

УДК 546.26+544.576+661.715.6

DOI: 10.31040/2222-8349-2025-0-2-108-113

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ФУЛЛЕРОИДА C₆₀, СОДЕРЖАЩЕГО АДАМАНТАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ, В МЕТАНОФУЛЛЕРЕН ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

© З.С. Кинзябаева, А.Р. Ахметов, Е.В. Боровик, Р.А. Байкова, И.Е. Алехина

Синтез производного фуллерепа, сопряженного с адамантаном, базируется на разработанной ранее в лаборатории каталитического синтеза Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН оригинального каталитического селективного метода функционализации углеродных кластеров с участием диазосоединений. В реакции циклоприсоединения к фуллерену C₆₀ гидразона производного адамантана в условиях металлокомплексного катализа в присутствии Pd(PPh₃)₂Cl₂ получен единственный [5,6]-открытый изомер – гексааддукт фуллерида, содержащего на метиленовом мостике этильный и адамантановый фрагменты с количественным выходом (мольное соотношение реагентов C₆₀:Pd(PPh₃)₂Cl₂:гидразон адамантана 7:MnO₂ = 1:0.05:10:30). Схема синтеза исходного гидразона производного адамантана включает в себя три последовательные стадии, основанные на синтезе хлорангидрида адамантанкарбоновой кислоты, ее взаимодействие с C₂H₅MgBr и реакция конденсации полученного кетона адамантана с гидразин гидратом. Гидразон производного адамантана в данной реакции играет двойную роль: во-первых, он является восстановителем двухвалентного иона палладия в Pd(PPh₃)₂Cl₂, т.е. генерирует активную форму катализатора, во-вторых, является реагентом, из которого *in situ* в присутствии окислителя MnO₂ образуется диазосоединение, которое присоединяется к каркасу фуллерепа с образованием единственного [5,6]-открытого изомера. Установлено, что полученное соединение не подвергается изомеризации в [6,6]-закрытый изомер в термических условиях (100 часов, 180°C), но в мягких условиях подвергается изомеризации под действием ультразвука (воздух, комнатная температура, 1.5 часа). Кислород воздуха не влияет на реакцию сонохимической изомеризации: проведение реакций в анаэробных условиях не приводит к изменению выхода продукта реакции. Полученные соединения идентифицированы совокупным использованием методов масс-, УФ- и одно- и двумерной ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопией. Идентификация двух изомерных форм адамантановых аддуктов фуллерепа C₆₀ ([5,6]-открытого и [6,6]-закрытого) проведена по спектрам ЯМР ¹³C: у [5,6]-открытого изомера в области 70–90 м.д. отсутствуют сигналы *sp*³-гибридизованных атомов углерода; [6,6]-закрытый изомер в области 70–90 м.д. содержит два сигнала *sp*³-гибридизованных атомов фуллереновой сферы.

Ключевые слова: металлокомплексный катализ, ультразвук, фуллерен C₆₀, адамантан, фуллерида C₆₀, метанофуллерепа, изомеризация.

Введение. Впервые адамантан выделен из нефти в 1933 г., содержание которого зависело от месторождения и было в пределах 0.0001–0.03%. Синтетическим путем получить адамантан впервые удалось швейцарскому химику В. Прелогу в 1941 г. из эфира Меервейна в пять стадий, при этом общий выход адамантана

составил менее одного процента [1]. Позднее Х. Штеттером была предложена другая синтетическая схема, в результате которой выход адамантана был повышен до 6.5% [2]. Работа, которая сделала адамантан доступным соединением, что послужило стимулом к активному изучению его физических и химических свойств, появилась

