

Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în subprogram în anul 2024

**PROIECTAREA ARHITECTURILOR SUPRAMOLECULARE PE BAZĂ DE DERIVAȚI
DE FTALOCIANINĂ METALICĂ-NANOPARTICULE FUNCȚIONALIZATE CU
APLICAȚII ÎN MEDICINĂ**
(denumirea subprogramului)

Codul subprogramului **011209**

În cadrul subprogramului „*Proiectarea Arhitecturilor Supramoleculare pe Bază de Derivați de Ftalocianină Metalică-Nanoparticule Funcționalizate cu Aplicații în Medicină*”, au fost proiectate și sintetizate sisteme complexe, bazate pe derivați de ftalocianină de zinc ($\text{ZnPc}(\text{COOH})_4$, $\text{ZnPc}(\text{COOH})_8$, $(\text{MeIt})_8\text{ZnPcCl}_8$ și nanoparticule funcționalizate, cu scopul de a dezvolta materiale inovatoare pentru aplicații biomedicale. Studiile efectuate în anul 2024 s-au concentrat pe sinteza, caracterizarea și evaluarea proprietăților structurale și optice ale NP de MgO și funcționalizarea acestora cu chitosan. De asemenea au fost sintetizate sistemele conjugate $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/\text{MgO}/\text{chitosan}$, $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/\text{Dx}$, $\text{ZnPc}(\text{COOH})_8/\text{Dx}$ și $(\text{MeIt})_8\text{ZnPcCl}_8:\text{AgNP}$.

Activitățile experimentale au inclus dezvoltarea unor metode de sinteză ecologice și eficiente, utilizând diferiți agenți, precum sulfatul de dodecil sulfat de sodiu (SDS) și extractul de aloe vera (AVE), pentru obținerea nanoparticulelor de oxid de magneziu (MgO). Funcționalizarea acestor nanoparticule cu chitosan a condus la îmbunătățirea stabilității coloidale și a proprietăților optice, facilitând interacțiunea eficientă cu derivații ftalocianinelor metalice.

Caracterizarea compuşilor obţinuţi s-a realizat printr-o gamă variată de metode, incluzând spectroscopie UV-Vis, FTIR, XPS, difracție de raze X (XRD), microscopie electronică de baleiaj cu analiză EDS (SEM-EDS) și spectrofluorometrie moleculară. Spectrele UV-Vis au evidențiat prezența benzilor caracteristice pentru derivații ftalocianinelor funcționalizate deplasate spre roșu îndepărtat în cazul probelor conjugate cu dextran și chitosan, indicând o creștere a interacțiunilor moleculare. Studiile de fluorescență au confirmat îmbunătățirea duratelor de viață și o creștere semnificativă a randamentului cuantic a fluorescenței pentru compuşii funcționalizați cu nanoparticule de argint.

Analiza XRD și SEM-EDS a confirmat formarea de structuri cristaline bine definite pentru nanoparticulele de MgO, iar modificarea dimensiunii cristalelor în funcție de temperatura de calcinare a oferit posibilitatea de a ajusta proprietățile fizico-chimice ale sistemelor conjugate.

Rezultatele obținute pentru sistemele $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/\text{MgO}/\text{chitosan}$, $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/\text{Dx}$, $\text{ZnPc}(\text{COOH})_8/\text{Dx}$ și $(\text{MeIt})_8\text{ZnPcCl}_8:\text{AgNP}$ prezintă un potențial ridicat pentru aplicații în terapia fotodinamică, datorită capacității de a genera duratele de viață destul de mari ale stărilor excitate triplet. În special, sistemul $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/\text{MgO}/\text{chitosan}$ prezintă solubilitate îmbunătățită în apă și stabilitate fotofizică, ceea ce îl face ideal pentru studii preclinice. Rezultatele subprogramului au fost diseminate printr-o monografie științifică, cinci articole în reviste științifice din bazele de date Web of Science și SCOPUS (cu indicarea factorului de impact IF), trei articole în culegerile de lucrări ale conferințelor științifice naționale cu participare internațională din Republica Moldova, cinci teze ale conferințelor științifice în lucrările conferințelor științifice internaționale din Republica Moldova, două teze ale conferințelor științifice în culegerile de lucrări ale conferințelor științifice naționale. De asemenea, au fost depuse două cereri de brevet pentru protejarea inovațiilor obținute.

