Тематический раздел: Исследование свойств веществ. **Обзор**
Утверждённая научная специальность ВАК: 1.4.3. Органическая химия; 1.4.4. Физическая химия; 1.4.14. Кинетика и катализ; 2.6.10. Технология органических веществ
Идентификатор ссылки на объект – ROI: jbc-01/25-84-11-51
Цифровой идентификатор объекта – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-11-51
Поступила в редакцию 5 ноября 2025 г. УДК 547.51.

Диамондоиды: от геохимических индикаторов к передовым технологиям

© Новиковский[1]*+ Анатолий Александрович, Неделькин[1] Владимир Иванович, Кобраков[2] Константин Иванович

[1] *Кафедра дорожно-строительных материалов и химических технологий. Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ), Ленинградский проспект, 64. г. Москва, 125319. Россия. Тел.: +7 (915) 455-82-18. E-mail: novikovskyi@mail.ru ; vinedelkin@mail.ru*

[2] *Кафедра органической химии. Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство). ул. Малая Калужская, д.1. г. Москва, 119071. Россия. Тел.: +7 (495) 811-01-01, доб. 1102. E-mail: kobrakov-ki@rguk.ru*

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: диамондоиды, геохимические индикаторы, функционализация, самоорганизующиеся монослои, катализ, медицинская химия, высокопроизводительные полимеры.

Аннотация

Обзор представляет собой комплексный анализ современных направлений исследований и применений диамондоидов – насыщенных наноразмерных углеводородов с алмазоподобной структурой.

Рассмотрена их ключевая роль в качестве уникальных геохимических индикаторов для оценки зрелости, миграции и биодеградации нефтей. Так, относительное содержание диамондоидов (например, адамантана, диамантана, триамантана) и соотношение их изомеров позволяют оценить степень термической зрелости нефти. А повышенное их содержание указывает на глубокий термический крекинг нефти, что помогает определить историю её преобразования в пласте. Диамондоиды устойчивы к микробному разложению, поэтому их наличие в биодеградируемых нефтях позволяет оценить степень разрушения других, менее стабильных углеводородов. Уникальные профили диамондоидов помогают соотносить нефти и конденсаты с конкретными материнскими породами, даже когда традиционные биомаркеры уже разрушены.

Особое внимание уделено достижениям в создании самоорганизующихся монослоев (СОМ) на основе диамондоидов для нанотехнологий. Благодаря низкой энтропийной плате при самосборке диамондоиды и их различные производные образуют более однородные, плотные и стабильные монослои с меньшим количеством дефектов по сравнению с гибкими алкантиолами. Диамондоидные СОМ открывают путь к созданию монохроматических источников электронов с рекордно низкой работой выхода и отрицательным сродством к электрону для электронной микроскопии, высокоплотных и стабильных молекулярных электронных устройств (например, молекулярных выпрямителей) и сенсоров, а также, помогают функционализировать поверхности для управления их химическими и электронными свойствами в катализе и нанотехнологиях.

Подробно описано применение диамондоидов в катализе, где они доказали свою исключительную ценность, выступая в роли лигандов, обеспечивающих беспрецедентную стерическую нагрузку и стабилизацию за счет сильных дисперсионных взаимодействий. Их применение привело к созданию высокоэффективных каталитических систем для широкого круга реакций, включая кросс-сочетание, С–Н-функционализацию и асимметричный синтез.

Диамондоиды, и в первую очередь адамантан, прочно вошли в арсенал медицинской химии как универсальные липофильные каркасы для модификации и создания новых лекарственных средств. Их применение выходит далеко за рамки простого «бустерного» эффекта, охватывая дизайн пептидомиметиков, противоопухолевых агентов, ингибиторов ферментов и уникальных биологических зондов. Исследования высших диамондоидов и гетеродиамондоидов открывают новые горизонты для создания более эффективных и селективных терапевтических соединений.

В области материаловедения продемонстрирована эффективность включения диамондоидов, в частности диамантана, в полимеры для придания им рекордных термических, механических и оптических характеристик.

Данная статья демонстрирует эволюцию диамондоидов из объектов фундаментальных исследований в ключевые компоненты передовых технологических решений в наноэлектронике, катализе, медицине и создании новых материалов, отмечая, однако, что основным ограничением для их широкого применения остается их высокая стоимость.

