

RECEȚIONAT

Agenția Națională pentru Cercetare  
și Dezvoltare \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_ 2021

AVIZAT

Secția AȘM \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_ 2021

## RAPORT ȘTIINȚIFIC ANUAL

privind implementarea proiectului din cadrul Programului de Stat  
(2020-2023)

*Fotosensibilizatori pentru aplicații în terapia fotodinamică și fotovoltaică*

20.80009.5007.16

Prioritatea Strategică Competitivitate economică și tehnologii inovative

Conducătorul proiectului POTLOG Tamara \_\_\_\_\_  
(numele, prenumele) \_\_\_\_\_ (semnătura)

Rectorul Universității de Stat  
din Moldova ȘAROV Igor \_\_\_\_\_  
(numele, prenumele) \_\_\_\_\_ (semnătura)

Președintele Senatului ȘAROV Igor \_\_\_\_\_  
(numele, prenumele) \_\_\_\_\_ (semnătura)



Chișinău 2021

1. Scopul etapei anuale conform proiectului depus la concurs

Scopul acestei etape a fost de a funcționaliza ftalocianinele metalice cu grupa  $\text{CO}_2\text{H}$ , de a le grefa cu polimeri naturali sau sintetici, de a sintetiza nanoparticule de Ag și a le conjuga de ftalocianinele metalice funcționalizate pentru aplicații în terapia fotodinamică.

Pentru aplicația acestora în fotovoltaică a fost elaborată tehnologia de obținere a nanostructurilor oxidice  $\text{SnO}_2$  cu conductibilitate și transparență înaltă prin dopări și tratamente termice controlate în perioada depunerii, cât și ulterior depunerii.

2. Obiectivele etapei anuale

1. Sinteza ftalocianinelor metalice funcționalizate cu grupa  $\text{CO}_2\text{H}$ , polimeri naturali și sintetici;

2. Sinteza nanoparticulelor nobile și încorporarea cu MePc modificate;

3. Optimizarea tehnologiei de fabricare a nanostructurilor oxidice  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  și  $\text{SnO}_2$ ;

2. Studiul influenței dopării și tratamentului termic asupra proprietăților electrice și optice.

3. Acțiunile planificate pentru realizarea scopului și obiectivelor etapei anuale

În cadrul etapei **01.01.2021-31.12.2021**, **Direcția strategică: preparate farmaceutice și nutraceutice** au fost efectuate activități de cercetare care implică:

*Activitatea 1.* Sinteza și funcționalizarea ftalocianinei de Zn cu grupa funcțională  $\text{CO}_2\text{H}$ ;

*Activitatea 2.* Funcționalizarea ftalocianinei de Zn modificată cu polimeri naturali (chitosan, sau dextran);

*Activitatea 3.* Funcționalizarea ftalocianinei de Zn cu polimeri sintetici (pe baza anhidridei maleice, vinyl pirolidonei, etc.);

*Activitatea 4.* Caracterizarea structurală a fotosensibilizatorilor proiectați utilizând tehnici de spectroscopie FTIR, Raman și UV-VIS.

*Activitatea 5.* Sinteza nanoparticulelor AuNPs, AgNPs;

*Activitatea 6.* Încorporarea nanoparticulelor (Au,Ag)NPs cu ftalocianina de Zn modificată cu  $\text{CO}_2\text{H}$ ;

*Activitatea 7.* Încorporarea nanoparticulelor AuNP, AgNP cu ftalocianina de Zn modificată cu grupa  $\text{HSO}_3$ ;

*Activitatea 8.* Caracterizarea structurală a fotosensibilizatorilor proiectați pe baza MePc încorporate cu (Au, Ag) NPs utilizând tehnici de spectroscopie FTIR, Raman și UV-VIS, spectrometria de fluorescență și fosforescență moleculară.

**Direcția strategică: energie sigură, curată și eficientă:**

*Activitatea 1.* Fabricarea ceramicii  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  și  $\text{SnO}_2$  dopate cu impurități donoare;

*Activitatea 2.* Obținerea straturilor  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  și  $\text{SnO}_2$  prin metoda pulverizării magnetron;

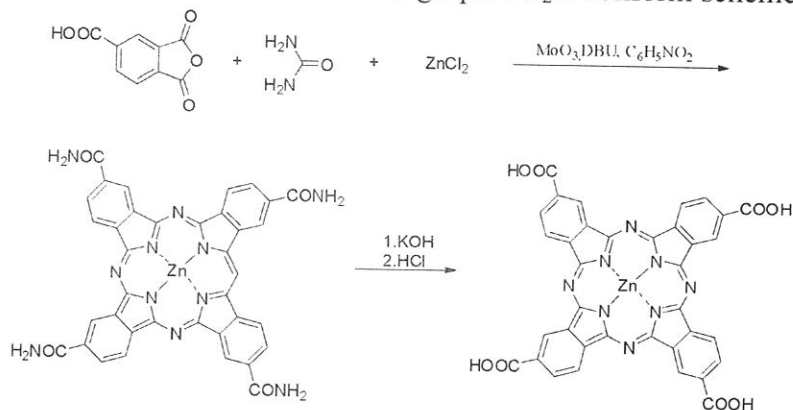
*Activitatea 3.* Obținerea straturilor nanostructurate  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  și  $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$ ;

*Activitatea 4.* Caracterizarea nanostructurilor oxidice obținute, dopate cât și nedopate, cu XRD, SEM, TEM, XPS.

4. Acțiunile realizate pentru atingerea scopului și obiectivelor etapei anuale

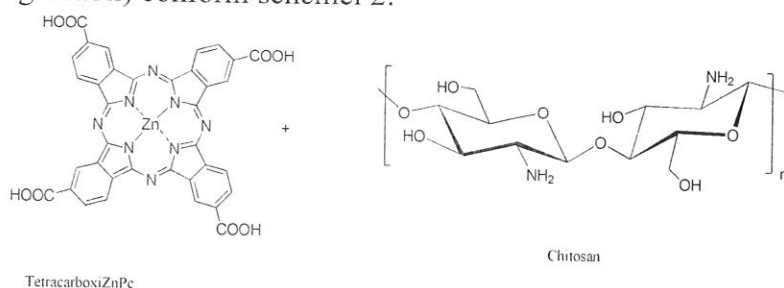
În urma îndeplinirii activităților prevăzute în etapa **01.01.2021-31.12.2021** în cadrul **Direcției strategice: preparate farmaceutice și nutraceutice** s-au obținut următoarele rezultate:

1. A fost funcționalizată ftalocianina de Zn cu grupa CO<sub>2</sub>H conform schemei 1:



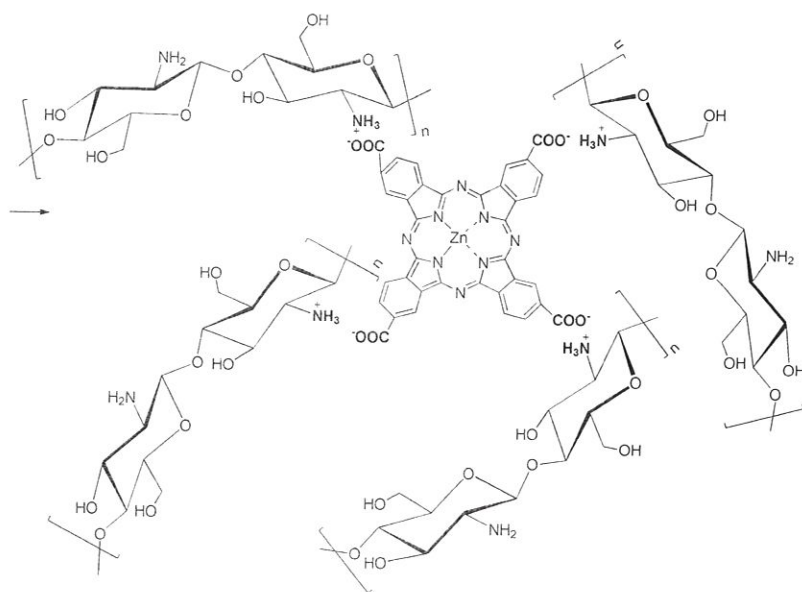
Schema 1

2. Ftalocianina de Zn funcționalizată cu grupa CO<sub>2</sub>H a fost legată de chitosan (un polimer natural, biodegradabil) conform schemei 2:



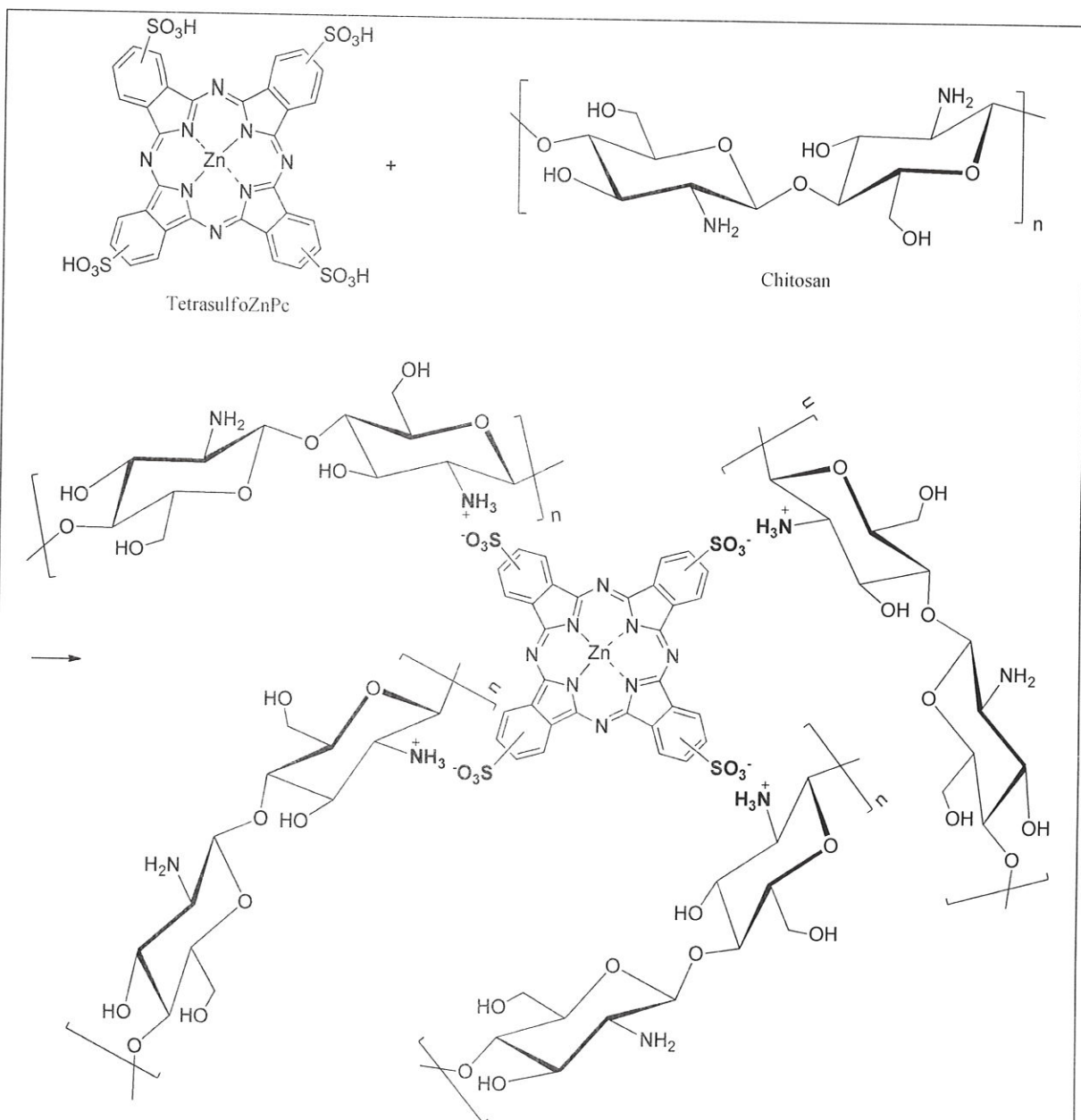
TetracarboxiZnPe

Chitosan



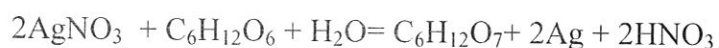
Schema 2

3. Ftalocianina de Zn funcționalizată cu grupa HSO<sub>3</sub> s-a legat cu chitosan prin formarea legături ionice între gruparea R-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> și R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> conform schemei de mai jos:



Schema 3

4. Au fost sintetizate nanoparticule de argint prin reducerea unei soluții apoase de nitrat de argint  $\text{AgNO}_3$  cu glucoza  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Schema reacției chimice:



5. Tetrasulfatolcianina de zinc conjugată cu chitosan a fost încorporată cu nanoparticule de Ag prin autoasamblare moleculară.

**În cadrul Direcției strategice s-au obținut următoarele rezultate::**

1. A fost elaborată tehnologia pentru producerea ceramicii ZnO pe baza reacțiilor chimice de transport (CVT) dopate cu micropulbere de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nanopulbere de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , și pentru prima dată, cu micropulbere de Al metallic;
2. A fost cercetată cinetica sinterizării pulberii de  $\text{SnO}_2$  prin metoda CVT și dopată cu Cl.



3. A fost cercetată morfologia, compoziția și proprietățile conductive, densitatea și duritatea probelor ceramice de ZnO și SnO<sub>2</sub> obținute.

4. A fost cercetată topologia, compoziția și proprietățile electrice a straturilor subțiri de ZnO:Al cu diferite grosimi (100-800 nm), obținute prin metoda pulverizării magnetron DC a țintelor ceramice cu diferiți parametri

5. Au fost studiate: XRD, SEM, TEM, XPS a structurii In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO tratate termic în diferite medii gazoase.

##### 5. Rezultatele obținute (descriere narativă 3-5 pagini)

**În cadrul Direcției strategice: preparate farmaceutice și nutraceutice** studiile experimentale au urmărit obținerea unei structuri ftalocianinice cu profil spectral și farmacotoxicologic optim pentru aplicații în domeniul terapiei fotodinamice. Asigurarea unei eficiențe biomedicale optime, impune respectarea de către fotosensibilizator a unor cerințe obligatorii, cum ar fi: structura unică, bine definită, cu grad maxim de puritate care poate fi obținută prin metode ecologice de sinteză, profil structural care să permită internalizarea optimă la nivelul masei tumorale, profil descris de o distribuție bine definită a grupărilor lipofile/hidrofile la periferia macrociclului tetrapirolic, profil spectral definit de maxime de absorbție moleculară în domeniul 600-800 nm, asociat cu un randament cuantic bun în generarea oxigenului singlet, solubilitate în solvenți netoxici, acceptați pentru formularea farmaceutică.

