

Ученый номера

В этом номере мы представляем академика Сергея Михайловича Алдошина — известного специалиста в области химической физики, фото- и биокоординационной химии и рентгеноструктурного анализа

Академик Сергей Михайлович Алдошин



Алдошин Сергей Михайлович родился 3 марта 1953 года в с. Красные Починки Кадомского района Рязанской области. В 1971 г. он поступил на химический факультет Ростовского-на-Дону Государственного Университета (РГУ); на третьем курсе был переведен на индивидуальный план обучения в Университете и получал образование, совмещая учебу и научную работу в лаборатории рентгеноструктурного анализа Отделения Института химической физики в Черноголовке. В 1975 г. он защитил дипломную работу, которая была удостоена медали на Всесоюзном конкурсе дипломных работ, и был распределен в Отделение Института химической физики в Черноголовке (ОИХФ АН СССР).

В ОИХФ С.М. Алдошин прошел путь от лаборанта, младшего, старшего, ведущего научного сотрудника, заведующего лабораторией структурной химии, заместителя директора Института по научной работе до директора Института.

В 1977 г. С.М. Алдошин успешно защитил кандидатскую, а в 1986 г. — докторскую диссертации, звание профессора было присвоено ему в 1996 г. В 2000 г. С.М. Алдошин был избран членом-корреспондентом, а в 2003 г. — академиком Российской Академии наук.

С 1997 г. С.М. Алдошин является директором Института проблем химической физики РАН (правопреемник ОИХФ АН СССР, г. Черноголовка).

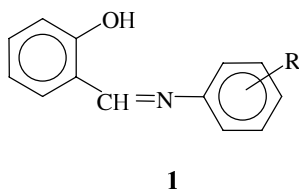
В кандидатской диссертации С.М. Алдошина, выполненной в ОИХФ в содружестве с химическим факультетом РГУ (проф. В. А. Коган), исследованы комплексы никеля, палладия и меди с необычными химическими, магнитными и электрическими свойствами. Впервые рентгеноструктурно доказано стерически невыгодное *cis*-строение пятичленного координационного узла в комплексах меркаптоазометиннов и раз-

нозвенное хелатирование в палладиевых комплексных соединениях меркаптоазолигандов, приводящее к одновременной реализации пяти- и шестичленных металлоциклов PdN₂S₂.

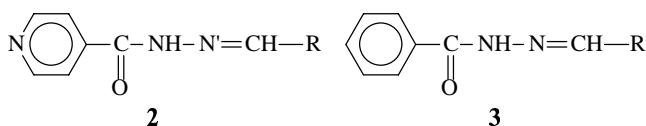
Докторская диссертация С.М. Алдошина посвящена исследованию строения фотохромных соединений, синтезированных в НИИ физической и органической химии (академик В. И. Минкин). Для ряда практически важных классов органических фотохромов установлена связь между строением и фотохимическими свойствами этих соединений в твердой фазе. Развита структурные способы управления этими свойствами через молекулярную и кристаллическую структуру. Изучены особенности фотохромных превращений в кристаллах. Предложены способы управления прямой и обратной реакцией в твердой фазе за счет целенаправленной упаковки молекул, что позволяет использовать кристаллы этих соединений для создания реверсивных систем оптической записи информации высокой плотности.

В лаборатории структурной химии под руководством С.М. Алдошина выполнены обширные исследования в рамках общей проблемы: строение молекул — структура твердого тела — физические и химические свойства вещества с различными типами фотопревращений: изомеризацией этиленов, циклизацией фульгидов, внутримолекулярным фотопереносом тяжелых групп атомов. Изучено влияние строения молекулы в кристаллах на их фотофизические свойства, в частности, влияние структуры нежестких молекул на их спектрально-люминесцентные свойства, что позволило создать новые фотохромные материалы с необычными свойствами. Развивается новое направление в химии твердого тела, а именно, кристаллохимическая инженерия фотохромных систем с различными типами фотохимических превращений.

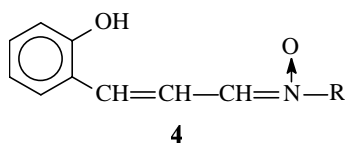
Отмечу основные аспекты этих работ. Коллективом, возглавляемым С.М. Алдошиным, изучены особенности кристаллического строения производных салицилаларилиминов **1**, определяющие их фотоили термохромные свойства [1–3].