Содержание

Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:
Новиковский А.А., Неделькин В.И., Кобраков К.И. Диамондоиды: от геохимических индикаторов к передовым технологиям. *Бутлеровские сообщения.* **2025**. Т.84. №11. С.51-72. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-11-51

Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:
Новиковский А.А., Неделькин В.И., Кобраков К.И. Диамондоиды: от геохимических индикаторов к передовым технологиям. *Бутлеровские сообщения А.* **2025**. Т.11. №4. Id.6. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-11-51/ROI-jbc-RA/25-11-4-6

The output for citing the English online version of the article:
Anatoly A. Novikovsky, Vladimir I. Nedelkin, Konstantin I. Kobrakov. Diamondoids: from geochemical indicators to advanced technologies. *Butlerov Communications A.* **2025**. Vol.11. No.4. Id.6. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-11-51/ROI-jbc-A/25-11-4-6

Литература

[1] H. Schwertfeger, A.A. Fokin, P.R. Schreiner. Diamonds are a chemist's best friend: diamondoid chemistry beyond adamantane. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**. Vol.47. P.1022-1036. DOI:10.1002/anie.200701684
[2] M. Schoell, R.M.K. Carlson. Diamondoids and oil are not forever. *Nature*. **1999**. Vol.399. P.15-16.
[3] A.I. Nekhaev, E.I. Bagrii, A.L. Maximov. Petroleum nanodiamonds: new in diamondoid naphthenes. *Pet. Chem*. **2011**. Vol.51. P.86-95. DOI:10.1134/S0965544111020095
[4] A.I. Nekhaev, A.L. Maksimov. Diamondoids in oil and gas condensates (review). *Pet. Chem*. **2019**. Vol.59. P.1108-1117. DOI:10.1134/S0965544119100098
[5] S.K. Simakov. Nano- and micron-sized diamond genesis in nature: an overview. *Geosci. Front.* **2018**. Vol.9. P.1849-1858. DOI:10.1016/j.gsf.2017.10.006
[6] F. Langenhorst, M. Campione. Ideal and real structures of different forms of carbon, with some remarks on their geological significance. *J. Geol. Soc*. **2019**. Vol.176. P.337-347. DOI:10.1144/jgs2018-056
[7] P. Badziag, W.S. Verwoerd, W.P. Ellis, N.R. Greiner. Nanometre-sized diamonds are more stable than graphite. *Nature*. **1990**. Vol.343. P.244-245. DOI:10.1038/343244a0
[8] M. Zeiger, N. Jackel, V.N. Mochalin, V. Presser. Review: carbon onions for electrochemical energy storage. *J. Mater. Chem.* **2016**. Vol.4. P.3172-3196. DOI:10.1039/C5TA08295A
[9] X.G. Duan, W.J. Tian, H.Y. Zhang, H. Sun, Z. Ao, Z. Shao, S. Wang. Sp(2)/sp(3) framework from diamond nanocrystals: a key bridge of carbonaceous structure to carbocatalysis. *ACS Catalysis*. **2019**. Vol.9. P.7494-7519. DOI:10.1021/acscatal.9b01565
[10] D.B. Schupfer, F. Badaczewski, J. Peilstocker. Monitoring the thermally induced transition from sp(3)-hybridized into sp(2)-hybridized carbons. *Carbon*. **2021**. Vol.172. P.214-227. DOI:10.1016/j.carbon.2020.09.063
[11] R. Sassen, P. Post. Enrichment of diamondoids and C-13 in condensate from Hudson canyon, US Atlantic. *Org. Geochem*. **2008**. Vol.39. P.147-151. DOI:10.1016/j.orggeochem.2007.10.004
[12] M.V. Giruts, N.B. Derbetova, O.G. Erdnieva, O.A. Stokolos, V.N. Koshelev, G.N. Gordadze. Identification of tetramantanes in crude oils. *Pet. Chem*. **2013**. Vol.53. No.5. P.323-326. (Russian)
[13] C. Yang, Z.D. Wang, B.P. Hollebone, X. Peng, M. Fingas, M. Landriault. GC/MS quantitation of diamondoid compounds in crude oils and petroleum products. *Environ. Forensics*. **2006**. Vol.7. P.377-390. DOI:10.1080/15275920600996396
[14] J.E. Dahl, J.M. Moldowan, K.E. Peters, G.E. Claypool, M.A. Rooney, G.E. Michael, M.R. Mello, M.L. Kohnen. Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking. *Nature*. **1999**. Vol.399. P.54-57.
[15] W.S. Wingert. G.C.-m.s. analysis of diamondoid hydrocarbons in Smackover petroleums. *Fuel*. **1992**. Vol.71. P.37-43. DOI:10.1016/0016-2361(92)90190-Y
[16] R. Lin, Z.A. Wilk. Natural occurrence of tetramantane ($C_{22}H_{28}$), pentamantane ($C_{26}H_{32}$) and hexamantane ($C_{30}H_{36}$) in a deep petroleum reservoir. *Fuel.* **1995**. Vol.74. P.1512-1521. DOI:10.1016/0016-2361(95)00116-M