КИНЗЯБАЕВА Земфира Сабитовна – к.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,

e-mail: zefa5@rambler.ru

АХМЕТОВ Арслан Рифхатович – к.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,

e-mail: ahmetov_arslan@mail.ru

БОРОВИК Екатерина Владимировна, Уфимский университет науки и технологий,

e-mail: Mikki-mays201511@mail.ru

БАЙКОВА Рита Аслямовна, Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,

e-mail: ritabaykova@mail.ru

АЛЕХИНА Ирина Евгеньевна – к.х.н., Уфимский университет науки и технологий,

e-mail: alekhinaie@list.ru

только в 1957 г. [3]. Авторами был разработан эффективный метод получения больших количеств этого трициклического мостикового углеводорода. Производные адамантана нашли практическое применение в качестве лекарственных препаратов, обладающих противовирусной и антипаркинсонической активностями. На основе адамантана разрабатываются полимерные материалы и композиции с улучшенными эксплуатационными свойствами, термостабильные смазочные материалы и т.п. [4]. С другой стороны, фуллерен C_{60} как один из представителей полициклических углеводородов, благодаря своей структуре тоже является уникальной молекулой, которая определяет его физические и химические свойства. Физики, химики, биологи, медики нашли фуллерену C_{60} и его аддуктам множество применений – от синтеза новых соединений в полупроводниковой технике, наноэлектронике до наномолекул, обладающих широким спектром биологической активности [5, 6]. Например, показано, что аддукт C_{60} с адамантановым фрагментом активен против химически вызванного паркинсонизма у грызунов [7]. Вследствие этого поиск, синтез и применение новых аддуктов на основе полициклических соединений – фуллерена C_{60} и адамантана – позволит получить новые гибридные соединения двух каркасных углеродных молекул, обладающих положительным/отрицательным синергетическим эффектом.

Реакции фуллерена C_{60} с диазосоединениями в термических условиях приводят к получению смеси двух изомерных продуктов: [6,6]-закрытых (метанофуллерены) и [5,6]-открытых аддуктов (гомофуллерены, фуллероиды). Использование трехкомпонентной каталитической системы $Pd(acac)_2-PPh_3-Et_3Al$ и различных гидразонов в реакции с фуллереном C_{60} позволяет селективно получать либо фуллероиды, либо метанофуллерены [8]. В представленной работе в реакции циклоприсоединения к фуллерену C_{60} гидразона производного адамантана в присутствии $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ получен единственный [5,6]-открытый изомер – гексааддукт фуллероида, содержащего на метиленовом мостике адамантановый фрагмент. В качестве восстановителя двухвалентного иона палладия в $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ вместо пожароопасного Et_3Al используется гидразон производного адамантана, синтез которого основывается на классической реакции конденсации соответствующего кетона с гидразин гидратом. В рамках данной работы также изучен

процесс изомеризации полученного [5,6]-открытого изомера гексааддукта в [6,6]-закрытый в термических и сонохимических условиях.

Экспериментальная часть. Использовали коммерчески доступный фуллерен C_{60} (99.5% чистоты, Sigma-Aldrich). Продукты реакции анализировали на ВЭЖХ-хроматографе Shimadzu SPD-20A (Япония), оснащенном УФ-детектором при 313 или 340 нм. Смеси разделяли на препаративной колонке Cosmosil Buckyprep Waters (250×10 мм) при ~20°C. В качестве элюента использовали толуол, скорость потока составляла 3.0 мл/мин. Спектры ЯМР 1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker Avance-500 при 500.17 и 125.78 МГц соответственно. В качестве растворителя использовали смесь $CDCl_3$ и CS_2 (1:5). Химические сдвиги представлены в виде значений δ в частях на миллион относительно внутреннего стандарта Me_4Si . Константы связи (J) представлены в герцах. Анализ методом масс-спектрометрии высокого разрешения был выполнен на приборе MAXIS IMPACT от Bruker Daltonics GmbH. Для всех анализов использовался источник фотоионизации при атмосферном давлении (APPI, на основе конструкции Apollo II, Bruker Daltonics Inc., MA) с использованием лампы K γ с основными полосами излучения при 10.0 и 10.6 эВ. УФ-видимые спектры были зарегистрированы в $CHCl_3$ ($l = 1$ и 0.1 см) на спектрометре Perkin Elmer Lambda 750. Синтезированный гидразон был использован в реакции с фуллереном C_{60} без выделения из реакционной массы и был получен непосредственно перед синтезом. Идентификация гидразона с помощью ЯМР 1H и ^{13}C также проводилась без выделения, поскольку переход карбонильных соединений в соответствующий гидразон является количественным.

