

процессов связывания лекарственного средства с белком, как со структурной так и с динамической точки зрения, составляет сегодня активную область исследований.

Примером лекарств с разными терапевтическими свойствами энантиомеров являются нестероидные противовоспалительные препараты (НПВП) и, в частности, объект нашего исследования – Кетопрофен (КР). Некоторый прогресс в понимании природы различий в активности энантиомеров лекарств был достигнут благодаря исследованиям на модельных системах (диадах), где НПВП ковалентно связан с другой хиральной молекулой. Такие системы (диастереомеры) используются для моделирования процессов связывания лекарства с активными сайтами ферментов и рецепторов. Поскольку с химической точки зрения энантиомеры полностью идентичны; они отличаются только направлением вращения плоскости поляризованного света, различия в их реакционной способности изучаются в процессах, происходящих в хиральных средах, или в связанных системах с несколькими хиральными центрами. В результате исследования таких систем были обнаружены две важнейшие особенности: стереоселективность (различие в скоростях переноса заряда для двух диастереомеров) и спиновая селективность (различие в распределении спиновой и, следовательно, электронной плотности в парамагнитных формах диастереомеров).

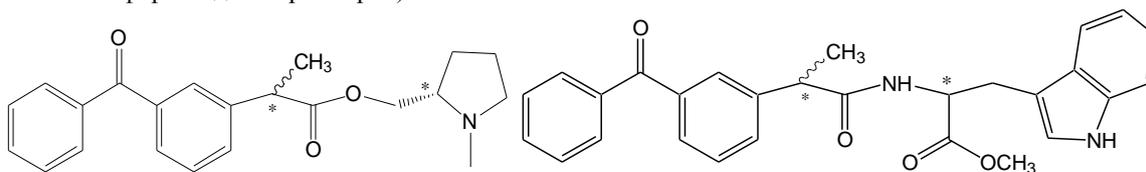


рис. 1. Структуры диад КР-Пур и КР-Трп соответственно

В настоящей работе изучаются особенности реакционной способности диад, содержащих (S)/(R)-КР ковалентно связанный с (S)-N-метилпирролидином (КР-Пур) или (S)-триптофаном (КР-Трп). Исследование проводилось методом химически индуцированной динамической поляризации ядер (ХПЯ), позволяющим детектировать короткоживущие парамагнитные интермедиаты, которые образуются при УФ облучении исследуемых диад.

Было установлено, что в диаде КР-Пур происходит два параллельных процесса: перенос электрона и протона или же атома водорода из триплетного возбужденного состояния исходной диады, и оба процесса частично обратимы. Во всех случаях продуктами являлись макроциклы, которые образуются посредством присоединения остатка донора к карбонильному углероду Кетопрофена. Исследование процессов фотоциклизации методами ХПЯ показали, что циклизация проходит в бирадикал-цвиттерине, получившемся после внутримолекулярного переноса электрона и протона, а также в бирадикале, образовавшемся после переноса атома водорода от донора к карбонильному углероду Кетопрофена. Анализ ЯМР спектров макроциклов показал стереоселективность процесса циклизации: химический выход макроциклов из (S,S)- диастереомера больше чем из (R,S)- аналога. Эта реакция также демонстрирует спиновую селективность: различие на 30% коэффициентов ХПЯ макроциклов, образовавшихся из (S,S)- и (R,S)- диастереомеров.

При облучении УФ светом диады КР-Трп эффекты ХПЯ наблюдаются только на протонах исходной диады, и отсутствие каких-либо продуктов приводит к выводу, что основным процессом является внутримолекулярный обратимый перенос электрона. Обнаружено также проявление спиновой селективности обратного переноса электрона: существенное различие (больше 3 раз) в наблюдаемых коэффициентах ХПЯ алифатических и ароматических протонов (S,S)- и (R,S)- диастереомеров диады. Подробнее описано в [1].

Список публикаций:

[1] N. Polyakov, A. Ageeva, A. Kiryutin, V. Timoshnikov, I. Magin, S. Babenko, P. Kuznetsova, A. Kruppa, P. Purtov, A. Stepanov, M. Ivanov, M. Fedin, L. Kuibida, and T. Leshina., *J. Chem. Phys.* 151, 245101 (2019).