[17] A. Ma. Advancement in application of diamondoids on organic geochemistry. *J. Nat. Gas Geosci*. **2016**. Vol.1. P.257-265. DOI:10.1016/j.jnggs.2016.09.001
[18] W.M. Jiang, Y. Li, C. Fang, Z. Yu, Y. Xiong. Diamondoids in petroleum: their potential as source and maturity indicators. *Org. Geochem*. **2021**. Vol.160. P.104298. DOI:10.1016/j.orggeochem.2021.104298
[19] J.A. Williams, M. Bjoroy, D.L. Dolcater, J.C. Winters. Biodegradation in South Texas Eocene oils - effects on aromatics and biomarkers. *Org. Geochem*. **1986**. Vol.10. P.451-461. DOI:10.1016/0146-6380(86)90045-8
[20] H.G. Machel, H.R. Krouse, R. Sassen. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. *Appl. Geochem*. **1995**. Vol.10. P.373-389.
[21] L.K. Schulz, A. Wilhelms, E. Rein, A.S. Steen. Application of diamondoids to distinguish source rock facies. *Org. Geochem*. **2001**. Vol.32. P.365-375. DOI:10.1016/S0146-6380(01)00003-1
[22] T. Clark, T.M. Knox, H. Mackle. Calorimetric evaluation of enthalpies of formation of some bridged-ring hydrocarbons. Comparison with data from empirical force field calculations. *J. Am. Chem. Soc*. **1975**. Vol.97. P.3835-3836.
[23] J.H. Chen, J.M. Fu, G.Y. Sheng. Diamondoid hydrocarbon ratios: novel maturity indices for highly mature crude oils. *Org. Geochem*. **1996**. Vol.25. P.179-190. DOI:10.1016/S0146-6380(96)00125-8
[24] L. Pytlak, A. Kowalski, D. Gross, R.F. Sachsenhofer. (2017). Composition of diamondoids in oil samples from the alpine foreland basin, Austria: potential as indices of source rock facies, maturity and biodegradation. *J. Petroleum Geol*. **2017**. Vol.40. P.153-171. DOI:10.1111/jpg.12670
[25] I. Atwah, J.M. Moldowan, D. Koskella, J. Dahl. Application of higher diamondoids in hydrocarbon mudrock systems. *Fuel*. **2021**. Vol.284. P.118994. 10.1016/j.fuel.2020.118994
[26] K. Imuta, K. Ouchi. Isolation of adamantane from coal extract. *Fuel*. **1973**. Vol.52. P.301-302.
[27] C.C. Fang, Y.Q. Xiong, Y. Li. Generation and evolution of diamondoids in source rock. *Mar. Pet. Geol*. **2015**. Vol.67. P.197-203.
[28] Z. Wei, J.M. Moldowan, D.M. Jarvie, R. Hill. The fate of diamondoids in coals and sedimentary rocks. *Geology*. **2006**. Vol.34. P.1013-1016. DOI:10.1130/G22840A.1
[29] C. Fang, W. Wu, D. Liu, J. Liu. Evolution characteristics and application of diamondoids in coal measures. *J. Nat. Gas Geosci*. **2016**. Vol.1. P.93-99. DOI:10.1016/j.jnggs.2016.02.001
[30] J.P. Wagner, P.R. Schreiner. London dispersion in molecular chemistry-reconsidering steric effects. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**. Vol.54. P.12274-12296. DOI:10.1002/anie.201503476
[31] R.G. Nuzzo, D.L. Allara. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces. *J. Am. Chem. Soc*. **1983**. Vol.105. P.4481-4483. DOI:10.1021/ja00351a063
[32] E.M. King, M.A. Gebbie, N.A. Melosh. Impact of rigidity on molecular self-assembly. *Langmuir*. **2019**. Vol.35. P.16062-16069.
[33] V.V. Korolkov, S. Allen, C.J. Roberts, S.J.B. Tendler. Subsecond self-assembled monolayer formation. *J. Phys. Chem.* **2010**. Vol.114. P.19373-19377. DOI:10.1021/jp106289p
[34] M.M. Jobbins, A.F. Raigoza, S.A. Kandel. Adatoms at the sulfur-gold interface in 1-adamantanethiolate mono layers, studied using reaction with hydrogen atoms and scanning tunneling microscopy. *J. Phys. Chem*. **2011**. Vol.115. P.25437-25441.
[35] S. Fujii, U. Akiba, M. Fujihira. Geometry for self-assembling of spherical hydrocarbon cages with methane thiolates on Au(111). *J. Am. Chem. Soc*. **2002**. Vol.124. P.13629-13635. DOI:10.1021/ja026214t
[36] A.A. Dameron, L.F. Charles, P.S. Weiss. Structures and displacement of 1-adamantanethiol self-assembled monolayers on Au{111}. *J. Am. Chem. Soc*. **2005**. Vol.127. P.8697-8704.
[37] P.A. Reynolds. An X-ray diffuse-scattering study of the ordered, cubic, F{4}3m phase of adamantane (tricyclo[3.3.1.13,7]decane). *Acta Crystallogr*. **1978**. Vol.34. P.242-249. DOI:10.1016/0001-6160(75)90118-2
[38] A. Ulman. Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chem. Rev*. **1996**. Vol.96. P.1533-1554. DOI:10.1021/cr9502357
[39] W. Azzam, A. Bashir, O. Shekhah. Thermal study and structural characterization of self-assembled monolayers generated from diadamantane disulfide on Au(111). *Appl. Surf. Sci*. **2011**. Vol.257. P.3739-3747.
[40] T.M. Willey, J.D. Fabbri, J.R.I. Lee. Near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy of diamondoid thiol monolayers on gold. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**. Vol.130. P.10536-10544.
[41] A.A. Dameron, J.R. Hampton, R.K. Smith. Microdisplacement printing. *Nano Lett*. **2005**. Vol.5. P.1834-1837.
[42] J.J. Schwartz, J.N. Hohman, E.I. Morin, P.S. Weiss. Molecular flux dependence of chemical patterning by microcontact printing. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2013**. Vol.5. P.10310-10316.
[43] T. Kitagawa, Y. Idomoto, H. Matsubara. Rigid molecular tripod with an adamantane framework and thiol legs. Synthesis and observation of an ordered monolayer on Au(111). *J. Org. Chem*. **2006**. Vol.71. P.1362-1369. DOI:10.1021/jo051863j
[44] S. Katano, Y. Kim, H. Matsubara. Hierarchical chiral framework based on a rigid adamantane tripod on Au(111). *J. Am. Chem. Soc*. **2007**. Vol.129. P.2511-2515.
[45] T. Kitagawa, H. Matsubara, K. Komatsu. Ideal redox behavior of the high-density self-assembled monolayer of a molecular tripod on a Au(111) surface with a terminal ferrocene group. *Langmuir*. **2013**. Vol.29. P.4275-4282.
[46] B.A. Tkachenko, N.A. Fokina, L.V. Chernish. Functionalized nanodiamonds part 3: thiolation of tertiary bridgehead alcohols. *Org. Lett*. **2006**. Vol.8. P.1767-1770. DOI:10.1021/ol053136g

