

ΜΑΝΟΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ

ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Ιωάννινα, 2023

Δρ. EMMANOYHΛ MANOΣ

ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

ΟΝΟΜΑ: Εμμανουήλ Μάνος

ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ ΕΡΓΑΣΙΑΣ: Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Χημείας, Ιωάννινα 45110

Tel.: (+30)-26510 08416

EMAIL: emanos@uoi.gr

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΓΕΝΝΗΣΗΣ: 21 Ιουνίου 1976

ΤΟΠΟΣ ΓΕΝΝΗΣΗΣ: Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

ΕΘΝΙΚΟΤΗΤΑ: Ελληνική

ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΑ: <https://chem.uoi.gr/en/meli-dep/manos-emmanouil/>

RESEARCHER ID: F-3442-2014

ORCID: 0000-0001-7645-5560

ΣΠΟΥΔΕΣ

6/2003

Διδακτορικό στη Χημεία

Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, Ιωάννινα

Τίτλος Διατριβής: “Πολυοξομεταλλικές ενώσεις του μολυβδαινίου και του βαναδίου με τα θειώδη και ανθρακικά ανιόντα.”

Επιβλέπων: Καθηγητής Θεμιστοκλής Καμπανός.

9/2000

Μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης (MSc) στη Βιοανόργανη Χημεία

Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, Ιωάννινα

Τίτλος ερευνητικής εργασίας: “Το βανάδιο(III) στα θαλασσινά ασκίδια: Ένας πιθανός μηχανισμός για την αναγωγή του V(IV) σε V(III).”

Επιβλέπων: Καθηγητής Θεμιστοκλής Καμπανός.

9/1998

Πτυχίο στη Χημεία

Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Χημείας, Ελλάδα

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΣΤΑΔΙΟΔΡΟΜΙΑ

9/2019-

Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

2/2018-9/2019

Μόνιμος Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

9/2014-2/2018 Επίκουρος Καθηγητής (επί θητεία), Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

9/2012-9/2014 Λέκτορας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

1/2009-8/2012 Μεταδιδακτορικός ερευνητής στο πρόγραμμα ΔΙΔΑΚΤΩΡ/ΔΙΣΕΚ0308/22 με τίτλο εργασίας “Μεταλλο-οργανικά πλέγματα που βασίζονται σε πολύ-αλκοολες και πολυ-καρβοξυλικά οξέα ως υλικά για την αποθήκευση H₂: Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη” (Ερευνητική ομάδα Αναπλ. Καθηγητή Α. Τασιόπουλου), Πανεπιστήμιο Κύπρου, Τμήμα Χημείας.

9/2006-12/2008 Μεταδιδακτορικός ερευνητής στο “Environmental Ion Exchange Project” [NSF (DMR-0801855) of United States] (Prof. M.G. Kanatzidis group), Northwestern University, Dept. of Chemistry, Evanston, Illinois, USA.

5/2004-9/2006 Μεταδιδακτορικός ερευνητής στο “Open Framework Chalcogenides Project” [NSF (DMR-0443785) of United States], (Prof. M.G. Kanatzidis group), Michigan State University, Dept. of Chemistry, East Lansing, Michigan, USA.

3/2003-3/2004 Στρατιωτική θητεία

ΕΠΙΣΚΕΠΤΗΣ ΕΡΕΥΝΗΤΗΣ

6/2013-9/2013 Πραγματοποίηση ερευνητικής εργασίας στην ερευνητική ομάδα του Prof. M.G. Kanatzidis (Northwestern University, Dept. of Chemistry, Evanston, Illinois, USA) με θέμα την απομόνωση σουλφιδικών ιονταλλακτικών υλικών ενσωματωμένων σε οργανικά πολυμερή για τη χρήση τους σε ιοντοανταλλακτικές στήλες.

ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ

- 10/1998-10/2000** Μεταπτυχιακό πρόγραμμα "Βιοανόργανη Χημεία" χρηματοδοτούμενο από την Ευρωπαϊκή Ένωση,
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Χημείας, Ελλάδα.
- 8/2002-1/2003** Ερευνητικό πρόγραμμα της Ευρωπαϊκής Ένωσης "Marie Curie" (Τίτλος της εργασίας: Synthesis and characterization of metal cross-linked networks),
Πανεπιστήμιο Κύπρου, Τμήμα Χημείας, Κύπρος.

ΔΙΔΑΚΤΙΚΟ ΕΡΓΟ

A. ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΑ ΜΑΘΗΜΑΤΑ

- 1.Εισαγωγικό Εργαστήριο Χημείας (ΧΕΙΜΕΡΙΝΟ ΕΞΑΜΗΝΟ, ΠΡΩΤΟ ΕΤΟΣ)
2. Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας I (ΧΕΙΜΕΡΙΝΟ ΕΞΑΜΗΝΟ, ΔΕΥΤΕΡΟ ΕΤΟΣ)
3. Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας II (ΕΑΡΙΝΟ ΕΞΑΜΗΝΟ, ΔΕΥΤΕΡΟ ΕΤΟΣ)
4. Βιοανοργανες Εφαρμογές (ΕΑΡΙΝΟ ΕΞΑΜΗΝΟ, ΤΕΤΑΡΤΟ ΕΤΟΣ)
5. Χημεία Λανθανιδίων και Ακτινιδίων (ΧΕΙΜΕΡΙΝΟ ΕΞΑΜΗΝΟ, ΤΕΤΑΡΤΟ ΕΤΟΣ)
5. Επίβλεψη Πτυχιακών Εργασιών (ΤΕΤΑΡΤΟ ΕΤΟΣ)

B. ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΑ ΜΑΘΗΜΑΤΑ

ΠΜΣ (ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΕΙΑΣ)

1. Σύνθεση Προηγμένων και Νανοδομημένων Υλικών
2. Ειδικά Κεφάλαια Συνθετικής Χημείας I
3. Εργαστήριο Σύνθεσης Υλικών
4. Λειτουργικά και Καταλυτικά Μοριακά Υλικά
5. Εργαστήριο Μεθόδων Ανάλυσης και Χαρακτηρισμού Ενώσεων

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΜΣ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΕΙΑΣ-ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

1. Καταλυτικά και Μοριακά Υλικά-Διεργασίες
2. Προχωρημένη Χημεία Σύνθεσης Υλικών-Διεργασίες Ανόργανων Στερεών

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΔΙΑΚΡΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΤΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΜΕ ΤΑ ΤΜΗΜΑΤΑ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΟΥ ΕΘΝΙΚΟΥ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ, ΤΟΥ ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ, ΤΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΠΑΤΡΩΝ, ΤΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ ΚΑΙ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΚΥΠΡΟΥ

1. Φυσικοχημικές, φασματοσκοπικές και βιοχημικές μέθοδοι στη Βιοανόργανη Χημεία
2. Εργαστήριο φασματοσκοπικών και φυσικοχημικών τεχνικών

ΕΠΙΒΛΕΨΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΔΙΑΤΡΙΒΩΝ-ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΩΝ-ΜΕΤΑΔΙΔΑΚΤΟΡΩΝ

- Επιτυχής ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής εργασίας 7 φοιτητών (Α. Δούβαλη, Σ. Ράπτη, Ε. Ζώη, Χ. Μπίκα, Σ. Σίμος, Π. Γεωργιάνος, Δ. Ευαγγέλου).
- Επιτυχής ολοκλήρωση διδακτορικής ερευνητικής εργασίας (Σ. Ράπτη).
- Επίβλεψη μεταδιδακτορικής ερευνητικής εργασίας της κ. Δρ. Α. Πουρνάρα (2017-22).
- Επίβλεψη σε εξέλιξη 4 μεταπτυχιακών φοιτητών (Ε. Μακρή, Β. Καραγιάννη, Σ. Ριζογιάννη, Ι. Γκίκας) και 2 υπ. Διδασκτόρων (Δ. Ευαγγέλου, Ν. Αναστασιάδης).
- Επίβλεψη έρευνας μεταπτυχιακού φοιτητή (Ε. Κυπριανίδου) στα πλαίσια του προγράμματος ERASMUS.
- Μέλος της τριμελούς επιτροπής κατά την παρουσίαση σειράς μεταπτυχιακών διατριβών.
- Μέλος τριμελούς επιτροπής για μια σειρά απο διδακτορικές διατριβές.
- Μέλος της επταμελούς επιτροπής για μια σειρά απο διδακτορικές διατριβές.

ΔΟΙΚΗΤΙΚΑ ΚΑΘΗΚΟΝΤΑ

- Εκπρόσωπος του Τομέα Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας στη γενική συνέλευση του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- Υπεύθυνος για την καταγραφή πρόδρομων ενώσεων του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- Μέλος της Επιτροπής Κατατακτήριων Εξετάσεων του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- Μέλος της Επιτροπής Σύνταξης Οδηγού Σπουδών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- Μέλος της Επιτροπής Πρακτικής Άσκησης του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- Μέλος της Επιτροπής OMEA του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

- Εκπρόσωπος του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων στο Β΄ Τμήμα του Πρωτοβάθμιου Πειθαρχικού Συμβουλίου της Περιφερειακής Δ/σης Πρωτοβάθμιας και Δευτεροβάθμιας Εκπαίδευσης Ηπείρου.
- Διευθυντής Τομέα Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας (Ακ. Έτος 2021-22).
- Μέλος της Επιτροπής Προπτυχιακών Σπουδών.
- Μέλος της Επιτροπής Μονάδας Περίθλασης Ακτίνων-Χ μονοκρυστάλλου.

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

- Μέλος της Ένωσης Ελλήνων Χημικών
- Μέλος της American Chemical Society
- Μέλος της Ελληνικής Κρυσταλλογραφικής Εταιρείας

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝΤΑ

- Σύνθεση και μελέτη ιοντοανταλλακτικών και οπτικών ιδιοτήτων μεταλλοχαλκογονιδίων
- Ιοντο-ανταλλακτικά υλικά
- Πορώδη μεταλλο-οργανικά υλικά για αποθήκευση αερίων
- Μετασυνθετικοί μετασχηματισμοί μονοκρυστάλλων
- Σύνθεση νέων μεταλλο-οργανικών ενώσεων λανθανιδίων με ενισχυμένες ιδιότητες φωταύγειας και πιθανές φωτοκαταλύτικές εφαρμογές.
- Σύνθεση νέων μεταλλο-οργανικών ενώσεων αλκαλικών γαιών με ισχυρή φωταύγεια και πιθανές εφαρμογές ως αισθητήρες.
- Σύνθεση νέων μεταλλο-οργανικών ενώσεων και σύνθετων υλικών με ιδιότητες ρόφησης ανόργανων και οργανικών ρύπων για εφαρμόγες στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων.
- Σύνθεση υπερυδρόφοβων πορώδων μεταλλοοργανικών ενώσεων και σύνθετων υλικών για εφαρμογή στην ρόφηση πετρελαιοειδών και υδρόφοβων ρυπαντών

ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΩΝ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΩΝ

Ο παρακάτω πίνακας δίνει μια συνολική εικόνα των ερευνητικών μου δραστηριοτήτων

Δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά:	124
Ετεροαναφορές:	>5500
h-index:	37
Παρουσιάσεις σε συνέδρια:	>30
Ομιλίες κατόπιν πρόσκλησης σε συνέδρια και σε πανεπιστήμια-ιδρύματα:	14
Διπλώματα ευρεσιτεχνίας:	7
Κεφάλαιο σε βιβλίο:	1
Χρηματοδοτούμενα ερευνητικά προγράμματα:	6
Συνολικό ποσό χρηματοδότησης:	>500.000 €

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΕΠΙΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣΤεχνικές σύνθεσης

- *Solution synthesis*: schlenk-line techniques, synthesis and crystal growth from water and organic solutions of various inorganic compounds, preparation and purification of organic ligands.
- *Solid state synthesis*: Glove box techniques, general solid state synthetic techniques (polychalcogenide and metal halides flux synthesis, flame reactions, vapor transport reactions), hydro/solvothermal reactions.
- *Ion-exchange reactions* (batch and column methods).

Τεχνικές χαρακτηρισμού

- IR and Raman spectroscopy, solution and solid state reflectance UV/VIS, single crystal UV-Vis, electrochemistry, ^1H NMR and ^{13}C NMR.
- Photoluminescence, thermal analysis (TGA/DTA/DSC).
- Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) (success in the exams of the NSC 820 course “Scanning Electron Microscopy” in the Center of Advanced Electron Microscopy at Michigan State University), X-ray

Photoelectron Spectroscopy (XPS), X-ray-fluorescence spectroscopy, magnetic susceptibility measurements.

- Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES), Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy (ICP-MS).
- Single Crystal X-ray Crystallography, Powder X-ray Diffraction.

ΚΡΙΤΗΣ ΣΕ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ

- Journal of American Chemical Society, Crystal Growth & Design, Inorganic Chemistry, Industrial & Engineering Research, Chemistry of Materials, Journal of Physical Chemistry, Analytical Chemistry, ACS Applied Materials & Interfaces, ACS Applied Nano Materials, Environmental Science & Technology (ACS)
- Dalton Transactions, Micro & Nano Letters, New Journal of Chemistry, CrystEngComm, Chemical Communications, RSC Advances, Inorganic Chemistry Frontiers, Molecular Systems Design & Engineering (RSC)
- Journal of the Solid State Chemistry, Inorganica Chimica Acta, Polyhedron, Chemical Engineering Journal, Journal of Hazardous Materials, Powder Technology, Colloids and Surfaces A, Progress in Materials Science, Biotechnology Advances, Journal of Environmental Chemical Engineering, Materials Today Sustainability, Dyes and Pigments (Elsevier)
- Separation Science and Technology (Taylor&Francis)
- Angewandte Chemie International Edition, Chemistry- A European Journal, European Journal of Inorganic Chemistry, Small, The Chemical Record (Wiley)
- Current Organic Chemistry (Bentham Science)
- Nature Nanotechnology, Nature Communications (Nature Publishing Group)
- Australian Journal of Chemistry (CSIRO)
- Polymer Bulletin (Springer)
- iScience(Cell Press)

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΩΣ EDITOR ΣΕ ΔΙΕΘΝΕΣ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟ

- Guest editor σε ειδικό τεύχος με θέμα “*Review Collection of Emergent Inorganic Materials for Energy, Catalysis and Bio-applications*”,

(<https://pubs.rsc.org/en/journals/ArticleCollectionLanding?sercode=qi&themeid=ed57937b-ab95-4c6d-933e-f81983306811>) του έγκριτου διεθνούς περιοδικού Ανόργανης Χημείας (συντελεστής απήχησης = 7.779, τον υψηλότερο μεταξύ των περιοδικών Ανόργανης Χημείας) *Inorganic Chemistry Frontiers* (Royal Society of Chemistry).

- Guest editor σε ειδικό τεύχος με θέμα “*Feature Paper Collection in Section 'Materials in Separation Science'*”, (https://www.mdpi.com/journal/separations/topical_collections/V1X032892H) του περιοδικού *Separations* (MDPI).
- Review editor στο περιοδικό *Frontiers in Sustainability* (Frontiers).

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΩΣ ΜΕΛΟΣ ΣΕ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΣΥΝΕΔΡΙΩΝ

- Μέλος της επιστημονικής επιτροπής του 9^{ου} διεθνούς συνεδρίου της Ελληνικής Κρυσταλλογραφικής Εταιρίας (5-7 Οκτωβρίου 2018, Πάτρα).
- Μέλος της επιστημονικής επιτροπής του 1^{ου} Πανελλήνιο Συμποσίου Ανόργανης Χημείας (19-21 Νοεμβρίου 2021, Πάτρα).

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

1. **M. J. Manos**, A. Papaioannou, A. Troganis, C. Raptopoulou, A. Terzis, T. A. Kabanos, 2nd International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries on Chemical Sciences for Sustainable Development, 2000, Halkidiki, Greece, "Presence of vanadium(III) in tunicates: A study of reduction of bare vanadium(IV) to vanadium(III) and interaction of vanadium with 3,5-di-tert-butyl-catechol" (Poster presentation).
2. **M. J. Manos**, C. Raptopoulou, A. Terzis, J. D. Woollins, A. M. Z. Slawin, D. Rehder, V. Tangoulis, T. A. Kabanos, 4th Conference of the Chemistry Department of the University of Ioannina (Basic and Applied Chemical Research), 2001, Ioannina, Greece, "Carbonate anion: An excellent ligand for polyoxometalates" (Oral presentation).
3. **M. J. Manos**, J. D. Woollins, A. M. Z. Slawin, T. A. Kabanos, Conference of the Chemistry Department of the University of Ioannina, 2002, Ioannina, Greece, "Polyoxometalates of molybdenum(V) with the sulfite anion" (Poster presentation)

4. T. A. Kabanos, G. D. Triantafillou, E. J. Tolis, **M. J. Manos**, A. J. Tasiopoulos, C. Raptopoulou, A. Terzis, M. P. Sigalas, Y. Delligianakis, Pan-Hellenic Conference on Chemistry, 2002, Crete, Greece, "Monomeric compounds containing the structural unit $\text{cis-[V}^{\text{IV}}(\text{=O})(\text{OH})]^+$ core"(Poster presentation).
5. **M. J. Manos**, R. G. Yer, E. Quarez, J. H. Liao, M. G. Kanatzidis, Midwest Solid State Conference, 2005, University of Notre Dame, USA, " $\{\text{Sn}[\text{Zn}_4\text{Sn}_4\text{S}_{17}]\}^{6-}$: A robust open framework based on metal-linked penta-supertetrahedral $[\text{Zn}_4\text{Sn}_4\text{S}_{17}]^{10-}$ clusters with ion-exchange properties"(Poster presentation).
6. **M. J. Manos**, K. Chrissafis, M. G. Kanatzidis, Gordon Conference, 2006, New London NH, USA (Solid State Chemistry), "Unique Cs pore selectivity and exceptional high ammonium exchange capacity of the chalcogenide material $\text{K}_6\text{Sn}[\text{Zn}_4\text{Sn}_4\text{S}_{17}]$ "(Poster presentation).
7. **M. J. Manos**, N. Ding, M. G. Kanatzidis, 233rd ACS National Meeting, 2007, Chicago IL, USA "Chalcogenides as clay analogs: Layered quaternary chalcogenide materials with exceptional ion-exchange properties" (Poster presentation).
8. **M. J. Manos**, N. Ding, M. G. Kanatzidis, Northwestern University, Center of Catalysis and Surface Science, 2007 Annual Scientific Meeting, "Unique pore selectivity for Cs^+ and Exceptional Hg^{2+} Capture by the Chalcogenide Material $\text{K}_6\text{Sn}[\text{Zn}_4\text{Sn}_4\text{S}_{17}]$ " (Poster Presentation).
9. **M. J. Manos**, N. Ding, M. G. Kanatzidis, Gordon Conference, 2008, New London NH, USA (Solid State Chemistry), "Layered metal sulfides: Exceptionally selective agents for radioactive strontium removal"(Poster presentation).
10. **M. J. Manos**, M. G. Kanatzidis, 2009, Third North America-Greece-Cyprus Workshop on Paramagnetic Materials, Protaras, Cyprus "Sequestration of heavy and radioactive metal ions from water with layered metal sulfides"(Oral presentation).
11. **M. J. Manos**, M. G. Kanatzidis, 2009, 10^o Greece-Cyprus chemistry conference, Iraklion, Crete (Greece), "Sequestration of heavy and radioactive metal ions from water with layered metal sulfides"(Poster presentation).
12. **M. J. Manos**, A. J. Tasiopoulos, 2009, 2^o conference of postgraduate chemistry students (Greece-Cyprus), Chania, Crete (Greece), "Metal-organic frameworks with tricarboxylic and amino-alcohol ligands for hydrogen storage"(Oral presentation).

13. **M. J. Manos**, A. J. Tasiopoulos, 2010, 3^o conference of postgraduate chemistry students (Greece-Cyprus), Protaras, Cyprus, “New metal organic frameworks of Zn^{2+} with trimesic acid”(Oral presentation).
14. **M. J. Manos**, A. J. Tasiopoulos, 2011, Fourth North America-Greece-Cyprus Workshop on Paramagnetic Materials, Patras, Greece “Highly porous metal-organic frameworks from the use of novel elongated organic linkers”(Oral presentation).
15. **M. J. Manos**, A. J. Tasiopoulos, 2011, International Symposium on Metal Organic Frameworks, Dresden, Germany “A highly porous metal-organic framework from the use of a novel nanosized organic linker”(poster presentation).
16. **M. J. Manos**, A. J. Tasiopoulos, 2011, 27th Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science, Limassol, Cyprus, “A highly porous metal-organic framework from the use of a novel nanosized organic linkers”(poster presentation).
17. **M. J. Manos**, A. J. Tasiopoulos,, 2011, 11^o Cyprus-Greece chemistry conference, Limassol, Cyprus, “A flexible Nd^{3+} metal-organic framework with extraordinary single crystal to single crystal solvent exchange properties”(oral presentation).
18. **M. J. Manos**, A. J. Tasiopoulos, 2012, Molecular Materials Conference, Barcelona, Spain “A highly porous metal-organic framework from the use of a novel nanosized organic linker”(poster presentation).
19. **M. J. Manos**, A. J. Tasiopoulos, 2012, 3rd International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds, Edinburgh, UK, “Highly porous metal-organic frameworks from the use of novel nanosized organic linkers” (poster presentation).
20. E. Kyprianidou, **M. J. Manos**, 2013, Conference of the chemistry department of University of Ioannina, “Flexible Lanthanide MOFs as Highly Selective and Reusable Liquid MeOH Sorbents” (poster presentation).
21. **M. J. Manos**, 2013, Fifth North America-Greece-Cyprus Workshop on Paramagnetic Materials, Limassol, Cyprus “Single Crystal Coordinating Solvent Exchange as a General Method for the Insertion of Functional Groups into Lanthanide MOFs and Enhancement of Their Photoluminescence Properties” (oral presentation).
22. **M. J. Manos**, 2014, International Symposium on Advanced Nanostructured and Nanoporous Materials, Heraclion, Crete “Turn-On Luminescence Sensing and Real-Time

- Detection of Traces of Water in Organic Solvents by a Flexible Metal–Organic Framework” (oral presentation).
23. **M. J. Manos**, 2015, Sixth North America-Greece-Cyprus Workshop on Paramagnetic Materials, Athens, Greece, “Alkaline earth MOFs” (oral presentation).
 24. **M. J. Manos**, 2017, Seventh North America-Greece-Cyprus Workshop on Paramagnetic Materials, Pafos, Cyprus, “MOFs for ion exchange-sorption applications” (oral presentation).
 25. **M. J. Manos**, 2018, 8th North America-Greece-Cyprus Workshop on Paramagnetic Materials, Sparta, Greece, “Exceptional TcO_4^- sorption capacity and highly efficient ReO_4^- luminescence sensing by Zr^{4+} MOFs” (oral presentation).
 26. **M. J. Manos**, 2018, 9th International Conference of the Hellenic Crystallographic Association (HECRA), Patras, Greece, “ Zr^{4+} MOFs with exceptional TcO_4^- sorption capacity and highly efficient ReO_4^- luminescence sensing property” (oral presentation).
 27. **M. J. Manos**, 2019, Beilstein Nanotechnology Symposium- New directions for nanoporous materials, “Highly efficient removal of anionic pollutants from aqueous media using Zr^{4+} MOFs”, Ruedesheim, Germany (poster presentation).
 28. **M. J. Manos**, 2021, 1st Panhellenic Workshop on Inorganic Chemistry, “Metal Organic Frameworks as superior sorbents for toxic oxoanions”, Patras, Greece (oral presentation).
 29. **M. J. Manos**, 2022, 9th North America-Greece-Cyprus Workshop on Paramagnetic Materials, Agia Napa, Cyprus, “MOFs and MOF-based composites as superior sorbents for the removal of toxic oxoanions from aqueous media” (oral presentation).
 30. **M. J. Manos**, 2022, “Critical metals’ recovery and recycling for a clean and sustainable energy future” workshop, “MOFs and MOF-based composites as superior sorbents for the uptake of ions from aqueous media”, Stavanger, Norway (oral presentation).
 31. **M. J. Manos**, 2022, 8th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds, “ Zr^{4+} -terephthalate MOFs with 6-connected structures, highly efficient As(III/V) sorption and superhydrophobic properties, Dresden, Germany (poster presentation).

ΔΙΔΑΞΕΙΣ ΚΑΤΟΠΙΝ ΠΡΟΣΚΛΗΣΗΣ

- Lecture at the University of Cyprus as a seminar of the Chemistry Department of the University of Cyprus (2002): "Polyoxometalates of molybdenum and vanadium with the sulfite and carbonate anions"
- Lecture at the Argonne National Laboratory, Chemistry Division (USA, 2007): "K₆Sn[Zn₄Sn₄S₁₇]: A Robust Open Framework Material With Exceptional Ion-Exchange Properties"
- Lecture at the University of Cyprus as a seminar of the Chemistry Department of the University of Cyprus (2009): "Rapid and efficient sequestration of radioactive and heavy metal ions from water with layered and three-dimensional open framework metal sulfides".
- Lecture at the University of Cyprus as a seminar of the Department of Mechanical and Manufacturing Engineering the University of Cyprus (2010): "Rapid and efficient sequestration of radioactive and heavy metal ions from water with layered and three-dimensional open framework metal sulfides".
- Lecture at the University of Athens as a seminar of the Department of Chemistry (2016): "Selective removal of hexavalent chromium by anion-exchange columns of metal organic resin-alginic acid composites".

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ

1. **M. J. Manos**, A. J. Tasiopoulos, C. Raptopoulou, A. Terzis, J. D. Woollins, A. M. Z. Slawin, A. D. Keramidas, T. A. Kabanos, T.A., «Unexpected reduction of vanadium(IV) to vanadium(III) in the presence of the chelate ligands 2,2'-bipyridine (bpy) and 1,8-hydroxyquinoline (Hquin)», *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1556.
2. **M.J. Manos**, A. D. Keramidas, J. D. Woollins, A. M. Slawin, T.A. Kabanos, "The first polyoxomolybdenum carbonate compound: Synthesis and crystal structure of (NH₄)₅[(MoV₂O₅)₃(μ₆-CO³)(μ-CO₃)₃(μ-OH)₃]•0.5CH₃OH 1", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3419.

3. **M. J. Manos**, J. D. Woollins, A. M. Slawin, T. A. Kabanos, “Polyoxomolybdenum(V)-Sulfite compounds: Synthesis, Structural and Physical Studies”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 2801.
4. E. J Tolis, **M. J. Manos**, A. J. Tasiopoulos, C. Raptopoulou, A. Terzis, M. P. Sigalas, Y. Deligiannakis, T. A. Kabanos, “Monomeric Compounds Containing the cis-[V(=O)(OH)]⁺ Core”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 2797.
5. **M. J. Manos**, H. Miras, V. Tangoulis, J. D. Woollins, A. M. Slawin, T. A. Kabanos, “Polyoxovanadium(IV)-Sulfite compounds: Synthesis, Structural and Physical Studies”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 425.
6. **M.J. Manos**, A. J. Tasiopoulos, E. J. Tolis, N. Lalioti, J. D. Woollins, A. M. Slawin, M. P. Sigalas, T. A. Kabanos “A New Class of Ferromagnetically-Coupled Vanadium Polyoxometalates”, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 695.
7. E.J. Tolis, **M. J. Manos**, A. Terzis, C. Raptopoulou, T. A. Kabanos, “Mimicking the Oxidized Glutathione-V^{IV}O₂⁺ Species”, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003** , 775.
8. M. Rikkou, **M. J. Manos**, E. J. Tolis, A. J. Keramidas, M. P. Sigalas, T. A. Kabanos, "NMR and theoretical Investigations on the structures and dynamics of octahedral bis(chelate)dichloro V^{III} Compounds isolated by an unusual reduction of non-oxo V^{IV} species", *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4640.
9. A. Papaioannou, **M. J. Manos**, S. Karkabounas, R. Liasko, I. Correia, A. Evangelou, J. C. Pessoa, T. A. Kabanos, " Solid state and solution studies of a vanadium(III)-L-cysteine compound and demonstration of its antimetastatic, antioxidant and inhibition of neutral endopeptidase activities", *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 959.
10. G. I. Chilas, H. N. Miras, **M. J. Manos**, J. D. Woollins A. M. Z. Slawin M. Stylianou, A. D. Keramidas, T. A. Kabanos, “Oxovanadium(IV)-sulfite compounds: Synthesis and structural and physical studies”, *Pur. Appl. Chem.* **2005**, *9*, 1529.
11. **M. J. Manos**, R. G. Iyer, E. Quarez, J. H. Liao, M. G. Kanatzidis, “{Sn[Zn₄Sn₄S₁₇]}⁶⁻: A robust open framework based on metal-linked penta-supertetrahedral [Zn₄Sn₄S₁₇]¹⁰⁻ clusters with ion-exchange properties”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 3552.
12. **M. J. Manos**, K. Chrissafis, M. G. Kanatzidis, “Unique pore selectivity for Cs⁺ and exceptionally high NH₄⁺ exchange capacity of the chalcogenide material K₆Sn[Zn₄Sn₄S₁₇]”, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8875.

13. **M. J. Manos**, C. Malliakas, M. G. Kanatzidis, “Heavy metal ion capture, ion exchange and exceptional acid stability of the open framework chalcogenide $(\text{NH}_4)_4\text{In}_{12}\text{Se}_{20}$ ”, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 51 (**cover article**).
14. N. I. Kapakoglou, S. E. Kazianis, C. E. Kosmidis, C. Drouza, **M. J. Manos**,* M. P. Sigalas, A. D. Keramidas, T. A. Kabanos, “Polyoxomolybdenum(V/VI)-sulfite compounds: Synthesis, structural and physical Studies”, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6002. (*one of the corresponding authors).
15. **M. J. Manos**, J. I. Jang, J. B. Ketterson, M. G. Kanatzidis, “[$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4$][$\text{Zn}_2\text{Sn}_3\text{Se}_9(\text{MeNH}_2)$]: A robust open framework chalcogenide with a large non linear optical response”, *Chem. Commun.* **2008**, 972.
16. **M. J. Manos**, N. Ding, M. G. Kanatzidis, “Layered metal sulfides: Exceptionally selective agents for radioactive strontium removal”, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **2008**, *105*, 3696.
17. **M. J. Manos**, V. G. Petkov, M. G. Kanatzidis, “ $\text{H}_{2x}\text{Mn}_x\text{Sn}_{3-x}\text{S}_6$ ($x = 0.11-0.25$): A novel reusable sorbent for highly specific mercury capture under extreme pH conditions”, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1087.
18. **M. J. Manos**, M. G. Kanatzidis, “Sequestration of heavy metals from water with layered metal sulphides”, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4479.
19. **M. J. Manos**, M. G. Kanatzidis, “Highly efficient and rapid Cs^+ uptake by the layered sulphide $\text{K}_{2x}\text{Mn}_x\text{Sn}_{3-x}\text{S}_6$ (KMS-1)”, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6599.
20. **M. J. Manos**, M. G. Kanatzidis, “Use of hydrazine in the solvothermal synthesis of chalcogenides: the novel framework material $[\text{Mn}_2\text{SnS}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2]$ ” *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4658.
21. G. Soras, N. Psaroudakis, **M. J. Manos**, A. J. Tasiopoulos, D.G. Liakos, G. A. Mousdis, “New type dithelene complex based on 4,5-(1,4-dioxane-2,3-diylldithio)-1,3-dithiol ligand: Synthesis, experimental and theoretical investigation”, *Polyhedron* **2009**, *28*, 3340 (a special issue entitled “The Impact of Crystallography on Inorganic Chemistry in Greece”).
22. S. E. Bariamis, G. E. Magoulas, C. M. Athanassopoulos, D. Papaioannou, **M. J. Manos**, V. Nastopoulos, “(2E,4E,6E)-3-Methyl-7-(pyren-1-yl)octa-2,4,6-trienoic acid” *Acta Cryst.* **2009**, *E65*, o2580.

23. L. Kienle, M. Schlosser, **M. J. Manos**, C. D. Malliakas, V. Duppel, C. Reiner, H.-J. Deiseroth, M. G. Kanatzidis, K. Kelm, A. Simon, “Ordering Phenomena in Complex Chalcogenides - the Showcase of $A_2In_{12}Q_{19}$ ($A = K, Tl, NH_4$; $Q = Se, Te$) and Pseudobinary In_2Q_3 ” *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 367.
24. I. Ozturk, S. Filimonova, S. K. Hadjikakou, N. Kourkoumelis, V. Dokorou, **M. J. Manos**, A. J. Tasiopoulos, M. M. Barsan, I. S. Butler, E. R. Milaeva, J. Balzarini, N. Hadjiliadis, “Structural motifs and biological studies of new antimony(III) iodide complexes with thiones” *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 488.
25. K. A. Kounavi, **M. J. Manos**, A. J. Tasiopoulos, S. P. Perlepes, V. Nastopoulos, “Zinc(II) and nickel(II) benzoate complexes from the use of 1-methyl-4,5-diphenylimidazole”, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, vol. 2010, Article ID 178034, 7 pages, **2010** (a special issue dedicated to Professor Nick Hadjiliadis in recognition of his great contribution for the advancement of Bioinorganic and Inorganic Chemistry, both in Greece and internationally, and for his retirement).
26. E. E. Moushi, A. J. Tasiopoulos, **M. J. Manos**,* “Synthesis and structural characterization of a metal cluster and a coordination polymer based on the $[Mn_6(\mu_4-O)_2]^{10+}$ unit”, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, vol. 2010, Article ID 367128, 7 pages, **2010** (a special issue dedicated to Professor Nick Hadjiliadis in recognition of his great contribution for the advancement of Bioinorganic and Inorganic Chemistry, both in Greece and internationally, and for his retirement). (*one of the corresponding authors).
27. C. Lampropoulos, T. C. Stamatatos, **M. J. Manos**, A. J. Tasiopoulos, K. A. Abboud, G. Christou, “New mixed-valence $Mn^{II/III}_6$ complexes bearing oximate and azido ligands: Synthesis, and structural and magnetic characterization”, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2244.
28. G. Soras, N. Psaroudakis, G.A. Mousdis, **M. J. Manos**, A.J. Tasiopoulos, P. Aloukos, S. Couris, P. Labéguerie, J. Lipinski, A. Avramopoulos, M.G. Papadopoulos, “Synthesis and non-linear optical properties of some novel nickel derivatives”, *Chem. Phys.* **2010**, 372, 33.
29. E. S. Koumoussi, **M. J. Manos**, C. Lampropoulos, A. J. Tasiopoulos, W. Wernsdorfer, G. Christou, T. C. Stamatatos, α -Benzoin oxime in higher oxidation state 3d metal cluster

- chemistry: Structural and magnetic study of a new Mn^{III}_9 complex”, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 3077.
30. S. Ioannou, A. V. Nicolaides, **M. J. Manos***, “Tricyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonane-3,7-diyl bis(methanesulfonate)”, *Acta Cryst.* **2010**, E66, o409 (*one of the corresponding authors).
31. I. I. Ozturk, S. K. Hadjikakou, A. C. Tsipis, G. Malandrinos, N. Kourkouvelis, **M. J. Manos**, A. J. Tasiopoulos, M. E. Light, M. Hursthouse, P. E. Bocanegra, I. S. Butler, N. Hadjiliadis, “Structural characterization of the $\{3[\text{HBPMTU}] + 3[\text{X}] \cdot n\text{H}_2\text{O}\}$ salts (BPMTU = 1,3-bis(3-pyridylmethyl)-2-thiourea and X = Cl, Br, I). A polychlorine network based on $\text{O} \cdots \text{Cl}^-$ and $\text{OH} \cdots \text{Cl}^-$ interactions”, *J. Coord. Chem.* **2011**, 64, 202.
32. M. Manoli, R. Inglis, **M. J. Manos**, V. Nastopoulos, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin, A. J. Tasiopoulos, “A $[\text{Mn}_{32}]$ double-decker wheel”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, 50, 4441.
33. T. C. Stamatatos, S. P. Perlepes, **M. J. Manos**, A. J. Tasiopoulos, N. Klouras, “Unexpected formation, X-ray structure, and characterization of the triangular $[\text{Ti}_3\text{O}(\text{OMe})_6(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3](\text{I}_3)$ complex from hydrolysis and methanolysis of $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{I}_2]$ ”, *J. Coord. Chem.* **2011**, 64, 2377.
34. M. Poyraz, C.N. Banti, N. Kourkouvelis, V. Dokorou, **M. J. Manos**, M. Simčič, S. Golič-Grdadolnik, T. Mavromoustakos, A.D. Giannoulis, I.I. Verginadis, K. Charalabopoulos, S.K. Hadjikakou, “Synthesis, structural characterization and biological studies of novel mixed ligand Ag(I) complexes with triphenylphosphine and aspirin or salicylic acid”, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 375, 114.
35. **M. J. Manos**, M. S. Markoulides, C. D. Malliakas, G. S. Papaefstathiou, N. Chronakis, M. G. Kanatzidis, P. N. Trikalitis, A. J. Tasiopoulos, “A highly porous interpenetrated metal-organic framework from the use of a novel nanosized organic linker”, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 11297.
36. I. I. Ozturk, N. Kourkouvelis, S. K. Hadjikakou, **M. J. Manos**, A. J. Tasiopoulos, I. S. Butler, J. Balzarini, N. Hadjiliadis, “Interaction of antimony(III) chloride with thiourea, 2-mercapto-5-methyl-benzimidazole, 3-methyl-2-mercaptobenzothiazole, 2-mercaptopyrimidine, and 2-mercaptopyridine” *J. Coord. Chem.* **2011**, 64, 3859.

37. A. A. Berezin, P. A. Koutentis, **M. J. Manos**, “Synthesis of sulfur containing analogues of the soluble guanylate cyclase inhibitor 8-bromo-4H-[1,2,4]oxadiazolo[3,4-c][1,4]benzoxazin-1-one NS2028”, *Tetrahedron* **2011**, 67, 5437.
38. A. N. Georgopoulou, C. G. Efthymiou, C. Papatriantafyllopoulou, V. Psycharis, C. P. Raptopoulou, **M. J. Manos**, A. J. Tasiopoulos, A. Escuer, S. P. Perlepes, “Triangular $\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Ln}^{\text{III}}$ and $\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Y}^{\text{III}}$ complexes derived from di-2-pyridyl ketone: Synthesis, structures and magnetic properties” *Polyhedron* **2011**, 30, 2978.
39. A. A. Kitos, C. G. Efthymiou, C. Papatriantafyllopoulou, V. Nastopoulos, A. J. Tasiopoulos, **M. J. Manos**, W. Wernsdorfer, G. Christou, S. P. Perlepes, “The search for cobalt single-molecule magnets: A disk-like $\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}_6$ cluster with a ligand derived from a novel transformation of 2-acetylpyridine” *Polyhedron* **2011**, 30, 2987.
40. K. A. Kounavi, **M. J. Manos**, E. E. Moushi, A. A. Kitos, C. Papatriantafyllopoulou, A. J. Tasiopoulos, V. Nastopoulos, “A systematic evaluation of the interplay of weak and strong supramolecular interactions in a series of Co(II) and Zn(II) Complexes tuned by ligand modification” *Cryst. Growth Des.*, **2012**, 12, 429.
41. G.K. Batsala, V. Dokorou, N. Kourkouvelis, **M. J. Manos**, A.J. Tasiopoulos, T. Mavromoustakos, M. Simčič, S. Golič-Grdadolnik, S.K. Hadjikakou, “Copper(I)/(II) or silver(I) ions towards 2-mercaptopyrimidine: An exploration of a chemical variability with possible biological implication”, *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, 382, 146.
42. I. I. Ozturk, A. K. Metsios, S. Filimonova-Orlova, N. Kourkouvelis, S. K. Hadjikakou, **M. J. Manos**, A. J. Tasiopoulos, S. Karkabounas, E. R. Milaeva, N. Hadjiliadis “Study on single crystal structure of the antimony(III) bromide complex with 3-methyl-2-mercaptobenzothiazole and biological activity of some antimony(III) bromide complexes with thioamides” *Med. Chem. Res.*, **2012**, 21, 3523.
43. C. Kyzas, **M. J. Manos**, V. Nastopoulos, A. K. Boudalis, Y. Sanakis, A. J. Tasiopoulos, “Pentanuclear complexes with unusual structural topologies from the initial use of two aliphatic amino - alcohol ligands in Fe chemistry”, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 1544.

