

Titlul proiectului (în engleză):

Multi-stimuli responsive PAA decorated with host and guest units

Titlul proiectului (în română):

PAA functionalizat cu unitati de tip gazda si oaspete sensibili la stimuli externi

Acronimul proiectului: **MSPAA-HG**

cod proiect: **PN-III-P1-1.1-PD-2021-0169**

contract nr. **106/2022**

data începerii contractului: 01.04.2022

data încheierii contractului: 31.03.2024

durata proiectului: 24 luni

Director proiect: Dr. Ludmila ARICOV

Abstract (în engleză)

The project aims to obtain a series of polyacrylic acid (PAA) derivatives decorated with host and guest units, and to explore their properties. By appending host and guest units to PAA chains and mixing the corresponding new polymers, we expect to modify and to control their behavior in solutions and to obtain gel systems. In this way will be possible to create topological cross-links based on host-guest interactions, which have the advantage of being reversible and movable. The polymers will be characterized through physicochemical methods such as rheology, dynamic light scattering, and various types of spectroscopies, which will provide global information about the systems. In order to obtain local and dynamic information, the electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy will be used. As such, polymers will be labeled with paramagnetic moieties.

The pillars of the proposal are: 1) the synthesis of a series of PAA decorated with hosts units (cyclodextrin) and guest units (adamantine and azobenzene); 2) the analysis of polymers in different systems using local information provided by EPR spectra in correlation with global information provided by physicochemical methods. PAA and 3) evaluation of encapsulation and release properties of the new modified-PAA hydrogels. The results obtained in the frame of this project have the potential to be relevant for academic scientists and also to be appealing for biomedical applications.

Abstract (în română)

Proiectul propune obținerea unor derivați ai acidului poliacrilic (PAA) modificați cu compuși de tip gazdă și oaspete, și explorarea proprietăților acestora. Prin adăugarea de unități gazdă și oaspete pe lanțul PAA și prin amestecarea polimerilor noi, ne așteptăm să putem modifica și controla comportamentul lor în soluții și să obținem geluri. În acest fel va fi posibilă crearea unor legături topologice bazate pe interacții gazdă-oaspete, care au avantajul de a fi reversibile și mobile. Polimerii vor fi caracterizați prin metode fizico-chimice cum ar fi reologia, difuzia dinamică a luminii, și diferite tipuri de spectroscopii, care ne vor furniza informații globale despre sisteme. Pentru a obține informații locale și dinamice, se va folosi spectroscopia de rezonanță paramagnetică electronică (EPR). În acest sens, polimerii vor fi modificați cu fragmente paramagnetice.

Pilonii propunerii sunt 1) sinteza unei serii de PAA decorate cu unități gazdă (ciclodextrină) și unități oaspete (adamantan și azobenzen); 2) analiza polimerilor în diferite sisteme folosind informații locale furnizate de spectrele EPR în corelație cu informațiile globale furnizate prin metode fizico-chimice și 3) evaluarea proprietăților de încapsulare și eliberare a hidrogeluri de PAA modificat. Rezultatele obținute în cadrul acestui proiect au potențialul de a fi relevante pentru oamenii de știință și atrăgătoare pentru aplicații biomedicale.

Echipa proiectului:

1. Ludmila ARICOV – director proiect
2. Elena Gabriela IONIȚĂ – mentor

Bugetul proiectului

Nr. crt.	Denumire capitol	Valoare anul 2022 (lei)	Valoare anul 2023 (lei)	Valoare anul 2024 (lei)	Total buget (lei)
1.	Cheltuieli cu personalul	26000	57000	18000	101000
2.	Cheltuieli de logistica	30250	53750	16000	100000
	- din care Echipamente C&D	16250	28750	5000	50000
3	Cheltuieli de deplasare	7500	10000	2500	20000
4.	Cheltuieli indirecte (max. 20%)	7500	16000	5500	29000
	TOTAL	71250	136750	42000	250000

Obiectivul proiectului (în română)

- 1) Sinteza unei serii de acizi poliacrilici decorati cu unități gazdă (ciclodextrină) și unități oaspete (adamantan și azobenzen);
- 2) Analiza polimerilor în diferite sisteme folosind informații locale furnizate de spectrele EPR în corelație cu informațiile globale furnizate prin metode fizico-chimice;
- 3) Evaluarea proprietăților de încapsulare și eliberare a hidrogeluri de PAA modificat.

Obiectivul proiectului (în engleză)

- 1) Synthesis of a series of polyacrylic acid decorated with hosts units (cyclodextrin) and guest units (adamantine and azobenzene);
- 2) Analysis of polymers in different systems using local information provided by EPR spectra in correlation with global information provided by physicochemical methods. PAA;
- 3) Evaluation of encapsulation and release properties of the new modified-PAA hydrogels.