[47] A.A. Fokin, P.R. Schreiner, N.A. Fokina. Reactivity of [1(2,3)4]pentamantane (Td-pentamantane): a nanoscale model of diamond. *J. Org. Chem*. **2006**. Vol.71. P.8532-8540.
[48] T.M. Willey, J.R.I. Lee, J.D. Fabbri. Determining orientational structure of diamondoid thiols attached to silver using near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom*. **2009**. Vol.172. P.69-77. DOI:10.1016/j.elspec.2009.03.011
[49] Y.Y. Lopatina, V.I. Vorobyova, A.A. Fokin. (2019). Structures and dynamics in thiolated diamantane derivative monolayers. *J. Phys. Chem. C* **2019**. Vol.123. P.27477-27482. DOI:10.1021/acs.jpcc.9b06625
[50] W.L. Yang, J.D. Fabbri, T.M. Willey. Monochromatic electron photoemission from diamondoid monolayers. *Science*. **2007**. Vol.316. P.1460-1462. DOI:10.1126/science.1141811
[51] N.D. Drummond, A.J. Williamson, R.J. Needs, G. Galli. Electron emission from diamondoids: a diffusion quantum Monte Carlo study. *Phys. Rev. Lett*. **2005**. Vol.95. P.096801. DOI:10.1103/PhysRevLett.95.096801
[52] W.A. Clay, Z. Liu, W.L. Yang. Origin of the monochromatic photoemission peak in diamondoid monolayers. *Nano Lett*. **2009**. Vol.9. P.57-61. DOI:10.1021/nl802310k
[53] S. Roth, D. Leuenberger, J. Osterwalder. Negative-electron-affinity diamondoid monolayers as high-brilliance source for ultrashort electron pulses. *Chem. Phys. Lett*. **2010**. Vol.495. P.102-108. DOI:10.1016/j.cplett.2010.06.063
[54] H. Yan, K.T. Narasimha, J. Denlinger. Monochromatic photocathodes from graphene-stabilized diamondoids. *Nano Lett*. **2018**. Vol.18. P.1099-1103. DOI:10.1021/acs.nanolett.7b04645
[55] S. Grimme, R. Huenerbein, S. Ehrlich. On the importance of the dispersion energy for the thermodynamic stability of molecules. *Chem. Phys. Chem*. **2011**. Vol.12. P.1258-1261. DOI:10.1002/cphc.201100127
[56] K.A. Agnew-Francis, C.M. Williams. Catalysts containing the adamantane scaffold. *Adv. Synth. Catal*. **2016**. Vol.358. P.675-700. DOI:10.1002/adsc.201500949
[57] A. Zapf, A. Ehrentraut, M. Beller. A new highly efficient catalyst system for the coupling of nonactivated and deactivated aryl chlorides with arylboronic acids. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2000**. Vol.39. P.4153-4155. DOI: 10.1002/1521-3773(20001117)39:22<4153::AID-ANIE4153>3.0.CO;2-T
[58] A. Tewari, M. Hein, A. Zapf, M. Beller. General synthesis and catalytic applications of di(1-adamantyl)-alkylphosphines and their phosphonium salts. *Synthesis*. **2004**. P.935-941. DOI:10.1055/s-2004-82313
[59] A. Ehrentraut, A. Zapf, M. Beller. A new efficient palladium catalyst for Heck reactions of deactivated aryl chlorides. *Synlett*. **2000**. P.1589-1592. DOI:10.1055/s-2000-7919
[60] H. Schwertfeger, M.M. Machuy, C. Würtele. Diamondoid phosphines - selective phosphorylation of nanodiamonds. *Adv. Synth. Catal*. **2010**. Vol.352. P.609-615. DOI:10.1002/adsc.200900774
[61] O. Moncea, M.A. Gunawan, D. Poinsot. Defying stereotypes with nanodiamonds: stable primary diamondoid phosphines. *J. Org. Chem*. **2016**. Vol.81. P.8759-8769. DOI:10.1021/acs.joc.6b01219
[62] O. Moncea, D. Poinsot, A.A. Fokin. Palladium-catalyzed C2-H arylation of unprotected (N-H)-indoles "on water" using primary diamantyl phosphine oxides as a class of primary phosphine oxide ligands. *Chem. Cat. Chem*. **2018**. Vol.10. P.2915-2922. DOI:10.1002/cctc.201800187
[63] A.J. Arduengo, R.L. Harlow, M. Kline. A stable crystalline carbene. *J. Am. Chem. Soc*. **1991**. Vol.113. P.361-363. DOI:10.1021/ja00001a054
[64] H. Richter, H. Schwertfeger, P.R. Schreiner. Thieme chemistry journal awardees - where are they now? Synthesis of diamantane-derived *N*-heterocyclic carbenes and applications in catalysis. *Synlett*. **2009**. P.193-197. DOI:10.1055/s-0028-1087676
[65] J. He, M. Wasa, K.S.L. Chan, J.Q. Yu. Palladium(0)-catalyzed alkynylation of C(sp3)-H bonds. *J. Am. Chem. Soc*. **2013**. Vol.135. P.3387-3390. DOI:10.1021/ja400648w
[66] A. Flores-Gaspar, A. Gutierrez-Bonet, R. Martin. *N*-heterocyclic carbene dichotomy in Pd-catalyzed acylation of aryl chlorides via C−H bond functionalization. *Org. Lett*. **2012**. Vol.14. P.5234-5237. DOI:10.1021/ol3023819
[67] C.E. Müller, L. Wanka, K. Jewell, P.R. Schreiner. Enantioselective kinetic resolution of trans-cycloalkane-1,2-diols. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2008**. Vol.47. P.6180-6183. DOI:10.1002/anie.200800641
[68] C.E. Müller, D. Zell, P.R. Schreiner. One-pot desymmetrization of meso-1,2-hydrocarbon diols through acylation and oxidation. *Chem. Eur. J*. **2009**. Vol.15. P.9647-9650.
[69] C.E. Müller, R. Hrdina, R.C. Wende, P.R. Schreiner. A multicatalyst system for the one-pot desymmetrization/oxidation of meso-1,2-alkane diols. *Chem. Eur. J*. **2011**. Vol.17. P.6309-6314. DOI:10.1002/chem.201100498
[70] L. Wanka, K. Iqbal, P.R. Schreiner. The lipophilic bullet hits the targets: medicinal chemistry of adamantane derivatives. *Chem. Rev*. **2013**. Vol.113. P.3516-3604. DOI:10.1021/cr100264t
[71] J. Liu, D. Obando, V. Liao. The many faces of the adamantyl group in drug design. *Eur. J. Med. Chem*. **2011**. Vol.46. P.1949-1963. DOI:10.1016/j.ejmech.2011.01.047
[72] G. Lamoureux, G. Artavia. Use of the adamantane structure in medicinal chemistry. *Curr. Med. Chem*. **2010**. Vol.17. P.2967-2978. DOI:10.2174/092986710792065027
[73] Š. Horvat, K. Mlinarić-Majerski, L. Glavaš-Obrovac. Tumor-cell-targeted methionine-enkephalin analogues containing unnatural amino acids: design, synthesis, and in vitro antitumor activity. *J. Med. Chem*. **2006**. Vol.49. P.3136-3142. DOI: 10.1021/jm051026+

