

Covalent functionalization of fullerene C₆₀ bearing fullerene[60] isoxazolines as potential ligands to transition metals.

Funcionalización covalente de fulereno C₆₀ para formar fulereno[60]isoxazolininas como ligantes potenciales a metales de transición.

A. Hernández-Calva, M. Arroyo,* A. Ramírez-Monroy*

Centro de Química del Instituto de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Edificio IC8-103, Ciudad Universitaria, San Manuel, C. P. 72570, Puebla, Puebla, México

* Corresponding Author: slmarroyo@hotmail.com; armirez99@gmail.com

Abstract

Chemistry and functionalization of fullerene C₆₀ are focused primarily on its remarkable electron acceptor character, leading to the synthesis of a variety of chemically modified fullerenes with functional groups which serve as bridges to coordination and organometallic donor complexes. These materials show promising applications, from design of new drugs, in the area of health, to new materials in nanotechnology to be used in electronics and photochemical devices. Cycloaddition reactions covered in this article are the most efficient methods for fullerene C₆₀ functionalization, mainly cycloadditions [3 + 2] with 1,3-dipolar species such as nitrile oxides preferentially generate fullerene[60] isoxazolines monoadducts, which retain most of the electronic properties of fullerene C₆₀. Finally, herein we present the reactivity studies of metal azides as 1,3-dipolar species, which are being carried out in our laboratory, as a new direct method for the synthesis of fullerene[60]aziridines.

Resumen

La química y funcionalización de fulereno C₆₀ se ha enfocado principalmente en su notable carácter *acceptor* de electrones, llevando así la obtención de una amplia variedad de fulerenos modificados químicamente. Los cuales poseen grupos funcionales que sirven como puentes para complejos de coordinación y organometálicos *donadores*. Estos materiales muestran prometedoras aplicaciones, desde el diseño de nuevos medicamentos, en el área de la salud, hasta nuevos materiales en nanotecnología para ser usados en dispositivos electrónicos y fotoquímicos. Las reacciones de cicloadición de las que trata este artículo son de los métodos más eficientes para la funcionalización de fulereno C₆₀, principalmente las cicloadiciones [3+2] con especies 1,3-dipolares como óxidos de nitrilo para generar preferentemente monoadductos fulereno[60]isoxazolininas, los cuales retienen la mayoría de las propiedades electrónicas del fulereno C₆₀. Finalmente, en este trabajo se presentan los avances de estudios de reactividad de azidas metálicas como especies 1,3-dipolares que estamos llevando a cabo en nuestro laboratorio como un nuevo método directo para la síntesis de fulereno[60]aziridinas.

1. Introducción

Además del diamante y el grafito, en las últimas décadas nuevas formas alotrópicas de carbono han sido descubiertas, tales como la familia de los fulerenos. El fulereno C₆₀ (1) es el miembro más abundante y privilegiado de la serie, el cual tiene una estructura cuasiesférica, conformada por sesenta átomos de carbono equivalentes, y exhibe una geometría icosaédrica I_h constituida por 12 pentágonos y 20 hexágonos, en donde cada pentágono está rodeado de cinco hexágonos, de forma que dos pentágonos no pueden ser adyacentes entre sí [1,2], dando lugar a dos tipos de enlaces, [6:6] y [5:6], como se observa en la Figura 1 [1,3-5].

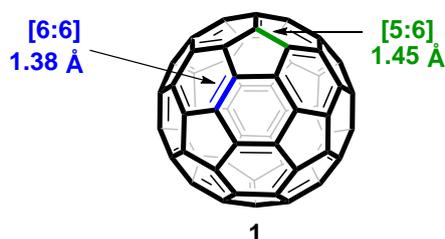


Figura 1. Estructura de fulereno C₆₀ constituida por 12 pentágonos y 20 hexágonos.

Figure 1. Fullerene C₆₀ structure consisting of 12 pentagons and 20 hexagons.

A partir de su descubrimiento en 1985 [6] y aunado a su producción en cantidades macroscópicas en 1990 [7], el fulereno C₆₀ ha sido considerado uno de los logros más sorprendentes y significativos en los últimos años desde el punto de vista científico, cautivando inicialmente con su inusual y elegante geometría, semejante a la del icosaedro truncado de Arquímedes [8], la cual está asociada a su alta solubilidad en hidrocarburos aromáticos y disulfuro de carbono, misma que se ve limitada en disolventes polares [3-5]. Sus deslumbrantes propiedades físicas, químicas y electrónicas dieron la pauta para el desarrollo de la química tridimensional del carbono [4], llevando a la obtención de numerosos derivados de fulereno C₆₀ funcionalizados. Estos derivados presentan mejoras respecto a las propiedades originales de fulereno C₆₀, entre ellas el aumento en la solubilidad, permitiendo una mayor manipulación y haciéndolos prometedores para su aplicación en diversas áreas, que abarcan desde materiales hasta biotecnológicas [9-13]. Al aprovechar las propiedades físicoquímicas y electrónicas del fragmento unido

