

# Derivatisierung von Organozinnsulfidclustern mit polycyclischen aromatischen Molekülen

## **Kumulative Dissertationsschrift**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
dem

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

**Eugenie Geringer, M. Sc.**

aus Karaganda, Kasachstan

Marburg, 2020



Die vorliegende Dissertation wurde von 04/2015 bis 04/2021 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter Leitung von Prof. Dr. Stefanie Dehnen angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

(Hochschulkennziffer 1180) als Dissertation angenommen am 23.03.2021

Erstgutachterin: Prof. Dr. Stefanie Dehnen

Zweitgutachter: Prof. Dr. Michael Gottfried

Tag der Disputation: 30.04.2021



# Lizenzierung

Originaldokument gespeichert auf dem Publikationsserver der  
Philipps-Universität Marburg  
<https://archiv.ub.uni-marburg.de>



Dieses Werk bzw. Inhalt steht unter einer  
Creative Commons  
Namensnennung  
Keine kommerzielle Nutzung  
Weitergabe unter gleichen Bedingungen  
4.0 International Lizenz.

Die vollständige Lizenz finden Sie unter:  
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>



## Erklärung

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation

„Derivatisierung von Organozinn-sulfidclustern mit polycyclischen aromatischen Molekülen“

selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe Dritter angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Dritte waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der Dissertation nicht beteiligt; insbesondere habe ich hierfür nicht die Hilfe eines Promotionsberaters in Anspruch genommen. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden. Mit dem Einsatz von Software zur Erkennung von Plagiaten bin ich einverstanden.

Marburg, den \_\_\_\_\_

Ort/Datum

\_\_\_\_\_

Unterschrift (Vor- und Nachname)





„Ein Gelehrter in seinem Laboratorium ist nicht nur ein Techniker;  
er steht auch vor den Naturgesetzen wie ein Kind vor der Märchenwelt.“

Marie Curie



# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung .....	1
1.1. Die Elemente.....	1
1.1.1. Eigenschaften des Schwefels.....	1
1.1.2. Eigenschaften des Zinns.....	2
1.1.4. Thiostannate .....	4
1.1.5. Organozinnverbindungen.....	6
1.2. Organotetrelchalkogenidverbindungen .....	9
1.2.1 Organosiliziumchalkogenidverbindungen.....	11
1.2.2. Organogermaniumchalkogenidverbindungen .....	12
1.2.3. Organozinnchalkogenidverbindungen.....	14
1.2.4. Erweiterte Organozinnchalkogenidcluster .....	19
2. Motivation und Zielsetzung.....	36
3. Kumulativer Teil.....	38
3.1 „[(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Pt <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (SnCl)] <sup>+</sup> : A Pt-Sn-S Cluster with a Ternary Trigonal Bipyramidal Cluster Core“ .....	39
3.2 “Trapping of ZnCl <sub>2</sub> by bipyridyl-functionalized organotin sulfide clusters, and its effect on optical properties“ .....	54
3.3 “Pyrene-Terminated Tin Sulfide Clusters: Optical Properties and Deposition on a Metal Surface“ .....	100
3.4 „Introducing distinct optical properties into organotin sulfide clusters by attachment of perylene and corannulene ligands“ .....	136
4. Zusammenfassung .....	165
4.1 english summary .....	168
5. Literaturverzeichnis .....	171
6. Publikationsliste.....	178
7. Wissenschaftlicher Lebenslauf.....	180
8. Abdruckgenehmigungen für Paper.....	181

# Abkürzungsverzeichnis

THF, *thf* tetrahydrofuran

COD, *cod* cyclooctydien

*Cp* cyclopentadien

ÜM Übergangsmetall

Fc Ferrocen

Rc Ruthenocen

DD Doppeldecker

AD Adamantan

NA Noradamantan

DHK Defektheterokuban

BDHK Bis-Defektheterokuban

Me Methylgruppe

Et Ethylgruppe

Ph Phenylgruppe

*Boc* *tert*-Butyloxycarbonyl

XPS X-ray photoelectron spectroscopy, Röntgenphotoelektronenspektroskopie

STM scanning tunneling microscopy, Rastertunnelmikroskopie

T Tetrelelement

E Chalkogenelement

R<sup>N</sup> organischer Rest R = CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CMeNNH<sub>2</sub>

R<sup>O</sup> organischer Rest R = CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CMeO

# 1. Einleitung

In der vorliegenden Arbeit werden organisch funktionalisierte Verbindungen von Zinn und Schwefel behandelt. Dazu werden Clustermoleküle, welche beide Elemente in unterschiedlicher Zusammensetzung beinhalten können, dargestellt und anschließend umgesetzt um damit Folgechemie zu betreiben. Da die Eigenschaften der beiden Elemente für die Art der auftretenden Verbindungen und für die Eigenschaften der daraus hervorgehenden Verbindungen entscheidend sind, sollen hier zunächst kurz die Elemente selbst, dann bereits bekannte Verbindungen dieser Elemente und zusätzlich organisch substituierte Verbindungen von Zinn behandelt werden. Um die hier gezeigten Arbeiten besser einordnen zu können, werden bekannte Verbindungen der angestrebten Organozinnsulfidcluster und ihre schweren und leichten Homologe vorgestellt, da sich viele Analogien und Trends in Bezug auf Strukturen, Eigenschaften und Verhalten in Reaktionen erkennen lassen. Viele der gezeigten Vorarbeiten sind im AK Dehnen durchgeführt worden.

## 1.1. Die Elemente

### 1.1.1. *Eigenschaften des Schwefels*

Schwefel ist ein Element der sechzehnten Gruppe im Periodensystem der Elemente und gehört mit seinen 6 Valenzelektronen zu den Chalkogenen. Innerhalb dieser Gruppe findet ein Übergang von Nichtmetallen zu Halbmetallen statt, wobei Schwefel zu den Nichtmetallen gehört.