Источником ультразвуковых колебаний являлся диспергатор ультразвуковой УЗДН-2Т, с рабочей частотой генератора 22 КГц, мощностью 40 Вт. Генератор снабжен пьезоэлектрическим преобразователем с погружным титановым волноводом, диаметр излучающей поверхности которого 12 мм. Использовали стеклянный реактор (100 × 35 мм) с термостатируемой рубашкой для поддержания комнатной температуры.

Методика синтеза гидразона 7. Синтез соединения 7 проводили по известной методике [9].

Методика синтеза гесааддукта фуллероида 8. В двухгорлый стеклянный реактор на воздухе при комнатной температуре загружали 0.139 ммоль (0.1 г) фуллерена C_{60} в 20 мл хлорбензола, 0.00695 ммоль (4.8 мг) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ и небольшие порции 1.4 ммоль гидразона, растворенного в 1 мл хлорбензола, затем 4.17 ммоль (0.363 г) MnO_2 ; через 30 минут реакционную массу пропускали через небольшой слой силикагеля. Растворитель выпаривали на роторном испарителе и сушили в вакууме при $40^\circ C$ в течение 6 часов.

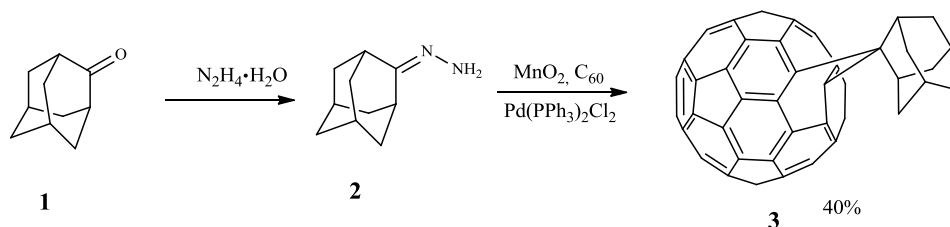
Методика сонохимической изомеризации фуллероида 8 в метанофуллерен 9. 0.04 ммоль соединения 8 растворяли в 5 мл толуола и помещали в реактор с охлаждающей рубашкой и обрабатывали ультразвуком (22 кГц, 40 Вт) на воздухе при комнатной температуре в течение 1.5 ч. Исходный фиолетово-бордовый раствор 8 становился темно-коричневым. Раствор пропускали через колонку, заполненную небольшим слоем силикагеля (~4 см). После удаления растворителя в вакууме получали темно-коричневый порошкообразный продукт 9.

[1,9]-дигидро-1а-этил-1а-адамантил-1(9)а-гомо($C_{60}-I_h$)[5,6]фуллерен (8). Темно-коричневый порошок, т.пл. $> 300^\circ C$; ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$): δ (м.д.) 3.00 (к, уш., 2H, CH_2), 2.73 (с, 3H, CH), 2.30 (м, 6H, CH_2), 1.98-1.90 (м, 6H, CH_2), 1.64 (т, $J = 7.0$ Гц, 3H, CH_3); ЯМР ^{13}C (125 МГц, $CDCl_3$) δ (м.д.) 155.4-136.08 (с максимумом при 145), 39.99, 39.44, 39.07, 38.64, 38.46, 38.29, 38.22, 37.04, 36.96, 30.15, 28.93,

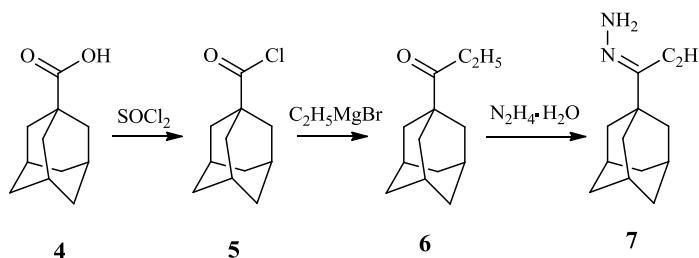
28.80, 28.65, 28.57. Масс-спектр: (m/z) 1776.9395 [M], $C_{138}H_{120}$. Вычислено M 1776.9400.