a fullereno C_{60} , se da lugar a híbridos de fullereno C_{60} con sorprendentes y excepcionales estructuras moleculares, con propiedades magnéticas, superconductoras, electroquímicas y fotofísicas interesantes para su aplicación en las diversas áreas [12-16], siendo al mismo tiempo candidatos para su uso como soportes en la construcción de estructuras macromoleculares. Todo esto ha despertado el interés en la síntesis y diseño de fullerenos modificados químicamente con una finalidad en particular.

2. Reactividad química general de fullereno C_{60}

Inicialmente se consideró al fullereno C_{60} (1) como una "molécula súper aromática". Sin embargo, los estudios por difracción de rayos-X revelaron la estructura de un polieno por la existencia de dos distancias de enlace CC diferentes (Figura 1), presentando desviación de la planaridad en los dobles enlaces debida a la geometría cuasi-esférica de la molécula misma [2,17-20]. Por lo tanto, de manera general son posibles tres tipos de transformaciones químicas para su funcionalización: a) reacciones de adición, b) reacciones de transferencia de electrones y c) reacciones de apertura de anillo [1,3,4]. De esta manera, se ha logrado la preparación de derivados de fullereno C_{60} hidrogenados, alquilados, arilados, organometálicos, etc., principalmente sobre los enlaces [6:6]. Los métodos que han ofrecido mejores resultados para la funcionalización regioselectiva de fullereno C_{60} son las reacciones de cicloadición [1+2] (2), [2+2] (3), [3+2] (4) y [4+2] (5) que permiten la introducción de diversos grupos orgánicos (Figura 2) [1,3,4].

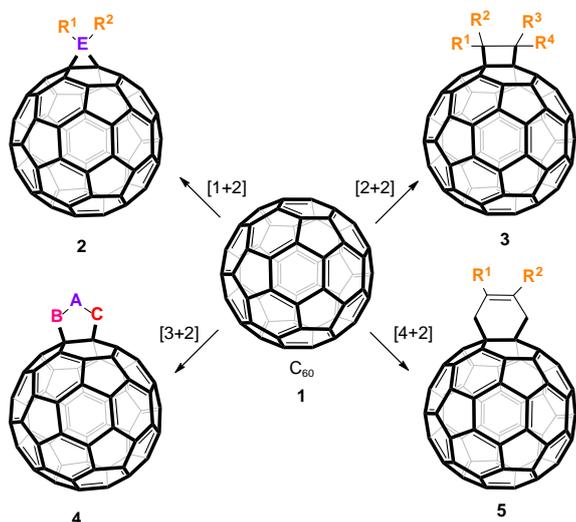


Figura 2. Reacciones de cicloadición sobre fullereno C_{60} .

Figure 2. Cycloaddition reactions on fullerene C_{60} .

Las cicloadiciones se pueden llevar a cabo en los enlaces [6:6] y [5:6], y en ambos casos pueden dejar los anillos del fullereno cerrados o abiertos. Sin embargo, las cicloadiciones más favorables, cinética y termodinámicamente, se llevan a cabo sobre los enlaces [6:6] sin la apertura de anillo [1,21-23], donde la densidad electrónica es alta y los enlaces [6:6] actúan como dienófilos, permitiendo que prácticamente cualquier grupo funcional pueda ser unido covalentemente al fullereno C_{60} utilizando la cicloadición apropiada [1]. Además, las reacciones de

cicloadición van acompañadas de una disminución de la energía de tensión en la esfera de fullereno C_{60} , debido al cambio de hibridación de sp^2 a sp^3 en los átomos de carbono sobre los cuales se lleva a cabo la adición [1,3,4].

3. Fullereno C_{60} y su funcionalización orgánica por medio de cicloadiciones [3+2] con especies 1,3-dipolares

Las cicloadiciones [3+2] con especies 1,3-dipolares se consideran bastante insensibles al tipo de sustituyentes: hay preferencia por los dipolarófilos deficientes de electrones, la adición es estereoespecífica y se preserva la configuración original en el producto resultante, formando heterocíclicos de cinco miembros [21,24-27]. Las reacciones de cicloadición [3+2] al fullereno C_{60} han sido de las más intensamente estudiadas debido a que la adición del fragmento orgánico puede ser controlada, los productos pueden aislarse fácilmente y conducen a la formación preferente de un monoadducto [1,3,4], considerándose así uno de los métodos más viables para la funcionalización de fullereno C_{60} en un enlace [6:6] de anillo cerrado [23]. Las especies 1,3-dipolares más ampliamente utilizadas son: los iluros de azometinos (6), los diazoalcanos (7), las nitrilaminas (8), los óxidos de nitrilo (9) y las azidas (10), presentadas en la Figura 3, acompañadas de las fórmulas de los productos de cicloadición [3+2] correspondientes (11-15).

