

RECEȚIONAT

Agenția Națională pentru Cercetare
și Dezvoltare _____

_____ 2024

AVIZAT

Secția AȘM _____

_____ 2024

RAPORT ȘTIINȚIFIC ANUAL 2024

privind implementarea proiectului din cadrul concursului
stimularea excelenței în cercetare


Proiectul **Nanoparticule Dopate cu Elemente Rare pentru Aplicații în Imagistică Biomedicală și Terapia Celulelor Canceroase**

Cifrul proiectului **20.80012.5007.22SE**

Prioritatea strategică **Tehnologii inovative, energie sustenabilă, digitalizare**

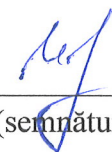
Rectorul

Igor ȘAROV
(numele, prenumele)


(semnătura)

Președintele Consiliul Științific

Georgeta STEPANOV
(numele, prenumele)


(semnătura)

Conducătorul proiectului

Tamara POTLOG
(numele, prenumele)


(semnătura)



Chișinău 2024

CUPRINS:

1. Scopul etapei 2024	3
2. Obiectivele etapei 2024	3
3. Acțiunile planificate pentru realizarea scopului și obiectivelor etapei 2024	3
4. Acțiunile realizate pentru atingerea scopului și obiectivelor etapei 2024	3
5. Rezultatele obținute	3
6. Diseminarea rezultatelor la foruri științifice	12
7. Impactul științific, social și/sau economic al rezultatelor științifice obținute în cadrul proiectului 2024	12
8. Colaborare la nivel național în cadrul implementării proiectului 2024	13
9. Colaborare la nivel internațional în cadrul implementării proiectului 2024	13
10. Dificultăți în realizarea proiectului: financiare, organizatorice, legate de resursele umane	13
11. Recomandări, propuneri	
12. Lista lucrărilor științifice, științif-metod și didactice publicate în anul 2024 (Anexa 1)	14
13. Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect 2024 în limba română și în limba engleză (Anexa 2)	16
14. Executarea devizului de cheltuieli din contractul de finanțare pentru anul 2024 (Anexa 3)	18
15. Componența echipei conform contractului de finanțare pentru anul 2024 (Anexa 4)	19

1. Scopul etapei 2024 conform proiectului depus la concurs (obligatoriu)

Dezvoltarea de nanoparticule noi multifuncționale, dopate cu elemente rare, cu fluorură de metal (Mg, Mn, Co, Fe) ca material gazdă de sodiu și potasiu, pentru imagistica biomedicală și terapia cancerului.

2. Obiectivele etapei 2024 (obligatoriu)

1. Investigarea mecanismului de conversie ascendentă ("up-conversion") prin studii fundamentale;
2. Dezvoltarea de noi sisteme (gazdă-dopanți) cu emisie eficientă în spectrul vizibil;
3. Sintetizarea compușilor-gazdă din fluorură de metal (Mg, Mn, Co, Fe) de sodiu și potasiu;
4. Sintetizarea nanoparticulelor dopate cu Er^{3+} , Yb^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{3+} , Ce^{3+} pe baza fluorurii de metal (Mg, Mn, Co, Fe) de sodiu și potasiu, utilizând metode precum hidrotermală, sol-gel, etc.;

3. Acțiunile planificate pentru realizarea scopului și obiectivelor etapei 2024 (obligatoriu)

1. Realizarea unui studiu bibliografic detaliat asupra mecanismului de conversie ascendentă, incluzând metodele de sinteză și stadiul actual al cercetărilor în acest domeniu;
2. Sinteza nanoparticulelor NaMgF sau KMgF dopate cu metale rare, utilizând metoda hidrotermală;
3. Caracterizarea structurală prin utilizarea metodelor de spectroscopie FTIR și analiza XRD ale compușilor sintetizați;
4. Publicarea unei lucrări științifice într-o revistă națională și contribuția la pregătirea unei lucrări pentru un jurnal cotate ISI.

4. Acțiunile realizate pentru atingerea scopului și obiectivelor etapei 2024 (obligatoriu)

1. S-au sintetizat nanoparticule Y_2O_3 , utilizând metoda co-precipitării;
2. S-a sintetizat compusul din fluorură de metal de sodiu (NaMgF_3);
3. S-au sintetizat arhitecturi supramoleculare $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{ZnPc}(\text{COOH})_4$ cu emisie eficientă în spectrul vizibil;
4. S-au studiat proprietățile structurale a NaMgF_3 .

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

1) Mecanismul de conversie ascendentă

Procesul de „up-conversion” (conversie ascendentă) a fost studiat pe larg în ultimii ani și s-a dovedit a fi o metodă de succes pentru generarea luminii vizibile din radiația NIR. Conversia ascendentă este un proces optic neliniar prin care excitarea nivelurilor electronice inferioare cu radiație de energie scăzută (lumină NIR) are ca rezultat o emisie de energie mai mare (lumină vizibilă sau UV) la niveluri electronice superioare și, prin urmare, poate fi atribuită mecanismului anti-Stokes. Acest proces necesită absorbția a doi sau mai mulți fotoni pentru a furniza energia necesară emisiei UC. Mecanismul de conversie ascendentă constă fie în absorbție secvențială pe nivelurile de energie ale aceluiași ion (absorbție din starea fundamentală urmată de absorbție din stări excitate), fie în excitarea a doi centri diferiți urmată de transfer de energie. O posibilă clasificare a proceselor de conversie ascendentă constă în: Absorbții succesive de fotoni de către un singur sistem

cuantic; Transferuri succesive de energie în cadrul unor perechi de sisteme cuantice; Procese cooperative, care implică transferul simultan al energiei de la mai multe sisteme cuantice către un singur sistem. Aceste procese sunt mult mai puțin eficiente decât celelalte categorii enumerate, deoarece au loc ca tranziții între niveluri de energie virtuale.

2) Sinteza pulberii Y_2O_3

Pulberile nanocristaline de oxid de ytriu au fost preparate prin metoda de co-precipitare asistată de hidroliză. $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (3,830 g; 0,01 mol) a fost dizolvat în 100 ml de apă distilată și "fiert" în reflux la $100^\circ C$ timp de 72 de ore (pentru hidroliza parțială). Soluția a fost prealabil filtrată pentru a înlătura impuritățile. După 72 de ore și răcire la temperatura camerei, în soluția transparentă s-a adăugat NH_4OH în 3-4 porții, cu agitare intensă timp de aproximativ 1 oră. NH_4OH (0,045 mol, soluție 25%) a fost diluat în raport de 1:10 cu apă distilată. NH_4OH a fost utilizat într-un exces de 1,5 ori față de cantitatea necesară calculată stoechiometric pentru obținerea precipitatului $Y(OH)_3$. Precipitatul rezultat a fost filtrat pe un filtru Schott nr. 4 (proces lent și dificil). $Y(OH)_3$ colectat pe filtru a fost spălat cu apă distilată (5×20 ml), iar sedimentul umed a fost uscat la temperatura camerei timp de 2-3 zile. Înainte de tratarea termică, sedimentul a fost mărunțit într-un mojar. Randamentul reacției a fost de 87%. Ulterior, pulberea obținută a fost calcinată la $500^\circ C$, $600^\circ C$ și $700^\circ C$ timp de 1 oră în aer.