44. I. I. Ozturk, C. N. Banti, **M. J. Manos**, A. J. Tasiopoulos,,N. Kourkoumelis, K. Charalabopoulos, S. K. Hadjikakou, “Synthesis, characterization and biological studies of new antimony(III) halide complexes with ω -thiocaprolactam”, *J. Inorg. Biochem.*, **2012**, *109*, 57.
45. **M. J. Manos**, E. J. Kyprianidou, G. S. Papaefstathiou, A. J. Tasiopoulos, “Insertion of functional groups into a Nd^{3+} metal-organic framework via single-crystal-to-single-crystal coordinating solvent exchange”, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6308.
46. D. I. Alexandropoulos, **M. J. Manos**, C. Papatriantafyllopoulou, S. Mukherjee, A. J. Tasiopoulos, S. P. Perlepes, G. Christou, T. C. Stamatatos, “Squaring the clusters”: a $\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Ni}^{\text{II}}_4$ molecular square from nickel(II)-induced structural transformation of a $\text{Mn}^{\text{II/III/IV}}_{12}$ cage”, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 4744 .
47. K. A. Kounavi, E. E. Moushi, **M. J. Manos**, C. Papatriantafyllopoulou, A. J. Tasiopoulos, V. Nastopoulos, “Supramolecular patterns of cationic and neutral Ni(II) complexes from the interplay of hydrogen-bonding, stacking interactions and metal-coordination motifs”, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 6492.
48. E. J. Kyprianidou, G. S. Papaefstathiou, **M. J. Manos**,* A. J. Tasiopoulos, “A flexible Cd^{2+} metal organic framework with a unique (3,3,6)-connected topology, unprecedented secondary building units and single crystal to single crystal solvent exchange properties”, *CrysEngComm* **2012**,*14*, 8368 (* one of the corresponding authors). (Cover article).
49. **M. J. Manos**, E. E. Moushi, G. S. Papaefstathiou, A. J. Tasiopoulos, “New Zn^{2+} metal organic frameworks with unique network topologies from the combination of trimesic acid and amino-alcohols”, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 5471.
50. **M. J. Manos**, M. G. Kanatzidis, “Layered metal sulfides capture uranium from seawater”, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16441.
51. M. S. Markoulides , C. P. Ioannou , **M. J. Manos**, N. Chronakis, “Quantitative preparation of 3,4-di(methylene)tetrahydrothiophene-1,1-dioxide by Zn-induced 1,4-debromination. A valuable 6-C reactive diene in [4+2] cycloadditions with DMAD and [60]fullerene”, *RSC Adv.*, **2012**, *2*, 12269.

52. D. B. Shpakovsky , C. N. Banti , G. B. Houle , N. Kourkouvelis , M. Manoli , **M. J. Manos** , A. J. Tasiopoulos , S. K. Hadjikakou , E. R. Milaeva , K. Charalabopoulos , T. Bakas , I. S. Butler, N. Hadjiliadis, “Synthesis, structural characterization and *in vitro* inhibitory studies against human breast cancer of the bis-(2,6-di-*tert*-butylphenol)tin(IV) dichloride and its complexes”, *Dalton Trans.*, **2012**, 41,14568.
53. K. Paizanos, D. Charalampou, N. Kourkouvelis, D. Kalpogiannaki, L. Hadjiarapoglou, A. Spanopoulou, K. Lazarou, **M. J. Manos**, A. J. Tasiopoulos, M. Kubicki, S. K. Hadjikakou, “Synthesis and structural characterization of new Cu(I) complexes with the antithyroid drug 6-*n*-Propyl-thiouracil. Study of the Cu(I)-catalyzed intermolecular cycloaddition of iodonium ylides toward benzo[*b*]furans with pharmaceutical implementations”, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 12248.
54. M. Manoli, R. Inglis, **M. J. Manos**, G. S Papaefstathiou, E. K. Brechin, A. J. Tasiopoulos, “A 1-D coordination polymer based on a Mn₄₀ octagonal super-structure”, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1061.
55. C. G. Efthymiou, E. J. Kyprianidou, C. J. Milios, **M. J. Manos***, A. J. Tasiopoulos, “Flexible lanthanide MOFs as highly selective and reusable liquid MeOH sorbents”, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 5061. (*one of the corresponding authors).
56. M. Markoulides, G. Ioannou, **M. J. Manos**, N. Chronakis, “One-pot thermally chemocontrolled double Diels–Alder strategies. A route to [4+2] functionalization/[4+2] derivatization of C₆₀”, *RSC Adv.*, **2013**, 3, 4750.
57. D. Alexandropoulos, C. Papatriantafyllopoulou, C. Li, L. Cunha-Silva, **M. J. Manos**, A. J. Tasiopoulos, W. Wernsdorfer, G. Christou, T. Stamatatos, “Approaches to molecular magnetic materials from the use of cyanate groups in higher oxidation state metal cluster chemistry: Mn₁₄ and Mn₁₆”, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2286.
58. J. L. Mertz, Z. H. Fard, C. Malliakas, **M. J. Manos**, M. G. Kanatzidis, “Selective removal of Cs⁺, Sr²⁺, and Ni²⁺ by K_{2x}Mg_xSn_{3-x}S₆ (x = 0.5–1) (KMS-2) relevant to nuclear waste remediation”, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 2116.

59. C. M. Kizas, C. Papatriantafyllopoulou, **M. J. Manos**, A. J. Tasiopoulos, “Heterometallic $\text{Fe}^{\text{III}}\text{--Ce}^{\text{IV}}$ complexes from the use of aliphatic aminoalcohol ligands”, *Polyhedron* **2013**, 52, 346 (published in a special issue dedicated to Alfred Werner on the 100th anniversary of his Nobel prize in chemistry in 1913).
60. C. Papatriantafyllopoulou, C. M. Kizas, **M. J. Manos**, A. Boudalis, Y. Sanakis, A. J. Tasiopoulos, “Hexanuclear complexes from the use of a series of amino-alcohol ligands in Fe Chemistry”, *Polyhedron* **2013**, 64, 218 (published in a special issue dedicated to Prof. George Christou on occasion of his 60th birthday) .
61. G. Soras , N. Psaroudakis, **M. J. Manos**, A. J. Tasiopoulos, D.G. Liakos, G. A. Mousdis, “Synthesis, experimental and theoretical investigation of a new type Nickel diethelene complex”, *Polyhedron* **2013**, 62, 208.
62. R. Kaskafetou, **M. J. Manos**, A. Garoufis, “Synthesis and characterization of platinum(II) oligopyridinepeptide conjugates”, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, 35, 176.
63. S. I. Mirallai, **M. J. Manos**, P.A. Koutentis, "The one-step conversion of 2-amino-N'-arylbenzamidines into 3-aryl-4-imino-3,4-dihydroquinazoline-2-carbonitriles using 4,5-dichloro-1,2,3-dithiazolium chloride", *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 9906.
64. E. J. Kyprianidou, T. Lazarides, S. Kaziannis, C. Kosmidis, G. Itskos, **M. J. Manos**,* Anastasios J. Tasiopoulos, “Single Crystal Coordinating Solvent Exchange as a General Method for the Enhancement of the Photoluminescence Properties of Lanthanide MOFs”, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 5258 (*one of the corresponding authors).
65. I. I. Ozturka, C. N. Banti, N. Kourkoumelis, **M. J. Manos**, A.J. Tasiopoulos, A.M. Owczarzak, M. Kubicki, S.K. Hadjikakou, “Synthesis, characterization and biological activity of antimony(III) or bismuth(III) chloride complexes with dithiocarbamate ligands derived from thiuram degradation”, *Polyhedron* **2014**, 67, 89.

66. C. N. Banti, E.I. Gkaniatsou, N. Kourkoumelis, **M. J. Manos**, A. J. Tasiopoulos, T. Bakas, S.K. Hadjikakou, “Assessment of organotins against the linoleic acid, glutathione and CT-DNA”, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, 423, 98.
67. G. S. Papaefstathiou, K. S. Subrahmanyam, G.. S. Armatas, C.. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, **M. J. Manos**,* “A unique microporous copper-trimesateselenite with high selectivity for CO₂”, *CrystEngComm* **2014**, 16, 3483 (*corresponding author).
68. M. Charalambous, S. M. Zartilas, Eleni E. Moushi, C. Papatriantafyllopoulou, **M. J. Manos**, Theocharis C. Stamatatos, Shreya Mukherjee, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos, “Discrete and encapsulated molecular grids: Homometallic Mn₁₅ and heterometallic Mn₂₄Ni₂ aggregates”, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 9090.
69. C. Papatriantafyllopoulou, S. Zartilas, **M. J. Manos**, C. Pichon, R. Clérac, A. J. Tasiopoulos, “A single-chain magnet based on linear [Mn^{III}₂Mn^{II}] units” *Chem. Commun.* **2014**, 50,14873.
70. M. Koyoni, M. Manoli, **M. J. Manos**, P.A. Koutentis, “Reinvestigating the Reaction of 1H-Pyrazol-5-amines with 4,5-Dichloro-1,2,3-dithiazolium Chloride: A Route to Pyrazolo[3,4-c]isothiazoles and Pyrazolo[3,4-d]thiazoles”, *J. Org. Chem.*, **2014**, 79, 4025.
71. A. S. Kalogirou, I. C. Christoforou, H. A. Ioannidou, **M. J. Manos**, P. A. Koutentis, “Ring Transformation of (4-Chloro-5H-1,2,3-dithiazol-5-ylidene)acetonitriles to 3-Haloisothiazole-5-carbonitriles”, *RSC Adv.* **2014**, 4, 7735.
72. V. Nastopoulos, P. Ioannou, **M. J. Manos**, “Tris(2-sulfidopyridine N-oxide-kappa O-2,S) arsenic(III): An arsenic(III) complex having three 5-membered rings”, *Main Group Chem.* **2014**, 13, 1.
73. T. Tsolis, **M. J. Manos**, S. Karkabounas, I. Zelovitis, A. Garoufis, “Synthesis, X-ray structure determination, cytotoxicity and interactions with 9-methylguanine, of ruthenium(II) η⁶-arene complexes” *J. Organomet. Chem.* **2014**, 768, 1.
74. A. Douvali, A. C. Tshipis, S. V. Eliseeva, S. Petoud, G. S. Papaefstathiou, C. D. Malliakas, I. Papadas, G. S. Armatas, I. Margiolaki, M. G. Kanatzidis, T. Lazarides,* **M. J. Manos***, " Turn-On Luminescence Sensing and Real-Time Detection of Traces of

- Water in Organic Solvents by a Flexible Metal–Organic Framework", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1651.
75. E. E. Moushi, A. Kourtellaris, I. Spanopoulos, **M. J. Manos**, G. S. Papaefstathiou, P. N. Trikalitis, A. J. Tasiopoulos, "A Microporous Co²⁺ Metal Organic Framework with Single-Crystal to Single-Crystal Transformation Properties and High CO₂ Uptake" *Cryst. Growth Des.*, **2015**, *15*, 185.
 76. A. Douvali, G. S. Papaefstathiou, M. P. Gullo, A. Barbieri, A. C. Tsipis[†], C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, I. Papadas, G. S. Armatas, A. G. Hatzidimitriou, T. Lazarides*, **M. J. Manos***, "Alkaline Earth Metal Ion/Dihydroxy–Terephthalate MOFs: Structural Diversity and Unusual Luminescent Properties", *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5813.
 77. K. A. Kounavi, A. A. Kitos, E. E. Moushi, **M. J. Manos**, C. Papatriantafyllopoulou, A. J. Tasiopoulos, S. P. Perlepes, V. Nastopoulos, "Supramolecular features in the engineering of 3d metal complexes with phenyl-substituted imidazoles as ligands: the case of copper(II)" *CrystEngComm* **2015**, *17*, 7510.
 78. S. Rapti, A. Pournara, D. Sarma, I. Papadas, G. S. Armatas, A. Tsipis, T. Lazarides, M. Kanatzidis, **M. J. Manos***, "Selective capture of hexavalent chromium from an anion-exchange column of metal organic resin-alginic acid composite", *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, 2427-2436.
 79. S. P. Perlepes, A. A. Kitos, C. Efthymiou, **M. J. Manos**, A. J. Tasiopoulos, V. Nastopoulos, A. Escuer, "Interesting copper(II)-assisted transformations of 2-acetylpyridine and 2-benzoylpyridine", *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1063.
 80. A. A. Kitos, E. E. Moushi, **M. J. Manos**, C. Papatriantafyllopoulou, A. J. Tasiopoulos, S. P. Perlepes, V. Nastopoulos, "Solvent-dependent access to mono- and dinuclear copper(II) assemblies based on a flexible imidazole ligand", *CrystEngComm* **2016**, *18*, 4733.
 81. S. Rapti, A. Pournara, D. Sarma, I. Papadas, G. S. Armatas; Y. S. Hassan, M. H. Alkordi, M. G. Kanatzidis, **M. J. Manos***, "Rapid, green and inexpensive synthesis of high quality UiO-66 amino-functionalized materials with exceptional capability for removal of hexavalent chromium from industrial waste", *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 635 (**Themed Collection: Emerging Investigators-Hot article**).

82. **M. J. Manos**, Mercouri G. Kanatzidis, "Metal sulfide ion exchangers: superior sorbents for the capture of toxic and nuclear waste-related metal ions", *Chem. Sci.* **2016**, 7, 4804 (**Perspective article**).
83. M. Poyraz, S. Demirayak, C. N. Banti , **M. J. Manos**, N. Kourkoumeli, S. K.Hadjikakou, "Platinum(II)-thiosemicarbazone drugs override the cell resistance due to glutathione; assessment of their activity against human adenocarcinoma cells", *J. Coord. Chem.* **2016**, 69, 3560.
84. P. Kumar, A. Pournara, K.-H. Kim, V. Bansal, S. Rapti, **M. J. Manos***, "Metal-organic frameworks: Challenges and opportunities for ion-exchange/sorption applications", *Prog. Mater. Sci.* **2017**, 86, 25.
85. E. Papazoi, A. Douvali, S. Rapti, E. Skliri, G. S. Armatas, G. S. Papaefstathiou, X. Wang, Z.-F. Huang, S. Kaziannis, C. Kosmidis, A. Hatzidimitriou, T. Lazarides, **M. J. Manos***, "A microporous Mg^{2+} MOF with cation exchange properties in a single-crystal-to-single-crystal fashion", *Inorg. Chem. Front.* **2017**, 4, 530 (**Themed Collection: In honour of Mercouri G. Kanatzidis for his contributions to Inorganic Chemistry for over 30 years**).
86. K. Ypsilantis, T. Tsolis, A. Kourtellaris, **M. J. Manos**, J. C. Plakatouras, A. Garoufis "Synthesis, reactivity and characterization of Pt(II) complexes with N,N' chelating ligands; structure and dimethylsulfoxide reactivity relationship", *Dalton. Trans.* **2017**, 46, 1467.
87. A. Margariti, S. Rapti, A. D. Katsenis, T. Friščić, Y. Georgiou, **M. J. Manos***, G. S. Papaefstathiou*, " Cu^{2+} sorption from aqueous media by a recyclable Ca^{2+} framework", *Inorg. Chem. Front.* **2017**, 4, 773 (**Themed Collection: In honour of Mercouri G. Kanatzidis for his contributions to Inorganic Chemistry for over 30 years**).
88. M. Poyraz, H. Berber, C. N. Banti, N. Kourkoumelis, **M. J. Manos**, S. K. Hadjikakou, "Synthesis characterization and biological activity of mixed ligand silver(I) complex of 2-benzimidazolylurea and triphenylphosphine", *Polyhedron* **2017**, 128, 95.
89. S. Rapti, D. Sarma, S. Diamantis, E. Skliri, G. S. Armatas, A. Tsipis, Y. S. Hassan, M. H. Alkordi, C. D. Malliakas, M. Kanatzidis, T. Lazarides*, J. C. Plakatouras*, **M. J. Manos***, "All in one porous material: Exceptional sorption and selective sensing of hexavalent chromium by a Zr^{4+} MOF", *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5, 14707.

90. I. Archchige, G. S. Armatas, K. Biswas, S. Kota, S. Lattuner, C. D. Malliakas, **M. J. Manos**, Y. Oh, P. F. P. Poudeu, P. N. Trikalitis, Q. Zhang, L.-D. Zhao, S. C. Peter, “Mercouri G. Kanatzidis: Excellence and Innovations in Inorganic and Solid State Chemistry”, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 7582 (view point article).
91. P. Kumar, K. Vellingiri, K.-H. Kim, R. J.C. Brown, **M. J. Manos**, “Modern progress in metal-organic frameworks and their composites for diverse applications”, *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, 253, 251.
92. A. Pournara, S. Rapti, E. Skliri, G. S. Armatas, A. Tsipis, **M. J. Manos***, “Highly efficient sorption of methyl orange by a metal organic resin-alginic acid composite”, *ChemPlusChem* **2017**, 82, 1188 (published in the special issue ‘Early Career Series’).
93. S. Yasar, I. I. Ozturk, C. N. Banti, N. Panagiotou, C. Papatriantafyllopoulou, M. Manoli, **M. J. Manos**, A. J. Tasiopoulos, S. K. Hadjikakou, “Synthesis, Characterization and Cytostatic Properties of Bismuth(III) Chloride Complexes with Heterocyclic Thioamides; A survey for Structure Activity Relationship”, *Inorg. Chim. Acta* **2018**, 471, 23.
94. K. Ypsilantis, J. C. Plakatouras, **M. J. Manos**, A. Kourtellaris, G. Markopoulos,^{cd} E. Kolettas, A. Garoufis, “Stepwise synthesis, characterization, DNA binding properties and cytotoxicity of diruthenium oligopyridine compounds conjugated with peptides”, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 3549.
95. S. A. Diamantis, A. Margariti, A. Pournara, G. S. Papaefstathiou*, **M. J. Manos*** and T. Lazarides*, “Luminescent metal–organic frameworks as chemical sensors: common pitfalls and proposed best practices”, *Inorg. Chem. Front.* **2018**, 5, 1493.
96. A. Pournara, A. Douvali, S. A. Diamantis, G. S. Papaefstathiou, A. G. Hadzidimitriou, S. Kazzianis, C. Kosmidis, T. Lazarides, **M. J. Manos***, “A new Cd²⁺-dihydroxyterephthalate MOF: Synthesis, crystal structure and detailed photophysical studies”, *Polyhedron* **2018**, 151, 401 (ειδικό τεύχος προς τιμή του Καθηγητή Σπύρου Περγλέπε για τα εξηκοστά πέμπτα γενέθλια του).
97. A. Margariti, A. D. Pournara, **M. J. Manos**, T. Lazarides, G. S. Papaefstathiou, “Towards White-Light Emission by Tb³⁺/Eu³⁺ Substitution in a Ca²⁺ framework”, *Polyhedron* **2018**,

- 153, 24 (ειδικό τεύχος προς τιμή του Καθηγητή Σπύρου Περλεπέ για τα εξηκοστά πέμπτα γενέθλια του).
98. S. A. Diamantis, A. D. Pournara, A. G. Hatzidimitriou, **M. J. Manos**, G. S. Papaefstathiou, T. Lazarides, "Two new alkaline earth metal organic frameworks with the diamino derivative of biphenyl-4,4'-dicarboxylate as bridging ligand: Structures, fluorescence and quenching by gas phase aldehydes", *Polyhedron* **2018**, 153, 173 (ειδικό τεύχος προς τιμή του Καθηγητή Σπύρου Περλεπέ για τα εξηκοστά πέμπτα γενέθλια του).
 99. S. Rapti, S. A. Diamantis, A. Dafnomili, A. Pournara, E. Skliri, G. S. Armatas, A. C. Tsipis, I. Spanopoulos, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, J. C. Plakatouras*, F. Noli*, T. Lazarides*, **M. J. Manos***, "Exceptional TcO_4^- sorption capacity and highly efficient ReO_4^- luminescence sensing by Zr^{4+} MOFs", *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6, 20813.
 100. P. Xydias, S. Lympelopoulou, V. Dokorou, **M. J. Manos**, J. C. Plakatouras, "Supramolecular networks derived from hexacyanoferrates and nitrogen heterocyclic cations" *Polyhedron*, **2019**, 157, 341 (ειδικό τεύχος προς τιμή του Καθηγητή Σπύρου Περλεπέ για τα εξηκοστά πέμπτα γενέθλια του).
 101. G. Velegraki, I. Vamvasakis, I. T. Papadas, S. Tsatsos, A. Pournara, **M. J. Manos**, S. Choulis, S. Kennou, G. Kopidakis, G. S. Armatas, "Boosting photochemical activity by Ni doping of mesoporous CoO nanoparticle assemblies" *Inorg. Chem. Front.*, **2019**, 6, 765.
 102. A. D. Pournara, A. Margariti, G. D. Tarlas, A. Kourtelaris, V. Petkov, C. Kokkinos, A. Economou, G. S. Papaefstathiou*, **M. J. Manos***, "A Ca^{2+} MOF combining highly efficient sorption and capability for voltammetric determination of heavy metal ions in aqueous media", *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7, 15432.
 103. E. Papazoi, A. Douvali, S. A. Diamantis, G. S. Papaefstathiou, S. V. Eliseeva, S. Petoud, A. G. Hatzidimitriou, T. Lazarides, **M. J. Manos***, "Unravelling the mechanism of water sensing by the Mg^{2+} dihydroxy-terephthalate MOF (AEMOF-1')", *Mol. Syst. Des. Eng.*, **2020**, 5, 461.
 104. A. D. Pournara, G. D. Tarlas, G. S. Papaefstathiou*, **M. J. Manos***, "Chemically modified electrodes by MOFs for the determination of inorganic and organic analytes via voltammetric techniques: A critical review", *Inorg. Chem. Front.*, **2019**, 6, 3440.

105. N. Panagiotou, I. Liatsou, A. Pournara, G. K. Angeli, R. M. Giappa, E. Tylianakis, **M. J. Manos**, G. E. Froudakis, P. N. Trikalitis, I. Pashalidisa, A. J. Tasiopoulos, "Water-stable 2-D Zr MOFs with exceptional UO_2^{2+} sorption capability", *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8, 1849.
106. Y. Georgiou, S. Rapti, A. Mavrogiorgou, G. Armatas, M. J. Manos, M. Louloudi, Y. Deligiannakis, "A Hybrid {Silk@Zirconium MOF} Material as Highly Efficient AsIII-sponge", *Sci Rep.* **2020**, 10:9358, DOI: 10.1038/s41598-020-66091-w.
107. C. Kokkinos*, A. Economou, A. Pournara, **M. J. Manos***, I. Spanopoulos, M. Kanatzidis, T. Tziotzi, V. Petkov, A. Margariti, P. Oikonomopoulos, G. S. Papaefstathiou*, "3D-printed lab-in-a-syringe voltammetric cell based on a working electrode modified with a highly efficient Ca-MOF sorbent for the determination of Hg(II)", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2020**, 321, 128508.
108. S. A. Diamantis, A. Hatzidimitriou, A. K. Plessas, A. Pournara, **M. J. Manos**, G. S. Papaefstathiou, T. Lazarides, "Alkaline earth-organic frameworks with amino derivatives of 2,6-naphthalene dicarboxylates: structural studies and fluorescence properties" *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 16736.
109. A. D. Pournara, S. Rapti, A. Valmas, I. Margiolaki, E. Andreou, G. S. Armatas, A. C. Tshipis, J. C. Plakatouras, D. L. Giokas, **M. J. Manos***, "Alkylamino-terephthalate ligands stabilize 8-connected Zr^{4+} MOFs with highly efficient sorption for toxic Se species", *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9, 3379 (HOT ARTICLE).
110. A. D. Pournara, S. Rapti, T. Lazarides, **M. J. Manos***, "A dithiocarbamate-functionalized Zr^{4+} MOF with exceptional capability for sorption of Pb^{2+} in aqueous media", *J. Environ. Chem. Eng.*, **2021**, 9, 105474.
111. E. S. Koumoussi, G. Lazari, S. Grammatikopoulos, C. Papatriantafyllopoulou, M. J. Manos, S. P. Perlepes, A. J. Tasiopoulos, G. Christou, T. C. Stamatatos, "Rare nuclearities in Mn/oxo cluster chemistry: Synthesis and characterization of a mixed-valence $\{\text{Mn}^{\text{II/III}}_{11}\}$ complex bearing acetate and salicylhydroximate(-3) bridging/chelating ligands", *Polyhedron*, **2021**, 206, 115298.

112. A. D. Pournara, C.-G. Bika, X. Chen, T. Lazarides, S. Kaziannis, P. Feng, **M. J. Manos ***, "A bifunctional robust metal sulfide with highly selective capture of Pb²⁺ ions and luminescence sensing ability for heavy metals in aqueous media", *Inorg. Chem. Front.*, **2021**, 8, 4052 (**HOT ARTICLE**).
113. D. Gkogkou, S. Rizogianni, C. Tziasiou, V. Gouma, A. D. Pournara, D. Tsoukleris, D. L. Giokas*, **M. J. Manos***, "Highly efficient removal of crude oil and dissolved hydrocarbons from water using superhydrophobic cotton filters", *J. Environ. Chem. Eng.*, **2021**, 9, 106170.
114. D. Evangelou, A. Pournara, C. Tziasiou, E. Andreou, G. S. Armatas, **M. J. Manos***, "Robust Al³⁺ MOF with selective As(V) sorption and efficient luminescence sensing properties toward Cr(VI)", *Inorg. Chem.*, **2022**, 61, 2017.
115. V. Gouma, A. D. Pournara, **M. J. Manos**, D. L. Giokas, "Fabric phase sorptive extraction and passive sampling of ultraviolet filters from natural waters using a zirconium metal organic framework-cotton composite", *Journal of Chromatography A*, **2022**, 1670, 462945.
116. A. Pournara, E. Andreou, G. S. Armatas, **M. J. Manos***, "Zirconium(IV) metal organic frameworks with highly selective sorption for diclofenac under batch and continuous flow conditions", *Crystals*, **2022**, 12, 424.
117. A. D. Pournara, E. Moisiadis, V. Gouma, **M. J. Manos***, D. L. Giokas*, "Cotton fabric decorated by a Zr⁴⁺ MOF for selective As(V) and Se(IV) removal from aqueous media", *J. Environ. Chem. Eng.*, **2022**, 10, 107705.
118. S. A. Diamantis, A. D. Pournara, E. D. Koutsouroubi, C. Moularas, Y. Deligiannakis, G. S. Armatas, A. G. Hatzidimitriou, M. J. Manos*, T. Lazarides*, "Detection and sorption of heavy metal ions in aqueous media by a fluorescent Zr(IV) metal-organic framework functionalized with 2-picolylamine receptor groups", *Inorg. Chem.*, **2022**, 61, 7847.
119. A. Pournara, S. Rizogianni, D. Evangelou, E. K. Andreou, G. S. Armatas, **M. J. Manos***, "Zr⁴⁺-terephthalate MOFs with 6-connected structures, highly efficient

As(III/V) sorption and superhydrophobic properties", *Chem. Commun.*, **2022**, 58, 8862 (Invited article, Themed collection: Emerging Trends in MOFs).

120. A. E. Psalti, D. Andriotou, S. A. Diamantis, A. C. Giachia, A. Pournara, **M. J. Manos**, A. Hatzidimitriou, T. Lazarides, "Mixed-Metal and Mixed-Ligand Lanthanide Metal Organic Frameworks Based on 2,6-Naphthalenedicarboxylate: Thermally Activated Sensitization and White-Light Emission", *Inorg. Chem.*, **2022**, 61, 11959.
121. C. Giachia, A. E. Psalti, A. D. Pournara, **M. J. Manos**, C. Pappa, K. Triantafyllidis, T. Lazarides, "Detection of nitrophenols with a fluorescent Zr(IV) metal-organic framework functionalized with benzylamino groups", *J. Mater. Chem. C*, **2022**, 10, 12307.
122. A. D. Pournara, D. A. Evangelou, C. Roukounaki, E. K. Andreou, G. S. Armatas, T. Lazarides, **M. J. Manos***, "Highly efficient sorption and luminescence sensing of oxoanionic species by 8-connected alkyl-amino-functionalized Zr^{4+} MOFs", *Dalton Trans.* **2022**, 51, 17301.
123. P. Georgianos, A. D. Pournara, E. K. Andreou, G. S. Armatas, **M. J. Manos***, "Composite materials based on a Zr^{4+} MOF and aluminosilicates for the simultaneous removal of cationic and anionic dyes from aqueous media", *Molecules*, **2023**, 28, 815.
124. E. Moisiadis, A. D. Pournara, **M. J. Manos***, D. L. Giokas*, "Development of a new method to estimate the water purification efficiency of bulk-supported nanosorbents under realistic conditions", *Separations*, **2023**, 10, 140.

ΔΙΠΛΩΜΑΤΑ ΕΥΡΕΣΙΤΕΧΝΙΑΣ

1. **M. J. Manos**, M. G. Kanatzidis, "Process for the removal of heavy metals using an open framework chalcogenide", Patent Number: **US20080145305**.
2. **M. J. Manos**, N. Ding, M. G. Kanatzidis, "New chalcogenide compound for treatment of wastes with extremely low yet highly toxic mercury concentrations", Patent Number: **WO2009048552-A1; US2009095684-A1; US8070959-B2**.
3. M. G. Kanatzidis, J. Mertz, **M. J. Manos**, "Chalcogenide compounds for the remediation of nuclear and heavy metal wastes", Patent Number: **US2011290735-A1**.

4. **M. J. Manos**, D. Sarma, M. G. Kanatzidis, “Column Material for the Capture of Heavy Metal and Precious Metal Ions”, Patent Number: **US 20150144568 A1; WO 2015080976 A1**.
5. **M. J. Manos**, D. Sarma, M. G. Kanatzidis, “Composite materials containing organic polymer-encapsulated metal organic frameworks”, Patent Number: **WO2017083467A1**.
6. **M. J. Manos**, T. Lazarides, S. Rapti, P. Papadopoulos, G. S. Armatas, T. Lazarides, “Sponges modified with superhydrophobic metal oxide and metal-organic nanomaterials with excellent selectivity for sorption of lipophilic pollutants from water”, GR-Patent No. 1009740.
7. A. D. Pournara, D. Tsoukleris, D. L. Giokas, **M. J. Manos**, “A new method for preparation of superhydrophobic cotton fabrics with antibacterial/antiviral properties”, GR-Patent No. 1010262.

BIBΛΙΑ

- **M. J. Manos**, M. G. Kanatzidis, J. Ibers, in *The Chemistry of Actinides and Transactinide Elements*, chapter 37 (Actinide Chalcogenide Compounds), fourth edition, vol. 6, edited by L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger, Springer, 2010.
- Ελληνική μετάφραση του βιβλίου “Ανόργανη Χημεία” (Authors: Weller Mark, Rourke Jonathan, Overton Tina, Armstrong Fraser), Publisher: BROKEN HILL PUBLISHERS LTD.

ΧΡΗΜΑΤΟΔΟΤΟΥΜΕΝΑ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ

Project Title	Funding source	Period	Role of the PI
Novel low-cost materials for in-situ treatment of oil drilling wastewater	“Proof of Concept”- Patras Science Park	2019-2020	Member of the Research Consortium
Zr ⁴⁺ MOFs with Exceptional Capability for Removal of Toxic Ions from Aqueous Media	“First Call for H.F.R.I. Research Projects to support Faculty members” (Project number: 348)	2020-2023	Principal investigator
Composite materials based on porous metal organic frameworks and organic polymers for detection and sorption of heavy metal ions	EDBM103, “Support for researchers with emphasis on young investigators”	2020-2021	Principal investigator
Development of novel superhydrophobic, anti-bacterial and anti-viral coating on cotton fabrics	Region of Epirus	2020-2021	Principal investigator
MOFs for the separation and recovery of critical metals	Research council of Norway	2021-2024	Member of the Research Consortium
Metal-organic frameworks as sorbents for the removal of heavy metal ions from wastewater	“RESEARCH-CREATE-INNOVATE” Recovery and Resilience Facility	2022-2025	Member of the Research Consortium/Leader of the Research group in UoI

ΣΥΝΤΟΜΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΔΗΜΟΣΙΕΥΜΕΝΟΥ ΕΡΓΟΥ-ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΩΝ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΩΝ

Τρέχουσες ερευνητικές δραστηριότητες

Οι τρέχουσες ερευνητικές μου δραστηριότητες περιλαμβάνουν τη σύνθεση νέων MOFs με ενδιαφέρουσες ιδιότητες α) προσρόφησης αερίων, β) φωταύγειας και γ) ρόφησης τοξικών ανόργανων και οργανικών ρύπων στην υγρή φάση. Ιδιαίτερη βαρύτητα δίνεται α) στην ανάπτυξη αισθητήρων φωταύγειας για ανίχνευση ιχνών νερού σε οργανικούς διαλύτες, καθώς και τοξικών ιόντων σε υδατικά διαλύματα και β) στη μελέτη ιδιοτήτων ρόφησης τοξικών ιόντων MOFs και σύνθετων υλικών (βασιζόμενα σε MOFs και οργανικά πολυμέρη) με τεχνικές διαλείποντος έργου (batch sorption) και στήλης σταθερής κλίνης (column method). Τα τελευταία 2-3 χρόνια η ερευνητική μας ομάδα έχει αναπτύξει συνθετικές μεθόδους για την ενσωμάτωση MOFs σε σταθερά υποστρώματα, όπως βαμβακερά υφάσματα. Τα τροποποιημένα υφάσματα έχουν μελετηθεί για απορρόφηση τοξικών ιόντων από υδατικά διαλύματα δείχνοντας εξαιρετική απόδοση. Επίσης, η ερευνητική μας ομάδα έχει αναπτύξει τα τελευταία χρόνια μια σειρά από υπερυδρόφοβα υλικά με εξαιρετική ικανότητα για απομάκρυνση πετρελαιοειδών από το νερό. Μια άλλη σημαντική ερευνητική δραστηριότητα στην ομάδα μου περιλαμβάνει σύνθεση νέων μεταλλο-χαλκογενικών υλικών και μελέτη των ιοντοανταλλακτικών τους ιδιοτήτων για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το νερό.

Δημοσιεύσεις

1. Unexpected reduction of vanadium(IV) to vanadium(III) in the presence of the chelate ligands 2,2'-bipyridine (bpy) and 1,8-hydroxyquinoline (Hquin)

Σε αυτήν την εργασία περιγράφονται οι κρυσταλλικές δομές, η NMR μελέτη και οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες των μονοπυρηνικών συμπλόκων του βαναδίου(III) $\text{cis-[VCl}_2(\text{acac})(\text{bpy})_2]$ (1) (Hacac= πεντανο-2,4-διόνη, bpy= 2,2'-διπυριδίνη) και $[\text{V}(\text{quin})_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (2) (Hquin=1,8-υδροξυ-κινολίνη), καθώς επίσης και η δομική μελέτη της διπυρηνικής ένωσης του διοξο-βαναδίου(V) $(\text{Et}_3\text{NH})_2[(\text{VO}_2)(\text{dtbc})_2]$ (3). Το ενδιαφέρον χαρακτηριστικό για τις ενώσεις (1) και (2) αποτελεί ο τρόπος σύνθεσης τους. Αυτά τα σύμπλοκα του βαναδίου(III) παρασκευάζονται με αναγωγή ενώσεων του βαναδίου(IV) παρουσία ενός χηλικού υποκαταστάτη (bpy, Hquin). Ιδιαίτερα αξιομνημόνευτη είναι η ταχεία αναγωγή του οξοβαναδίου(IV) σε μεθανολικό διάλυμα Hquin κάτω από πολύ ήπιες συνθήκες (ακόμα και

στους -10°C !) που οδηγεί στην απομόνωση της ένωσης (1). Αναγωγή ενώσεων οξοβαναδίου(IV) κάτω από τόσο ήπιες συνθήκες είναι εξαιρετικά σπάνια. Ακόμα και η αναγωγή μη οξειδικών βαναδίου(IV) που οδηγεί στην απομόνωση της ένωσης (2) δεν απαντάται συχνά. Το γεγονός ότι η εύκολη και ταχεία αναγωγή του βαναδίου(IV) και στις δυο περιπτώσεις πραγματοποιείται παρουσία αζωτούχων χηλικών υποκαταστατών δείχνει ότι η συμπλοκοποίηση με χηλικούς υποκαταστάτες του $\text{V}^{4+}/\text{VO}^{2+}$ πρέπει ίσως να ληφθεί υπόψη στη διευκρίνιση του μηχανισμού της αναγωγής του βαναδίου(V) σε βανάδιο(III) στα θαλασσινά ασκίδια, που αποτελεί ένα από τα άλυτα και παλαιότερα μυστήρια για τους βιοανόργανους χημικούς. Από την άλλη πλευρά, η ένωση (3) αποτελεί το πρώτο παράδειγμα κατεχολικού παραγώγου του διοξοβαναδίου(V) και έχει επίσης ενδιαφέρον για τη βιοχημεία του βαναδίου στο αίμα των ασκιδίων, που περιέχει κατεχολικά οργανικά παράγωγα σε σημαντικές συγκεντρώσεις, τα οποία πιστεύεται ότι συμμετέχουν στη διαδικασία συσσωρευσης του βαναδίου(V) (προερχόμενο από το θαλασσινό νερό) στα ασκίδια.

2. The first polyoxomolybdenum carbonate compound: Synthesis and crystal structure of $(\text{NH}_4)_5[(\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_5)_3(\mu_6\text{-CO}_3)(\mu\text{-CO}_3)_3(\mu\text{-OH})_3]\cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$ 1

Η πρώτη πολυξομολυβδαινική ένωση με υποκαταστάτες ανθρακικά ιόντα $(\text{NH}_4)_5[(\text{Mo}_2\text{O}_4)_3(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3]\cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$ (1) περιγράφεται στην παρούσα εργασία. Η ένωση απομονώνεται από την αντίδραση MoCl_5 με κεκορεσμένο υδατικό διάλυμα $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Η δομή της ένωσης συνίσταται σε ένα εξαπυρηνικό ανιονικό cluster $[(\text{Mo}_2\text{O}_4)_3(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3]^{5-}$ με τα έξι ιόντα μολυβδαινίου(V) σε επίπεδη διάταξη, τρία $\mu_2\text{-CO}_3^{2-}$ στην περιφέρεια του cluster και το κεντρικό $\mu_6\text{-CO}_3^{2-}$ σε ένα επίπεδο $\sim 0.94 \text{ \AA}$ πάνω από το επίπεδο των έξι Mo. Το φορτίο του ανιονικού cluster αντισταθμίζεται από 5 NH_4^+ . Η μελέτη της ένωσης με ^{13}C -NMR (D_2O) έδειξε ότι το cluster διατηρεί σε μεγάλο ποσοστό τη δομή του στο διάλυμα, ιδιαίτερα παρουσία σχετικά υψηλής συγκέντρωσης ανθρακικών ιόντων. Η ένωση αποτελεί το πρώτο παράδειγμα ένωσης με Mo_6 επίπεδη δομική μονάδα που απομονώνεται σε αλκαλικό διάλυμα και σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ άλλες ενώσεις με παρόμοια Mo_6 δομική μονάδα απομονώνονται σε όξινα διαλύματα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Η απομόνωση της ένωσης (1) δείχνει την ικανότητα

του φαινομενικά απλοϊκού CO_3^{2-} να κατευθύνει την συγκρότηση μεταλλο-ανιονικών συμπλεγμάτων.