[1,9]-дигидро-3'-этил-3'адамантил-3'H-циклопропана-1,9-($C_{60}-I_h$)[5,6]фуллерен (9). Темно-коричневый порошок, т.пл. $> 300^\circ C$; ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$): δ (м.д.) 2.99 (к, уш., 2H, CH_2), 2.72 (с, 3H, CH), 2.29 (м, 6H, CH_2), 1.86-2.01 (м, 6H, CH_2), 1.63 (т, $J = 7.15$ Hz, 3H, CH_3). ЯМР ^{13}C (125 МГц, $CDCl_3$) δ (м.д.) 154.43-137.04 (с максимумом при 145.2), 87.00 (sp^3-C_{60}), 81.43 (sp^3-C_{60}), 42.36, 39.73, 39.22, 38.84, 38.37, 38.25, 38.12, 38.05, 37.17, 36.70, 36.62, 36.55, 29.70, 29.49, 29.37, 28.38, 28.23, 28.09, 27.99. Масс-спектр: (m/z) 1776.9397 [M], $C_{138}H_{120}$. Вычислено M 1776.9400.

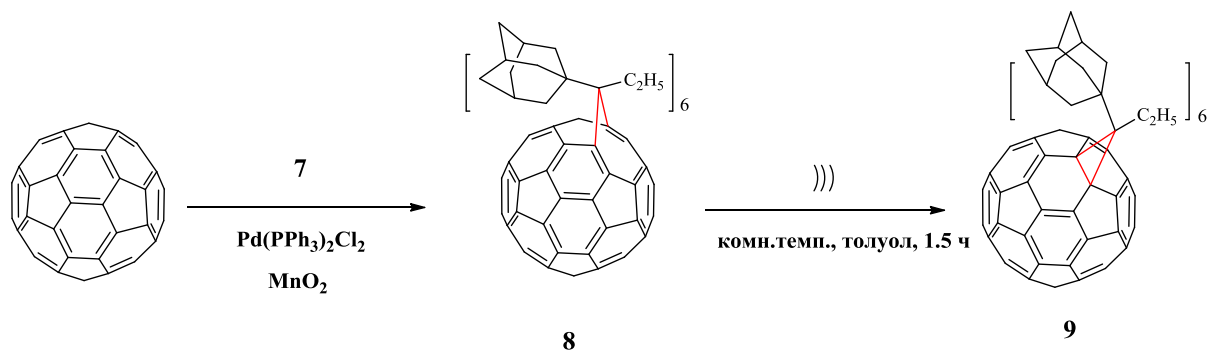
Обсуждение результатов. Каталитическую активность системы « $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ -гидразон производного адамантана» сравнили с известной системой $Pd(acac)_2-PPh_3-Et_3Al$ в реакции фуллерена C_{60} с гидразоном производного адамантана, которая приводит к получению только спироциклического фуллероида адамантана [10]. Модельная реакция окислительного циклоприсоединения к фуллерену C_{60} гидразона адамантана 2 в присутствии $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ при комнатной температуре, на воздухе приводит к получению единственного спирогомофуллерена 3 (схема 1) ((молярное соотношение реагентов $C_{60}:Pd(PPh_3)_2Cl_2:2:MnO_2 = 1:0.05:1.5:14$)), выход и спектральные характеристики которого идентичны продукту, полученному при использовании каталитической системы $Pd(acac)_2-PPh_3-Et_3Al$ [10].



С х е м а 1. Синтез спироциклического фуллероида 3 в реакции гидразона адамантана с фуллереном C_{60} в присутствии $Pd(PPh_3)_2Cl_2$



С х е м а 2. Схема синтеза гидразона 7



С х е м а 3. Синтез фуллероида **8** и его сонохимическая изомеризация в метанофуллерен **9**

Схема синтеза исходного гидразона производного адамантана **7** включает в себя три последовательные стадии, основанные на синтезе хлорангидрида адамантанкарбоновой кислоты **5**, ее взаимодействие с C_2H_5MgBr и реакция конденсации полученного кетона адамантана **6** с гидразин гидратом (схема 2).