2.1) Structura pulberii Y_2O_3

Analiza XRD a pulberii Y_2O_3 , prezentată în Figura 1.a, relevă o corelație clară între temperatura de calcinare și proprietățile structurale ale materialului. Difractogramele XRD confirmă formarea structurii cristaline a pulberii Y_2O_3 pentru toate temperaturile de calcinare.

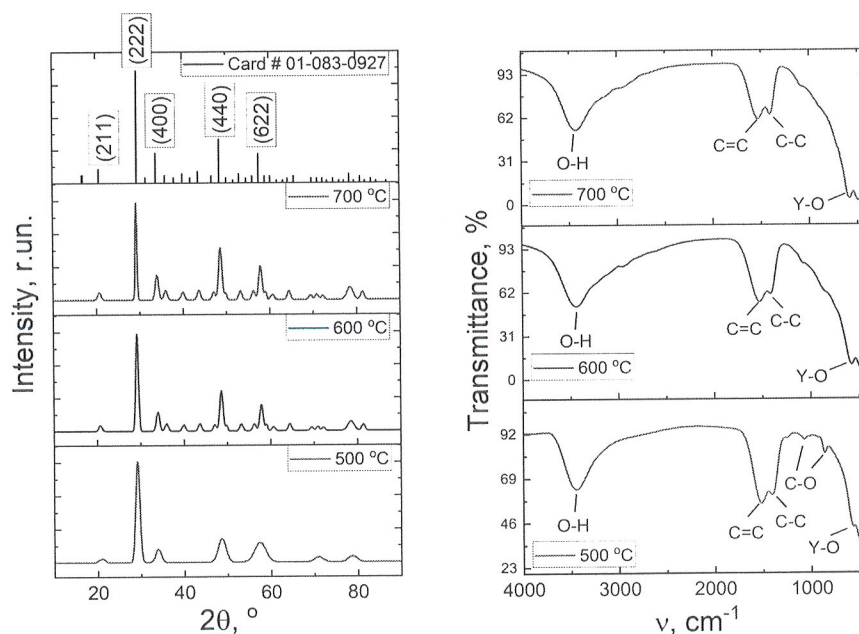


Figura 1. Tabloul de difracție a razelor X (stânga) și analiza FTIR (dreapta) a pulberii Y_2O_3 calcinată la diferite temperaturi

Faza cubică este evidențiată prin planele de difracție (222), (400) și (440), situate la unghiuri de difracție de 29,2°, 33,7° și, respectiv, 48,4°, în conformitate cu standardul JCPDS #01-083-0927. La temperatura de calcinare de 500°C, maximele planelor de difracție prezintă o intensitate relativ scăzută, indicând o cristalinitate redusă. La 600°C, precursorul a fost complet transformat în Y₂O₃ cubic, fără faze suplimentare. Pe măsură ce temperatura de calcinare crește la 700°C, maximele de difracție devin mai intense și mai ascuțite, însoțite de o îngustare a lățimii la jumătate de înălțime a maximului de difracție (FWHM). Tabelul 1 indică o cristalinitate sporită și o creștere semnificativă a dimensiunii cristalitelor odată cu creșterea temperaturii de calcinare. Dimensiunile cristalitelor cresc de la 8,7 nm (500°C) la 17,3 nm (600°C) și, în cele din urmă, la 22 nm (700°C), ceea ce conduce la o porozitate redusă a materialului.

Tabelul 1. Parametrii microstructurali ai pulberii Y₂O₃

T, °C	d, Å	FWHM, °	D, nm
500	3.043	0.96	8.7
600	3.039	0.62	17.3
700	3.042	0.40	22.0

Figura 1, din dreapta, prezintă spectrele vibraționale în infraroșu (FTIR) ale pulberii Y₂O₃ calcinată la 500°C, 600°C și 700°C, evidențiind evoluția modurilor de vibrație odată cu creșterea temperaturii de calcinare. Pe măsură ce temperatura crește, intensitatea vârfurilor spectrelor FTIR legate de speciile organice scade, în timp ce vârfurile asociate legăturilor metal-oxigen se intensifică. Această schimbare sugerează descompunerea progresivă a grupărilor organice și formarea îmbunătățită a legăturilor metal-oxigen în timpul tratamentului termic. Vârful notabil de la aproximativ 3415 cm⁻¹ corespunde vibrațiilor de întindere O–H ale moleculelor de apă. Lățimea acestui vârf este atribuită legăturilor de hidrogen, indicând o hidratare semnificativă a precursorului. Pe măsură ce temperatura de calcinare depășește 600°C, acest vârf slăbește considerabil, reflectând deshidratarea treptată a materialului. Caracteristicile suplimentare de absorbție includ: vârfuri la 1385 cm⁻¹ și 1652 cm⁻¹, asociate cu vibrațiile de întindere ale grupurilor funcționale organice; un vârf la 1725 cm⁻¹, corespunzător vibrațiilor de întindere ale grupărilor carbonil; vârfuri la 565 cm⁻¹ și 540 cm⁻¹, atribuite legăturilor Y–O și, respectiv, Y–O–Y. Banda Y–O la 565 cm⁻¹ indică formarea fazei de ytriu în jurul temperaturii de 600°C. Creșterea temperaturii de calcinare influențează parametrul rețelei, modificând vibrațiile de întindere ale legăturilor Y–O și schimbând pozițiile acestora în spectre. Aceste descoperiri confirmă faptul că procesul de calcinare facilitează dezvoltarea structurii cristaline a Y₂O₃, modificându-i semnificativ structura chimică și proprietățile optice, esențiale pentru aplicațiile în fonică și terapia fotodinamică.

2.2 Proprietăți optice

Dependența lui $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pentru pulberea Y₂O₃ calcinată la 500°C, 600°C și 700°C, utilizată pentru determinarea energiei benzii interzise (E_g) a materialului, este ilustrată în Figura 2. Rezultatele indică o scădere ușoară a valorii E_g de la 5,54 eV la 5,52 eV odată cu creșterea temperaturii de calcinare. Această tendință este în concordanță cu datele din literatura de specialitate,

care atribuie aceste modificări îmbunătățirii proprietăților structurale și creșterii gradului de cristalinitate, ambele fiind influențate de temperatura de calcinare.