Синтез тонких плёнок методом атомно-слоевого осаждения для приборов микро- и нанoeлектроники

Лебедев Михаил Сергеевич

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН

lebedev@niic.nsc.ru

Метод атомно-слоевого осаждения (АСО, англ. - atomic layer deposition, ALD), имеющий в наше время огромное прикладное значение, был предложен в 60-х годах XX в. группой ленинградских ученых (проф. В.Б. Алесковский и проф. С.И. Кольцов) под названием «молекулярное наслаивание» [1]. В докладе обсуждаются важнейшие характеристики АСО-процессов: реакционный цикл, полуреакция, прирост толщины за 1 реакционный цикл (РЗЦ), окно «АСО», нежелательные CVD-компоненты, нуклеационная задержка.

представлены физико-химические аспекты и основные практические достижения, связанные с использованием метода АСО в области создания гомогенных и многослойных тонкопленочных покрытий функционального назначения для микро- и нанoeлектроники.

Свою «остовную» гипотезу проф. В.Б. Алесковский сформулировал при работе над катализаторами, на основе которой и был его школой развит метод молекулярного наплавления, как путь контролируемого синтеза твердых веществ постоянного состава. Свойство самоограничения, которым обладают некоторые химические реакции между поверхностными функциональными группами и подводимыми газообразными реагентами, позволяет многократно проводить такие реакции и контролировать процесс осаждения на молекулярном уровне. С учетом того, что в результате одного реакционного цикла образуется лишь субмонослой твердой фазы, возникает целый набор возможностей управления химическим составом многокомпонентных слоев высокой степени гомогенности и прецизионно задавать толщину слоев. Метод продолжил свое развитие в Ленинграде, но позднее этот метод был запатентован группой финских ученых под названием «атомно-слоевая эпитаксия» и наиболее активно стал развиваться во всем мире, начиная с середины 90-х годов XX века для ряда технологических задач, в первую очередь, микроэлектроники, а также оптики и катализа. Для таких задач как получение конформных покрытий (в т.ч. многокомпонентных), с высокой степенью контроля толщины вплоть до долей монослоя, на поверхностях большой площади и с развитым рельефом, метод АСО стал уникальным инструментом ввиду практически полного отсутствия альтернатив.

Фактически первым основным вызовом методу АСО в микроэлектронике стала задача внедрения свертонких слоев оксида гафния HfO_2 в качестве замены оксида кремния, традиционного для микроэлектроники подзатворного диэлектрика. Увеличение ϵ подзатворного диэлектрика ведёт к увеличению ёмкости МДП-структуры при сохранении размеров, что, например, увеличивает ток насыщения полевого транзистора. Использование HfO_2 позволило продолжить масштабирование устройств микроэлектроники, таких как микропроцессоры.

В дальнейшем стали рассматриваться новые возможности по улучшению свойств HfO_2 . Такие, как стабилизация аморфной (отсутствие межзеренных границ, способных увеличивать токи утечки). Например, SiO_2 или Al_2O_3 явились перспективными аморфизирующими примесями, позволяющими избежать нежелательной кристаллизации HfO_2 . Добавка TiO_2 ($k_{\text{TiO}_2}=40-80$) повышает диэлектрическую проницаемость [1]. Легирование HfO_2 другими оксидами позволило в широком диапазоне варьировать функциональные свойства в зависимости от конкретных применений. Сообщалось об улучшении характеристик переключения из низкоомного в высокоомное состояние и обратно для систем $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ и $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ (ReRAM). Большой интерес наблюдается к метастабильной кубической модификации HfO_2 , обладающей более высоким значением диэлектрической проницаемости по сравнению с термодинамически стабильной при актуальных для технологических процессов температурой и, поэтому доминирующей, фазой моноклинного HfO_2 . Было неоднократно показано, что легирование HfO_2 оксидами редкоземельных металлов позволяет стабилизировать кубическую фазу при сравнительно низких температурах. А после обнаружения сегнетоэлектрического эффекта в оксиде гафния, который связывают с возможностью стабилизации центрально-несимметричной орторомбической фазы $\text{Pbc}2_1$, была показана перспективность широкого круга легирующих оксидов следующих элементов: Zr, Si, Al, Y, La, Gd, Sr для создания устройств сегнетоэлектрической (FeRAM) – памяти.

Широкий круг возникших задач требует развития методик АСО новых материалов и получения данных о структурно-морфологических характеристиках и свойствах в зависимости от условий получения. В данном сообщении с некоторыми примерами из собственной практики автором представлены методики АСО пленок и результаты исследования тонких пленок простых оксидов титана TiO_2 , гафния HfO_2 , скандия Sc_2O_3 и самария Sm_2O_3 , а также полного набора двухкомпонентных оксидов на их основе и некоторых многослойных структур.

Работа выполняется при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-53-52009

Список публикаций:

[1] С.И. Кольцов Журн. прикл. химии. Т. 42. (1969) С. 1023-1028.