Rezultatele estimate (în română)

- a. Scrierea si trimiterea catre publicare a trei articole ISI;
- b. Scrierea unui capitol de carte;
- c. Participarea la cel putin trei conferinte stiintifice;
- d. Rezultatele vor fi sumarizare in trei rapoarte de etapa.

Rezultatele estimate (în engleză)

- a. Writing and sending for publication of three ISI articles;
- b. Writing one book chapter;
- c. Participation in at least three scientific conferences;
- d. The results will be summarized in three stage reports.

✓ **3 (trei) lucrări cotate ISI publicate și trimise spre publicare - autor de corespondență**

1. Titlul lucrării: „**Physicochemical changes of alginate and polyacrylate mixture induced by interactions of the appended units**”, autori: Anca Ruxandra Leontieș, Adriana Băran, Gabriela Ioniță, Iulia Matei, Sorin Mocanu, Rodica Baratoiu, Elena Hristea, **Ludmila Aricov***. Macromolecular Chemistry Physics, 2023, 224(8), 2200444. Fctor de impact = 2.5 (Q2).

<https://doi.org/10.1002/macp.202200444>

2. Titlul lucrării: “**Formation of Alginate/Chitosan Interpenetrated Networks Revealed by EPR Spectroscopy**”, autori: Jean-Patrick Joly, **Ludmila Aricov***, George-Alin Balan, Elena Irina Popescu, Sorin Mocanu, Anca Ruxandra Leonties, Iulia Matei, Sylvain R. A. Marque, Gabriela Ionita. Gels 9, nr. 3: 231, 2023. Factor de impact = 4.6 (Q1).

<https://doi.org/10.3390/gels9030231>

3. Titlul lucrării: “**Interactions analysis and adsorption properties of cyclodextrin-based polyacrylates networks towards rhodamine B**”, autori: Anca Ruxandra Leontieș, Adriana Băran, Gabriela Ioniță, Aurica Precupas, Victor Jerca, **Ludmila Aricov***. Articolului a fost trimis spre evaluare la The Journal of Environmental Chemical Engineering cu numărul: JECE-S-24-04574, 2024, factor de impact – 7.7 (Q1).

✓ **1 (unu) capitol de carte publicat – autor de corespondență**

1. Titlul capitolului: „**Cyclodextrins as Bricks for Tuning Polymer Properties**”, autori: **Ludmila Aricov***, Anca Ruxandra Leontieș, Iulia Matei, Gabriela Ionita, editura: *IntechOpen*, editor: Dr. Rashid Ali, titlul cărții „**Cyclodextrins – New Perspectives**”, DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.105688>

✓ **4 (patru) prezentări la conferințe internaționale**

1. “**Physicochemical changes of alginate/polyacrylic acid mixture induced by host-guest interactions of the appended units**”, **L. Aricov**, A. Leonties, R. Visan, R. Baratoiu, E. Hristea, I. Matei, A. Neculae, S. Mocanu, G. Ioniță. 9th IUPAC International Conference on Green Chemistry, 5 - 9 septembrie 2022, Atena, Grecia.

2. “**Investigation of host-guest interactions mediated by the appended units on polymers**”, **L. Aricov**, A.R. Leontieș, A. Băran, R. Baratoiu, E. Hristea, I. Matei, G. Ioniță. 25th International conference: Materials, Methods & Technologies, 17-20 August 2023 Burgas, Bulgaria.

3. “**Supramolecular polymeric assemblies formed by host-guest interaction**”, **L. Aricov**, A.R. Leontieș, A. Băran, R. Baratoiu, E. Hristea, I. Matei, G. Ioniță. 17th International Conference of Physical Chemistry - ROMPHYSICHEM 17th, 25-27 septembrie 2023, București, România

4. “**Formation and hosting properties of smart systems consisting of surfactant, polymer and their mixtures**”, A. Băran, **L. Aricov**, G. Stîngă, A. Iovescu, M.E. Maxim 17th International Conference of Physical Chemistry - ROMPHYSICHEM 17th, 25-27 septembrie 2023, București, România

✓ **Web site proiect:** https://www.icf.ro/pr_2022/MSPAA-HG.pdf

✓ **3 (three) ISI articles published and sent for publication - corresponding author**

1. Article title: „**Physicochemical changes of alginate and polyacrylate mixture induced by interactions of the appended units**”, authors: Anca Ruxandra Leontieș, Adriana Băran, Gabriela Ioniță, Iulia Matei, Sorin Mocanu, Rodica Baratoiu, Elena Hristea, **Ludmila Aricov***. Macromolecular Chemistry Physics, 2023, 224(8), 2200444. Impact Factor = 2.5 (Q2).
<https://doi.org/10.1002/macp.202200444>