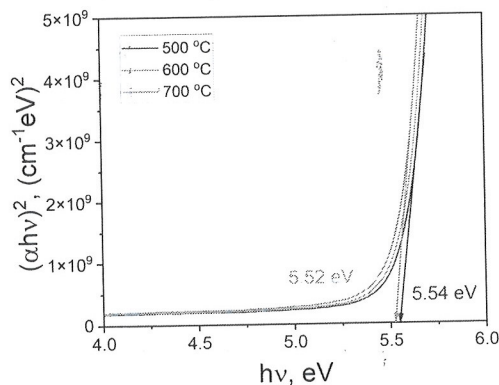


Figura 2. Dependența lui $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ pentru probele de Y_2O_3 calcinate la 500°C, 600°C și 700°C

3. Funcționalizarea nanoparticulelor Y_2O_3 cu $ZnPc(COOH)_4$

Sinteza $ZnPc(COOH)_4$

Tetracarboxi ftalocianina de zinc ($ZnPc(COOH)_4$) a fost sintetizată prin metoda de condensare și hidroliză. Sinteza a fost realizată utilizând un amestec format din: 4,35 g (0,02 mol) de anhidridă trimelitică, 2,52 g de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 0,3 g de $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, 0,5 g de Na_2SO_4 anhidru, 13,51 g (0,225 mol) de uree, și 5 ml de 1-bromonaftalen. Amestecul a fost încălzit la 200–205°C timp de 8 ore sub agitare continuă. După răcirea reacției, amestecul a fost tratat cu metanol, iar suspensia rezultată a fost filtrată. Produsul solid obținut a fost spălat succesiv cu metanol, cloroform și acetonă. După uscare, materialul a fost mărunțit și tratat prin reflux timp de o oră în soluție de HCl 5%. Apoi, procedura a fost repetată utilizând soluție de NaOH 5% timp de o oră la 90°C. La final, soluția bazică a fost acidulată cu HCl până la un pH de 2 pentru a precipita produsul final. Produsul obținut a fost sedimentat, filtrat și uscat în aer liber, rezultând 0,68 g de $ZnPc(COOH)_4$, cu un randament de 70%.

3.1 Conjugarea nanoparticulelor Y_2O_3 cu $ZnPc(COOH)_4$

Nanoparticulele de Y_2O_3 au fost funcționalizate prin amestecarea soluției lor cu soluția de $ZnPc(COOH)_4$ la un raport molar optim. Amestecul a fost agitat la temperatura camerei timp de o oră, acest pas fiind esențial pentru asigurarea unei interacțiuni eficiente între nanoparticule și fotosensibilizator. Spectrele de absorbție ale soluțiilor de $Y_2O_3:ZnPc(COOH)_4$ în diverși solvenți, precum DMSO/ H_2O , DMSO/soluție salină fiziologică și DMSO/NMP/ H_2O , sunt prezentate în Figura 3, alături de spectrul $ZnPc(COOH)_4$. Maximele de absorbție ale $ZnPc(COOH)_4$ sunt situate în regiunile UV și infraroșu apropiat.

Spectrele de absorbție ale compusului $Y_2O_3:ZnPc(COOH)_4$ prezintă două benzi semnificative: Banda „B” (Soret), situată în jurul valorii de 340 nm, această bandă prezintă un umăr, atribuit tranzițiilor electronice de la nivelurile de energie mai profunde (π -HOMO) la nivele de tip $n^* - LUMO_n^* - LUMO$; Banda „Q”, localizată între 600 și 750 nm, aceasta este scindată în două

subbenzi, la 643 nm și 698 nm. Această separare rezultă din suprapunerea tranzițiilor electronice corespunzătoare primelor două stări excitate și nivelurilor vibraționale asociate. Funcționalizarea nanoparticulelor Y_2O_3 cu $ZnPc(COOH)_4$ duce la o scădere a intensității benzilor de absorbție, atât în regiunea UV, cât și în cea NIR (infraroșu apropiat).

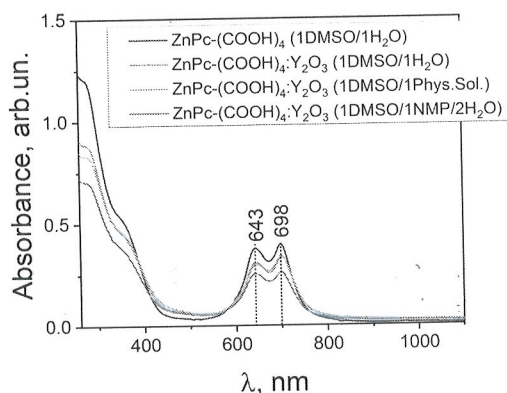


Figura 3. Absorbanta compusului chimic $Y_2O_3 :ZnPc(COOH)_4$ în diferiți solvenți

După excitare, intensitatea luminii emise de către atomii compusului chimic, scade exponențial în timp respectând ecuația de forma:

$$I=I_0 \cdot e^{-k_f t}$$

unde I este intensitatea radiației de fluorescență produsă de către substanță, I_0 - intensitatea radiației incidente, k_f - o constantă caracteristică substanței (analogă constantei de viteză) iar t - timpul de viață.

Soluțiile de $Y_2O_3:ZnPc(COOH)_4$ prezintă proprietatea de a emite radiație electromagnetică (lumină) ca urmare a tranziției de dezexcitare de pe un nivel electronic superior pe unul inferior, în urma absorbției de radiație electromagnetică cu $\lambda = 645$ nm. Substituirea $ZnPc$ cu gruparea $COOH$ determină modificarea lungimii de undă de emisie în comparație cu $ZnPc$ pur. Caracteristicile emisie de fluorescență sunt influențate semnificativ de solvent. Utilizarea unui solvent cu vâscozitate mare împiedică reorganizarea moleculelor de solvent, ceea ce menține poziția maximului de emisie nemodificată. Spectrele de emisie fluorescență, înregistrate în DMSO/ H_2O , DMSO/soluție fiziologică și 2DMSO/NMP/ H_2O , la o concentrație de 1 mg/ml și la lungimile de undă de excitație de 645 nm și 700 nm, sunt ilustrate în Fig. 4. Aceste spectre prezintă benzi de emisie la 695 nm și 765–771 nm. Spectrul de fluorescență este situat la lungimi de undă mai mari decât cel de absorbție, această diferență fiind cauzată de pierderile de energie prin relaxare vibrațională în starea excitată. Diferența dintre maximul poziției benzii de absorbție și maximul fluorescenței, cunoscută sub numele de deplasare Stokes, are valori de peste 50–70 nm. Spectrul de emisie nu depinde de lungimea de undă de excitație; iluminarea cu lungimi de undă mai mari sau mai mici afectează doar intensitatea luminii emise, fără a modifica profilul emisie. Deplasarea spre roșu a poziției maxime de fluorescență indică integrarea compusului chimic în medii hidrofobe. În cazul în care $ZnPc(COOH)_4$ se leagă de nanoparticulele Y_2O_3 în DMSO/ H_2O , se înregistrează o creștere a intensității emisie fluorescente. Variația intensității emisie de fluorescență oferă informații despre afinitatea de legare a compusului $ZnPc(COOH)_4$ de Y_2O_3 . Intensitatea fluorescenței $Y_2O_3:ZnPc(COOH)_4$ în DMSO/soluție fiziologică și 2DMSO/NMP/ H_2O crește considerabil, datorită transferului intramolecular de protoni

între grupările carboxil și atomii de oxigen ai pulberii de Y_2O_3 , precum și datorită mediului solvent în care compusul este diluat. Intensitatea emisiei de fluorescență, și implicit randamentele cuantice obținute, sunt considerabil mai mari în spectrele înregistrate în DMSO, comparativ cu cele din DMSO/ H_2O .