Kristalliner Schwefel liegt bei Normalbedingungen als rhombischer  $\alpha$ -Schwefel vor. Beim Erhitzen über  $95,6^\circ\text{C}$  wandelt sich dieser in monoklinen  $\beta$ -Schwefel um, der bei  $119,6^\circ\text{C}$  schmilzt. In beiden kristallinen Formen liegt Schwefel in Form von  $\text{S}_8$ -Ringen vor. Eine dritte Modifikation, die ebenfalls  $\text{S}_8$ -Ringe enthält, kann aus Lösung gewonnen werden. Dieser sogenannte  $\gamma$ -Schwefel geht jedoch allmählich in die, der Temperatur entsprechend, stabilere  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Form um. Elementarer Schwefel ist wegen seiner ausgeprägten Tendenz zu Ketten- und Ringbildung, das Element mit den meisten allotropen Modifikationen. Die bisher isolierten cyclischen Modifikationen können von 6 bis zu 30 Kettenglieder enthalten. Die thermodynamisch stabilsten dieser Ringe stellen achtegliedrige Homocyclen dar. In Schmelzen von elementarem Schwefel liegen bei niedrigen Temperaturen noch vermehrt cyclische Modifikationen vor, bei Erhöhung der Temperatur brechen diese jedoch auf und

bilden polymere Schwefelketten mit bis zu  $10^6$  Kettengliedern aus, welche bei weiterem Erhitzen wiederum zu kleineren Ketten zerfallen. Die Vielzahl möglicher Ringgrößen und Kettenlängen liegt darin begründet, dass Schwefel-Schwefel Bindungen sehr flexibel und variabel sind. So kann der Atomabstand zwischen  $1.83 \text{ \AA}^1$  und  $2.28 \text{ \AA}^2$  liegen, während der Bindungswinkel dreier Schwefelatome beliebige Werte im Bereich zwischen  $98.12^\circ^2$  und  $113.37^\circ^3$  im Festkörper annehmen kann.

In Verbindungen kann Schwefel in den Oxidationsstufen -II, +IV und +VI vorliegen, wobei Verbindungen mit Schwefel in der Oxidationsstufe +IV noch eine ausgeprägte Reduktionskraft aufweisen. Aufgrund seiner Elektronegativität bildet Schwefel weitestgehend kovalente Bindungen zu anderen Elementen aus und kann dabei auch hyperkoordiniert vorliegen. Mit Elementen niedriger Elektronegativität werden meist ionische Verbindungen gebildet. In diesen liegt Schwefel häufig in der Oxidationsstufe -II vor. Mit den Alkalimetallen bildet Schwefel Salze der Zusammensetzung  $M_2S$ , mit Erdalkalimetallen bildet es Salze der Zusammensetzung  $MS$ . Viele dieser Salze sind hygroskopisch oder hydrolyseempfindlich und können  $H_2S$  freisetzen. Disulfide sind von allen Übergangsmetallen, außer Chrom bekannt. Titan und Zirkon bilden zusätzlich auch Trisulfide aus. Polysulfide mit den Anionen  $S_2^{2-}$ ,  $S_3^{2-}$ ,  $S_4^{2-}$  oder  $S_6^{2-}$  existieren mit Alkali- oder Erdalkalimetallionen wie  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$  oder  $Ba^{2+}$ .<sup>4,5</sup>

### *1.1.2. Eigenschaften des Zinns*

Das Element Zinn gehört zur vierzehnten Gruppe im Periodensystem der Elemente und ist ein Tetrelement. Es hat die Elektronenkonfiguration  $[Kr]4d^{10}5s^25p^2$  und kann bis zu vier Elektronen abgeben oder zur Ausbildung von kovalenten Bindungen verwenden. Als Element tritt es in drei verschiedenen kristallinen Modifikationen auf.  $\alpha$ -Zinn ist grau, halbmimetallisch und kristallisiert im kubisch flächenzentrierten Kristallsystem. Es ist bis  $13,2^\circ C$  stabil und geht oberhalb dieser Temperatur in die  $\beta$ -Zinn Modifikation über.  $\beta$ -Zinn ist ein silberweiß glänzendes Metall mit geringer Härte und hoher Dehnbarkeit. Es kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem mit einer stark verzerrt oktaedrischen Koordination der Zinnatome und ist stabil bis  $162^\circ C$ . Oberhalb dieser Temperatur oder bei hohem Druck liegt Zinn in der orthorhombischen  $\gamma$ -Modifikation vor, welche bis zum Schmelzpunkt bei  $234,9^\circ C$  stabil ist.

Elementares Zinn ist beständig gegenüber Wasser und Luft. Erst beim Erhitzen über 200°C reagiert es mit Luftsauerstoff zu SnO<sub>2</sub>. Außerdem ist Zinn gegen schwache Säuren und Basen beständig und geht nur eine Reaktion mit starken Säuren und Basen ein. Zinn kann in Verbindungen negative Oxidationsstufen annehmen, ein prominentes Beispiel dafür sind Verbindungen mit Zintl-Anionen. In den meisten Verbindungen liegt Zinn in den Oxidationsstufen +II oder +IV vor. Sn(II) weist in sauren und in basischen Lösungen einen reduzierenden Charakter auf.