3. Polyoxomolybdenum(V)-Sulfite compounds: Synthesis, Structural and Physical Studies

Στην εργασία αυτή περιγράφεται η σύνθεση, οι κρυσταλλικές δομές και ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των πρώτων ετερο-πολυοξομολυβδαινικών(V) ενώσεων με υποκαταστάτες SO_3^{2-} ιόντα, συγκεκριμένα των ενώσεων $(\text{NH}_4)_{20}[(\text{Mo}_2\text{O}_4)_6(\text{SO}_3)_{16}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), $(\text{NH}_4)_{15}\{\text{Na}[(\text{Mo}_2\text{O}_4)_6(\text{SO}_3)_4]_2\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2) και $(\text{NH}_4)_8[(\text{Mo}_2\text{O}_4)(\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3). Οι ενώσεις (1) και (3) απομονώνονται από αλληλεπιδράση MoCl_5 με υδατικό διάλυμα $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ σε τιμές pH ~ 5 και 6 αντίστοιχα. Η ένωση (2) απομονώνεται με αντίδραση Na_2MoO_4 , NH_2NH_2 και $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ σε νερό (pH ~ 5.5). Η δομή της ένωσης (1) είναι μοναδική ανάμεσα στα δωδεκαπυρηνικά πολυοξομεταλλικά ανιόντα. Η ένωση (1) περιέχει 12 $\mu_2\text{-SO}_3^{2-}$ και 4 $\mu_3\text{-SO}_3^{2-}$ που γεφυρώνουν διπυρηνικές μονάδες $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$. Η ένωση (2) έχει ως βασική δομική μονάδα ένα εξαπυρηνικό cluster με ένα επίπεδο Mo_6 δακτύλιο, τρία περιφερειακά $\mu_2\text{-SO}_3^{2-}$ και ένα κεντρικό $\mu_6\text{-SO}_3^{2-}$. Ένα ιόν Na^+ ενώνεται με 6 άτομα οξυγόνου από γειτονικά clusters οδηγώντας στο σχηματισμό διμερών από τέτοια clusters. Η ένωση (3) είναι ένα διπυρηνικό σύμπλοκο του μολυβδαινίου(V) με τέσσερα τερματικά SO_3^{2-} και ένα $\mu_2\text{-SO}_3^{2-}$. Οι τρόποι συναρμογής $\mu_3\text{-}$ και $\mu_6\text{-}$ για το SO_3^{2-} παρουσιάζονται για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία στις ενώσεις (1) και (2) αντίστοιχα. Συνολικά, τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται σε αυτήν την εργασία δείχνουν ότι η ενσωμάτωση του πυραμιδικής γεωμετρίας SO_3^{2-} οδηγεί σε καινοφανείς δομικούς τύπους για τα ετεροπολυανιόντα, που για παράδειγμα δεν έχουν παρατηρηθεί για τις ενώσεις με τα τετραεδρικής γεωμετρίας PO_4^{3-} . Άρα η γεωμετρία του ανόργανου υποκατάστατη μπορεί να είναι καθοριστική για τη δομικό τύπο του ετεροπολυανόντος. Επίσης, η ευκολία σχηματισμού των ενώσεων (1)-(3) και η παρατηρούμενη ευελίξια του SO_3^{2-} να υιοθετεί ποικιλία τρόπων συναρμογής φανερώνει μια προοπτική χρησιμοποίησης του SO_3^{2-} ως υποκαταστάτη όχι μόνο σε ετεροπολυανιόντα αλλά και γενικά στις ενώσεις συναρμογής.

4. Monomeric Compounds Containing the cis-[V(=O)(OH)]^+ Core

Στην εργασία αυτή περιγράφεται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός δύο ενώσεων του οξοβαναδίου(IV), συγκεκριμένα των $\text{cis-[V}^{\text{IV}}\text{O(OH)(bipy)}_2\text{](BF}_4\text{)}$ 1 και $\text{cis-[V}^{\text{IV}}\text{O(OH)(phen)}_2\text{](BF}_4\text{)} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2. Η κρυσταλλογραφική δομική ανάλυση των παραπάνω

ενώσεων αποκάλυψε ένταξη του βαναδίου σε παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, μέσω μιας τερματικής όξο-ομάδας, τεσσάρων ατόμων αζώτου προερχόμενα από τους δύο υποκαταστάτες διπυριδίνης (ή φαινανθρολίνης), καθώς και ενός τερματικού OH^- . Το αξιοσημείωτο δομικό χαρακτηριστικό των ενώσεων αυτών είναι ακριβώς η ύπαρξη ενός τερματικού υδροξυλικού υποκαταστάτη σε θέση *cis* ως προς την όξο-ομάδα του κατιόντος $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$. Οι ενώσεις **1** και $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ αποτελούν τα πρώτα παραδείγματα συμπλόκων οξοβαναδίου(IV) που περιέχουν μονάδα $\text{cis}[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{OH})]^+$ και γενικότερα, αποτελούν μοναδικά παραδείγματά κρυσταλλογραφικά χαρακτηρισμένων μονομερών ενώσεων (με την εξαίρεση της ένωσης $[\text{V}^{\text{VO}}(\text{OH})(\text{bipy})_2]^{2+}$) που περιέχουν $\text{cis}[\text{M}(=\text{O})(\text{OH})]^{n+}$ κέντρο. Δεδομένου ότι κέντρα $\text{cis}[\text{M}(=\text{O})(\text{OH})]^{n+}$ θεωρούνται ιδιαίτερα σημαντικές ενδιάμεσες μορφές διαφόρων ενζύμων μολυβδαινίου και επίσης πιστεύεται ότι υπάρχουν και στις ανηγμένες βρωπεροξειδάσες βαναδίου, η απομόνωση και ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός των **1** και $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Το μήκος δεσμού $\text{V}=\text{O}$ στις **1** και $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [$\sim 1.69 \text{ \AA}$] είναι το μεγαλύτερο που έχει ποτέ αναφερθεί για οποιαδήποτε ένωση οξοβαναδίου(IV). Η επιμήκυνση αυτήν του δεσμού $\text{V}=\text{O}$ ερμηνεύεται, με βάση θεωρητικές μελέτες (DFT), ως αποτέλεσμα συναγωνισμού των π -τύπου τροχιακών του υδροξυλικού και των όξο ατόμων οξυγόνου για το ίδιο κενό τροχιακό του βαναδίου (d_{xz}).

Τέλος, με φασματοσκοπία ESEEM HYSCORE έγινε δυνατή η ανίχνευση του πρωτονίου της υδροξυλομάδας στις ενώσεις **1** και $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ενώ οι cw EPR και ESEEM παράμετροι που έχουν βρεθεί για αυτές τις ενώσεις, είναι δυνατό να συνεισφέρουν μελλοντικά στην ανίχνευση του $\text{cis}[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{OH})]^+$ κέντρου στις βαναδοπρωτεΐνες, καθώς και στις υποκατεστημένες με βανάδιο πρωτεΐνες.

5. Polyoxovanadium(IV)-Sulfite compounds: Synthesis, Structural and Physical Studies

Σε αυτήν την εργασία περιγράφεται η σύνθεση, οι κρυσταλλικές δομές και οι μαγνητικές ιδιότητες των πρώτων παραδειγμάτων ενώσεων του βαναδίου με SO_3^{2-} ($(\text{nBu}_4\text{N})_2[(\text{VO})_6(\text{O})_2(\text{OH})_2(\text{SO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**1**), $(\text{NH}_4)_2[(\text{VO})_6(\text{O})_2(\text{OH})_2(\text{SO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**2**), $\text{NH}_4[\text{VO}(\text{SO}_3)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (**3**). Οι ενώσεις (**1**) και (**2**) παρουσιάζουν μοναδικά δομικά χαρακτηριστικά: α) Μια κεντρική μονάδα $[\text{V}_4\text{O}_2(\text{OH})_2]$ με δομή κύβου πρωτοεμφανιζόμενη σε ενώσεις βαναδίου και β) Σύνδεση μιας μονάδας με δομή κύβου $[\text{M}_4\text{O}_2(\text{OH})_2]$ με δύο επιπλέον

μεταλλικά κέντρα, παρουσιάζομενη για πρώτη φορά σε εξαπυρηνικά clusters. Οι ενώσεις (1) και (2) παρασκευάζονται με αλληλεπίδραση SO_3^{2-} με όξινο διάλυμα VO^{2+} σε θερμοκρασία δωματίου. Η μαγνητική μελέτη της ένωσης (1) σε διάφορες θερμοκρασίες έδειξε την ύπαρξη σιδηρομαγνητισμού που είναι εξαιρετικά σπάνια σε ενώσεις οξοβαναδίου(IV). Η ένωση (3) αποτελεί το πρώτο παράδειγμα πολυοξομεταλλικής ένωσης με SO_3^{2-} με δομή ανοιχτής διαμόρφωσης. Συγκεκριμένα, η ένωση (3) είναι ένα 2D-ανόργανο πολυμερές που «οικοδομείται» από VO_6 οκταεδρικές μονάδες διαμοιραζόμενες τέσσερις κορυφές με τα πυραμιδικής γεωμετρίας θειώδη ανιόντα. Γενικά τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας αποτελούν μια ακόμα επιβεβαίωση της δυνατότητας του πυραμιδικού SO_3^{2-} να εισάγει καινοφανή δομικά χαρακτηριστικά σε πολυοξομεταλλικές ενώσεις.

6. A New Class of Ferromagnetically-Coupled Vanadium Polyoxometalates

Μια σειρά από επίπεδης γεωμετρίας εξαμερείς ενώσεις του οξοβαναδίου(IV/V) με τον γενικό τύπο $[\text{V}_6\text{O}_{12}(\mu_2\text{-OCH}_3)_4(\text{L})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [$\text{L} = 1,10\text{-phen (1}\cdot 4\text{H}_2\text{O), 5-methyl-1,10-phen (2}\cdot 6\text{H}_2\text{O), 2,2'-bpy (3}\cdot 4\text{H}_2\text{O), 5,5'-dimethyl-2,2'-bpy (4}\cdot \text{H}_2\text{O)}$] και μια τετραπυρηνική ένωση V(V), τύπου-δικουβανίου, $[\text{V}_4\text{O}_8(\text{OCH}_3)_2(\mu_3\text{-OCH}_3)_2(5,5\text{-dimethyl-bpy})_2] \cdot 5\cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$, συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν με κρυσταλλογραφική ανάλυση ($1\cdot 2\text{H}_2\text{O, 4}\cdot 8\text{CH}_3\text{OH, 5}\cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$), φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους στερεάς κατάστασης και υπερύθρου, καθώς και στοιχειακή και θερμική ανάλυση. Μελέτες με φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR) και μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε διάφορες θερμοκρασίες για τις εξαμερείς ενώσεις $1\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και $3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ αποκάλυψαν μη απεντοπισμό των ασύζευκτων 3d ηλεκτρονίων των κέντρων V(IV) και ασυνήθιστη σιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ δύο παραμαγνητικών ιόντων V(IV) που χωρίζονται από μία απόσταση $\sim 5.1 \text{ \AA}$. Η σιδηρομαγνητική σύζευξη που παρατηρείται στην εξαπυρηνική ένωση $1\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ συζητείται χρησιμοποιώντας *ab initio* UHF υπολογισμούς σε μία ένωση-μοντέλο αυτού του εξαμερούς. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από αυτήν την εργασία δείχνουν ότι και άλλες μικτού σθένους V(IV/V) πολυπυρηνικές ενώσεις με όξο-άλκοξο γέφυρες και οργανικούς υποκαταστάτες μπορεί να είναι μια καλή πηγή επιπλέον σιδηρομαγνητικά-συζευγμένων συστημάτων με υψηλές τιμές σπιν θεμελιώδους κατάστασης.

7. Mimicking the Oxidized Glutathione- $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_2^+$ Species

Σε αυτήν την εργασία περιγράφονται δύο διπυρηνικές ενώσεις του οξοβαναδίου(IV) $[(VO)_2(OH)(CH_3COO)(Hmpg)_2(bpy)_2] \cdot 1.3 \text{ MeOH} \cdot 0.4 \text{ H}_2O$ **1** και $[(VO)_2(OH)(CH_3COO)(Hmpg)_2(phen)_2] \cdot 1.4 \text{ MeOH} \cdot H_2O$ **2** ($[Hmpg]_2^{2-}$ = N-μερκαπτο-προπιονύλ-γλυκινικό δισουλφίδιο, bpy = 2,2'-διπυριδίνη, $phen$ = 1,10-φαινανθρολίνη). Αυτές οι ενώσεις αντιπροσωπεύουν τα πρώτα παραδείγματα μεταλλικών συμπλόκων που περιέχουν τον $[Hmpg]_2^{2-}$ υποκαταστάτη. Αυτός ο υποκαταστάτης δημιουργείται *in situ* από την συμπύκνωση-οξείδωση δύο μορίων N-μερκαπτο-προπιονύλ-γλυκίνης. Ο $[Hmpg]_2^{2-}$ υποκαταστάτης έχει άμεση σχέση με το τμήμα (Gly-Cys-S-S-Cys-Gly) της οξειδωμένης γλουταθειόνης GSSG, που αποτελεί ένα πολύ σημαντικό βιολογικό μόριο για την δέσμευση του βαναδίου στα ερυθρά κύτταρα. Οι κρυσταλλικές δομές των ενώσεων **1** και **2** δείχνουν ένταξη του $[Hmpg]_2^{2-}$ υποκαταστάτη σε κάθε κέντρο βαναδίου μέσω ενός μονοδοντικά ενταγμένου καρβοξυλικού υποκαταστάτη. Αξιομνημόνευτα, η μονάδα V-OH-V και το $[Hmpg]_2^{2-}$ σχηματίζουν ένα 17-μελή δακτύλιο! Οι χηλικοί υποκαταστάτες bpy και $phen$ είναι απαραίτητοι για την σταθεροποίηση των δομών, μιας οι ενώσεις $V-[Hmpg]_2^{2-}$ δεν μπορούν να απομονωθούν απουσία bpy ή $phen$. Το σημαντικό συμπέρασμα από τη συγκεκριμένη μελέτη ήταν ότι ο $[Hmpg]_2^{2-}$ υποκαταστάτης μοντελοποιεί άριστα το τμήμα (Gly-Cys-S-S-Cys-Gly) της οξειδωμένης γλουταθειόνης GSSG και η ένταξη του στα κέντρα βαναδίου των **1** και **2** μέσω μονοδοντικών καρβοξυλικών ομάδων δείχνει πιθανά μια σημαντική τάση της οξειδωμένης γλουταθειόνης να ενώνεται με το VO^{2+} μέσω μονοδοντικών COO^- των ομάδων γλυκίνης και ίσως μία τέτοια ένταξη της GSSG να συμβαίνει ακόμα και στο *in vivo* VO^{2+} -GSSG ενδιάμεσο σύμπλοκο.

8. NMR and theoretical investigations on the structures and dynamics of octahedral bis(chelate)dichloro V^{III} compounds isolated by an unusual reduction of non-oxo V^{IV} species

Στην παρούσα εργασία περιγράφεται η σύνθεση ενώσεων του βαναδίου(III) με γενικό τύπο $[VCl_2(L_{OO})(L_{NN})]$ [L_{OO} = ακετυλ-ακετονάτο ($acac^-$) ή βενζουλ-ακετονατο ($bzac$), L_{NN} = 2,2'-διπυριδίνη (bpy), 5,5'- me_2bpy , 4,4'- tb_2bpy]. Αυτές οι ενώσεις παρασκευάζονται μέσω αναγωγής μη οξειδικού βαναδίου(IV) παρουσία του χηλικού υποκαταστάτη της διπυριδίνης σε διαλύτη ακετονιτρίλιο. Μια τέτοια αναγωγή είναι γενικά σπάνια στην χημεία συναρμογής του βαναδίου και μπορεί να συσχετιστεί με τις διαδικασίες αναγωγής του βαναδίου(IV) σε βανάδιο(III) στα θαλασσινά ασκίδια. Το αίμα των ασκιδίων είναι ιδιαίτερα όξινο, κάτι το οποίο

πιθανά έχει ως αποτέλεσμα μερική πρωτονίωση του οξυγόνου του VO^{2+} με συνέπεια ίσως το βανάδιο να συμπεριφέρεται ως μη οξειδικό. GC-MS μελέτες αποκάλυψαν ότι το πιθανό αναγωγικό είναι οι υποκαταστάτες acac ή bzac, δεδομένης της ανίχνευσης χλωρο-δικετονικών παραγώγων ανάμεσα στα προϊόντα διάσπασης. Οι υψηλές αποδόσεις σύνθεσης για τις ενώσεις του V(III) (62-83 %) δείχνουν επίσης ότι είναι μάλλον απίθανο ο υποκατάστατης bpy να οξειδώνεται πράγμα που θα οδηγούσε σε καταστροφή σημαντικού ποσοστού του υποκαταστάτη και σε πολύ χαμηλότερες αποδόσεις σύνθεσης. $^1\text{H-NMR}$ μελέτη των ενώσεων του V(III) έδειξε ότι οι ενώσεις αυτές συμμετέχουν σε μία χημική ισορροπία του τύπου: $\text{cis-[VCl}_2(\text{L}_{\text{OO}})(\text{L}_{\text{NN}})] \leftrightarrow \text{trans-[VCl}_2(\text{L}_{\text{OO}})(\text{L}_{\text{NN}})]$. Τεχνικές $^1\text{H-NMR}$ μιας και δύο διαστάσεων (2D COSY, 2D EXSY) χρησιμοποιήθηκαν για την απόδοση των NMR απορροφήσεων. 2D EXSY διασταυρούμενες κορυφές μεταξύ των πρωτονίων των bpy και acac των δύο γεωμετρικών ισομερών των ενώσεων του βαναδίου(III), καθώς και μεταξύ των πρωτονίων των bpy και acac του *cis*-ισομερούς, έδειξαν μια δυναμική χημική διεργασία που αντιστοιχεί σε *cis-trans* ισομερισμό και *cis-cis* ρακεμοποίηση. Θερμοδυναμικά και κινητικά δεδομένα για αυτές τις χημικές ισορροπίες υπολογίστηκαν από $^1\text{H-NMR}$ μελέτη σε διάφορες θερμοκρασίες. Τόσο ο *cis-trans* ισομερισμός όσο και η *cis-cis* ρακεμοποίηση πιθανά πραγματοποιούνται μέσω ενός μηχανισμού ενδομοριακής περιστροφής που περιλαμβάνει ένα ενδιάμεσο με τριγωνική πρισματική γεωμετρία. Αυτός ο μηχανισμός επιβεβαιώθηκε επιπλέον από DFT υπολογισμούς. Αυτά τα αποτελέσματα συνολικά δείχνουν τη μοναδική δυνατότητα της φασματοσκοπίας $^1\text{H-NMR}$ όσον αφορά τη μελέτη των δομών και της δυναμικής συμπεριφοράς σε διάλυμα μονοπυρηνικών ενώσεων του βαναδίου(III).

9. Solid state and solution studies of a vanadium(III)-L-cysteine compound and demonstration of its antimetastatic, antioxidant and inhibition of neutral endopeptidase activities

Σε αυτήν την εργασία περιγράφονται μελέτες στη στερεά κατάσταση και σε διάλυμα της ένωσης $[\text{V}^{\text{III}}(\text{Hcys})_3] \cdot 2\text{HCl} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ **1**, καθώς και βιοχημικά και βιολογικά αποτελέσματα για αυτήν την ένωση. Ο χαρακτηρισρισμός σε στερεά κατάσταση της **1** πραγματοποιήθηκε με μικροανάλυση και μετρήσεις κυκλικού διχρωισμού (CD), IR και μαγνητικής επιδεκτικότητας σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτές οι μελέτες έδειξαν συναρμογή κάθε κυστεϊνικού υποκαταστάτη με το ιον βαναδίου(III) μέσω ενός αμινικού αζώτου και ενός καρβοξυλικού οξυγόνου. Μελέτες σε

διάλυμα έγιναν με φασματοσκοπίες UV-Vis, CD και EPR σε διαλύτες μεθανόλη και νερό. Σύμφωνα με αυτές τις μελέτες, παρά την προοδευτική οξειδωτική διάσπαση της **1** σε ενώσεις βαναδίου(IV), που είναι σημαντικότερη στο νερό από ό,τι στη μεθανόλη, ένα ποσοστό ένωσης βαναδίου(III) παραμένει στο διάλυμα μετά από πολλές ώρες. Η ένωση **1**, το VOSO_4 και η L-κυστεΐνη μελετήθηκαν για την συνολική αντιοξειδωτική ικανότητα τους (TAC) και lag time (LG). Η ένωση **1** παρουσίασε σημαντικά μεγαλύτερες τιμές TAC και LG από ό,τι η L-κυστεΐνη, ενώ το VOSO_4 δεν έδειξε αντιοξειδωτική ικανότητα και lag time. Η δυνατότητα αναστολής της δράσης της ουδέτερης ενδοπεπτιδάσης (NEP) μελετήθηκε για την ένωση **1**, VOSO_4 και thiorphan. Η **1** σε συγκέντρωση 10^{-3} M έδειξε αναστολή της δράσης της NEP σε ίδιο ποσοστό με thiorphan σε συγκέντρωση 10^{-6} M, ενώ το VOSO_4 σε 10^{-3} συγκέντρωση έδειξε αναστολή της δράσης της NEP λιγότερο από 50 % σε σχέση με το ποσοστό αναστολής από τη thiorphan σε συγκέντρωση 10^{-6} M. Επιπλέον, οι αντιμεταστικές ιδιότητες της **1**, του VOSO_4 και της L-κυστεΐνης μελετήθηκαν σε Wistar rats, μολυσμένα με βενζο(α)-πυρένιο. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η **1** προλαμβάνει σε πολύ σημαντικό ποσοστό την μετάσταση στους πνεύμονες (μόνο 9.5% των ζώων στα οποία χορηγήθηκε η ένωση **1** εμφάνισαν μετάσταση), ενώ οι ομάδες ζώων στις οποίες χορηγήθηκε το VOSO_4 και η L-κυστεΐνη, καθώς και η ομάδα στην οποία δε χορηγήθηκε τίποτα, εμφάνισαν μετάσταση σε ποσοστά 47-52%.

10. $\{\text{Sn}[\text{Zn}_4\text{Sn}_4\text{S}_{17}]\}^{6-}$: A robust open framework based on metal-linked penta-supertetrahedral $[\text{Zn}_4\text{Sn}_4\text{S}_{17}]^{10-}$ clusters with ion-exchange properties

Σε αυτήν την εργασία περιγράφονται οι ενώσεις χαλκογενιδίου με δομή ανοιχτής διαμόρφωσης (open framework chalcogenides) $\text{K}_6\text{Sn}[\text{Zn}_4\text{Sn}_4\text{S}_{17}]$ **1**, $\text{K}_5\text{RbSn}[\text{Zn}_4\text{Sn}_4\text{S}_{17}]$ **2** και $\text{K}_5\text{CsSn}[\text{Zn}_4\text{Sn}_4\text{S}_{17}]$ **3**. Αυτά τα υλικά συντέθηκαν με τη μέθοδο solid state flux από την αντίδραση Sn, Zn, S με K_2S ή με μίγμα K_2S , Rb_2S (ή Cs_2S). Οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν δομές με τρισδιάστατη ανοιχτή διαμόρφωση που βασίζεται σε penta-supertetrahedral clusters $\text{P1} [\text{Zn}_4\text{Sn}_4\text{S}_{17}]^{10-}$ ενωμένα μέσω τετραεδρικά ενταγμένων Sn^{4+} μεταλλικών κέντρων. Τα υλικά αυτά είναι τα πρώτα παραδείγματα ενώσεων με εκτεταμένες δομές που βασίζονται σε P1 clusters και από τα λίγα παραδείγματα χαλκογενιδίων όπου οι βασικές δομικές μονάδες δεν ενώνονται απ'ευθείας μεταξύ τους αλλά συνδέονται μέσω μεταλλικών κέντρων. Η ένωση **1** περιέχει 6 K^+ , ενώ οι ενώσεις **2** και **3** περιέχουν 5 K^+ και ένα Rb^+ ή Cs^+ στη θέση του καλίου (K3) της **1** που βρίσκεται στη μεγαλύτερη cavity της δομής. Το γεγονός ότι το K3 της **1** φαίνεται σχετικά

ευκίνητο σε συνδυασμό με τη σχετικά ανοιχτή δομή της **1** μας ώθησαν να μελετήσουμε τις ιδιότητες ιοντο-ανταλλαγής αυτής της ένωσης. Πραγματικά από τα 6 K⁺ της **1**, τα 5 μπορούν εύκολα να αντικατασταθούν από ιόντα Rb⁺ μέσω μίας σχετικά γρήγορης αντίδρασης ιοντοανταλλαγής σε θερμοκρασία δωματίου. Κρυσταλλογραφική ανάλυση του υλικού μετά τη διαδικασία ιοντοανταλλαγής αποκάλυψε ότι μόνο το ιόν καλίου (K1) που βρίσκεται μεταξύ των clusters δεν αντικαθίσταται από ιόν ρουβιδίου. Το γεγονός αυτό (σε συνδυασμό με την απομόνωση της ένωσης KRb₅Sn[Zn₄Sn₄S₁₇] και με αντίδραση στη στερεά κατάσταση) μας οδήγησε στο συμπέρασμα ότι πιθανά αυτό το κάλιο αποτελεί ένα είδος template για τη συγκρότηση της δομής. Η μεγάλη τάση για ιοντοανταλλαγή της ένωσης **1** θυμίζει την συμπεριφορά ζεολίθων με μικρούς πόρους και δείχνει ότι η **1** μπορεί να αποτελέσει ένα πολλά υποσχόμενο υλικό ιοντοανταλλαγής.

11. Oxovanadium(IV)-sulfite compounds: Synthesis and structural and physical studies

Αντίδραση του V^{IV}OCl₂ σε ισχυρά όξινο υδατικό διάλυμα με (NH₄)₂SO₃ ή Na₂SO₃ και Bu₄NBr στους ~70 °C στην περιοχή pH 2.5–4.5 είχε ως αποτέλεσμα την απομόνωση των ενώσεων (NH₄)₂{[V₄^{IV}(μ₄-O)₂(μ₃-OH)₂](V^{IV}O)₂(μ₃-SO₃)₄O₄(H₂O)₂} και (n-Bu₄N)₂{[V₄^{IV}(μ₄-O)₂(μ₃-OH)₂](V^{IV}O)₂(μ₃-SO₃)₄O₄(H₂O)₂} αντίστοιχα. Αντίδραση του NH₄V^VO₃ με (NH₄)₂SO₃ είχε ως αποτέλεσμα την απομόνωση της πρώτης ένωσης. Ωστόσο, όταν η τελευταία αντίδραση πραγματοποιήθηκε με την παρουσία MgO, η ένωση (NH₄)[V^{IV}O(SO₃)_{1.5}H₂O]∞·2.5H₂O απομονώθηκε. Οι ενώσεις (n-Bu₄N)₂{[V₄^{IV}(μ₄-O)₂(μ₃-OH)₂](V^{IV}O)₂(μ₃-SO₃)₄O₄(H₂O)₂} και (NH₄)[V^{IV}O(SO₃)_{1.5}H₂O]∞·2.5H₂O χαρακτηρίστηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X. Η δομή της πρώτης ένωσης αποκάλυψε ένα πρωτοφανές εξαπυρηνικό cluster που αποτελείται από ένα κεντρικό cluster κουβανίου [M₄(μ₄-O)₂(μ₃-OH)₂] που ενώνεται με δυο επιπλέον μεταλλο-ιόντα και τέσσερις «γέφυρες» μ₃-SO₃. Η ένωση (NH₄)[V^{IV}O(SO₃)_{1.5}H₂O]∞·2.5H₂O αποτελεί σπάνιο παράδειγμα ένωσης με ανοιχτή δομή που απομονώθηκε κάτω από ήπιες συνθήκες. Μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας έδειξαν ότι η ένωση (n-Bu₄N)₂{[V₄^{IV}(μ₄-O)₂(μ₃-OH)₂](V^{IV}O)₂(μ₃-SO₃)₄O₄(H₂O)₂} παρουσιάζει μια οξειδοαναγωγική διαδικασία που αποδίδεται σε οξείδωση του βαναδίου(IV) σε βανάδιο(V).

12. Unique pore selectivity for Cs^+ and exceptionally high NH_4^+ exchange capacity of the chalcogenide material $\text{K}_6\text{Sn}[\text{Zn}_4\text{Sn}_4\text{S}_{17}]$

Σε αυτήν την εργασία περιγράφονται οι αξιοσημείωτα εκλεκτικές ιδιότητες ιοντο-ανταλλαγής του χαλκογενικού υλικού $\text{K}_6\text{Sn}[\text{Zn}_4\text{Sn}_4\text{S}_{17}]$ (**1**) με κατιόντα κεσίου και αμμωνίου. Δεδομένου ότι η δομή της ένωσης αυτής είναι λεπτομερώς γνωστή, αυτές οι μελέτες δίνουν μοναδική ευκαιρία για απεικόνιση των σχέσεων δομής-ιδιοτήτων. Η ένωση **1** περιέχει τριών τύπων πόρους. Ο μεγαλύτερος από αυτούς ταιριάζει απόλυτα στο μέγεθος του ιόντος κεσίου και δείχνει μεγάλη εκλεκτικότητα για αυτό το ιόν, όπως αποδεικνύεται με πειράματα ιοντο-ανταλλαγής συναγωνισμού ιόντων. Ο επόμενος μεγαλύτερος πόρος παρουσιάζει υψηλότερη ικανότητα αποθήκευσης κατιόντων (μέχρι 4 κατιόντα) και είναι κατάλληλος για ιόντα αμμωνίου. Αυτό έχει ως συνέπεια μια υψηλή ικανότητα προσρόφησης ιόντων αμμωνίου ίση με 3.06 mequiv/gr που είναι κοντά στην αντίστοιχη ικανότητα των ζεολιθίων. Οι κρυσταλλικές δομές των προϊόντων ανταλλαγής με ιόντα αμμωνίου σε διάφορα στάδια της ιοντοανταλλαγής αποκαλύπτουν έναν ασυνήθιστο μηχανισμό της διαδικασίας ιοντοανταλλαγής, που περιλαμβάνει διάχυση των ιόντων αμμωνίου από το μεγαλύτερο στους μικροτέρους πόρους της δομής.

13. Heavy metal ion capture, ion exchange and exceptional acid stability of the open framework chalcogenide $(\text{NH}_4)_4\text{In}_{12}\text{Se}_{20}$

Η υδροθερμική σύνθεση του καθαρά ανόργανου σεληνιδίου του ινδίου $(\text{NH}_4)_4\text{In}_{12}\text{Se}_{20}$ (**1**) με ανοιχτή δομή περιγράφεται σε αυτήν την εργασία. Η ένωση **1** παρουσιάζει μία μοναδική τρισδιάστατη δομή. Η συγκεκριμένη δομή χαρακτηρίζεται από μια ασυνήθιστη για ένωση χαλκογενιδίου σταθερότητα, που προκύπτει λόγω του πρωτοφανούς τρόπου συναρμογής των δομικών τής μονάδων. Η ένωση **1** παρουσιάζει ικανότητα ιοντο-ανταλλαγής για Cs^+ , Rb^+ και NH_4^+ , αλλά όχι για Na^+ και Li^+ . Το υλικό δείχνει επίσης εξαιρετική σταθερότητα σε ισχυρά όξινο διάλυμα. Ιοντο-ανταλλαγή της ένωσης με υδροχλωρικό οξύ έχει ως αποτέλεσμα της απομόνωσης του στερεού οξέος $\text{H}_2(\text{NH}_4)_2\text{In}_{12}\text{Se}_{20}$. Η μέγιστη ικανότητα κατιοντο-ανταλλαγής της ένωσης βρέθηκε 2 eq./mol και είναι σύμφωνη με ένα μηχανισμό ανταλλαγής κατιόντων που λαμβάνει χώρα στα μονοδιάστατα κανάλια τα οποία σχηματίζονται από τους μεγαλύτερους πόρους. Επιπλέον η ένωση **1** μπορεί να κάνει ιοντο-ανταλλαγή με βαρέα μεταλλο-ιόντα όπως Hg^{2+} , Pb^{2+} και Ag^+ . Συγκεκριμένα, η ένωση μπορεί να καθαρίσει 99.9 % of Hg^{2+} , 99.8 % of Ag^+ και 94.9 % του Pb^{2+} από υδατικά διαλύματα αυτών των κατιόντων. Χρησιμοποιώντας

διαφορετικές συνθήκες σύνθεσης, απομονώθηκε η ένωση $(\text{NH}_4)_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$ **2** που έδειξε επίσης εξαιρετική σταθερότητα σε όξινα διαλύματα, αλλά δε παρουσίασε ιδιότητες ιοντο-ανταλλαγής.

14. Polyoxomolybdenum(V/VI)-sulfite compounds: Synthesis, structural and physical studies

Αντίδραση της ένωσης $\text{Na}_2\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ με $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ σε μίγμα διαλυτών $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{pH} \sim 5$) είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό του τετραπυρηνικού cluster $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_4^{\text{VI}}\text{SO}_{16}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**), ενώ η ίδια αντίδραση σε όξινο υδατικό διάλυμα ($\text{pH} \sim 5$) έδωσε την ένωση $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_5^{\text{VI}}\text{S}_2\text{O}_{21}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**). Η ένωση $\{(\text{H}_2\text{bipy})_2[\text{Mo}_5^{\text{VI}}\text{S}_2\text{O}_{21}] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_x$ (**3**) συντέθηκε από την αντίδραση υδατικού όξινου διαλύματος του $\text{Na}_2\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ με $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ($\text{pH} \sim 2.5$) και 4,4'-bipy. Η μικτού-μετάλλου ένωση $(\text{NH}_4)_7[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mo}_2\text{VO}_4)(\text{NH}_3)(\text{SO}_3)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4**) απομονώθηκε αντιδρώντας $\text{Na}_2\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ με $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ με επακριβή ρύθμιση του pH (5.3) μέσω μίας οξειδοαναγωγικής διαδικασίας. Οι κρυσταλλογραφικές δομές των ενώσεων **1**, **3**, και **4** προσδιορίστηκαν. Η δομή της **1** αποτελείται από ένα δακτύλιο τεσσάρων $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_6$ οκτάεδρων. Η δομή της **3** βασίζεται στο ετερο-πολυανιόν $[\text{Mo}_5^{\text{VI}}\text{S}_2\text{O}_{21}]^{4-}$ με τη διπρωτονιομένη 4,4'-bipy να δρά ως γέφυρα (μέσω δεσμών υδρογόνου) μεταξύ διαφορετικών πολυανιόντων. Η δομή της **4** αποτελείται από ένα καινοφανές τριπυρηνικό cluster $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{SO}_3^{2-}]$. Αξιοσημείωτα η χειρική ένωση **3** παρουσιάζει μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες, καθώς επίσης και ιδιότητες φωτο-φωταύγειας.

15. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Zn}_2\text{Sn}_3\text{Se}_9(\text{MeNH}_2)]$: A robust open framework chalcogenide with a large non linear optical response

Στην εργασία αυτή περιγράφεται το τρισδιάστατο μικροπορώδες μεταλλο-χαλκογενικό υλικό $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Zn}_2\text{Sn}_3\text{Se}_9(\text{MeNH}_2)]$ (**1**) που παρουσιάζει ένα καινοφανή δομικό τύπο. Η ένωση (**1**) απομονώθηκε με υδροθερμική σύνθεση, με την αντίδραση των μετάλλων Sn, Zn, Se και υδατικής μεθυλαμίνης στους 190°C . Η βασική δομική μονάδα στην ένωση (**1**) είναι το $[\text{ZnSn}_3\text{Se}_{10}]^{6-}$ cluster (**1a**), που είναι το πρώτο παράδειγμα T_2 υπερ-τετραέδρου που σχηματίζεται από μέταλλα Zn και Sn. Ο τρόπος σύνδεσης των T_2 clusters στην ένωση (**1**) είναι μοναδικός ανάμεσα στα τρισδιάστατα μικροπορώδη μεταλλο-χαλκογενικά υλικά. Συγκεκριμένα, τα T_2 clusters στην ένωση (**1**) ενώνονται τόσο απευθείας διαμοιράζοντας γωνίες όσο και μέσω ενός μετάλλου. Επίσης η ένωση (**1**) αποτελεί από τα λίγα παραδείγματα μικροπορώδους μεταλλου-

χαλκογενικού υλικού που περιέχει στους πόρους υδατικό σύμπλοκο μεταλλοιόντος ως αντισταθμιστικό κατιόν. Η προσβασιμότητα των πόρων της ένωσης (1) εξετάστηκε με αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής με πρωτόνια. Το υλικό έδειξε πολύ μεγάλη σταθερότητα σε πολύ όξινο διάλυμα (μέχρι 6 M HCl) όπως διαπιστώθηκε με μετρήσεις περίθλασης σε σκόνη. Αναλύσεις με Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) and energy dispersive spectroscopy (EDS) έδειξαν ότι ο αριθμός των ατόμων του Zn μειώθηκε από τρία σε δύο, που είναι σύμφωνη με την ανταλλαγή του Zn^{2+} στους πόρους της δομής από 2 H^+ . Δεδομένου επίσης ότι η ένωση έχει χειρική δομή (space group P1), οπτική διαπερατότητα και polarizable framework, την καθιστούν ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα για την μελέτη μη γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων (NLO). Αυτές οι ιδιότητες μελετηθήκαν σε σκόνη και έδειξαν ότι η ένωση παρουσιάζει ισχυρή SHG ικανότητα που είναι περίπου ίση με το 60 % της SHG του εμπορικά διαθέσιμου υλικού $AgGaSe_2$. Επίσης NLO μελέτες με διαφορετικού μεγέθους σωματίδια της ένωσης (1) έδειξαν την ύπαρξη phase matching.

16. Layered metal sulfides: Exceptionally selective agents for radioactive strontium removal

Στην εργασία αυτή περιγράφεται ένα νέο φυλλόμορφο υλικό με τύπο $K_{2x}Mn_xSn_{3-x}S_6$ ($x = 0.5-0.95$) [KMS-1]. Η απομόνωση της ένωσης KMS-1 μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με σύνθεση σε στερεά κατάσταση είτε υδροθερμικά. Η δομή της ένωσης αποτελείται από οκταεδρικά ενταγμένα με S^{2-} μεταλλοιόντα (μικτά Mn^{2+}/Sn^{4+}) και ιόντα K^+ τα οποία βρίσκονται μεταξύ των φύλλων (layers) και είναι disordered. Η ευκινησία των K^+ μας οδήγησε να σκεφτούμε ότι πιθανά η KMS-1 ένωση θα παρουσιάζει ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες. Πράγματι, η KMS-1 ένωση έδειξε εξαιρετικές ιδιότητες ιοντοανταλλαγής με το Sr^{2+} . Η απορρόφηση του Sr^{2+} από το KMS-1 ακολουθεί το μοντέλο του Langmuir με ένα μέγιστο ποσό απορρόφησης ~ 77 mg Sr/g. Οι τιμές του distribution coefficient K_d , που αποτελούν δείκτη της συνάφειας και εκλεκτικότητας ενός υλικού για ένα ιόν, βρέθηκαν ιδιαίτερα μεγάλες φτάνοντας μέχρι και την τιμή $\sim 10^5$ mL/g, από τις μεγαλύτερες που έχουν αναφερθεί. Αντιδράσεις ιοντο-ανταλλαγής που έγιναν σε όξινα διαλύματα έδειξαν μία εντυπωσιακή απορροφητική ικανότητα του υλικού για Sr^{2+} σε όξινες συνθήκες με το υλικό να φτάνει στο ~ 96 % της μέγιστης ικανότητας τού σε pH 4.3 και να διατηρεί μια σημαντική ικανότητα να απορροφά Sr^{2+} (37 % της μέγιστης απορρόφησης) ακόμα και σε pH 1.7. Ακόμα πιο εντυπωσιακή ήταν η απόδοση του υλικού να απορροφά ίχνη Sr^{2+} (1-5

ppm) σε αλκαλικές συνθήκες (pH 13-14) και με παρουσία πολλής μεγάλης περίσσειας Na^+ (1.90×10^3 μέχρι 2.17×10^5 περισσότερο από το Sr^{2+}). Συγκεκριμένα το υλικό έδειξε ικανότητα να απορροφά ~ 99.8 και 92 % του Sr^{2+} (~ 1-5 ppm) σε pH 13 και 14 αντίστοιχα. Αυτή η ιδιότητα του υλικού σχετίζεται με την επεξεργασία των πυρηνικών αποβλήτων και την απομάκρυνση του ραδιενεργού στροντίου. Συγκρινόμενο το KMS-1 με άλλα υλικά γνωστά για τις απορροφητικές τους ικανότητες για το Sr^{2+} , φαίνεται ξεκάθαρα ότι το KMS-1 ξεπερνά τις άλλες ενώσεις όσον αφορά την ικανότητα για απορρόφηση κάτω από όξινες συνθήκες διατηρώντας παράλληλα εξαιρετική ικανότητα για απορρόφηση κάτω από αλκαλικές συνθήκες. Γενικότερα, τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας κατέδειξαν για πρώτη φορά ότι μεταλλο-σουλφιδικές ενώσεις θα ήταν δυνατό να αποτελέσουν μια καινούργια κατηγορία απορροφητικών υλικών για την αποτελεσματική κατεργασία πυρηνικών αποβλήτων.

