

RECEPȚIONAT

Agenția Națională pentru Cercetare
și Dezvoltare _____

_____ 2020

AVIZAT

Secția AȘM _____

_____ 2020

RAPORT ANUAL

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

FOTOSENSIBILIZATORI PENTRU APLICAȚII
ÎN TERAPIA FOTODINAMICĂ ȘI FOTOVOLTAICĂ,
cu cifrul 20.80009.5007.16

Prioritatea Strategică V. Competitivitate economică și tehnologii inovative

Conducătorul proiectului

POTLOG Tamara, dr.



Prorector pentru activitate didactică

DANDARA Otilia, dr. hab.



Președintele Senatului

DANDARA Otilia, dr. hab.



Chișinău 2020

1. Scopul etapei anuale conform proiectului depus la concurs

Scopul principal al etapei anuale a fost sinteza ftalocianinelor metalice (MePc) modificate prin atasarea grupărilor hidrofiele HSO_3 , OH și grefarea/conjugarea cu polimeri naturali sau sintetici și dezvoltarea de noi fotosensibilizatori în soluție injectabilă pe baza sistemelor ftalocianină de zinc – polimer, sistemelor de autoasamblare moleculară donor-acceptor care să posede proprietăți fotodinamice îmbunătățite comparativ cu cele ale fotosensibilizatorilor comerciali. Al doilea obiectiv a fost obținerea de materiale oxidice foarte ieftine: monocristale, ceramică și straturi subțiri ZnO , SnO_2 , cu morfologie de suprafață controlată și conductibilitatea înaltă.

2. Obiectivele etapei anuale

1. Sinteza ftalocianinelor metalice funcționalizate cu grupa HSO_3 și grefate cu polimeri naturali și polimeri sintetici (direcția strategică: preparate farmaceutice și nutraceutice);
2. Elaborarea tehnologiei de obținere a straturilor subțiri ZnO și SnO_2 ; (direcția strategică: energie sigură, curată și eficientă);
3. Sinteza ftalocianinelor metalice funcționalizate cu grupa OH , polimeri naturali sau polimeri sintetici (direcția strategică: preparate farmaceutice și nutraceutice);
4. Elaborarea tehnologiei de obținere a straturilor subțiri ITO, SnO_2 . (direcția strategică: energie sigură, curată și eficientă).

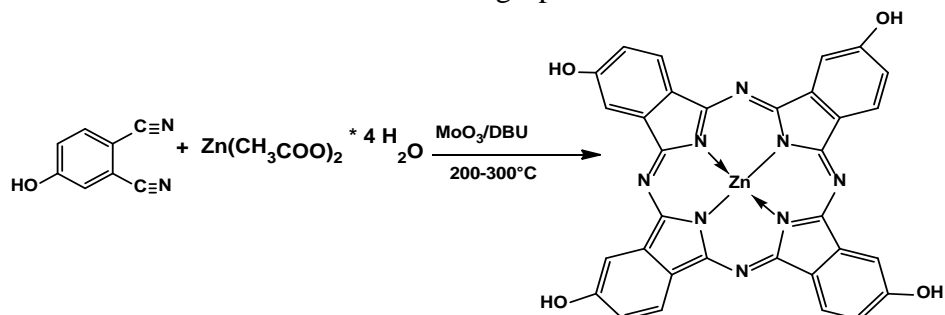
3. Acțiunile planificate pentru realizarea scopului și obiectivelor etapei anuale

1. *Activitatea 1.1a* Sinteza și funcționalizarea ftalocianinelor metalice Al și Zn cu grupe funcționale HSO_3 ; *Activitatea 1.2a* Funcționalizarea ftalocianinelor metalice Al și Zn cu polimeri naturali (chitosan, dextran); *Activitatea 1.3a* Funcționalizarea ftalocianinelor metalice Al și Zn cu polimeri sintetici (pe baza anhidridei maleice, vinyl pirolidonei, etc.); *Activitatea 1.4a* Caracterizarea structurală a fotosensibilizatorilor proiectați utilizând tehnici de spectroscopie FTIR, Raman și UV-VIS.
2. *Activitatea 1.1b* Obținerea ceramicii ZnO:Al , In:Cl . Prepararea straturilor ZnO prin metoda pulverizării magnetron; *Activitatea 1.2b* Fabricarea straturilor $\text{SnO}_2:\text{Nb}$ prin metoda pulverizării din soluții chimice; *Activitatea 1.3b* Creșterea monocristalelor In_2O_3 prin reacții de transport chimice complexe; *Activitatea 1.4b* Studiarea proprietăților structurale, electrice și optice a materialelor realizat.
3. *Activitatea 2.1a* Sinteza și funcționalizarea ftalocianinelor metalice Al și Zn cu grupa funcțională NH_2 ; *Activitatea 2.2a* Funcționalizarea ftalocianinelor metalice Al și Zn cu polimeri naturali (chitosan, dextran); *Activitatea 2.3a* Funcționalizarea ftalocianinelor metalice Al și Zn cu polimeri sintetici (pe baza anhidridei maleice, vinyl pirolidonei, etc.); *Activitatea 2.4a* Caracterizarea structurală a fotosensibilizatorilor proiectați utilizând tehnici de spectroscopie FTIR, Raman și UV-VIS;
4. *Activitatea 2.1b* Obținerea ceramicii $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn:Cl}$ (ITO); *Activitatea 2.2b* Obținerea straturilor subțiri ITO prin metoda pulverizării magnetron; *Activitatea 2.3b* Creșterea monocristalelor SnO_2 prin reacții de transport chimice complexe; *Activitatea 2.4b* Studiarea proprietăților structurale, electrice și optice a materialelor realizate; *Activitatea 2.5b* Fabricarea straturilor nanostructurate de ZnO (suprafața polară).

4. Acțiunile realizate pentru atingerea scopului și obiectivelor etapei anuale

Directia strategică: preparate farmaceutice și nutraceutice

1. A fost realizat studiul bibliografic, ce vizează domeniul terapiei fotodinamice.
2. A fost funcționalizată ftalocianina de zinc cu grupa OH conform schemei de mai jos:

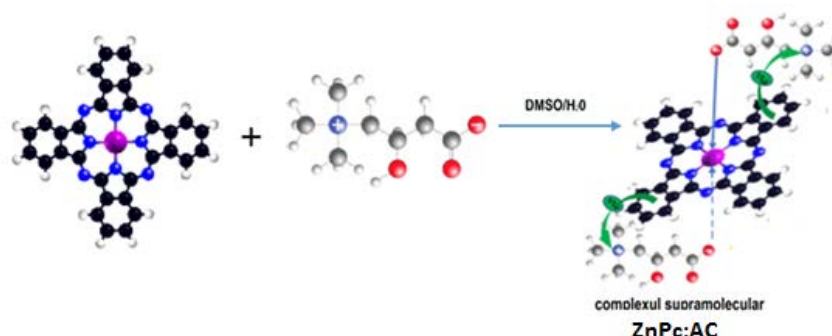


utilizând soluția de nitrobenzen cu 1,8-diazabiclo [5.4.0] undec-7-enă (DBU) încălzită la 200-300 °C timp de o oră, apoi urmată de adăugarea de sare de zinc ce conduce la obținerea hidroxifthalocianinei de zinc.