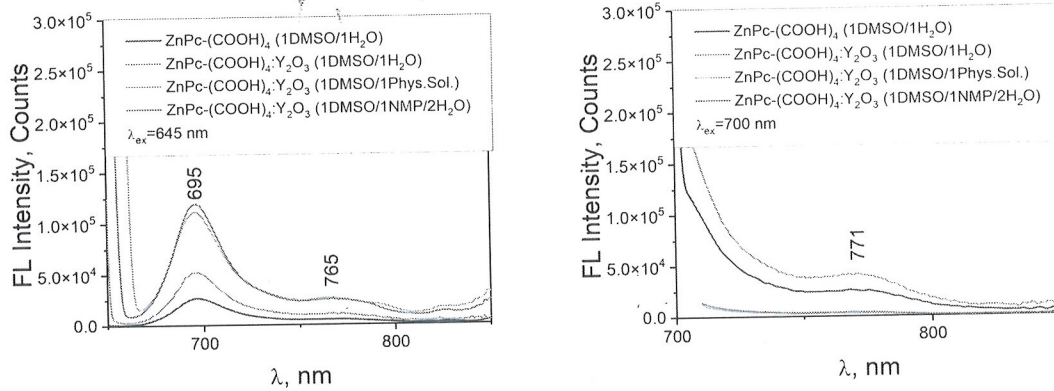


Figura 4. Fluorescența compusului chimic $Y_2O_3:ZnPc(COOH)_4$ în diferiți solvenți

Timpul mediu în care molecula rămâne în stare excitată înainte de a emite un foton reprezintă timpul de viață al fluorescenței și a fost estimat prin potrivirea datelor de dezintegrare utilizând o procedură interactivă de deconvoluție bazată pe algoritmul Marquardt, cu ajutorul software-ului furnizat de Edinburgh Instruments. Calitatea potrivirii a fost evaluată folosind testul chi-pătrat redus (χ^2/χ^2) și criteriile funcției de abatere. De asemenea, software-ul de analiză globală a fost utilizat pentru a determina numărul populațiilor de specii prezente. În faza organică, $ZnPc(COOH)_4$ în DMSO/ H_2O prezintă o dezintegrare bi-exponențială, ceea ce indică în mod clar prezența a două populații distincte de specii. În schimb, atunci când $ZnPc(COOH)_4$ se leagă de Y_2O_3 , dezintegrarea devine mono-exponențială, indicând prezența unei singure populații de specii.

Tabelul 1 Timpul de viață al fluorescenței

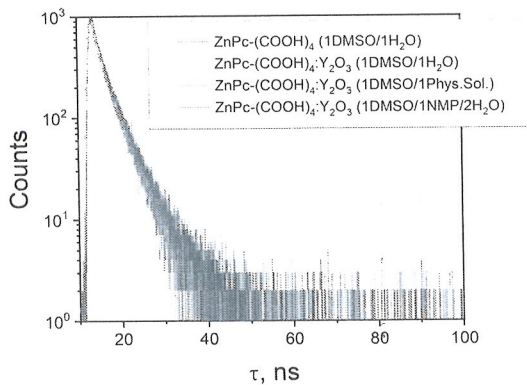


Figura 5. Timpul de viață al fluorescenței compusului chimic $Y_2O_3:ZnPc(COOH)_4$ în diferiți solvenți

Timpul de viață al fluorescenței compusului chimic $Y_2O_3:ZnPc(COOH)_4$ în DMSO/soluție fiziologică și DMSO/NMP/ H_2O , prezentat în Tabelul 1, indică o degradare mono-exponențială, cu

Samples	FL		
	τ_1 , ns	τ_2 , ns	Φ , %
$ZnPc-(COOH)_4$ (1DMSO/1H ₂ O)	1.40	4.08	0.30
$ZnPc-(COOH)_4:Y_2O_3$ (1DMSO/1H ₂ O)	3.07	-	33.44
$ZnPc-(COOH)_4:Y_2O_3$ (1DMSO/1Phys.Sol)	3.23	-	10.07
$ZnPc-(COOH)_4:Y_2O_3$ (1DMSO/1NMP/2H ₂ O)			2.09

timi de viață de două ori mai mari comparativ cu cei ai compusului $ZnPc(COOH)_4$. Randamentul cuantic absolut al fluorescenței, definit ca raportul dintre numărul de fotoni emiși și numărul de fotoni absorbiți, pentru $ZnPc(COOH)_4$ în DMSO/H₂O atinge valoarea de 0,3%, în timp ce legarea acestuia de Y₂O₃ în același solvent crește randamentul la 33,44%. Deoarece cuplarea spin-orbită a compusului chimic Y₂O₃:ZnPc(COOH)₄ este diferită de zero, acesta prezintă fosforescență. Fosforescența, sau luminescența persistentă, a atras o atenție deosebită în domeniul imagisticii moleculare și al detecției, deoarece această emisie poate persista o perioadă de timp după îndepărtarea sursei de iluminare, permițând imagistica in vivo fără excitație externă în timp real.

Comparativ cu metodele de fluorescență, fosforescența la temperatura camerei oferă mai multe avantaje importante pentru detecția optică, inclusiv: selectivitate și sensibilitate îmbunătățite, durate de viață mai lungi ale emisiei, decalaj spectral mai mare între spectrele de excitație și de emisie. Durata de viață mai lungă a stării excitate triplet facilitează dezvoltarea unor sisteme de detectare relativ ieftine, bazate pe măsurarea timpului de dezintegrare. În plus, măsurarea emisiei întârziată după excitație permite eliminarea interferențelor spectrale provenite din sistem și difuzarea luminii. Combinarea nanoparticulelor cu caracteristici optice excepționale cu avantajele oferite de fosforescență justifică interesul crescând pentru sinteza și aplicarea de noi nanoparticule fosforescente. Acestea sunt utilizate pentru dezvoltarea senzorilor optici și a sistemelor de imagistică bazate pe luminescență. În Figura 6 sunt prezentate spectrele de fosforescență în diferiți solvenți, precum și deconvoluția acestora.