Синтез и спектральные характеристики полученного кетона **6** и гидразона **7** идентичны литературным данным [11]. В ходе эксперимента установлено, что гидразон **7**, в подобранных нами условиях реакции (мольное соотношение реагентов $C_{60}:Pd(PPh_3)_2Cl_2:7:MnO_2 = 1:0.05:10:30$), при взаимодействии с фуллереном C_{60} селективно образует 5,6-открытый гексааддукт **8** с количественным выходом (схема 3).

Спектр ЯМР ^{13}C соединения **8** содержит широкую бесструктурную полосу резонансов sp^2 -гибридизованных атомов фуллереновой сферы в области 136–156 м.д. (с максимумом при 145 м.д.), а также сигналы этильных и адамантановых фрагментов, находящихся на метиленовом мостике. Отсутствие в спектре ЯМР ^{13}C соединения **8** сигналов в области 70–90 м.д., которые характерны для sp^3 -углеродных атомов фуллереновой сферы, указывает на то, что метиленовый мостик, содержащий этильные и адамантановые фрагменты присоединен по 5,6-открытым связям фуллерена C_{60} [12].

Процесс изомеризации гомофуллеренов ([5,6]-открытый изомер) в метанофуллерены ([6,6]-закрытый изомер) является распространенной трансформацией углеродного каркаса фуллерена C_{60} [13] и в большинстве случаев проходит при повышенной температуре [14,15]. Синтезированный гомофуллерен **8** был подвергнут термической изомеризации. Установлено, что соединение с открытой структурой **8** не изомеризуется в соответствующий [6,6]-закрытый метанофуллерен даже при кипячении

в *o*-дихлорбензоле ($180^\circ C$) в течение 100 ч. Изомеризация фуллероида **8** в метанофуллерен **9** в условиях ультразвукового облучения проходят в мягких условиях: 1.5 часа, на воздухе, в растворе толуола, при комнатной температуре. Кислород воздуха не влияет на реакцию сонохимической изомеризации соединения **8** – проведение реакции в анаэробных условиях не приводит к изменению выхода изомера **9**. Спектр ЯМР ^{13}C соединения **9** содержит сигналы sp^2 -гибридизованных атомов фуллереновой сферы (в области 135–156 м.д.) и сигналы этильного и адамантанового фрагментов адденда в области 25–45 м.д.; два sp^3 -гибридизованных атома фуллереновой сферы резонируют при 87.00 и 81.43 м.д., что указывает на то, что соединение **9** имеет [6,6]-закрытую структуру.

Вывод. Впервые синтезирован с количественным выходом гексааддукт фуллероида, содержащего на метиленовом мостике этильный и адамантановый фрагменты в реакции циклоприсоединения к фуллерену C_{60} диазосоединения производного адамантана в присутствии катализатора $Pd(PPh_3)_2Cl_2$. Диазоалкан производного адамантана получен *in situ* в реакции окисления гидразона адамантана оксидом марганца MnO_2 . Полученный несимметричный фуллероид не подвергается термической изомеризации в соответствующий метанофуллерен (100 часов, $180^\circ C$), однако подвергается сонохимической изомеризации в мягких условиях: на воздухе, комнатная температура, 1.5 часа. Кислород воздуха не оказывает влияния на реакцию изомеризации под действием ультразвука.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FMRS-2025-0025 и FMRS-2025-0047).