Sinteza fotosensibilizatorilor pe baza ftalocianinei de Zn funcționalizată cu grupele CO<sub>2</sub>H și HSO<sub>3</sub> s-a realizat astfel: amestecul format din anhidrida acidului trimelitic (0,018 mol), uree (0,092 mol) se adaugă (0,00038 mol) de MoO<sub>3</sub> și (0,005 mol) de ZnCl<sub>2</sub>. Ca solvent se folosește nitrobenzen. În calitate de catalizator s-a utilizat o cantitate minimală de DBU. Amestecul reactant se încălzește la baie de nisip timp de 3-4 ore la o temperatură de 220-240 °C. Produsul de reacție se filtrează. Cristalele de ftalocianină de zinc substituită se spală cu metanol, NaOH-5%; apă distilată; HCl-2%, apă distilată. Se obține 1,32 g (66%) de produs de reacție. După uscarea produsul de reacție se refluxează în soluție de KOH de 20% timp de 30 min., pentru a substitui grupele -CONH<sub>2</sub> în -COOH. Produsul se lasă la uscat în aer liber. Masa ftalocianinei ce conține grupe -COOH constituie 0,62 g (79%).

Pentru legarea ftalocianinei de Zn funcționalizată cu grupele CO<sub>2</sub>H și HSO<sub>3</sub> de chitosan s-a procedat astfel: 1g de chitosan degradat a fost dizolvat în 100 ml H<sub>2</sub>O, după dizolvare la soluție s-a adăugat 1.0 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Apoi 20 mg de ZnPc(SO<sub>3</sub>H)<sub>4</sub> sau ZnPc(COOH)<sub>4</sub> (0,004 mmol) s-a solubilizat în 10 ml DMSO/H<sub>2</sub>O care a fost agitat continuu timp de 14 ore, la care mai apoi s-a adăugat soluția de chitosan și s-a supus ultrasunetului 10 min. Atașarea la soluția de ZnPc(SO<sub>3</sub>H)<sub>4</sub>/chitosan a nanoparticulelor de Ag, reprezintă strategie avansată de modelare structurală a fotosensibilizatorilor, cu scopul creșterii eficienței cuantice a acestora. Soluția coloidală de nanoparticulele AgNPs s-a preparat astfel: la soluția de nitrat de argint a fost adăugat un volum egal de soluție de glucoză. Concentrațiile inițiale ale soluțiilor de nitrat de argint și glucoză au fost selectate astfel (0,001 mol/L) încât soluția rezultată să aibă culoare galbenă. Apoi soluția obținută a fost expusă la temperatura de 96-98 °C timp de 120 de minute. Datorită capacității reductive mari a glucozei în stadiul inițial, se formează un număr mare de clustere mici, cu agregare ireversibilă ulterioară. Glucoza este atât un agent reducător, cât și un stabilizator. Produsul oxidării glucozei, acidul gluconic, poate fi adsorbit pe suprafața nanoparticulelor și poate controla creșterea acestora. În aceste condiții, nano-particulele de argint formate nu sunt predispuse la agregare. Pentru prepararea



soluției ZnPc (HSO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/chitosan/AgNP, un amestec de 3 ml ZnPc (HSO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/chitosan și 1 ml de soluție coloidală de nanoparticulele AgNPs s-a omogenizat și apoi iradiat 5 minute la 500 W. Temperatura de reacție a fost fixată la 70 °C. Înregistrarea spectrelor de absorbție ale soluțiilor de tetrasulfoftalocianină de zinc și tetracarboxifalocianină de zinc sintetizate a fost realizată folosind spectrofotometrul UV-Vis Lambda 35 de la Perkin Elmer. Spectrele UV-Vis au fost înregistrate la temperatura camerei folosind modul dublu-fascicul, iar ca referință a fost folosit solventul utilizat la prepararea soluțiilor (DMSO/H<sub>2</sub>O). Spectrul de absorbție a soluției ZnPc(COOH)<sub>4</sub>/chitosan și ZnPc (HSO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/chitosan indică lărgirea benzilor B și Q și deplasarea maximelor de absorbție spre lungimi de undă mai mari în raport cu etalonul ZnPc nefuncționalizat în soluție DMSO/H<sub>2</sub>O. Banda Q a soluției ZnPc(COOH)<sub>4</sub>/chitosan scindează în trei subbenzi situate la 631.3 nm, 675.5 nm și 742 nm, însă banda Q a soluției ZnPc(HSO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/chitosan scindează în trei subbenzi situate la 610.8 nm, 676,4 nm și 768.2 nm. Spectrele de absorbție sunt spectre complexe formate din benzi de absorbție rezultate din suprapunerea multitudinii de tranziții între diferite tipuri de nivele energetice. Banda Soret nu este relevantă pentru terapia fotodinamică a țesuturilor tumorale mai profunde, doar domeniul spectral 600-800 nm este reprezentativ pentru terapia antitumorală prin efect de fotosensibilizare. Așadar, atașarea chitosanului la ftalocianina de zinc funcționalizată cu grupele SO<sub>3</sub> și COOH conduce la lărgirea benzii Q și scindarea acesteia în trei subbenzi. Spectrul de absorbție a soluției coloidale de nanoparticule de Ag relevă că modificarea concentrației soluției de nitrat de argint conduce la schimbarea culorii soluțiilor după cum urmează: galben → verde → maro → gri, iar maximumul de absorbție în spectrul electronic de absorbție se deplasează de la 400 nm (galben) spre lungimi de undă mai mari 550 nm (gri). Atașarea la soluția de ZnPc(HSO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/chitosan a nanoparticulelor de Ag cu maxim de absorbție la 400 nm omogenizează parca cele două benzi B și Q din soluția de ZnPc(HSO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/chitosan și evidențiază în B subbenzile 265.5 nm, 336.3 nm, 383.6 nm și 430.6 nm, iar în banda Q pune în evidență subbenzile de o intensitate mai mică față de cele din banda B situate la 627,2 nm, 692, 5 nm și 775.3 nm. Creșterea numărului de subbenzi în cazul ZnPc(HSO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/chitosanAgNP probabil se explică prin modificarea simetriei moleculare.

Evaluarea fotofizică a compușilor sintetizați s-a realizat la Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași Romania. Evaluarea proprietăților fluorescente ale compușilor sintetizați a fost realizată cu spectrofotometrul Perkin Elmer LS 55, în cuve de cuarț, de grosime 1 cm. Toate măsurătorile au fost efectuate la temperatura camerei. Măsurătorile a timpului de viață au fost efectuate utilizând spectrometrul FLS 980, Edinburgh Instruments și diverse surse de excitație:

- sursa EPL 405, lățimea impulsului 52.5 ps, perioada pulsului 1 μs;
- lampa Xe regim pulsatoriu, power 100 W, Fuse 3.15 Amp A/S.

Solvenții utilizați în acest studiu sunt solvenți pentru spectroscopie (DMSO/H<sub>2</sub>O). Soluțiile excitate la lungimi de undă din domeniul 400-800 nm nu emit fluorescență. Deaceia s-a folosit spectroscopia de absorbție tranzitorie, care promovează o fracțiune a moleculelor într-o stare excitată electronic prin intermediul unui impuls de excitație. Spectrele de absorbție tranzitorie au fost măsurate la spectrometrul cu fotoliza laser LP 980, Edinburgh Instruments în intervalul 250 nm și 900 nm. Spectrele de absorbție tranzitorie ale ZnPc(HSO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/chitosan arată absorbția stării triplete centrată la 380 nm și decolorarea (bleaching) stării fundamentale centrată la aproximativ 350 și 680 nm, iar ale ZnPc(HSO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/chitosan/AgNP decolorarea (bleaching) stării fundamentale e observată la



840 nm. Adică datele de absorbție tranzitorie colectate în intervalul spectral între 350 nm și 900 nm, indică că soluția nu absoarbe în această regiune. Maparea absorbției tranzitorii la excitarea cu 685 nm indică prezența unor specii tranzitorii, care s-au degradat dublu-exponențial cu durate ale timpului de viață 1730.8 ns și 11652.3 ns. Timpul de viață a fotosensibilizatorilor realizați, excitați cu lungimea de undă 685 nm indică că mostrele fotoexcitate generează specii cu timpi de viață cu valorile 1,7  $\mu$ s și 11,6  $\mu$ s.