[74] H. Schwertfeger, C. Würtele, M. Serafin. Monoprotection of diols as a key step for the selective synthesis of unequally disubstituted diamondoids (nanodiamonds). *J. Org. Chem*. **2008**. Vol.73. P.7789-7792. DOI:10.1021/jo801321s
[75] A.A. Fokin, M. Sekutor, P.R. Schreiner. the chemistry of diamondoids, building blocks for ligands, catalysts, pharmaceuticals, and materials. *Book.* **2024**. ISBN: 978-3-527-81293-6. P.368. DOI:10.1002/9783527812950
[76] V.V. Kapoerchan, A.D. Knijnenburg, M. Niamat. An adamantyl amino acid containing gramicidin S analogue with broad spectrum antibacterial activity and reduced hemolytic activity. *Chem. Eur. J.* **2010**. Vol.16. P.12174-12181. DOI: 10.1002/chem.201001686
[77] J.J. Wang, S.S. Wang, C.F. Lee. (1997). In vitro antitumor and antimicrobial activities of *N*-substituents of maleimide by adamantane and diamantane. *Chemotherapy*. **1997**. Vol.43. P.182-189. DOI:10.1159/000239557
[78] J.J. Wang, Y.F. Chang, Y.T. Chern, C.W. Chi. Study of *in vitro* and *in vivo* effects of 1,6-bis 4-(4-amino-3-hydroxyphenoxy)phenyl diamantane (DPD), a novel cytostatic and differentiation inducing agent, on human colon cancer cells. *Br. J. Cancer*. **2003**. Vol.89. P.1995-2003. DOI:10.1038/sj.bjc.6601337
[79] V.V. Bakhonsky, A.A. Pashenko, J. Becker. Synthesis and antiproliferative activity of hindered, chiral 1,2-diamino-diamantane platinum(II) complexes. *Dalton Trans*. **2020**. Vol.49. P.14009-14016. DOI:10.1039/d0dt02391d
[80] P. Hodek, P. Janščak, P. Anzenbacher. Metabolism of diamantane by rat liver microsomal cytochromes P-450. *Xenobiotica*. **1988**. Vol.18. P.1109-1118. DOI: 10.3109/00498258809042233
[81] P. Hodek, J. Burkhard, J. Janku. Probing the cytochrome P-450 2B1 active site with diamantoid compounds. *Gen. Physiol. Biophys*. **1995**. Vol.14. P.225-239.
[82] M. Stiborova, H. Hansikova, E. Frei. Cytochromes P450 2B1 and P450 2B2 demethylate *N*-nitrosodimethylamine and *N*-nitrosomethylaniline *in vitro*. *Gen. Physiol. Biophys*. **1996**. Vol.15. P.211-221.
[83] P. Hodek, S. Smrček. Evaluation of 3-azidiamantane as photoaffinity probe of cytochrome P450. *Gen. Physiol. Biophys*. **1999**. Vol.18. P.181-198.
[84] P. Hodek, M. Karabec, M. Šulc. Mapping of cytochrome P450 2B4 substrate binding sites by photolabile probe 3-azidiamantane: identification of putative substrate access regions. *Arch. Biochem. Biophys*. **2007**. Vol.468. P.82-91. DOI:10.1016/j.abb.2007.09.017
[85] Y. Wang, B.A. Tkachenko, P.R. Schreiner, A. Marx. Diamondoid-modified DNA. *Org. Biomol. Chem*. **2011**. Vol.9. P.7482-7490. DOI:10.1039/C1OB05929G
[86] C. Bouillon, A. Meyer, S. Vidal. Microwave assisted "click" chemistry for the synthesis of multiple labeled-carbohydrate oligonucleotides on solid support. *J. Org. Chem*. **2006**. Vol.71. P.4700-4702. DOI:10.1021/jo060572n
[87] J.B. Crumpton, W.L. Santos. Site-specific incorporation of diamondoids on DNA using click chemistry. *Chem. Commun*. **2012**. Vol.48. P.2018-2020. DOI:10.1039/C2CC16860J