17. $\text{H}_{2x}\text{Mn}_x\text{Sn}_{3-x}\text{S}_6$ ($x = 0.11-0.25$): A novel reusable sorbent for highly specific mercury capture under extreme pH conditions

Στην εργασία αυτή περιγράφεται ένα νέο μεταλλο-σουλφιδικό οξύ με χημικό τύπο $\text{H}_{2x}\text{Mn}_x\text{Sn}_{3-x}\text{S}_6$ ($x = 0.11-0.25$) (LHMS-1). Παρασκευάζεται από την ένωση $\text{K}_{2x}\text{Mn}_x\text{Sn}_{3-x}\text{S}_6$ ($x = 0.5-0.95$) (KMS-1) με επεξεργασία της τελευταίας με ισχυρό οξύ. Η ένωση LHMS-1 έχει φυλλόμορφη δομή, παρόμοια με τη δομή του SnS_2 . Η ένωση χαρακτηρίστηκε με μια σειρά από αναλυτικές και φασματοσκοπικές τεχνικές (EDS, PXRD, PDF, ICP-AES, IR, NIR/UV-Vis, Pyrolysis MS, TGA). Με εκτεταμένες αναλύσεις ICP-MS δείχτηκε ότι η ένωση έχει μια τεράστια τάση να απορροφά πολύ μαλακά μεταλλοίοντα όπως Hg^{2+} , Ag^+ και αυτό γίνεται εφικτό με μία ταχεία αντίδραση ιοντοανταλλαγής. Η εξαιρετική ικανότητα του υλικού να απορροφά Hg^{2+} αντανakλάται στις πολύ μεγάλες τιμές του συντελεστή κατανομής K_d ($>10^6$ mL/g). Αυτή η ικανότητα του υλικού διατηρείται σε μια πολύ μεγάλη περιοχή τιμών pH, ακόμα και παρουσία πολύ πυκνών διαλυμάτων HCl και HNO_3 . Το υλικό LHMS-1 είναι σημαντικά περισσότερο εκλεκτικό για Hg^{2+} , Ag^+ σε σχέση με τα λιγότερο μαλακά μεταλλοίοντα Pb^{2+} και Cd^{2+} . Τα ιόντα Hg^{2+} ακινητοποιούνται σε οκταεδρικές θέσεις μεταξύ των φύλλων όπως προτείνεται από την pair distribution function (PDF) analysis. Το LHMS-1 βρέθηκε ικανό να ελαττώνει ίχνη Hg^{2+} (π.χ. <100 ppb) σε επίπεδα πολύ πιο χαμηλά από τα επιτρεπόμενα για το πόσιμο νερό σε λιγότερο από δύο λεπτά. Επίσης το υλικό με τον απορροφημένο υδράργυρο έδειξε αξιοσημείωτη υδροθερμική σταθερότητα και μεγάλη αντίσταση σε 6M HCl . Η ένωση LHMS-1 μπορεί να

αναγεννηθεί με επεξεργασία του υλικού με τον απορροφημένο υδράργυρο με 12M HCl και να επαναχρησιμοποιηθεί χωρίς απώλεια της αρχικής της ικανότητας απορρόφησης υδραργύρου.

18. Rapid and efficient sequestration of heavy metals from water with layered metal sulphides

Στην εργασία αυτή περιγράφονται οι εξαιρετικές ιδιότητες ιοντοανταλλαγής των ενώσεων $K_{2x}Mn_xSn_{3-x}S_6$ ($x=0.5-0.95$) (KMS-1) και $K_{2x}Mg_xSn_{3-x}S_6$ ($x=0.5-0.95$) (KMS-2) για μια ποικιλία από μαλακά μεταλλοίοντα. Συγκεκριμένα, το KMS-1 παρουσιάζει μεγάλη ικανότητα απορρόφησης για Hg^{2+} , Pb^{2+} και Cd^{2+} που μετρήθηκε 377.2, 319 and 329 mg/g αντίστοιχα και μεγάλες τιμές συντελεστή κατανομής K_d στην περιοχή 3.50×10^4 - 3.90×10^5 (Hg^{2+}), 1.29×10^5 - 1.40×10^6 (Pb^{2+}) και 1.16×10^7 - 1.32×10^7 mL/g (Cd^{2+}). Αξιοσημείωτα, η ένωση παρουσιάζει εξαιρετική ικανότητα απορρόφησης Cd^{2+} ακόμα και σε ακραία όξινες σύνθηκες (pH~0). Αναλυτικά δεδομένα (EDS, ICP-AES) έδειξαν ότι τα ιόντα Cd^{2+} εμπλέκονται σε μία ασυνήθιστη διαδικασία ιοντοανταλλαγής, ανταλλάσσοντας όχι μόνο τα ιόντα K^+ από τον χώρο μεταξύ των φύλλων αλλά και τα ιόντα Mn^{2+} από τα φύλλα (layers). Πειράματα συναγωνισμού έδειξαν ότι α) το KMS-1 έχει παρόμοια προτίμηση για τα ιόντα Hg^{2+} , Pb^{2+} και Cd^{2+} μειώνοντας τις συγκεντρώσεις όλων των ιόντων πολύ χαμηλότερα από τα επιτρεπόμενα όρια για το πόσιμο νερό και β) πολύ υψηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολυτών (NaCl, $CaCl_2$) έχουν μηδενική επίδραση στην απορρόφηση αυτών των ιόντων από το KMS-1. Πειράματα κινητικής πραγματοποιήθηκαν με δείγματα πόσιμου νερού στα οποία προστέθηκαν ίχνη Hg^{2+} , Pb^{2+} και Cd^{2+} (50-100 ppb). Τα αποτελέσματα των αναλύσεων ICP-MS έδειξαν ότι η ένωση μπόρεσε να μειώσει μόλις σε δύο λεπτά τις συγκεντρώσεις όλων των ιόντων σε επίπεδα πολύ χαμηλότερα από τα επιτρεπόμενα. Η ανάλογη ένωση $K_{2x}Mg_xSn_{3-x}S_6$ ($x=0.5-0.95$) (KMS-2) μελετήθηκε επίσης ως προς την ικανότητα απορρόφησης βαρέων μεταλλοίωντων και τα αποτελέσματα ήταν το ίδιο καλά όπως και για την ένωση KMS-1. Κάνοντας μία σύγκριση του KMS-1 με άλλα απορροφητικά υλικά, φαίνεται ξεκάθαρα η υπεροχή του KMS-1. Το KMS-1 είναι το μόνο υλικό με ικανότητα απορρόφησης όλων των βαρέων μεταλλο-ίωντων Hg^{2+} , Pb^{2+} και Cd^{2+} και όχι μόνο του υδραργύρου. Το KMS-1 παρουσιάζει την μεγαλύτερη ικανότητα απορρόφησης για Cd^{2+} ανάμεσα στα άλλα υλικά. Επιπλέον, το KMS-1 είναι ικανό να απορροφά Pb^{2+} από όξινα (pH~3) μέχρι αλκαλικά (pH~9) διαλύματα, ενώ ενώσεις με λειτουργικές ομάδες θειόλης δείχνουν πολύ μικρή απορρόφηση για Pb^{2+} σε pH<5. Αξιοσημείωτα, το KMS-1 μπορεί να απορροφά Cd^{2+}

ακόμα και σε $\text{pH} < 0$, τη στιγμή που όλα τα γνωστά απορροφητικά υλικά είναι ανενεργά ως προς την απορρόφηση Cd^{2+} σε $\text{pH} < 3$. Τέλος, το KMS-1 είναι πολύ σταθερό στην ατμόσφαιρα και στο νερό, σε αντίθεση με τις ενώσεις που περιέχουν θειόλες που με τον καιρό καθίστανται ανενεργες λόγω οξείδωσης τους σε δισουλφίδιο.

19. Highly efficient and rapid Cs^+ uptake by the layered sulphide $\text{K}_{2x}\text{Mn}_x\text{Sn}_{3-x}\text{S}_6$ (KMS-1)

Οι ιδιότητες ιοντοανταλλαγής του φυλλόμορφου σουλφιδικού υλικού $\text{K}_{2x}\text{Mn}_x\text{Sn}_{3-x}\text{S}_6$ ($x = 0.5-0.95$) (KMS-1) με κατιόντα Cs^+ και Rb^+ περιγράφονται στην συγκεκριμένη εργασία. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), στοιχειακές αναλύσεις και κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους έδειξαν ότι η ανταλλαγές αυτές προχωράν ποσοτικά και τοποτακτικά. Αυτά τα δεδομένα επίσης αποκάλυψαν ότι η ανταλλαγή Cs^+ συνοδεύεται από μια σπάνια τοποτακτική οξείδωση του Mn^{2+} σε Mn^{3+} που προκαλείται από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, ενώ η ανταλλαγή Rb^+ ελάχιστα τροποποιεί την οξειδωτική κατάσταση του Mn. Η απορρόφηση Cs^+ από το KMS-1 ακολουθεί το μοντέλο Langmuir με μεγάλο μέγιστο ποσό απορρόφησης 226(4) mg/g ($\text{pH} \sim 7$) και συντελεστές κατανομής που φτάνουν σε τιμές μέχρι και 2×10^4 mL/g. Η ένωση KMS-1 έδειξε ικανότητα να απορροφά σημαντικά το Cs^+ τόσο κάτω από ισχυρά όξινες ($\text{pH} 0.7-2.6$) όσο και βασικές συνθήκες ($\text{pH} 10-12$). Η κινητική της απορρόφησης Cs^+ είναι ιδιαίτερα γρήγορη ($>90\%$ απομάκρυνση ~ 1 ppm Cs^+ σε μόλις 5 λεπτά) και επίσης η KMS-1 μπορεί να απορροφήσει αποτελεσματικά Cs^+ από διαλύματα όπου συνυπάρχουν διάφορα ανταγωνιστικά κατιόντα. Είναι επίσης σημαντικό ότι η KMS-1 μπορεί να αναγεννηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί για απορρόφηση Cs^+ . Συνολικά, τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης εργασίας έδειξαν ότι τα φυλλόμορφα σουλφιδικά υλικά μπορεί να είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά για τον καθαρισμό ραδιενεργού ισотоπού ^{137}Cs . Η εκλεκτικότητα σε σχέση με άλλα ιόντα αλκαλίων δεν οφείλεται σε επίδραση του μεγέθους των ιόντων αλλά στις πιο ισχυρές $\text{Cs}^+ \cdots \text{S}$ αλληλεπιδράσεις μαλακού οξέος/μαλακής βάσης.

20. Use of hydrazine in the solvothermal synthesis of chalcogenides: the novel framework material $[\text{Mn}_2\text{SnS}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2]$

Το σύστημα Mn/Sn/S/υδραζίνη/ H_2O στους 150°C έδωσε την ένωση $[\text{Mn}_2\text{SnS}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2]$ (1). Η ένωση παρουσιάζει μια μοναδική ουδέτερη τρισδιάστατη δομή με γεφυρωτικούς υποκαταστάτες υδραζίνης και μια ποικιλία τρόπων διασύνδεσης μεταξύ οκταέδρων MnL_6 ($\text{L} = \text{N}, \text{S}$). Η πολύπλοκη δομή της ένωσης (1) οδήγησε σε ισχυρές αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις

μεταξύ των κέντρων Mn^{2+} και θερμοκρασία Neel ~ 41 K. Η απομόνωση της (1) αποκαλύπτει την ικανότητα της υδραζίνης να οδηγεί σε νεά χαλκογενικά υλικά κάτω απο διαλυτοθερμικές συνθήκες.

21. New type diothelene complex based on 4,5-(1,4-dioxane-2,3-diylldithio)-1,3-dithiol ligand: Synthesis, experimental and theoretical investigation

Ένα νέο σύμπλοκο νικελίου με έναν εκτεταμένο υποκαταστάτη διθειολενίου $Ni(edodddt)_2$ ($edodddt = 2,3,4a,8a$ -tetrahydro-dithiine [2,3-b] [1,4] dioxo-6,7-dithiolene) συντέθηκε και χαρακτηρίστηκε με ηλεκτροχημικές μετρήσεις, φασματοσκοπία υπερύθρου, UV-Vis και NMR. Επίσης επιλύθηκε η δομή με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Ακόμα πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί DFT προκειμένου να γίνει σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα και να γίνουν κατανοητές οι ιδιότητες αυτού του νέου συμπλόκου.

22. (2E,4E,6E)-3-Methyl-7-(pyren-1-yl)octa-2,4,6-trienoic acid

Η ένωση $C_{25}H_{20}O_2$ συντέθηκε απο αντίδραση μεταξύ triphenyl[1-(pyren-1-yl)ethyl]phosphonium bromide και ethyl (2E,4E)-3-methyl-6-oxohexa-2,4-dienoate. Η ασύμμετρη δομική μονάδα περιλαμβάνει δύο ανεξάρτητα κρυσταλλογραφικά μόρια (A και B), που διευθετούνται σχεδόν παράλληλα μεταξύ τους μέσα στην κρυσταλλική δομή. Η αλυσίδα τριενίου δεν είναι συνεπίπεδη με τον δακτύλιο πυρενίου, που σχηματίζουν διέδρες γωνίες $52.8(1)^{\circ}$ και $42.2(1)^{\circ}$ για τα μόρια A και B αντίστοιχα. Διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των καρβοξυλομάδων των μορίων οδηγούν στο σχηματισμό κεντροσυμμετρικών ζευγών AA και BB.

23. Ordering Phenomena in Complex Chalcogenides - the Showcase of $A_2In_{12}Q_{19}$ ($A = K, Tl, NH_4$; $Q = Se, Te$) and Pseudobinary In_2Q_3

Μια σειρά απο ενώσεις με την γενικό χημικό τύπο $A_2In_{12}Q_{19}$ ($A = K, Tl, NH_4$; $Q = Se, Te$) χαρακτηρίστηκαν με συνδυασμό μελετών κρυσταλλογραφίας ακτίνων X και high-resolution transmission-electron microscopy (HRTEM). Σε όλες τις ενώσεις βρέθηκαν παρόμοιες νανοδομές. Παρόλο που μερική διευθέτηση σε τάξη των νανοπεριοχών βρέθηκε για την $K_2In_{12}Se_{19}$, η συνολική νανοδομή δείχνει περιοχές απο τέλειως τυχαία διευθέτηση ως ένατης τάξης υπερδομή. Για τις ενώσεις $K_2In_{12}Se_{19-x}Te_x$ και $K_{2-y}Tl_yIn_{12}Se_{19}$ παρατηρήθηκε η ύπαρξη

δεύτερης τάξης υπερδομή που είναι δυνατό να διαπιστωθεί και σε μακροσκοπικό επίπεδο με περίθλαση ακτίνων X. $(\text{NH}_4)_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$ είναι ειδική περίπτωση για την οποία εμφανίζεται ασθενή διευθέτηση των περιθλάσεων σε μορφή εξαγωνικού δακτυλίου αλλά αυτό δεν είναι σταθερό στο HRTEM. Αντίθετα εξαφανίζεται και αντικαθίσταται από μία δεύτερης τάξης υπερδομή όπως παρουσιάζουν οι ενώσεις $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19-x}\text{Te}_x$ και $\text{K}_{2-y}\text{Tl}_y\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$, πιθανά λόγω διεύρυνσης των νανοπεριοχών και διάσπαση των ιόντων NH_4^+ σε αέρια NH_3 . Προς έκπληξη μας η ψευδο-δυαδική ένωση In_2Q_3 δείχνει παρόμοιες νανοπεριοχές με την ένωση $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$, αλλά συνολικά παρουσιάζει παρόμοια υπερδομή με τις ενώσεις $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19-x}\text{Te}_x$ και $\text{K}_{2-y}\text{Tl}_y\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$.

24. Structural motifs and biological studies of new antimony(III) iodide complexes with thiones

Οκτώ νέα σύμπλοκα ιωδιούχου αντιμονίου (III) με ετεροκυκλικά θειοαμίδια, 2-mercapto-1-methylimidazole(MMI), 2-mercaptobenzimidazole (MBZIM), 5-ethoxy-2-mercaptobenzimidazole (EtMBZIM), 2-mercaptothiazolidine (MTZD), 3-methyl-2-mercaptobenzothiazole (NMeMBZT), 2-mercapto-3,4,5,6-tetrahydropyrimidine (tHPMT), 2-mercaptopyridine (PYT), και 2-mercaptopyrimidine (PMT) με χημικούς τύπους $\{[\text{SbI}_3(\text{MMI})_2] \cdot 3\text{MeOH}\}$ (1), $[\text{SbI}_3(\text{MBZIM})_2]$ (2), $\{[\text{SbI}_2(\mu_2\text{-I})(\text{EtMBZIM})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$ (3), $[\text{SbI}_3(\text{MTZD})]$ (4), $[(\text{NMeMBZT})\text{SbI}_2(\mu_2\text{-I})_2(\mu_2\text{-S-NMeMBZT})\text{SbI}_2(\text{NMeMBZT})]$ (5), $\{[\text{SbI}_3(\text{tHPMT})_3] \cdot 3\text{MeOH}\}$ (6), $[\text{SbI}_3(\text{PYT})]$ (7), and $[\text{SbI}_3(\text{PMT})_2]$ (8), συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν με στοιχειακή ανάλυση, φασματοσκοπίες FT-IR και FT-Raman και θερμική ανάλυση (TG-DTA). Οι κρυσταλλικές δομές των ενώσεων 3, 4, 5, 6, και 7 επιλύθηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Οι ενώσεις δείχνουν ενδιαφέροντα δομικά χαρακτηριστικά και επίσης μελετήθηκαν για την *in vitro* κυτοτοξικότητα τους και βρέθηκαν ότι έχουν ικανοποιητική δραστηριότητα για καρκινικά κύτταρα συγκρινόμενη με τη δραστηριότητα συμπλόκων χλωριούχου και βρωμιούχου αντιμονίου (III).

25. Zinc(II) and nickel(II) benzoate complexes from the use of 1-methyl-4,5-diphenylimidazole

Δύο νέα σύμπλοκα $[\text{Zn}(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{L})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ (1· 2MeOH) και $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{L})_2] \cdot 2\text{MeCN}$ (2· 2MeCN) (L = 1-methyl-4,5-diphenylimidazole) συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων X προκειμένου να γίνουν κατανοητές οι διαμοριακές

αλληλεπιδράσεις που καθορίζουν την υπερμοριακή οργάνωση αυτών των ενώσεων. Στην ένωση $1 \cdot 2\text{MeOH}$ το βενζοϊκό ιόν λειτουργεί ως μονοδοντικός υποκαταστάτης που οδηγεί σε παραμορφωμένο τετραεδρικό N_2O_2 περιβάλλον ένταξης. Η ένωση $2 \cdot 2\text{MeCN}$ παρουσιάζει δομή έλικας πλοίου με κάθε Ni^{2+} να υιοθετεί τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία ένταξης με τέσσερα βενζοϊκά άτομα O στο επίπεδο και ένα πυριδινικό άτομο N ως αξονικός υποκαταστάτης. Η δομή της ένωσης $1 \cdot 2\text{MeOH}$ σταθεροποιείται μέσω ενδομοριακών π - π αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων γειτονικών 1-methyl-4,5-diphenylimidazole υποκαταστατών.

26. Synthesis and structural characterization of a metal cluster and a coordination polymer based on the $[\text{Mn}_6(\mu_4\text{-O})_2]^{10+}$ unit

Ένα 1-D πολυμέρες ένταξης $\{[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ ($1 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$) $_\infty$ και η πολυμεταλλική πλειάδα $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_{10}(\text{py})_2(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})) \cdot 2\text{MeCN}$ ($2 \cdot 2\text{MeCN}$). Οι δύο ενώσεις συντέθηκαν από αντιδράσεις σε θερμοκρασία δωματίου των ενώσεων $[\text{Mn}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{L})_2(\text{L}')]]$ ($\text{R} = \text{Me}$, $\text{L} = \text{L}' = \text{py}$, ($1 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$) $_\infty$; $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{L} = \text{py}$, $\text{L}' = \text{H}_2\text{O}$, $2 \cdot 2\text{MeCN}$) παρουσία 3-υδροξυ-μεθυλπυριδίνης (3hmpH) σε ακετονιτρίλιο. Οι δομές αυτών των ενώσεων βασίζονται σε εξαπυρηνικές πλειάδες μεικτού σθένους μαγγανίου-καρβοξυλικών που περιέχουν την μονάδα $[\text{Mn}_4^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}(\mu_4\text{-O})_2]^{10+}$. Η ένωση ($1 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$) $_\infty$ αποτελείται από zigzag πολυμερικές αλυσίδες αποτελούμενες από $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]$ επαλαμβανόμενες ομάδες συνδεόμενες μέσω οξικών υποκαταστατών, ενώ η ένωση $2 \cdot 2\text{MeCN}$ αποτελεί μια απομονώμενη Mn_6 -βενζοϊκή πολυμεταλλική πλειάδα.

27. New mixed-valence $\text{Mn}^{\text{II/III}}_6$ complexes bearing oximato and azido ligands: Synthesis, and structural and magnetic characterization

Η χρήση συνδυασμού του ανιόντος της of methyl 2-pyridyl ketone oxime (mpko^-) και αζιδίων (N_3^-) στη χημεία Mn έδωσε 2 νέες πολυμεταλλικές πλειάδες $[\text{Mn}_6\text{O}_3(\text{N}_3)_3(\text{mpko})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2$ (1) και $[\text{Mn}_6\text{O}_3(\text{N}_3)_5(\text{mpko})_6(\text{H}_2\text{O})]$ (2), που είναι μικτού σθένους (Mn^{II} , 5 Mn^{III}). Η αντίδραση $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mpkoH , NaN_3 και NEt_3 (αναλογία 1:1:1:1) σε MeOH δίνει το κατιονικό σύμπλοκο (1), ενώ παρόμοια αντίδραση χρησιμοποιώντας επιπλέον NaO_2CMe οδηγεί στο ουδέτερο σύμπλοκο (2). Οι ενώσεις αυτές έχουν καινοφανείς δομικές τοπολογίες και περιέχουν 6 Mn που σχηματίζουν δύο τρίγωνα διαμοιραζόμενα μια κορυφή.

28. Synthesis and non-linear optical properties of some novel nickel derivatives

Ένα νέο σύμπλοκο νικελίου με έναν εκτεταμένο υποκαταστάτη διθειολενίου [Ni(etodddt)₂] (etodddt = 4,5-(1,4-oxathiane-2,3-diyl)dithio)-1,3-dithiole) συντέθηκε και χαρακτηρίστηκε με διάφορες τεχνικές. Η δομή της ένωσης προσδιορίστηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Τα δυναμικά οξειδοαναγωγής υπολογίστηκαν με κυκλική βολταμετρία και έγινε σύγκριση με άλλα παρόμοια διθειολενικά σύμπλοκα. Επίσης συντέθηκαν και άλλες ενώσεις του Ni: [Ni(dddt)₂] (dddt=(5,6-dihydro-1,4-dithiine-2,3-dithiole) και [Ni(pddt)₂] (pddt =6,7-dihydro-5H-[1,4] dithiepine-2,3-ddithiole). Οι μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες των ενώσεων μετρήθηκαν στην περιοχή του ορατού (532 nm) και του υπερύθρου (1064 nm)

29. α-Benzoin oxime in higher oxidation state 3d metal cluster chemistry: Structural and magnetic study of a new Mn^{III}₉ complex

Η χρήση για πρώτη φορά του υποκαταστάτη R-benzoin oxime (bzoxH₂) στη χημεία πολυμεταλλικών πλειάδων 3d μεταλλοιδόντων υψηλής οξειδωτικής κατάστασης έδωσε μια εννεα-πυρηνική μεταλλική πλειάδα Mn³⁺ με ένα καινοφανή μεταλλικό πυρήνα που αποτελείται από δύο τριγωνικές [Mn₃(μ₃-O²⁻)(μ-ON)₃]⁴⁺ μονάδες που συνδεόνται μέσω μιας γραμμικής [Mn₃(μ-ON)₆]³⁺ μονάδα. Η πολυμεταλλική πλειάδα είναι αντισιδηρομαγνητικά συζευγμένη και παρουσιάζει κατάσταση σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση S = 3.

30. Tricyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonane-3,7-diyl bis(methanesulfonate)

Η κρυσταλλική δομή της ένωσης προσδιορίστηκε προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση των μεσουλ-ομάδων στα μήκη δεσμών των γειτονικών τεταρτοταγών ατόμων C. Οι δύο τεταρτοταγείς άνθρακες του σκελετού του noradamantane και τα δύο άτομα O στα οποία ενώνονται είναι συνεπίπεδα (μέγιστη απόκλιση από το επίπεδο ~ 0.01 Å). Το μήκος δεσμού C-C των τεταρτοταγών ατόμων είναι 1.597(3) Å, σημαντικά μεγαλύτερο από τα υπόλοιπα μήκη δεσμών C-C του μορίου.

31. Structural characterization of the {3[HBPMTU]+·3[X]·nH₂O} salts (BPM TU = 1,3-bis(3-pyridylmethyl)-2-thiourea and X = Cl, Br, I). A polychlorine network based on O···Cl- and OH···Cl- interactions

Ιοντικά άλατα με τους χημικό τύπο $\{3[\text{HBPMTU}]^+ \cdot 3[\text{X}]^- \cdot n\text{H}_2\text{O}\}$ (BPM TU=1,3-bis(3-pyridylmethyl)-2-thiourea, $\text{X}=\text{Cl}^-$ and $n = 1.5$ (**1**), $\text{X} = \text{Br}^-$ and $n = 1$ (**2**), $\text{X} = \text{I}^-$ and $n = 1$ (**3**)) συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων X, περίθλαση ακτίνων X σε σκόνη, στοιχειακές αναλύσεις, TG-DTA, FT-IR, far-IR, Raman, ESI-MS και ^1H , ^{13}C -NMR. Στην **1** $\text{OH} \cdots \text{Cl}^-$ δεσμοί υδρογόνου οδηγεί στο σχηματισμό 1- D zigzag τετραμερικά σύμπλοκα αποτελούμενα από τέσσερα Cl^- γεφυρωμένα από τέσσερα H_2O . Με θέρμανση της **1** στους 100°C για 4 h δεν απομακρύνει τα μόρια νερού πλέγματος και η δομή διατηρείται. Στην **2** $\text{NH} \cdots \text{Br}^-$ δεσμοί H σταθεροποιούν μια υπερμοριακή δομή. Σε αυτήν την περίπτωση όμως μόνο 2 Br^- γεφυρώνονται από ένα H_2O μέσω $\text{OH} \cdots \text{Br}^-$ δεσμών H.

32. A $[\text{Mn}_{32}]$ double-decker wheel

Η πολυμεταλική πλειάδα $[\text{Mn}_{32}(\mu_4\text{-O})_8(\mu_3\text{-OH})_6(\text{Me-sao})_{14}(\text{O}_2\text{CMe})_{18}\text{Br}_8(\text{H}_2\text{O})_{10}](\text{OH})_2$ (Me-saoH₂ =2-hydroxyacetophenone oxime) συντέθηκε από την αντίδραση των $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaO_2CMe , 2-phenyl-1,2-propanediol (Ph-pdH₂) και Me-saoH₂ σε αναλογίες 1:1:1:1 σε MeCN. Η διόλη δεν εμφανίζεται στο τελικό προϊόν, αλλά η παρουσία της είναι απαραίτητη για την απόμόνωση της $[\text{Mn}_{32}]$ πλειάδας. Η κρυσταλλική δομή της ένωσης βασίζεται σε ένα κεντροσυμμετρικό, μικτού σθένους $[\text{Mn}_{18}^{\text{II}}\text{Mn}_{14}^{\text{III}}]$ διπλό δακτύλιο, που αποτελείται από δύο συνδεδεμένους, παράλληλους μεταξύ τους, δακτύλιους $[\text{Mn}_7^{\text{II}}\text{Mn}_7^{\text{III}}]$ με δομή στέματος. Η πλειάδα $[\text{Mn}_{32}]$ είναι σπάνιο παράδειγμα ένωσης με δομή διπλού δακτύλιου και επίσης αποτελεί την ένωση με την μεγαλύτερη πυρηνικότητα με τέτοια δομή. Επίσης είναι η μοναδική ένωση με δομή διπλού δακτύλιου που εμφανίζει συμπεριφορά μαγνήτη μοναδικού μορίου, καθώς επίσης παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενεργειακό φράγμα για αναστροφή της μαγνήτισης ανάμεσα σε όλες τις ενώσεις με δομή δακτυλίου και γενικά στους μαγνήτες μοναδικού μορίου με πυρηνικότητα ίση ή μεγαλύτερη από 30.

33. Unexpected formation, X-ray structure, and characterization of the triangular $[\text{Ti}_3\text{O}(\text{OMe})_6(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3](\text{I}_3)$ complex from hydrolysis and methanolysis of $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{I}_2]$

Παρουσιάζεται μια αποτελεσματική μέθοδος για την απόμόνωση της ένωσης $[\text{Ti}_3\text{O}(\text{OMe})_6(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3](\text{I}_3)$ (**2**) μέσω μεθανόλυσης και πιθανά υδρόλυσης προϊόντων που προκύπτουν από την ένωση $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{I}_2]$ (**1**), κάτω από αερόβιες συνθήκες. Η κρυσταλλογραφία ακτίνων X αποκάλυψε ότι το κατιόν της **2** περιλαμβάνει τρία Ti σε τριγωνική διευθέτηση που γεφυρώνονται από ένα κεντρικό $\mu_3\text{-O}$. Το τελευταίο βρίσκεται $0.686 \text{ \AA}$ έξω από το Ti_3 επίπεδο.

Κάθε πλευρά του τριγώνου γεφυρώνεται από ένα Ο της ομάδας $\eta^1 : \mu\text{-MeO}^-$. Υπάρχουν επίσης τερματικοί υποκαταστάτες ομάδες μεθοξειδίου και τρία κυκλοπενταδιενύλια. Τα Ti είναι πενταενταγμένα σε ιδιαίτερα παραμορφωμένη γεωμετρία.

34. Synthesis, structural characterization and biological studies of novel mixed ligand Ag(I) complexes with triphenylphosphine and aspirin or salicylic acid

Δύο νέα, μικτού υποκατάστατη, σύμπλοκα του Ag(I) με τους χημικούς τύπους $\{[\text{Ag}(\text{tpp})_3(\text{asp})](\text{dmf})\}$ (**1**) ($\text{aspH} = o\text{-acetylsalicylic acid}$ και $\text{tpp} = \text{triphenylphosphine}$) και $[\text{Ag}(\text{tpp})_2(o\text{-Hbza})]$ (**2**) ($o\text{-HbzaH} = o\text{-hydroxy-benzoic acid}$) συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν με στοιχειακή ανάλυση, διάφορες φασματοσκοπικές τεχνικές και κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Τρία άτομα φωσφόρου και ένα καρβοξυλικό άτομο Ο από έναν αποπρωτονιωμένο υποκαταστάτη ασπιρίνης στην ένωση **1** και τρία άτομα φωσφόρου και δυο καρβοξυλικά άτομα Ο από έναν χηλικό υποκαταστάτη $o\text{-Hbza}$ στην ένωση **2** διευθετούνται τετραεδρικά γύρω από το ιόντα Ag(I) και στις δύο ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές, καθώς και οι ενώσεις νιτρικός άργυρος (I), tpp , aspNa και $o\text{-HbzaH}$ μετρήθηκαν για την *in vitro* κυτοτοξική δραστηριότητα ενάντια σε κύτταρα leiomyosarcoma (LMS), human breast adenocarcinoma κύτταρα (MCF-7) και normal human fetal lung fibroblasts (MRC-5) κύτταρα με Thiazolyl Blue Tetrazolium Bromide (MTT). Για όλες τις κυτταρο-καλλιέργειες οι **1** και **2** βρέθηκαν πιο δραστικές από το cisplatin.

35. A highly porous interpenetrated metal-organic framework from the use of a novel nanosized organic linker

Η χρήση ενός νέου ιδιαίτερα εκτεταμένου τρικαρβοξυλικού οξέος H_3hmpib ($\text{H}_3\text{hmpib} = 4,4',4''\text{-(1E)-(4,4',4''-(hydroxymethanetriyl)tris(benzene-4,1-diyl)tris(azan-1-yl-1-ylidene))tris(methan-1-yl-1-ylidene)tribenzoic acid}$) στη χημεία των μεταλλοργανικών πολυμερών ένταξης (metal-organic frameworks, MOFs) έδωσε την ένωση $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{hmpib})_2]$ με τοπολογία πυρίτη. Η ένωση παρουσιάζει με ιδιαίτερα πορώδη δομή με $\sim 77\%$ εν δυνάμει κενό χώρο και πόρους μεγέθους $\sim 14 \text{ \AA}$. Με ανταλλαγή των διαλυτών πλέγματος της ένωσης με CH_2Cl_2 και ξήρανση υπο κενό έγινε δυνατή η απομάκρυνση όλων των διαλυτών από τους πόρους και έτσι η ένωση έδειξε μεγάλη προσβάσιμη εσωτερική επιφάνεια (Langmuir surface area $2591 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, BET 2067

m^2g^{-1}). Επίσης η ένωση έδειξε ικανότητα για αποθήκευση H_2 (0.77 wt%) και ιδιαίτερα CO_2 (0.47 mmol g^{-1} και 0.33 mmol g^{-1} στους 273 K και 298 K αντίστοιχα). Είναι αξιοσημείωτο επίσης ότι η ένωση παρουσιάζει εκλεκτικότητα για CO_2 έναντι του CH_4 .

36. Interaction of antimony(III) chloride with thiourea, 2-mercapto-5-methyl-benzimidazole, 3-methyl-2-mercaptobenzothiazole, 2-mercaptopyrimidine, and 2-mercaptopyridine

Νέα σύμπλοκα χλωριδίων του αντιμονίου(III) με ετεροκυκλικά θειοαμίδια, θειουρία (TU), 2-mercapto-5-methyl-benzimidazole (MMBZIM), 3-methyl-2-mercaptobenzothiazole (MMBZT), 2-mercaptopyrimidine (PMT), 2-mercaptopyridine (PYT) με τους τύπους $[\text{SbCl}_3(\text{TU})_2]$ (1), $[\text{SbCl}_3(\text{MMBZIM})_2]$ (2), $[\text{SbCl}_3(\text{MMBZT})_2]$ (3), $[\text{SbCl}_3(\text{PMT})_2]$ (4), $[\text{SbCl}_3(\mu\text{-S})(\text{PYT})_2]$ (5) συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν με στοιχειακή ανάλυση, FT-IR και FT-Raman και TG-DTA. Η δομή της ένωσης 5 επιλύθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Η ένωση 5 κρυσταλλώνει στην ομάδα χώρου $C2/c$, με $a = 25.0169(10)$ Å, $b = 9.7952(3)$ Å, $c = 12.9329(5)$ Å, $\beta = 109.702(4)^\circ$, και $Z = 8$. Το ιόν Sb(III) υιοθετεί μια γεωμετρία τετραγωνική πυραμιδική με τρία ιόντα χλωρίου και ένα άτομο S απο την θειόνη, ενώ το δεύτερο S είναι αξονικό. Οι ενώσεις μετρήθηκαν για την βιολογική δραστηρότητα τους και έγινε σύγκριση με την ένωση $[\text{SbCl}_3(\text{MMI})_2]$ (6) (MMI = 2-mercapto-1-methylimidazole) και άλλες ισοδομικές ενώσεις. Τα σύμπλοκα έδειξαν μέτρια κυττοστατική δραστηρότητα εναντίον murine leukemia cells (L1210), murine mammary carcinoma cells (FM3A), human T-lymphocyte (Molt4/C8, CEM), και human cervix carcinoma (HeLa) cells. Τα χλώρο και ίωδο ανάλογα έδειξαν καλύτερη δραστηρότητα από τα αντίστοιχα βρώμο-ανάλογα.

37. Synthesis of sulfur containing analogues of the soluble guanylate cyclase inhibitor 8-bromo-4H-[1,2,4]oxadiazolo[3,4-c][1,4]benzoxazin-1-one NS2028

Σουλφιδικά ανάλογα του διαλυτού guanylate cyclase (sGC) NS2028 **1a** συντέθηκαν. Με αντίδραση του 8-bromo-2H-benzo[*b*][1,4]oxazin-3(4H)-one oxime (**6**) με το 1,1'-thiocarbonyldiimidazole (1.1 equiv) προέκυψε το carbamothioate 8-bromo-4H-[1,2,4]oxadiazolo[3,4-c][1,4]benzoxazine-1-thione (**3a**) σε απόδοση 83%. Εναλλακτικά αντιδρώντας το NS2028 **1a** με P_2S_5 (0.5 equiv) έδωσε το carbamothioate **3a** σε απόδοση 80%.

Παρόμοιες αντιδράσεις με τα 8-αρυλ-υποκατεστημένα ανάλογα του NS2028 **1b–d** με P_2S_5 έδωσαν τα carbamothioates **3b–d** σε αποδόσεις 64–91%. Παρόλο που είναι ιδιαίτερα σταθερά, τα carbamothioates **3a–d** μπορούν να ισομεριστούν με θερμική κατεργασία παρουσία Cu (10 mol %) για να δώσουν τα thiocarbamates **4a–d** σε μεγάλες αποδόσεις. Επιπλέον, αντίδραση των thiocarbamates **4a–d** με P_2S_5 (0.5 equiv) έδωσε τα carbamodithioates **5a–d** σε αποδόσεις 72–89%. Όλες οι νέες ενώσεις χαρακτηρίστηκαν πλήρως και επίσης οι δομές των ενώσεων **3a** και **4a** επιλύθηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων X.

38. Triangular $Ni^{II}_2Ln^{III}$ and $Ni^{II}_2Y^{III}$ complexes derived from di-2-pyridyl ketone: Synthesis, structures and magnetic properties

Η διερεύνηση του συστήματος the $Ni^{II}/M(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ /di-2-pyridyl ketone [(py)₂CO] σε EtOH οδήγησε στην απομόνωση Ni_2M κατιονικών συμπλόκων (M = λανθανίδιο, Y). Οι αντιδράσεις μεταξύ $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, (py)₂CO και βάσης (1:3:3:3) σε EtOH με ελαφριά θέρμανση έδωσαν τα ισοδομικά σύμπλοκα $[Ni_2Ln\{(py)_2C(OEt)(O)\}_3\{(py)_2C(OH)(O)\}(NO_3)(H_2O)](ClO_4)_2$ (Ln = Gd, **2**; Ln = Tb, **3**) σε υψηλές αποδόσεις. Οι υποκαταστάτες $(py)_2C(OEt)(O)^-$ και $(py)_2C(OH)(O)^-$ είναι τα μονοανιόντα των hemiketal και gem-diol αναλόγων της (py)₂CO αντίστοιχα. Τα ισοδομικά σύμπλοκα $[Ni_2M\{(py)_2C(OEt)(O)\}_4(NO_3)(H_2O)]_2[M(NO_3)_5](ClO_4)_2$ (M = Y, **4**; M = Tb, **5**; M = Dy, **6**) παρασκευάστηκαν από την 1:1 αντίδραση του μονοπυρηνικού “μεταλλο-υποκαταστάτη” $[Ni(O_2CMe)\{(py)_2CO\}\{(py)_2C(OH)_2\}](ClO_4)$ (**1**) και $M(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ σε EtOH κάτω από ήπια θέρμανση. Οι δομές των δικατιόντων **4–6** είναι παρόμοιες με εκείνες των **2** και **3**, με την μόνη διαφορά του να είναι η αντικατάσταση του υποκαταστάτη $(py)_2C(OH)(O)^-$ των **2,3** από τον $(py)_2C(OEt)(O)^-$ στις **3,4**. Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σε διαφορετικές θερμοκρασίες έδειξαν σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις για τις ενώσεις **2** και **3**.

39. The search for cobalt single-molecule magnets: A disk-like $Co^{III}Co^{II}_6$ cluster with a ligand derived from a novel transformation of 2-acetylpyridine

Η χρήση για πρώτη φορά της 2-ακετυλο-πυριδίνης (py)(Me)CO στη χημεία πολυμεταλλικών πλειάδων του Co και η σύνθεση, κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός και λεπτομερής μαγνητική μελέτη της ένωσης $[Co_7(OH)_6(L)_6](ClO_4)_3 \cdot 1.6H_2O$ (**1**·1.6H₂O) περιγράφονται [L^- είναι το ανιόν

του 2-(pyridine-2-yl)pentane-2-ol-4-one, (py)(Me)C(CH₂COCH₃)(O)⁻]. Η αντίδραση του Co(ClO₄)₂·6H₂O, (py)(Me)CO και NBuⁿ₄OMe (1:1:1.2) σε ακετόνη σε θερμοκρασία δωματίου κάτω από αερόβιες συνθήκες έδωσε 1·1.6H₂O σε απόδοση 35%. Το μικτού-σθένους κατιόν έχει δομή δακτυλίου ή δίσκου που περιλαμβάνει ένα κεντρικό οκταεδρικά ενταγμένο Co^{III} που ενώνεται με έξι περιφερειακά οκταεδρικά Co^{II} atoms μέσω έξι μ₃-OH⁻. Τα έξι Co^{II} στον δακτύλιο ενώνονται μεταξύ τους με έξι η¹:η¹:η¹:μ₂:L⁻ υποκαταστάτες και τα O των υδροξυ-ομάδων. Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σε διαφορετικές θερμοκρασίες έδειξαν ότι πιθανά η ένωση **1** είναι μαγνήτης μοναδικού μορίου και αυτό επιβεβαιώθηκε από μετρήσεις μαγνήτισης σε μονοκρυστάλλους σε διαφορετικά πεδία και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (μέχρι 0.04 K).