2. Article title : “**Formation of Alginate/Chitosan Interpenetrated Networks Revealed by EPR Spectroscopy**”, authors : Jean-Patrick Joly, **Ludmila Aricov***, George-Alin Balan, Elena Irina Popescu, Sorin Mocanu, Anca Ruxandra Leonties, Iulia Matei, Sylvain R. A. Marque, Gabriela Ionita. Gels 9, nr. 3: 231, 2023. Impact Factor = 4.6 (Q1).
<https://doi.org/10.3390/gels9030231>

3. Article title : “**Interactions analysis and adsorption properties of cyclodextrin-based polyacrylates networks towards rhodamine B**”, authors : Anca Ruxandra Leontieș, Adriana Băran, Gabriela Ioniță, Aurica Precupas, Victor Jerca, **Ludmila Aricov***. The article was send to: The Journal of Environmental Chemical Engineering, no.: JECE-S-24-04574, 2024, Impact Factor – 7.7 (Q1).

✓ **1 (one) published book chapter – corresponding author**

1. Book chapter title : „**Cyclodextrins as Bricks for Tuning Polymer Properties**”, authors: **Ludmila Aricov***, Anca Ruxandra Leontieș, Iulia Matei, Gabriela Ionita, publisher: *IntechOpen*, editor: Dr. Rashid Ali, book title, „*Cyclodextrins – New Perspectives*”, DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.105688>

✓ **4 (four) presentations at international conferences**

1. **Physicochemical changes of alginate/polyacrylic acid mixture induced by host-guest interactions of the appended units**, **L. Aricov**, A.R. Leonties, R. Visan, R. Baratoiu, E. Hristea, I. Matei, A. Neculae, S. Mocanu, G. Ioniță. 9th IUPAC International Conference On Green Chemistry, September 5-9, 2022, Athens, Greece.

2. **Investigation of host-guest interactions mediated by the appended units on polymers**, **L. Aricov**, A.R. Leontieș, A. Băran, R. Baratoiu, E. Hristea, I. Matei, G. Ioniță. 25th International conference: *Materials, Methods & Technologies*, August 17-20, 2023 Burgas, Bulgaria.

3.. **Supramolecular polymeric assemblies formed by host-guest interaction**, **L. Aricov**, A.R. Leontieș, A. Băran, R. Baratoiu, E. Hristea, I. Matei, G. Ioniță. *The 17th International Conference of Physical Chemistry*, September 25-27, 2023, Bucharest, Romania.

4. **Formation and hosting properties of smart systems consisting of surfactant, polymer and their mixtures**, A. Băran, **L. Aricov**, G. Stîngă, A. Iovescu, M.E. Maxim. *The 17th International Conference of Physical Chemistry*, September 25-27, 2023, Bucharest, Romania.

✓ **Web site proiect:** https://www.icf.ro/pr_2022/MSPAA-HG.pdf

ETAPA 1 (în română)
Durata: aprilie – decembrie 2022

Denumire Etapa:

Sinteza si caracterizarea acidului poliacrilic marcat cu spin si a precursorilor, care contin unitati gazda sau oaspete, necesare pentru a fi grefati pe catena polimerului

Activitatile etapei:

- O1.A1. Sinteza acidului poliacrilic marcat cu spin;
- O1.A2. Măsuratori EPR pentru PAA marcat cu spin la temperaturi si pH variate;
- O2.A1. Sinteza β -ciclodextrinei functionalizata cu 1,n-alchil diamina;
- O2.A2. Sinteza adamantanului functionalizata cu 1,n-alchil diamina;
- O2.A3. Sinteza azobenzenului functionalizata cu 1,n-alchil diamina.

Indicatori estimati ai Etapei 1:

- 1. Scrierea unui capitol carte;
- 2. Trimiterea spre publicare a unui articol ISI;
- 3. Un raport stiintific de etapa;
- 4. Participarea la o conferinta stiintifica;
- 5. Website proiect.



STAGE 1 (în engleză)
Duration: April – December 2022

Stage name:

Synthesis and characterization of spin-labeled polyacrylic acid and precursors, which contain host or guest units, needed to be grafted onto the polymer chain

Stage Activities:

- O1.A1. Synthesis of spin-labeled polyacrylic acid;
- O1.A2. EPR measurements for spin-labeled PAA at various temperatures and pH;
- O2.A1. Synthesis of β -cyclodextrin functionalized with 1,n-alkyl diamine;
- O2.A2. Synthesis of adamnatane functionalized with 1,n-alkyl diamine;
- O2.A3. Synthesis of azobenzene functionalized with 1,n-alkyl diamine.