[88] V. Bane, M. Lehane, M. Dikshit. Tetrodotoxin: chemistry, toxicity, source, distribution and detection. *Toxins*. **2014**. Vol.6. P.693-755. DOI:10.3390/toxins6020693
[89] S. Uzir, A.M. Mustapha, A.H.A. Hadi. Terengganensines A and B, dihydroeburnane alkaloids from Kopsia terengganensis. *Tetrahedron Lett*. **1997**. Vol.38. P.1571-1574. DOI:10.1016/S0040-4039(97)00152-4
[90] T.C. Trevisan, E.A. Silva, E.L. Dall'Oglio. New quinolizidine and diaza-adamantane alkaloids from Acosmium dasycarpum (Vog.) Yakovlev-Fabaceae. *Tetrahedron Lett.* **2008**. Vol.49. P.6289-6292. DOI:10.1016/j.tetlet.2008.06.124
[91] Z. Wei, J.M. Moldowan, F. Fago. Origins of thiadiamondoids and diamondoidthiols in petroleum. *Energy Fuel*. **2007**. Vol.21. P.3431-3436. DOI:10.1021/ef7003333
[92] A.A. Fokin, T.S. Zhuk, A.E. Pashenko. Oxygen-doped nanodiamonds: synthesis and functionalizations. *Org. Lett.* **2009**. Vol.11. P.3068-3071. DOI:10.1021/ol901089h
[93] A.A. Fokin, O.K. Reshetylova, V.V. Bakhonsky. Synthetic doping of diamondoids through skeletal editing. *Org. Lett*. **2022**. Vol.24. P.4845-4849. DOI:10.1021/acs.orglett.2c00982
[94] K. Yang, J.W. Guo. Three-dimensional nanoporous organic frameworks based on rigid unites. *Mater. Lett*. **2019**. Vol.236. P.155-158. DOI:10.1016/j.matlet.2018.10.051
[95] A. Ghosh, S.F. Sciamanna, J.E. Dahl. Effect of nanoscale diamondoids on the thermomechanical and morphological behaviors of polypropylene and polycarbonate. *J. Polym. Sci. B* **2007**. Vol.45. P.1077-1089. DOI:10.1002/polb.21161
[96] D.R. Robello. Moderately high refractive index, low optical dispersion polymers with pendant diamondoids. *J. Appl. Polym. Sci*. **2013**. Vol.127. P.96-103. DOI:10.1002/app.37802
[97] C. Sinkel, S. Agarwal, N.A. Fokina, P.R. Schreiner. Synthesis, characterization, and property evaluations of copolymers of diamantyl methacrylate with methyl methacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**. Vol.114. P.2109-2115. DOI:10.1002/app.30206
[98] M. Padmanaban, S. Chakrapani, G. Lin. Novel diamantane polymer platform for resist applications. *J. Photopolym. Sci. Technol*. **2007**. Vol.20. P.719-728. DOI:10.1117/12.713111
[99] Y.T. Chern. Synthesis and properties of new polycyclic polyesters from 1,6-diamantanedicarboxylic acyl chloride and aromatic diols. *Macromolecules*. **1995**. Vol.28. P.5561-5566. DOI:10.1021/ma00120a021
[100] Y.T. Chern, C.M. Huang. Synthesis and characterization of new polyesters derived from 1,6- or 4,9-diamantanedicarboxylic acyl chlorides with aryl ether diols. *Polymer*. **1998**. Vol.39. P.2325-2329.
[101] T.D. Dang, M.J. Dalton, N. Venkatasubramanian. Synthesis and characterization of polyaryeneetherketone triphenylphosphine oxides incorporating cycloaliphatic/cage hydrocarbon structural units. *J. Polym. Sci. A.* **2004**. Vol.42. P.6134-6142. DOI:10.1002/pola.20457