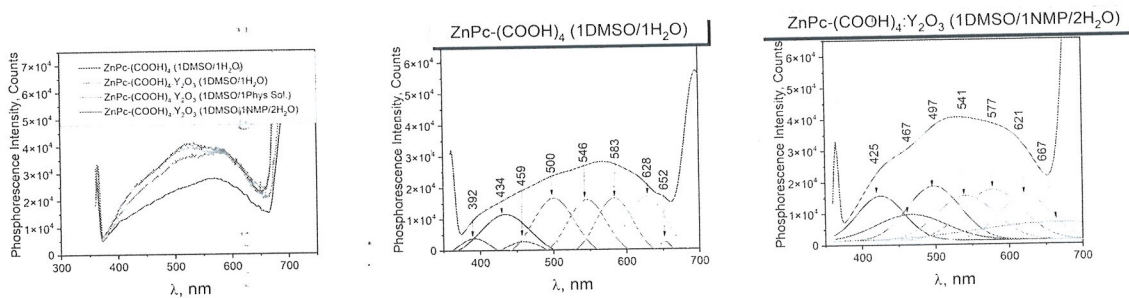


Figura 6. Fosforescența compusului chimic Y₂O₃:ZnPc(COOH)₄ în diferiți solvenți

Tabelul 2

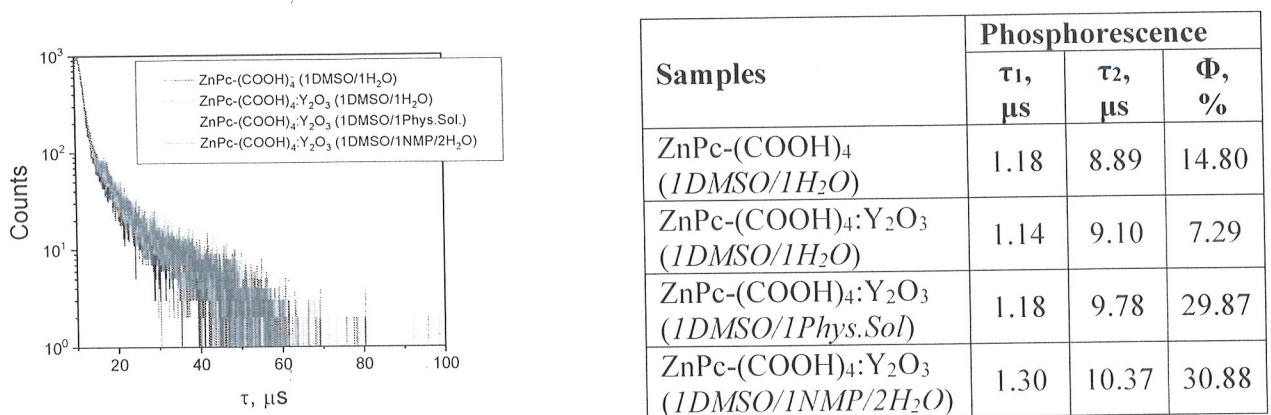


Figura 7. Timpul de viață al stărilor excitate triplet ale compusului chimic Y₂O₃:ZnPc(COOH)₄ în diferiți solvenți

Se observă o creștere a intensității fluorescenței compusului chimic $ZnPc(COOH)_4$ atunci când este legat de Y_2O_3 . Această creștere a intensităților spectrale sugerează formarea legăturilor chimice între Y_2O_3 și $ZnPc(COOH)_4$. Timpul de viață al stărilor excitate triplet pentru compusul chimic $Y_2O_3:ZnPc(COOH)_4$, la excitarea cu 355 nm, prezintă o dependență bi-exponențială. Valorile corespunzătoare timpilor de viață sunt prezentate în Tabelul 2. Pentru compusul $ZnPc(COOH)_4:Y_2O_3$ în solventul 1DMSO/1NMP/2H₂O, se înregistrează cele mai mari valori ale timpului de viață, de 1,3 μ s și 10,4 μ s. Randamentul cuantic al fosforescenței pentru acest compus atinge valoarea de 30,88%.

4. Sinteza pulberii de $NaMgF_3$

Clasa perovskit de compuși complecși cu fluoruri metalice AMF_3 ($A=K, Na, Li; M=A = K, Na, Li; M = \text{metal divalent}$) reprezintă o categorie importantă de materiale funcționale anorganice, cu numeroase proprietăți optice și magnetice interesante. Aceste proprietăți le conferă un potențial ridicat de aplicare în diverse domenii, inclusiv: materiale luminescente, senzori de presiune și gaz, detectoare de radiații, materiale laser optice, optoelectronică, aplicații medicale. Dintre compușii perovskiti pe bază de fluorură din clasa AMF_3AMF_3 ($A=K, Na; M=Mg; A = K, Na; M = Mg$), se știe că $KMgF_3$ are o structură cubică de perovskit. În schimb, $NaMgF_3NaMgF_3$ prezintă o structură perovskită distorsionată, care suferă o tranziție de fază directă din ortorombic ($PbnmPbnm$) în cubic ($Pm\bar{3}mPm\bar{3}m$) la o temperatură de 765°C.

În acest proiect, $NaMgF_3$ a fost sintetizat prin metoda co-precipitării și metoda reacției în fază solidă. Fosforii dopați cu pământuri rare au fost obținuți prin amestecarea soluțiilor de clorură sau sulfat de magneziu cu NaF în proporții stoichiometrice, la temperaturi de peste 85°C. Activatorii sub formă de clorură au fost adăugați în cantitatea dorită în soluția apoasă de clorură sau sulfat de magneziu înainte de precipitare. Precipitatul rezultat a fost spălat de mai multe ori cu apă distilată și uscat în aer cald.

Reacțiile chimice implicate sunt următoarele:

1. $3NaF + MgCl_2 = NaMgF_3 + 2NaCl$ (solubil în apă)
2. $3NaF + MgSO_4 = NaMgF_3 + Na_2SO_4$ (solubil în apă)

Produsele secundare $NaCl$ și Na_2SO_4 , fiind solubile în apă, au fost îndepărtate prin filtrare urmată de spălare. Pulberile de $NaMgF_3$ au fost calcinate conform condițiilor specificate în Tabelul 3.