Concluziile studiului indică faptul că materialele dezvoltate în cadrul acestui subprogram pot fi utilizate pentru aplicații în biomedicină, senzori optici și fotocataliză, contribuind astfel la progresul științific și tehnologic în domeniul materialelor funcționale.

Summary of Activity and Results Obtained in Subprogram in 2024

DESIGN OF SUPRAMOLECULAR ARCHITECTURES BASED ON METAL PHTHALOCYANINE DERIVATIVES-FUNCTIONALIZED NANOPARTICLES WITH APPLICATIONS IN MEDICINE

(Subprogram Name)

Subprogram Code **011209**

Within the subprogram "Design of Supramolecular Architectures Based on Metal Phthalocyanine Derivatives-Functionalized Nanoparticles with Applications in Medicine", complex systems based on zinc phthalocyanine derivatives ($\text{ZnPc}(\text{COOH})_4$, $\text{ZnPc}(\text{COOH})_8$, $(\text{MeIt})_8\text{ZnPcCl}_8$ and functionalized nanoparticles were designed and synthesized, with the aim of developing innovative materials for biomedical applications. Studies conducted in 2024 focused on the synthesis, characterization and evaluation of the structural and optical properties of MgO NPs and their functionalization with chitosan, AgNP. The next conjugated systems $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/\text{MgO}/\text{chitosan}$, $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/\text{Dx}$, $\text{ZnPc}(\text{COOH})_8/\text{Dx}$ and $(\text{MeIt})_8\text{ZnPcCl}_8:\text{AgNP}$ were also synthesized.

The experimental activities included the development of efficient ecological synthesis methods, using different agents, such as sodium dodecyl sulfate (SDS) and aloe vera extract (AVE), to obtain magnesium oxide (MgO) nanoparticles. The functionalization of these nanoparticles with chitosan led to improved colloidal stability and optical properties, facilitating efficient interaction with metal phthalocyanine derivatives.

The characterization of the obtained compounds was carried out by a wide range of methods, including UV-Vis spectroscopy, FTIR, XPS, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy with EDS analysis (SEM-EDS) and molecular spectrofluorometry. The UV-Vis spectra revealed the presence of characteristic bands for functionalized phthalocyanine derivatives shifted towards the far red in the case of samples conjugated with dextran and chitosan, indicating an increase in molecular interactions. Fluorescence studies confirmed the improvement of lifetimes and a significant increase in fluorescence quantum yield for compounds functionalized with silver nanoparticles.

The XRD and SEM-EDS analysis confirmed the formation of well-defined crystalline structures for MgO NP, and the modification of crystallite size as a function of calcination temperature offered the possibility to adjust the physicochemical properties of the conjugated systems. The photophysical parameters obtained for the $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/\text{MgO}/\text{chitosan}$, $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/\text{Dx}$, $\text{ZnPc}(\text{COOH})_8/\text{Dx}$ and $(\text{MeIt})_8\text{ZnPcCl}_8:\text{AgNP}$ systems show high potential for applications in photodynamic therapy, due to the ability to generate quite long triplet excited state lifetimes. In particular, the $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/\text{MgO}/\text{chitosan}$ system exhibits improved water solubility and photophysical stability, making it ideal for preclinical studies.

The results of the subprogram were disseminated through a scientific monograph, five articles in scientific journals from the Web of Science and SCOPUS databases (with IF), three articles in the proceedings of national scientific conferences with international participation from the Republic of Moldova, five theses of scientific conferences in the proceedings of international scientific conferences from the Republic of Moldova, two theses of scientific conferences in the proceedings of national scientific conferences. Also, two patent applications were filed to protect the innovations obtained.

The conclusions of the study indicate that the developed materials within this subprogram can be used for applications in biomedicine, optical sensors and photocatalysis, thus contributing to scientific and technological progress in the field of functional materials.