40. A systematic evaluation of the interplay of weak and strong supramolecular interactions in a series of Co(II) and Zn(II) Complexes tuned by ligand modification

Μια συστηματική διερεύνηση 21 συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης πραγματοποιήθηκε με σκοπό την εξερεύνηση του τρόπου με τον οποίο διαμοριακές δυνάμεις, ασθενείς και ισχυροί δεσμοί οδηγούν στο σχηματισμό των ενώσεων κατά την κρυστάλλωση. Οι ενώσεις παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας το αντιδρών σύστημα M^{II}/X⁻/L ή HL' (M^{II} = Co^{II}, Zn^{II}; X⁻ = Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, ClO₄⁻, L = 1-methyl-4,5-diphenylimidazole, HL' = 4,5-diphenylimidazole) και χαρακτηρίστηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Παρόλο που οι δύο υποκαταστάτες είναι δομικά παρόμοιοι, το πακετάρισμα των δομών των συμπλόκων είναι τελείως διαφορετικό. Στις δομές με τον υποκαταστάτη L, η τρισδιάστατη δομή βασίζεται σε ασθενείς 3D assembly is C-H...X, C-H...π, και ενδομοριακές π...π stacking αλληλεπιδράσεις, ενώ στις δομές με τον HL', οι αλληλεπιδράσεις N-H...X είναι αυτές που ξεκάθαρα κατευθύνουν την διεύθυνση των δομών αυτών στο χώρο.

41. Copper(I)/(II) or silver(I) ions towards 2-mercaptopyrimidine: An exploration of a chemical variability with possible biological implication

Η αντίδραση του χλωριούχου χαλκού(I) με 2-μερκαπτοπυριμιδίνη (pmtH) παρουσία τριφαινυλφωσφίνης (trp) σε 1:1:2 αναλογία οδηγεί στο σχηματισμό του μικτού υποκαταστάτη συμπλόκου με τον τύπο [CuCl(trp)₂(pmtH)] (**1**). Το διπυρηνικό σύμπλοκο {[Cu(trp)(pmt)]₂ 0.5(MeOH)} (**2**) συντέθηκε από την αντίδραση της **1** με δύο ισοδύναμα υδροξειδίου του νατρίου. Ωστόσο, η αντίδραση θειικού ή νιτρικού χαλκού(II) με pmtH και trp

σε αναλογία 1:2:2 απροσδόκητα οδήγησε στην απομόνωση του συμπλόκου $[\text{CuSH}(\text{tp})_2(\text{pmtH})]$ (3). Επιπλέον μελέτες έδειξαν ότι η ένωση $[\text{Cu}(\text{tp})_2(\text{pmt})]$ (4) συντίθεται από οξικό χαλκό(II) με pmtH παρουσία tp σε αναλογία 1:2:2, ενώ χωρίς ο $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ or CuSO_4 βρέθηκε ότι οξειδώνουν το pmtH προς το αντίστοιχο δισουλφίδιο $(\text{pmt})_2$. Για λόγους σύγκρισης οι ενώσεις του αργύρου $[\text{AgCl}(\text{tp})_2(\text{pmtH})]$ (5) or $[\text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{tp})_2(\text{pmtH})]$ (6) επίσης απομονώθηκαν. Όλες οι ενώσεις χαρακτηρίστηκαν με στοιχειακή ανάλυση, mid-, far-FT-IR και Raman, ^1H NMR, UV-Vis, ESI-MS, TG-DTA και κρυσταλλογραφία ακτίνων X.

42. Study on single crystal structure of the antimony(III) bromide complex with 3-methyl-2-mercaptobenzothiazole and biological activity of some antimony(III) bromide complexes with thioamides

Κρύσταλλοι της ένωσης $[\text{SbBr}_3(\text{MMBZT})_2]$ (1) (MMBZT = *N*-methyl-2-mercaptobenzothiazole) απομονώθηκαν από ακετονιτρίλιο/ μεθανόλη του διηθήματος που προκύπτει από την αντίδραση μεταξύ 3-methyl-2-mercaptobenzothiazole (MMBZT) σε μεθανόλη, με βρωμιούχο αντιμόνιο(III) σε ακετονιτρίλιο. Η κρυσταλλική δομή της ένωσης 1 ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Br}_3\text{N}_2\text{S}_4\text{Sb}$) προσδιορίστηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων X στους 100(2) K, με ομάδα χώρου *P*-1 και $a = 10.738(2) \text{ \AA}$, $b = 11.387(3) \text{ \AA}$, $c = 11.439(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 62.764^\circ$, $\beta = 63.36(2)^\circ$, $\gamma = 85.074(2)^\circ$, $Z = 2$. Η γεωμετρία γύρω από το μεταλλικό κέντρο είναι τετραγωνική πυραμιδική, με δύο S από τη θειόνη και δύο Br στο ισημερινό επίπεδο, ενώ το άλλο Br είναι αξονικός υποκαταστάτης. Η *in vitro* κυτοτοξικότητα σε leiomyosarcoma cells (LMS) των συμπλόκων $[\text{SbBr}_3(\text{MMBZT})_2]$ (1), $[\text{SbBr}_3(\text{TU})_2]$ (2), $[\text{SbBr}_3(\text{MMI})_2]$ (3), $\{[\text{SbBr}_2(\text{MBZIM})_4]^+ \cdot [\text{Br}]^- \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ (4), $\{[\text{SbBr}_2(\mu\text{-Br})(\text{MMBZIM})_2]_2\}$ (5), $\{[\text{SbBr}_2(\mu\text{-Br})(\text{EtMBZIM})_2]_2 \cdot \text{MeOH}\}$ (6), $\{[\text{SbBr}_3(\mu\text{-S-tHPMT})(\text{tHPMT})]_n\}$ (7), $\{[\text{SbBr}_2(\mu\text{-Br})(\text{PYT})_2]_n\}$ (8), $\{[\text{SbBr}_2(\mu\text{-Br})(\text{MTZD})_2]_n\}$ (9), and $\{[\text{SbBr}_5]^{2-} \cdot (\text{PMTH}_2^+)_2\}$ (10) (where TU = thiourea, MMI = methylimidazole, MBZIM = 2-mercaptobenzimidazole, MMBZIM = 2-mercapto-5-methyl-benzimidazole, EtMBZIM = 5-ethoxy-2-mercaptobenzimidazole, tHPMT = 2-mercapto-3,4,5,6-tetrahydro-pyrimidine, PYT = 2-mercaptopyridine, MTZD = 2-mercapto-thiazolidine, and PMTH = 2-mercaptopyrimidine) μετρήθηκε. Η ένωση 8 έδειξε την μεγαλύτερη δραστικότητα.

43. Pentanuclear complexes with unusual structural topologies from the initial use of two aliphatic amino - alcohol ligands in Fe chemistry

Πέντε νέες πενταπυρηνικές πλειάδες του Fe^{3+} με τις αλειφατικές αμινο-αλκοόλες 3-amino-1-propanol (Hap) και 2-(hydroxymethyl)piperidine (Hhmpip) με τύπο $[\text{Fe}_5(\mu_3\text{-O})_2(\text{L})_4(\text{O}_2\text{CR})_7]$ [$\text{L} = \text{ap}^-$, $\text{R} = \text{Ph}$ (1); $\text{L} = \text{ap}^-$, $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ (2); $\text{L} = \text{hmpip}^-$, $\text{R} = \text{Ph}$ (3); $\text{L} = \text{hmpip}^-$, $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ (4)] and $[\text{Fe}_5(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_8(\text{ap})_2\text{Cl}(\text{HO}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)]$ (5) περιγράφονται. Οι ενώσεις 1–4 παρασκευάστηκαν από αντιδράσεις προσχηματισμένων τριπυρηνικών ενώσεων Fe^{3+} με τους υποκαταστάτες σε αναλογία 1:5 σε MeCN (1, 3, 4) ή DMF (2), ενώ η ένωση 5 συντέθηκε από την αντίδραση FeCl_3 με την Hap παρουσία $\text{HO}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ σε αναλογία 1:3:2 σε MeCN. Οι ενώσεις 1–5 είναι τα πρώτα παραδείγματα ενώσεων Fe^{3+} με τους υποκαταστάτες Hap και Hhmpip. Οι δομές των 1–4 περιλαμβάνουν ένα επίπεδο $[\text{Fe}_5(\mu_3\text{-O})_2]^{11+}$ πυρήνα που αποτελείται από δύο τρίγωνα $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})]^{7+}$ που μοιράζονται μια κορυφή. Η δομή της 5 βασίζεται στον πυρήνα $[\text{Fe}_5(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-O})]^{11+}$, στον οποίο 5 Fe^{3+} ions υιοθετούν μονοεπιστεγασμένη τριγωνική πυραμιδική τοπολογία. Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σε διαφορετικές θερμοκρασίες έδειξαν την ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων στις ενώσεις 1 και 5 που οδηγούν σε θεμελιώδη κατάσταση του σπιν $S = 5/2$. Η φασματοσκοπία Mössbauer έδειξε ότι όλα τα ιόντα σιδήρου είναι στην Fe^{3+} ($S = 5/2$) οξειδωτική κατάσταση.

44. Synthesis, characterization and biological studies of new antimony(III) halide complexes with ω -thiocaprolactam

Τρία νέα σύμπλοκα αλογονιδίων του αντιμονίου(III) (SbX_3 , $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I) με την thione ω -thiocaprolactam (1-azacycloheptane-2-thione, (Hthcl)) με τύπο $\{[\text{SbCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{Hthcl})_2]_n\}$ (1), $\{[(\text{SbBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{Hthcl})_2)_2]\}$ (2) και $\{[(\text{SbI}_2(\mu_2\text{-I})(\text{Hthcl})_2)_2]\}$ (3) συντέθηκαν από αντίδραση SbX_3 με ω -thiocaprolactam σε στοιχειομετρία 1:2. Τα σύμπλοκα χαρακτηρίστηκαν με στοιχειακή ανάλυση, FT-IR, ^1H , ^{13}C NMR και TG-DTA. Οι κρυσταλλικές δομές του υποκαταστάτη ω -thiocaprolactam και των συμπλόκων 1–3 προσδιορίστηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Οι ενώσεις 1–3 και η ω -thiocaprolactam μετρήθηκαν για την in vitro κυτοτοξική δραστηριότητα εναντίον leiomyosarcoma (LMS) και human breast adenocarcinoma (MCF-7) tumor κύτταρα και βρέθηκαν να είναι ιδιαίτερα δραστικά και για τις δυο σειρές κυττάρων. Η μεγαλύτερη δραστηριότητα βρέθηκε για την 3 ένωση με IC_{50}

$0.12 \pm 0.04 \mu\text{M}$ (LMS) και $0.76 \pm 0.16 \mu\text{M}$ (MCF-7) που είναι 60 και 10 φορές πιο δραστική αντίστοιχα από το cisplatin.

45. Insertion of functional groups into a Nd^{3+} metal-organic framework via single-crystal-to-single-crystal coordinating solvent exchange

Οι μετασχηματισμοί μονοκρυστάλλων αντιπροσωπεύουν κάποια από τα πιο συναρπαστικά φαινόμενα στη χημεία. Δεν είναι μόνο ενδιαφέροντες από άποψη βασικής χημείας αλλά επίσης αποτελούν και μέθοδο τροποποίησης ή βελτιστοποίησης ιδιοτήτων των υλικών μέσω της μετασυνθετικής εισαγωγής κατάλληλων οργανικών μορίων ή οργανικών λειτουργικών ομάδων στις δομές τους. Στην εργασία αυτή περιγράφεται ένα καινούργιο ευκίνητο μεταλλοργανικό πολυμερές του Nd^{3+} , που παρουσιάζει μοναδική ικανότητα να υφίσταται μια πληθώρα μετασχηματισμών μονοκρυστάλλων με κάποιους από αυτούς να είναι ιδιαίτερα ασυνήθιστοι. Αυτοί οι μετασχηματισμοί περιλαμβάνουν την αντικατάσταση των διαλυτών ένταξης από διάφορους τερματικά ενταγμένους διαλύτες και υποκαταστάτες με πολλαπλές λειτουργικές ομάδες όπως $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}-$ και $-\text{NH}_2$ ή συνδυασμούς αυτών, χηλικούς υποκαταστάτες, ανιόντα και δυο διαφορετικές οργανικές ενώσεις. Η ανταλλαγή διαλυτών ένταξης από μονοκρύσταλλο σε μονοκρύσταλλο αποδεικνύεται έτσι ότι είναι μια πολύ αποτελεσματική μέθοδος για την εισαγωγή ελεύθερων λειτουργικών ομάδων σε μεταλλοργανικά πολυμερή ένταξης.

46. Squaring the clusters”: a $\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Ni}^{\text{II}}_4$ molecular square from nickel(II)-induced structural transformation of a $\text{Mn}^{\text{II/III/IV}}_{12}$ cage

Η αντίδραση $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, phenyl 2-pyridyl ketone oxime (ppkoH), και NEt_3 σε αναλογία 1:1:1 σε MeCN έδωσε ένα διάλυμα από το οποίο με αργή εξάτμιση απομόνωνεται η ένωση $[\text{Mn}_{12}\text{O}_8(\text{OH})_2(\text{ppko})_{12}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OH})(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{MeCN}$ (**1**·2MeCN) σε απόδοση 80%. Διαλυτοποίηση της **1** σε CH_2Cl_2 και προσθήκη 6 ισοδυνάμων $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ έδωσε ένα κόκκινο ίζημα το οποίο επαναδιαλύεται σε MeCN, και με layering με Et_2O οδήγησε σε απομόνωση κόκκινων κρυστάλλων του ετερομεταλλικού συμπλόκου $[\text{Mn}_4\text{Ni}_4(\text{OH})_8(\text{ppko})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_4$ (**2**) σε 45% απόδοση. Η δομή του κατιόντος της **1** είναι ένας κλωβός Mn_{12} με ακανόνιστη διευθέτηση. Η δομή του κατιόντος της **2** είναι ένα

ετετομεταλλικό μοριακό τετράγωνο που αποτελείται απο εναλλασόμενα πλευρικά Mn^{III} και γωνιακά Ni^{II} που συνδέονται μέσω οκτώ $prko^-$ και οκτώ $\mu-OH^-$. Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σε διαφορετικές θερμοκρασίες έδειξαν ότι οι ενώσεις 1 και 2 έχουν τιμές σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση $S = 3$ και 4 αντίστοιχα.

47. Supramolecular patterns of cationic and neutral Ni(II) complexes from the interplay of hydrogen-bonding, stacking interactions and metal-coordination motifs

Σε μια προσπάθεια να εξερευνηθεί ο τρόπος με τον οποίο οι υπομονάδες των κρυσταλλικών δομών των συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης διεθεντούνται σε συγκεκριμένες τοπολογίες σε στερεά κατάσταση μέσω μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων, 13 σύμπλοκα νικελίου(II) συντέθηκαν και μελετήθηκαν. Συγκεκριμένα, οι ενώσεις απομονώθηκαν απο το αντιδρών σύστημα $Ni^{II}/X^-/L$ ή HL' [$X^- = Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, NO_2^-, ClO_4^-$, $L = 1\text{-methyl-4,5-diphenylimidazole}$ και $HL' = 4,5\text{-diphenylimidazole}$]. Η ανάλυση των δομών με κρυσταλλογραφία ακτίνων X έδειξε ότι οι περισσότερες ενώσεις, ανεξάρτητα απο τον υποκαταστάτη που χρησιμοποιείται, περιέχουν το άκαμπτο επίπεδο τετραγωνικό κατιόν $[NiL_4]^{2+}$ ή $[Ni(HL')_4]^{2+}$, που φαίνεται να έχει μια επίδραση στην διαδικασία της αυτοσυγκρότησης κατευθύνοντας το σχηματισμό της δομής. Συγκεκριμένα, η υπερμοριακή συγκρότηση διευθετείται γύρω απο τα ακάμπτα ογκώδη κατιόντα μέσω αλληλεπιδράσεων με τα αντισταθμιστικά ιόντα και τους διαλύτες σε κάθε δομή. Η κατευθυντήρια για τη συγκρότηση της δομής δράση των κατιόντων πραγματοποιείται μέσω ασθενών $C-H \cdots O/Cl/Br^-$, π.π και $C-H \cdots \pi$ αλληλεπιδράσεις (για τις ενώσεις με L υποκαταστάτες) ή αλληλεπιδράσεις $N-H/Cl^-/Br^-/I^-/O$ για τις ενώσεις με HL' υποκαταστάτες.

48. A flexible Cd^{2+} metal organic framework with a unique (3,3,6)-connected topology, unprecedented secondary building units and single crystal to single crystal solvent exchange properties

Ένα νέο ευκίνητο μεταλλοργανικό πολυμερές ένταξης (metal organic framework, MOF) του Cd^{2+} με τον τύπο $[Cd_3(CIP)_2(DMF)_3] \cdot DMF \cdot 10H_2O$ (UCY-3), που αποτελεί το δεύτερο παράδειγμα MOF με τον υποκαταστάτη H_3CIP [$H_3CIP = 5\text{-(4-carboxybenzylideneamino)isophthalic acid}$], περιγράφεται. Η ένωση παρουσιάζει μια μοναδική (3,3,6) τοπολογία και βασίζεται στην ουδέτερη μη οξειδική τριγωνική $[Cd_3(COO)_6]$

δευτεροταγής δομική μονάδα που εμφανίζεται για πρώτη φορά στη χημεία των MOFs. Η UCY-3 δείχνει σημαντική δομική ευκαμψία, δυνατότητα ανταλλαγής των διαλυτών πλέγματος από μονοκρυστάλλο σε μονοκρυστάλλο, καθώς επίσης και ικανότητα ‘αναπνοής’ για τη δομή της που επιτρέπει την απορρόφηση μεγάλης ποσότητας βενζολίου στους πόρους. Συνολικά η εργασία αυτή δείχνει ότι MOFs με ημι-άκαμπτους πολυτοπικούς υποκαταστάτες μπορεί να υιοθετούν μοναδικές δομικές τοπολογίες και επίσης να παρουσιάζουν ασυνήθιστα μεγάλη ικανότητα να απορροφούν σχετικά ογκώδη οργανικά μόρια, ως αποτέλεσμα της ευκαμψίας τους και της ‘αναπνοής’ της δομής τους.

49. **New Zn^{2+} metal organic frameworks with unique network topologies from the combination of trimesic acid and amino-alcohols**

Μια σειρά από MOFs του Zn^{2+} με τριμεσικό οξύ (H_3btc) απομονώθηκαν παρουσία διαφόρων αμινο-αλκοολών κατώ από διαλυτοθερμικές συνθήκες. Συγκεκριμένα η αντίδραση του $ZnCl_2$ με H_3btc και τις αμινο-αλκοόλες triethanolamine (tea), 2-(hydroxymethyl)piperidine (hmpip), N-tert-butyl-diethanolamine (tbdea), 1,4-bis(2-hydroxyethyl)piperazine (bhep), N-methyl-diethanolamine (mdea), 4-(2-hydroxyethyl)morpholine (hem) σε αναλογία 1.6:1:5.6 σε DMF έδωσε τις ενώσεις $(teaH)_2[Zn(btc)_{1.33}]$ (MOAAF-1) (MOAAF = metal organic amino-alcohol framework), $(NH_2Me)_2(hmpipH)[Zn_3(btc)_3]$ (MOAAF-2), $(NH_2Me)_2(tbdmaH)_2[Zn_3(btc)_3]$ (MOAAF-3) (tbdma = N-tert-butyl-dimethylamine), $(NH_2Me)_2(bhepH)_2[Zn_3(btc)_3]$ (MOAAF-4), $(NH_2Me)_2[Zn_4(btc)_3(mdea)_2]$ (MOAAF-5) και $(NH_2Me)_2[Zn_4(btc)_3(hem)_2]$ (MOAAF-6), αντίστοιχα. Οι ενώσεις δείχνουν 3D δομές με σχετικά μεγάλους πόρους (4–10 Å) και μεγάλους εν δυνάμει κενούς χώρους (38–68% του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας). Μια σειρά από καινοφανή δομικά χαρακτηριστικά παρατηρούνται στα MOFs που περιγράφονται στην εργασία αυτή, όπως πρωτοφανείς διπυρηνικές $[Zn_2(COO)_5]^{-1}$ δευτεροταγείς δομικές μονάδες (secondary building units, SBUs) και μοναδικές τοπολογίες (για παράδειγμα στις ενώσεις MOAAF-2, MOAAF-3, MOAAF-5, και MOAAF-6). Οι αμινο-αλκοόλες που χρησιμοποιήθηκαν παίζουν σημαντικό ρόλο για την εμφάνιση των καινοφανών δομικών χαρακτηριστικών στις ενώσεις MOAAF 1–6, δεδομένου ότι βρέθηκαν να λειτουργούν ως βάσεις για την αποπρωτονίωση του H_3btc , κατευθυντήρια μόρια για τη δομή και χηλικοί υποκαταστάτες. Η θερμική σταθερότητα και η φωταύγεια των MOFs επίσης παρουσιάζεται. Αυτή η εργασία αποτελεί την πρώτη συστηματική δουλειά πάνω στη χρήση συνδυασμού αμινο-

αλκοολών και πολυκαρβοξυλικών υποκαταστατών για τη σύνθεση νέων MOFs, δείχνοντας ότι αυτή η μέθοδος είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική για την απομόνωση MOFs με καινοφανή δομικά χαρακτηριστικά.

50. Layered metal sulfides capture uranium from seawater

Το ουράνιο είναι η κύρια πηγή για την παραγωγή πυρηνικής ενέργειας, καθώς επίσης και από τα πιο τοξικά μεταλλοειδή. Οι μέθοδοι που εφαρμόζονται για την απομάκρυνση του ουρανίου από το νερό παρουσιάζουν διάφορα μειονεκτήματα, όπως περιορισμένη εκλεκτικότητα σε υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων, αποτελεσματικότητα σε περιορισμένη περιοχή pH ή και υψηλό κόστος. Σε αυτήν την εργασία δείχνεται ότι το φυλλόμορφο σουλφιδικό υλικό $K_2MnSn_2S_6$ (KMS-1) δεν εμφανίζει αυτούς τους περιορισμούς και είναι ιδιαίτερα ικανό να απορροφά εκλεκτικά και ταχέως σημαντικές ποσότητες (ppm) και ίχνη (ppb) UO_2^{2+} κάτω από διάφορες συνθήκες. Είναι ιδιαίτερα εντυπωσιακό ότι η ένωση KMS-1 μπορεί να απορροφήσει αποτελεσματικά ακόμα και τα ίχνη U που υπάρχουν στο θαλασσίνο νερό. Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης εργασίας δείχνουν την εξαιρετική δυνατότητα που μπορεί να έχουν τα σουλφιδικά ιοντο-ανταλλακτικά υλικά για το καθαρισμό αποβλήτων που περιέχουν U, καθώς και για την εξαγωγή U από την θάλασσα.

51. Quantitative preparation of 3,4-di(methylene)tetrahydrothiophene-1,1-dioxide by Zn-induced 1,4-debromination. A valuable 6-C reactive diene in [4+2] cycloadditions with DMAD and [60]fullerene

Οι βελτιστοποιημένες συνθήκες αντίδρασης για την ποσοτική παρασκευή του ιδιαίτερα δραστικού 3,4-di(methylene)tetrahydrothiophene-1,1-dioxide περιγράφονται. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται περιλαμβάνει την 1,4-αποβρωμίωση με τη βοήθεια Zn του 3,4-bis(bromomethyl)-2,5-dihydrothiophene-1,1-dioxide σε ακετόνη είτε με θέρμανση είτε με τη βοήθεια μικροκυμάτων ή υπερύχων. Η [4+2] κυκλοπροσθήκη του 3,4-di(methylene)tetrahydrothiophene-1,1-dioxide με dienophiles όπως τα DMAD και C_{60} οδήγησε σε απομόνωση σε καθαρή μορφή και καλή απόδοση των προϊόντων Diels–Alder.

52. Synthesis, structural characterization and *in vitro* inhibitory studies against human breast cancer of the bis-(2,6-di-*tert*-butylphenol)tin(IV) dichloride and its complexes

Τέσσερα νέα οργανοκασσιτερικά σύμπλοκα του bis-(2,6-di-*tert*-butylphenol)tin(IV) dichloride $[(\text{tert-Bu})_2(\text{HO-Ph})]_2\text{SnCl}_2$ (1) με τα ετεροκυκλικά θειοαμίδια 2-mercapto-pyrimidine (PMT), 2-mercapto-4-methyl-pyrimidine (MPMT), 2-mercapto-pyridine (PYT) και 2-mercapto-benzothiazole (MBZT), με τύπους $\{[(\text{tert-Bu})_2(\text{HO-Ph})]_2\text{Sn}(\text{PMT})_2\}$ (2), $\{[(\text{tert-Bu})_2(\text{HO-Ph})]_2\text{Sn}(\text{MPMT})_2\}$ (3), $\{[(\text{tert-Bu})_2(\text{HO-Ph})]_2\text{SnCl}(\text{PYT})\}$ (4) and $\{[(\text{tert-Bu})_2(\text{HO-Ph})]_2\text{SnCl}(\text{MBZT})\}$ (5), συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν με στοιχειακή ανάλυση, ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn -NMR, EPR, FT-IR, Raman και φασματοσκοπία Mössbauer. Οι κρυσταλλικές δομές των συμπλόκων 1–5 προσδιορίστηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Οι γεωμετρίες γύρω από τα μεταλλικά κέντρα ποικίλουν από τετραεδρική στην 1, τριγωνική διπυραμιδική στη 3–5 και παραμορφωμένη οκταεδρική στη 2. Οι ενώσεις 1–5 μελετήθηκαν για την *in vitro* κυτοτοξικότητα για human breast adenocarcinoma (MCF-7) κυτταρικές γραμμές και η ένωση 3 έδειξε τη μεγαλύτερη δραστικότητα.

53. Synthesis and structural characterization of new Cu(I) complexes with the antithyroid drug 6-*n*-Propyl-thiouracil. Study of the Cu(I)-catalyzed intermolecular cycloaddition of iodonium ylides toward benzo[*b*]furans with pharmaceutical implementations

Η αντίδραση του ιωδιούχου χαλκού(I) με 6-*n*-propylthiouracil (ptu) παρουσία ή απουσία triphenylphosphine (tpp) ή tri(*p*-tolyl)phosphine (tptp) σε αναλογία 1:1:2 οδηγεί στο σχηματισμό συμπλόκων με τύπο $[\text{CuI}(\text{ptu})_2](\text{toluene})$ (1), $[\text{CuI}(\text{tpp})_2(\text{ptu})]$ (2) και $[\text{CuI}(\text{tptp})_2(\text{ptu})]$ (3). Οι ενώσεις χαρακτηρίστηκαν με FT-IR, ^1H NMR, UV–vis και κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Τα δύο άτομα S από τους δύο ptu υποκαταστάτες και ένα ιόν I^- διευθετούνται σε τριγωνική γεωμετρία γύρω από το μεταλλικό κέντρο στην ένωση 1. Ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις μέσω δεσμών H οδηγούν σε μια πολυμερική διευθέτηση στο χώρο με zigzag διαμόρφωση. Τα δύο άτομα φωσφόρου από τις arylphosphines, ένα άτομο S και ένα ιόν I^- δημιουργούν το τετράεδρο γύρω από τον χαλκό(I) στις ενώσεις 2 και 3. Ενδομοριακοί δεσμοί H οδηγούν σε διμερισμό. Οι ενώσεις 1–3 και οι γνωστές ενώσεις με τύπους $[(\text{tSb})_2\text{Cu}(\mu_2\text{-I})_2\text{Cu}(\text{tSb})_2]$ (4) (tSb = triphenylstibine), $[(\text{tpp})\text{Cu}(\mu_2\text{-I})_2\text{Cu}(\text{tpp})_2]$ (5), $[(\text{tpp})\text{Cu}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cu}(\text{tpp})_2]$ (6), $[\text{CuCl}(\text{tpp})_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})]$ (7) και $[\text{AuCl}(\text{tpp})]$ (8) μελετήθηκαν ως προς την καταλυτική τους δραστικότητα στη διαμοριακή κυκλοπροσθήκη iodonium ylides προς benzo[*b*]furans. Τα

αποτελέσματα έδειξαν ότι ο τύπος τόσο του μετάλλου όσο και του υποκαταστάτη επηρεάζουν την καταλυτική δραστηριότητα των συμπλόκων. Η μεγαλύτερη απόδοση για τη σύνθεση benzo[b]furan παρατηρήθηκε με καταλύτες τις ενώσεις 2, 3 και 4. Ο μηχανισμός για την κυκλοπροσθήκη με κατάλυτη Cu(I) και χωρίς καταλύτη διερευνήθηκε με θεωρητικές μελέτες και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τα πειραματικά αποτελέσματα.

54. A 1-D coordination polymer based on a Mn40 octagonal super-structure

Η αντίδραση των $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ με saoH_2 (= salicylaldoxime) και 1,3-βουτανοδιόλη (H_2bd) παρουσία βρωμιούχου τετρααιθυλαμμωνίου (Et_4NBr) σε αναλογία 1:1:1:8:1 σε MeCN οδήγησε στο σχηματισμό του συμπλόκου $\{(\text{Et}_4\text{N})[\text{Mn}_{12}^{\text{III}}\text{Mn}_9^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})_6(\mu_3\text{-OH})_2(\text{sao})_{12}\text{Br}_3(\text{O}_2\text{CMe})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})]\text{Br}_2\}_n$ (1)_n σε απόδοση ~30%. Η διόλη δεν εμφανίζεται στο τελικό προϊόν αλλά η παρουσία της είναι απαραίτητη για το σχηματισμό της (1)_n. Η κρυσταλλική δομή της (1)_n αποκαλύπτει ότι είναι μια μικτού σθένους πολυμερική αλυσίδα που μπορεί να περιγραφεί ως μια ταινία από οκτάγωνα $[\text{Mn}_{40}]$. Η κατιονική πολυμεταλλική πλειάδα της (1)_n αποτελείται από δύο $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Mn}_3^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})_3(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-Br})(\mu_3\text{-sao})_6(\text{O}_2\text{CMe})_6]^{2-}$ υπομονάδες, που ενώνονται με γειτονικές $[\text{Mn}_9]$ μονάδες μέσω Mn^{2+} ιόντων για να σχηματίσουν την όμορφη οκταγωνική $[\text{Mn}_{40}]$ υπερδομή. Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σε διαφορετικές θερμοκρασίες έδειξαν την ύπαρξη ασθενών αντισηδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλοϊόντων.

55. Flexible lanthanide MOFs as highly selective and reusable liquid MeOH sorbents

Περιγράφεται μια σειρά από μεταλλο-οργανικά πλέγματα (MOFs) Ln^{3+} , που βασίζονται στον ημι-άκαμπτο υποκαταστάτη H_3CIP (=5-(4-carboxybenzylideneamino)isophthalic acid), με γενικό χημικό τύπο $[\text{Ln}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_{4-x}(\text{H}_2\text{O})_x]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$; $x = 0-2$). Μαγνητικές μετρήσεις για επιλεγμένες ενώσεις έδειξαν την ύπαρξη αντισηδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων. Οι ενώσεις παρουσιάζουν φωταύγεια μετατοπισμένη στην περιοχή του κόκκινου σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη, ενώ τα ανάλογα με το Eu^{3+} και Tb^{3+} δείχνουν φωταύγεια τυπική για αυτά τα ιόντα λανθανιδίων. Πειράματα ανταλλαγής συναρμοσμένων διαλυτών από κρύσταλλο σε κρύσταλλο [Single-Crystal-to-Single-Crystal (SCSC)] με ακετόνη και μεθανόλη για το ανάλογο του Ce^{3+} οδήγησαν σε ενώσεις ισοδομικές με την αρχική ένωση που περιέχουν μια ακετόνη και ένα νερό ή 1.25 μεθανόλη και

0.75 νερό ενταγμένα ανά Ce^{3+} αντίστοιχα. Η ικανότητα του ενεργοποιημένου Ce^{3+} MOF να απορροφά υγρή MeOH εκτιμήθηκε με τη χρήση φασματοσκοπίας ^1H NMR. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσρόφησης έδειξαν μια μέγιστη ικανότητα απορρόφησης 96(2) mg/ g και γρήγορη κινητική, ενώ το υλικό μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί και παρουσιάζει εκλεκτική προσρόφηση MeOH ως προς EtOH. Συνολικά η συγκεκριμένη εργασία δείχνει την πολυλειτουργικότητα των MOFs λανθανιδίων και αποτελεί την πρώτη συστηματική μελέτη της χρήσης αυτών των υλικών για προσρόφηση μικρών οργανικών μορίων στην υγρή φάση, αποκαλύπτοντας την σημαντική προοπτική αυτών των υλικών ως ροφητές.

56. One-pot thermally chemocontrolled double Diels–Alder strategies. A route to [4+2] functionalization/[4+2] derivatization of C_{60}

Περιγράφονται ενός σταδίου αντιδράσεις Diels–Alder της ένωσης 3,4-di(methylene)tetrahydrothiophene-1,1-dioxide σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Η χρήση σκόνης προάγει την 1,4-αποβρομίωση της 3,4-bis(bromomethyl)-2,5-dihydrothiophene-1,1-dioxide σε 5-nonanone, σε συνθήκες μικροκυμάτων, που ακολουθείται από μια Diels–Alder αντίδραση, απομάκρυνση SO_2 και μια δεύτερη Diels–Alder αντίδραση. Αυτή η μέθοδος εφαρμόστηκε επιτυχώς σε διπλές [4+2] κυκλοπροσθήκες χρησιμοποιώντας τα ίδια ή δύο διαφορετικά διενόφιλα για να δώσουν τα προϊόντα Diels–Alder σε εξαιρετικές αποδόσεις. Μια πρακτική μέθοδος για την σύνθεση [4+2] παραγώγων του C_{60} έγινε κατορθωτή σε ένα στάδιο με το σχηματισμό ενός δραστικού C_{66} διενικού ενδιαμέσου.

57. Approaches to molecular magnetic materials from the use of cyanate groups in higher oxidation state metal cluster chemistry: Mn_{14} and Mn_{16}

Η χρήση για πρώτη φορά κυανάτο-ομάδων στη χημεία πολυμεταλλικών πλειάδων υψηλής οξειδωτικής κατάστασης Mn, σε συνδυασμό με την διολική μορφή της δις-2-πυριδύλο-κετόνης ή 2,6-διακέτυλοπυριδινο-διοξίμη, οδήγησε σε ενδιαφέρουσες δομικά ενώσεις $\text{Mn}_{14}^{\text{II/III}}$ και $\text{Mn}_{16}^{\text{II/III/IV}}$. Και στις δύο ενώσεις, οι γεφυρωτικοί κυανάτο-υποκαταστάτες ενώνονται μέσω των O ατόμων, που είναι μια τέλειως διαφορετική συμπεριφορά από τον τρόπο ένταξης του ομοατομικού υποκαταστάτη N_3 . Η ένωση Mn_{14} παρουσίασε ξεκάθαρο εκτός φάσης σήμα κάτω από τα 5 K και μεγάλες καμπύλες υστέρησης κάτω από τα 2 K.

58. Selective removal of Cs^+ , Sr^{2+} , and Ni^{2+} by $\text{K}_{2x}\text{Mg}_x\text{Sn}_{3-x}\text{S}_6$ ($x = 0.5-1$) (KMS-2) relevant to nuclear waste remediation

^{137}Cs και ^{90}Sr είναι παραπροϊόντα της σύντηξης ουρανίου και πλουτωνίου και αποτελούν την πλειοψηφία των πυρηνικών αποβλήτων υψηλής επικινδυνότητας. ^{63}Ni αποτελεί παραπροϊόν της διάβρωσης των αντιδραστήρων στα εργοστάσια παραγωγής πυρηνικής ενέργειας. Οι συγκεντρώσεις αυτών των ιόντων στο διάλυμα καθορίζουν την κατηγορία των αποβλήτων (A, B, or C). Έτσι η απομάκρυνση τους παρουσία μεγάλης περίσσειας μη ραδιενεργών ιόντων είναι απαραίτητη για να μειωθεί ο όγκος των αποβλήτων και να περιοριστεί τα κόστος απόθεσης τους. Στη συγκεκριμένη εργασία αναφέρεται ένα νέο υλικό $\text{K}_{2x}\text{Mg}_x\text{Sn}_{3-x}\text{S}_6$ ($x = 0.5-1$, KMS-2) και η χρήση τους για την ιοντο-ανταλλαγή Cs^+ , Sr^{2+} και Ni^{2+} κάτω από διάφορες συνθήκες. Η ένωση κρυσταλλώνει στην εξαγωνική ομάδα χώρου P_{63}/mmc με σταθερές κυψελίδας $a = b = 3.6749(8)$ Å και $c = 16.827(4)$ Å. Οι διαφορές των κρυσταλλικών δομών του KMS-2, της ανάλογης ένωσης με Mn $\text{K}_{2x}\text{Mn}_x\text{Sn}_{3-x}\text{S}_6$ (KMS-1) και του SnS_2 επίσης περιγράφονται. Οι συντελεστές κατανομής του KMS-2 είναι υψηλοί για το Cs^+ (7.1×10^3 mL/g) και Sr^{2+} (2.1×10^4 mL/g) σε ουδέτερο pH (~ 6 ppm, V/m ~ 1000 mL/g). Επίσης αναφέρεται συγκριτική μελέτη της ανταλλαγής Ni^{2+} με το KMS-1 και KMS-2. Επιπλέον περιγράφονται ανταγωνιστικές αντιδράσεις χρησιμοποιώντας ταυτόχρονα Cs^+ , Sr^{2+} και Ni^{2+} σε υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων και σε διαφορετικά pH.

59. Heterometallic Fe^{III} – Ce^{IV} complexes from the use of aliphatic aminoalcohol ligands

Περιγράφονται έξι νέες ετεροπυρηνικές $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Ce}^{\text{IV}}$ πλειάδες με τους υποκαταστάτες 3-άμινο-1-προπανόλη (Hap) και 2-(υδροξυμεθυλ)-πιπεριδίνη (Hhmpip) $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6\text{O}_8(\text{L})_4((\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2)_{12}(\text{RCO}_2)_4]$ ($\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{L}=\text{ap}^-$, 1; $\text{R}=\text{ClCH}_2$, $\text{L}=\text{ap}^-$, 2; $\text{R}=\text{BrCH}_2$, $\text{L}=\text{ap}^-$, 3; $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{L}=\text{ap}^-$, 4; $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{L}=\text{hmpip}^-$, 5) και $([\text{Fe}_2\text{Ce}_2\text{Na}_2\text{O}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2)_8(\text{N}_3)_2(\text{ap})_2])_\infty$ (6) $_\infty$. Οι ενώσεις 1-5 συντέθηκαν από αντιδράσεις προσχηματισμένων τριπυρηνικών Fe^{3+} πλειάδων με τους υποκαταστάτες, παρουσία $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ και RCO_2M ($\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{M}^+=\text{H}^+$, 1; $\text{R}=\text{ClCH}_2$, $\text{M}^+=\text{Na}^+$, 2; $\text{R}=\text{BrCH}_2$, $\text{M}^+=\text{Na}^+$, 3; $\text{R}=\text{CH}_3\text{CH}_2$, $\text{M}^+=\text{Na}^+$, 4; $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{M}^+=\text{H}^+$, 5) σε αναλογία 1:5:1:1 σε CH_3CN . Η ένωση $(6 \cdot \text{CH}_3\text{CN})_\infty$ συντέθηκε με παρόμοια μέθοδο με τη διαφορά ότι χρησιμοποιήθηκε NaN_3 αντί RCO_2M . Οι ενώσεις 1–6 αποτελούν τα πρώτα παραδείγματα ενώσεων $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Ce}^{\text{IV}}$ και σπάνια παραδείγματα συμπλόκων με τους υποκαταστάτες Hap και Hhmpip. Οι ενώσεις 1–5 βασίζονται

στο δομικό πυρήνα $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6\text{O}_8(\text{L})_4]^{20+}$ με δομή παραμορφωμένου υπερτετραέδρου, ενώ η ένωση $(6\cdot\text{CH}_3\text{CN})_\infty$ παρουσιάζει το δομικό πυρήνα $[\text{Fe}_2\text{Ce}_2\text{Na}_2\text{O}_2]^{12+}$ που αποτελείται δύο τετραεδρικές μονάδες που διαμοιράζονται μια κοινή πλευρά. Αυτοί οι δομικοί τύποι είναι ασυνήθιστοι για μικτού μετάλλου 3d/4f ενώσεις, παρόλο που είναι γνωστοί για πολυμεταλλικές πλειάδες 3d μετάλλων. Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σε διαφορετικές θερμοκρασίες (dc) σε μικροκρυσταλλικά δείγματα των ενώσεων 1 και $(6\cdot\text{CH}_3\text{CN})_\infty$ έδειξαν την ύπαρξη ασθενών αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων όπως αναμένεται λόγω της μεγάλης απόστασης ($>6 \text{ \AA}$) μεταξύ των παραμαγνητικών ιόντων Fe^{3+} στις δύο ενώσεις.