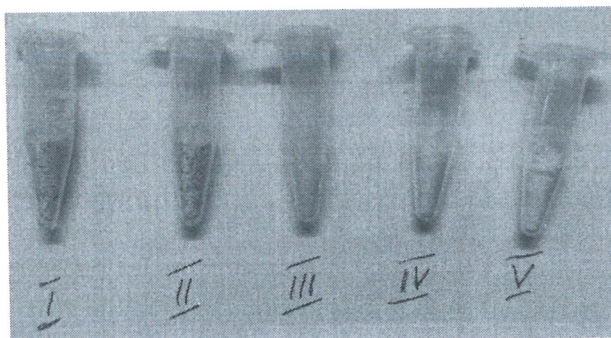


Fig. 8. Pulberi de $NaMgF_3$ după calcinare

Tabelul 3 Condițiile calcinării

Nr probei	T, °C	t, h	M _{înainte} , g	M _{după} , g
I	500	6	2	0,505
II	600	6	2	0,716
III	700	6	2	0,584
IV	700	12	2	0,637
V	700	9	2	0,688

5. Proprietățile structurale a NaMgF_3

5.1) Compoziția chimică

	Atomic %		
	F	Mg	Na
NaMgF_3 (EDX)	60.41	20.65	18.94
NaMgF_3 (XPS)	54.62	20.71	24.67
NaMgF_3 (teoretic)	60.00	20.00	20.00

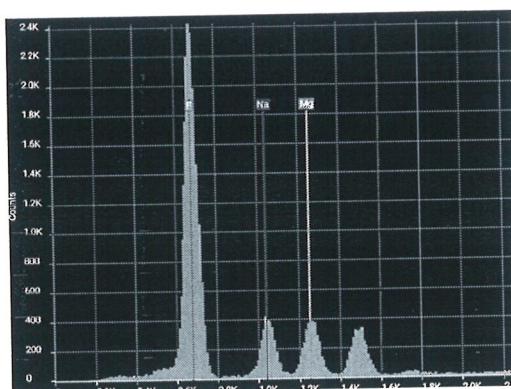


Fig. 9 Spectrul EDX al probelor de NaMgF_3

5.2) Structura pulberilor de NaMgF_3

Spectrele de difracție a razelor X ale compusului NaMgF_3 , calcinat la diferite temperaturi și pentru durate variate de timp, prezentate în Figura 10, confirmă formarea compusului. Maximele de difracție identificate au fost indexate și comparate cu standardul JCPDS (Nr. 130-303), rezultatele fiind în acord foarte bun. Unghiurile de difracție la 23° , 33° , 39° , 47° și 59° corespund planurilor (020), (121), (211), (040) și (321) ale NaMgF_3 . Temperatura și durata timpului de calcinare influențează intensitatea picului de difracție și lărgimea sa la jumătatea înălțimii maxime (FWHM). Rezultatele analizei XRD a pulberii confirmă faptul că proba preparată prezintă o structură cristalină ortorombică, aparținând grupului spațial $Pcmm(62)$. Parametrii rețelei cristaline sunt: $a = 5,34 \text{ \AA}$, $b = 5,42 \text{ \AA}$, $c = 7,67 \text{ \AA}$.

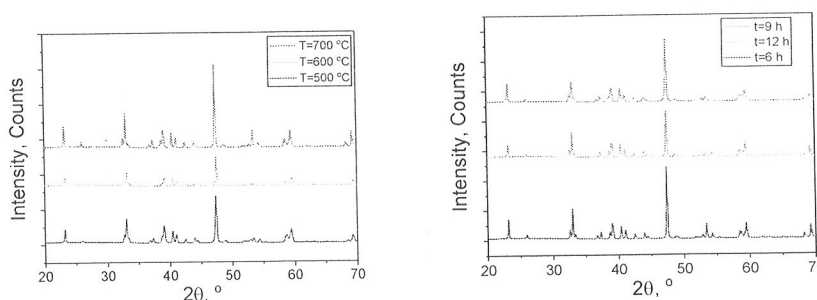


Fig. 10 Tabloul de difracție a razelor X (XRD) al pulberii NaMgF_3 pentru diferite temperaturi de calcinare și diferite timpuri de calcinare.

Spectrele XPS confirmă compoziția pulberilor de NaMgF_3 prin identificarea vârfurilor caracteristice ale elementelor Na, Mg și F, specifice structurii compusului. Aceste vârfuri validează prezența elementelor constituente în compoziția chimică a materialului sintetizat, confirmând astfel formarea NaMgF_3 conform așteptărilor.

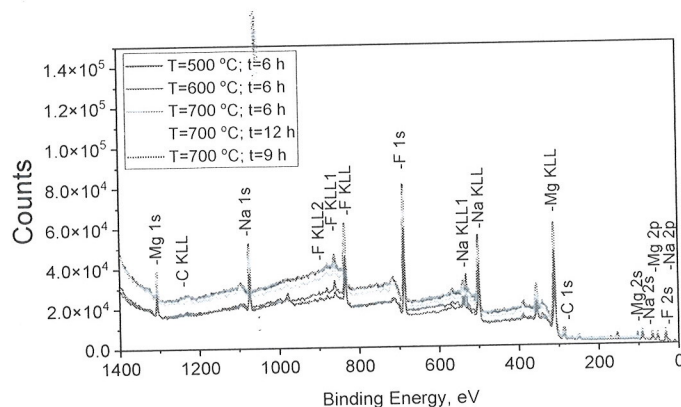


Fig. 11. Spectrele XPS ale NaMgF_3 pentru diferite temperaturi de calcinare și durate de timp.

6. Diseminarea rezultatelor la foruri științifice (obligatoriu)

Conferințe științifice internaționale (peste hotare):

- 1) *6th Edition of the IasiCHEM 2024 Conference, 30 Octombrie – 1 Noiembrie 2024, Iasi, Romania*
 - Synthesis and characterization of some dextran-ZnPc derivatives systems
 - Photophysics of Y_2O_3 NP-ZnPc(COOH)₄ conjugated systems

Conferințe științifice internaționale (Republica Moldova):

- 1) *Natural Sciences in The Dialogue of Generations. The National Conference with International Participation, edition VII, September 12-13 2024, Chisinau, Republic of Moldova*
 - Characterization of Systems Based on Tetra Carboxy Substituted ZnPc-Polymers
- 2) *NANO: - 2024: "Quo Vadis – Ethics of the Scientific Research", Ed. 3, 15-18 aprilie 2024, Chișinău, Republica Moldova*
 - Synthesis of colloidal AgNP – substituted ZnPc systems and their antimicrobial activity

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

Impactul științific: Avansarea cunoștințelor în domeniul materialelor funcționale: Rezultatele obținute contribuie la înțelegerea aprofundată a proprietăților structurale, optice și chimice ale sistemelor complexe bazate pe $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4$, Y_2O_3 și NaMgF_3 . Acestea deschid noi perspective pentru proiectarea materialelor inovative în domenii precum fotonica, optoelectronica și nanotehnologia. **Dezvoltarea tehnicilor de sinteză și caracterizare:** Metodele utilizate, inclusiv coprecipitarea și caracterizările XRD, XPS, FTIR, oferă soluții reproductibile și aplicabile în alte studii științifice. **Publicații și diseminare:** Rezultatele au fost prezentate la conferințe științifice

internaționale și naționale, contribuind la schimbul de cunoștințe și la consolidarea colaborărilor internaționale.