Estimated indicators of Stage 1:

- 1. Writing a book chapter;
- 2. Submitting an ISI article;
- 3. A scientific report of the stage;
- 4. Participation in a scientific conference;
- 5. Website of the project.

Denumire Etapa 1 (în română) :

Sinteza și caracterizarea acidului poliacrilic marcat cu spin și a precursorilor, care conțin unități gazdă sau oaspete, necesare pentru a fi grefați pe catena polimerului

Durata ETAPA 1: aprilie- decembrie 2022

Activitățile etapei: **O1.A1.** Sinteza acidului poliacrilic marcat cu spin; **O1.A2.** Măsuratori RES pentru PAA marcat cu spin la temperaturi și pH variate; **O2.A1.** Sinteza β -ciclodextrinei funcționalizată cu 1,n-alchil diamină; **O2.A2.** Sinteza adamantanului funcționalizat cu 1,n-alchil diamină; **O2.A3.** Sinteza azobenzenului funcționalizat cu 1,n-alchil diamină.

Acestă etapă a avut drept scop: sinteza acidului poliacrilic marcat cu 4-amino TEMPO, analizarea compoziției chimice a polimerului sintetizat și studiul acestuia în soluție apoasă folosind analize RES la temperaturi și pH variate; derivatizarea β -ciclodextrinei, adamantanului și azobenzenului cu diferite lanțuri alchil. Marcarea acidului poliacrilic cu spin a fost demonstrată folosind spectroscopie FTIR și RES. De asemenea, au fost sintetizați nouă derivați gazdă (β -ciclodextrină) și oaspete (adamantan și azobenzen). În concluzie, obiectivele și activitățile aferente acestei etape au fost realizate în întregime. De asemenea, au fost realizați și indicatorii estimate pentru aceasta etapă.

Indicatori realizați:

✓ **1 capitol de carte publicat – autor de corespondență**

Titlul capitolului: „*Cyclodextrins as Bricks for Tuning Polymer Properties*”, autori: **Ludmila Aricov***, Anca Ruxandra Leontieș, Iulia Matei, Gabriela Ionita, editura: *IntechOpen*, editor: Dr. Rashid Ali, titlul cărții „*Cyclodextrins – New Perspectives*”, DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.105688>

✓ **1 prezentare la o conferință internațională**

Titlul lucrării prezentate: “*Physicochemical changes of alginate/polyacrylic acid mixture induced by host-guest interactions of the appended units*”, autori: **L. Aricov**, A. Leonties, R. Visan, R. Baratoiu, E. Hristea, I. Matei, A. Neculae, S. Mocanu, G. Ioniță. Desfășurată în perioada: 5 - 9 septembrie 2022 la Atena, Grecia. Titlul conferinței: „9th IUPAC International Conference On Green Chemistry”.

✓ **1 lucrare publicata- autor de corespondență**

Titlul lucrării: „*Physicochemical changes of alginate and polyacrylate mixture induced by interactions of the appended units*”, autori: Anca Ruxandra Leontieș, Adriana Băran, Gabriela Ioniță, Iulia Matei, Sorin Mocanu, Rodica Baratoiu, Elena Hristea, **Ludmila Aricov ***. Macromol. Chem. Phys. 2023, 224(8), 2200444 (factor de impact = 2.5, Q2).
<https://doi.org/10.1002/macp.202200444>

✓ **Web site proiect:** https://www.icf.ro/pr_2022/PD106%20MSPAA-HG.pdf

✓ **Raport științific - etapa 1**

Name of Stage 1 (în engleză) :

Synthesis and characterization of spin-labeled polyacrylic acid and precursors, which contain host or guest units, needed to be grafted onto the polymer chain

STAGE 1 duration: April-December 2022

Stage Activities: **O1.A1.** Synthesis of spin-labeled polyacrylic acid; **O1.A2.** EPR measurements for spin-labeled PAA at various temperatures and pH; **O2.A1.** Synthesis of β -cyclodextrin functionalized with 1,n-alkyl diamine; **O2.A2.** Synthesis of adamantane functionalized with 1,n-alkyl diamine; **O2.A3.** Synthesis of azobenzene functionalized with 1,n-alkyl diamine.

This stage aimed at: the synthesis of polyacrylic acid labeled with 4-amino TEMPO, the analysis of the chemical composition of the synthesized polymer and its behaviour in aqueous solution using RES analyses at various temperatures and pH; derivatization of β -cyclodextrin, adamantane and azobenzene with different alkyl chains. Spin labeling of polyacrylic acid was demonstrated using FTIR and RES spectroscopy. Also, nine host (β -cyclodextrin) and guest (adamantane and azobenzene) derivatives were synthesized. In conclusion, the objectives and related activities of this stage were fully achieved. Also, the estimated indicators for this stage were realized.