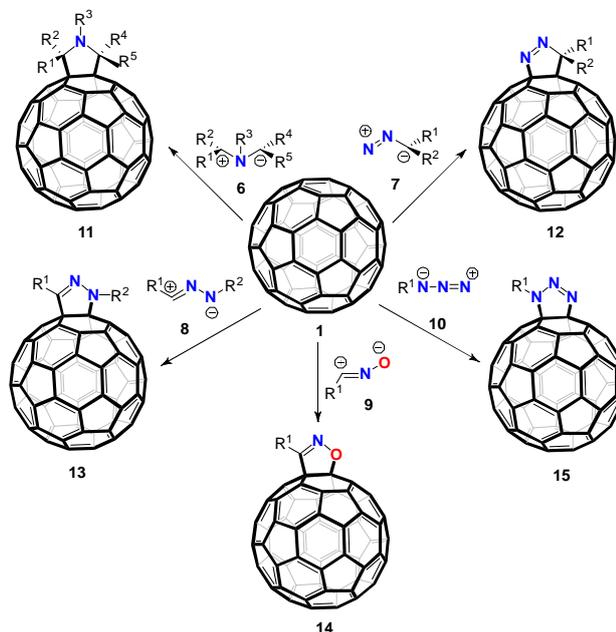


Figura 3. Cicloadiciones [3+2] de especies 1,3-dipolares sobre fullereno C_{60} .

Figure 3. Cycloadditions [3 + 2] of 1,3-dipolar species on fullerene C_{60} .

En el caso de las azidas (10), una vez formado el monoadducto fuleren[60]triazolina (15), éste puede transformarse en especies fuleren[60]aziridina (16) por la pérdida de N_2 (Figura 4). Por esta razón, la temperatura de la reacción debe mantenerse debajo de los 80 °C para que la adición se lleve a cabo preferentemente sobre los enlaces [6:6] y se mantenga la fuleren[60]triazolina (15) [1,28].

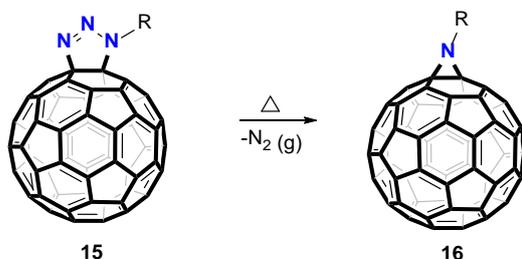


Figura 4. Obtención de fuleren[60]aziridinas por pérdida de N_2 .

Figure 4. Synthesis of fullerene[60]aziridines by loss of N_2 .

El uso de óxidos de nitrilo (**9**) en la funcionalización de fulereno C_{60} ha dado excelentes resultados en la obtención de monoadductos fuleren[60]isoxazolininas (**14**) por la formación de los enlaces C-C y C-O, y aunado a la disponibilidad de oximas con diversos sustituyentes ofrece gran versatilidad en la funcionalización de fulereno C_{60} [21,29-31]. Los óxidos de nitrilo son producidos *in situ* principalmente por: a) deshidratación de compuestos nitro RCH_2NO_2 [32, 33] y b) por halogenación de oximas $\text{RHC}=\text{NOH}$ seguida de deshidrohalogenación [26,32]. En algunos casos el haluro de hidroximoilo $\text{RXC}=\text{NOH}$ puede ser aislado y después deshidrohalogenado. Siguiendo la primera ruta, en 1993 Meir y Poplawska reportan el primer derivado fuleren[60]isoxazolina (**17**) con un rendimiento del 29% de la reacción entre nitropropano, fenilisocianato, trietilamina y fulereno C_{60} , generando *in situ* el óxido de propionitrilo (Figura 5) [29].

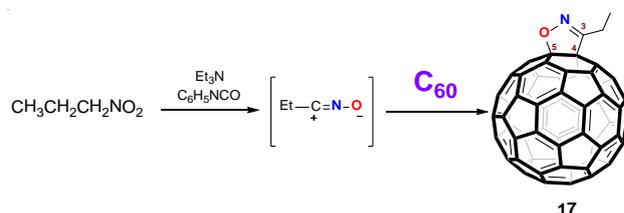


Figura 5. Síntesis de fuleren[60]isoxazolina por deshidratación de compuestos nitro.