Rezultatele anului curent, în cadrul **direcției strategice energie sigură, curată și eficientă** au arătat că sinterizarea pe baza metodei CVT cu participarea HCl-lui în calitate de agent de transport micșorează neajunsurile existente a metodei clasice de sinterizare a ZnO-lui în atmosferă de aer, dar această metodă este favorizată doar pentru ZnO dopat cu Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Descompunerea Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în ZnO puternic limitează viteza reacțiilor de interacțiune Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 6HCl  $\leftrightarrow$  2AlCl<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O. De asemenea au fost efectuate studii complexe ale cineticii sinterizării ZnO cu micropulbere de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nanopulbere de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și micropulbere de Al metalic. S-a constatat că rata de dizolvare a nanopulberilor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20-50 nm) prin intermediul CVT pe bază de HCl este cu un ordin mai mare decât dizolvarea micropulberilor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10-30  $\mu$ m), ceea ce face posibilă obținerea ceramicii de ZnO:Al cu conductibilitate ridicată cu rezistivitatea de  $\rho \sim 5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ . Acest fapt a fost posibil datorită reacției efective de interacțiune Al + 3HCl  $\leftrightarrow$  AlCl<sub>3</sub> + 3/2H<sub>2</sub>, și dopării ceramicii cu vapori de AlCl<sub>3</sub>. Așa dar au fost obținute pentru prima dată ținte ceramice de ZnO:Al (Al-metalic) cu densitatea de 5 g/cm<sup>3</sup>, duritatea de 1 GPa și valoarea rezistenței specifice de  $\sim 5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ .

Studierea proprietăților electrice a straturilor subțiri de ZnO:Al obținute prin pulverizarea magnetron din țintele ceramice ZnO:Al sintetizate indică că rezistivitatea straturilor subțiri obținute din toate țintele dopate cu nanopulbere de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sau micropulbere de Al metalic este de două ori mai mică ( $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , la o grosime a stratului de 800 nm) comparativ cu utilizarea ZnO-lui care conține incluziuni dielectrice Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nedizolvate. Straturile subțiri de ZnO:Al sunt mai transparente decât ZnO:Ga: în cazul 2 at. % impuritate, transmitanța medie în regiunea spectrului vizibil (400-700 nm) este de 79% pentru impuritățile Ga și 81% pentru Al.

Așadar, a fost dezvoltată tehnologia pentru obținerea de straturi ultra-subțiri (~100 nm) de ZnO:Al/Ga prin pulverizarea magnetron a țintelor ceramice. A fost studiat efectul temperaturii de depunere (100-200 °C) și al presiunii gazului de lucru Ar ( $(2-6) \times 10^{-6}$  atm) asupra proprietăților electrice ale acestor straturi subțiri. S-au obținut straturi subțiri de ZnO:Al/Ga cu valoarea  $\rho = 2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  la 200 °C la presiunea Ar de  $2 \times 10^{-6}$  atm. S-a constatat că creșterea presiunii gazului de lucru scade atât viteza de creștere a stratului subțire, cât și micșorează numărul atomilor de suprafață, iar aceasta conduce la o scădere a cristalinității și dimensiunii medii a cristalitelor, precum și la o scădere a eficienței de dopare. Scăderea temperaturii de creștere duce, de asemenea, la o scădere a calității straturilor subțiri, la o scădere a eficienței de dopaj și la o creștere a rezistivității. A fost studiată cinetica sinterizării pulberilor de SnO<sub>2</sub> prin CVT cu participarea Cl<sub>2</sub> sau HCl. Pentru prima dată s-au obținut ceramica CVT SnO<sub>2</sub> cu o densitate relativă de ~90% și o duritate de 1 GPa. S-a constatat că solubilitatea impurității Cl în astfel de ceramică nu este mare, rezistivitatea este  $\sim 0.9 \Omega \cdot \text{cm}$ . Pentru a obține mai multe ținte ceramice conductive electrice și straturi subțiri de SnO<sub>2</sub>, este necesară dezvoltarea unei tehnologii de co-dopaj cu clor și impurități metalice. Prin metoda pulverizării magnetron DC a straturilor subțiri din țintele

ceramice sinterizate au fost obținută o serie de structuri  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}/\text{ZnO}:\text{Ga}$  cu grosime diferită a straturilor subțiri de ZnO (400-800 nm) la care s-au studiat spectrele XRD și XPS.

6. Diseminarea rezultatelor obținute în proiect în formă de publicații

**Lista lucrărilor științifice, științifico-metodice și didactice  
publicate în anul de referință în cadrul proiectului din Programul de Stat**

*Fotosensibilizatori pentru aplicații în terapia fotodinamică și fotovoltaică*  
20.80009.5007.16

1. **Monografii** (recomandate spre editare de consiliul științific/senatul organizației din domeniile cercetării și inovării)

1.1. monografii internaționale -

1.2. monografii naționale - 1

Gutu Iacob. *Chimia compusilor naturali*, V.2, 2021, p.476

2. **Capitole în monografii naționale/internaționale** -

3. **Editor culegere de articole, materiale ale conferințelor naționale/internaționale** -

4. **Articole în reviste științifice**

4.1. în reviste din bazele de date Web of Science și SCOPUS (cu indicarea factorului de impact IF)

1. COLIBABA, G.V., RUSNAC, D., FEDOROV, V., MONAICO, E.I. Effect of chlorine on the conductivity of ZnO:Ga thin films. In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021, nr. 32, pp. 18291–18303. ISSN 1573-482X. (IF = 2.5)

2. ZALAMAI, V., COLIBABA, G., MONAICO, E., MONAICO, E. Enhanced emission properties of anodized polar ZnO crystals. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2021, nr. 57, pp. 117-123. ISSN 1934-8002. (IF = 0.4)

4.2. în alte reviste din străinătate recunoscute -

4.3. în reviste din Registrul National al revistelor de profil, cu indicarea categoriei -

Categoria B:

1. LUNGU, Ion. Efectul dopării straturilor de ZnTe cu cupru asupra parametrilor fotovoltaici ai heterostructurilor ZnTe:Cu/CdTe. In: *Studia Universitatis Moldaviae (Seria Științe Exacte și Economice)*. 2021. nr. 2, pp. 73-77. ISSN 1857-2073 ISSNe 2345-1033.

Categoria C:

1. RUSNAC, Dumitru, LUNGU, Ion, GHIMPU Lidia, COLIBABA, Gleb, POTLOG, Tamara. Structural and optical properties of ZnO: Ga thin films deposited on ito/glass substrates for optoelectronic applications. In: *Moldavian Journal of the Physical Sciences*. 2021. nr. 1, pp. 84-93. ISSN 1810-648X ISSNe 2537-6365.

4.4. în alte reviste naționale -



## **5. Articole în culegeri științifice naționale/internaționale -**

- 5.1. culegeri de lucrări științifice editate peste hotare
- 5.2. culegeri de lucrări științifice editate în Republica Moldova

## **6. Articole în materiale ale conferințelor științifice**

- 6.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)

1. Gadiac, V. Furtună and T. Potlog, "Fabrication of a ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I2/Al Schottky diode solar cells using Solution Technique," 2021 *Proceedings of the International Semiconductor Conference (CAS)*, 2021, pp. 195-198, doi: 10.1109/CAS52836.2021.9604121. (IF:0.38)
2. Lungu Ion, "Structural and composition of Cu-doped ZnTe thin films with different concentrations by immersion in Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution," 2021 *Proceedings of the International Semiconductor Conference (CAS)*, 2021, pp. 155-158, doi: 10.1109/CAS52836.2021.9604170. (IF:0.38)

- 6.2. în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)-

- 6.3. în lucrările conferințelor științifice naționale cu participare internațională

1. Ion BULIMESTRU, Nelea POPA, Ștefan ROBU, Pavel ȚIULEANU, Ion LUNGU, Tamara POTLOG. Sisteme polimerice din metaloftalocianină de zinc cu chitosan pentru terapia fotodinamică. In: *Sesiune Națională cu Participare Internațională de Comunicări Științifice Studentești, dedicată aniversării a 75- a USM*, ediția a XXV-a 22-23 Aprilie 2021, ISBN 978-9975-149-97-6.