[102] Y.T. Chern, W.L. Wang. Synthesis and properties of new polyamides based on diamantane. *Macromolecules*. **1995**. Vol.28. P.5554-5560. DOI:10.1021/ma00120a020
[103] Y.T. Chern, W.L. Wang. Synthesis and characterization of tough polycyclic polyamides containing 4,9-diamantyl moieties in the main chain. *J. Polym. Sci. A.* **1996**. Vol.34. P.1501-1509. DOI:10.1002/(SICI)1099-0518(199606)34:8<1501::AID-POLA14>3.0.CO;2-C
[104] Y.T. Chern. Synthesis of polyamides derived from 4,9-bis(4-aminophenyl)diamantane. *Polymer*. **1998**. Vol.39. P.4123-4127.
[105] Y.T. Chern, W.L. Wang. Synthesis and characterization of new polyamides derived from 1,6-bis 4-(4-aminophenoxy)phenyl diamantane. *J. Polym. Sci. A.* **1998**. Vol.36. P.2185-2192. DOI:10.1002/(SICI)1099-0518(19980930)36:13<2185::AID-POLA3>3.0.CO;2-T
[106] Anatoly A. Novikovsky, Vladimir I. Nedelkin, Konstantin I. Kobrakov. Diamondoids: from geochemical indicators to advanced technologies. *Butlerov Communications A.* **2025**. Vol.11. No.4. Id.6. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-11-51/ROI-jbc-A/25-11-4-6
[107] Новиковский А.А., Неделькин В.И., Кобраков К.И. Диамондоиды: от геохимических индикаторов к передовым технологиям. *Бутлеровские сообщения А.* **2025**. Т.11. №4. Id.6. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-11-51/ROI-jbc-RA/25-11-4-6