Impactul social: Educația și formarea tinerilor cercetători: Proiectul a oferit oportunități pentru instruirea studenților doctoranzi și cercetătorilor tineri în utilizarea infrastructurii moderne și a tehnologiilor avansate, sprijinind astfel dezvoltarea capitalului uman în știință. **Reducerea exodului de talente:** Proiectul a contribuit la crearea unui mediu stimulativ pentru cercetare, motivând tinerii să rămână implicați în activitățile științifice din Moldova.

Impactul economic: Inovații cu aplicații industriale: Materialele sintetizate, cum ar fi NaMgF_3 și sistemele dopate cu nanoparticule, prezintă potențial pentru aplicații în domenii precum senzori, dispozitive optoelectronice și terapii medicale avansate, deschizând oportunități pentru transfer tehnologic și dezvoltare economică. **Creșterea competitivității pe plan internațional:** Rezultatele proiectului sporesc vizibilitatea cercetării moldovenești pe plan internațional, atrăgând potențiali parteneri și investiții în domeniul cercetării și inovării.

8. Colaborare la nivel național în cadrul implementării proiectului (opțional)

- Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei
- Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii „D. Ghițu”

9. Colaborare la nivel internațional în cadrul implementării proiectului (opțional)

- Institutul de Chimie Macromoleculară „P. Poni” Iași, România
- Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, Facultatea de Fizică
- Institutul de Electronică, Universitatea Shizuoka, Hamatsu, Japonia

10. Dificultățile în realizarea proiectului: financiare, organizatorice, legate de resursele umane etc. (opțional)

- **Buget flexibil pentru achiziții rapide.** Este necesar să se planifice în cadrul proiectului o sumă de bani care să permită fiecărui conducător de program să procure, prin achitare online, materiale necesare în cantități mici (20–100 g). Acest mecanism ar elimina întârzierile cauzate de procedurile de licitație, care adesea nu sunt finalizate până la încheierea etapelor de raportare din diverse motive.
- **Repartizarea autonomă a finanțării.** Finanțarea proiectului de cercetare ar trebui repartizată conform cerințelor fiecărui conducător de program. Acest lucru ar permite alocarea fondurilor direct în funcție de prioritățile cercetătorilor, eliminând intervențiile care nu reflectă nevoile reale ale programului, inclusiv cele impuse de direcția instituției de cercetare.
- **Acces eficient la infrastructura de cercetare.** Accesul la infrastructura existentă trebuie organizat pe bază unui program bine stabilit, coordonat de directorul instituției de cercetare. Acest program ar asigura ca toate resursele disponibile în Moldova să fie utilizate eficient, astfel încât fiecare cercetător să aibă acces la echipamentele și laboratoarele de care are nevoie.
- **Păstrarea tinerilor cercetători.** Exodul tinerilor cercetători continuă să fie un obstacol major din cauza: gestionării ineficiente, salariilor mici, infrastructurii insuficient modernizate.

Conducătorul de proiect Tamara Potlog  / (numele, prenumele, semnătura)

Data: 10.12.2024

L.Ș.

**Lista lucrărilor științifice, științifico-metodice și didactice
publicate în anul 2024 în cadrul proiectului**

**„Nanoparticule Dopate cu Elemente Rare pentru Aplicații în Imagistică Biomedicală și
Terapia Celulelor Canceroase”**

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

1.1. monografii internaționale

1.2. monografii naționale

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)

4.2. în alte reviste din străinătate recunoscute

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

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)

6.2. în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)

6.3. în lucrările conferințelor științifice naționale cu participare internațională

6.4. în lucrările conferințelor științifice naționale

7. **Teze ale conferințelor științifice**

7.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)

1. Stefan Robu, Ion Lungu, Tamara Potlog, Radu I. Tigoianu, Anton Airinei. Synthesis and characterization of some dextran-ZnPc derivatives systems. In: *Book of abstracts IasiCHEM 2024 Conference*, 6th Edition, 2024, pp. 16.
2. Tamara Potlog, Ion Lungu, Alexandrina Druta. Photophysics of Y2O3 NP-ZnPc(COOH)4 conjugated systems. In: *Book of abstracts IasiCHEM 2024 Conference*, 6th Edition, 2024, pp. 47.

7.2. în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)

1. Druta A., Lungu I., Potlog T. Characterization of Systems Based on Tetra Carboxy Substituted ZnPc-Polymers. In: *Natural Sciences in The Dialogue of Generations. The National Conference with International Participation*, edition VII September 12-13, Chisinau, Republic of Moldova, 2024, nr. 26, pp. 247. ISBN 978-9975-62-756-6.
2. SUMAN, Victor, GHIMPU, Lidia, LUNGU, I, POTLOG, Tamara. Synthesis of colloidal AgNP – substituted ZnPc systems and their antimicrobial activity. In: *NANO: - 2024: “Quo Vadis – Ethics of the Scientific Research”*, Ed. 3, 15-18 aprilie 2024, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: 2024, pp. 107-108. ISBN 978-9975-64-422-8.

7.3. în lucrările conferințelor științifice naționale cu participare internațională

7.4. în lucrările conferințelor științifice naționale

Notă: vor fi considerate teze și nu articole materialele care au un volum de până la 0,25 c.a.

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) Potlog Tamara, Popusoi Ana, Lungu Ion, Bulmaga Tatiana. *Metodă de Sinteză a unui Compozit Derivat Ftalocianină de Zinc-Acid Aspartic*. Cerere de brevet s2024 0100 din 23.10.2024. Universitatea de Stat din Moldova.

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

Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect în anul 2024

Obiectivul principal al proiectului „Nanoparticule Dopate cu Elemente Rare pentru Aplicații în Imagistică Biomedicală și Terapia Celulelor Canceroase”, pentru perioada 2024, a fost sinteza și caracterizarea materialelor avansate pentru aplicații biomedicale. Nanoparticulele (NPs) sunt în fruntea cercetării datorită potențialului lor vast de aplicații. NPs de oxid de ytriu (Y_2O_3) sunt utilizate pe scară largă în diverse domenii datorită proprietăților sale fascinante.

În acest proiect, nanoparticulele Y_2O_3 au fost sintetizate cu succes prin metoda de coprecipitare asistată de hidroliză folosind $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Acestea au fost conjugate cu $ZnPc(COOH)_4$ prin auto-asamblare moleculară. Structura ortorombică a perovskitului $NaMgF_3$ a fost confirmată prin analiza XRD, iar tranzițiile cristaline observate în urma calcinării au evidențiat conformitate cu datele din baza de date” Powder Diffraction File, editată de” International Centre for Diffraction Data (ICDD)”. Caracterizarea detaliată a acestor materiale prin XRD și XPS a confirmat structura cristalină și compoziția chimică respectivă, iar analiza FTIR a relevat prezența legăturilor caracteristice, indicând formarea cu succes a materialelor dorite.