Zinn ist mit seinen 10 Isotopen das Element mit den meisten stabilen Isotopen im Periodensystem, von welchen drei, <sup>115</sup>Sn, <sup>117</sup>Sn und <sup>119</sup>Sn, einen Spin von ½ aufweisen und für NMR-Messungen nutzbar sind. Von diesen drei Isotopen wird aber zumeist aufgrund seiner etwas größeren natürlichen Häufigkeit <sup>119</sup>Sn verwendet. In <sup>1</sup>H- oder <sup>13</sup>C-NMR-Messungen können aber Satelliten der anderen Isotope beobachtet werden. Die große Anzahl der Isotope erzeugt auch bei massenspektroskopischen Untersuchungen ein charakteristisches Muster, was die Zuordnung von Fragmenten in entsprechenden Spektren erleichtert. Zugleich ist <sup>119</sup>Sn auch für Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen geeignet.<sup>5,6</sup>

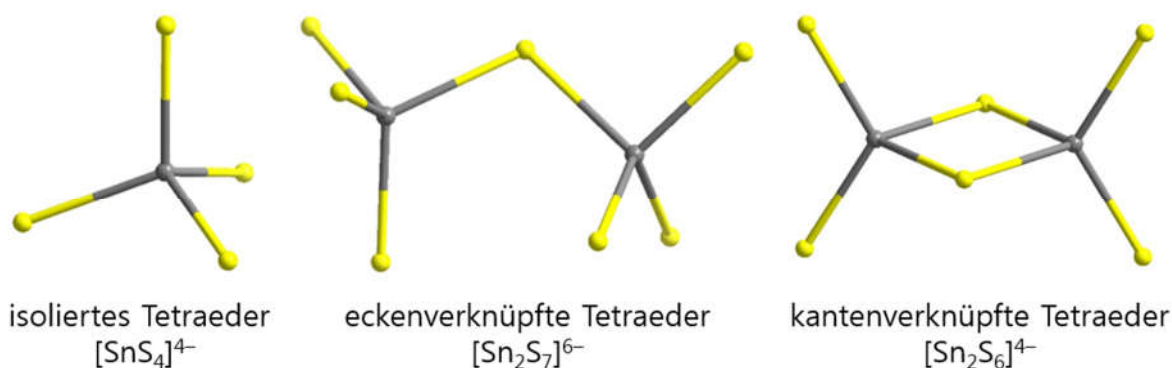
Innerhalb der Gruppe der Tetrele nimmt von oben nach unten die Tendenz zur Ausbildung hoher Koordinationszahlen zu während die Stärke der Tetrel-Tetrel Bindung und der Tetrel-Kohlenstoff Bindung abnimmt.

Zinnatome können auf vielfältige Art und Weise in einer Verbindung koordiniert sein. Koordinationszahlen von drei bis neun und darüber hinaus sind in anorganischen Strukturen bekannt, wobei auch verschiedene Koordinationspolyeder pro Koordinationszahl bekannt sind. So kann ein Zinnatom trigonal planar (wie in La<sub>3</sub>Pd<sub>4</sub>Sn<sub>6</sub><sup>7</sup>), pyramidal mit Zinn an einer Spitze (Ca<sub>4</sub>Cu<sub>1.3</sub>Sn<sub>3</sub><sup>8</sup>), tetraedrisch (SnCl<sub>4</sub><sup>9</sup>, SrSn<sub>3</sub>Sb<sub>4</sub><sup>10</sup>), quadratisch pyramidal mit Zinn im Zentrum (SrAu<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub><sup>11</sup>), trigonal bipyramidal (K<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>5</sub><sup>12</sup>), oktaedrisch (SnF<sub>4</sub><sup>13</sup>, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub><sup>14</sup>), quadratisch antiprismatisch (Ca<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>Sn<sub>6</sub><sup>15</sup>), kubisch (YbNi<sub>1.7</sub>Sn<sup>16</sup>) oder dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch (SnCl<sub>2</sub><sup>17</sup>) von seinen Liganden oder angrenzenden Atomen umgeben sein. In intermetallischen Verbindungen kann um das Zinnatom ein ikosaedrisches (As<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>Sn<sup>18</sup>) oder kuboktaedrisches (AuBaSn<sub>3</sub>, B<sub>20</sub>Ni<sub>21</sub>Sn<sup>19</sup>) Polyeder entstehen, andere hohe Koordinationszahlen werden durch mehrfache Überkappung einfacher Polyeder erreicht, so entstehen noch komplexere Koordinationspolyeder<sup>20</sup>.

Salzartige Verbindungen sowohl mit Sn(II) als auch mit Sn(IV) sind von allen Halogeniden bekannt, ebenso alle Mono- und Dichalkogenide. Darüber hinaus sind auch gemischtvalente Verbindungen bekannt, wie beispielsweise  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ .

#### 1.1.4. Thiostannate

Zusätzlich zu den einfachen Salzen bildet Zinn mit Schwefel eine Vielzahl komplexer Salze. Eine sehr variantenreiche Familie ist hierbei die der Thiostannate. Sie entstehen leicht aus der Reaktion von Zinnsalzen mit Alkalisulfiden, die anionischen Substrukturen darin können in Form kleiner molekularer Anionen oder auch als ausgedehnte Schicht- oder Raumstrukturen vorliegen. Werden die gewünschten Thiostannate aus wässriger Lösung erzeugt so bilden sich leicht Hydrate. Wassermoleküle können die Ligandenhülle des Zinns absättigen bis eine oktaedrische Koordination erhalten wird. Ein Beispiel hierfür ist das Trithiostannat mit der Summenformel  $\text{Na}_2\text{SnS}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}^{21}$ , das genau genommen der Zusammensetzung  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{SH})_3(\text{OH})_3]$  entspricht.