Achieved indicators:

✓ **1 published book chapter – corresponding author**

Chapter title: „*Cyclodextrins as Bricks for Tuning Polymer Properties*”, authors: **Ludmila Aricov***, Anca Ruxandra Leontieș, Iulia Matei, Gabriela Ionita, publisher: *IntechOpen*, editor: Dr. Rashid Ali, book title „*Cyclodextrins – New Perspectives*”, DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.105688>

✓ **1 presentation at an international conference**

Presentation title: “*Physicochemical changes of alginate/polyacrylic acid mixture induced by host-guest interactions of the appended units*”, authors: **L. Aricov**, A. Leonties, R. Visan, R. Baratoiu, E. Hristea, I. Matei, A. Neculae, S. Mocanu, G. Ioniță. Held during: September 5 - 9, 2022 in Athens, Greece. Conference title: „*9th IUPAC International Conference On Green Chemistry*”.

✓ **1 published article - corresponding author**

Article title: „*Physicochemical changes of alginate and polyacrylate mixture induced by interactions of the appended units*”, authors: Anca Ruxandra Leontieș, Adriana Băran, Gabriela Ioniță, Iulia Matei, Sorin Mocanu, Rodica Baratoiu, Elena Hristea, **Ludmila Aricov** *. Macromol. Chem. Phys. 2023, 224(8), 2200444 (impact factor = 2.5, Q2). <https://doi.org/10.1002/macp.202200444>

✓ **Project Website:** https://www.icf.ro/pr_2022/PD106%20MSPAA-HG.pdf

✓ **Scientific report - stage 1**

ETAPA 2 (în română)
Durata: ianuarie – decembrie 2023

Denumire Etapa:

**Sinteza și caracterizarea polimerilor marcați cu spin și unități gazdă și oaspete, și
evidențierea interacțiilor gazdă-oaspete între precursorii atașați pe polimeri**

Activitățile etapei:

- O3.A1. Funcționalizarea PAA cu derivați ai ciclodextrinei, adamantilului sau azobenzenului;
- O3.A2. Funcționalizarea PAA marcat cu spin și cu derivați ai ciclodextrinei, adamantilului sau azobenzenului;
- O3.A3. Caracterizarea seriilor de PAA funcționalizate în O3.A1. și O3.A2.;
- O4.A1. Măsurători EPR pentru amestecurile dintre PAA-derivați CD și PAA-derivați adamantil marcați cu spin;
- O4.A2. Măsurători EPR pentru amestecurile dintre PAA-derivați CD și PAA-derivați azobenzen marcați cu spin;
- O4.A3. Caracterizări reologice ale sistemelor.

Indicatori estimați ai Etapei 2:

- 1. Trimiterea spre publicare a unui articol ISI;
- 2. Un raport științific de etapă;
- 3. Participarea la două conferințe științifice;
- 4. Actualizarea Website proiect.

STAGE 2 (în engleză)
Duration: january – december 2023

Stage name:

Synthesis and characterization of spin-labeled polymers and host and guest units, and highlighting host-guest interactions between precursors attached to the polymers

Stage Activities:

- O3.A1. PAA functionalization with cyclodextrin, adamantyl or azobenzene derivatives;
- O3.A2. Functionalization of spin-labeled PAA with cyclodextrin, adamantyl or azobenzene derivatives;
- O3.A3. Characterization of the PAA series functionalized in O3.A1. and O3.A2.;
- O4.A1. EPR measurements for mixtures of CD-derivative PAA and spin-labeled adamantyl PAA-derivatives;
- O4.A2. EPR measurements for mixtures of spin-labeled PAA-CD derivatives and PAA-azobenzene derivatives;
- O4.A3. Rheological characteristics of the systems.

Estimated indicators of Stage 2:

- 1. Submitting an ISI article;
- 2. A scientific report of the stage;
- 3. Participation in two scientific conferences;
- 4. Update of the project Website.



Denumire Etapa 2 (în română) :

Sinteza și caracterizarea polimerilor marcați cu spin și unități gazdă și oaspete, și evidențierea interacțiilor gazdă-oaspete între precursorii atașați pe polimeri

Durata ETAPA 2: ianuarie - decembrie 2023

Activitățile etapei: O3.A1. PAA functionalization with cyclodextrin, adamantyl or azobenzene derivatives; **O3.A2.** Functionalization of spin-labeled PAA with cyclodextrin, adamantyl or azobenzene derivatives; **O3.A3.** Characterization of the PAA series functionalized in O3.A1. and O3.A2.; **O4.A1.** EPR measurements for mixtures of CD-derivative PAA and spin-labeled adamantyl PAA-derivatives; **O4.A2.** EPR measurements for mixtures of spin-labeled PAA-CD derivatives and PAA-azobenzene derivatives; **O4.A3.** Rheological characteristics of the systems.