3. A fost obținut prin autoasamblare moleculară fotosensibilizatorul pe baza ZnPc(OH)₄ și (3R)-3-hydroxy-4-(trimethylamino) acidului butanoic (AC) care indică absorbanță cu modificări spectrale a benzilor Soret și Q spre lungimi de undă mai mari (spre roșu), cu maxim de absorbție în banda Q situat la 708 nm față de ZnPc nesubstituit care conține trei benzi de absorbție situate în regiunea UV-VIS, care corespund tranzițiilor $n \rightarrow \pi^*$ și $\pi \rightarrow \pi^*$ cu maximum în banda Q situat la 675 nm.

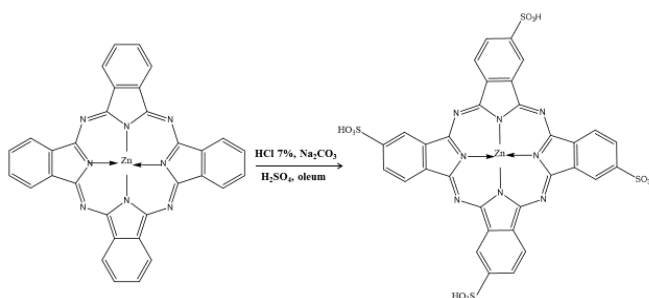
4. Analiza proprietăților fotofizice a complexului autoorganizat la lungimi de undă de excitare mai mari decât cea de absorbție ($\lambda_{\text{absorbit}} < \lambda_{\text{emis}}$) prezintă proprietăți fluorescente remarcabile la $\lambda_{\text{em}} = 764$ nm și $\lambda_{\text{em}} = 825$ nm.

5. A fost obținut fotosensibilizatorul ZnPc:AC prin grupurile carboxilat -C(=O)OH și -N⁺(CH₃)₃ format în baza sistemului complex stabil autoorganizat supramolecular conform schemei:



6. Fotosensibilizatorul ZnPc:AC indică absorbanța deplasată spre infraroșu apropiat cu maxim de absorbție în banda Q situat la 760 nm și prezintă proprietăți fluorescente remarcabile la $\lambda_{\text{em}} = 680$ nm și $\lambda_{\text{em}} = 825$ nm la excitarea cu lungimea de undă 760 nm.

7. A fost funcționalizată ftalocianina de zinc cu grupa HSO₃ conform schemei:



7. Ca agent de transport a fotosensibilizatorilor în zona de interes au fost sintetizate nanoparticule de aur (AuNPs) prin metoda propusă de Turkevich care presupune reducerea HAuCl₄ cu citrat de sodiu (NaCyt) în soluție apoasă la temperatura de fierbere și agitare cu ultrasunet, care decurge conform ecuației:

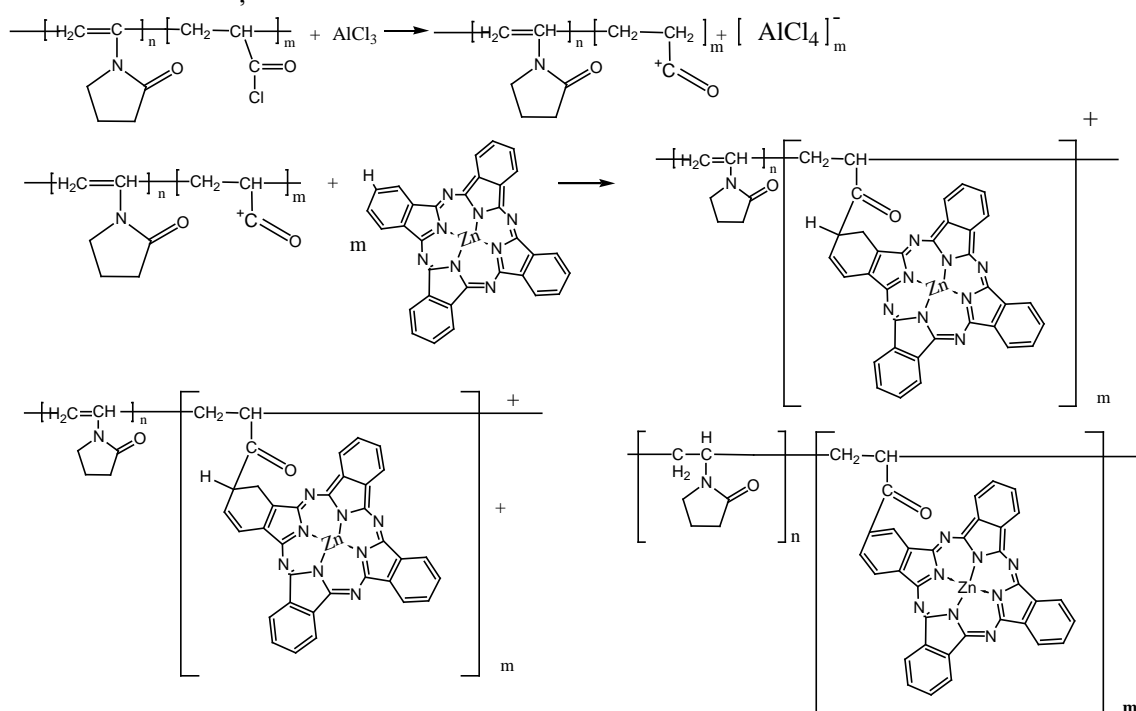


8. Nanoparticulele de aur au fost decorate cu derivatul ftalocianinei de zinc ZnPc-HSO₃ și obținut fotosensibilizatorul cu maxim de absorbție în banda Q situat la 750 nm.

9. Analiza proprietăților fotofizice a sistemului realizat la lungimi de unda de excitare 755 nm prezintă proprietăți fluorescente remarcabile la $\lambda_{em}=682$ nm și $\lambda_{em}=825$ nm.

10. Au fost sintetizați copolimerii binari N-vinilpirolidonă (N-VP) cu clorură de acriloi (Cl-Ac) prin metoda polimerizării radicalice în prezența inițiatorului azo-bis-izobutironitril.