Figure 5. Synthesis of fullerene[60]isoxazoline by dehydration of nitro compounds.

En 1996 Irgatinger y Weber reportan cicloadiciones bifuncionales de óxidos de nitrilo sobre fulereno C_{60} formando especies bis(fuleren[60]isoxazolina) [34]. Después de estos trabajos iniciales, en 1997 Prato y *col.* reportan la obtención de varios monoadductos fuleren[60]isoxazolininas polifuncionalizados, incluyendo la incorporación de grupos orgánicos con centros estereogénicos [35]. Sin embargo, cuando fueron sometidos a temperaturas de 280-400 °C ó fueron tratados con $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ a reflujo en clorobenceno o con hidruro de diisobutilaluminio (DIBAL-H), esto condujo a un proceso de retro-cicloadición con la reducción del óxido de nitrilo y la regeneración de fulereno C_{60} [35]. En 2007 Martín y *col.* reportan la síntesis de otra serie de fuleren[60]isoxazolininas y hacen estudios de retro-cicloadición térmica en presencia de triflato de cobre(II) [36]. Posteriormente, el mismo grupo de investigación lleva a cabo reacciones de este tipo en una serie de heterobisadductos fuleren[60]-isoxazolina/pirrolidina y observan la eliminación selectiva del anillo isoxazolina bajo las mismas condiciones [36].

A pesar de la retro-cicloadición en los derivados fuleren[60]isoxazolininas, la comunidad científica no pierde el interés en estos monoadductos debido a que, en comparación con las fulerenpirrolidinas, las fuleren[60]isoxazolininas presentan el mismo o un aumento en el carácter aceptor de electrones respecto al fulereno C_{60} [37,38-40]. Se ha continuado con el desarrollo de derivados fuleren[60]isoxazolininas versátiles, estables, potencialmente coordinantes a metales de transición, y que además presenten atractivas propiedades químicas, electroquímicas y fotofísicas [37].

4. Fuleren[60]isoxazolininas y su coordinación a metales de transición

El interés hacia los derivados de coordinación y organometálicos de fulereno C_{60} surgió con la idea de combinar la deficiencia electrónica de fulereno C_{60} , su gran área superficial y su capacidad para acomodar 6 electrones adicionales por molécula (que lo convierten en un excelente almacenador de energía), con centros metálicos de transición (buenos donadores de electrones y excelentes aceptores de energía solar) para dar lugar a materiales híbridos con potencial aplicación en la producción de energía verde como díadas aceptor-donador en celdas solares y aparatos para fotosíntesis artificial, o incluso para su aplicación en otros campos dependiendo del fragmento orgánico asociado, la naturaleza del metal y la forma en la que se encuentre conectado a fulereno C_{60} . Un modo de combinar una fuleren[60]isoxazolina y un compuesto de coordinación fue utilizar un sustituyente ferrocenilo en la aldoxima que genera el óxido de nitrilo (Figura 6) [41].

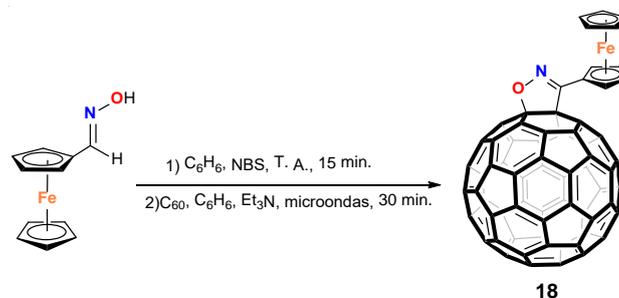


Figura 6. Fuleren[60]isoxazolina unida a ferrocenilo.

Figure 6. Fullerene[60]isoxazoline attached to ferrocenyl.

La coordinación de metales de transición directamente a fuleren[60]isoxazolina fue reportada en 2011 por Ramírez-Monroy y Swager [42]. Los autores reportan que la síntesis de compuestos fuleren[60]isoxazolina con sustituyentes como 2-piridilo y 2-hidroxifenilo incrementa la capacidad coordinante del nitrógeno del anillo isoxazolina hacia metales de transición. La reacción entre $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ y la fuleren[60]isoxazolina funcionalizada con 2-piridilo (**19**) produce el complejo octaédrico **20**, Figura 7.