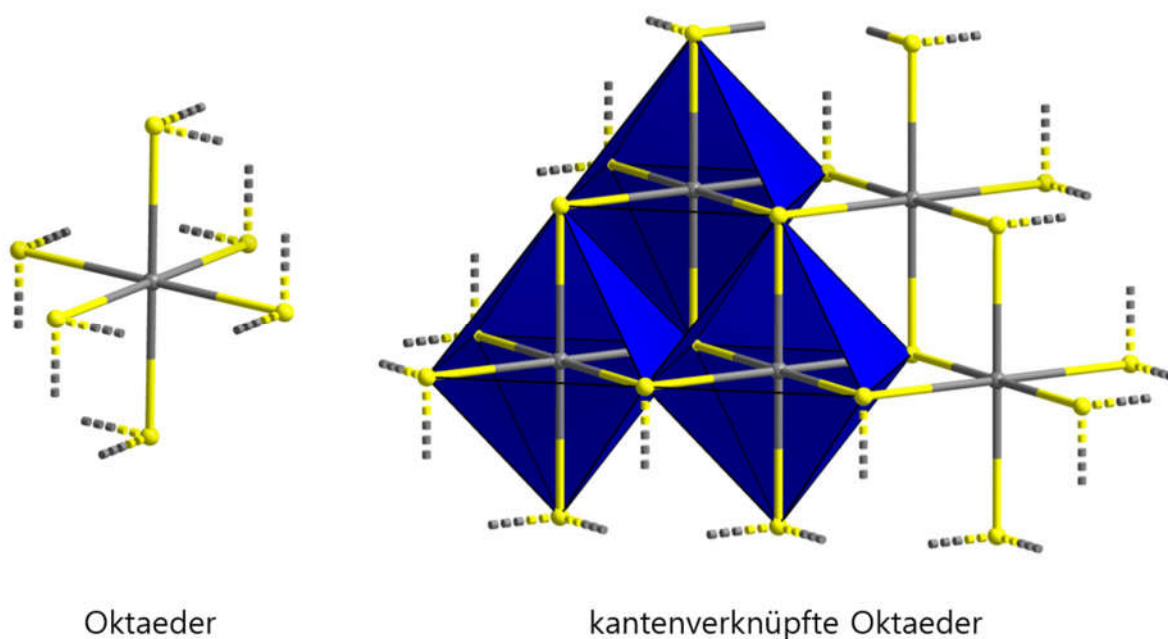
**Abbildung 1.** Aufbau kleiner, isolierter Anionen in Thiostannaten.

Im Festkörper können Thiostannate Strukturen mit isolierten Anionen enthalten, deren Aufbau sich von tetraedrischen, oktaedrischen oder trigonal bipyramidalen Polyedern ableiten lässt. Die kleinsten bekannten Anionen bestehen aus isolierten  $\{\text{SnS}_4\}$ -Tetraedern, wie in  $[\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_{14}]\text{SnS}_4^{22}$  (siehe Abb. 1, links). Nächst größere isolierte Anionen können in Form von zwei eckenverknüpften  $\{\text{SnS}_4\}$ -Tetraedern, wie in  $\text{Na}_6\text{Sn}_2\text{S}_7^{23}$  (siehe Abb. 1, Mitte), oder in Form von zwei kantenverknüpften Tetraedern, wie in  $\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{S}_6 \cdot 14\text{H}_2\text{O}^{24}$ ,  $\text{K}_4\text{Sn}_2\text{S}_6^{25}$  (siehe Abb. 1, rechts) vorliegen.

Anionen mit oktaedrischer Koordination des Zinnatoms, wie im wasserfreien Natriumthiostannat  $\text{NaSnS}_2^{26}$  oder Kaliumthiostannat  $\text{K}_2\text{Sn}_3\text{S}_7^{27}$ , bilden häufig durch



Kantenverknüpfung der Oktaeder zweidimensional ausgehende Schichtstrukturen aus (siehe Abb. 2).

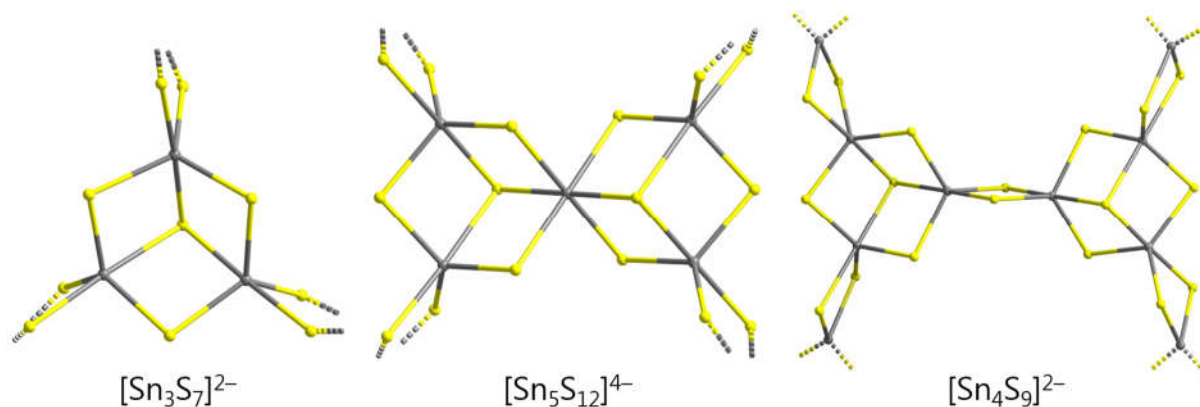


**Abbildung 2.** Anionensubstrukturen mit  $\{\text{SnS}_2^6\}$ -Einheit in isolierter und vernetzter Form im Festkörper.

Wasserfreie Thiostannate mit trigonal bipyramidal koordinierten Zinnatomen bilden üblicherweise ausgedehnte Strukturen mit einer repetitiven Baueinheit aus. Innerhalb einer solchen Baueinheit können mehrere Koordinationspolyeder miteinander verknüpft vorliegen.