11. A fost grefată ZnPc la copolimerul N-vinilpirolidonei cu clorura de acriloi în conformitate cu reacția Friedel-Crafts conform schemei:



12. Analiza UV-VIS a polimer-analogului ZnPc:N-VP:Cl-Ac indică absorbție înaltă în diapazonul $\lambda=650-720$ nm și prezintă fluorescență $\lambda_{em}=825$ nm la excitarea cu lungimea de undă 740 nm.

13. A fost investigată viabilitatea celulară și citotoxicitatea la întuneric a fotosensibilizatorilor realizați asupra fibroblaștilor normali și celulelor tumorale de melanom, adenocarcinom și hepatocarcinom în conformitate cu ISO 10993-5 prin tehnica

MTS utilizând kitul CellTiter 96® Aqueous One Solution Cell Proliferation Assay (Promega, Madison, WI USA), conform cu instrucțiunile producătorului și cu ISO 10993-5:2009(E).

Direcția strategică: energie sigură, curată și eficientă

1. Au fost realizate calculele termodinamice ale eficienței dopării monocristalelor și ceramicii ZnO obținute prin intermediul reacțiilor chimice de transport (CTR) pe baza agentului de transport HCl pentru o gamă largă de temperaturi (700-1500 K).
2. A fost elaborată tehnologia pentru producerea ceramicii ZnO pe bază de CTP dopată cu oxizi de Al, Ga și In.
3. A fost elaborată tehnologia de fabricare a straturilor subțiri de ZnO dopate cu Al, Ga și In prin intermediul pulverizării magnetronice a ceramicii realizate.
4. A fost cercetată influența tipului și concentrației impurității în țintă, durata sputteringului, puterea de descărcare, presiunea gazului de lucru, presiunea reziduală a gazului și temperatura substratului (100-250 °C) asupra vitezei de creștere a straturilor de ZnO, transmitanța acestora în intervalul de lungimi de undă (300-1100 nm), rezistivitatea, concentrația purtătorilor de curent electric și mobilitatea acestora.
5. Au fost studiate proprietățile luminescente ale acestor structuri într-un interval larg de temperatură (10-300 K).
6. A fost elaborată tehnologia de creștere a monocristalelor și a ceramicii de In_2O_3 și SnO_2 prin metoda reacțiilor chimice de transport în baza CO, HCl, InCl_3 , Cl_2 .
7. A fost investigat tipul agentului chimic de transport în dependență de viteza de transport și a densității germinului de creștere.

5. Rezultatele obținute

Direcția strategică: preparate farmaceutice și nutraceutice

Terapia fotodinamică (TFD) a cancerului reprezintă alternativa terapeutică cu potențial în medicina personalizată și de aceea elaborarea de fotosensibilizatori noi pentru diagnoza și terapia antitumorală constituie un obiectiv prioritar al domeniului farmaceutic. Au fost sintetizați un șir de fotosensibilizatori pe baza ftalocianinei de zinc funcționalizată cu grupe OH și HSO_3 congugați cu 3R)-3-hydroxy-4-(trimethylamino) acid butanoic. De asemenea au fost sintetizați copolimerii binari N-vinilpirolidonă (N-VP) cu clorură de acrilil (Cl-Ac) prin metoda polimerizării radicalice în prezența inițiatorului azo-bis-izobutironitril (AIBN) și grefați cu ZnPc în diferite proporții. Au fost sintetizate nanoparticule de aur (AuNPs) prin metoda propusă de Turkevich. S-a constatat că dimensiunea nanoparticulelor AuNPs depinde de raportul $\text{NaCyt}:\text{HAuCl}_4$. Pentru verificarea procesului de funcționalizare a ftalocianinei cu nanoparticule de aur (AuNPs) au fost înregistrate și comparate spectrele electronice ale soluțiilor de ZnPc- HSO_3 în DMSO, precum și ZnPc- HSO_3 funcționalizat cu AuNPs, folosind spectroscopia UV-Vis. Rezultatele studiului au demonstrat că masa de 30,4 mg de NaCyt este cea mai optimă pentru prepararea ZnPc- HSO_3 funcționalizat cu AuNPs. Solventul cel mai potrivit este amestecul 1:1 de DMSO/ H_2O .

Pentru a determina compoziția optimă a suspensiei DMSO/ H_2O s-au studiat spectrele de absorbantă) și s-a constatat că concentrația apei nu trebuie să intreacă valoarea de 40% în mixtura DMSO/ H_2O /ZnPc. Spectrele de absorbție înregistrate la temperatura camerei, în soluții ale compușilor de concentrație $c=1.5\dots 1.7 \times 10^{-6}$ M indică deplasarea benzilor de absorbție Soret și Q spre lungimi de undă mari (spre roșu), cu maxim de absorbție în banda Q situat în

intervalul 700-800 nm. Spectrele de fluorescență a fotosensibilizatorilor pe baza ftalocianinei de zinc funcționalizată cu grupe OH și HSO₃ conjugate cu 3R)-3-hydroxy-4-(trimethylamino) acid butanoic, excitați cu lungimile de undă cuprinse între 650 nm și 750 nm prezintă emisii remarcabile în domeniul $\lambda_{em} = 680...825$ nm. Timpul de viață (τ) a fotosensibilizatorilor realizați, excitați cu lungimi de undă cuprinse între 650 nm și 760 nm indică că mostrele fotoexcitate generează specii O₂¹Δ_g cu timpi de viață cu valorile cuprinse între 1,5 μs ... 37,6 μs și pot produce specii reactive de oxigen (ROS), precum oxigen molecular.

Investigarea citotoxicității fotosensibilizatorilor realizați asupra fibroblaștilor dermici normali (NHDF, și celulelor de melanom malign (MeWo), adenocarcinom (HeLa) și hepatocarcinom (HepG2) s-a realizat în mediu alpha-MEM, suplimentat cu 10% ser fetal bovin și 1% amestec penicilină-streptomicină-amphotericină B și indică că nu afectează viabilitatea celulară la întuneric a fibroblaștilor normali în cultură. Mai mult, comparativ cu celulele *control*, unii fotosensibilizatori stimulează proliferarea fibroblaștilor cu 10-23% la concentrații de 1,25 - 40 μM și cu 6-21% la concentrații de 1,25 - 20 μM. Toți fotosensibilizatorii realizați nu sunt citotoxici la întuneric în concentrațiile 1,25 - 40 μM pentru liniile celulare tumorale MeWo, HeLa și HepG2.