- 6.4. în lucrările conferințelor științifice naționale -

1. RUSNAC, D., KOSTRIKOVA, N., COLIBABA, G. Efectul Cl asupra conductibilității straturilor subțiri de ZnO:Ga. In: *Conferința Studenților, Masteranzilor, Doctoranzilor UTM*. 2021, nr. 1, pp. 73-76. ISBN 978-9975-45-700-2
2. LUNGU, Ion, GADIAC, Ivan. Proprietățile fizice ale straturilor de ZnTe dopate prin imersie în soluție de cupru. In: *Conferința Studenților, Masteranzilor, Doctoranzilor UTM*. 2021, nr. 1, pp. 46-49. ISBN 978-9975-45-700-2.

## **7. Teze ale conferințelor științifice =**

- 7.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)
- 7.2. în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)
- 7.3. în lucrările conferințelor științifice naționale cu participare internațională
- 7.4. în lucrările conferințelor științifice naționale

## **8. Alte lucrări științifice (recomandate spre editare de o instituție acreditată în domeniu) -**

- 8.1. cărți (cu caracter informativ)
- 8.2. enciclopedii, dicționare
- 8.3. atlase, hărți, albume, cataloage, tabele etc. (ca produse ale cercetării științifice)

## **9. Brevete de invenții și alte obiecte de proprietate intelectuală, materiale la saloanele de invenții**

1. UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA. *Procedee de obținere a monocristalelor de ZnO cu suprafețe diferite*. Nr. MD7404. G. COLIBABA. 2021.
2. UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA. *Procedeu de obținere a copolimerului vinilcetoftalocianinei de zinc cu N-vinilpirolidonă*. Nr. MD4747. S. ROBU, P. TIULEANU, G. DRAGALINA, A. POPUSOI, T. POTLOG. 2021-02-28.

#### **10. Lucrări științifico-metodice și didactice**

- 10.1. manuale pentru învățământul preuniversitar (aprobate de ministerul de resort)
- 10.2. manuale pentru învățământul universitar (aprobate de consiliul științific /senatul instituției)
- 10.3. alte lucrări științifico-metodice și didactice

7. Impactul științific, social și/sau economic al rezultatelor științifice obținute în cadrul proiectului

Ocrotirea sănătății reprezintă una din cele mai globale probleme cu care se confruntă omenirea. Terapia fotodinamică (PDT) este un tratament non-invaziv a tesuturilor maligne cancerigene utilizate în practica clinică deja mai mult de 30 de ani. PDT este înțeles ca metoda de activare locală cu lumină vizibilă și NIR, a unui fotosensibilizator (FS) acumulat în tumoare care în prezența oxigenului tisular duce la dezvoltarea reacției fotochimice de perturbare a celulelor tumorale pentru a forma specii reactive de oxigen (inclusiv oxigenul singular) care poate distruge celulele cancerigene. Dezvoltarea de fotosensibilizatori în soluție injectabilă ce ar poseda profilul spectral definit de maxime de absorbție moleculară în domeniul 600-800 nm, asociat cu un randament cuantic bun în generarea oxigenului singlet, solubilitate în solvenți netoxici, acceptați pentru formularea farmaceutică ar contribui la îmbunătățirea vieții sociale cât și pieței economice. Parametrul cel mai important, urmărit în cadrul proiectului este creșterea speranței de viață și calității vieții cetățeanului.

8. Infrastructura de cercetare utilizată în cadrul proiectului

- *Post universal de vid BVII-4*
- *Post universal de vid BVII-5*
- *Instalație pentru distilare*
- *Instalație pentru sinteză anorganică*
- *Spectrometrul Bruker ALPHA Platinum-ATR*
- *Spectrometru Cary 300 UV-Visible*
- *Instalație: caracteristica volt – amper*
- *Instalație: caracteristica volt – farad*
- *Cuptor de tratare a probelor în diverse atmosfere*
- *Instalație: Spin coating*
- *Hot Plate Stirrer*
- *Baie Cu Ultrasunete*
- *Centrifugă*



9. Colaborare la nivel național în cadrul implementării proiectului

- *Universitatea Tehnică a Moldovei*
- *Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii "D. Ghițu"*
- *Institutul de Fizică Aplicată*

10. Colaborare la nivel internațional în cadrul implementării proiectului

- Institutul de Chimie Macromoleculara "Petru Poni" Iasi, Romania;
- Universitatea A. I. Cuza, Iasi, Romania;
- Institutul de Cercetari Electronice, Universitatea din Shizuoka, Japonia;
- Institutul de Fizica, Academia Poloneză de Științe

11. Dificultățile în realizarea proiectului

Financiare, organizatorice, legate de resursele umane etc.

*Lipsa echipamentului modern, resurse umane calificate și situația pandemică.*

12. Diseminarea rezultatelor obținute **în proiect** în formă de prezentări la foruri științifice (comunicări, postere – pentru cazurile când nu au fost publicate în materialele conferințelor, reflectate în p. 6)

1. *Prezentare power point „Grafted Zinc Phthalocyanine to Organic Copolymers as Effective Photosensitizer for Photodynamic Processes” – oral la conferința internațională „Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference” (ANNIC) 24-26 March 2021;*
2. *Prezentare power point “Synthesis and photophysics of the Tetrahydroxysubstituted Zinc Phthalocyanine Derivative Assembled with Carnitine” la International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN21) 3 - 10 July 2021, Thessaloniki, Greece.*
3. *Prezentare power point „Structural and composition of Cu-doped ZnTe thin films with different concentrations by immersion in Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution” –oral la conferința “The 44<sup>th</sup> edition of the International Semiconductor Conference” (CAS), 6 - 8 October 2021, Romania.*
4. *Abstract în forma electronică „Low-temperature sintering of highly conductive ZnO ceramics by means of chemical vapor transport” – oral la „The 28th International Scientific Conference for Undergraduate and Graduate Students and Young Scientists” "Lomonosov", МГУ, Москва, Россия, 12-23 aprilie 2021.*
5. *Prezentare power point „Fabrication of a ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I2/Al Schottky diode solar cells using Solution Technique”.- oral la conferința “The 44<sup>th</sup> edition of the International Semiconductor Conference” (CAS), 6 - 8 October 2021, Romania.*
6. *Prezentare power point „Solution-processed bulk heterojunction solar cells based on a zinc phthalocyanine:perylene diimide derivative” – oral la “The International Conference on Electronics, Communications and Computing”, (IC/ECCO-2021), 21-23 October 2021, Moldova.*

*Lista forurilor la care au fost prezentate rezultatele obținute în cadrul proiectului de stat (Opțional) se va prezenta separat (conform modelului) pentru:*

➤ *Manifestări științifice internaționale (în străinătate)*

1. Lungu, Ion; 13<sup>th</sup> edition of EUROINVENT - European Exhibition of Creativity and Innovation – internațională; “Alexandru Ioan Cuza” University of Iasi, Romania, May 20-22, 2021; The self-assembled zinc phthalocyanine with (3R)-3-hydroxy-4-