In Rubidiumthiostannat  $\text{Cs}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ <sup>28</sup> etwa bilden die Anionen eine zweidimensional ausgedehnte Schichtstruktur mit verzerrt trigonal-bipyramidal koordinierten Zinnatomen aus (siehe Abb. 3, links), welche sich zu  $\{\text{Sn}_3\text{S}_4\text{S}_2^6\}$ -Baueinheiten zusammenfügen. Diese Baueinheiten haben die annähernde Form eines Kubus, dessen Ecken alternierend mit Zinn und Schwefel besetzt sind, wobei eine „Zinn-Ecke“ unbesetzt bleibt. Die Zinnatome sind über jeweils zwei weitere  $\mu$ -verbrückende Schwefelatome mit den benachbarten Baueinheiten verbunden. Größere Anionen-Baugruppen können aus Kondensation der  $\{\text{Sn}_3\text{S}_4\text{S}_2^6\}$ -Baueinheiten gebildet werden. Die Anionen in Cäsiumthiostannat  $\text{Cs}_4\text{Sn}_5\text{S}_{12}$ <sup>29</sup> bestehen aus zwei der zuvor beschriebenen alternierend besetzten Kuben, welche sich ein Zinnatom teilen. Dadurch sind nur die übrigen vier Zinnatome mit verbrückenden Schwefelatomen verbunden. So ergibt sich eine Baueinheit der Zusammensetzung  $\{\text{Sn}_5\text{S}_8\text{S}_2^8\}$

mit vier äußeren verzerrt trigonal-bipyramidal koordinierten Zinnatomen und einem zentralen oktaedrisch koordiniertem Zinnatom (siehe Abb. 3, Mitte). Noch ausgedehntere Baueinheiten zur Ausbildung einer Schicht sind möglich, dabei sind dann zwei alternierend besetzte Kuben über  $\mu$ -verbrückende Schwefelatome zentral miteinander verbunden, während die übrigen vier Zinnatome mit jeweils zwei Schwefelatomen an ein tetraedrisch koordiniertes Zinnatom gebunden sind (siehe Abb. 3, rechts). Daraus ergibt sich eine Baueinheit von  $\{\text{Sn}_6\text{Sn}_2^4\text{S}_{18}\}$ , wie sie in  $[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ <sup>30</sup> beobachtet wird.



**Abbildung 3.** Repetitive Baueinheiten in Strukturen ausgedehnter Thiostannat Anionen.

### 1.1.5. Organozinnverbindungen

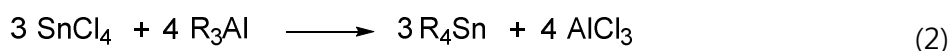
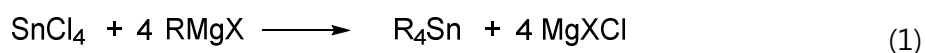
Eine große Vielfalt organisch funktionalisierter Zinnverbindungen ist synthesechemisch zugänglich.<sup>31</sup> Dabei sind sowohl organisch substituierte Verbindungen mit oder ohne funktionelle Gruppen bekannt, als auch solche, die zusätzlich zum Zinnatom andere Metallatome enthalten. Organozinnverbindungen der allgemeinen Formel  $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$  weisen für  $n = 3$  und  $n = 2$  eine starke Toxizität gegenüber Insekten, Säugetieren, Bakterien und Pilzen auf. Bei Verbindungen mit nur einem organischen Substituenten konnte keine toxische Aktivität beobachtet werden. Die Toxizität von Tetraorganozinnverbindungen beruht auf ihrer Reaktion zu Triorganozinnverbindungen, daher gelten die meisten stabilen Tetraorganozinnverbindungen als nicht toxisch. Tetramethylstannan ist wegen seiner Reaktivität und des sehr hohen Dampfdruckes ebenso stark toxisch wie die Triorganozinnverbindungen. Die Toxizität von Organozinnverbindungen ist zusätzlich von der Länge der organischen Substituenten abhängig. Besonders hohe toxische Aktivitäten wurden für *n*-Butyl, Phenyl und Cyclohexyl substituierte Triorganozinnverbindungen

beobachtet, wobei bei Tri-*n*-oktylstannan bereits eine vernachlässigbare Toxizität festgestellt wurde.<sup>6,32</sup>

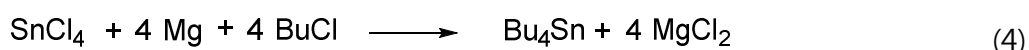
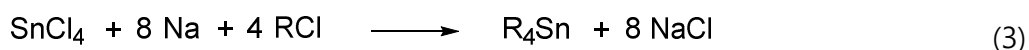
Organozinn(II)verbindungen sind durch Umsetzung von SnCl<sub>2</sub> mit Organyl-Reagenzien zugänglich. Stannylene der Art R<sub>2</sub>Sn: mit einem freien Elektronenpaar am Zinn<sup>33</sup> und Distannane, welche häufig durch Dimerisierung von Stannylene erzeugt werden, können so erhalten werden. Durch Verwendung von sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten ist auch der Zugang zu Stannenen mit einer Zinn-Kohlenstoff<sup>34</sup> oder Zinn-Zinn Doppelbindung<sup>35</sup> und sogar Stanninen mit einer Dreifachbindung zwischen Zinn und Kohlenstoff<sup>36</sup> möglich. Durch *in situ* Reduktion lässt sich auch die Sn-Sn Bindungsordnung formal auf drei in Distanninen erhöhen. Organozinn(II)verbindungen sind im Allgemeinen nur mit stark elektronenziehenden oder sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten stabil, ansonsten kann leicht eine Oxidation zu Sn(IV) erfolgen.<sup>37</sup>

Im Gegensatz zu anorganischen Sn(IV)-Verbindungen sind Tetraorganozinn(IV)verbindungen in der Regel stabil gegenüber Hydrolyse, Luft und thermischer Beanspruchung. Sie sind oft Ausgangsmaterial für die Synthese verschiedener Organozinn-derivate mit funktionellen Gruppen am Zinnatom. Der Zugang zu diesen Verbindungen ist über drei generelle Syntheserouten möglich.