Direcția strategică: energie sigură, curată și eficientă

Cercetarea proprietăților electrice indică că doparea cu Al (In) a straturilor ZnO este limitată de presiunea scăzută (foarte ridicată) a produselor reacțiilor chimice de transport. Cea mai conductibilă ($\rho = 1.46 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) și omogen dopată este ceramica obținută la doparea cu 3 % mol de Ga₂O₃. Folosind impuritățile de Al și In a fost obținută ceramica cu rezistivitatea $\sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. Cele mai conductive straturi au fost obținute la o concentrație de 3% mol Ga, s-a atins valorarea rezistenței specifice de $2.6 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, și rezistența la suprafață 3 Ω/sq (la grosimea de 800 nm), care întrece cele mai bune analogii din lume. A fost atinsă una din cele mai înalte valori ale mobilității - 30 cm²/Vs. În cazul dopării cu Al și In, rezistența specifică atinge valoarea de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

Proprietățile luminescente ale acestor structuri au fost studiate în intervalul de temperatură (10-300 K) și au arătat că variația dimensiunilor porilor formați în timpul gravării electrochimice face posibilă creșterea eficienței luminescenței de mai multe ori și, de asemenea crește variația raportului dintre intensitatea undelor scurte (exciton) și undelor lungi (centre intrinseci și impurități) a luminescenței.

S-a demonstrat, că doar cu folosirea clorului pot fi crescute monocristalele și ceramică de In₂O₃, SnO₂ și In₂O₃:SnO₂. S-a calculat presiunea de vapori de echilibru a clorurilor tuturor metalelor neradioactive (Me) din tabelul periodic pentru sistemele In₂O₃+Me_xO_y, și care conține Cl₂, care poate servi drept transportor chimic pentru creșterea monocristalelor In₂O₃ sau sinterizarea ceramicii corespunzătoare. Calculele sunt prezentate pentru o gamă largă de temperatură (700-1500 K) și presiune a clorului (0,01-10 atm). În conformitate cu teoria difuziei gazelor, s-a calculat debitul de aliere a clorurilor metalice (MeCl_x), precum și eficiența preconizată a alierii In₂O₃ prin transportul chimic al substanțelor aliate. Unele calcule au fost confirmate experimental, inclusiv, eficacitatea dopării In₂O₃ cu oxidul SnO₂. Au fost obținute rezultate preliminare ceea ce ține de sinterizarea ceramicii de In₂O₃:SnO₂ cu folosirea clorului, și a peliculelor ITO, obținute prin metoda pulverizării magnetron a țintelor sus menționate.

6. Diseminarea rezultatelor obținute în formă de publicații

Articole în revistele științifice – 6

în reviste din bazele de date Web of Science și SCOPUS – 5

- COLIBABA, G., RUSNAC, D., FEDOROV, V., PETRENKO, P., MONAICO, E. Low-temperature sintering of highly conductive ZnO:Ga:Cl ceramics by means of chemical vapor transport. *Journal of the European Ceramic Society*. Elsevier. 2020. nr. 41-2021, p. 443-450. ISSN 0955-2219. Disponibil: DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.002 (IF: 4.495).
- POTLOG, T., FURTUNA, V., LUNGU, I., MASUZAVA, T., HIDENORI, M. Physical-chemical properties of self-assembled structures in solution of zinc phthalocyanine and bis-3-pentyl-PTCDI derivative. *The Journal of Physical Chemistry C. USA*. 2020. nr. 17-124, p. 9470-9483. ISSN 1932-7447. Disponibil: DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b11605 (IF: 4.189).
- POTLOG, T., FURTUNA, V., LUNGU, I., ROBU, Ș., DRAGALINA, D., POPUSOI, A., BULMAGA, P. Synthesis and characterization of CuPc-PEPC composite thin films and photovoltaic devices by drop casting method. *Materiale Plastice*. nr. 57-4, 2020, p. 134-144. ISSN 2668-8220. Disponibil: DOI: 10.37358/Mat.Plast.1964. (IF: 1.517)
- WORASAWAT, S., TAKU, M., POTLOG, T., MIMURA, H. The photophysical properties of Ga-doped ZnO thin films grown by spray pyrolysis method. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. Springer. 2020. p. 1-10. Disponibil: DOI: 10.1007/s10904-020-01605-7 (IF: 2.088).
- ZALAMAI, V., COLIBABA, G., MONAICO, E., MONAICO, E. Enhanced emission properties of anodized polar ZnO crystals. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2020, p.1-7. ISSN 1934-8002 (IF: 0.5).

în reviste din Registrul Național al revistelor de profil (categoria B) – 1

- ROBU, Ș., POPUȘOI, A., DRĂGĂLINA, G., LUNGU, I., FURTUNĂ, V., POTLOG, T. Mono-și polihidroxi-ftalocianine de zinc grefate cu polimeri carbazolici pentru materiale fotosensibile. *Studia Universitatis Moldaviae (Seria Științe Exacte și Economice)*. 2020, nr. 6-126, p. 68-73. ISSN 1814-3237.

Articole în culegeri științifice – 12

în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare) – 1

- TSIULYANU, P. Water-soluble zinc phthalocyanine copolymers for medical practice. In: *International Conference on research Trends in Social Sciences, Education, Humanities, Business and Management Studies: Conference Proceedings*, 30 Mai 2020, Los Angeles, USA, 2020, p. 308-313.

în lucrările conferințelor științifice naționale cu participare internațională – 9

- AI. QASSEM, A., GAGARA, L., FEDOROV, V., POTLOG, T. The intermediate CdO layer influence on solar energy conversion in CdS/CdTe heterojunctions. In: *Conferința Științifică Națională cu Participare Internațională „Integrare prin Cercetare și Inovare”*. 10-11 Noiembrie 2020, USM, Chișinău, RM, Chișinău: CEP USM, 2020, p. 290-293. ISBN 978-9975-152-48-8.
- GADIAC, I., LUNGU, I., FURTUNA, V., POTLOG, T. Influența iodului asupra parametrilor fotovoltaici ai celulelor solare pe baza ftalocianinei de zinc realizate din soluții chimice. In: *Conferința Științifică Națională cu Participare Internațională „Integrare prin Cercetare și Inovare”*. 10-11 Noiembrie 2020, USM, Chișinău, RM, Chișinău: CEP USM,