Литература

1. Prelog V., Seiwert R. Über die Synthese des Adamantans // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*. 1941. V. 74. P. 1644–1648.
2. Stetter H., Bander O., Neumann W. Neue Wege zur Darstellung von 1-Adamantyllessigsäure und ihrer Derivate // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 1956. V. 89. P. 1922–1926.
3. Schleyer P. von R. A Simple Preparation of Adamantane // *J. Am. Chem. Soc.* 1957. V. 79. P. 3292–3292.
4. Багрий Е.И. Адамантаны: Получение, свойства, применение. М.: Наука, 1989. С. 263.
5. Bosi S., Da Ros T., Spalluto G., Prato M. Fullerene derivatives: synthesis and biological properties // *Eur. J. Med. Chem.* 2003. V. 38. P. 913–923.
6. Lu B., Zhang J., Li J., Yao J., Wang M., Zou Y., Zhu S. Synthesis and characterization of novel multi-alkyl chain fullerene derivatives // *Tetrahedron*. 2012. V. 68. P. 8924–8930.
7. Nakazono M., Hasegawa S., Yamamoto T., Zaitse K. Synthesis of 61-bis(1-adamantylcarbamoyl)-1,2-methano[60]fullerene and its antagonistic effect on haloperidol-induced catalepsy in mice // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2004. V. 14. P. 5619–5621.
8. Tuktarov A.R., Khuzin A.A., Korolev V.V., Dzhemilev U.M. Regioselective hydroalumination of 1-vinyladamantane with diisobutylaluminum hydride in the presence of transition metal complexes // *Russ. J. Org. Chem.* 2012. V. 48. P. 99–103.
9. Stockdale T.P., Williams C.M. Supramolecular assembly of adamantane-containing building blocks // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 7737–7763.
10. Dzhemilev U.M., Tuktarov A.R., Korolev V.V., Khalilov L.M. Aluminum hydride reduction of vinyladamantanes in the presence of transition metal complexes // *Pet. Chem.* 2011. V. 51. P. 123–127.
11. Sanz D., Ponce M.A., Claramunt R.M., Fern andez-Castan  C., Foces-Foces C., Elguero J. Preparation and spectroscopic study of some 4-substituted adamantane-2,6-diones // *J. Phys. Org. Chem.* 1999. V. 12. P. 455–469.
12. Suzuki T., Li Q., Khemani K.C., Wudl F. Pristine C₆₀: Buckminsterfullerene is thermodynamically unstable // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 7301–7302.
13. Reinov M.V., Yurovskaya M.A. Adamantane-containing systems. Synthesis, properties, and applications // *Russ. Chem. Rev.* 2007. V. 76. P. 715–730.
14. Prato M., Lucchini V., Maggini M., Stimfl E., Scorrano G., Eiermann M., Suzuki T., Wudl F. Synthesis and characterization of soluble C₆₀ derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 8479–8480.
15. Osterodt J., Zett A., Vogtle F. Aromatic oligoamides and oligoester-amides with convergent binding sites for cations // *Tetrahedron*. 1996. V. 52. P. 4949–4962.

References

1. Prelog V., Seiwert R. Über die Synthese des Adamantans // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 1941, vol. 74, pp. 1644–1648.
2. Stetter H., Bander O., Neumann W. Neue Wege zur Darstellung von 1-Adamantyllessigsäure und ihrer Derivate // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1956, vol. 89, pp. 1922–1926.
3. Schleyer P. von R. A Simple Preparation of Adamantane // *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, vol. 79, pp. 3292–3292.
4. Bagrij E.I. Adamantany: Poluchenie, svoystva, primeneniye. Moscow: Nauka, 1989, 263 p.
5. Bosi S., Da Ros T., Spalluto G., Prato M. Fullerene derivatives: synthesis and biological properties // *Eur. J. Med. Chem.*, 2003, vol. 38, pp. 913–923.
6. Lu B., Zhang J., Li J., Yao J., Wang M., Zou Y., Zhu S. Synthesis and characterization of novel multi-alkyl chain fullerene derivatives // *Tetrahedron*, 2012, vol. 68, pp. 8924–8930.
7. Nakazono M., Hasegawa S., Yamamoto T., Zaitse K. Synthesis of 61-bis(1-adamantylcarbamoyl)-1,2-methano[60]fullerene and its antagonistic effect on haloperidol-induced catalepsy in mice // *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2004, vol. 14, pp. 5619–5621.
8. Tuktarov A.R., Khuzin A.A., Korolev V.V., Dzhemilev U.M. Regioselective hydroalumination of 1-vinyladamantane with diisobutylaluminum hydride in the presence of transition metal complexes // *Russ. J. Org. Chem.*, 2012, vol. 48, pp. 99–103.
9. Stockdale T.P., Williams C.M. Supramolecular assembly of adamantane-containing building blocks // *Chem. Soc. Rev.*, 2015, Vol. 44, pp. 7737–7763.
10. Dzhemilev U.M., Tuktarov A.R., Korolev V.V., Khalilov L.M. Aluminum hydride reduction of vinyladamantanes in the presence of transition metal complexes // *Pet. Chem.*, 2011, vol. 51, pp. 123–127.
11. Sanz D., Ponce M.A., Claramunt R.M., Fern andez-Castan  C., Foces-Foces C., Elguero J. Preparation and spectroscopic study of some 4-substituted adamantane-2,6-diones // *J. Phys. Org. Chem.*, 1999, vol. 12, pp. 455–469.
12. Suzuki T., Li Q., Khemani K.C., Wudl F. Pristine C₆₀: Buckminsterfullerene is thermodynamically unstable // *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, vol. 114, pp. 7301–7302.
13. Reinov M.V., Yurovskaya M.A. Adamantane-containing systems. Synthesis, properties, and applications // *Russ. Chem. Rev.*, 2007, vol. 76, pp. 715–730.
14. Prato M., Lucchini V., Maggini M., Stimfl E., Scorrano G., Eiermann M., Suzuki T., Wudl F. Synthesis and characterization of soluble C₆₀ derivatives // *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, vol. 115, pp. 8479–8480.
15. Osterodt J., Zett A., Vogtle F. Aromatic oligoamides and oligoester-amides with convergent binding sites for cations // *Tetrahedron*, 1996, vol. 52, pp. 4949–4962.