Zum einen kann Zinntetrachlorid über eine nukleophile Alkylierung oder Arylierung mit Grignard-Reagenzien (s. Gl. 1), Organolithium- oder Organoaluminiumverbindungen (s. Gl. 2) umgesetzt werden. Dies führt mit Ausnahme sterisch sehr anspruchsvoller organischer Reste zu vierfach organisch substituierten Zinnverbindungen.

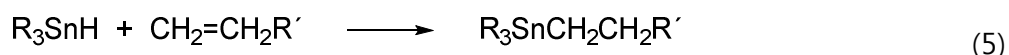


Zum anderen können Tetraorganozinnverbindungen aus der Reaktion von Organylchloriden mit Zinntetrachlorid und elementarem Natrium oder Magnesium (s. Gl. 3, 4) über eine *in-situ* Generierung von Organonatrium- oder Organomagnesium-Verbindungen hergestellt werden.

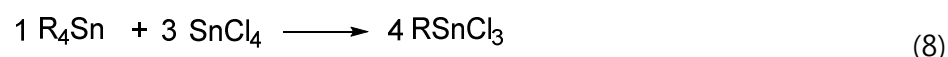
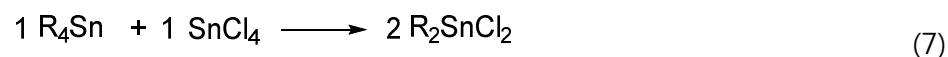


Außerdem können Zinnhydride verwendet werden um vierfach organisch funktionalisierte Zinnverbindungen zu erhalten. Dies kann zum Einbringen einer alternativen organischen

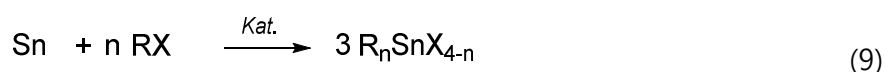
Gruppe genutzt werden. Dazu wird ein bereits dreifach organisch funktionalisiertes Organozinnhydrid entweder mit einem Alken oder Alkin über eine radikalische Hydrostannylierung zur Reaktion gebracht (s. Gl. 5) oder mit einer starken Base, wie *n*-Buthyllithium oder Natriumhydrid und mit einer organischen elektrophilen Verbindung umgesetzt.



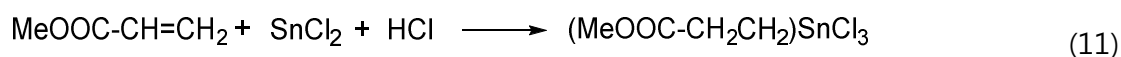
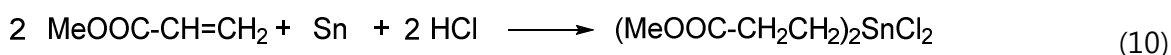
Tetraorganozinnverbindungen können im Anschluss über eine Kocheschkov-Redistributions-Reaktion mit Zinntetrachlorid in die entsprechenden Mono-, Di- oder Triorganozinnchloride umgesetzt werden. Die Stöchiometrie der dazu eingesetzten Edukte entscheidet über den erhaltenen Halogenierungsgrad (s. Gl. 6-8), wobei zur Generierung von Monoorganozinntrichloriden längere Reaktionszeiten bei erhöhter Temperatur oder auch koordinierende Zusätze benötigt werden.



Alternativ können Organozinnhalogenide direkt aus organischen Halogeniden mit metallischem Zinn (s. Gl. 9) oder Zinn(II)halogeniden in Gegenwart von Katalysatoren, wie Tetraalkylammonium- oder phosphoniumhalogeniden, synthetisiert werden.



Außerdem können Tetraorganozinnverbindungen auch mit elementaren Halogenen, Halogensäuren oder Metallhalogeniden zu Organozinnhalogeniden reagieren. Eine weitere Zugangsmöglichkeit zu Organozinnchloriden ist die Reaktion von ungesättigten organischen Estern oder  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen mit Zinn oder Zinn(II)chlorid und Salzsäure in polaren Lösemitteln (s. Gl. 10, 11).



Organozinnchloride werden genutzt um über Anionenaustausch andere Halogenide an das Zinnatom zu binden. Ebenso können aus den Chloriden über Hydrolyse die Organozinnhydroxide erhalten werden. Diese sind, mit Ausnahme von Aryl-, Cycloalkyl- und

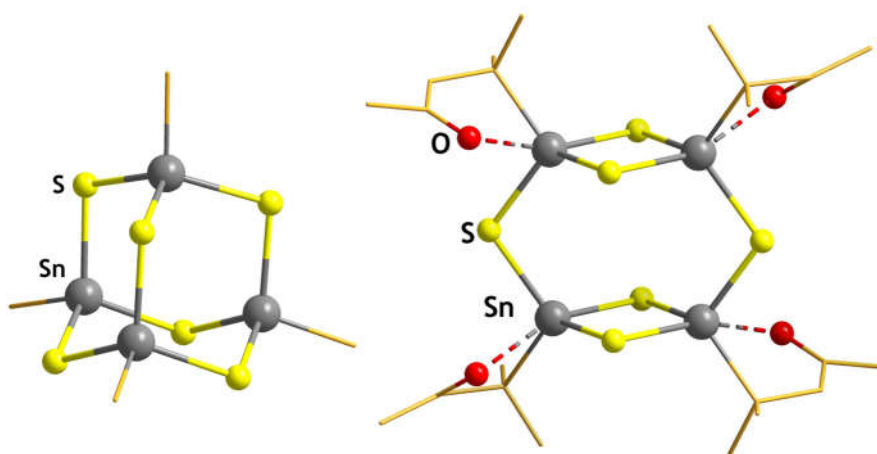
Trimethylzinnhydroxid, meist instabil gegenüber Dehydratation und reagieren weiter zu Organozinnoxiden, welche dimer oder in größeren oligomeren Clustern vorliegen können. Neben Oxiden werden auch Organozinnhydride aus den Organozinnhalogeniden hergestellt, indem diese mit Lithiumaluminiumhydrid, Natriumborhydrid oder mit Poly(methylhydroxysiloxanen) umgesetzt werden.