- 2020, p. 309-313. ISBN 978-9975-152-48-8.
- GADIAC, I., LUNGU, I., Rolul hexamethylenetetraminei (HMTA) în sinteza straturilor nanostructurate pe probe de ZnO obținute prin pulverizare cu piroliză. In: *Sesiune Națională cu Participare Internațională de Comunicări Științifice Studentești, Ediția a XXIV*. 27 Februarie 2020, Chișinău, Republica Moldova, 2020, p. 43-46. ISBN 978-9975-149-97-6.
 - LUNGU, I., COLIBABA, G., POTLOG, T. Fabricarea structurilor SnO₂/CdTe/ZnO și cercetarea proprietăților acestora. In: *Conferința Științifică Națională cu Participare Internațională „Integrare prin Cercetare și Inovare”*. 10-11 Noiembrie 2020, USM, Chișinău, RM, Chișinău: CEP USM, 2020, p. 304-308. ISBN 978-9975-152-48-8.
 - LUNGU, I., GODIAC, I. Influența tratării termice în formarea nanorodurilor de ZnO. In: *Conferința Tehnico-Științifică a Studenților, Masteranzilor și Doctoranzilor*, 1-3 Aprilie 2020, Chișinău, Republica Moldova, 2020, p. 25-28. ISBN 978-9975-45-632-6.
 - POPUȘOI, A., ROBU, Ș., TIULEANU, P., DRĂGĂLINA, G., POTLOG, T. Metaloftalocianine solubile în apă din copolimeri de N-vinilpirolidonă cu clorură de acriloi. In: *Conferința Științifică Națională cu Participare Internațională „Integrare prin Cercetare și Inovare”*. 10-11 Noiembrie 2020, USM, Chișinău, RM, Chișinău: CEP USM, 2020, p. 242-245. ISBN 978-9975-152-48-8.
 - RUSNAC, D., COLIBABA, G., FEDOROV, V. Obținerea straturilor subțiri de ZnO cu conductibilitate înaltă prin pulverizare magnetron a țințelor preparate în vapori halogenici. In: *Conferința Științifică Națională cu Participare Internațională „Integrare prin Cercetare și Inovare”*. 10-11 Noiembrie 2020, USM, Chișinău, RM, Chișinău: CEP USM, 2020, p. 284-287. ISBN 978-9975-152-48-8.
 - RUSNAC, D., LUNGU, I., POTLOG, T. Formarea stării excitate triplet în straturile subțiri dopate cu Ga sintetizate din soluție. In: *Conferința Științifică Națională cu Participare Internațională „Integrare prin Cercetare și Inovare”*. 10-11 Noiembrie 2020, USM, Chișinău, RM, Chișinău: CEP USM, 2020, p. 276-279. ISBN 978-9975-152-48-8.
 - TIULEANU, P. Water-soluble metallphthalocyanin grafted copolymers and their further application perspective. In: *Sesiune Națională cu Participare Internațională de Comunicări Științifice Studentești, Ediția a XXIV*. 27 Februarie 2020, Chișinău, Republica Moldova, 2020, p. 20-23. ISBN 978-9975-149-97-6.

în lucrările conferințelor științifice naționale – 2

- RUSNAC, D. Obținerea țințelor de ZnO cu conductibilitate înaltă prin reacție chimice de transport. In: *Conferința Tehnico-Științifică a Studenților, Masteranzilor și Doctoranzilor*, 1-3 Aprilie 2020, Chișinău, Republica Moldova, 2020, p. 33-36. ISBN 978-9975-45-632-6.
- RUSNAC, D., DANILOV, C., TRIFAN, C. Obținerea monocristalelor de ZnO prin reacțiile chimice de transport. In: *Tehnico-Științifică a Studenților, Masteranzilor și Doctoranzilor*, 1-3 Aprilie 2020, Chișinău, 2020, p. 289-292. ISBN 978-9975-45-632-6.

7. Diseminarea rezultatelor obținute în formă de prezentări (comunicări, postere, teze/rezumate/abstracte) la foruri științifice

n/o	Titlul forurilor științifice	Titlul și forma prezentării (comunicare/poster)	Persoana care a prezentat rezultatele	Date bibliografice (dacă au fost)	Distincții
1.	The 13 th Int. Symposium on Flexible Organic Electronics "ISFOE20" 6-9 July 2020	Self-Assembled MePc:perylene diimide supramolecular system in solution for photovoltaic applications (comunicare orală)	POTLOG, T.	POTLOG, T., FURTUNA, V., BULIMESTRU, I., POPA, N. <i>Abstracts of the 13th International Symposium on Flexible Organic Electronics</i> ISFOE20". 6-9 July 2020, Thessaloniki, Greece, 2020, p. 14	Certificat
2.	The 4 th International Fair of Patents, Inventions, Innovations and New Technologies "INOVAMAK 2020"	Low temperature sintering of highly conductive ZnO ceramics for cost effective production of optoelectronic devices (comunicare orală)	RUSNAC, D.	COLIBABA, G., RUSNAC, D. Low temperature sintering of highly conductive ZnO ceramics for cost effective production of optoelectronic devices. <i>The 4th International Fair of Patents, Inventions, Innovations and New Technologies "INOVAMAK 2020"</i> , 9-11 Noiembrie 2020, Skopje, Republic of North Macedonia, UE, 2020.	Medalie de Aur
3.	The 15 th International Salon of Inventions and New Technologies - New Time.	Low temperature sintering of highly conductive ZnO ceramics for cost effective production of optoelectronic devices (Prezentare poster)	RUSNAC, D.	COLIBABA, G., RUSNAC, D. Low temperature sintering of highly conductive ZnO ceramics for cost effective production of optoelectronic devices. <i>The 15th International Salon of Inventions and New Technologies - New Time</i> . 24-26 Septembrie 2020, Sevastopol, 2020, p. 301.	Medalie de Aur
4.	Salonul Internațional de Invenții și Inovații „TRAIAN VUIA”, Ediția a VI –a	Obținerea monocristalelor de ZnO cu direcția de creștere controlată destinate aplicațiilor în optoelectronică și fonică (Prezentare poster)	COLIBABA, G.	COLIBABA, G. Obținerea monocristalelor de ZnO cu direcția de creștere controlată destinate aplicațiilor în optoelectronică și fonică. <i>Salonul Internațional de Invenții și Inovații „TRAIAN VUIA”, Ediția a VI –a</i> , 13-15 Octombrie 2020, Timișoara, România, 2020.	Medalie de Aur