При исследовании особенностей кристаллического строения производных гидразидов **2** [1, 4–6] и **3** [7–11] с межмолекулярной водородной связью (МВС) Алдошин впервые предложил и успешно реализовал идею кристаллохимической инженерии фотохромных систем с межмолекулярным переносом протона.

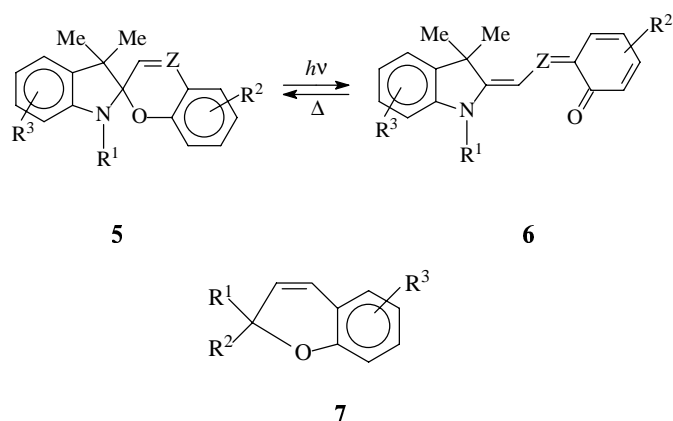


Изучена роль кооперативных эффектов и структура межмолекулярных водородных связей, обеспечивающая благоприятные условия для межмолекулярного переноса протона в кристаллах различных классов потенциально таутомерных органических соединений, предложена количественная теория, описывающая кооперативную динамику переноса протона по водородным связям. В кристаллах прототропных органических соединений с МВС реакционные N, O-центры локализованы на разных молекулах, что позволяет влиять на барьер переноса протона и устойчивость образующейся формы через упаковку молекул и структуру МВС. Определены кристаллохимические условия целенаправленной организации в кристаллах разнообразных МВС и прототропных каналов NH...O, NH...N, NH...W...N, NH...W...O с разной энергией активации фотопереноса протона. Изучены условия и структурный механизм перестройки системы МВС в кристаллах, что позволило получать фотохромные соединения с требуемым каналом переноса протона и энергией активации. Показано, что фотохромные свойства альдонитронов **4** обусловлены реализацией МВС типа OH...O и переносом протона между атомами кислорода, стабилизирующих фотопродукты и препятствующих побочным фотореакциям в кристаллах [12–14].



Важное место в фотохимических исследованиях С.М. Алдошина и сотр. заняло решение вопросов связи фотохромных свойств с тонкими особенностями структуры циклической **5** и открытой **6** форм спиропиранов ($Z = \text{CH}$) и спирооксазинов ($Z = \text{N}$), участвующих в обратимом фототермохромном процессе (1) [15–20], а также 2Н-хроменов **7** [21, 23].

Результаты этих исследований дали возможность сформировать представления о необходимых парамет-



рах кристаллического строения, обеспечивающие обратимые фотопревращения в монокристаллах, что позволило создавать на их основе реверсивные системы с новыми принципами записи информации высокой плотности.

Ценная информация для решения тех же задач получена на основе данных квантово-химических исследований особенностей фотоизомеризации спиропиранов **5** ($Z = \text{CH}$), спирооксазинов **5** ($Z = \text{N}$) и 2Н-хроменов **7** в электронно-возбужденном S_1 - и основном S_0 -состояниях [1, 24]. Показано, что на поверхности потенциальной энергии спиропиранов, спирооксазинов и хроменов имеются области неадиабатических взаимодействий синглетных и триплетных термов, в которых реализуются безызлучательные переходы, приводящие к образованию различных изомеров с разной кинетикой темнового обесцвечивания.