- (trimethylamine) butanoic acid for photodynamic therapy – poster
2. Potlog, Tamara, Dr.; 13<sup>th</sup> edition of EUROINVENT - European Exhibition of Creativity and Innovation – internațională; “Alexandru Ioan Cuza” University of Iasi, Romania, May 20-22, 2021; Photosensitizers for photodynamic therapy and photovoltaics – poster
  3. Robu, Stefan, Dr.; 13<sup>th</sup> edition of EUROINVENT - European Exhibition of Creativity and Innovation – internațională; “Alexandru Ioan Cuza” University of Iasi, Romania, May 20-22, 2021; Photosensitive metallophthalocyanine copolymer preparing process – poster
  4. Furtuna, Vadim; The International Student Innovation And Scientific Research Exhibition – “Cadet INOVA’21” – internațională; “Nicolae Bălcescu” Land Forces Academy, Sibiu, Romania, 15 - 17 April 2021; Photosensitizers For Photodynamic Therapy And Photovoltaics – poster
  5. Furtuna, Vadim; The International Student Innovation And Scientific Research Exhibition – “Cadet INOVA’21” – internațională; “Nicolae Bălcescu” Land Forces Academy, Sibiu, Romania, 15 - 17 April 2021; The Self-Assembled Zinc Phthalocyanine With (3r)-3-Hydroxy-4-(Trimethylamino) Butanoic Acid For Photodynamic Therapy – poster
  6. Robu, Stefan, Dr.; The 25<sup>th</sup> International Exhibition Of Inventions INVENTICA 2021 – internațională; Technical University “Gheorghe Asachi”, Romania, 23 - 25 iunie 2021; Photosensitive material made of carbazole containing polymers – poster
  7. Bulmaga, Petru, Dr.; The 25<sup>th</sup> International Exhibition Of Inventions INVENTICA 2021 – internațională; Technical University “Gheorghe Asachi” of Iasi, Romania, 23 - 25 iunie 2021; Photosensitizers for photodynamic therapy and photovoltaics – poster
  8. Lungu, Ion; Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Inventicii PRO INVENT, ediția a XIX-a – internațională; Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, Romania, 20-22 octombrie 2021; Ftalocianina de zinc auto-asamblată cu acid (3R) -3-hidroxi-4- (trimetilamino) butanoic pentru terapie fotodinamică – oral
  9. Tiuleanu, Pavel; Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Inventicii PRO INVENT, ediția a XIX-a – internațională; Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, Romania, 20-22 octombrie 2021; Procedeu de obținere a copolimerului metaloftalocianinic fotoactiv – oral
  10. Potlog, Tamara, Dr.; Salonul Internațional De Invenții Și Inovații „TRAIAN VUIA” – internațională; Societatea Inventatorilor din Banat, Romania, 06 - 08 Octombrie 2021; Fotosensibilizatori pentru terapie fotodinamică și fotovoltaică – oral
  11. Potlog, Tamara, Dr.; Salonul Internațional De Invenții Și Inovații „TRAIAN VUIA” – internațională; Societatea Inventatorilor din Banat, Romania, 06 - 08 Octombrie 2021; Procedeu de obținere a copolimerului metaloftalocianinic fotoactiv – oral
  12. Rusnac, Dumitru; International Exhibition INVENTCOR, 2nd edition – internațională; Romania, 16 – 18 decembrie 2021; Procedeu de obținere a ceramicii și filmele subțiri de ZnO:Ga:Cl la temperaturi scăzute – oral

➤ Manifestări științifice internaționale (în Republica Moldova)

1. Potlog, Tamara, Dr.; XI International Conference on Electronics, Communications and Computing – internațională; Technical University of Moldova, Moldova, 21-23, October 2021; Solution-processed bulk heterojunction solar cells based on a zinc phthalocyanine:perylene dimiide derivative – oral



2. Lungu, Ion; The International Specialized Exhibition “INFOINVENT” – internațională; State Agency on Intellectual Property of the Republic of Moldova (AGEPI), Moldova, 17-20 November 2021; Fotosensibilizatori pentru terapie fotodinamică și fotovoltaică – oral
  3. Lungu, Ion; The International Specialized Exhibition “INFOINVENT” – internațională; State Agency on Intellectual Property of the Republic of Moldova (AGEPI), Moldova, 17-20 November 2021; Ftalocianina de zinc auto-asamblată cu (3R) -3-hidroxi-4-(trimetilamino) butanoic acid pentru terapie fotodinamică – oral
  4. Rusnac, Dumitru; The International Specialized Exhibition “INFOINVENT” – internațională; State Agency on Intellectual Property of the Republic of Moldova (AGEPI), Moldova, 17-20 November 2021; Obtaining highly conductive ZnO:Ga:Cl ceramics and thin films at low temperatures – oral
- 13. Aprecieri și recunoașterea rezultatelor obținute în proiect (premiu, medalii, titluri, alte aprecieri).**
- 1) Lungu, Ion; **Medalie de Argint**, Expoziție - 13<sup>th</sup> edition of EUROINVENT - European Exhibition of Creativity and Innovation
  - 2) Potlog, Tamara; **Medalie de Aur**, Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Inventicii PRO INVENT; **Medalie de argint**, 13<sup>th</sup> edition of EUROINVENT - European Exhibition of Creativity and Innovation
  - 3) Robu, Stefan; **Medalie de Bronz**, Expoziție - 13<sup>th</sup> edition of EUROINVENT - European Exhibition of Creativity and Innovation
  - 4) Furtuna, Vadim; **Medalie de Argint**, Expoziție - The International Student Innovation And Scientific Research Exhibition – “Cadet INOVA’21”
  - 5) Furtuna, Vadim; **Medalie de Aur**, Expoziție - The International Student Innovation And Scientific Research Exhibition – “Cadet INOVA’21”
  - 6) Gadiac, Ivan; **BEST STUDENT PAPER AWARD**, conferință - 44<sup>th</sup> International Semiconductor Conferences – CAS 2021
  - 7) Tiuleanu, Pavel; **Medalie de Aur**, salon - Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Inventicii PRO INVENT
- 14. Promovarea rezultatelor cercetărilor obținute în proiect în mass-media -**
- Emisiuni radio/TV de popularizare a științei -
  - Articole de popularizare a științei-
- 15. Teze de doctorat / postdoctorat susținute și confirmate în anul 2021 de membrii echipei proiectului**
- Furtună Vadim „Elaborarea dispozitivelor fotovoltaice pe baza semiconductorilor organici/anorganici”, teza de doctor în științe fizice, conducător Tamara Potlog înaintată spre susținere publică.*
- 16. Materializarea rezultatelor obținute în proiect -**
- 17. Informație suplimentară referitor la activitățile membrilor echipei în anul 2021**
- Membru/președinte al comitetului organizatoric/științific, al comisiilor, consiliilor

științifice de susținere a tezelor -

➤ Redactor / membru al colegiilor de redacție al revistelor naționale / internaționale

18. Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect

**În cadrul Direcției strategice: preparate farmaceutice și nutraceutice** s-au sintetizat fotosensibilizatori pe baza ftalocianinei de Zn funcționalizată cu grupele  $\text{CO}_2\text{H}$  și  $\text{HSO}_3$  prin reacția clasică și procedeul iradierii cu microunde a amestecului de reactanți. Probele analizate au constat în soluții apoase la concentrația ZnPc de aproape  $2 \mu\text{M}$ . Pentru legarea ftalocianinei de Zn funcționalizată cu grupele  $\text{CO}_2\text{H}$  și  $\text{HSO}_3$  de chitosan s-a utilizat chitosan degradat. Încapsularea soluției  $\text{ZnPc}(\text{SO}_3\text{H})_4/\text{chitosan}$  în nanoparticule de Ag s-a realizat cu scopul creșterii eficienței cuantice a acestora. Soluția coloidală de nanoparticulele AgNPs s-a preparat conform reacției de reducere a nitratului de argint cu un volum de soluție egal cu volumul de glucoză. Pentru prepararea conjugatului  $\text{ZnPc}(\text{HSO}_3)_4/\text{chitosan}/\text{AgNP}$ , un amestec de 3 ml  $\text{ZnPc}(\text{HSO}_3)_4/\text{chitosan}$  și 1 ml de soluție coloidală de nanoparticulele AgNPs s-a omogenizat și apoi iradiat 5 minute la 500 W. Temperatura de reacție a fost fixată la  $70^\circ\text{C}$ .