5.	Salonul Internațional de Invenții și Inovații „TRAIAN VUIA”, Ediția a VI –a	Sinterizarea ceramicii de ZnO cu conductibilitate înaltă la temperaturi scăzute, necesar producerii la costuri reduse a dispozitivelor optoelectronice (Prezentare poster)	RUSNAC, D.	COLIBABA, G., RUSNAC, D., SUMAN, V. Sinterizarea ceramicii de ZnO cu conductibilitate înaltă la temperaturi scăzute, necesar producerii la costuri reduse a dispozitivelor optoelectronice. <i>Salonul Internațional de Invenții și Inovații „TRAIAN VUIA”, Ediția a VI –a</i> , 13-15 Octombrie 2020, Timișoara, România, 2020.	Medalie de Aur
6.	The 24 th International Exhibition of Inventions ”INVENTICA 2020”	Near-infrared absorbing photosensitizer for photodynamic therapy (Prezentare poster)	LUNGU, I.	POTLOG, T., FURTUNA, V., LUNGU, I. Near-infrared absorbing photosensitizer for photodynamic therapy. <i>The 24th International Exhibition of Inventions ”INVENTICA 2020”</i> . 29-31 Iulie 2020, Iași, România, 2020, p. 397. ISSN:1844-7880.	Diplomă și Medalie de Aur
7.	The 24 th International Exhibition of Inventions ”INVENTICA 2020”	Obtaining highly conductive ZnO:Ga:Cl ceramics and thin films at low temperatures (Comunicare orală)	RUSNAC, D.	COLIBABA, G., RUSNAC, D., Fedorov, V. Obtaining highly conductive ZnO:Ga:Cl ceramics and thin films at low temperatures. <i>The 24th International Exhibition of Inventions ”INVENTICA 2020”</i> . 29-31 Iulie 2020, Iași, România, 2020, p. 394. ISSN:1844-7880.	Diplomă și Medalie de Aur
8.	Târgul Internațional de Invenție și Educație Creativă pentru Tineret, ICE-USV - Ediția IV	Advances in photodynamic therapy based on the combination of a metallphthalocyanine formulation with (3r)-3-hydroxy-4-(trimethylamino)butanoic acid (Comunicare orală)	FURTUNA, V.	POTLOG, T., FURTUNA, V., LUNGU, I. Advances in photodynamic therapy based on the combination of a metallphthalocyanine formulation with (3r)-3-hydroxy-4-(trimethylamino)butanoic acid. <i>Târgul Internațional de Invenție și Educație Creativă pentru Tineret, ICE-USV - Ediția IV</i> . 3-5 Septembrie 2020, Suceava, România, 2020, p. 64-65.	Medalie de Aur

9.	Târgul Internațional de Inventică și Educație Creativă pentru Tineret, ICE-USV - Ediția IV	Process for the production of ceramics and ZnO thin films codoped with Ga and Cl at low temperatures (Comunicare orală)	RUSNAC, D.	RUSNAC, D., COLIBABA, G., FEDOROV, V. Process for the production of ceramics and ZnO thin films codoped with Ga and Cl at low temperatures. <i>Târgul Internațional de Inventică și Educație Creativă pentru Tineret, ICE-USV - Ediția IV</i> . 3-5 Septembrie 2020, Suceava, România, 2020, p. 62-64.	Medalie de Argint
10.	Salonul Internațional de Invenții și Inovații „TRAIAN VUIA”, Ediția a VI –a	Advances in photodynamic therapy based on the combination of a metallphthalocyanine formulation with (3r)-3-hydroxy-4-(trimethylamino)butanoic acid (comunicare orală)	FURTUNA, V.	POTLOG, T., FURTUNA, V., LUNGU, I Advances in photodynamic therapy based on the combination of a metallphthalocyanine formulation with (3r)-3-hydroxy-4-(trimethylamino)butanoic acid. <i>Salonul Internațional de Invenții și Inovații „TRAIAN VUIA”, Ediția a VI –a</i> , 13-15 Octombrie 2020, Timișoara, România, 2020.	Diplomă și Medalie de Bronz
11.	The International Student Innovation and Scientific Research Exhibition “Cadet INOVA’20”	Obtaining of ZnO single crystals with controllable growth direction for application in optoelectronics and photonics (Prezentare poster)	LUNGU, I.	COLIBABA, G., INCULEȚ, I., LUNGU, I. Obtaining of ZnO single crystals with controllable growth direction for application in optoelectronics and photonics. <i>The International Student Innovation and Scientific Research Exhibition “Cadet INOVA’20”</i> , 26-28 Martie 2020, Sibiu, România, 2020, p. 236-237. ISSN 2501-3157.	Diplomă de Participare
12.	Международного молодежного научного форума ”ЛОМОН ОСОВ-2020”	Водорастворимые сополимеры N-винилпирролидона привитые металлофталоцианинами с перспективой использования в медицинской практике (Prezentare orală)	TIULEANU, P.	ЦИУЛЯНУ. П. Водорастворимые сополимеры N-винилпирролидона привитые металлофталоцианинами с перспективой использования в медицинской практике. <i>Материалы Международного молодежного научного форума ”ЛОМОН ОСОВ-2020”</i> . Москва, РФ. 2020. ISBN 978-5-317-06417-4	

13.	Salonul Internațional de Invenții și Inovații „TRAIAN VUIA”, Ediția a VI –a	Solution Processable donor-acceptor molecules for bulk-heterojunction photovoltaic devices. (Comunicare orală)	FURTUNA, V.	FURTUNA, V., LUNGU, I., ROBU, Ș., POTLOG, T., Solution Processable donor-acceptor molecules for bulk-heterojunction photovoltaic devices. <i>Salonul Internațional de Invenții și Inovații „TRAIAN VUIA”, Ediția a VI –a</i> , 13-15 Octombrie 2020, Timișoara, România, 2020.	
14.	Salonul Cercetării Științifice, Inovării și Invenției ”Pro Invent” Ediția a XVIII-a	Low temperature sintering of highly conductive ZnO ceramics for cost effective production of optoelectronic devices. (Comunicare orală)	RUSNAC, D.	COLIBABA, G.; RUSNAC, D. Low temperature sintering of highly conductive ZnO ceramics for cost effective production of optoelectronic devices. <i>Salonul Cercetării Științifice, Inovării și Invenției ”Pro Invent” Ediția a XVIII-a</i> , 18-20 Noiembrie 2020, Cluj-Napoca, România, 2020.	
15.	Salonul Cercetării Științifice, Inovării și Invenției ”Pro Invent” Ediția a XVIII-a	Solution processable donor-acceptor molecules for bulk-heterojunction photovoltaic devices (Comunicare orală)	POTLOG, T.	FURTUNA, V.; LUNGU, I.; ROBU, Ș. POTLOG, T. Solution processable donor-acceptor molecules for bulk-heterojunction photovoltaic devices. <i>Salonul Cercetării Științifice, Inovării și Invenției ”Pro Invent” Ediția a XVIII-a</i> , 18-20 Noiembrie 2020, Cluj-Napoca, România, 2020.	
16.	The International Student Innovation and Scientific Research Exhibition “Cadet INOVA’20”	Thin films composites based on carbazole containing copolymers and metal phthalocyanines	LUNGU, I.	ROBU, Ș., DRĂGĂLINA, G., POPUȘOI, A., LUNGU, I., NASEDCHINA, N., CHIRIȚA, A., POTLOG, T. Thin films composites based on carbazole containing copolymers and metal phthalocyanines. <i>Proceeding The International Student Innovation and Scientific Research Exhibition “Cadet INOVA’20”</i> , 26-28 Martie 2020, Sibiu, România, 2020, p.362-364. ISSN 2501-3157.	