The English version of the article have been published in the international edition of the journal

Butlerov Communications A

Advances in Organic Chemistry & Technologies

The Reference Object Identifier – ROI: jbc-A/25-11-4-5
The Digital Object Identifier – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-11-51/ROI-jbc-A/25-11-4-5

Diamondoids: from geochemical indicators to advanced technologies

Anatoly A. Novikovsky,[1]*+ **Vladimir I. Nedelkin**,[1] **Konstantin I. Kobrakov**[2]

[1] *Department of Road Construction Materials and Chemical Technology. Moscow Automobile and Road Construction State Technical University (MADI). Leningrad Ave., 64. Moscow, 125319. Russia. Phone: +7 (915) 455-82-18. E-mail: novikovskyi@mail.ru ; vinedelkin@mail.ru*

[2] *Department of Organic Chemistry. A.N. Kosygin Russian State University (Technology. Design. Art). Malaya Kaluzhskaya St., 1. Moscow, 119071. Russia. Phone: +7 (495) 811-01-01, ext. 1102. E-mail: kobrakov-ki@rguk.ru*

*Supervising author; +Corresponding author

Keywords: diamondoids, geochemical indicators, functionalization, self-assembled monolayers, catalysis, medicinal chemistry, high-performance polymers.

Abstract

This review provides a comprehensive analysis of current research directions and applications of diamondoids – saturated nanoscale hydrocarbons with a diamond-like structure.

Their key role as unique geochemical indicators for assessing the maturity, migration, and biodegradation of oils is considered. For instance, the relative content of diamondoids (e.g., adamantane, diamantane, triamantane) and the ratio of their isomers allow for estimating the degree of thermal maturity of oil. Their elevated concentration indicates deep thermal cracking of oil, helping to determine its transformation history within the reservoir. Diamondoids are resistant to microbial degradation; therefore, their presence in biodegraded oils allows for assessing the extent of destruction of other, less stable hydrocarbons. Unique diamondoid profiles help correlate oils and condensates with specific source rocks, even when traditional biomarkers are already destroyed.

Special attention is paid to advances in creating self-assembled monolayers (SAMs) based on diamondoids for nanotechnology. Due to the low entropic penalty during self-assembly, diamondoids and their various derivatives form more uniform, dense, and stable monolayers with fewer defects compared to flexible alkanethiols. Diamondoid-based SAMs pave the way for creating monochromatic electron sources with record-low work function and negative electron affinity for electron microscopy, high-density and stable molecular electronic devices (e.g., molecular rectifiers) and sensors, as well as for functionalizing surfaces to control their chemical and electronic properties in catalysis and nanotechnology.

The application of diamondoids in catalysis is described in detail, where they have proven exceptionally valuable, acting as ligands providing unprecedented steric bulk and stabilization through strong dispersion interactions. Their use has led to the creation of highly efficient catalytic systems for a wide range of reactions, including cross-coupling, C–H functionalization, and asymmetric synthesis.

Diamondoids, primarily adamantane, have become firmly established in the arsenal of medicinal chemistry as versatile lipophilic scaffolds for modifying and creating new pharmaceutical agents. Their application extends far beyond a simple "booster" effect, encompassing the design of peptidomimetics, anticancer agents, enzyme inhibitors, and unique biological probes. Research into higher diamondoids and heterodiamondoids opens new horizons for creating more effective and selective therapeutic compounds.

In the field of materials science, the effectiveness of incorporating diamondoids, particularly diamantane, into polymers to impart record thermal, mechanical, and optical properties is demonstrated.

This article demonstrates the evolution of diamondoids from objects of fundamental research into key components of advanced technological solutions in nanoelectronics, catalysis, medicine, and the creation of new materials, while noting, however, that their high cost remains the main limitation for their widespread application.

Contents