Spectrul de absorbantă a soluției  $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/\text{chitosan}$  și  $\text{ZnPc}(\text{HSO}_3)_4/\text{chitosan}/\text{AgNP}$  indică lărgirea benzilor B și Q și deplasarea maximelor de absorbție spre lungimi de undă mai mari în raport cu etalonul ZnPc nefuncționalizat. Banda Q a soluției  $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/\text{chitosan}$  scindează în trei subbenzi situate la 631.3 nm, 675.5 nm și 742 nm, însă banda Q a soluției  $\text{ZnPc}(\text{HSO}_3)_4/\text{chitosan}/\text{AgNP}$  la fel scindează în trei subbenzi situate la 610.8 nm, 676,4 nm și 768.2 nm. Banda Soret nu este relevantă pentru terapia fotodinamică a țesuturilor tumorale mai profunde, doar domeniul spectral 600-800 nm este reprezentativ pentru terapia antitumorală prin efect de fotosensibilizare. Spectrul de absorbție a soluției coloidale de nanoparticule de Ag relevă că modificarea concentrației soluției de nitrat de argint conduce la schimbarea culorii soluțiilor după cum urmează: galben → verde → maro → gri, iar maximumul de absorbție în spectrul electronic de absorbție se deplasează de la 400 nm (galben) spre lungimi de undă mai mari 550 nm (gri). Încapsularea soluției de  $\text{ZnPc}(\text{HSO}_3)_4/\text{chitosan}$  în nanoparticulele de Ag cu maxim de absorbție la 400 nm evidențiază în banda B subbenzile 265.5 nm, 336.3 nm, 383.6 nm și 430.6 nm, iar în banda Q pune în evidență mai multe subbenzi situate la lungimi de undă mai mari în raport cu soluția  $\text{ZnPc}(\text{HSO}_3)_4/\text{chitosan}$ . Creșterea numărului de subbenzi în cazul  $\text{ZnPc}(\text{HSO}_3)_4/\text{chitosan}/\text{AgNP}$  probabil se explică prin modificarea simetriei moleculare. Evaluarea fotofizică a compușilor sintetizați s-a realizat la Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași România. Studiarea proprietăților fotofizice ale compușilor sintetizați  $\text{ZnPc}(\text{HSO}_3)_4/\text{chitosan}$  folosind spectroscopia de absorbție tranzitorie relevă absorbția stării triplete centrată la 380 nm și decolorarea (bleaching) stării fundamentale centrată la aproximativ 350 și 680 nm, iar pentru  $\text{ZnPc}(\text{HSO}_3)_4/\text{chitosan}/\text{AgNP}$  decolorarea (bleaching) stării fundamentale e observată la 840 nm. Maparea absorbției tranzitorii la excitarea cu 685 nm indică prezența unor specii tranzitorii, care au degradat dublu-exponențial cu durate ale timpului de viață 1730.8 ns și 11652.3 ns. Lipsa emisiei fluorescente oferă șanse mai bune transferului de energie către moleculele ce devin specii active, și astfel eficientizează aplicația în terapia fotodinamică. Timpul de viață a fotosensibilizatorilor realizați, excitați cu lungimea de undă 685 nm



indică generarea de specii active cu timpi de viață cu valorile 1.7  $\mu$ s și 11.6  $\mu$ s.

În cadrul **direcției strategice energie sigură, curată și eficientă** a fost studiată cinetica sinterizării pulberilor de ZnO prin CVT cu participarea Cl<sub>2</sub> sau HCl în calitate de agent de transport. S-a constatat că această metodă este favorabilă doar pentru ZnO dopat cu Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De asemenea au fost efectuate studii complexe ale cineticii sinterizării ZnO cu micropulbere de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nanopulbere de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și micropulbere de Al metalic. Au fost obținute pentru prima dată ținte ceramice de ZnO:Al (Al-metalic) cu densitatea de 5 g/cm<sup>3</sup>, duritatea de 1 GPa și valoarea rezistenței specifice de  $\sim 5 \times 10^{-3}$   $\Omega$ ·cm. Studiarea proprietăților electrice a straturilor subțiri de ZnO:Al obținute prin pulverizarea magnetron în curent continuu (DC) din țintele ceramice ZnO:Al sinterizate indică că straturile subțiri de ZnO:Al sunt mai transparente decât ZnO:Ga: în cazul 2 at. % impuritate, transmitanța medie în regiunea spectrului vizibil (400-700 nm) este de 79% pentru impuritățile Ga și 81% pentru Al. De asemenea a fost studiată cinetica sinterizării pulberilor de SnO<sub>2</sub> prin CVT cu participarea Cl<sub>2</sub> sau HCl. Pentru prima dată s-au obținut ceramica CVT SnO<sub>2</sub> cu o densitate relativă de  $\sim 90\%$  și o duritate de 1 GPa. S-a constatat că solubilitatea impurității Cl în astfel de ceramică nu este mare, rezistivitatea este  $\sim 0.9$   $\Omega$ ·cm. Pentru a obține ținte ceramice conductoare și straturi subțiri de SnO<sub>2</sub>, este necesară dezvoltarea tehnologiei de co-dopaj cu clor și impurități metalice. Prin metoda pulverizării magnetron DC a straturilor subțiri din țintele ceramice sinterizate au fost obținute o serie de structuri In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn/ZnO:Ga cu grosime diferită a straturilor subțiri de ZnO (400-800 nm) la care s-au studiat spectrele XRD și XPS.

Within **the strategic Direction: pharmaceutical and nutraceutical preparations**, photosensitizers based on Zn phthalocyanine functionalized with CO<sub>2</sub>H and HSO<sub>3</sub> groups were synthesized by the classical reaction and the process of microwave irradiation of the reactant mixture. The analyzed aqueous solutions contain ZnPc of almost 2 μM concentration. Degraded chitosan was used to bind the functionalized Zn phthalocyanine with CO<sub>2</sub>H and HSO<sub>3</sub> groups to chitosan. The encapsulation of the ZnPc(SO<sub>3</sub>H)<sub>4</sub>/chitosan solution in Ag nanoparticles was performed in order to increase their biomedical efficiency. The colloidal solution of the AgNPs nanoparticles was prepared according to the Tollens reaction by adding an equal volume of glucose solution to the silver nitrate solution. The initial concentrations of silver nitrate and glucose solutions were 0.001 mol/L. For the preparation of ZnPc(HSO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/chitosan/AgNP conjugate, a mixture of 3 ml of ZnPc(HSO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/chitosan and 1 ml of colloidal solution of AgNPs nanoparticles was homogenized and then irradiated for 5 minutes at 500 W. The reaction temperature was set at 70 °C.