Велики заслуги С.М. Алдошина и возглавляемого им коллектива в развитии биокоординационной химии. В связи с интенсивными исследованиями роли NO в биорегуляции и иммунологии все большую актуальность в последние годы приобретает поиск новых классов доноров монооксида азота. Прежде всего это обусловлено необходимостью направленной доставки NO *in vivo* для фундаментального изучения механизмов образования и превращений NO-интермедиатов. Механизмы этих реакций практически не исследованы по причине крайней нестабильности реальных нитрозильных негемовых белков, которые, как известно, являются долгоживущими биорезервуарами монооксида азота в организмах млекопитающих, обеспечивая транспорт эндогенного NO.

Стабильные нитрозилтиолаты железа с биофункциональными лигандами, впервые синтезированные и изученные под руководством С.М. Алдошина, могут быть использованы в качестве модельных соединений при изучении механизмов взаимодействия активных участков нитрозильных железо-серных белков с различными биологическими субстратами *in vivo* и *in vitro*. Исследованы новые полифункциональные соединения, сочетающие в одной кристаллической решетке различные структурные фрагменты, определяющие фотохромные, электрические и магнитные свойства. На этой основе были созданы материалы с уникальными свойствами [25–31].

Разработаны методы синтеза нитрозильных комплексов железа с серосодержащими гетероциклическими лигандами — структурных аналогов нитрозильных [Fe, S] активных центров негемовых протеинов.

Изучено строение, кинетика фиксации и выделения NO, взаимные превращения комплексов. Полученные результаты не только позволили понять механизм фиксации NO *in vivo* комплексами Fe, но и открыли пути создания на их основе новых полифункциональных лекарственных препаратов.

Алдошин — автор более 200 научных публикаций. Только за последние пять лет им совместно с учениками опубликовано около 60 научных статей, получены многочисленные патенты на изобретения.

С.М. Алдошин ведет большую научно-организационную и научно-педагогическую работу, являясь директором крупнейшего Института РАН, заместителем председателя Научного центра РАН в Черноголовке, членом двух спецсоветов ИПХФ РАН. Он — один из организаторов Филиала МГУ в Черноголовке, исполняет обязанности заместителя директора. Наряду с воспитанием собственных учеников, составляющих успешно работающую научную школу, он постоянно занимается привлечением молодежи в науку, вникает в организацию работ и быта студентов и аспирантов в Научном центре.

Алдошин — профессор химического факультета МГУ, председатель секции кристаллохимии Научного совета РАН по химическому строению и реакционной способности, почетный доктор РГУ. Под его председательством с 1998 г. в России возобновлено проведение Национальных кристаллохимических конференций, которые являются преемниками Всесоюзных форумов кристаллохимиков.

С.М. Алдошин активно организует взаимодействие ИПХФ РАН, ряда других институтов Российской Академии наук с Правительством Московской области в сфере реализации высоких технологий.

В течение последних лет расширено взаимодействие Института с мировым научным сообществом, особенно в сфере коммерциализации прикладных разработок и использования различных международных и отечественных научных фондов. Алдошин — активный организатор работы Института в области инновационной деятельности: под его руководством с помощью отечественных и зарубежных специалистов производится обучение ведущих сотрудников Института коммерциализации прикладных разработок. Этот опыт в настоящее время начинает осваиваться и другими институтами РАН. В течение последних пяти лет на основе разработанных в ИПХФ РАН технологий создан ряд производств, как в России, так и за рубежом.

Помимо большой научной и организационной работы, выполняемой С.М. Алдошиным как директором Института, членом бюро Отделения химии и наук о материалах РАН и Президиума РАН, он является директором-организатором Инновационного агентства РАН, членом бюро Советов по инновационной деятельности и интеллектуальной собственности при Президиуме РАН и региональных научных центров. С.М. Алдошин осуществляет руководство Научным Советом РАН по выставкам, постоянно действующих Комиссий Президиума РАН по совершенствованию структуры РАН, экспортному контролю; входит в со-