60. Hexanuclear complexes from the use of a series of amino-alcohol ligands in Fe Chemistry

Περιγράφονται οκτώ νέες πολυμεταλλικές πλειάδες Fe_6^{III} με αμινο-αλκοόλες 3-αμινο-1-προπανόλη (apH), N-υδροξυ-αιθυλ-πιπεριδίνη (N-hepipH), 2-υδροξυ-αιθυλ-πιπεριδίνη (2-hepipH), 2-αμινοβενζυλαλκοόλη (2-abzaH), N-υδροξυαιθυλμορφολίνη (N-hemorH) και αιθανολαμίνη (eaH), $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})_2\text{L}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2)_{10}]$ (LH = apH, 1; N-hepipH, 2; 2-hepipH, 3; 2-abzaH, 4), $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{N-hemor})_2((\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2)_8(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]\cdot 2\text{MeCN}(5\cdot 2\text{MeCN})$, $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{Nhemor})_3((\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2)_9]\cdot \text{MeCN}$ (6·MeCN), $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{ea})_6((\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2)_6(\text{N}_3)_2]\cdot 2\text{MeCN}$ (7·2MeCN)

και $[\text{Fe}_6\text{O}_3(\text{N-hepip})_3(\text{PhCO}_2)_9(\text{PhCO}_2\text{H})_2]\cdot 5\text{MeCN}$ (8·5MeCN). Οι ενώσεις 1-6 αποτελούνται από ένα δομικό πυρήνα $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_2]^{12+}$, όπου οι δύο υπομονάδες διευθετούνται είτε σε trans θέση (1-5) ή υιοθετούν cis διαμόρφωση (6). Οι ενώσεις 7 και 8 παρουσιάζουν τους δομικούς πυρήνες $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-OR})_6]^{8+}$ και $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_3]^{12+}$ αντίστοιχα, που είναι σπάνιοι για την χημεία πολυμεταλλικών πλειάδων του Fe. Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σε διαφορετικές θερμοκρασίες (dc) σε μικροκρυσταλλικά δείγματα των ενώσεων 4, 6, 7 και 8 έδειξαν την ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων που οδηγούν σε $S_T = 5$ για τις ενώσεις 4 και 7 και διαμαγνητικές βασικές καταστάσεις ($S_T = 0$) για τις 6 και 8. Μελέτες Mössbauer για τις 7 και 8 επιβεβαίωσαν ότι όλα τα ιόντα σιδήρου είναι Fe^{3+} ($S = 5/2$).

61. Synthesis, experimental and theoretical investigation of a new type Nickel diothelene complex

Ένα νέο σύμπλοκο του νικελίου με έναν εκτεταμένο πολυσουλφιδικό διθειολενικό υποκαταστάτη $[\text{Ni}(\text{dmeodddt})_2]$ ($\text{dmeodddt} = 5,6\text{-dimethoxy-5,6-dihydro-[1,3]dithiolo[4,5-b][1,4]dithiine}$) συντέθηκε και χαρακτηρίστηκε με IR, Raman, UV-Vis και NMR. Η κρυσταλλική δομή του προσδιορίστηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων X και έδειξε ότι το άτομο Ni είναι τετρα-ενταγμένο και παρουσιάζει γεωμετρία επίπεδη τετραγωνική με τις ομάδες μεθοξειδίου να βρίσκονται πάνω και κάτω από τον πυρήνα μεταλλο-διθειολενίου, λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης. Ηλεκτροχημικές μετρήσεις αποκάλυψαν την ύπαρξη τεσσάρων $1e^-$ αντιστρεπτών αναγωγικών φαινομένων για την ένωση. Τέλος έγιναν θεωρητικές μελέτες, που βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα και έδωσαν απαντήσεις σχετικά με την ηλεκτρονική δομή της ένωσης.

62. Synthesis and characterization of Platinum(II) oligopyridinepeptide conjugates

Σύμπλοκα με τον γενικό χημικό τύπο $[\text{Pt}(\text{trpy})(\text{cpy})]\text{NO}_3$ ($\text{cpy} = \text{pyridine-2-carboxylic acid, pyridine-3-carboxylic, pyridine-4-carboxylic acid}$) (1)-(3) συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν. Η μοριακή δομή της (3) προσδιορίστηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Ο υποκαταστάτης Lys-Lys-4-CO-py (L) που ακινητοποιήθηκε σε ρητινή αλληλεπιδρά με το σύμπλοκο $[\text{Pt}(\text{trpy})\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_2$ μέσω σύνθεσης σε στερεά φάση, σχηματίζοντας την ένωση $\text{Pt}(\text{trpy})(4\text{-CO-py-Lys1-Lys2CONH}_2)](\text{NO}_3)_4$ που χαρακτηρίστηκε με ^1H NMR και φασματοσκοπία μάζας.

63. The one-step conversion of 2-amino-N'-arylbenzamidines into 3-aryl-4-imino-3,4-dihydroquinazoline-2-carbonitriles using 4,5-dichloro-1,2,3-dithiazolium chloride

Οι ενώσεις 2-Amino-N'-arylbenzamidines αντιδρούν με το 4,5-dichloro-1,2,3-dithiazolium chloride παρουσία βάσης Hunig (2 ισοδύναμα) για να δώσουν σε ένα στάδιο 3-aryl-4-imino-3,4-dihydroquinazoline-2-carbonitriles σε αποδόσεις 53–81%. Εννέα παράδειγματα παρουσιάζονται και επίσης η δομή της ένωσης 4-imino-3-phenyl-3,4-dihydroquinazoline-2-carbonitrile προσδιορίστηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Ακόμα, διερευνήθηκε η συμπεριφορά της τελευταίας ένωσης όσον αφορά τη βασική και όξινη υδρόλυση της. Τέλος όλες οι ενώσεις χαρακτηρίστηκαν πλήρως και ένας μηχανισμός για το σχηματισμό των iminoquinazolines περιγράφεται.

64. Single Crystal Coordinating Solvent Exchange as a General Method for the Insertion of Functional Groups into Lanthanide MOFs and Enhancement of Their Photoluminescence Properties

Στην εργασία αυτή περιγράφονται μια σειρά απο μετασυνθετικούς μετασχηματισμούς απο μονοκρύσταλλο σε μονοκρύσταλλο για τα $[\text{Eu}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**UCY-8**) [$\text{H}_3\text{CIP} = 5\text{-(4-carboxybenzylideneamino)isophthalic acid}$] και $\text{Eu}_2(\text{N-BDC})_3(\text{DMF})_4$ (**EuN-BDC**) (N-BDC= 2-amino-1,4-benzene dicarboxylic acid) μεταλλο-οργανικά πολυμερή ένταξης. Αυτοί οι μετασχηματισμοί περιλαμβάνουν την αντικατάσταση των διαλυτών ένταξης απο διάφορους τερματικά ενταγμένους διαλύτες και υποκαταστάτες με πολλαπλές λειτουργικές ομάδες όπως $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}-$ και $-\text{NH}_2$ ή συνδυασμούς αυτών, χηλικούς υποκαταστάτες, ανιόντα και δυο διαφορετικές οργανικές ενώσεις. Η ικανότητα της ένωσης **UCY-8**, που παρουσιάζει ευκίνητη δομή και μικρούς πόρους ($<4 \text{ \AA}$), να ανταλλάσει τους ενταγμένους διαλύτες με σχετικά μεγάλου μεγέθους μόρια (όπως πυριδίνη, 2-ύδροξυμέθυλ-φαινόλη κλπ) δείχτηκε οτι οφείλεται στην ικανότητα ‘αναπνοής’ της δομής της. Είναι όμως αξιοσημείωτο οτι και η ένωση **EuN-BDC** που παρουσιάζει συμπαγή δομή είναι επίσης ικανή να αντικαθιστά τους ενταγμένους διαλύτες της με σχετικά ογκώδη μόρια, παρόλο που η ένωση αυτή έχει μικρούς πόρους ($2\text{-}5 \text{ \AA}$) και δομή μη ευκίνητη. Όχι μόνο μια πληθώρα ενώσεων ανταλλαγής απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν κρυσταλλογραφικά, αλλά επίσης σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρήθηκε μια ιδιαίτερα μεγάλη ενίσχυση της φωτάυγειας του Eu^{3+} όσον αφορά την ένταση του σήματος, του χρόνου ζώης και τις κβαντικές αποδόσεις (αύξηση μέχρι και 16 φορές σε σχέση με τις αντίστοιχες ιδιότητες της αρχικής ένωσης), η οποία οφείλεται στην αντακατάσταση των τερματικών διαλυτών απο οργανικά μόρια που μπορεί να μεταφέρουν αποτελεσματικά ενέργεια στο Eu^{3+} . Συνολικά η συγκεκριμένη εργασία αποδεικνύει οτι η μέθοδος ανταλλαγής ενταγμένων διαλυτών απο μονοκρύσταλλο σε μονοκρύσταλλο μπορεί να εφαρμοστεί γενικεύμενα ως μέθοδος μετασυνθετικής τροποποίησης μεταλλοοργανικών πολυμερών ένταξης λανθανιδίων και επίσης αποτελεί μια ιδιαίτερα αποτελεσματική στρατηγική για την βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων φωτάυγειας αυτών των ενώσεων.

65. Synthesis, characterization and biological activity of antimony(III) or bismuth(III) chloride complexes with dithiocarbamate ligands derived from thiuram degradation

Οι ενώσεις $\{[\text{SbCl}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (1), $\{[\text{BiCl}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (2) και $\{[\text{Bi}(\text{Et}_2\text{DTC})_3]_2\}$ (3) (Me_2DTCH = dimethyldithiocarbamate, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NS}_2$ και Et_2DTCH = diethyldithiocarbamate, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NS}_2$) απομονώθηκαν από αντιδράσεις του SbCl_3 ή BiCl_3 με το tetramethylthiuram monosulfide (Me_4tms), tetramethylthiuram disulfide (Me_4tds) ή tetraethylthiuram disulfide (Et_4tds). Όλες οι ενώσεις χαρακτηρίστηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ, περίθλαση σκόνης, φασματοσκοπία υπέρυθρου και Raman, θερμική ανάλυση και ^1H , ^{13}C NMR. Οι ενώσεις 1-3 μελετήθηκαν για την in vitro κυτοτοξική δραστηριότητα σε κύτταρα MCF-7 και HeLa.

66. Assessment of organotin against the linoleic acid, glutathione and CT-DNA

Η γνωστή ένωση $[(n\text{-Bu})_2\text{Sn}(\text{nap})_2]$ (1) με το χειρικό φάρμακο naproxen (Hnapr) συντέθηκε με μία διαφορετική μέθοδο και μελετήθηκε για τη δράση της ως προς το the linoleic acid που εντοπίζεται στην κυτταρική μεμβράνη, την ενδοκυτταρική γλουταθειόνη και το CT-DNA. Η ένωση χαρακτηρίστηκε με εύρεση του σημείου τήξεως, ^{119}Sn Mössbauer και η δομή της επιβεβαιώθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Η επίδραση της 1 στη μετατροπή του linoleic acid σε hydroperoxylinoleic μελετήθηκε κινητικά. Τέλος, η τάση της 1 να ενώνεται με το CT-DNA και τη glutathione (GSH) μελέτηθηκε με φασματοσκοπία UV-Vis.

67. A unique microporous copper-trimesate selenite with high selectivity for CO_2

Περιγράφεται η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και οι φυσικοχημικές ιδιότητες της ένωσης the $[\text{Cu}_4(\text{btc})_2(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MINOF-1) (MINOF= Metal Inorganic Organic Framework, H_3btc =1,3,5-benzene-tricarboxylic acid), που παρουσιάζει μια στοιβαρή τρισδιάστατη μικροπορώδης δομή και επίσης υιοθετεί μια ιδιαίτερα ασυνήθιστη δομική τοπολογία λόγω της ενσωμάτωσης των ιόντων SeO_3^{2-} στο μεταλλοργανικό πλέγμα. Η πορώδης δομή της ένωσης διατηρείται μετά την απομάκρυνση των διαλυτών και μάλιστα η δομή της ένωσης χωρίς διαλύτες προσδιορίστηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Μελέτες προσρόφησης αερίων έδειξαν ότι η ένωση προσροφά σημαντική ποσότητα CO_2 και παρουσιάζει υψηλή εκλεκτικότητα για CO_2 ως προς CH_4 .

68. Discrete and encapsulated molecular grids: homometallic Mn_{15} and heterometallic $\text{Mn}_{24}\text{Ni}_2$ aggregates

Περιγράφεται η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η μελέτη μαγνητικών ιδιοτήτων δύο πολυμεταλλικών πλειάδων. Η ομομεταλλική ένωση Mn_{15} παρουσιάζει δομή πλέγματος $[3 \times 5]$, ενώ η ετερομεταλλική ένωση $\text{Mn}_{24}\text{Ni}_2$ βασίζεται σε πλέγμα $[3 \times 4]$ ενσωματωμένο σε βρόγχο $\text{Mn}_{12}\text{Ni}_2$. Οι δύο αυτές ενώσεις παρουσιάζουν καινοφανή δομικά χαρακτηριστικά, με την ένωση $\text{Mn}_{24}\text{Ni}_2$ να παρουσιάζει τη μεγαλύτερη πυρηνικότητα ανάμεσα στις πλειάδες του τύπου Mn_xM_y (M = οποιοδήποτε ιόν μετάλλου μετάπτωσης).

69. A single-chain magnet based on linear $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}]$ units

Περιγράφεται η σύνθεση, χαρακτηρισμός και οι μαγνητικές ιδιότητες ενός 1D πολυμερούς ένταξης που βασίζεται σε γραμμική μεικτού σθένους $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}]$ επαναλαμβανόμενη μονάδα. Η ένωση εμφανίζει ιδιότητες μαγνήτη μοναδικής αλυσίδας (SCM) με ενεργειακό φράγμα ~ 38 K και αντιπροσωπεύει το πρώτο παράδειγμα ενός μικτού σθενούς Μη-καρβοξυλικού SCM με ένα γραμμική αρχιτεκτονική.

70. Reinvestigating the Reaction of 1H-Pyrazol-5-amines with 4,5-Dichloro-1,2,3-dithiazolium Chloride: A Route to Pyrazolo[3,4-c]isothiazoles and Pyrazolo[3,4-d]thiazoles

Περιγράφεται η αντίδραση του Appel salt **1** με 1H-pyrazol-5-amines **2**, που οδηγεί στην απομόνωση της ένωσης 6H-pyrazolo[3,4-c]isothiazoles **5**, που είχε λανθασμένα αναφερθεί ως 1H-pyrazolo[3,4-d]thiazoles, καθώς και της ένωσης N-(dithiazolylidene)-pyrazolamines **3**, η οποία με θερμόλυση δίνει 1H-pyrazolo[3,4-d]thiazoles.

71. Ring Transformation of (4-Chloro-5H-1,2,3-dithiazol-5-ylidene)acetonitriles to 3-Haloisothiazole-5-carbonitriles

Ο μετασχηματισμός δακτυλίου της ένωσης (4-chloro-5H-1,2,3-dithiazol-5-ylidene)acetonitriles οδήγησε σε απομόνωση της ένωσης 3-haloisothiazole-5-carbonitriles σε πολύ καλή απόδοση. Ο μετασχηματισμός αυτός υποβοηθείται με HBr (g), HCl (g) ή BnEt_3NCl . Επιπλέον, παρουσιάζονται οι κρυσταλλογραφικές δομές των (Z)-2-(4-chloro-5H-1,2,3-dithiazol-5-ylidene)acetonitrile και (E)-2-bromo-2-(4-chloro-5H-1,2,3-dithiazol-5-ylidene)acetonitrile.

72. **Tris(2-sulfidopyridine N-oxide-kappa O-2,S) arsenic(III): An arsenic(III) complex having three 5-membered rings**

Η αντίδραση του arsenic(III) oxide με 2-mercaptopyridine N-oxide σε μεθανόλη στους 25°C οδήγησε στην απομόνωση υποκίτρινων κρυστάλλων της ένωσης tris(2-sulfidopyridine N-oxide-κ²O,S)arsenic(III), που ήταν κατάλληλα για ανάλυση με κρυσταλλογραφία ακτίνων X (triclinic, *P*-1, *a* = 9.6961(5) Å, *b* = 10.3412(6) Å, *c* = 10.4879(6) Å, α = 70.684(5)°, β = 75.249(4)°, γ = 62.061(4)°, *Z* = 2). Κάθενας από τους τρεις υποκταστάτες 2-mercaptopyridine N-oxide ενώνεται χηλικά με το ιόν As(III) μέσω S και το ασθενώς ενταγμένου O, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ψευδο-χηλικού πενταμελούς δακτυλίου που δεν απαντάται συχνά στην χημεία του αρσενικού.

73. **Synthesis, X-ray structure determination, cytotoxicity and interactions with 9-methylguanine, of ruthenium(II) η⁶-arene complexes**

Περιγράφονται η σύνθεση και χαρακτηρισμός Ruthenium η⁶-arene ενώσεις με το γενικό τύπο [(η⁶-arene)Ru(L)Cl](PF₆), (1)PF₆-(4)PF₆, (η⁶-arene = benzene (bz) ή p-cymene (cym), L = 2-(20-pyridyl)quinoxaline (pqx) ή 2-(20-pyridyl)benzo [g] quinoxaline (pbqx)) και [(η⁶-cym)Ru(L)(9MeG)](PF₆)₂, (L = 2-(20-pyridyl)quinoxaline (pqx), 2-(2'-pyridyl)benzo [g]quinoxaline (pbqx), 2,2'-bipyridine (bpy), 9MeG is 9-methylguanine), (5)(PF₆)₂-(7)(PF₆)₂. Οι ενώσεις (1)-(4) είναι ιδιαίτερα δραστικές ως χλωριούχα άλατα, πάνω σε καρκινικές κυτταρικές σειρές με τις τιμές IC₅₀ < 1 mM.

74. **Turn-On Luminescence Sensing and Real-Time Detection of Traces of Water in Organic Solvents by a Flexible Metal–Organic Framework**

Η ανίχνευση νερού σε οργανικούς διαλύτες είναι ιδιαίτερα σημαντική σε πλειάδα βιομηχανιών, όπως χημικές βιομηχανίες που παράγουν ξηρούς διαλύτες και χημικές ουσίες ευαίσθητες στην υγρασία, βιομηχανίες ελαίων και προϊόντων πετρελαίου κλπ. Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε νερό γίνεται μέσω της παραδοσιακής μεθόδου τιτλοδότησης Karl Fischer, η οποία όμως απαιτεί εξειδικευμένη οργανολογία, καλά εκπαιδευμένο προσωπικό, κλπ. Έτσι η ανάπτυξη φωταυγών αισθητήρων νερού έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον, δεδομένου ότι αποτελεί πολύ πιο απλή μέθοδο από την τιτλοδότηση Karl Fischer, και παράλληλα είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη και αξιόπιστη.

Στην παρούσα εργασία περιγράφεται το MOF **[Mg(H₂dhtp)(H₂O)₂]·DMAc (AEMOF-1·DMAc)** (H₄dhtp = 2,5-διϋδροξυτερεφθαλικό οξύ). Η συγκεκριμένη ένωση παρουσιάζει μια ευέλικτη τρισδιάστατη πορώδη δομή με δυνατότητα απελευθέρωσης/επαναπρόσληψης μορίων του διαλύτη DMAc. Είναι αξιοσημείωτο ότι η ενεργοποιημένη ένωση (μετά την απελευθέρωση των διαλυτών από τους πόρους) παρουσιάζει εξαιρετική ικανότητα να ανιχνεύει το νερό σε οργανικούς διαλύτες μέσω ενίσχυσης (turn-on) της φωταύγειας του υλικού. Η ένωση είναι ικανή να ανιχνεύει ίχνη νερού σε οργανικούς διαλύτες (όριο ανίχνευσης 0.05% v/v). Το MOF αυτό είναι το πρώτο παράδειγμα που δείχνει τόσο μεγάλη ευσθησία για ανίχνευση νερού και αποτελεί έναν από τους πιο υποσχόμενους αισθητήρες που έχουν αναφερθεί.

75. A Microporous Co²⁺ Metal Organic Framework with Single-Crystal to Single-Crystal Transformation Properties and High CO₂ Uptake

Περιγράφονται η σύνθεση και χαρακτηρισμός του μεταλλοργανικού πολυμερούς ένταξης **{[Co₉(INA)₁₈(H₂O)₆]·11DMF·15H₂O}_∞ (Co₉-INA·11DMF·15H₂O)** (INA⁻ = the anion of isonicotinic acid). Η ένωση παρουσιάζει με τρισδιάστατη πορώδη δομή με επαναλαμβανόμενη μονάδα τη μεταλλική πλειάδα Co₉ που αποτελείται από τέσσερις [Co^{II}₂(μ-O₂CR)₂(μ-H₂O)] υπομονάδες που συνδεονται μέσω INA υποκαταστατών με ένα Co^{II} ιόν. Οι μελέτες προσρόφησης αερίων αποκάλυψαν ότι η Co₉-INA παρουσιάζει BET επιφάνεια = 910 m² g⁻¹ και προσρόφηση 4.2 mmol g⁻¹ CO₂ στους 273 K/1 bar και εκλεκτικότητα 6.7 CO₂/CH₄ = 6.7. Επιπλέον η ένωση Co₉-INA έδειξε ικανότητα για ανταλλαγή μορίων διαλυτών εντοπισμένους στους πόρους από διάφορα οργανικά μόρια. Αξιοσημείωτο είναι ότι αυτές οι ανταλλαγές γίνονται με μονοκρυστάλλους της ένωσης (single-crystal to single-crystal exchange).

76. Alkaline Earth Metal Ion/Dihydroxy-Terephthalate MOFs: Structural Diversity and Unusual Luminescent Properties

Τα μεταλλοργανικά πλέγματα με ιόντα αλκαλικών γαιών (AEMOFs) αντιπροσωπεύουν μια σημαντική υποκατηγορία MOF με ενδιαφέρουσες δομές και φυσικές ιδιότητες. Πέντε MOF, συγκεκριμένα **[Mg₂(H₂dhtp)₂ (μ-H₂O) (NMP)₄] (AEMOF-2)**, **[Mg₂(H₂dhtp)_{1.5}(DMAc)₄] Cl·DMAc (AEMOF-3)**, **[Ca(H₂dhtp) (DMAc)₂] (AEMOF-4)**, **[Sr₃(H₂dhtp)₃(DMAc)₆]·H₂O (AEMOF-5)** και **[Ba(H₂dhtp)(DMAc)] (AEMOF-6)** (H₄dhtp = 2,5-διϋδροξυ-τερεφθαλικό οξύ, DMAc = N, N'-διμεθυλοακεταμίδιο; NMP = N-μεθυλοπυρρολιδόνη), παρουσιάζονται εδώ. Τα

αναφερόμενα MOF εμφανίζουν δομική ποικιλία με ποικίλες τοπολογίες και νέα δομικά χαρακτηριστικά. Είναι ενδιαφέρον το γεγονός ότι το **AEMOF-6** είναι το πρώτο παράδειγμα ενός $\text{Ba}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{dhtp}^{2-}$ MOF και το **AEMOF-5** είναι μόνο το δεύτερο γνωστό $\text{Sr}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{dhtp}^{2-}$ MOF. Λεπτομερείς μελέτες φωτοφωταύγειας αποκάλυψαν ότι οι ιδιότητες φθορισμού των ενώσεων εξαρτώνται από τις αλκαλικές γαίες, με τα βαρύτερα ιόντα αλκαλικών γαιών να εμφανίζουν εκπομπές μετατοπισμένες στο κόκκινο. Αξιοσημείωτο είναι ότι το **AEMOF-6** εμφανίζει σπάνιο κίτρινο φθορισμό σε θερμοκρασία δωματίου, που είναι ελκυστικός σε οπτικές εφαρμογές.

77. Supramolecular features in the engineering of 3d metal complexes with phenyl-substituted imidazoles as ligands: the case of copper(II)

Με σκοπό την καταγραφή και αξιολόγηση του ρόλου και της επίδρασης των διαφόρων μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων που ενεργοποιούνται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτο-οργάνωσης των 3d μεταλλικών συμπλόκων με οργανικούς υποκαταστάτες, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και χαρακτηρισμός 11 ενώσεων Cu(II) με δύο φαινυλ-υποκατεστημένα ιμιδαζόλια [1-μεθυλ-4,5-διφαινυλιμιδαζόλιο (L) και 4,5-διφαινυλιμιδαζόλιο (HL)]. Μια σειρά από παραμέτρους και συνθήκες διερευνήθηκαν με τη χρήση του αντιδρώντος μίγματος $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{X}^-/\text{L}$ ή HL ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{ClO}_4^-$). Στις ενώσεις 1-7 με το υποκαταστάτη L, που δεν έχει καμία ομάδα ικανή για να σχηματίζει ισχυρούς δεσμούς H, η υπερμοριακή οργάνωση καθορίζεται από αδύναμες, $\text{C-H} \cdots \text{X}$ και $\text{C-H} \cdots \pi$ αλληλεπιδράσεις, ενώ τα ιόντα μετάλλων διατηρούν τις προτιμώμενες γεωμετρίας ένταξης (επίπεδη τετραγωνική και τετραγωνική πυραμίδα). Στις ενώσεις 8-11 με τον υποκαταστάτη HL οι αλληλεπιδράσεις $\text{N-H} \cdots \text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ ή O) έχουν τον ηγετικό ρόλο στην αυτο-οργάνωση των δομών.

78. Selective capture of hexavalent chromium from an anion-exchange column of metal organic resin-alginic acid composite

Η ρύπανση των υδάτινων πόρων από τοξικά απόβλητα αποτελεί ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα ρύπου είναι το Cr(VI), το οποίο συναντάται σε διάφορες μορφές και είναι από τα πιο γνωστά καρκινογόνα. Μία μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό τέτοιων αποβλήτων που περιέχουν Cr(VI), είναι η ιοντοανταλλαγή η οποία θεωρείται ιδιαίτερα αποτελεσματική και σχετικά φθηνή μέθοδος.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται ένα σύνθετο υλικό ανταλλαγής ιόντων με βάση το μεταλλο-οργανικό πολυμερές $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NH}_3^+-\text{BDC})_6]\text{Cl}_6$ (MOR-1) και το αλγινικό οξύ (HA). Το **MOR-1-HA** παρουσιάζει μία εξαιρετική ικανότητα να απορροφά γρήγορα και εκλεκτικά Cr(VI) κάτω από διάφορες συνθήκες ακόμα και με την παρουσία πολλών ανταγωνιστικών ιόντων. Η εκλεκτικότητα του **MOR-1-HA** για το Cr(VI) φαίνεται να είναι αποτέλεσμα των ισχυρών αλληλεπιδράσεων $\text{OCr}^{(\text{VI})}\cdots\text{NH}_2$.

Το σύνθετο υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε ιοντο-ανταλλακτική στήλη, σε αντίθεση με το αρχικό **MOR-1**, το οποίο αιωρείται στο νερό διαπερνώντας τη στήλη. Αξιοσημείωτο είναι ότι μία στήλη με μόνο 1% κ.β MOR-1-HA και 99% άμμο (ένα αδρανές και φθηνό υλικό) είναι ικανή να μειώνει συγκεντρώσεις Cr(VI) κάτω από τα επιτρεπτά όρια για το νερό. Το σχετικά χαμηλό κόστος της στήλης **MOR-1-HA**/άμμου, η μεγάλη ικανότητα αναγέννησης της και η επαναχρησιμοποίηση της, την καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστική για εφαρμογή στην κατεργασία βιομηχανικών αποβλήτων εξασθενούς χρωμίου.

79. Interesting copper(II)-assisted transformations of 2-acetylpyridine and 2-benzoylpyridine

Οι αντιδράσεις διαφόρων πηγών Cu(II) με 2-acetylpyridine, (py)(me)CO και 2-benzoylpyridine, (py)(ph)(CO), κάτω από βασικές συνθήκες οδήγησαν σε καινοφανείς μετασχηματισμούς υποκαταστάτων. Έτσι απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν κρυσταλλογραφικά μια σειρά από ενώσεις, όπως $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{HL}_\text{A})_2](\text{ClO}_4)_2$ (1), $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{L}_\text{B})_2](\text{ClO}_4)_2$ (2), $[\text{Cu}_2\{(\text{py})(\text{ph})\text{CO}\}_2(\text{L}_\text{C})_2](\text{ClO}_4)_2$ (3), $[\text{Cu}_4(\text{OMe})_2(\text{NO}_3)_4\{(\text{py})(\text{ph})\text{CO}\}_2(\text{L}_\text{C})_2]$ (4), HL_A = 3-hydroxy- 1,3-di(pyridin-2-yl)-butane-1-one, L_B = 3-hydroxy-1-methyl-3-(pyridin- 2-yl)-3H-indolizin-4-ium, L_C = (methoxy)(phenyl)(pyridin-2-yl)methanol.

80. Solvent-dependent access to mono- and dinuclear copper(II) assemblies based on a flexible imidazole ligand

Περιγράφεται η σύνθεση και χαρακτηρισμός επτά συμπλόκων Cu(II) με το 2-phenylimidazole (LH), τα οποία παρασκευάστηκαν από το αντιδρών μίγμα $\text{CuII}/\text{X}^-/\text{LH}$ ($\text{X}^- = \text{NO}_3^-$, ClO_4^- , BF_4^- , SO_4^{2-} , Cl^-). Έτσι απομονώθηκαν οι διπυρηνικές ενώσεις $[\text{Cu}_2(\text{OMe})_2(\text{NO}_3)_2(\text{LH})_4]\cdot 2\text{MeOH}$ (1a·2MeOH), $[\text{Cu}_2(\text{OMe})_2(\text{LH})_4](\text{ClO}_4)_2$ (2a), $[\text{Cu}_2(\text{OMe})_2(\text{LH})_4]\text{SiF}_6$ (3), $[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_2(\text{LH})_4]$ (4) και οι μονοπυρηνικές $[\text{Cu}(\text{LH})_4](\text{NO}_3)_2$ (1b), $[\text{Cu}(\text{LH})_4](\text{ClO}_4)_2$ (2b)}.

81. Rapid, green and inexpensive synthesis of high quality UiO-66 amino-functionalized materials with exceptional capability for removal of hexavalent chromium from industrial waste

Περιγράφεται μια νέα συνθετική μέθοδος για την απομόνωση του UiO-66 αμινο-λειτουργικού υλικού (μεταλλική οργανική ρητίνη-1, MOR-1) και το σύνθετό της με αλγινικό οξύ (HA). Το MOR-1 μπορεί να παρασκευαστεί σε υψηλή απόδοση (-70%) και καθαρότητα εντός μίας ώρας μέσω αντίδρασης reflux $ZrCl_4$ και 2-αμινο-τερεφθαλικού οξέος σε νερο-οξικό οξύ, ενώ μετά απο προσθήκη αλγινικού νατρίου στο λεπτό εναιώρημα του προκύπτοντος MOR-1 παρέχει το σύνθετο MOR-1-HA. Αυτή η χαμηλού κόστους, πράσινη και γρήγορη συνθετική μέθοδος καταλήγει σε UiO-66 αμινο-λειτουργικά υλικά (MOR-1 και MOR-1-HA) της ίδιας ποιότητας και μικροπορώδη χαρακτηριστικά όπως εκείνα των ενώσεων που απομονώθηκαν με την βραδύτερη διαλυτοθερμική σύνθεση που περιλαμβάνει τοξικούς και δαπανηρούς οργανικούς διαλύτες. Μελέτες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (FE-SEM) αποκάλυψαν ότι το MOR-1 αποτελείται από σπογγώδη νανοσωματίδια (μεγέθους 150-300 nm), ενώ τα νανοσωματίδια MOR-1-HA είναι σχετικά συμπαγή. Το σύνθετο που παρασκευάζεται με αυτή τη μέθοδο μπορεί να χρησιμοποιηθεί με επιτυχία ως στατική φάση, αναμεμιγμένη με άμμο, σε στήλη ανταλλαγής ανιόντων. Η στήλη δείχνει εξαιρετική ικανότητα ρόφησης εξασθενούς χρωμίου και μπορεί εύκολα να αναγεννηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί μερικές φορές με σχεδόν καμία απώλεια της αρχικής ικανότητας απομάκρυνσης του Cr (VI). Είναι αξιοσημείωτο ότι αυτή η ιοντοανταλλακτική στήλη είναι ικανή να εξαλείψει τα ιόντα Cr (VI) από τα δείγματα βιομηχανικών αποβλήτων εξασθενούς χρωμίου, υποδεικνύοντας έτσι την δυνατότητα της για εφαρμογές στη βιομηχανική επεξεργασία λυμάτων.

82. Metal sulfide ion exchangers: superior sorbents for the capture of toxic and nuclear waste-related metal ions

Τα μεταλλικά σουλφιδία με ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες (MSIEs) αντιπροσωπεύουν μια νέα κατηγορία ιοντοανταλλακτικών υλικών. Οι ενώσεις αυτές εμφανίζουν εξαιρετική εκλεκτικότητα και ταχεία κινητική ρόφησης για μαλακά ή σχετικά μαλακά μεταλλικά ιόντα ως αποτέλεσμα των μαλακών S^{2-} . Η συγκεκριμένη εργασία αποτελεί το πρώτο άρθρο ανασκόπησης που εστιάζει σε αυτή την κατηγορία υλικών. Καλύπτει τα σημαντικότερα MSIEs, με επίκεντρο τη σύνθεση, τα

δομικά στοιχεία και τις ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες τους. Επιπλέον, γίνεται αναφορά σε σύνθετα υλικά βασιζόμενα σε MSIEs και οργανικά πολυμερή. Επίσης παρουσιάζονται οι προοπτικές για περαιτέρω ανάπτυξη των MSIEs.

83. Platinum(II)-thiosemicarbazone drugs override the cell resistance due to glutathione; assessment of their activity against human adenocarcinoma cells

Περιγράφεται η σύνθεση και χαρακτηρισμός ενώσεων platinum(II) με τη thiosemicarbazone 1-(1H-Benzimidazol-2-yl)ethan-1-one thiosemicarbazone (BzimetTSCH), συγκεκριμένα των ενώσεων $[Pt(BzimetTSCH) Cl] \cdot 2H_2O$ (1) και $[Pt(BzimetTSCH)(tpp)]Cl \cdot H_2O \cdot MeCN$ (2). Το περιβάλλον ένταξης του μετάλλου είναι επίπεδο τετραγωνικό και στις δύο ενώσεις. Επίσης μελετήθηκαν οι αντικαρκινικές ιδιότητες των ενώσεων.

84. Metal-organic frameworks: Challenges and opportunities for ion-exchange/sorption applications

Η έκθεση σε ιοντικούς ρύπους, όπως ιόντα βαρέων μετάλλων και τοξικά ανιόντα, προκαλεί σημαντική ανησυχία λόγω των δυνητικών επιπτώσεών τους στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Πρόσφατα, τα μεταλλικά-οργανικά πολυμερή (MOFs) με ιδιότητες ανταλλαγής ιόντων έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον όσον αφορά τη ρόφηση διαφόρων επικίνδυνων κατιονικών και ανιονικά ρυπαντών. Στην πραγματικότητα, σύμφωνα με τις έρευνες για αυτούς τους ιοντοανταλλάκτες, η ροφητική τους ικανότητα υπερβαίνει αυτή των συμβατικών υλικών. Το παρών άρθρο ανασκόπησης επικεντρώθηκε στα μέταλλα-οργανικά υλικά με ιδιότητες ανταλλαγής, περιγράφοντας αναλυτικά τις συγκεκριμένες ιδιότητες των MOFs και εξετάζοντας την συσχέτιση μεταξύ τις ικανότητας ανταλλαγής/ρόφησης και τον δομικών χαρακτηριστικών τους. Επίσης έγινε περιγραφή των σύνθετων MOF-οργανικό πολυμέρες και των πιθανών εφαρμογών τους στην επεξεργασία λυμάτων. Τέλος, γίνεται αναφορά στις μελλοντικές προοπτικές έρευνας και ανάπτυξης αυτών των υλικών.

85. A microporous Mg^{2+} MOF with cation exchange properties in a single-crystal-to-single-crystal fashion

Στην παρούσα εργασία περιγράφεται ένα νέο μεταλλοοργανικό πολυμέρες $[Mg_2(NH_2BDC)_2(HNO_3)] \cdot 9H_2O$ (AEMOF-7), που παρουσιάζει μία μικροπορώδη δομή 3-D με

αρκετά ασυνήθιστα χαρακτηριστικά, όπως η σπάνια τριγωνική πρισματική γεωμετρία ένταξης ενός από τα κρυσταλλογραφικά μοναδικά κέντρα Mg^{2+} και η ύπαρξη ενός γεφυρωμένου υποκαταστατη HNO_3 . Τα ιόντα H^+ του HNO_3 δίστανται όπως καταδεικνύεται μέσω μετρήσεων αγωγιμότητας πρωτονίων. Το AEMOF-7 εμφανίζει σχετικά υψηλή εκλεκτικότητα για το CO_2 έναντι του CH_4 και αμελητέα πρόσληψη N_2 . Είναι ενδιαφέρον ότι αυτή η ένωση βρέθηκε ότι είναι ικανή για ανταλλαγή Mg^{2+} με Cu^{2+} ιόντα απο κρύσταλλο σε κρύσταλλο (SCSC), η οποία παρατηρήθηκε για πρώτη φορά σε MOF. Το AEMOF-7 είναι επίσης φωταυγές και οι φωτοφυσικές του ιδιότητες ερευνήθηκαν μέσω στερεάς κατάστασης UV-Vis και μελέτες φωταύγειας.

86. Synthesis, reactivity and characterization of Pt(II) complexes with N,N' chelating ligands; structure and dimethylsulfoxide reactivity relationship

Οι ενώσεις λευκόχρυσου (II) του τύπου $PtLCl_2$ [$L = 2$ - (2'-πυριδυλο) κινοξαλίνη, (pqx) (1), 2-(2'-βενζο)κινοξαλίνη (Pbqx) (3) και 2, (2'-πυριδυλ) κινολίνη, (pqn) (5)] συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπικές μεθόδους και περίθλαση ακτίνων X μονοκρυστάλλων. Επίσης, απομονώθηκαν οι ενώσεις $trans-Pt(DMSO)pqxCl_2$ (2) και $trans-Pt(DMSO)pbnxCl_2$ (4). Η αντίδραση των συμπλοκών (1), (3) και (5) με $DMSO-d_6$ αποκάλυψε διαλυτόλυση των υποκαταστατών, η οποία μελετήθηκε με τεχνικές NMR. Συσχέτιση μεταξύ των κρυσταλλικών δομών των (1), (3) και (5) και των κινητικών ή θερμοδυναμικών παραμέτρων των αντιδράσεων διαλυτόλυσης έδειξαν την τάση των pqx, pbqx και pqn να επιστρέψουν στην anti-διαμόρφωση εκτός από την ικανότητά τους να σχηματίζουν μη κλασικούς δεσμούς H που είναι καθοριστική για την διαλυτόλυση.