Por otra parte, los complejos de fulereno C_{60} **22** y **23** fueron obtenidos en buenos rendimientos al hacer reaccionar la fuleren[60]isoxazolina funcionalizada con 2-hidroxifenilo (**21**) con los derivados organometálicos $[\text{Pt}(2\text{-fenilpiridina})(\text{SEt}_2)\text{Cl}]$ y $[\text{Ir}(2\text{-fenilpiridina})_2\text{Cl}_2]$, respectivamente (Figura 8). En este mismo trabajo, fue obtenida la estructura

crystalina del compuesto **22**, demostrando sin lugar a dudas que la capacidad coordinativa del átomo de nitrógeno del anillo isoxazolina sí es incrementada por la influencia cooperativa de los grupos orgánicos que se adicionan como sustituyentes en el anillo isoxazolina.

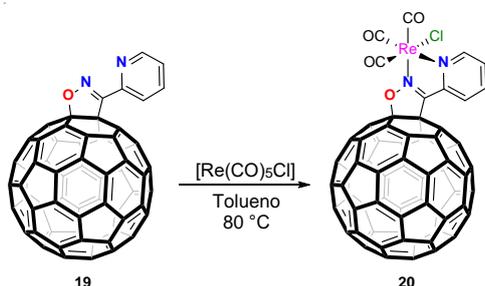


Figura 7. Coordinación directa del nitrógeno de un derivado fuleren[60]isoxazolina a renio.

Figure 7. Direct nitrogen coordination of a fullerene[60]isoxazoline derivative to rhenium.

Los espectros electrónicos y los estudios de voltamperometría cíclica realizados a los derivados orgánicos y a los complejos organometálicos que contienen fulereno C_{60} indican que las propiedades originales del fulereno C_{60} son retenidas aún con los fragmentos orgánicos y organometálicos unidos covalentemente a la superficie del fulereno. Por lo tanto, los complejos organometálicos de fulereno tienen un gran potencial para crear materiales funcionales para diversas aplicaciones.

Dadas las diferentes rutas de síntesis para la obtención de óxidos de nitrilo, la fácil incorporación de diversos grupos funcionales con propiedades

coordinantes y la selectividad con la que llevan a cabo reacciones de cicloadición [3+2] frente al fulereno C_{60} , así como la interesante reactividad recién encontrada de las fuleren[60]isoxazolin resultantes frente a metales de transición, actualmente en nuestro grupo de investigación enfocamos nuestros esfuerzos al desarrollo de nuevos derivados fuleren[60]isoxazolin, llevamos a cabo su estudio de reactividad frente a otros metales de transición y extendemos estos resultados para la obtención de nuevos materiales con nanotubos de carbono, en busca de mejores y más variadas solubilidades que permitan su potencial aplicación en áreas diversas.

5. Funcionalización covalente de Fulero C_{60} directamente con complejos de metales de transición

Por otra parte, en nuestro grupo de investigación también estamos explorando la funcionalización covalente de fulereno C_{60} directamente a partir de complejos metálicos con ligantes azida, con la idea de que este ligante, como especie 1,3-dipolar, lleve a cabo una cicloadición [3+2] sobre el fulereno. Así, por ejemplo, el complejo $[CpRu(PPh_3)_2(N_3)]$ se hizo reaccionar con fulereno C_{60} esperando la obtención del correspondiente derivado fuleren[60]triazolina de rutenio(II) (**24**) (Figura 9). Sin embargo, el producto café obtenido después de la purificación por cromatografía en columna, fue analizado por espectrometría de masas-FAB⁺ y con base en que el espectro muestra como pico de mayor relación masa/carga, el de $m/z = 1424$, Figura 10, se sugiere que el complejo esperado (**24**) pierde N_2 para producir

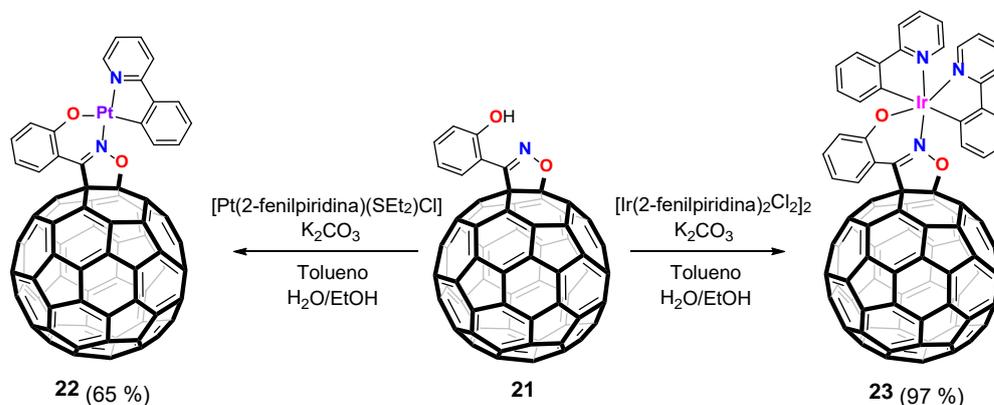


Figura 8. Coordinación directa del nitrógeno de un derivado fuleren[60]isoxazolina a platino e iridio.