ISOMERIZATION OF FULLEROID C₆₀ CONTAINING AN ADAMANTANE FRAGMENT, INTO METHANOFULLERENE UNDER THE ACTION OF ULTRASOUND

© Z.S. Kinzyabaeva¹, A.R. Akhmetov¹, E.V. Borovik², R.A. Baykova¹, I.E. Alekhina²

¹Institute of Petrochemistry and Catalysis – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
141, prospect Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

²Ufa University of Science and Technology,
32, ulitsa Zaki Validi, 450076, Ufa, Russian Federation

The synthesis of a fullerene derivative conjugated with adamantane is based on an original catalytic selective method for the functionalization of carbon clusters with the participation of diazo compounds, previously developed in the laboratory of catalytic synthesis of the Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences. In the cycloaddition reaction of adamantane derivative hydrazone to fullerene C₆₀ under metal complex catalysis conditions in the presence of Pd(PPh₃)₂Cl₂, a single [5,6]-open isomer was obtained: a hexaadduct of fulleroid containing ethyl and adamantane fragments on the methylene bridge with a quantitative yield (the molar ratio of reagents C₆₀:Pd(PPh₃)₂Cl₂:adamantane hydrazone²:MnO₂ = 1:0.05:10:30). The scheme of synthesis of the initial hydrazone of adamantane derivative includes three successive stages based on the synthesis of adamantanecarboxylic acid chloride, its interaction with C₂H₅MgBr and the condensation reaction of the obtained adamantane ketone with hydrazine hydrate. The hydrazone of the adamantane derivative plays a dual role in this reaction: firstly, it is a reducing agent for the divalent palladium ion in Pd(PPh₃)₂Cl₂, i.e. it generates the active form of the catalyst; secondly, it is a reagent from which a diazo compound is formed *in situ* in the presence of the oxidizer MnO₂, which is attached to the fullerene framework to form a single [5,6]-open isomer. It was found that the resulting compound does not undergo isomerization into the [6,6]-closed one under thermal conditions (100 hours, 180°C), but undergoes isomerization under mild conditions under the action of ultrasound (air, room temperature, 1.5 hours). Atmospheric oxygen does not affect the sonochemical isomerization reaction: conducting reactions under anaerobic conditions does not change the yield of the reaction product. The obtained compounds were identified by the combined use of mass, UV, one- and two-dimensional NMR spectrometry. Identification of two isomeric forms of adamantane adducts of fullerene C₆₀ ([5,6]-open and [6,6]-closed) was carried out using ¹³C NMR spectra: the [5,6]-open isomer does not have signals of sp³-hybridized carbon atoms in the 70–90 ppm region; the [6,6]-closed isomer contains two signals of sp³-hybridized atoms of the fullerene sphere in the 70–90 ppm region.

Keywords: metal complex catalysis, ultrasound, fullerene C₆₀, adamantane, C₆₀ fullerenes, methanofullerenes, isomerization.