17.	Târgul Internațional de Inventică și Educație Creativă pentru Tineret, ICE-USV - Ediția IV	Photosensitive metallophthalocyanine copolymer preparing process	TIULEANU, P.	ROBU, Ș., TIULEANU, P., POTLOG, T., DRĂGĂLINA, G., POPUȘOI, A. Photosensitive metallophthalocyanine copolymer preparing process. Catalog Târgul Internațional de Inventică și Educație Creativă pentru Tineret, ICE-USV - Ediția IV. 3-5 Septembrie 2020, Suceava, România, 2020, p. 64.	
18.	The 24 th International Exhibition of Inventions "INVENTICA 2020".	Photosensitive metallophthalocyanine copolymer preparing process	TIULEANU, P.	ROBU, Ș., TIULEANU, P.; POTLOG, T.; DRĂGĂLINA, G.; POPUȘOI, A. Photosensitive metallophthalocyanine copolymer preparing process. In: Proceeding The 24 th International Exhibition of Inventions "INVENTICA 2020". 29-31 Iulie 2020, Iași, România, 2020, p. 393. ISSN:1844-7880.	

8. Protecția rezultatelor obținute în formă de obiecte de proprietate intelectuală

- COLIBABA, G. *Procedee de obținere a monocristalelor de ZnO cu suprafețe diferite*. Hotărâre de acord Nr. 9518. Universitatea de Stat din Moldova. Data depozit 13.05.2020.
- COLIBABA, G., RUSNAC, D., FEDOROV, V. *Procedeu de obținere a ceramicii și filmele subțiri de ZnO:Ga:Cl la temperaturi scăzute*. **Cerere de brevet A 2020 0024**. Universitatea de Stat din Moldova. Data depozit 27.03.2020.
- COLIBABA, G., RUSNAC, D., SUMAN, V. *Procedeu de obținere a țintelor de ZnO cu conductibilitatea înaltă*. **Hotărâre de acord Nr. 9610**. Universitatea de Stat din Moldova. Data depozit 07.10.2020.
- POTLOG, T., FURTUNA, V., LUNGU, I. *Fotosensibilizator cu bandă absorbantă în infraroșu apropiat pentru terapia fotodinamică*. **Cerere de brevet a 2020 0045**. Universitatea de Stat din Moldova. Data depozit 25.05.2020.
- ROBU, Ș., TIULEANU, P., POTLOG, T., DRĂGĂLINA, G., POPUȘOI, A. *Procedeu de obținere a copolimerului fotoactiv al viniloxifalocianinei de zinc cu N-vinilpirolidonă*. **Cerere de brevet a 2020 0036**. Universitatea de Stat din Moldova. Data depozit 06.05.2020.

9. Materializarea rezultatelor obținute

La începutul lui decembrie, 2020, doctorandul scolii doctorale „Științe Fizice și Inginerești”, Furtuna Vadim, va depune teza de doctorat „**Aplicații în fotovoltaică ale straturilor subțiri de ftalocianină de zinc procesate din soluții chimice**” și rezumatul la Serviciul Antiplagiat al USM în vederea realizării analizei de similitudini, cu scopul de a obține avizul pozitiv asupra tezei de doctorat din partea departamentului de profil și de a constata acordul pentru susținerea publică a tezei de doctorat. Conducător științific este dr. conf. universitar Potlog Tamara.

10. Dificultățile în realizarea proiectului

Din cauza situației epidemiologice privind infecția COVID-19 reactivele necesare au fost primite la sfârșit de an 2020. De asemenea, unele activități au fost stopate din cauza reparației, deconectării de la sistemul de apă rece.

11. Concluzii

Direcția strategică: preparate farmaceutice și nutraceutice

Au fost obținuți fotosensibilizatori pe baza ZnPc funcționalizată cu grupele OH și congugați cu (3R)-3-hydroxy-4-(trimethylamino) acid butanoic (AC). Au fost sintetizate nanoparticule de aur (AuNPs) prin metoda propusă de Turkevich care s-au încorporat cu ZnPc-SO₃H. De asemenea au fost sintetizați copolimerii binari N-vinilpirolidonă (N-VP) cu clorură de acrilol (Cl-Ac) prin metoda polimerizării radicalice în prezența inițiatorului azo-bis-izobutironitril (AiBN) și grefați cu ZnPc în diferite proporții. Fotosensibilizatorii elaborați ZnPc:AC, ZnPc(OH)₄:AC, ZnPc(HSO₃):(AuNPs), N-VP:Cl:Ac:ZnPc solubili în solvent netoxic DMSO/H₂O prezintă absorbție în intervalul 700-800 nm față de ZnPc nesubstituit (675 nm), emisie remarcabilă la $\lambda_{em}=825$ nm la excitarea cu 750 nm, generează specii O₂¹Δ_g cu timpi de viață cu valorile cuprinse între 1,5 μs ... 37,6 μs și pot produce specii reactive de oxigen (ROS), precum oxigen molecular. Investigarea citotoxicității la întuneric a FS realizați asupra fibroblaștilor dermici normali (NHDF, și celulelor de melanom malign (MeWo), adenocarcinom (HeLa) și hepatocarcinom (HepG2) nu afectează viabilitatea celulară. Mai mult, comparativ cu celulele *control*, unii fotosensibilizatori stimulează proliferarea fibroblaștilor cu 10-23% la concentrații de 1,25 - 40 μM și cu 6-21% la concentrații de 1,25 - 20 μM. Toți FS realizați nu sunt citotoxici la întuneric în concentrațiile 1,25 - 40 μM pentru liniile celulare tumorale MeWo, HeLa și HepG2.

Direcția strategică: energie sigură, curată și eficientă

A fost elaborată tehnologia pentru producerea ceramicii ZnO dopată cu oxizi de Al, Ga prin intermediul reacțiilor chimice de transport (CTR) pe baza agentului de transport HCl pentru o gamă largă de temperaturi (700-1500 K). Au fost obținute prin pulverizare magnetronică straturi nanostructurate ZnO cu conductivitatea de 10⁻³ Ω·cm. Cea mai bună conductivitate (2.6·10⁻⁴) Ω·cm a fost obținută la doparea cu Ga cu concentrația de Ga = 3 mol% a straturilor ZnO. Rezistența la suprafață de 3 Ω/sq la straturile cu grosimea de 800 nm întrece cele mai bune analogii din lume. A fost atinsă una din cele mai înalte valori ale mobilității - 30 cm²/Vs.