став экспертного совета ВАК по химии, активно выступает в СМИ по вопросам законодательства в науке и интеллектуальной собственности, взаимодействует по этим вопросам с законодательными органами РФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Aldoshin S.M., Chuev I.I.* Correlations, Transformations and Interactions in Organic Crystal Chemistry. Oxford University Press, UK, 1994, p. 79–92.
2. *Aldoshin S.M., Knyazhansky M.I., Metelitsa A.V. J.* Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 1996, v. 97, p. 121–126.
3. *Алдошин С.М., Надточенко В.А., Борденюк А.Н. и др.* Химическая физика, 2004 (в печати).
4. *Aldoshin S.M., Atovtayan Y.G., Chuev I.I. e. a. J.* Molec. Struct., 1999, v. 474, p. 177–186.
5. *Алдошин С.М., Семенов Ю.Е., Смирнов В.А., Рогачев Б.Г.* Изв. АН. Сер. хим., 2001, № 12, с. 2359–2361.
6. *Алдошин С.М., Ткаченко Л.И., Семенов Ю.Е. и др.* Там же, 2002, с. 776–779.
7. *Aldoshin S.M. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1997, v. 298, p. 105–114.
8. *Алдошин С.М., Атовмян Е.Г., Чуев И.И.* Изв. АН. Сер. хим., 1998, № 7, с. 1369–1373.
9. *Aldoshin S.M., Atovtayan Y.G., Nikonova L.A. J.* Mol. Struct., 1999, v. 474, p. 167–175.
10. *Алдошин С.М., Сафоклов Б.Б., Атовмян Е.Г. и др.* Изв. АН. Сер. хим., 2002, № 12, p. 2224–2229.
11. *Алдошин С.М., Атовмян Е.Г., Никонова Л.А. и др.* Там же, 2002, № 1, с. 96–100.
12. *Алдошин С.М., Утенышев А.Н.* Там же, 1996, № 11, с. 2670–2675.
13. *Aldoshin S.M., Utenyshev A.N. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1996, v. 281, p. 251–265.
14. *Aldoshin S.M., Volokhov V.M., Polyuanov L.V.* Chem. Phys. Reports, 1998, v. 17, p. 1807–1815.
15. *Aldoshin S.M., Anisimov V.M. J.* Mol. Struct., 1997, v. 419, p. 77–84.
16. *Алдошин С.М., Чуев И.И., Филипенко О.С. и др.* Изв. АН. Сер. хим., 1998, с. 1121–1128.
17. *Aldoshin S.M. Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, 1999, v. 2, p. 7, 292–355.
18. *Буланов А.О., Лукьянов Б.С., Метелица А.В., Минкин В.И., Алдошин С.М. и др.* Изв. АН. Сер. хим., 2002, № 3, с. 431–435.
19. *Алдошин С.М., Буланов А.О., Лукьянов Б.С. и др.* Докл. АН, 2003, с. 107–111.
20. *Алдошин С.М., Буланов А.О., Сафоклов Б.Б. и др.* Хим. гетероцикл. соед., 2003, № 3, с. 350–357.
21. *Алдошин С.М., Чуев И.И., Филипенко О.С. и др.* Изв. АН. Сер. хим., 1998, с. 1129–1135.
22. *Aldoshin S.M., Chuev I., Filipenko O.* Acta Cryst., 1998, C54, p. 1720–1722.
23. *Aldoshin S.M., Chuev I., Filipenko O. e. a. Zeitsch. Kristall. NCS*, 1998, Bd. 212, 5, S. 743–744.
24. *Aldoshin S.M., Chuev I.I., Samat A. e. a. Theochem.*, 2001, p. 123.
25. *Санина Н.А., Чуев И.И., Алдошин С.М. и др.* Изв. АН. Сер. хим., 2000, с. 443–450.
26. *Санина Н.А., Филипенко О.С., Алдошин С.М. и др.* Там же, 2000, с. 1115–1118.
27. *Санина Н.А., Ракова О.А., Алдошин С.М. и др.* Коорд. химия, 2001, т. 27, с. 198–202.
28. *Ракова О.А., Санина Н.А., Алдошин С.М. и др.* Там же, 2001, т. 27, с. 698–704.
29. *Ракова О.А., Санина Н.А., Шилов Г.В., Алдошин С.М. и др.* Там же, 2002, т. 28, с. 364–369.
30. *Rakova O.A., Sanina N.A., Aldoshin S.M. e. a. Inorg. Chem. Comm.*, 2003, p. 145–148.
31. *Алдошин С.М., Санина Н.А., Ракова О.А., Шилов Г.В. и др.* Изв. АН. Сер. хим., 2003, с. 1614–1620.

Академик РАЕН, доктор химических наук, профессор
А.Д. Гарновский