Figure 8. Direct nitrogen coordination of a fullerene[60]isoxazoline derivative to platinum and iridium.

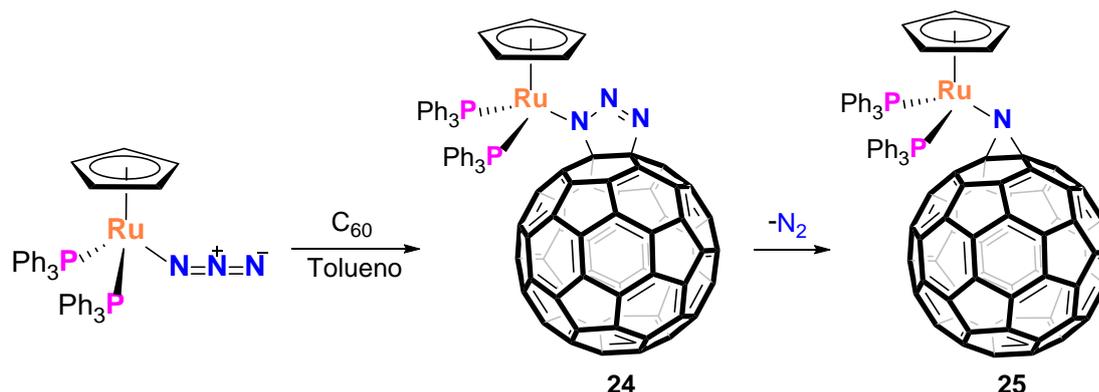


Figura 9. Funcionalización directa de fulereno C_{60} con un compuesto organometálico.

Figure 9. Direct functionalization of fullerene C_{60} with an organometallic complex.

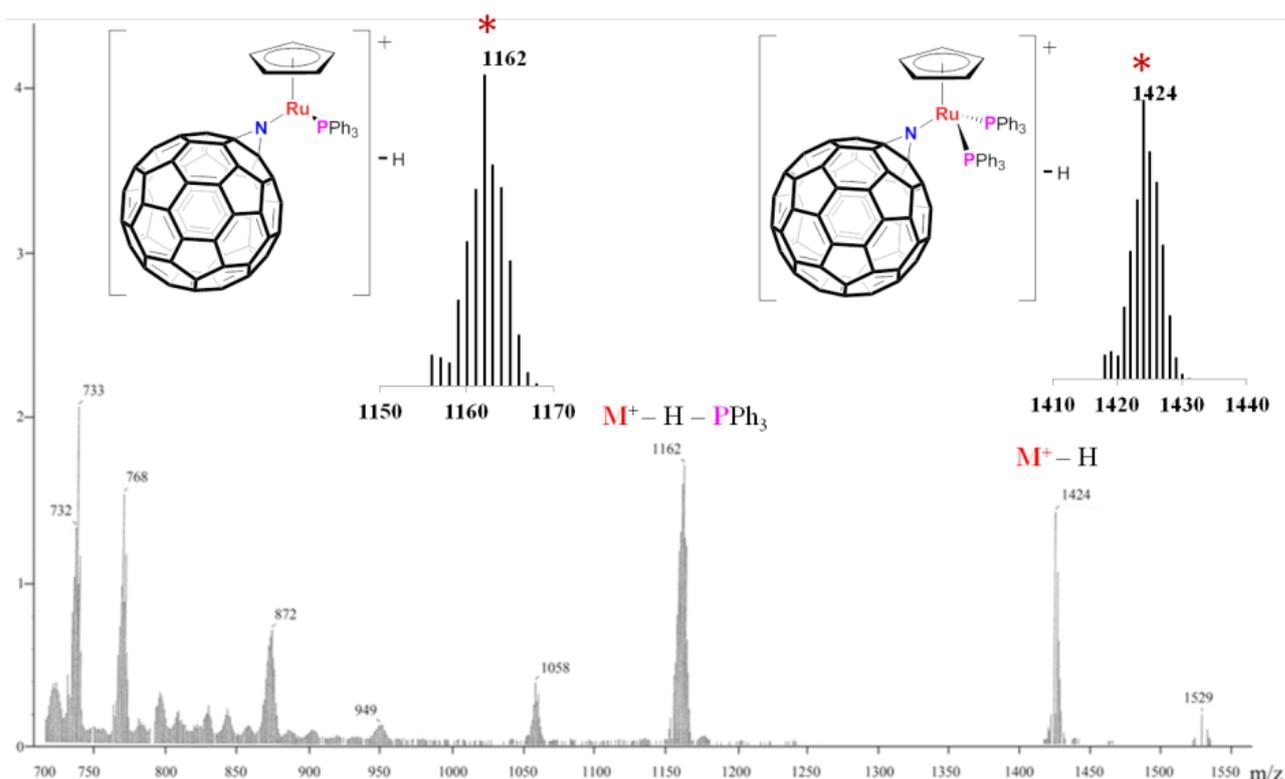


Figura 10. EM-FAB⁺ de 24/25 * Distribución isotópica calculada.

