

**Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect în anul 2023**  
**„Fotosensibilizatori Pentru Aplicații în Terapia Fotodinamică și Fotovoltaică”**  
**Cifrul proiectului #20.80009.5007.16**

**Directia strategica:** Preparate farmaceutice și nutraceutice

S-a sintetizat derivatul  $(ZnPc(COOH)_8)$ , care apoi s-a conjugat cu chitosan și obținut FS  $ZnPc(COOH)_8/chitosan$ . Au fost sintetizate nanoparticulele de  $Fe_3O_4$  prin metoda de coprecipitare, apoi, acestea au fost functionalizate cu chitosan, dextran,  $Fe_3O_4/Ch$  și conjugate cu derivatul  $ZnPc(COOH)_8$ . Au fost masurați parametrii fotofizici a FS  $ZnPc(COOH)_8/Fe_3O_4/Ch$  și comparați cu cei ai  $ZnPc(COOH)_4/Fe_3O_4/Ch$  (vezi tabelul):

Fotosensibilizatori	Timpul de viata si randamentul cuantic al fluorescenței			Timpul de viata si randamentul cuantic al fosforescenței		
	$\tau_1$ , ns	$\tau_2$ , ns	$\Phi_F$ , %	$\tau_1$ , $\mu s$	$\tau_2$ , $\mu s$	$\Phi_T$ , %
$ZnPc(COOH)_4/Ch/Fe_3O_4$	1.43	4.57	0.15	1.09	9.07	5.19
$ZnPc(COOH)_8/Ch/Fe_3O_4$	2.28	10.09	-	1.06	8.95	0.15

S-a constatat ca FS cu derivatul  $ZnPc(COOH)_8$  prezinta stari de viata a starii singlet mai mari decit in cazul FS cu  $ZnPc(COOH)_4$ , in timp ce randamentul cuantic al fluorescenței este mare pentru FS cu  $ZnPc(COOH)_4$ , iar cu cresterea concentratiei derivatului

Au fost funcționalizate NP de  $Fe_3O_4$  cu grupa tiol și conjugate apoi cu derivatul  $ZnPc(CH_2SCN)_8$  și obținut FS  $ZnPc(CH_2SCN)_8/Fe_3O_4-SH$  cu valori destul de modeste a timpului de viață singlet (1.5 ns) și randamentului cuantic al fluorescenței de 1.2 %. Stări triplet nu s-au evidențiat.

A fost sintetizat octaclorometil ftalocianina de zinc ( $(ClMe)_8 ZnPc$ ) în rezultatul reacției de clorometilare a ftalocianinei zinc și au fost sintetizate clorura de octakis (metil izotiuroniu) ftalocianina de zinc  $(MeIt)_8 ZnPcCl_8$  și derivatul ftalocianinei de zinc cu opt grupe de tiol  $(HSMe)_8 ZnPc$ , dintre care  $(MeIt)_8 ZnPc Cl_8$  prezinta solubilitate în apa, emisie la 694 nm și 764 nm, randament cuantic al fosforescenței de 14, 35% și timp de viata de 15,2  $\mu s$ .

**Directia strategica:** Energie sigură, curată și eficientă

Au fost obținute o serie de straturi subtiri de  $SnO_2:Sb$  pe sticlă. Straturile nedopate au o rezistivitate foarte mare (~10  $\Omega \cdot cm$ ). Doparea cu impurități de Sb la țintă (1-3 at.%) face posibilă reducerea rezistivității straturilor de  $SnO_2$  la nivelul de  $10^{-3} - 10^{-2} \Omega \cdot cm$ . De asemenea, au fost obținute straturi conductoare de  $ZnO_x S_{1-x}:Ga$  cu rezistență  $10^{-1} \Omega \cdot cm$  și bandă interzisă optică mai mare (până la 4.1 eV) în comparație cu  $ZnO$ . Au fost realizate un set de structuri  $SnO_2/ZnPc(COOH)_4:Fe_3O_4/Ni$ ;  $ZnO/AgNP:ZnPc(COOH)_4/Ni$  cu eficiență mai mică de 0.1%.