Etapa a 2-a a avut drept scop: sintetizarea și caracterizarea poliacrilaților funcționalizați cu unități gazdă sau oaspete; marcarea acestora cu sondă spin; caracterizarea poliacrilaților sintetizați și evidențierea interacțiilor gazdă-oaspete între precursorii atașați pe polimeri. Modificarea chimică cu unități gazdă (ciclodextrina) sau cu unități oaspete (azobenzen și adamantil), dar și marcarea cu amino TEMPO a acidului poliacrilic a fost demonstrată folosind spectroscopie FTIR, UV-VIS și RES. Datele RES au scos în evidență că structura acidului poliacrilic modificat cu ADA sau AZO este influențată de pH-ul soluțiilor astfel, la pH acid lanțul PAA-oaspete prezintă o structură conformațională mai ghemuită, iar la pH bazic structura polimerică tinde să se desfășoare. Prezența PAA-1,nCD duce la îngustarea liniilor RES ale amestecului cu PAA-AZO/ADA, indicând o mișcare mai puțin restricționată a fragmentului paramagnetic indiferent de pH. Răspunsul reologic al sistemului PANA-1,2CD a sugerat o comportare asemănătoare unui gel, iar PANA-1,3CD și PANA-1,6CD a indicat o comportare tipică unui fluid viscoelastic. Complexarea PAA-1,3CD sau PAA-1,6CD cu PAA-AZO sau PAA-ADA a diminuat ușor modulii reologici, în timp ce PAA-1,2CD a fost puternic influențat de prezența polimerilor cu unități oaspete, modulii viscoelastici au scăzut semnificativ și structura de gel nu a mai fost depistată. În concluzie, obiectivele și activitățile aferente etapei 2 au fost realizate.

Indicatori realizați:

✓ **1 lucrare publicată – autor de corespondență**

Titlul lucrării: “**Formation of Alginate/Chitosan Interpenetrated Networks Revealed by EPR Spectroscopy**”, autori: Jean-Patrick Joly, **Ludmila Aricov**, George-Alin Balan, Elena Irina Popescu, Sorin Mocanu, Anca Ruxandra Leonties, Iulia Matei, Sylvain R. A. Marque, Gabriela Ionita. Gels 9, nr. 3: 231, 2023. Factor de impact = 4.6 (Q1).
<https://doi.org/10.3390/gels9030231>

✓ **3 prezentări la conferințe internaționale**

1. **Investigation of host-guest interactions mediated by the appended units on polymers**, L. Aricov, A.R. Leontieș, A. Băran, R. Baratoiu, E. Hristea, I. Matei, G. Ioniță. 25th International conference: Materials, Methods & Technologies, 17-20 August 2023 Burgas, Bulgaria.
2. **Supramolecular polymeric assemblies formed by host-guest interaction**, L. Aricov, A.R. Leontieș, A. Băran, R. Baratoiu, E. Hristea, I. Matei, G. Ioniță. The 17th International Conference of Physical Chemistry, 25-27 septembrie 2023, Bucuresti, Romania.
3. **Formation and hosting properties of smart systems consisting of surfactant, polymer and their mixtures**, A. Băran, **L. Aricov**, G. Stîngă, A. Iovescu, M.E. Maxim. The 17th International Conference of Physical Chemistry, 25-27 septembrie 2023, Bucuresti, Romania.

✓ **Actualizarea Website proiect:** https://www.icf.ro/pr_2022/PD106%20MSPAA-HG.pdf

✓ **Raport științific - etapa 2**

Name of Stage 2 (în engleză) :

Synthesis and characterization of spin-labeled polymers and host and guest units, and highlighting host-guest interactions between precursors attached to the polymers

STAGE 2 duration: january – december 2023

Stage Activities: **O3.A1.** Funcționalizarea PAA cu derivați ai ciclodextrinei, adamantilului sau azobenzenului; **O3.A2.** Funcționalizarea PAA marcat cu spin și cu derivați ai ciclodextrinei, adamantilului sau azobenzenului; **O3.A3.** Caracterizarea seriilor de PAA funcționalizate în O3.A1. și O3.A2; **O4.A1.** Măsurători EPR pentru amestecurile dintre PAA-derivați CD și PAA-derivați adamantil marcați cu spin; **O4.A2.** Măsurători EPR pentru amestecurile dintre PAA-derivați CD și PAA-derivați azobenzen marcați cu spin; **O4.A3.** Caracterizări reologice ale sistemelor.