Figura 10. MS-FAB⁺ of 24/25 * Calculated isotopic distribution.

el complejo fuleren[C₆₀]aziridina de rutenio(II) (**25**), al que le corresponde el valor $m/z = 1425$. La Figura 10 muestra la concordancia entre las distribuciones isotópicas experimentales y las calculadas para los iones observados, lo que sustenta la asignación de las especies. Esta nueva estrategia, tiene un gran potencial como una ruta general para otros nuevos derivados de fulereno C₆₀ que contienen metales de transición.

6. Agradecimientos

Agradecemos a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (VIEP-BUAP) por el financiamiento otorgado a través del proyecto ARCS-NAT16-G. AHC agradece a CONACYT y a VIEP por las becas otorgadas.

7. Bibliografía

- [1] Hirsch A. The chemistry of the fullerenes. Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 1994.
- [2] Haymet ADJ. Footballene: a theoretical prediction for the stable, truncated icosahedral molecule C₆₀. J. Am. Chem. Soc. 1986; 108(22):319-321.
- [3] Hirsch A, Brettreich M. Fullerenes chemistry and reactions. Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2005.
- [4] Langa F, Nierengarten JF. Fullerenes and applications. RSC. 2007.
- [5] Hirsch A. Aspects of organic chemistry of fullerenes. J. Phys. Chem. Solids 1997; 58(11):1729-1740.
- [6] Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Smalley RE. C₆₀: Buckminsterfullerene. Nature 1985; 318(6042):162-163.
- [7] Krätschmer W, Lamb LD, Fostiropoulos K, Huffman DR. Solid C₆₀: a new form of carbon. Nature 1990;

347(6291):354-358.

- [8] Schmalz TG, Seitz WA, Klein DJ, Hite GE. Elemental carbon cages? J. Am. Chem. Soc. 1988; 110(4): 1113-1127.
- [9] Prato M. [60]Fullerene chemistry for materials science applications. J. Mater. Chem. 1997; 7(7):1097-1109.
- [10] Giacalone F, Martín N. Fullerene polymers: synthesis and properties. Chem. Rev. 2006; 106 (12): 5136-5190.
- [11] Da Ros T, Prato M. Medicinal chemistry with fullerenes and fullerene derivatives. Chem. Commun. 1999; 663-669.
- [12] Montellano López A, Mateo-Alonso, M, Prato M. Materials chemistry of fullerene C₆₀ derivatives. J. Mater. Chem. 2011; 21(5):1305-1318.
- [13] Bosi S, Da Ros T, Spalluto G, Prato M. Fullerene derivatives: an attractive tool for biological applications. Eur. J. Med. Chem. 2003; 38(11-12):913-923.
- [14] Tat FT, Zhou Z, MacMahon S, Song F, Rheingold AL, Echegoyen L, Schuster DI, Wilson SR. A new fullerene complexation ligand: N-pyridylfulleropyrrolidine. J. Org. Chem. 2004; 69(14):4602-4606.
- [15] Yan W, Seifermann SM, Pierrat P, Bräse S. Synthesis of highly functionalized C₆₀ fullerene derivatives and their applications in material and life sciences. Org. Biomol. Chem. 2015; 13(1):25-54.
- [16] Mironov AF. Synthesis, properties, and potential applications of porphyrin-fullerenes. Macromolecules 2011; 4(3):186-208.
- [17] Tagmatarchis N, Prato M. Organofullerene Materials. Struct. Bond. 2004; 109:1-39.
- [18] Haddon RC. Chemistry of the fullerenes: the manifestation of strain in a class of continuous aromatic molecules. Science 1993; 261(5128):1545-1550.
- [19] Bühl M, Hirsch A. Spherical aromaticity of fullerenes.

Chem. Rev. 2001; 101(5):1153-1183.

[20] Mateo-Alonso A, Bonifazi D, Prato M. Functionalization and applications of [60]fullerene. Carbon Nanotechnology. Elsevier, Amsterdam. 2006.