Strategic direction: pharmaceutical and nutraceutical preparations:

Obtained photosensitizers based on ZnPc functionalized with OH groups and conjugated with (3R) -3-hydroxy-4- (trimethylamino) butanoic acid (AC). Gold nanoparticles (AuNPs) were synthesized by the method proposed by Turkevich and were decorated with ZnPc-SO₃H. N-vinylpyrrolidone (N-VP) binary copolymers were also synthesized with acryloyl chloride (Cl-Ac) by the method of radical polymerization in the presence of azo-bis-isobutyronitrile (AiBN) initiator and grafted with ZnPc in various proportions. Processed photosensitizers ZnPc:AC, ZnPc (OH)₄:AC, ZnPc (HSO₃): (AuNPs), N-VP: Cl: Ac: ZnPc soluble in non-toxic solvent DMSO/H₂O show absorption in the range 700-800 nm compared to ZnPc unsubstituted (675 nm), remarkable emission at $\lambda_{em} = 825$ nm at excitation with 750 nm, generates O₂¹Δ_g species with lifetimes values between 1.5 μs ... 37.6 μs and can produce reactive oxygen species (ROS), as well as molecular oxygen. Investigation of FS dark cytotoxicity on normal dermal fibroblasts (NHDF, and malignant melanoma cells (MeWo), adenocarcinoma (HeLa) and hepatocellular

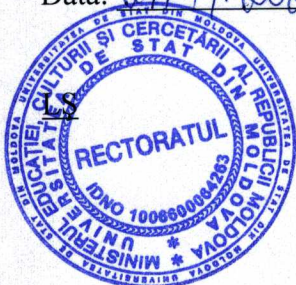
carcinoma (HepG2) was performed in alpha-MEM medium, supplemented with 10% fetal bovine serum and 1% penicillin mixture). Streptomycin-amphotericin B and indicates that it does not affect cell viability of normal fibroblasts in culture. In addition, compared to control cells, some photosensitizers stimulate the proliferation of fibroblasts by 10-23% at 1.25 - 40 μM concentrations and 6 - 21% at of 1.25 - 20 μM concentrations. All processed FS are not cytotoxic in the dark at concentrations of 1.25 - 40 μM for MeWo, HeLa and HepG2 tumor cell lines.

Strategic direction: safe, clean and efficient energy:

The technology for the production of ZnO ceramics doped with Al, Ga oxides was developed by means of chemical transport reactions (CTR) based on the HCl transport agent for a wide range of temperatures (700-1500 K). The ZnO nanostructured thin films with a conductivity of 10^{-3} Ωcm were obtained by magnetron sputtering. The best conductivity of ZnO thin film (2.6×10^{-4}) Ωcm was obtained for 3% mol Ga doping concentration. The surface resistance of 3 Ω/sq in ZnO thin film with a thickness of 800 nm exceeds the best analogies in the world. One of the highest values of mobility was reached - 30 cm^2/Vs .

Conducătorul de proiect *Pleș* / POTLOG Tamara, dr.

Data: 20.11.2020



**Executarea devizului de cheltuieli, conform anexei nr. 2.3 din contractul de finanțare
nr. 150-PS din 03 ianuarie 2020**

Cifrul proiectului: 20.80009.5007.16

Cheltuieli, mii lei						
Denumirea	Cod		Anul de gestiune 2020			
	Eco (k6)	Aprobat	Modificat +/-	Precizat	Executat	Sold
Remunerarea muncii angaj. conf. statelor	211180	738,9		738,9	738,9	
Contribuții de asigurări sociale de stat oblig.	212100	133,0		133,0	133,0	
Prime de asigurare obligatorie de asistență medicală	212200	33,3		33,3	33,3	
Deplasări de serviciu peste hotare	222720	67,3	-63,1	4,2	4,2	
Servicii editoriale	222910	13,8	-1,8	12,0	12,0	
Servicii de cercetări științifice contractate	222930	278,6	-108,0	170,6	170,6	
Servicii neatribuite altor alineate	222990	11,7	+3,0	14,7	14,7	
Procurarea materialelor pentru scopuri didactice, stiințifice și alte scopuri	335110	68,0	+169,9	237,9	237,9	
Procurarea materialelor de uz gospodăresc și rechizite de birou	336110	2,2		2,2	2,2	
Total		1346,8	0,0	1346,8	1346,8	0,0

Prorector pentru activitatea didactică *[Signature]* / DANDARA Otilia, dr. hab.

Contabil șef *[Signature]* / COJOCARU Liliana

Conducătorul de proiect *[Signature]* / POTLOG Tamara, dr.



Componența echipei proiectului

Cifra proiectului: 20.80009.5007.16

Echipa proiectului conform contractului de finanțare (la semnarea contractului)						
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	03.01.2020	31.12.2020
2.	Colibaba Gleb	1979	Dr.	1	03.01.2020	31.12.2020
3.	Robu Ștefan	1948	Dr.	0.5	03.01.2020	31.12.2020
4.	Furtună Vadim	1987		0.25	03.01.2020	31.12.2020
5.	Lungu Ion	1994		1	03.01.2020	31.12.2020
6.	Rusnac Dumitru	1995		0.5	03.01.2020	31.12.2020
7.	Gagara Ludmila	1946	Dr.	0.5	03.01.2020	31.12.2020
8.	Drăgălina Galina	1946	Dr.	0.5	03.01.2020	31.12.2020
9.	Popușoi Ana	1983	Dr.	0.25	03.01.2020	31.12.2020
10.	Guțu Iacob	1948	Dr. Hab.	0.5	03.01.2020	31.12.2020
11.	Bulmaga Petru	1954	Dr.	0.5	03.01.2020	31.12.2020
12.	Popa Nelea	1980		0.5	03.01.2020	31.12.2020
13.	Bulimestru Ion	1971	Dr.	0.5	03.01.2020	31.12.2020
14.	Ghimpu Lidia	1961	Dr.	0.5	03.01.2020	13.05.2020
15.	Fedorov Vladimir	1952	Dr.	0.5	03.01.2020	31.12.2020
16.	Monaico Elena	1980		0.5	03.01.2020	31.12.2020

Pondere tinerilor (%) din numărul total al executorilor conform contractului de finanțare	18,75%
---	--------

Modificări în componența echipei pe parcursul anului 2020					
Nr	Nume, prenume	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă conform contractului	Data angajării
1.	Barba Alic	1959	Dr.	0,25	18.05.2020
2.	Burlacu Alexandru	1984	Dr.	0,25	07.07.2020

Pondere tinerilor (%) din numărul total al executorilor la data raportării	18,5%
--	-------

Prorector pentru activitatea didactică *A. Palcu* / DANDARA Otilia, dr. hab.

Contabil șef *C. Cojocaru* / COJOCARU Liliana

Conducătorul de proiect *T. Potlog* / POTLOG Tamara, dr.