The 2nd stage aimed: synthesis and characterization of polyacrylates functionalized with host or guest units; marking them with a spin probe; characterization of the synthesized polyacrylates and highlighting of the host-guest interactions between the precursors attached to PAA. Chemical modification with host units (cyclodextrin) or guest units (azobenzene and adamantyl), but also amino TEMPO labeling of polyacrylic acid was demonstrated using FTIR, UV-VIS and RES spectroscopy. The RES data highlighted that the structure of polyacrylic acid modified with ADA or AZO is influenced by the pH of the solutions, thus, at acidic pH the PAA-guest chain shows a more coiled conformational structure, and at basic pH the polymer structure tends to unfold. The presence of PAA-1,nCD leads to the narrowing of the RES lines of the mixture with PAA-AZO/ADA, indicating a less restricted movement of the paramagnetic fragment regardless of pH. The rheological response of the PANA-1,2CD system suggested a gel-like behavior, and PANA-1,3CD and PANA-1,6CD indicated a behavior typical of a viscoelastic fluid. The complexation of PAA-1,3CD or PAA-1,6CD with PAA-AZO or PAA-ADA slightly decreased the rheological moduli, while PAA-1,2CD was strongly influenced by the presence of polymers with guest units, the viscoelastic moduli decreased significantly and the gel structure was no longer detected. In conclusion, the objectives and related activities of stage 2 have been achieved.

Achieved indicators:

✓ **1 published article - corresponding author**

Article title: “**Formation of Alginate/Chitosan Interpenetrated Networks Revealed by EPR Spectroscopy**”, authors: Jean-Patrick Joly, **Ludmila Aricov**, George-Alin Balan, Elena Irina Popescu, Sorin Mocanu, Anca Ruxandra Leonties, Iulia Matei, Sylvain R. A. Marque, Gabriela Ionita. Gels 9, nr. 3: 231, 2023. Impact Factor = 4.6 (Q1).
<https://doi.org/10.3390/gels9030231>

✓ **3 presentations at international conferences**

1. **Investigation of host-guest interactions mediated by the appended units on polymers**, L. Aricov, A.R. Leontieș, A. Băran, R. Baratoiu, E. Hristea, I. Matei, G. Ioniță. *25th International conference: Materials, Methods & Technologies*, August 17-20, 2023 Burgas, Bulgaria.

2. **Supramolecular polymeric assemblies formed by host-guest interaction**, L. Aricov, A.R. Leontieș, A. Băran, R. Baratoiu, E. Hristea, I. Matei, G. Ioniță. *The 17th International Conference of Physical Chemistry*, September 25-27, 2023, Bucharest, Romania.

3. **Formation and hosting properties of smart systems consisting of surfactant, polymer and their mixtures**, A. Băran, **L. Aricov**, G. Stîngă, A. Iovescu, M.E. Maxim. *The 17th International Conference of Physical Chemistry*, September 25-27, 2023, Bucharest, Romania.

✓ **Update of the project Website:** https://www.icf.ro/pr_2022/PD106%20MSPAA-HG.pdf

✓ **Scientific report - stage 2**

ETAPA 3 (în română)
Durata: ianuarie – martie 2024

Denumire Etapa:
Evaluarea proprietatilor de incapsulare/eliberare ale materialelor sintetizate

Activitatile etapei:

- 05.A1. Testarea capacitatii de absorbtie a hidrogelurilor.
- 05.A2. Studiul proprietatilor de auto-vindecare a hidrogelurilor.
- 05.A3. Evaluarea proprietatilor de incapsulare/eliberare a hidrogelurilor.

Indicatori estimati ai Etapei 3:

- 1. Trimiterea spre publicare a unui articol ISI;
- 2. Un raport stiintific final;
- 3. Actualizarea Website proiect.

STAGE 3 (în engleză)
Duration: january – march 2023

Stage name:

Evaluation of the encapsulation/release properties of the synthesized materials

Stage Activities:

- 05.A1. Swelling tests of the hydrogels
- 05.A2. Self-healing properties of the hydrogels .
- 05.A3. Drug absorption and release tests.

Estimated indicators of Stage 3:

- 1. Submitting an ISI article;
- 2. A final scientific report;
- 3. Update of the project Website.