[21] Yurovskaya MA, Trushkov IV. Cycloaddition to buckminsterfullerene C_{60} : advancements and future prospects. Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2002; 51(3):367-443.

[22] Schick G, Hirsch A, Mauser H, Clarck T. Opening and closure of the fullerene cage in cis-1-bisimino adducts of C_{60} : the influence of the addition pattern and the addend. Chem. Eur. J. 1996; 2(8):935-943.

[23] Kavitha K, Venuvanalingam P. Open versus closed 1,3-dipolar additions of C_{60} : a theoretical investigation on their mechanism and regioselectivity. J. Org. Chem. 2005; 70(14):5426-5435.

[24] Meier MS. The addition of nitrile oxides to C_{60} . Tetrahedron. 1996; 52(14):5043-5052.

[25] Huisgen R. 1,3-Dipolar cycloadditions. Past and future. Angew. Chem. Int. Ed. 1963; 2:565-632.

[26] Kumar V, Kaushik MP. A novel one-pot synthesis of hydroximoyl chlorides and 2-isoxazolines using N-tert-butyl-N-chlorocyanamide. Tetrahedron Lett. 2006; 47(9):1457-1460.

[27] Huisgen R, Mloston G, Langhals E. First two-step 1,3-dipolar cycloadditions: nonstereospecificity. J. Am. Chem. Soc. 1986; 108(20):6401-6404.

[28] Cases M, Duran M, Mestres J, Martín N, Sola M. Mechanism of the addition reaction of alkyl azides to [60]fullerene and the subsequent N_2 extrusion to form monoimino-[60]fullerenes. J. Org. Chem. 2001; 66(2):433-442.

[29] Meier MS, Poplawaska M. Addition of nitrile oxides to C_{60} : formation of isoxazoline derivatives of fullerenes. J. Org. Chem. 1993; 58(17):4524-4525.

[30] Drozd VN, Knyazev YN, Stoyanovich FM, Dolgushin FM, Yanovsky AI. Cycloaddition of C_{60} fullerene to stable 2-RSO₂-benzoxonitrile oxides. Russ. Chem. Bull. 1997; 46(1):113-121.

[31] Kozikowski AP. The isoxazoline route to the molecules of nature. Acc. Chem. Res. 1984; 17(12):410-416.

[32] Torssell KBG. Nitrile oxides, nitrones, and nitronates in organic synthesis. VCH: New York. 1988.

[33] Mukaiyama T, Hoshino T. The reactions of primary nitroparaffins with isocyanate. J. Am. Chem. Soc. 1960; 82(20):5339-5342.

[34] Irngartinger H, Weber A. Twofold cycloaddition of [60] fullerene to a bifunctional nitrile oxide. Tetrahedron Lett. 1996; 37(24):4137-4140.

[35] Da Ros T, Prato M, Novello F, Maggini M, De Amici M, De Micheli C. Cycloaddition of nitrile oxides to [60]fullerene. Chem. Commun. 1997; 59-60.

[36] Martín N, Altable M, Filippone S, Martín-Domenech A, Martínez-Álvarez R, Suarez M, Plonska-Brzezinska ME, Lukyanova O, Echegoyen L. Highly efficient retro-cycloaddition reaction of isoxazolino[4,5:1,2][60]- and -[70] fullerenes. J. Org. Chem. 2007; 72(10):3840-3846.

[37] Echegoyen L, Echegoyen LE. Electrochemistry of fullerenes and their derivatives. Acc. Chem. Res. 1998; 31(9):593-601.

[38] Irngartinger H, Escher T. Redox properties of

isoxazolo[C60]fullerenes with regard to substituents and molecular structure. Supramol. Chem. 2001; 13(1):207-232.

[39] de la Cruz P, Espíldora E, García JJ, de la Hoz A, Langa F, Martín N, Sfinchez L. Electroactive 3-(N-phenylpyrazolyl) isoxazoline[4',5':1,2][60]fullerene dyads. Tetrahedron Lett. 1999; 40(26):4889-4892.

[40] Irngartinger H, Fettel PW, Escher T, Tinnefeld P, Nord S, Sauer M. Substituent effects on redox properties and photoinduced electron transfer in isoxazolo fullerenes. Eur. J. Org. Chem. 2000; 2000(3): 455-465.

[41] Langa F, de la Cruz P, Espíldora E, González-Cortés A, de la Hoz A, López-Arza V. Synthesis and properties of isoxazolo[60]fullerene-donor dyads. J. Org. Chem. 2000; 65(25):8675-8684.

[42] Ramírez-Monroy A, Swager TM. Metal chelates based on isoxazoline[60]fullerenes. Organometallics 2011; 30(9):2464-2467.