87. Cu^{2+} sorption from aqueous media by a recyclable Ca^{2+} framework

Ένα νέο δισδιάστατο μεταλλοργανικό πολυμερές Ca^{2+} , συγκεκριμένα η ένωση $[Ca(H_4L)(DMA)_2] \cdot 2DMA$ (Ca-MOF) συντέθηκε και χαρακτηρίστηκε κρυσταλλογραφικά [$H_6L = N, N'$ -δισ (2,4-δικαρβοξυφαινυλ) –οξαλαμιδίο). Βρέθηκε ότι αυτό το Ca-MOF είναι ικανό να ανταλλάσσει τα ιόντα Ca^{2+} με Cu^{2+} σχεδόν ποσοτικά σε λίγα δευτερόλεπτα σε υδατικό διάλυμα. Οι εξαιρετικά αποτελεσματικές ιδιότητες ρόφησης Cu^{2+} που επιδεικνύονται από το Ca-MOF διερευνήθηκαν με λεπτομερείς μελέτες ανταλλαγής ιόντων. Επιπλέον, το Ca-MOF

χρησιμοποιήθηκε ως στατική φάση σε στήλη ανταλλαγής ιόντων για απομάκρυνση Cu^{2+} από υδατικά διαλύματα. Επιπλέον, έγινε εφικτό να ανακυκλωθεί το ακριβότερο συστατικό της ένωσης, δηλαδή ο υποκαταστάτης H_6L .

88. Synthesis characterization and biological activity of mixed ligand silver(I) complex of 2-benzimidazolylurea and triphenylphosphine

Η αντίδραση τριφαινυλοφωσφίνης (TPP) με το αιώρημα που προκύπτει από την ανάμιξη νιτρικού αργύρου (I) με 2-βενζιμιδαζολυλουρία (BZIMU) σε DMF έχει σαν αποτέλεσμα την απομόνωση της ένωσης $[\text{Ag}(\text{TPP})_2(\text{BZIMU})\text{NO}_3]$. Το προϊόν χαρακτηρίστηκε με στοιχειακή ανάλυση και φασματοσκοπικές τεχνικές (FT-IR και ^1H , ^{13}C NMR) και με περίθλαση ακτίνων X μονοκρυστάλλων. του 1 έχει διεξαχθεί. Μικτού υποκαταστάτη σύμπλοκα, όπως το συγκεκριμένο σύμπλοκο νιτρικού αργύρου (I) με παράγωγα ουρίας και φωσφίνες, με σημαντικές βιολογικές ιδιότητες είναι σπάνια στη βιβλιογραφία.

89. All in one porous material: Exceptional sorption and selective sensing of hexavalent chromium by a Zr^{4+} MOF

Περιγράφεται ένα νέο μικροπορώδες μεταλλικό οργανικό υλικό (MOF) $\text{H}_{16}[\text{Zr}_6\text{O}_{16}(\text{H}_2\text{PATP})_4]\text{Cl}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (H_2PATP = 2-((πυριδιν-2-υλμεθυλ)αμμώνιο)τερεφθαλικό), που χαρακτηρίζεται ως **MOR-2** (μεταλλο-οργανική ρητίνη-2). Το **MOR-2** αντιπροσωπεύει το πρώτο Zr^{4+} -τερεφθαλικό MOF όπου κάθε πολυμεταλλική πλειάδα Zr_6 ενώνεται με άλλες οκτώ (8-connected framework) και επίσης το πρώτο παράδειγμα όπου εισήχθη μια ογκώδης λειτουργική ομάδα στον φαινυλικό δακτύλιου του τερεφθαλικού πριν από τη σύνθεση του MOF. Το **MOR-2** δείχνει εξαιρετική ικανότητα για γρήγορη ρόφηση (μέσα σε 1 λεπτό) εξασθενούς χρώμιου με ικανότητα απορρόφησης μέχρι 194 mg Cr(VI) / g, που υπερβαίνει κατά πολύ την ροφητική ικανότητα υλικών που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Επιπλέον, το **MOR-2** σε σύνθετη μορφή με αλγινικό οξύ (HA) μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε στήλες ανταλλαγής ιόντων, που είναι εξαιρετικά αποτελεσματικές για την απομάκρυνση του Cr(VI) από υδατικά διαλύματα συμπεριλαμβανομένων δειγμάτων βιομηχανικών αποβλήτων και επίσης μπορεί να αναγεννηθούν και επαναχρησιμοποιηθούν αρκετές φορές με ελάχιστη απώλεια (<20%) της ροφητικής τους ικανότητας. Εκτός από ένα εξαιρετικό ροφητικό υλικό, το **MOR-2** είναι επίσης ένας εξαιρετικά αποτελεσματικός αισθητήρας για ανίχνευση σε πραγματικό χρόνο Cr(VI) όπως

αποκαλύπτεται από πειράματα τιτλοδότησης φθορισμού σε όξινα υδατικά διαλύματα. Τα όρια ανίχνευσης Cr(VI) βρέθηκαν πολύ χαμηλά (4 ppb), ενώ το σύστημα παρουσίασε εξαιρετική ευαισθησία ακόμα και σε δείγματα βιομηχανικών λυμάτων και πόσιμου νερού. Έτσι, το υλικό **MOR-2** είναι ένα μοναδικό παράδειγμα που συνδυάζει τόσο εξαιρετική ρόφηση όσο και εξαιρετική ικανότητα ανίχνευσης μέσω φωταύγειας για Cr (VI) σε υδατικά διαλύματα.

90. Mercouri G. Kanatzidis: Excellence and Innovations in Inorganic and Solid State Chemistry

Η εργασία αυτή είναι προς τιμή του καθηγητή Mercouri G. Kanatzidis με την ευκαιρία της συμπλήρωσης του 60^{ου} του έτους. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων 3-4 δεκαετιών, η χημεία στερεάς κατάστασης εμφανίστηκε στο προσκήνιο της επιστήμης υλικών. Αυτό το ερευνητικό πεδίο είναι διεπιστημονικό συνδυάζοντας βασική και εφαρμοσμένη έρευνα. Η κατανόηση της δομής είναι πολύ σημαντική για το σχεδιασμό κατάλληλων υλικών για τις επιθυμητές εφαρμογές. Ο καθηγητής Mercouri G. Kanatzidis αποτελεί έναν από τους πρωτοπόρους παγκοσμίως σε αυτόν τον τομέα. Σε όλη τη διάρκεια της επιστημονικής του καριέρας, αυτός και η ομάδα του ανακάλυψαν ένα πλήθος από ενδιαφέρουσες ανόργανες ενώσεις και κατάφεραν να συσχετίσουν τις ιδιότητες τους με τα δομικά χαρακτηριστικά. Τα θέματα που συζητώνται σε αυτήν την εργασία παρουσιάζουν σημαντικό ενδιαφέρον για τις διάφορες επιστημονικές κοινότητες, από την φυσική συμπυκνωμένης ύλης έως την παραγωγή πράσινης ενέργειας.

91. Modern progress in metal-organic frameworks and their composites for diverse applications

Την τελευταία δεκαετία, τα MOFs προσέλκυσαν μεγάλο ενδιαφέρον στην επιστήμη υλικών λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους, όπως υψηλό πορώδες, μεγάλη χημική και θερμική σταθερότητα, φωταύγεια, υψηλή ικανότητα ρόφησης ρύπων. Ωστόσο παρουσιάζουν αρκετές αδυναμίες, όπως πολύπλοκες διαδικασίες σύνθεσης και ανάλυσης, χαμηλή υδατοδιαλυτότητα και κακές ηλεκτρικές ιδιότητες, που αποτελούν επί του παρόντος περιοριστικούς παράγοντες για την πρακτική εφαρμογή τους. Ως μέσο για την υπέρβαση τέτοιων περιορισμών, είναι υπο

εξέλιξη ερευνητικές προσπάθειες για την ανάπτυξη και χρήση σύνθετων υλικών MOFs (π.χ. MOF-νανοϋλικά, MOF- υλικά άνθρακα, MOFs-πολυμερή κλπ.) σε μια σειρά εφαρμογών όπως ενεργειακές, περιβαλλοντικές, βιοϊατρικές και σε αισθητήρες. Σε αυτό το άρθρο ανασκόπησης, παρουσιάζεται η τρέχουσα βιβλιογραφία σχετικά με τα σύνθετα υλικά MOFs και τις ποικίλες εφαρμογές τους. Επιπλέον, συζητώνται τα πλεονεκτήματα των σύνθετων υλικών MOFs ως πολλά υποσχόμενα για μια σειρά απο τεχνολογικές εφαρμογές.

92. **Highly efficient sorption of methyl orange by a metal organic resin-alginic acid composite**

Το σύνθετο υλικό MOR-1-HA διερευνήθηκε ως ροφητής για την απομάκρυνση του ανιόντος της ηλιανθίνης (MO^-) από υδατικά διαλύματα. Το MOR-1-HA παρουσιάζει εξαιρετικά υψηλή απορροφητική ικανότητα (πάνω έως 859 mg / g) και πολύ ταχεία κινητική ρόφησης, η ταχύτερη μεταξύ των γνωστών μεταλλο-οργανικών ροφητών. Το MOR-1-HA παρουσιάζει ικανότητα να απορροφά MO^- σε μια ευρεία κλίμακα pH (1-8) και επιπλέον, παρουσιάζει σημαντική εκλεκτικότητα για το MO^- ακόμη και παρουσία μεγάλης περίσσειας ανταγωνιστικών ανιόντων (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} κ.λπ.). Οι εξαιρετικές ιδιότητες απορρόφησης MO^- του υλικού MOR-1-HA οφείλονται όχι μόνο στην πορώδη δομή του υλικού και την παρουσία εύκολα ανταλλάξιμων Cl^- ανιόντων, αλλά επίσης σε πλήθος αλληλεπιδράσεων όπως ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ MO^- και NH_3^+ -λειτουργικών ομάδων του υλικού, ενυδάτωση / αφυδάτωση, υδροφοβικότητα / υδροφιλικότητα κλπ.. Μια στήλη ανταλλαγής ιόντων με στατική φάση που περιείχε MOR-1-HA και πυριτική άμμο έδειξε υψηλή αποτελεσματικότητα για την απομάκρυνση του MO^- από διάφορους τύπους υδατικών διαλυμάτων. Η στήλη μπορεί εύκολα να αναγεννηθεί και επαναχρησιμοποιηθεί αρκετές φορές με ελάχιστη απώλεια (2-9%) της αρχικής ροφητικής ικανότητας. Η απλότητα της στήλης MOR-1-HA / άμμου και η υψηλή ικανότητα αναγέννησης και επαναχρησιμοποίησης της, την καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστική για εφαρμογή στην επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων.

93. **Synthesis, characterization and cytotoxic properties of bismuth(III)chloride complexes with heterocyclic thioamides**

Περιγράφονται τα σύμπλοκα Bi(III) $[\text{BiCl}_3(\text{MBZT})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1), $\{[\text{BiCl}_2(\mu\text{-Cl})(\text{MMI})_2]_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}\}$ (2), $\{[\text{BiCl}_3(\mu\text{-S-PYT})(\text{PYT})]_2\}$ (3) $\{([\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]^+) \cdot 2(\text{Cl}^-) \cdot (\text{H}_3\text{O}^+)\}$

·2H₂O} (4) και [BiCl₃(tHPMT)₃] (5) (όπου MBZT: 2-mercaptobenzothiazole, MMI: 2-mercapto-1-methylimidazole, PYT: 2-mercaptopyridine, MBZIM: 2-mercaptobenzimidazole, tHPMT: 2-mercapto-3,4,5,6-tetrahydro-pyrimidine). Οι ενώσεις χαρακτηρίστηκαν με μια σειρά απο φασματοσκοπικές τεχνικές, καθώς και με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου. Οι ενώσεις 1, 4 και 5 είναι μονοπυρηνικά σύμπλοκα, ενώ οι 2 και 3 είναι διπυρηνικές ενώσεις. Οι ενώσεις 1-5 μελετήθηκαν *in vitro* ως προς την κυτταροτοξική τους δράση έναντι σειρών καρκινικών κυττάρων.

94. Stepwise synthesis, characterization, DNA binding properties and cytotoxicity of diruthenium oligopyridine compounds conjugated with peptides

Αν και οι αλληλεπιδράσεις των συμπλοκών ολιγοπυριδίνων-ρουθίνιου με το DNA έχουν μελετηθεί ευρέως, η βιολογική δραστηριότητα συμπλοκών ολιγοπυριδίνων-διρουθίνιου συζευγμένων με πεπτίδια δεν έχει έρευνηθεί. Στην παρούσα εργασία περιγράφεται η σταδιακή σύνθεση και χαρακτηρισμός συμπλόκων διρουθίνιου με τον γενικό τύπο $[(L^a)Ru(tppz)Ru(L^b)]^{n+}$ (tppz = 2,3,5,6-tetra(2-pyridyl)pyrazine, L^a = 2,2':6',2''-terpyridine ή 4-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine and L^b = 2,2':6',2''-terpyridine-4'-CO(Gly¹-Gly²-Gly³-LysCONH₂) (5), (6), n = 5; 2,2':6',2''-terpyridine-4'-CO(Gly¹-Gly²-Lys¹-Lys²CONH₂) (7), (8), n = 6, 2,2':6',2''-terpyridine-4'-CO(Ahx-Lys¹Lys²CONH₂) (9), (10), n = 5, Ahx = 6-aminohexanoic acid). Οι ενώσεις [(trpy)Ru(tppz)Ru(trpy-CO₂H)](PF₆)₄ (2)(PF₆)₄, [(ptrpy)Ru(tppz)Ru(trpy-CO₂H)](PF₆)₄, (3)(PF₆)₄ και [(ptrpy)Ru(tppz)Ru(trpy)](PF₆)₄ (4)(PF₆)₄ επίσης χαρακτηρίστηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου. Επίσης πραγματοποιήθηκε μελέτη της κυτταροτοξικής δράσης των χλωριούχων αλάτων των ενώσεων 4-6 σε σειρές καρκινικών κυττάρων.

95. Luminescent metal–organic frameworks as chemical sensors: common pitfalls and proposed best practices

Η ανάπτυξη βελτιωμένων χημικών αισθητήρων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη σύνθεση νέων υλικών με την ικανότητα μετασχηματισμού ενός συμβάντος μοριακής αναγνώρισης σε ένα αναγνώσιμο σήμα. Μεταξύ των διαφόρων τύπων αισθητήρων, εκείνοι που βασίζονται στην

αλλαγή ενός σήματος φωταύγειας έχουν προσελκύσει αυξανόμενη προσοχή λόγω της εξαιρετικά υψηλής ευαισθησίας ανίχνευσης που μπορούν να επιτύχουν σε συνδυασμό με τις νέες τεχνολογικές εξελίξεις που καθιστούν δυνατή την ενσωμάτωση οπτικών συστημάτων ανίχνευσης σε μικρές, φορητές και εύχρηστες συσκευές. Σε αυτό το κριτικό άρθρο ανασκόπησης προσεγγίζεται το αναδυόμενο πεδίο των αισθητήρων φωταύγειας που βασίζονται σε μεταλλο-οργανικά πολυμερή (LMOFs) ξεκινώντας με μια περιγραφή των γενικών αρχών της ανίχνευσης με βάση την φωταύγεια. Συγκεκριμένα, μετά από μια σύντομη επισκόπηση, περιγράφονται πρώτα η αρχή λειτουργίας και οι πρακτικές εφαρμογές των καθιερωμένων αισθητήρων που βασίζονται σε μικρά μόρια και συζευγμένα οργανικά πολυμερή. Στη συνέχεια, η συζήτηση επικεντρώνεται στα ειδικά χαρακτηριστικά των LMOFs, τα οποία τα καθιστούν υποσχόμενους αισθητήρες και γίνεται αναφορά στις βέλτιστες πρακτικές που πρέπει να ακολουθήσουν οι ερευνητές στον τομέα, προκειμένου να αποδείξουν την ικανότητα ανίχνευσης αναλυτών με LMOFs και να αποφύγουν κοινές παρανοήσεις και λάθη. Στη συνέχεια γίνεται περιγραφή επιλεγμένων παραδειγμάτων LMOFs ως αισθητήρες για νιτροαρωματικά, υγρασία και ιόντα βαρέων μετάλλων από την πρόσφατη βιβλιογραφία. Τέλος, προτείνονται κάποιες κατευθύνσεις για τη μελλοντική έρευνα πάνω σε αισθητήρες LMOFs.

96. **A new Cd^{2+} -dihydroxyterephthalate MOF: Synthesis, crystal structure and detailed photophysical studies**

Περιγράφεται ένα νέο μεταλλο-οργανικό πολυμερές $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{dhtp})(\text{DMAc})_2]$ (CdMOF-1) ($\text{H}_2\text{dhtp}^{2-} = 2,5$ - dihydroxy-terephthalate, DMAc = N,N-dimethylacetamide). Η ένωση CdMOF-1 είναι ένα 2-D πολυμερές που βασίζεται στην δομική μονάδα $[\text{Cd}_2(\text{COO})_4(\text{DMAc})_4]$. Αποτελεί το πρώτο παράδειγμα 2-D πολυμερους βασισμένο σε Cd^{2+} και $\text{H}_2\text{dhtp}^{2-}$ και επίσης μόλις το δεύτερο M^{2+} - $\text{H}_2\text{dhtp}^{2-}$ παράδειγμα με δομή δισδιάστατου πολυμερούς. Η ένωση CdMOF-1 παρουσιάζει ισχυρό φθορισμό με εκπομπή στα ~ 498 nm. Πραγματοποιήθηκε λεπτομέρης μελέτη των φωτοφυσικών ιδιοτήτων της ένωσης CdMOF-1 με φασματοσκοπία UV-Vis στερέας κατάστασης και μελέτες φθορισμού.

97. **Towards white-light emission by $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ substitution in a Ca^{2+} framework**

Πολύ πρόσφατα, ανακαλύφθηκε ότι το δισδιάστατο μεταλλο-οργανικό πολυμέρες $[\text{Ca}(\text{H}_4\text{L})(\text{DMA})_2] \cdot 2\text{DMA}$ (Ca-MOF) είναι σε θέση να ανταλλάξει τα ιόντα Ca^{2+} με Cu^{2+} σχεδόν ποσοτικά μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα σε υδατικό διάλυμα, γεγονός που επέτρεψε τη χρησιμοποίηση του Ca-MOF ως υλικό ανταλλαγής ιόντων με δυνατότητα πιθανών εφαρμογών στην επεξεργασία υδατικών αποβλήτων ή / και την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων. Σε συνέχεια των μελέτων αυτών στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται μελέτες για ανταλλαγή του ιόντος Ca^{2+} από λανθανίδες (συγκεκριμένα Tb^{3+} και Eu^{3+}) προκειμένου να παρασχεθούν υλικά που εκπέμπουν λευκό φως. Βρέθηκε ότι το Ca-MOF ανταλλάσσει αργά περίπου το 95% των ιόντων Ca^{2+} από το $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ αποδίδοντας υλικά που συνδυάζουν την αρχική κυανή εκπομπή του Ca-MOF με τα πράσινη και κόκκινη εκπομπή των Tb^{3+} και Eu^{3+} , αντίστοιχα, οδηγώντας σε υλικά με εκπομπή σχεδόν λευκού φωτός.

98. Two new alkaline earth metal organic frameworks with the diamino derivative of biphenyl-4,4'-dicarboxylate as bridging ligand: Structures, fluorescence and quenching by gas phase aldehydes

Τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα αλκαλικών γαιών (AEMOF) αντιπροσωπεύουν μια σχετικά ανεξερεύνητη υποκατηγορία. Δύο νέα AEMOFs $[\text{Ca}_6(\text{bpdc}-(\text{NH}_2)_2)_5(\mu_3\text{-HCO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_{2.5}(\text{DMF})_{0.5}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot 2.5\text{DMF}$ (1) και $[\text{Sr}_4(\text{bpdc}-(\text{NH}_2)_4)(\mu\text{-DMF})_2(\text{DMF})_{1/3}] \cdot 2/3(\text{DMF})$ (2) $[\text{H}_2\text{bpdc}-(\text{NH}_2)_2 = 2,2'\text{-diamino-[1,1'-biphenyl]-4,4'-dicarboxylic acid}]$; DMF = N,N-dimethylformamide) περιγράφονται στην παρούσα εργασία. Αυτά τα MOFs εμφανίζουν ποικιλία δομών με ποικίλες τοπολογίες και νέα δομικά χαρακτηριστικά. Οι μελέτες φωταύγειας αποκάλυψαν ότι και τα MOFs εμφανίζουν φθορισμό βασιζόμενο στους υποκαταστάτες με μικρές διαφορές στα προφίλ εκπομπών που μπορεί να αποδοθούν στις διαφορές στην πυκνότητα φορτίου των μεταλλικών ιόντων σε συνδυασμό με την υιοθετηθείσα διαφορετική διαμόρφωση από τον υποκαταστάτη στις κρυσταλλικές δομές των (1) και (2). Επιπλέον, αρχικές μελέτες αποκαλύπτουν ότι και τα δύο MOFs μπορούν ενδεχομένως να λειτουργήσουν ως αισθητήρες φθορισμού για ανίχνευση αλδεϋδών σε αέρια φάση.

99. Exceptional TcO_4^- sorption capacity and highly efficient ReO_4^- luminescence sensing by Zr^{4+} MOFs

Στην παρούσα εργασία γίνεται λεπτομέρης μελέτη των ιδιοτήτων ρόφησης των μεταλλο-οργανικών υλικών $[Zr_6O_4(OH)_4(NH_3^+-BDC)_6]Cl_6 \cdot xH_2O$ (**MOR-1**) και $H_{16}[Zr_6O_{16}(H_2PATP)_4]Cl_8 \cdot xH_2O$ (**MOR-2**) για τα ανιόντα ReO_4^- , TcO_4^- . Τόσο το **MOR-1** όσο και το **MOR-2** είναι πολύ αποτελεσματικοί ροφητές για ανιόντα ReO_4^- και TcO_4^- , με το **MOR-2** να παρουσιάζει την υψηλότερη απορροφητική ικανότητα (μέχρι 4.1 ± 0.4 mmol / g) μεταξύ των γνωστών μεταλλο-οργανικών υλικών. Είναι σημαντικό ότι η εξαιρετική ικανότητα απορρόφησης του **MOR-2** διατηρείται ακόμη και υπό συνθήκες προσομοίωσης όξινων πυρηνικών αποβλήτων. Επιπλέον, τα **MOR-1** και **MOR-2** επιδεικνύουν ιδιότητες επιλεκτικής ανίχνευσης ReO_4^- μέσω φωταύγειας, που παρουσιάστηκαν για πρώτη φορά σε υλικά MOF.

100. Supramolecular networks derived from hexacyanoferrates and nitrogen heterocyclic cations

Οκτώ νέες υπερμοριακές ενώσεις $(bpyH_2)_2[Fe(CN)_6] \cdot 2H_2O$ (**1**), $(bpyH_2)(H_3O)[Fe(CN)_6]$ (**2**), $(bpeH_2)(H_3O)[Fe(CN)_5(CNH)] \cdot H_2O$ (**3**), $(bpeH_2)(H_5O_2)[Fe(CN)_6] \cdot 2H_2O$ (**4**), $(dabcoH_2)(H_3O)[Fe(CN)_6] \cdot 2H_2O$ (**5**), $(ampyH_2)_2[Fe(CN)_6] \cdot 2H_2O$ (**6**), $(tptzH_3)_2[Fe(CN)_4(CNH)_2]_3 \cdot 10H_2O$ (**7**) και $(tptzH_3)[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ (**8**) (bpy = 4,4'-bipyridine, bpe = 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene, $dabco$ = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, $ampy$ = 4-aminomethylpyridine, $tptz$ = tris(4-pyridyl)triazine) συντέθηκαν με την αντίδραση της ετεροκυκλικής ένωσης με σιδηροκυανιούχα ή σιδηρικού ανιόντα άλατα υπό ήπιες συνθήκες. Οι υπερμοριακές δομές σταθεροποιούνται κυρίως με δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των ανόργανων ανιόντων, των οργανικών κατιόντων και των οξονίων ή των μορίων ύδατος πλέγματος.

101. Boosting photochemical activity by Ni doping of mesoporous CoO nanoparticle assemblies

Ο ορθολογικός σχεδιασμός ημιαγωγικών νανοδομών είναι υψίστης σημασίας για την αποτελεσματική μετατροπή της ηλιακής ενέργειας και την περιβαλλοντική αποκατάσταση. Σε αυτό το άρθρο, παραθέτουμε μεσοπορώδη πλέγματα υψηλής επιφάνειας που αποτελούνται από νανοσωματίδια κυβικού CoO εμπλουτισμένα με Ni ($Co_{1-x}Ni_xO$), ως υποσχόμενους καταλύτες για την απορρόπηση υδατικών διαλυμάτων Cr (VI). Μηχανιστικές μελέτες με φασματοσκοπία ηλεκτρονίων με ακτίνες X (XPS), φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού, φθορισμό και φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπίδησης και

θεωρητικοί (DFT) υπολογισμοί δείχνουν ότι η βελτίωση της απόδοσης αυτών των καταλυτών προκύπτει από το υψηλό φορτίο μεταφοράς και την αποτελεσματικότητα οξείδωσης οπών που φτάνουν στην επιφάνεια. Ρυθμίζοντας τη χημική σύσταση, ο μεσοπορώδης καταλύτης $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ με 2% περιεχόμενο Ni επιτυγχάνει εξαιρετική φωτοκαταλυτική μείωση Cr (VI), που αντιστοιχεί σε μια φαινομενική κβαντική απόδοση (QY) 1,5% σε $\lambda = 375 \text{ nm}$ ακτινοβολίας.

102. A Ca^{2+} MOF combining highly efficient sorption and capability for voltammetric determination of heavy metal ions in aqueous media

Ανακαλύψαμε πρόσφατα ότι ένα δισδιάστατο πλέγμα Ca^{2+} , το $[\text{Ca}(\text{H}_4\text{L})(\text{DMA})_2] \cdot 2\text{DMA}$ (Ca-MOF), ήταν σε θέση να ανταλλάξει τα ιόντα Ca^{2+} με ιόντα Cu^{2+} στοιχειομετρικά σε υδατικό διάλυμα μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα. Στην παρούσα εργασία, αναφέρουμε ότι το Ca-MOF παρουσιάζει την ικανότητα τόσο της απομάκρυνσης όσο και του βολταμετρικού προσδιορισμού ιόντων βαρέων μετάλλων σε υδατικά μέσα. Το Ca-MOF δείχνει μια από τις υψηλότερες ικανότητες ρόφησης Pb^{2+} (522 mg g^{-1}) που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα για μεταλλοργανικά πλέγματα (MOFs). Το πιο σημαντικό γεγονός είναι ότι μία στήλη πληρωμένη με σωματίδια Ca-MOF (1% κ.β.) διασκορπισμένα σε πυριτική άμμο (99% κ.β.) μπορούν να αφαιρέσουν ποσοτικά ίχνη Pb^{2+} (100 ppb) από σχετικά μεγάλο όγκο διαλύματος που προσομοιάζει τα βιομηχανικά λύματα (που περιέχει μεγάλο πλεόνασμα ανταγωνιστικών ιόντων). Το Ca-MOF είναι επίσης πολύ αποτελεσματικό για τη ρόφηση των Cd^{2+} , Ni^{2+} και Zn^{2+} , ακόμη και παρουσία πολλών ανταγωνιστικών κατιόντων. Στην πραγματικότητα, η ικανότητα ρόφησης Cd^{2+} (220 mg g^{-1}) του Ca-MOF είναι μία από τις μεγαλύτερες που έχουν αναφερθεί για MOFs. Επιπλέον, δεν έχουν πραγματοποιηθεί λεπτομερείς μελέτες ρόφησης Ni^{2+} και Zn^{2+} για MOFs πριν από την παρούσα εργασία. Ο μηχανισμός της ανταλλαγής M^{2+} ($\text{M}^{2+} = \text{Pb}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) διεκρινίστηκε με βάση μια σειρά φασματοσκοπικών, αναλυτικών και μεθόδων περίθλασης ακτίνων-X. Επιπλέον, ένας απλός έτοιμος προς χρήση ηλεκτροχημικός αισθητήρας βασισμένος σε τροποποιημένη πάστα γραφίτη με Ca-MOF κατασκευάστηκε και χρησιμοποιήθηκε επιτυχώς για τον προσδιορισμό των Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} σε mg L^{-1} σε υδατικά διαλύματα με τη μέθοδο της ανοδικής αναδιαλυτικής βολταμετρίας (ASV). Συνολικά, αυτή η εργασία παρουσιάζει, για πρώτη φορά, μια διπλή λειτουργία ενός MOF ως ροφητή και ως ηλεκτροχημικό αισθητήρα για βαρέα μέταλλα ιόντων, ανοίγοντας έτσι ένα νέο παράθυρο για υλικά με εφαρμογή τόσο στην περιβαλλοντική αποκατάσταση όσο και ανίχνευση.

103. Unravelling the mechanism of water sensing by the Mg^{2+} dihydroxy-terephthalate MOF (AEMOF-1')

Αυτή η εργασία αποτελεί συνέχεια της προηγούμενης μελέτης για το MOF $[Mg(H_2dhtp)(H_2O)_2] \cdot DMAc$ (AEMOF-1·DMAc) και του ενεργοποιημένου (χωρίς διαλύτες) αναλόγου του AEMOF-1', το οποίο έδειξε εξαιρετική ικανότητα για ανίχνευση νερού σε οργανικούς διαλύτες μέσω φωταύγειας. Αποδεικνύουμε μέσω δομικές και φωτοφυσικές μελέτες ότι οι παρατηρούμενες αλλαγές στις ιδιότητες φθορισμού του AEMOF-1' κατά την ενυδάτωση προκύπτουν από έναν δομικό μετασχηματισμό στο μονοπυρηνικό σύμπλοκο $[Mg(H_2dhtp)(H_2O)_5] \cdot H_2O$ ($H_4dhtp = 2,5$ -διυδροξυτερεφθαλικό οξύ) (1). Στο τελευταίο σύμπλοκο, η διεγερμένη κατάσταση ενδομοριακής μεταφοράς πρωτονίων (ESIPT) ευνοείται έντονα, οδηγώντας έτσι σε ενισχυμένη και μετατοπισμένη στο κόκκινο εκπομπή σε σύγκριση με το AEMOF-1·DMAc.

Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη επιβεβαίωσαν ότι το σύμπλοκο 1 είναι πανομοιότυπο με την ένυδρη μορφή του AEMOF-1·DMAc. Όπως στην περίπτωση του AEMOF-1', το ανάλογο της ένωσης 1 χωρίς διαλύτες (1') είναι επίσης ένας αποτελεσματικός αισθητήρας για τον προσδιορισμό ιχνών νερού σε τετραϋδροφουράνιο (THF). Αυτή η εργασία καταδεικνύει ότι το ίδιο χρωμοφόρο μπορεί να παρουσιάζει πολύ διαφορετικές ιδιότητες εκπομπής όταν υπάρχει σε διαφορετική χημικά περιβάλλοντα και ότι αυτοί οι μετασχηματισμοί μπορούν να ελέγχονται και να χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές ανίχνευσης νερού.

104. Chemically modified electrodes by MOFs for the determination of inorganic and organic analytes via voltammetric techniques: A critical review

Οι βολταμετρικές αναλυτικές τεχνικές συνδυάζουν εξαιρετική ευαισθησία, χαμηλό κόστος, φορητότητα και ικανότητα για ταυτόχρονο προσδιορισμό πολλαπλών αναλυτών. Η ευαισθησία της βολταμετρικής ανάλυσης καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από την αποτελεσματικότητα του ηλεκτροδίου εργασίας. Ηλεκτρόδια τροποποιημένα με μεταλλοργανικά πλέγματα (MOFs) κρίνονται ιδιαίτερα ελπιδοφόρα για εφαρμογή στην ανάλυση μιας σειράς σημαντικών ανόργανων και οργανικών αναλυτών. Παρ' όλα αυτά, η

έρευνα στο πεδίο των χημικά τροποποιημένων ηλεκτροδίων με MOFs είναι ακόμη σε πρώιμο στάδιο. Σε αυτό το άρθρο ανασκόπησης, παρουσιάζουμε την υφιστάμενη πρόοδο στην έρευνα που σχετίζεται με την τροποποίηση των ηλεκτροδίων με MOFs, επισημαίνοντας τα αντίστοιχα τροποποιημένα με MOFs ηλεκτρόδια που βασίζονται σε MOFs με εξαιρετική χημική σταθερότητα ή / και ικανότητα ρόφησης έναντι των στοχευμένων αναλυτών. Παρουσιάζουμε επίσης προοπτικές για μελλοντική έρευνα, με στόχο να δοθεί το έναυσμα σε περισσότερους επιστήμονες να δραστηριοποιηθούν στο συναρπαστικό πεδίο των ηλεκτροαναλυτικών αισθητήρων με βάση τα MOFs.

105. Water-stable 2-D Zr MOFs with exceptional UO_2^{2+} sorption capability

Σε αυτό το άρθρο παρουσιάζονται δύο νέα διδιάστατα 2-D MOFs, τα UCY-13 και UCY-14, όπου κάθε πολυμεταλλική πλειάδα Zr_6 ενώνεται με άλλες οκτώ (8-connected framework), βασισμένα σε Zr_6 δευτερεύουσες μονάδες οικοδόμησης (SBUs) και γωνιακούς δικαρθοξυλικούς υποκαταστάτες. Τα UCY-13 και UCY-14 εμφανίζουν αξιοσημείωτη σταθερότητα σε διάφορα υδατικά μέσα, αξιοσημείωτη εσωτερική επιφάνεια $925 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ και $678 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, αντίστοιχα, και είναι τα πρώτα παραδείγματα 2-D MOFs που διερευνήθηκαν για την ικανότητα ρόφησης UO_2^{2+} . Παρουσιάζουν εξαιρετική ικανότητα ρόφησης UO_2^{2+} που φτάνει τα 984 mg g^{-1} για το UCY-13 και τα 471 mg g^{-1} για το UCY-14 και ικανότητα ρόφησης UO_2^{2+} από διάφορους τύπους υδατικών μέσων. Οι δύο ροφητές αποδείχθηκε ότι ακινητοποιούν τα ιόντα UO_2^{2+} , αποτελώντας ως εκ τούτου μοναδικά παραδείγματα MOFs που μπορούν ενδεχομένως να χρησιμοποιηθούν ως υλικά για περιβαλλοντική εφαρμογή. Οι εξαιρετικές ιδιότητες ρόφησης τους αποδίδονται στη 2-D φύση τους και στα δομικά χαρακτηριστικά που προκύπτουν άμεσα από αυτή, όπως η παρουσία πολλών εύκολα προσβάσιμων θέσεων στα Zr_6 SBU.

106. A Hybrid {Silk@Zirconium MOF} Material as Highly Efficient AsIII-sponge

Η έκθεση των ανθρώπων σε αρσενικό από υπόγειες πηγές πόσιμοι νερού αποτελεί ένα σοβαρό παγκόσμιο πρόβλημα για την δημόσια υγεία, καθιστώντας απαραίτητη την δημιουργία νέων αποδοτικών και χαμηλού κόστους υλικών που μπορούν να δεσμεύσουν As^{III} . Στην παρούσα εργασία, παρουσιάζεται ένα καινοτόμο υβριδικό υλικό το ZrMOF@SFd , που λειτουργεί ως

«σφουγγάρι As^{III} » με μια πρωτόγνωρη ροφητική ικανότητα της τάξης των $1800 \text{ mg As}^{\text{III}} \text{ gr}^{-1}$. Το ZrMOF@SFd αποτελείται από ένα ουδέτερο μεταλλο-οργανικό πλέγμα του Ζιρκονίου [ZrMOF] που είναι ομοιοπολικά ενσωματωμένο πάνω σε φυσικές μεταξωτές ίνες (SFd). Το ZrMOF παρουσιάζει μια ροφητική ικανότητα για As^{III} της τάξης των 2200 mg gr^{-1} , που ξεπερνά κάθε γνωστό – μέχρι στιγμής – ροφητικό υλικό για As^{III} . Με την χρήση των τεχνικών XPS, FTIR, BET, μαζί με ένα θεωρητικό μοντέλο προσομοίωσης (SCM), αποδεικνύεται ότι η υψηλή ρόφηση του As^{III} αποδίδεται σε δύο φαινόμενα: α) σε χαμηλές συγκεντρώσεις του As^{III} , η επιφανειακή ρόφηση του H_3AsO_3 οδηγεί στην συμπλήρωση των κενών χώρων του ZrMOF με As^{III} , β) σε υψηλές συγκεντρώσεις As^{III} , οι κενοί χώροι του ZrMOF που περιέχουν As^{III} καταλαμβάνονται από το H_3AsO_3 μέσω ενός μηχανισμού διαμερισμού. Γενικά, η παρούσα έρευνα αποτελεί παράδειγμα για μια διαφορετική προσέγγιση, όπως π.χ. ότι ένας μηχανισμός τύπου-διαμερισμού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ρόφηση μεταλλοειδών, όπως το H_3AsO_3 από τα οξείδια των μετάλλων. Μέχρι στιγμής, ένας τέτοιου είδους μηχανισμός έχει αξιοποιηθεί για την ρόφηση μη-πολικών οργανικών μορίων από φυσική οργανική ύλη ή συνθετικά πολυμερή.

107. 3D-printed lab-in-a-syringe voltammetric cell based on a working electrode modified with a highly efficient Ca-MOF sorbent for the determination of Hg(II)

Αυτή η εργασία συνδυάζει, για πρώτη φορά, την τεχνολογία 3D-εκτύπωσης και ένα πολύ αποτελεσματικό μεταλλοοργανικό πλέγμα (Ca-MOF) ως τροποποιητή ηλεκτροδίου για την παραγωγή μιας νέας πλήρως ενσωματωμένης συσκευής (lab-in-a- syringe device), για τον προσδιορισμό του Hg(II) σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις μέσω ανοδικής αναδιαλυτικής βολταμετρίας. Το συγκεκριμένο Ca-MOF ($[\text{Ca}(\text{H}_4\text{L})(\text{DMA})_2] \cdot 2\text{DMA}$, όπου το H_6L είναι το N,N'-δις(2,4-δικαρβοξυφαινυλο) -οξαλαμίδιο και το DMA είναι το N,N-διμεθυλακεταμίδιο) επιδεικνύει εξαιρετική ικανότητα ρόφησης Hg(II) σε ένα ευρύ φάσμα pH και ο μηχανισμός του εξηγείται μέσω φασματοσκοπικών μελετών και μελετών περίθλασης ακτίνων X. Η βολταμετρική συσκευή (lab-in-a-syringe device), κατασκευάζεται μέσω μιας διαδικασίας ενός σταδίου χρησιμοποιώντας έναν εκτυπωτή 3D διπλού εξωθητή και αποτελείται από ένα δοχείο που ενσωματώνει δύο θερμοπλαστικά αγωγίμα ηλεκτρόδια (χρησιμοποιούν ως μετρητές και ψευδο-ηλεκτρόδια αναφοράς) και μιας μικρής αποσπώμενης 3D- τυπωμένης

σύριγγας πληρωμένη με μείγμα πάστας γραφίτη / Ca-MOF (το οποίο χρησιμεύει ως ηλεκτρόδιο εργασίας). Μετά τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων κατασκευής και λειτουργίας, επιτεύχθηκε ένα όριο ανίχνευσης $0,6 \mu\text{g L}^{-1} \text{Hg (II)}$, το οποίο είναι συγκρίσιμο ή χαμηλότερο από αυτό των υφιστάμενων αισθητήρων (πλαστικά τρισδιάστατης εκτύπωσης, χρυσού και βασισμένα σε MOFs ηλεκτρόδια). Η υιοθέτηση της τεχνολογίας 3-D εκτύπωσης σε συνδυασμό με το εξαιρετικά αποτελεσματικό Ca-MOF επιτρέπει την κατασκευή ενός απλού, χαμηλού κόστους και ευαίσθητου ηλεκτροχημικού αισθητήρα για Hg(II), ο οποίος είναι κατάλληλος για επιτόπιες εφαρμογές.

108. Alkaline earth-organic frameworks with amino derivatives of 2,6-naphthalene dicarboxylates: structural studies and fluorescence properties

Τα μεταλλοργανικά πλέγματα ιόντων αλκαλικών γαιών (AEMOFs) αντιπροσωπεύουν μια σχετικά ανεξερεύνητη υποκατηγορία μεταλλοργανικών πλεγμάτων (MOFs). Σε αυτήν τη εργασία, παρουσιάζουμε τη σύνθεση και τη δομική μελέτη νέων MOFs με ιόντα αλκαλικών γαιών, συμπεριλαμβανομένων των Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} και Ba^{2+} με αμινο-υποκατεστημένους υποκαταστάτες. Οι πέντε από τις οκτώ νέες ενώσεις αποτελούν σπάνια παραδείγματα τρισδιάστατων MOFs με τετραγωνικές δευτεροταγείς δομικές μονάδες M4 (SBUs) που περιβάλλονται από οκτώ διτοπικούς γεφυρωτικούς υποκαταστάτες. Από όσο γνωρίζουμε, αυτά είναι τα πρώτα παραδείγματα MOFs όπου οι τύποι των δομικών μονάδων σχηματίζονται με γραμμικά δικαρβοξυλικά αντί τριγωνικών τρικαρβοξυλικών ή τετραεδρικών τετρακαρβοξυλικών υποκαταστατών. Μελέτες φθορισμού αποκάλυψαν ότι οι ελεύθεροι υποκαταστάτες εμφανίζουν έντονη γαλαζο-πράσινη εκπομπή που υποδεικνύει σημαντικό θετικό διαλυτοχρωμισμό, υποδηλώνοντας έτσι αλλαγές στις διεγερμένες καταστάσεις μεταφοράς φορτίου και μετατόπισης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας από τις αμινομάδες στον αρωματικό πυρήνα. Αντίστοιχα, τα MOFs παρουσιάζουν φθορισμό λόγω των υποκαταστατών με μικρές διαφορές στα μέγιστα εκπομπών που πιθανώς οφείλονται στη διαφορά στην πυκνότητα φορτίου των μεταλλικών ιόντων σε συνδυασμό με τα διαφορετικά περιβάλλοντα γύρω από τους υποκαταστάτες στις κρυσταλλικές δομές.

109. Alkylamino-terephthalate ligands stabilize 8-connected Zr^{4+} MOFs with highly efficient sorption for toxic Se species

Τα μεταλλοργανικά πλέγματα $Zr(IV)$ με χαμηλή συνδεσιμότητα δικτύου και διαθέσιμες κενές θέσεις στο πλέγμα αποτελούν εξαιρετικούς ροφητές για τοξικά ανιόντα. Ένα πεδίο έρευνας με μεγάλο ενδιαφέρον είναι η ανάπτυξη νέων συνθετικών μεθόδων με στόχο την δημιουργία τέτοιων ροφητικών υλικών. Στην παρούσα εργασία, παρουσιάζουμε ότι η χρήση τερεφθαλικών υποκαταστατών με αλκυλ-άμινο λειτουργικές ομάδες, μικρού έως μεσαίου μεγέθους, οδηγεί στη σύνθεση μικροποροδών 8-συνδεδεμένων Zr^{4+} MOFs. Τα νέα MOFs αποδείχθηκαν τα πιο αποτελεσματικά ροφητικά υλικά για $Se(IV)$ και $Se(VI)$ που έχουν αναφερθεί ποτέ με εξαιρετικές ικανότητες ρόφησης (έως $272 \text{ mg } Se(IV) \text{ g}^{-1}$ και $290 \text{ mg } Se(VI) \text{ g}^{-1}$), δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης, γρήγορη κινητική ρόφησης (3 λεπτά) και ικανότητα να απορροφούν αποτελεσματικά αυτά τα ανιόντα σε πολύ μεγάλο εύρος pH (1-10), ακόμη και με παρουσία διαφόρων ανταγωνιστικών ανιόντων. Τα MOFs εμφανίζουν επίσης πολύ αποτελεσματική ικανότητα ρόφησης για το ιδιαίτερα τοξικό $SeCN^-$, μια ιδιότητα που εμφανίζεται για πρώτη φορά για υλικά MOFs.

110. A dithiocarbamate-functionalized Zr^{4+} MOF with exceptional capability for sorption of Pb^{2+} in aqueous media

Σε αυτή την εργασία, παρουσιάζουμε το πρώτο παράδειγμα τροποποίησης ενός μεταλλοργανικού πλέγματος (MOF) με διθειοκαρβαμιδικό (DTC), $A_{1.5}[Zr_6O_4(OH)_4(NH_2-BDC)_{4.5}(CS_2NH-BDC)_{1.5}]$ (A-MOR-1-NHCS₂) (A = Et_3NH^+ , Na^+ ; BDC^{2-} = terephthalate), το οποίο παρασκευάστηκε μέσω μετα-συνθετικής τροποποίησης ενός Zr^{4+} MOF (MOR-1). Το νέο MOF επέδειξε εξαιρετικά γρήγορη ρόφηση των ιόντων μολύβδου, επιτυγχάνοντας ~100% απομάκρυνση τους από το διάλυμα σε μόλις 1 λεπτό. Επιπλέον, η μέγιστη ροφητική του ικανότητα ($334 \pm 23 \text{ mg g}^{-1}$) ήταν κατά πολύ υψηλότερη από αυτή του μη τροποποιημένου υλικού ($75 \pm 3 \text{ mg g}^{-1}$). Το τροποποιημένο MOF αποδείχτηκε εξαιρετικός ροφητής ιόντων Pb^{2+} τόσο σε διαλύματα με διαφορετικές τιμές pH όσο και σε διαλύματα που περιείχαν πλήθος ανταγωνιστικών ιόντων. Σημαντικό είναι το γεγονός ότι η διαδικασία ρόφησης με το νέο υλικό

οδήγησε σε τελικές συγκεντρώσεις μολύβδου πολύ χαμηλότερες από το επιτρεπτό όριο των 10 ppb σε νερό. Επιπρόσθετα, μετά από κατεργασία του πληρωμένου υλικού με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος, μπορεί να ανακτηθεί το αρχικό υλικό και στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί εκ νέου για τη σύνθεση του τροποποιημένου ροφητή. Συμπερασματικά, το τροποποιημένο με DTC MOF αποτελεί έναν από τους πιο αποτελεσματικούς ροφητές ιόντων μολύβδου που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία μέχρι σήμερα.

111. Rare nuclearities in Mn/oxo cluster chemistry: Synthesis and characterization of a mixed-valence $\{\text{Mn}^{\text{II/III}}_{11}\}$ complex bearing acetate and salicylhydroximate(-3) bridging/chelating ligands

Η αντίδραση ενός σταδίου μεταξύ $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, σαλικυλδροξαμικού οξέος (shaH_2) και $\text{Me}_4\text{NOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ σε μοριακή αναλογία 2:1:2, και ενός μίγματος διαλυτών που περιλαμβάνει MeCN και MeOH , παρέχει τη νέα πολυμεταλλική πλειάδα μικτού σθένους ένωση $(\text{Me}_4\text{N})_4[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_9\text{O}_4(\text{O}_2\text{CMe})_9(\text{shi})_6]$ (1) σε μέτριες αποδόσεις. Το ανιόν του τετραοδοντωτού (N,O,O,O) χηλικού/γεφυρώτικού υποκαταστάτη shi^{3-} προέκυψε από τον επιτόπιο ταυτομερισμό αμιδίου-ιμινόλης, με τη βοήθεια μεταλλικών ιόντων, του shaH_2 . Ο πυρήνας $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_9(\mu_3\text{-O})_4(\mu\text{-OR})_3(\mu_3\text{-NO})_6]^{14+}$ του 1 περιλαμβάνει τέσσερις τριγωνικές υπομονάδες $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O}^{2-})\}^{7+}$ που μοιράζονται κορυφές. Οι περιφερειακοί υποκαταστάτες γύρω από τον πυρήνα παρέχονται από έξι $\eta^1:\eta^1:\mu$ MeCO_2^- ομάδες και τα χηλικές ομάδες του υποκαταστ shi^{3-} . Μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας συνεχούς ρεύματος (dc) στερεάς κατάστασης αποκάλυψαν την παρουσία κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής μεταξύ των κέντρων Mn, που προάγονται κυρίως από τα ομοεπίπεδα $\mu_3\text{-O}^{2-}$ εντός των τριγωνικών επιπέδων $\{\text{Mn}_3\}$ και την ασήμαντη παραμόρφωση του Mn-N-O-Mn γέφυρες. Οι διεγερμένες καταστάσεις χαμηλής στάθμης δεν επέτρεψαν την επίτευξη καλής προσομοίωσης για τα δεδομένα μαγνήτισης και η θεμελιώδης κατάσταση προσδιορίστηκε από τα δεδομένα εναλλασσόμενου ρεύματος (ac), τα οποία έδειξαν μια θεμελιώδη κατάσταση $S=3$ για την ένωση 1.

112. **A bifunctional robust metal sulfide with highly selective capture of Pb^{2+} ions and luminescence sensing ability for heavy metals in aqueous media**

Τα ιόντα βαρέων μετάλλων αποτελούν επικίνδυνους και επιβλαβείς ρύπους για τους ζωντανούς οργανισμούς και το περιβάλλον. Συνεπώς κρίνεται αναγκαία η ανάπτυξη νέων υλικών τα οποία θα είναι αποτελεσματικά στην ανίχνευση και απομάκρυνση αυτών των ρύπων από το νερό. Στην παρούσα εργασία, παρουσιάζουμε τον μεταλλοσουλφιδικό ιοντοανταλλάκτη (MSIE) $\text{H}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{4-x}\text{S}_8 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (protonated UCR-20, p-UCR-20) ο οποίος επιδεικνύει εξαιρετική ικανότητα ανίχνευσης και απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υδατικά μέσα. Το υλικό αυτό χαρακτηρίζεται από γρήγορη κινητική ρόφησης (≤ 1 min), υψηλή ικανότητα ρόφησης (~ 527 mg g^{-1}) και αξιοσημείωτη εκλεκτικότητα για τα ιόντα Pb^{2+} έναντι διαφόρων ανταγωνιστικών κατιόντων, καθώς επίσης σε διαλύματα ακραίων τιμών pH. Ακόμα πιο σημαντικό είναι το γεγονός ότι το p-UCR-20 στη σύνθετη μορφή του με αλγινικό ασβέστιο χρησιμοποιήθηκε ως στατική φάση (μαζί με άμμο) σε μία ιοντονταλλακτική στήλη, και βρέθηκε ότι είναι αποτελεσματικό να απομακρύνει ιόντα μόλυβδου από έναν σημαντικό όγκο διαλύματος προσομοίωσης αποβλήτων. Οι φωτοφυσικές μελέτες έδειξαν ότι το p-UCR-20 εμφανίζει άριστες ιδιότητες ανίχνευσης φωταύγειας για τα ιόντα Pb^{2+} , επιτυγχάνοντας όρια ανίχνευσης κάτω των επιτρεπόμενων ορίων στο νερό, ενώ διατηρεί τις ιδιότητές του ακόμα και παρουσία διαφόρων ανταγωνιστικών ιόντων που βρίσκονται σε μεγάλη περίσσεια στο διάλυμα. Επιπλέον, το p-UCR-20 παρουσιάζει ικανοποιητικές ιδιότητες ανίχνευσης για άλλα κατιόντα, συμπεριλαμβανομένων των Ni^{2+} και Cd^{2+} . Συνολικά, τα παραπάνω αποτελέσματα, αποδεικνύουν για πρώτη φορά ότι οι MSIES μπορούν να χρησιμοποιηθούν όχι μόνο ως εξαιρετικοί ροφητές αλλά και ως άριστοι ανιχνευτές βαρέων μετάλλων σε υδατικά μέσα.

113. **Highly efficient removal of crude oil and dissolved hydrocarbons from water using superhydrophobic cotton filters**

Οι υπερυδρόφοβοι ροφητές, που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα, παρασκευάζονται μέσω εναπόθεσης μικρο/νανοσωματιδίων με υπερυδροφοβικότητα ή ομοιοπολική σύνδεση οργανικών πολυμερών στην επιφάνεια του υφάσματος. Παρόλο που αυτά τα υλικά έχουν δείξει

υψηλή απόδοση για τη δέσμευση αργού πετρελαίου από νερό υπό στατικές συνθήκες, η χρήση τους ως φίλτρων για την απομάκρυνση του αργού πετρελαίου και των διαλυμένων υδρογονανθράκων υπό δυναμικές συνθήκες δεν έχει αποδειχθεί. Στην παρούσα εργασία, περιγράφουμε νέα ροφητικά φίλτρα ελαίων, τα οποία αποτελούνται από βαμβακερά υφάσματα, χημικά τροποποιημένα με υπερυδρόφοβη επικάλυψη βασισμένη σε μη τοξικά ιόντα μετάλλων ως συνδετικούς παράγοντες και ελαϊκά ανιόντα ως υδρόφοβους υποκαταστάτες. Η διαδικασία χημικής τροποποίησης πραγματοποιείται μέσω μιας εύκολης, γρήγορης (<1 h), εύκολα κλιμακούμενης και χαμηλού κόστους συνθετική πορείας σε νερό. Οι γωνίες επαφής και ολίσθησης με το νερό για τα υπερ-υδρόφοβα υφάσματα βρέθηκαν $152\text{--}158^\circ$ και 30° αντίστοιχα. Τα τροποποιημένα φίλτρα βαμβακιού αποδείχθηκαν ότι είναι εξαιρετικά αποτελεσματικά στην απομάκρυνση αργού πετρελαίου και διαλυμένων υδρογονανθράκων, τόσο υπό στατικές όσο και δυναμικές συνθήκες ροής (έως 12 λίτρα/ώρα), ένα χαρακτηριστικό που αναφέρεται για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία. Σε κάθε περίπτωση, η ικανότητα απομάκρυνσης πετρελαίου που επιτεύχθηκε ήταν σχεδόν 100% με τις συγκεντρώσεις των διαλυμένων υδρογονανθράκων στο επεξεργασμένο νερό να υπολογίζονται κάτω από τα επιτρεπτά όρια. Συνολικά, τα υπερυδρόφοβα βαμβακερά φίλτρα που παρουσιάζονται εδώ δύναται να εφαρμοστούν ως αυτόνομα ροφητικά μέσα για γρήγορη απομάκρυνση πετρελαιοκηλίδων και διαλυμένων υδρογονανθράκων, προτείνοντας μια περιβαλλοντικά φιλική εναλλακτική λύση σε σχέση με τα επικαλυμμένα με νανοϋλικά ή πλαστικά ροφητικά μέσα που χρησιμοποιούνται συνήθως σε διαδικασίες περιβαλλοντικής αποκατάστασης.

114. Robust Al^{3+} MOF with selective As(V) sorption and efficient luminescence sensing properties toward Cr(VI)

Στην παρούσα εργασία, παρουσιάζουμε τη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό ενός νέου, σταθερού μεταλλοργανικού πλέγματος $\text{Al}^{3+} [\text{Al}(\text{OH})(\text{PATP})]$ -διαλύτης (Al-MOF-1, με $\text{PATP}^{2-} = 2$ -((πυριδιν-2-υλμεθυλ)αμινο)τερεφθαλικό). Το Al-MOF-1 παρουσιάζει εξαιρετική σταθερότητα σε υδατικά διαλύματα μεγάλου εύρους pH, από πολύ όξινα ($\text{pH} = 2$) έως πολύ βασικά ($\text{pH} = 12$), καθώς και σε υδατικά διαλύματα που περιέχουν οξοανιονικά ιόντα [As(V) και Cr(VI)]. Το Al-MOF-1 αποδείχθηκε εξαιρετικό υλικό ρόφησης προς το As(V) με σχετικά μεγάλη ικανότητα ρόφησης (71.9 ± 3.8 mg As/g), ιδιαίτερα ταχεία ρόφηση (χρόνος ισορροπίας ≤ 1 λεπτό) και υψηλή εκλεκτικότητα παρουσία διαφόρων ανταγωνιστικών ανιόντων.

Επιπλέον, το Al-MOF-1 έδειξε υψηλή ικανότητα ρόφησης για το Cr(VI), τόσο σε ουδέτερα (124.5 ± 8.6 mg Cr/g) όσο και σε όξινα (63 ± 2 mg Cr/g) υδατικά μέσα, συνδυάζοντας γρήγορη κινητική και σχετικά καλή εκλεκτικότητα. Το περιορισμένο πορώδες ($BET = 38$ m²/g) και οι μικροί πόροι ($2-3$ Å) του υλικού δείχνουν ότι η διαδικασία ρόφησης συντελείται αποκλειστικά στην εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων του Al-MOF-1. Ο μηχανισμός ρόφησης των οξοανιόντων από το Al-MOF-1 αποδίδεται σε ισχυρές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των οξοανιονικών ειδών και της θετικά φορτισμένης επιφάνειας των σωματιδίων του MOF. Με στόχο την πρακτική επεξεργασία λυμάτων, ακινητοποιήσαμε επίσης το Al-MOF-1 σε βαμβακερό υπόστρωμα, επικαλυμμένο με πολύ-ντοπαμίνη. Το ύφασμα αποδείχτηκε εξαιρετικά αποτελεσματικό στην απομάκρυνση των τοξικών οξοανιονικών ειδών από υδατικά μέσα, είτε με τη μέθοδο του διαλείποντος έργου είτε σε δυναμικές συνθήκες (συνεχούς ροής). Επιπλέον, το Al-MOF-1 βρέθηκε να είναι ένας πολλά υποσχόμενος αισθητήρας φωταύγειας για την ανίχνευση ιχνών του Cr(VI) σε πραγματικά δείγματα νερού, με το Cr(VI) να ανιχνεύεται με επιτυχία σε συγκεντρώσεις πολύ κάτω από τα αποδεκτά όρια (<50ppb). Επιπλέον, το Al-MOF-1 αποδείχθηκε ότι είναι πολύ υποσχόμενος αισθητήρας νερού σε οργανικούς διαλύτες ($LOD \leq 0,25\%$ v/v). Όλα τα παραπάνω υποδεικνύουν ότι το Al-MOF-1 αντιπροσωπεύει ένα πολυλειτουργικό υλικό με πολλές πιθανές εφαρμογές, όπως περιβαλλοντική αποκατάσταση, επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων, χημική ανάλυση και ανίχνευση νερού στα βιοκαύσιμα.

115. Fabric phase sorptive extraction and passive sampling of ultraviolet filters from natural waters using a zirconium metal organic framework-cotton composite

Σε αυτή την εργασία, εισάγουμε τη χρήση μεταλλοργανικών πλεγμάτων (MOFs) ακινητοποιημένων σε βαμβακερά υφάσματα ως ροφητικά υλικά για ροφητική εκχύλιση και παθητική δειγματοληψία μη πολικών οργανικών ενώσεων από δείγματα νερού. Ένα σταθερό στο νερό MOF ($UiO-66(Zr)-NH_2$) ακινητοποιήθηκε σε κομμάτι βαμβακερού υφάσματος, τροποποιημένο με πολυντοπαμίνη, μέσω μιας σταδιακής συνθετικής διαδικασίας που μεγιστοποίησε την ποσότητα MOF που ακινητοποιήθηκε στην επιφάνεια του υφάσματος. Με αυτόν τον τρόπο συνδυάστηκε η διαπερατότητα και η μεγάλη επιφάνεια επαφής που προσφέρει το υπόστρωμα (βαμβακερό ύφασμα) με την υψηλή ειδική επιφάνεια και ικανότητα ρόφησης του MOF. Το σύνθετο υλικό MOF@cotton χρησιμοποιήθηκε ως νέα ροφητική φάση για την προσροφητική εκχύλιση φάσης υφάσματος των φίλτρων UV, ως πρότυπο οργανικών ενώσεων,

όχι μόνο υπό στατική (δηλ. υποβοηθούμενη ανάδευση) αλλά και σε δυναμική λειτουργία εκχύλισης ροής (δηλ. ως ροφητική φάση εκχύλισης στερεάς φάσης), που παράγει ικανοποιητικά αναλυτικά αποτελέσματα όσον αφορά τη γραμμικότητα των καμπυλών βαθμονόμησης ($10\text{--}250 \mu\text{g L}^{-1}$), την ακρίβεια ($< 11\%$), τα όρια ανίχνευσης $<10 \mu\text{g L}^{-1}$ (χρησιμοποιώντας μονοχρωματικό ανιχνευτή UV) και ανακτήσεις ($86 - 119\%$) από διάφορα δείγματα νερού. Ως ροφητική φάση παθητικής δειγματοληψίας, το σύνθετο υλικό MOF@cotton θα μπορούσε να συσσωρεύσει τα αντηλιακά φίλτρα UV σε χρονική περίοδο 35 ημερών με ρυθμούς δειγματοληψίας από 0.026 έως 0.352 L d^{-1} , που είναι συγκρίσιμα με αποτελέσματα που έχουν αναφερθεί για άλλους ροφητές.

116. Zirconium(IV) metal organic frameworks with highly selective sorption for diclofenac under batch and continuous flow conditions

Η δικλοφενάκη (DCF) είναι ένα από τα πιο αποτελεσματικά μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα και ταυτόχρονα ένα από τα πιο ευρείας κατανάλωσης φάρμακα παγκοσμίως. Η ολοένα αυξανόμενη χρήση της δικλοφενάκης αποτελεί σοβαρή απειλή για τα οικοσυστήματα και η ουσιαστική απομάκρυνσή της είναι ζωτικής σημασίας. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος έχει χρησιμοποιηθεί πλήθος διαφορετικών ροφητών. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε απομάκρυνση της δικλοφενάκης μέσω δύο μεταλλοργανικών πλεγμάτων, και συγκεκριμένα με τα $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NH}_2\text{BDC})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (MOR-1) και $\text{H}_{16}[\text{Zr}_6\text{O}_{16}(\text{H}_2\text{PATP})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (MOR-2). Οι μελέτες ρόφησης με τη μέθοδο διαλείποντος έργου αποκάλυψαν κινητικές ταχείας ρόφησης για απομάκρυνση της δικλοφενάκης από το νερό καθώς και ιδιαίτερα υψηλή εκλεκτικότητα για το φάρμακο έναντι κοινών ανταγωνιστικών ανιόντων. Επιπλέον, το σύνθετο υλικό MOR-1-HA (σύνθετο με αλγινικό οξύ) χρησιμοποιήθηκε σε στήλη ρόφησης, εμφανίζοντας αξιοσημείωτη αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των ανιόντων δικλοφενάκης. Σημαντικό είναι το γεγονός ότι είναι η πρώτη φορά που παρουσιάζονται δεδομένα ρόφησης μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων σε στήλη με τη χρήση μεταλλοργανικών πλεγμάτων.

117. Cotton fabric decorated by a Zr^{4+} MOF for selective As(V) and Se(IV) removal from aqueous media

Στην παρούσα εργασία περιγράφουμε ένα νέο είδος ροφητή που αποτελείται από το μεταλλοργανικό πλέγμα (MOF) $[Zr_6O_4(OH)_4(NH_2BDC)_6] \cdot xH_2O$ (MOR-1) ακινητοποιημένο σε βαμβακερό υφάσμα και την ικανότητά του να απομακρύνει τοξικά οξοανιόντα από το υδάτινο περιβάλλον. Το νέο ροφητικό δείχνει εξαιρετική ικανότητα να απορροφά As(V) και Se(IV) από υδατικά μέσα, λόγω της ισχυρής σύνδεσης αυτών των ειδών με τα μεταλλικά ιόντα Zr^{4+} , της υψηλής διαπερατότητας και της μεγάλης επιφάνειας επαφής του υφάσματος. Οι μέγιστες ικανότητες ρόφησης του MOR-1@cotton για As(V) (459 mg g^{-1}) και Se(IV) (325 mg g^{-1}) υπερβαίνουν τις αντίστοιχες των προηγούμενων αναφερόμενων ροφητών. Επιπλέον το MOR-1@cotton επέδειξε εξαιρετική απόδοση ρόφησης σε ένα ευρύ φάσμα pH ($3 \sim 7$) καθώς και υψηλή εκλεκτικότητα για As(V) και Se(IV) έναντι άλλων ανταγωνιστικών ανιονικών ειδών. Τέλος, το ροφητικό υλικό εξετάστηκε για την αποτελεσματικότητά του στην απομάκρυνση του As(V) και Se(IV) από πραγματικά δείγματα νερού (λίμνη, ποτάμι και νερό πηγών) υπό ρεαλιστικές συνθήκες με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα. Αυτά τα δεδομένα, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι το MOR-1@cotton μπορεί να ανακτηθεί εύκολα από το νερό μετά τη χρήση (σε αντίθεση με τα ροφητικά που είναι σε μορφή σκόνης), ανοίγουν ένα νέο πεδίο για την πιθανή χρήση του υλικού σε πραγματικές εφαρμογές επεξεργασίας λυμάτων.

118. Detection and sorption of heavy metal ions in aqueous media by a fluorescent Zr(IV) metal-organic framework functionalized with 2-picolylamine receptor groups

Η αύξηση της ρύπανσης του περιβάλλοντος που οφείλεται σε ιόντα βαρέων μετάλλων αυξάνει τις απαιτήσεις για νέα πολυλειτουργικά υλικά, ικανά να ανιχνεύουν και να απομακρύνουν ταυτόχρονα αυτούς τους ρύπους από τους υδάτινους πόρους. Σε αυτή τη μελέτη παρουσιάζουμε ένα μικροπορώδες 8-συνδεδεμένο μεταλλοργανικό πλαίσιο του Zr^{4+} (MOF) που αποτελείται από έναν τερεφθαλικό υποκαταστάτη διακοσμημένο με μία πλευρική ομάδα πικολυλαμίνης (dMOR-2), το οποίο επιδεικνύει αποτελεσματική ανίχνευση μέσω φθορισμού και ρόφηση κατιόντων βαρέων μετάλλων. Σύμφωνα με λεπτομερείς μελέτες φθορισμού που πραγματοποιήσαμε, το παραπάνω υλικό αποδείχτηκε ικανό να ανιχνεύει σε πραγματικό χρόνο Cu^{2+} , Pb^{2+} και Hg^{2+} σε υδατικά μέσα. Τα όρια ανίχνευσης βρέθηκαν κάτω από 2 ppb για αυτά τα είδη, ενώ η απόδοση

του συστήματος δεν επηρεάζεται από την παρουσία άλλων δυνητικά ανταγωνιστικών ιόντων. Επιπλέον, μελέτες ρόφησης έδειξαν ότι το σύνθετο dMOR-2 με αλγινικό ασβέστιο (dMOR-2@CaA) είναι ένα εξαιρετικό ροφητικό για ιόντα Pb^{2+} και Cu^{2+} με ικανότητα ρόφησης 376 ± 15 και 117 ± 4 mg ανά γραμμάριο dMOR-2@CaA, αντίστοιχα, ενώ αποδείχτηκε πολύ αποτελεσματικό στην ταυτόχρονη απομάκρυνση διαφόρων ιόντων βαρέων μετάλλων σε χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις αλλά και παρουσία περίσσειας άλλων κατιονικών ειδών. Δομικές και φασματοσκοπικές μελέτες με μοντέλα υποκαταστατών έδειξαν ότι η χηλίωση στο τμήμα 2-πικολυλαμίνης είναι ο κύριος τρόπος δέσμευσης μεταλλικών ιόντων στο dMOR-2. Συνολικά, το dMOR-2 φαίνεται ότι αντιπροσωπεύει ένα σπάνιο παράδειγμα MOF, το οποίο συνδυάζει ανίχνευση φθορισμού και υψηλή ικανότητα ρόφησης για ιόντα βαρέων μετάλλων.

119. Zr^{4+} -terephthalate MOFs with 6-connected structures, highly efficient As(III/V) sorption and superhydrophobic properties

Στην παρούσα εργασία δείχνεται ότι η χρήση τερεφθαλικών υποκαταστατών με αλυσίδες $C_nH_{2n+1}NH$ ($n \geq 6$) οδήγησε στην απομόνωση των πρώτων παραδειγμάτων έξα-συνδεδεμένων μεταλλοργανικών πλεγμάτων (MOFs) Zr^{4+} με τερεφθαλικούς υποκαταστάτες. Το υλικό με εξυλάμινο ομάδες αποδείχτηκε εξαιρετικό ροφητικό για την απομάκρυνση των τοξικών ειδών As(III/V) από υδατικά μέσα, ενώ τα MOFs με υποκαταστάτες με έπτυλ- ως δωδεκυλ-αμινο αλυσίδες είναι υπερυδροφοβα με πολλά υποσχόμενες ιδιότητες διαχωρισμού ελαίου-νερού.

120. Mixed-Metal and Mixed-Ligand Lanthanide Metal Organic Frameworks Based on 2,6-Naphthalenedicarboxylate: Thermally Activated Sensitization and White-Light Emission

Τα τρισθενή ιόντα Ln^{3+} κατέχουν εξέχουσα θέση στον τομέα των οπτοηλεκτρονικών υλικών λόγω των ατομικών φασμάτων εκπομπής και της φωταύγειας. Τα μεταλλοργανικά πλέγματα (MOFs) μπορούν να αποτελέσουν σημαντικά φωταυγή υλικά λόγω της δομικής ποικιλομορφίας και της εύκολης τροποποίησης τους, που οφείλεται τόσο στην επιλογή των υποκαταστατών όσο και των μεταλλικών κέντρων. Σε αυτή την εργασία, παρουσιάζουμε μία νέα σειρά μεταλλοργανικών πλεγμάτων που αποτελούνται από μικτά μεταλλικά κέντρα Ln^{3+}/Eu^{3+} ($Ln = La, Gd$) και τους υποκαταστάτες (2,6-ναφθαλινοδικαρβοξυλικό (ndc^{2-}) και 4-

αμινοναφθαλινο- 2,6-δικαρβοξυλικά (andc^{2-})). Η φωτοφυσική μελέτη περιλαμβάνει φωταύγεια σε σταθερή κατάσταση και μετρήσεις χρονικά αναλυόμενης φωταύγειας. Μελέτες φωταύγειας χαμηλής θερμοκρασίας μας οδήγησαν στον προσδιορισμό των ενεργειών του υποκαταστάτη. Οι κβαντικές αποδόσεις εκπομπών υπολογίστηκαν έως 87% για τα υλικά με πρόσμιξη Eu^{3+} . Τέλος, δοκιμάσαμε ρύθμιση χρωμάτων εκπομπής προσαρμόζοντας προσεκτικά τις συγκεντρώσεις μετάλλων/υποκαταστατών για να επιτύχουμε εκπομπή κίτρινου και λευκού φωτός.

121. Detection of nitrophenols with a fluorescent Zr(IV) metal-organic framework functionalized with benzylamino groups

Οι νιτροαρωματικές ενώσεις (NACs) αποτελούν γνωστές εκρηκτικές ύλες καθώς και περιβαλλοντικούς ρύπους που ενέχουν σοβαρούς κινδύνους για τη δημόσια υγεία και την εθνική ασφάλεια. Έτσι, η ανάπτυξη αισθητήρων για την ταχεία και αποτελεσματική επιτόπια ανίχνευση κρίνεται μείζονος σημασίας. Οι αναλυτικές μέθοδοι που βασίζονται στον φθορισμό κερδίζουν συνεχώς έδαφος καθώς η τρέχουσα τεχνολογία ανίχνευσης φωτός επιτρέπει την κατασκευή μικροσκοπικών φορητών συσκευών κατάλληλων για χρήση στο πεδίο. Στην παρούσα εργασία, παρουσιάζουμε το σχεδιασμό και τη σύνθεση του Zr-1, ενός μεταλλοργανικού πλέγματος (MOF) με βάση το Zr(IV), το οποίο αποτελεί δομικό ανάλογο του UiO-66 με τον τύπο $\{\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_4(\text{L}-1)_{4-x}(\text{NH}_2\text{bdc})_x\}$, ($\text{L}-1 = 2-((\text{βενζυλ})\text{αμινο})\text{-τερεφθαλικό}$, $\text{NH}_2\text{bdc}^{2-} = 2\text{-αμινοτερεφθαλικό}$). Το Zr-1 περιέχει έναν φθορίζοντα υποκαταστάτη ($\text{L}-1$) με αρωματική ομάδα πλούσια σε π -ηλεκτρόνια και μια λειτουργική ομάδα δευτεροταγούς αμίνης, στοχεύοντας έτσι την εκλεκτική ανίχνευση NACs, όπως η 2,4,6-τρινιτροφαινόλη (TNP) και η 2,4-δινιτροφαινόλη (DNP). Η σταθερότητα του Zr-1 σε υδατικό περιβάλλον επιβεβαιώθηκε με ανάλυση περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη δειγμάτων που έχουν υποστεί επεξεργασία με νερό. Πειράματα τιτλοδότησης φθορισμού σε υδατικά εναιωρήματα ενεργοποιημένου με οξύ Zr-1 ($\text{pZr}-1$) δείχνουν ότι το υλικό ανταποκρίνεται σε μικρές συγκεντρώσεις TNP και DNP εμφανίζοντας ισχυρή απόσβεση εκπομπής, ακόμη και παρουσία δυνητικά ανταγωνιστικών ενώσεων. Τα εκτιμώμενα όρια ανίχνευσης βρέθηκαν να είναι ιδιαίτερα χαμηλά, συγκεκριμένα 0,011 mM (2,5 ppb) για το TNP και 0,026 mM (4,8 ppb) για το DNP.

122. Highly efficient sorption and luminescence sensing of oxoanionic species by 8-connected alkyl-amino-functionalized Zr^{4+} MOFs

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται οι ιδιότητες ρόφησης τεσσάρων 8-συνδεδεμένων μεταλλοργανικών πλεγμάτων ζirkονίου (Zr^{4+} -MOFs) με γενικό τύπο $H_{16}[Zr_6O_{16}(RNH-BDC)_4]$ ·διαλύτης ($RNH-BDC^{2-}$ = 2-αλκυλ-αμινο-τερεφθαλικό, R= αιθυλ-, ET-MOF, R= προπυλ-, PROP-MOF, R= ισοβουτυλ-, SBUT-MOF, R=n-βουτυλ-, BUT-MOF) έναντι των τοξικών οξοανιόντων του Cr(VI) και του ReO_4^- . Αυτά τα MOFs αντιπροσωπεύουν εξαιρετικούς ροφητές για την απομάκρυνση των οξοανιονικών ειδών, όσον αφορά την κινητική, τις ισόθερμες ρόφησης, την εκλεκτικότητα και την αναγέννηση/επαναχρησιμοποίηση που επιδεικνύουν. Η εξαιρετική ικανότητα ρόφησης των MOFs αποδίδεται σε ένα συνδυασμό φαινομένων ρόφησης που αφορά τόσο ρόφηση στην επιφάνεια όσο και στο εσωτερικό της δομής των υλικών. Η ρόφηση στη δομή πραγματώνεται μέσω αντικατάστασης τερματικών μορίων νερού/υδροξυλίων από τις πλειάδες Zr_6 και επακόλουθη δέσμευση οξοανιόντων στα ιόντα Zr^{4+} , γεγονός που αποδείχθηκε μέσω της ανάλυσης των περιθλασιγραμμάτων ακτίνων X σε σκόνη με τη μέθοδο Rietveld για το πληρωμένο με ανιόντα BUT-MOF. Είναι σημαντικό ότι το BUT-MOF έδειξε εξαιρετική ικανότητα ρόφησης για το $Cr_2O_7^{2-}$ (505 mg/g) και χρησιμοποιήθηκε περαιτέρω σε στήλη ρόφησης με τη μορφή σφαιριδίων MOF/αλγινικού ασβεστίου, παρουσιάζοντας αξιοσημείωτη ικανότητα απομάκρυνσης του από βιομηχανικά λύματα. Επιπλέον, διερευνήθηκαν λεπτομερώς οι ιδιότητες του BUT-MOF για ανίχνευση Cr(VI) μέσω φωταύγειας παρουσιάζοντας υψηλή ευαισθησία (όρια ανίχνευσης έως και 9 ppb) και εκλεκτικότητα για οξοανιόντα Cr(VI) έναντι διαφόρων ανταγωνιστικών ανιόντων.

123. Composite materials based on a Zr^{4+} MOF and aluminosilicates for the simultaneous removal of cationic and anionic dyes from aqueous media

Η ρύπανση του περιβάλλοντος αποτελεί ένα σοβαρό πρόβλημα εδώ και πολλές δεκαετίες, με την ρύπανση να γίνεται όλο και πιο έντονη λόγω της ταχείας αστικοποίησης και αύξησης του πληθυσμού. Οι χρωστικές, ειδικότερα οι συνθετικές, αποτελούν μια κατηγορία ρυπαντών που όχι μόνο επηρεάζει την ποιότητα του νερού, αλλά παρουσιάζει επίσης και μεγάλη τοξικότητα

όσον αφορά τους ζωντανούς οργανισμούς. Η παρούσα μελέτη επικεντρώνεται στην απομάκρυνση δύο τοξικών χρωστικών, το κυανό του μεθυλενίου (MB) και το πορτοκαλί του μεθυλίου (MO) από υδατικά διαλύματα. Έτσι, συντέθηκαν δύο νέα σύνθετα υλικά που βασίζονται σε ένα MOF Zr^{4+} (MOR-1 ή UiO-66- NH_3^+) και φυσικά απαντώμενους ροφητές όπως ο μπεντονίτης και ο κλινοπτιλόλιθος. Τα σύνθετα υλικά παρουσίασαν εξαιρετική ροφητική ικανότητα και για τα δύο ιόντα, MB^+ και MO^- . Το βασικό εύρημα της εργασίας είναι η αποτελεσματικότητα των σύνθετων υλικών στην ταυτόχρονη απομάκρυνση των MB^+ και MO^- υπό συνθήκες συνεχούς ροής, καθώς και η ικανότητα αναγέννησης και επαναχρησιμοποίησής τους, παρέχοντας με αυτόν τον τρόπο μια εναλλακτική προσέγγιση στις γνωστές ρητίνες μικτής κλίνης.

124. Development of a new method to estimate the water purification efficiency of bulk-supported nanosorbents under realistic conditions

Η άμεση χρήση νανοροφητικών υλικών για την απορρύπανση του νερού είναι περιορισμένη λόγω του σχηματισμού συσσωματωμάτων και της έλλειψης τεχνικών ανάκτησής τους από φυσικά νερά. Για να ξεπεραστούν αυτά τα προβλήματα, έχει προταθεί η εναπόθεση νανοϋλικών σε σταθερά υποστρώματα. Ωστόσο, μέχρι σήμερα δεν έχει αναφερθεί μία μέθοδος που να προσομοιώνει την αποτελεσματικότητα αυτών των ροφητών υπό ρεαλιστικές συνθήκες. Σε αυτή την κατεύθυνση στοχεύει η παρούσα εργασία, η οποία περιγράφει μια μέθοδο για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της ρόφησης ενός νανοϋλικού ενσωματωμένο σε υπόστρωμα υπό συνθήκες μη ισορροπίας. Η μέθοδος συνδυάζει τις αρχές της παθητικής δειγματοληψίας, μια τεχνική περιβαλλοντικής παρακολούθησης που βασίζεται στην παθητική διάχυση διαλυμένων μολυσματικών ουσιών από το νερό σε ένα ροφητικό, με τα πειράματα ρόφησης διαλείποντος έργου που αφορούν την ρόφηση υπό συνθήκες ισορροπίας, για να προσδιοριστούν σημαντικοί παράμετροι που σχετίζονται με την απορρύπανση των υδάτων. Αυτές οι παράμετροι είναι η μέγιστη ικανότητα ρόφησης του ροφητή και ο ρυθμός δειγματοληψίας, ο οποίος είναι ο όγκος του μολυσμένου νερού που απορρυπαίνεται ανά μονάδα χρόνου. Από αυτές τις παραμέτρους προκύπτει μία εναλλακτική μεταβλητή, και συγκεκριμένα ο χρόνος που απαιτείται μέχρι την επίτευξη κορεσμού του ροφητικού υλικού. Με βάση τα παραπάνω μελετήθηκε η απομάκρυνση οξυανιόντων από ένα μέταλλοργανικό πλέγμα $Zr(IV)$

(MOR-1) ακινητοποιημένο σε βαμβακερά υφάσματα. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η ικανότητα ρόφησης υπό συνθήκες παθητικής δειγματοληψίας, είναι περίπου 20 mg/g για το As(VI) και 36 mg/g Se(IV), το οποίο είναι 10 έως 30 φορές χαμηλότερο σε σύγκριση με αυτό που προσδιορίζεται από τα πειράματα διαλείποντος έργου, υποδεικνύοντας ότι η συμβατική ρόφηση ισορροπίας υπερεκτιμά την αποτελεσματικότητα των ροφητών κάτω από ρεαλιστικές συνθήκες.