Studiul proprietăților fotofizice a arătat performanțe remarcabile pentru sistemele conjugate $Y_2O_3:ZnPc(COOH)_4$, care au demonstrat absorbantă în infraroșu apropiat, fluorescență și fosforescență îmbunătățite. S-au înregistrat randamente cuantice de până la 33,44% pentru fluorescență și 30,88% pentru fosforescență, împreună cu deplasări Stokes mari, de peste 50–70 nm. Durata de viață a stărilor excitate triplet a fost semnificativă, cu valori de 1,3 μs și 10,4 μs în solvenți specifici, subliniind stabilitatea ridicată și potențialul acestor materiale pentru aplicații în imagistica biomedicală și terapii fotodinamice.

Diseminarea rezultatelor a fost realizată modest prin participarea la o conferință științifică internațională și alta națională, precum *IasiCHEM 2024 Conference, Romania* și *Natural Sciences in the Dialogue of Generations, Moldova* din cauza termenului de realizare limitat (15.07.2024-31.12.2024).

Activitățile proiectului au inclus și formarea tinerilor cercetători prin implicarea acestora în procesele de sinteză, caracterizare și interpretare a datelor experimentale. Această contribuție la instruirea resurselor umane sprijină dezvoltarea cercetării naționale și creează premise pentru continuarea lucrărilor de specialitate.

Rezultatele obținute în 2024 au demonstrat relevanța aplicativă a materialelor sintetizate, evidențiind potențialul lor pentru utilizarea în imagistică biomedicală și terapia fotodinamică. Activitatea desfășurată a consolidat impactul științific al proiectului și a pus bazele extinderii cercetărilor în direcții inovative pentru anul următor.

The main objective of the project "**Rare Element Doped Nanoparticles for Applications in Biomedical Imaging and Cancer Cell Therapy**", for 2024 period, was the synthesis and characterization of advanced materials for biomedical applications. Nanoparticles (NPs) are at the forefront of research because of their vast application potential. Yttrium oxide (Y_2O_3) NPs are widely used in various fields due to their fascinating properties. In this project, Y_2O_3 nanoparticles were successfully synthesized by the hydrolysis-assisted co-precipitation method using $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. They were conjugated with $ZnPc(COOH)_4$ by molecular self-assembly.

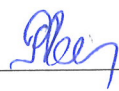
Significant progress was achieved in the development of nanostructured powders of $NaMgF_3$, Y_2O_3 , and hybrid systems based on $ZnPc(COOH)_4$, using methods such as co-precipitation and solid-state reactions. Detailed characterization of these materials by XRD and XPS confirmed the crystal structures and chemical composition, and FTIR analysis revealed the presence of characteristic bonds, indicating the successful formation of the desired materials.

The study of photophysical properties showed remarkable performances for the conjugated $Y_2O_3:ZnPc(COOH)_4$ systems, which demonstrated near infrared absorbance, enhanced fluorescence and phosphorescence. Quantum yields of up to 33.44% for fluorescence and 30.88% for phosphorescence were recorded, along with large Stokes shifts of over 50–70 nm. The triplet excited state lifetimes were significant, with values of 1.3 μs and 10.4 μs in specific solvents, highlighting the high stability and potential of these materials for applications in biomedical imaging and photodynamic therapies.

The orthorhombic structure of $NaMgF_3$ was confirmed by XRD analysis, and the crystal transitions observed after calcination showed compliance with the data from the "Powder Diffraction File, edited by the International Centre for Diffraction Data (ICDD)". Detailed characterization of these materials by XRD and XPS confirmed the crystalline structures and chemical composition, and FTIR analysis revealed the presence of characteristic bonds, indicating the successful formation of the desired materials.

The dissemination of the results was successfully achieved through participation in international and national scientific conferences, such as *IasiCHEM 2024 Conference*, Romania and *Natural Sciences in the Dialogue of Generations*, Moldova.

The project activities also included the training of young researchers by involving them in the processes of synthesis, characterization and interpretation of experimental data. This contribution to the training of human resources supports the development of national research and creates premises for the continuation of specialized works.

Conducătorul de proiect Tamara Potlog  / (numele, prenumele, semnătura)

Data: 10.12.2024

LŞ

**Executarea devizului de cheltuieli,
conform anexei nr. 2.3 din contractul de finanțare pentru anul 2024**

Cifra proiectului: 20.80012.5007.22SE

Cheltuieli, mii lei				
Denumirea	Cod		Anul de gestiune	
	Eco (k6)	Aprobat	Modificat +/-	Precizat
Servicii de cercetări științifice contractate	222930	95,4		95,4
Cheltuieli curente neatribuite la alte categorii	281900	3,7		3,7
Total		99,1		99,1

Conducătorul organizației Igor ȘAROV

Contabil șef Liliana COJOCARU

Conducătorul de proiect Tamara POTLOG



Data: _____

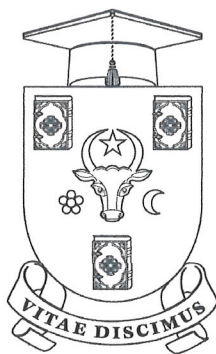
LȘ



MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI
CERCETĂRII AL
REPUBLICII MOLDOVA

UNIVERSITATEA DE STAT
DIN MOLDOVA

MD-2009, mun. Chișinău
str. A.Mateevici 60
tel.: (+373) 22244821, fax: 22244248
www.usm.md, email: rector@usm.md



MINISTRY OF EDUCATION AND
RESEARCH OF
THE REPUBLIC OF MOLDOVA

MOLDOVA STATE UNIVERSITY

MD-2009, Chisinau
A.Mateevici str. 60
phone: (+373) 22244821, fax: 22244248
www.usm.md, email: rector@usm.md

CONSILIUL ȘTIINȚIFIC al USM

01/3298
06.12.24

EXTRAS

din proces-verbal nr.2
al ședinței din 05 decembrie 2024
a Consiliului Științific al Universității de Stat din Moldova

Au fost prezenți: 14 membri din 15

Obiect de referință:

*Aprobarea rapoartelor științifice anuale
ale proiectelor stimularea excelenței în cercetare*

Ca urmare a prezentării publice se aprobă rezultatele științifice anuale (2024), obținute în cadrul proiectului stimularea excelenței în cercetare ***Nanoparticule Dopate cu Elemente Rare pentru Aplicații în Imagistică Biomedicală și Terapia Celulelor Canceroase***, cu cifrul 20.80012.5007.22SE, conducător de proiect **Tamara POTLOG**.

**Președintele Consiliului Științific
profesor universitar**



Georgeta Stepanov

Secretar al ședinței

Lilia Spînu