Denumire Etapa 3 (în română):

Evaluarea proprietatilor de incapsulare/eliberare ale materialelor sintetizate

Durata ETAPA 3: ianuarie – martie 2024

Activitățile etapei: 05.A1. Testarea capacității de absorbție a hidrogelurilor; **05.A2.** Studiul proprietăților de auto-vindecare a hidrogelurilor; **05.A3.** Evaluarea proprietăților de incapsulare/eliberare a hidrogelurilor.

Etapa a 3-a a avut drept scop: evaluarea proprietăților de incapsulare/eliberare ale materialelor sintetizate. Capacitatea de absorbție a poliacrilatului de sodiu functionalizat cu doi derivați ai ciclodextrinei (NaPA12CD, NaPA16CD) a fost efectuată folosind metoda de dializă și s-a constatat că ambii polimeri au o capacitate de absorbție foarte bună. Spre exemplu capacitatea maximă de absorbție pentru 10 mg de NaPA12CD, urmărită timp de 48 de ore, a fost aproximativ 75 g/g. Proprietatea de auto-vindecare a polimerilor a fost investigată folosind măsurători de reologie, iar rezultatele au arătat că hidrogelul NaPA12CD de o concentrație de 1%, prezintă valori reologice care sunt aproape identice cu valorile inițiale, sugerând că structura interioară a hidrogelului a fost restaurată. Evaluarea proprietăților de incapsulare/eliberare a hidrogelurilor a fost evaluată folosind spectroscopia UV-VIS. Pentru această parte s-a folosit ca model rodamina B. Rezultatele au arătat că capacitatea maximă de incapsulare a rodaminei (mg) de către NaPA12CD și NaPA16CD (g) a fost 51.07 mg/g și respective 55.06 mg/g. În timp ce, eficiența de eliberare a rodaminei din cei doi polimeri pe o durată de 24 de ore a fost 91% (NaPA12CD) și 87% (NaPA16CD). În concluzie, obiectivele și activitățile aferente etapei 3 au fost realizate.

Indicatori realizați:

✓ **1 articol trimis la publicat – autor de corespondență**

Titlul lucrării: “*Interactions analysis and adsorption properties of cyclodextrin-based polyacrylates networks towards rhodamine B*”, autori: Anca Ruxandra Leontieș, Adriana Băran, Gabriela Ioniță, Aurica Precupas, Victor Jerca, Ludmila Aricov*. Trimis la: The Journal of Environmental Chemical Engineering nr. JECE-S-24-04574, 2024, factor de impact – 7.7 (Q1);

✓ **Actualizarea Website proiect:** https://www.icf.ro/pr_2022/PD106%20MSPAA-HG.pdf

✓ **Raport științific final**

Name of Stage 3 (în engleză) :

Evaluation of the encapsulation/release properties of the synthesized materials

STAGE 3 duration: january – march 2024

Stage Activities: 05.A1. Swelling tests of the hydrogels; **05.A2.** Self-healing properties of the hydrogels; **05.A3.** Drug absorption and release tests.

The 3rd stage aimed: to evaluate the encapsulation/release properties of the synthesized materials. The absorption capacity of sodium polyacrylate functionalized with two cyclodextrin derivatives (NaPA12CD, NaPA16CD) was performed using the dialysis method and it was found that both polymers have a very good swelling capacity. For example, the swelling capacity for 10 mg of NaPA12CD, followed for 48 hours, was approximately 75 g/g. The self-healing property of the polymers was investigated using rheology measurements, and the results showed that the NaPA12CD hydrogel with a concentration of 1%, presents rheological values that are almost identical to the initial values, suggesting that the internal structure of the hydrogel has been restored. Evaluation of the encapsulation/release properties of the hydrogels was evaluated using UV-VIS spectroscopy. For this part, rhodamine B was used as a model. The results showed that the maximum encapsulation capacity of rhodamine (mg) by NaPA12CD and NaPA16CD (g) was 51.07 mg/g and 55.06 mg/g, respectively. While, the efficiency of releasing rhodamine from the two polymers over a period of 24 hours was 91% (NaPA12CD) and 87% (NaPA16CD). In conclusion, the objectives and the related activities of stage 3 have been achieved.

Achieved indicators:

✓ **1 article submitted for publication- corresponding author**

Article title: “*Interactions analysis and adsorption properties of cyclodextrin-based polyacrylates networks towards rhodamine B*”, authors: Anca Ruxandra Leontieș, Adriana Băran, Gabriela Ioniță, Aurica Precupas, Victor Jerca, Ludmila Aricov*. Send to: The Journal of Environmental Chemical Engineering nr. JECE-S-24-04574, 2024, factor de impact – 7.7 (Q1);

✓ **Update of the project Website:** https://www.icf.ro/pr_2022/PD106%20MSPAA-HG.pdf

✓ **Final Scientific report**