Tetraorganozinnverbindungen mit kleinen oder einfachen Substituenten sind im Allgemeinen tetraedrisch aufgebaute Moleküle. Liegt die Verbindung in koordinierenden Lösemitteln vor oder tragen die organischen Substituenten funktionelle Gruppen mit elektronegativen Atomen oder freien Elektronenpaaren, so können diese zusätzlich an das Zinnatom koordinieren. Auch in Lösung vorliegende elektronegative Moleküle oder Ionen können als Liganden fungieren. So können sich Komplexe mit trigonal-bipyramidaler oder oktaedrischer Koordination des Zinnatoms ergeben. Organische Substituenten mit elektronegativen Atomen oder freien Elektronenpaaren und elektronegative Liganden, wie Halogenid-Ionen, können an mehr als ein Zinnatom koordinieren und so zu einer Vernetzung der Strukturen führen. Während in Triorganozinnverbindungen meist eine trigonal-bipyramidale Koordination des Zinnatoms vorliegt, bilden Diorganozinnhalogenide zumeist Komplexe mit annähernd oktaedrischer Koordination. Die Moleküle können dabei zu ausgedehnteren Strukturen, wie eckenverknüpften Ketten, kantenverknüpften Bändern oder Schichten angeordnet sein. Monoorganozinnverbindungen sind häufig zu größeren Strukturen vereint. So beinhalten fast alle Monoorganozinnoxidverbindungen und viele Carboxylate mindestens einen Zinn-Sauerstoff-Vier-Ring. Organozinnsulfidverbindungen zeigen eine niedrigere Tendenz zur Ausbildung von oligomeren- oder polymeren-Strukturen<sup>37</sup> als die oxidischen Analoga.

## 1.2. Organotetrelchalkogenidverbindungen

Monoorganotetrelchalkogenidverbindungen mit kovalent aneinander gebundenen Tetrelatomen (T) und Chalkogenatomen (E) bilden zumeist molekulare Verbindungen mit anorganischem Kern und organischer Ligandenhülle aus. Die Moleküle sind in der Regel ungeladen, können aber auch als Ionen auftreten. Bei Kombinationen der Elemente T = Si, Ge, Sn mit E = S, Se, Te treten einige Struktur motive elementübergreifend auf. Neben den kleineren Molekülen basierend auf vier- oder sechsgliedrigen Ringen sind das vor allem

Strukturen mit der allgemeinen Summenformel  $[(RT)_4E_6]$ . Diese Summenformel kann durch zwei unterschiedliche zueinander isomere Strukturen erfüllt werden. Einerseits kann das anorganische Gerüst eine Adamantanstruktur (AD) aufweisen, bei der die Tetrelatome an den Ecken eines Tetraeders sitzen und über verbrückende Chalkogenatome miteinander verbunden sind (siehe Abb. 4, links). Andererseits können zwei  $\{T_2-E_2\}$ -Vierringe über zwei verbrückende Chalkogenatome miteinander verbunden sein, wodurch sich eine Doppeldeckerstruktur (DD) ergibt (siehe Abb. 4, rechts). In der AD-Struktur liegen alle Tetrelatome tetraedrisch koordiniert vor, während sie in der DD-Struktur generell trigonal bipyramidal koordiniert vorliegen. Für die Ausbildung der DD-Struktur ist daher ein zusätzlich koordinierendes Atom notwendig. Dies ist zumeist ein Heteroatom innerhalb des organischen Substituenten.

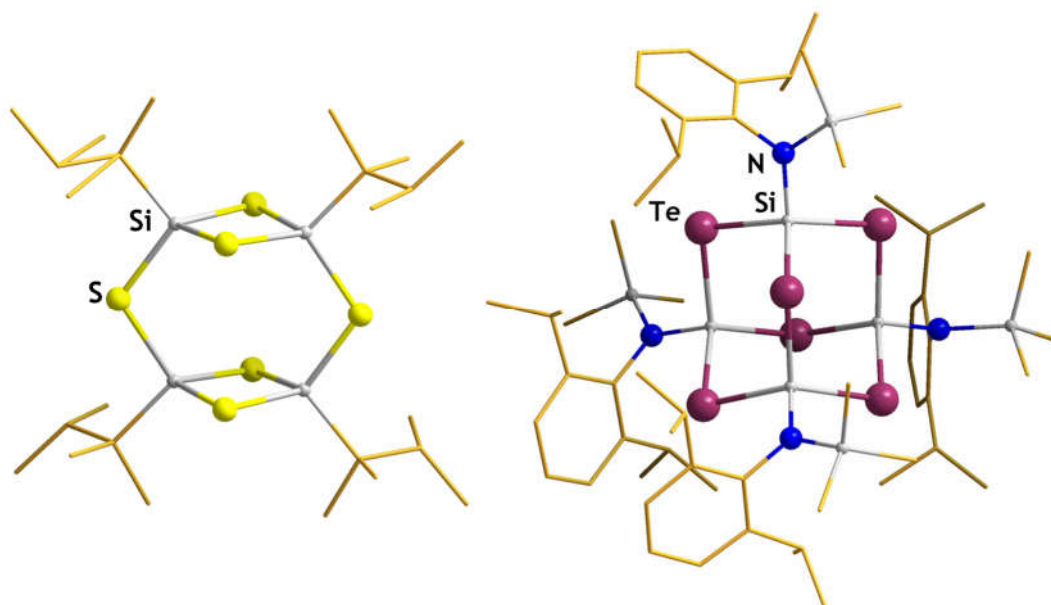


**Abbildung 4.** Moleküle mit der allgemeinen Summenformel  $[(RT)_4E_6]$ , mit anorganischem Kern in AD-Struktur (links) und mit DD-Topologie (rechts).