Au fost realizate dispozitive fotovoltaice procesate din soluție de tip heterojuncțiune în volum sticlă/ITO/PEDOT:PSS/ $ZnPc:PTCDI$ /Al cu randament de conversie a energiei solare în energie electrică de 2.4 %, fără a fi  $ZnPc$  modificat cu grupe functionale.

**Strategic direction:** Pharmaceutical and nutraceutical preparations

The derivative (ZnPc(COOH)<sub>8</sub>) was synthesized, which then was conjugated with chitosan and FS ZnPc(COOH)<sub>8</sub>/chitosan was obtained. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles were synthesized by the co-precipitation method, then they were functionalized with chitosan, dextran, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ch and conjugated with the ZnPc(COOH)<sub>8</sub> derivative. The photophysical parameters of ZnPc(COOH)<sub>8</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ch FS were measured and compared with those of ZnPc(COOH)<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ch (see table):

Photosensitizers	Singlet lifetime and quantum yield of fluorescence			Triplet lifetime and quantum yield of phosphorescence		
	$\tau_1$ , ns	$\tau_2$ , ns	$\Phi_F$ , %	$\tau_1$ , $\mu$ s	$\tau_2$ , $\mu$ s	$\Phi_T$ , %
ZnPc(COOH) <sub>4</sub> /Ch/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1.43	4.57	0.15	1.09	9.07	5.19
ZnPc(COOH) <sub>8</sub> /Ch/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2.28	10.09	-	1.06	8.95	0.15

It was established that the FS with the ZnPc(COOH)<sub>8</sub> derivative presents higher singlet state lifetimes than the FS with ZnPc(COOH)<sub>4</sub>, while the quantum efficiency of both fluorescence and phosphorescence is higher for FS with FS ZnPc(COOH)<sub>4</sub>.

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs with a thiol group were functionalized and then conjugated with the ZnPc(CH<sub>2</sub>SCN)<sub>8</sub> derivative and obtained ZnPc(CH<sub>2</sub>SCN)<sub>8</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SH FS with fairly modest values of the singlet lifetime (1.5 ns) and fluorescence quantum yield of 1.2%. Triplet states were not evident.

Zinc octachloromethyl phthalocyanine ((ClMe)<sub>8</sub>ZnPc) was synthesized as a result of the chloromethylation reaction of ZnPc, and zinc phthalocyanine octakis chloride (methyl isothiuronium) (MeIt)<sub>8</sub>ZnPcCl<sub>8</sub> and zinc phthalocyanine derivative with eight thiol groups HSMe)<sub>8</sub>ZnPc were synthesized, from which (MeIt)<sub>8</sub>ZnPcCl<sub>8</sub> shows solubility in water, emission at 694 nm and 764 nm, te quantum yield of phosphorescence 14.35% and the lifetime of triplet state of 15.2  $\mu$ s.

**Strategic direction:** Safe, clean and efficient energy

A set of SnO<sub>2</sub>:Sb thin films on glass substrates were obtained. The undoped layers have a very high resistivity (~10  $\Omega$ ·cm). The doping target with Sb impurities to (1-3 at.%) makes possible to reduce the resistivity of the SnO<sub>2</sub> layers to the level of 10<sup>-3</sup> - 10<sup>-2</sup> $\Omega$ ·cm.

Also, conductive ZnO<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>:Ga layers with 10<sup>-1</sup>  $\Omega$ ·cm resistivity and higher optical bandgap (up to 4.1 eV) compared to ZnO were obtained.

A set of SnO<sub>2</sub>/ZnPc(COOH)<sub>4</sub>:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ni, ZnO/AgNP:ZnPc(COOH)<sub>4</sub>/Ni structures with efficiency lower than 0.1% were made.

Photovoltaic devices based on glass/ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:PTCDI/Al bulk heterojunction processed from solution with solar energy conversion efficiency of 2.4%, without being ZnPc modified with functional groups, were fabricated.

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

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