The absorbance spectra of the ZnPc (HSO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/chitosan and ZnPc(HSO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/chitosan/AgNP solutions indicate the widening of the B and Q bands and the shift of the absorption maxima to longer wavelengths relative to the non-functionalized ZnPc standard. The Q band of ZnPc(COOH)<sub>4</sub>/chitosan solution splits into three subbands located at 631.3 nm, 675.5 nm and 742 nm, but the Q band of ZnPc(HSO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/chitosan/AgNP splits into three subbands located at 610.8 nm, 676.4 nm and 768.2 nm. Soret band is not relevant for photodynamic therapy of deeper tumor tissues, only the spectral range 600-800 nm is representative for antitumor therapy by photosensitization effect. The absorption spectrum of the Ag colloidal solution reveals that the change in the concentration of the silver nitrate solution leads to a change in the color of the solutions as follows: yellow → green → brown → gray, and the maximum absorption in the absorption spectrum shifts from 400 nm (yellow) to longer wavelengths 550 nm (gray). The encapsulation of the ZnPc (HSO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/chitosan solution in Ag nanoparticles with maximum absorption at 400 nm highlights in the B band the subbands 265.5 nm, 336.3 nm, 383.6 nm and 430.6 nm, and in the Q band it highlights more subbands compared to ZnPc (HSO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/chitosan solution. The increase in the number of subbands in the case of ZnPc(HSO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/chitosan/AgNP is probably explained by the change in molecular symmetry.

The photophysical evaluation of the synthesized compounds was performed at the Institute of Macromolecular Chemistry "Petru Poni", Iasi, Romania. The study of the photophysical properties of the synthesized compounds ZnPc(HSO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/chitosan using transient absorption spectroscopy reveals the absorption of the triplet state centered at 380 nm and the bleaching of the ground state centered at about 350 and 680 nm, and for ZnPc (HSO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/chitosan/AgNP the bleaching of the ground state is observed at 840 nm. The mapping of transient absorption at 685 nm excitation wavelength indicates the presence of transient species, which have degraded double-exponentially with lifetimes 1730.8 ns and 11652.3 ns. The lifetime of the synthesized photosensitizers, excited with the wavelength 685 nm indicates the generation of active species with the values lifetimes 1.7 μs and 11.6 μs. The lack of fluorescent emission offers better chances for energy transfer to molecules that become active species, and thus streamlines the application in photodynamic therapy.

Within **the strategic direction: safe, clean and efficient energy**, the kinetics of sintering ZnO powders by CVT with the participation of Cl<sub>2</sub> or HCl as a transport agent was studied. This method has been found to be favorable only for ZnO doped with Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. For the



first time studies of ZnO sintering kinetics with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micropowder, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowder and metallic Al powder have also been performed. ZnO:Al (Al-metallic) ceramic targets with a density of 5g/cm<sup>3</sup>, a hardness of 1 GPa and a specific resistivity value of  $\sim 5 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$  were obtained. The study of the electrical properties of the ZnO:Al thin layers fabricated by DC magnetron sputtering from the sintered ZnO:Al ceramic targets indicates that the ZnO:Al thin films are more transparent than that of ZnO:Ga: in case of 2 at. % impurity, the average transmittance in the (400-700 nm) visible region spectrum is 79% for Ga impurities and 81% for Al.

The kinetics of sintering SnO<sub>2</sub> powders by CVT with the participation of Cl<sub>2</sub> or HCl was also studied. For the first time, sintering of SnO<sub>2</sub> ceramics by CVT with a relative density of 90% and a hardness of 1 GPa were obtained. It was found that the solubility of Cl impurity in such ceramics is not high, the resistivity is  $\sim 0.9 \Omega\text{-cm}$ . In order to obtain SnO<sub>2</sub> conductive ceramic targets and thin films, it is necessary to develop the technology of co-doping with chlorine and metallic impurities. By the DC magnetron sputtering method a series of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn/ZnO:Ga thin structures from the sintered ceramic targets were obtained with different thickness of the ZnO thin layers (400-800 nm) and, the XRD and XPS spectra were studied.

#### 19. Recomandări, propuneri

Pentru domeniul nanotehnologiilor caracterul interdisciplinar este esential, de aceea desfasurarea în paralel de cercetari separate în fizica, chimie, biologie, inginerie este puțin eficientă, deoarece nu exploateaza intregul potential al domeniului. Pentru acest domeniu este necesară finanțarea infrastructurii stiintifice și ingineresti moderne. Programul de infrastructură modernă trebuie elaborat.

Conducătorul de proiect  / (Tamara Potlog)

Data: 10.10.2021



**Executarea devizului de cheltuieli, conform anexei nr. 2.3 din contractul de finanțare  
nr. 153-PS din data de 04.01.2021**

**Cifrul proiectului: 20.80009.5007.16**

Cheltuieli, mii lei				
Denumirea	Cod		Anul de gestiune 2021	
	Eco (k6)	Aprobat	Modificat +/-	Precizat
Remunerarea muncii angajaților conform statelor	211180	763,2		763,2
Contribuții de asigurări sociale de stat obligatorii	212100	183,2		183,2
Deplasări în interes de serviciu peste hotare	222720	67,3	-63,2	4,1
Servicii editoriale	222910	12,3	-12,3	
Servicii de cercetări științifice	222930	251,5	-5,1	246,4
Servicii neatribuite altor aliniate	222990	13,3	+5,1	18,4
Materiale pentru scopuri didactice, științifice și alte scopuri	335110	56,0	+75,5	131,5
<b>Total</b>		<b>1346,8</b>		<b>1346,8</b>

Conducătorul organizației \_\_\_\_\_ / (Șarov Igor)

Contabil șef \_\_\_\_\_ / (Cojocaru Liliana)

Conducătorul de proiect \_\_\_\_\_ / (Potlog Tamara)

Data: \_\_\_\_\_

L.Ș. \_\_\_\_\_



## Componența echipei proiectului

**Cifrul proiectului: 20.80009.5007.16**

<b>Echipa proiectului conform contractului de finanțare (la semnarea contractului)</b>						
Nr.	Nume, prenume (conform contractului de finanțare)	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă conform contractului	Data angajării	Data eliberării
1.	Potlog Tamara	1958	Dr.	1	04.01.2021	
2.	Colibaba Gleb	1979	Dr.	1	04.01.2021	
3.	Robu Ștefan	1948	Dr.	0,5	04.01.2021	
4.	Furtună Vadim	1987		0,5	04.01.2021	
5.	Lungu Ion	1994		1	04.01.2021	
6.	Rusnac Dumitru	1995		0,5	04.01.2021	
7.	Gagara Ludmila	1946	Dr.	0,5	04.01.2021	
8.	Drăgălina Galina	1946	Dr.	0,5	04.01.2021	
9.	Popușoi Ana	1983	Dr.	0,25	04.01.2021	
10.	Guțu Iacob	1948	Dr. Hab.	0,25	04.01.2021	
11.	Bulmaga Petru	1954	Dr.	0,5	04.01.2021	
12.	Popa Nelea	1980		0,25	04.01.2021	
13.	Bulimestru Ion	1971	Dr.	0,5	04.01.2021	
14.	Barba Alic	1960	Dr.	0,25	04.01.2021	
15.	Untila Dumitru	1986	Dr.	0,25	04.01.2021	
16.	Fedorov Vladimir	1952	Dr.	0,5	04.01.2021	
17.	Monaico Elena	1980		0,5	04.01.2021	

Ponderea tinerilor (%) din numărul total al executorilor <b>conform contractului de finanțare</b>	23,5%
---	-------

<b>Modificări în componența echipei pe parcursul anului 2021</b>					
Nr.	Nume, prenume	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă conform contractului	Data angajării
1.					

Ponderea tinerilor (%) din numărul total al executorilor <b>la data raportării</b>	23,5%
--	-------

Conducătorul organizației  / (Șarov Igor)

Contabil șef  / (Cojocar Liliana)

Conducătorul de proiect  / (Potlog Tamara)

Data: \_\_\_\_\_

L.S.:

