68, 145.90, 146.25, 146.96, 147.23, 147.54, 148.08, 148.49, 148.61, 148.94, 149.13, 149.27, 149.72, 149.88, 150.04, 150.11, 150.62, 150.70, 150.97, 151.35, 151.52, 151.89, 154.44, 154.83, 156.62, 162.54, 164.94; УФ-спектр (CHCl₃), (нм): 396, 457, 540; ИК (тонкая пленка, см⁻¹): 532, 572, 639, 669, 727, 795, 1024, 1076, 1259, 1427, 2852-2956, 3400; Масс-спектр m/z [M]⁺ расч. для C₇₂H₅NO 899.0366; найдено 899.0369.

Структурные исследования соединений выполнены в ЦКП «Агидель» Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН. Спектры ЭПР регистрировали на приборе ЦКП «Спектр» (ИФМК УФИЦ РАН).

Литература

1. Luche J.-L. Synthetic Organic Sonochemistry. – New York: Plenum Press, 1998. – 431 p.
2. Ko W.B., Baek K.N. The oxidation of fullerene [C₇₀] with various oxidants by ultrasonication // Ultrasonics. – 2002. – V.39. – Pp.729-733.
3. Yoon S., Hwang S.H., Ko W.B. Ultrasoundassisted Cycloadditions of [70] fullerene with various 2-azidoethyl per-O-acetyl glycosides // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2009. – V.17. – Pp.496-506.
4. Yoon S., Hwang S.H., Hong S.K., Lee J.H., Ko W.B. Sonochemical Synthesis of Closed [5,6]-bridged Aziridino[70]fullerene Derivative and Selfassembled Multilayer Films // Carbon Letters. – 2009. – V.10. – Pp.325-328.
5. Cataldo F., Ursini O., Ragni P. Ultrasoundassisted Bromination. Part 1: Bromination of C₆₀ and C₇₀ // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. – 2013. – V.21. – Pp.346-356.
6. Кинзябаева З.С., Шарипов Г.Л. Сонохимический синтез 5,6-дигидро[C₇₀-D_{5h(6)}][5,6](1,4-диоксано)-фуллерена в реакции фуллерена с α-диолами // ЖОрХ. – 2018. – Т.54. – С.1102-1104.
7. Kinzyabaeva Z.S., Sharipov G.L., Sabirov D. Sh. The first steps toward C₇₀ cycloadducts with a sulfur-fullerene bond: a selective sonochemical synthesis of single C₇₀-1,4-oxathiane // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2021. – V.29. – Pp.137-143.
8. Thilgen C., Diederich F. Structural aspects of fullerene chemistry – A journey through fullerene chirality // Chem Rev. – 2006. – V.106. – Pp.5049-5135.
9. Herrmann A., Diederich F., Thilgen C., Meer H. U., Muller W. H. Chemistry of the higher fullerenes: preparative isolation of C₇₆ by HPLC and synthesis, separation, and characterization of Diels-Alder monoadducts of C₇₀ and C₇₆ // Helv. Chim. Acta. – 1994. – V.77. – Pp.1689-1706.
10. Seiler P., Herrmann A., Diederich F. The X-Ray Crystal Structures of a 1,9- and a 7,8-Diels-Alder monoadduct of C₇₀ // Helv. Chim. Acta. – 1995. – V.78. – Pp.344-354.
11. Meidine M.F., Avent A.G., Daawish A.D., Kroto H.W., Ohashi O., Taylor R., Walton D. R. M. Pentamethylcyclopentadiene adducts of [60]- and

References

1. Luche J.-L. [Synthetic Organic Sonochemistry]. New York, Plenum Press, 1998, 431 p.
2. Ko W.B., Baek K.N. [The oxidation of fullerene [C₇₀] with various oxidants by ultrasonication]. *Ultrasonics*, 2002, vol.39, pp.729-733.
3. Yoon S., Hwang S.H., Ko W.B. [Ultrasoundassisted Cycloadditions of [70] fullerene with various 2-azidoethyl per-O-acetyl glycosides]. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2009, vol.17, pp.496-506.
4. Yoon S., Hwang S.H., Hong S.K., Lee J.H., Ko W.B. [Sonochemical Synthesis of Closed [5,6]-bridged Aziridino[70]fullerene Derivative and Selfassembled Multilayer Films]. *Carbon Letters*, 2009, vol.10, pp.325-328.
5. Cataldo F., Ursini O., Ragni P. Ultrasoundassisted Bromination. Part 1: Bromination of C₆₀ and C₇₀ // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures, 2013, vol.21. - pp.346-356.
6. Kinzyabaeva Z.S., Sharipov G.L. [Sonochemical Synthesis of 5,6-Dihydro[C₇₀-D_{5h(6)}][5,6](1,4-dioxano)fullerene by Reaction of Fullerene with α-Diols]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2018, vol.54, pp.1112-1115].
7. Kinzyabaeva Z.S., Sharipov G.L., Sabirov D. Sh. [The first steps toward C₇₀ cycloadducts with a sulfur-fullerene bond: a selective sonochemical synthesis of single C₇₀-1,4-oxathiane]. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2021, vol.29, pp.137-143.
8. Thilgen C., Diederich F. [Structural aspects of fullerene chemistry – A journey through fullerene chirality]. *Chem Rev.*, 2006, vol.106, pp.5049-5135.
9. Herrmann A., Diederich F., Thilgen C., Meer H. U., Muller W. H. [Chemistry of the higher fullerenes: preparative isolation of C₇₆ by HPLC and synthesis, separation, and characterization of Diels-Alder monoadducts of C₇₀ and C₇₆]. *Helv. Chim. Acta*, 1994, vol.77, pp.1689-1706.
10. Seiler P., Herrmann A., Diederich F. [The X-Ray Crystal Structures of a 1,9- and a 7,8-Diels-Alder monoadduct of C₇₀]. *Helv. Chim. Acta*, 1995, vol.78, pp.344-354.
11. Meidine M.F., Avent A.G., Daawish A.D., Kroto H.W., Ohashi O., Taylor R., Walton D. R. M. Pentamethylcyclopentadiene adducts of [60]- and [70]- fullerene]. *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, 1994, vol.2, pp.1189-1193.

- [70]- fullerene // J. Chem. Soc. Perkin Trans.– 1994.– V.2.– Pp.1189-1193.
12. Weng Q.H., He Q., Sun D., Huang H.Y., Xie S.Y., Lu X., Huang R.B., Zheng L.S. Separation and Characterization of $C_{70}(C_{14}H_{10})$ and $C_{70}(C_5H_6)$ from an Acetylene-Benzene-Oxygen Flame // J. Phys. Chem.– 2011.– V.115.– Pp.11016-11022.
 13. Shirai H., Tajima T., Kubo K., Nishiham T., Miyake H., Takaguchi Y. Synthesis and Crystal Structure of a [70] Fullerene-Pentacene Monoadduct // Bulletin of the Chemical Society of Japan.– 2016.– V.89.– Pp.437-443.
 14. Rodrigues D.J.L., Santos L.M.N.B.F., Melo A., Lima C.F.R.A.C. Theoretical Study on the Diels-Alder Reaction of Fullerenes: Analysis of Isomerism, Aromaticity, and Solvation // Organic.– 2022.– V.3.– Pp.364-379.
 15. Sabirov D.Sh., Garipova R.R., Kinzyabaeva Z.S. Fullerene-1,4-dioxane adducts: a DFT study of the structural features and molecular properties // Fullerene Nanotube Carbon Nanostruct.– 2020.– V.28.– Pp.154-159.
 16. Kinzyabaeva Z.S., Sharipov G.L. Синтез диоксанового производного C_{70} в гетерогенной реакции фуллере-на с этиленгликолем под действием ультразвука // Известия УНЦ РАН.– 2017.– V.4.– Pp. 46-50.
 17. Kinzyabaeva Z.S., Dmitriev A.M., Sabirov D.Sh. A sonochemical synthesis of the piperazine-containing adducts of the C_{60} fullerene // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.– 2022.– V.29.– Pp.601-607.
 18. Thilgen C., Diederich F. The Higher Fullerenes: Covalent Chemistry and Chirality Topics in Current Chemistry.– 1999.– V.199.– Pp.135-171.
 19. Henderson C.C., Rohfing C.M., Gillen K.T., Cahil.P. Synthesis, Isolation, and Equilibration of 1,9- and 7,8- $C_{70}H_2$ // Science.– 1994.– V.264.– Pp.397-399.
 20. Dubois D., Kadish K.M., Flanagan S., Haufler R.E., Chibante L.P.F., Wilson L.J. Spectroelectrochemical study of the C_{60} and C_{70} fullerenes and their mono-, di-, tri- and tetraanions // J. Am. Chem. Soc.– 1991.– V.113.– Pp.4364-4366.
 21. Lobach A.S., Goldshleger N.F., Kaplunov M.G., Kulikov A.V. Near-IR and ESR studies of the radical anions of C_{60} and C_{70} in the system fullerene-primary amine // Chem. Phys. Lett.– 1995.– Pp.22-28.
 22. Lobach A.S., Goldshleger N.F., Kaplunov M.G., Kulikov A.V. Reduction of C_{60} and C_{70} by primary amines: Optical and ESR studie // Russ. Chem. Bull.– 1996.– V.45.– Pp.93-98.
 23. Baumgarten M., Gherghel. L. Electronic properties of charged fullerenes characterized by EPR and Vis-NIR spectroscopy // Appl. Magn. Reson.– 1996.– V.11.– Pp.171-182.
 24. Konarev D.V., Troyanov S.I., Otsuka A., Yamochi H., Saito G., Lyubovskaya L.N. Charge transfer complexes of fullerenes containing C_{60} and C_{70} -radical anions with paramagnetic $Co(II)(dppe)_2Cl^*$ cations (dppe: 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane) // Dalton Trans.– 2016.– V.45.– Pp.6548-6554.
 25. Friedrich J., Schweitzer P., Dinse K.-P., Rapta P., Stasko A. EPR study of radical anions of C_{60} and C_{70} // Appl. Magn. Reson.– 1994.– V.7.– Pp.415-425.
 26. Brezova V., Dvoranova D., Rapta P., Stasko A. Photo-induced electron transfer between C_{70} fullerene and 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine studied by electron paramagnetic resonance // Spectrochim.Acta Part A.– 2000.– V.56.– Pp.2729-2739.
 12. Weng Q.H., He Q., Sun D., Huang H.Y., Xie S.Y., Lu X., Huang R.B., Zheng L.S. [Separation and Characterization of $C_{70}(C_{14}H_{10})$ and $C_{70}(C_5H_6)$ from an Acetylene-Benzene-Oxygen Flame]. *J. Phys. Chem.*, 2011, vol.115, pp.11016-11022.
 13. Shirai H., Tajima T., Kubo K., Nishiham T., Miyake H., Takaguchi Y. [Synthesis and Crystal Structure of a [70] Fullerene-Pentacene Monoadduct]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2016, vol.89, pp.437-443.
 14. Rodrigues D.J.L., Santos L.M.N.B.F., Melo A., Lima C.F.R.A.C. [Theoretical Study on the Diels-Alder Reaction of Fullerenes: Analysis of Isomerism, Aromaticity, and Solvation]. *Organic*, 2022, vol.3, pp.364-379.
 15. Sabirov D.Sh., Garipova R.R., Kinzyabaeva Z.S. [Fullerene-1,4-dioxane adducts: a DFT study of the structural features and molecular properties]. *Fullerene Nanotube Carbon Nanostruct*, 2020, vol.28, pp.154-159.
 16. Kinzyabaeva Z.S., Sharipov G.L. *Sintez dioksanovogo proizvodnogo S_{70} v geterogennoy reaktsii fullerena s etilenglikolem pod deystviyem ul'trazvuka* [Synthesis of dioxane derivative C_{70} in a heterogeneous reaction of fullerene with ethylene glycol under the influence of ultrasound]. *Izvestiya UNTS RAN* [Proceedings of the Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2017, vol.4, pp.46-50.
 17. Kinzyabaeva Z.S., Dmitriev A.M., Sabirov D.Sh. [A sonochemical synthesis of the piperazine-containing adducts of the C_{60} fullerene]. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2022, vol.29, pp.601-607.
 18. Thilgen C., Diederich F. The Higher Fullerenes: Covalent Chemistry and Chirality Topics in Current Chemistry, 1999, vol.199, pp.135-171.
 19. Henderson C.C., Rohfing C.M., Gillen K.T., Cahil.P. Synthesis, Isolation, and Equilibration of 1,9- and 7,8- $C_{70}H_2$ // *Science*, 1994, vol.264, pp.397-399.
 20. Dubois D., Kadish K.M., Flanagan S., Haufler R.E., Chibante L.P.F., Wilson L.J. [Spectroelectrochemical study of the C_{60} and C_{70} fullerenes and their mono-, di-, tri- and tetraanions]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, vol.113, pp.4364-4366.
 21. Lobach A.S., Goldshleger N.F., Kaplunov M.G., Kulikov A.V. [Near-IR and ESR studies of the radical anions of C_{60} and C_{70} in the system fullerene-primary amine]. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, pp.22-28.
 22. Lobach A.S., Goldshleger N.F., Kaplunov M.G., Kulikov A.V. [Reduction of C_{60} and C_{70} by primary amines: Optical and ESR studie]. *Russ. Chem. Bull.*, 1996, vol.45, pp.93-98.
 23. Baumgarten M., Gherghel. L. [Electronic properties of charged fullerenes characterized by EPR and Vis-NIR spectroscopy]. *Appl. Magn. Reson.*, 1996, vol.11, pp.171-182.
 24. Konarev D.V., Troyanov S.I., Otsuka A., Yamochi H., Saito G., Lyubovskaya L.N. [Charge transfer complexes of fullerenes containing C_{60} and C_{70} -radical anions with paramagnetic $Co(II)(dppe)_2Cl^*$ cations (dppe: 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane)]. *Dalton Trans.*, 2016, vol.45, pp.6548-6554.
 25. Friedrich J., Schweitzer P., Dinse K.-P., Rapta P., Stasko A. [EPR study of radical anions of C_{60} and C_{70}]. *Appl. Magn. Reson.*, 1994, vol.7, pp.415-425.
 26. Brezova V., Dvoranova D., Rapta P., Stasko A. [Photoinduced electron transfer between C_{70} fullerene and 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine studied by electron paramagnetic resonance]. *Spectrochim. Acta Part A*, 2000, vol.56, pp.2729-2739.