Organotetrelchalkogenidverbindungen können aus Organotetreltrihalogeniden über eine nucleophile Substitutionsreaktion am Tetrelelement mit Chalkogenidquellen, wie  $H_2S/H_2Se$ , Metallchalkogeniden,  $Na_2E$  ( $E = S, Se, Te$ ) oder  $(R_3Si)_2E$ , erhalten werden. Organotetrelchalkogenidverbindungen können mit Alkoholaten oder Oxiden leicht zu den stabileren Sauerstoffverbindungen reagieren. Außerdem können sie leicht einer oxidativen Addition von Übergangsmetallen an die Tetrel-Chalkogen Bindung unterliegen. Ihre Handhabung ist jedoch bei Arbeiten unter Sauerstoffausschluss unkompliziert, weshalb bereits eine Fülle von Organotetrelchalkogenidverbindungen bekannt ist.

### 1.2.1 Organosiliziumchalkogenidverbindungen

Die ersten Organosiliziumsulfidverbindungen  $[(\text{RSi})_4\text{S}_6]$  ( $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7, \text{CH}_3$ )<sup>38</sup> wurden 1952 in der von Candiani 1895<sup>39</sup> postulierten DD-Struktur publiziert, während kurz darauf  $[(\text{RSi})_4\text{E}_6]$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}; \text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ )<sup>40</sup> in der AD-Struktur vorgestellt wurden. Mit den damals zur Verfügung stehenden Methoden, Massenspektrometrie, Infrarotspektroskopie, Elementanalyse und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie, war der jeweils vorliegende Strukturtyp nicht eindeutig nachweisbar. Erst durch die Einkristallstrukturanalyse konnten später publizierte Verbindungen einem der beiden Struktur motive zugeordnet werden. So wurde nachgewiesen, dass die Verbindungen  $[(\text{RSi})_4\text{S}_6]$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,<sup>41</sup>  $\text{Ph}$ ,<sup>42</sup>  $t\text{-Bu}$ )<sup>43</sup> in der AD-Struktur vorliegen.



**Abbildung 5.** Molekülstruktur der Verbindungen  $[(\{1,1,2\text{-trimethylpropyl}\}\text{Si})_4\text{S}_6]$ <sup>44</sup> (links) und  $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Dipp}\}_4\text{Si}_4\text{Te}_6]$ <sup>45</sup> (rechts) im Kristall.

Erst 1997 gelang es einen kristallographischen Nachweis für eine Organosiliziumchalkogenidverbindung in der DD-Struktur zu erbringen. Die Verbindungen  $[(\text{RSi})_4\text{E}_6]$  ( $\text{E} = \text{S}; \text{Se}$ ) ( $\text{R} = 1,1,2\text{-trimethylpropyl}$ )<sup>43,44</sup> (Abb.5, links) kristallisieren bei Synthese mit  $\text{Li}_2\text{S}$  oder  $\text{Li}_2\text{Se}$  aus THF in der DD Modifikation aus, können jedoch bei Erwärmen in Lösung in die AD-Modifikation überführt werden. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein, welches sich im Falle von  $\text{T} = \text{Si}$  und  $\text{E} = \text{S}$  auf der Seite der AD-Struktur und im Falle von  $\text{T} = \text{Si}$  und  $\text{E} = \text{Se}$  auf Seite der DD-Struktur befindet. Die Umlagerung findet beim Erwärmen auf  $200^\circ\text{C}$  bzw.  $150^\circ\text{C}$  statt und ist enthalpiegesteuert.<sup>46</sup> Im Zuge dieser Untersuchung wurden die ersten Organosiliziumselenidverbindungen  $[(\text{RSi})_4\text{Se}_6]$  ( $\text{R} = 1,1,2\text{-Trimethylpropyl}$ )<sup>44,46</sup> publiziert,

zuvor war eine Siliziumselenidverbindung mit DD-Kernstruktur bekannt  $[\{\text{Cp}'(\text{CO}_2)\text{Fe}\}_4\text{Si}_4\text{Se}_6]^{47}$ , welche jedoch statt mit rein organischen Substituenten mit Übergangmetallkomplexen funktionalisiert ist. Erst 2019 konnte eine Organosiliziumtelluridverbindung  $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Dipp}\}_4\text{Si}_4\text{Te}_6]^{45}$  (Abb. 5, rechts) mit AD-Struktur synthetisiert werden.

### 1.2.2. Organogermaniumchalkogenidverbindungen

Organogermaniumchalkogenverbindungen sind mit  $[(\text{MeGe})_4\text{S}_6]^{48}$  seit 1967 bekannt. Die Einkristallstrukturanalyse<sup>49</sup> dieser Verbindung ergab 1973, dass hier eine AD-Struktur vorliegt. Darauffolgend konnten weitere organisch funktionalisierte Germaniumchalkogenidverbindungen mit AD-Grundgerüst, wie  $[(\text{RGe})_4\text{S}_6]$  (R = Ph<sup>50</sup>, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub><sup>51</sup>, Et<sup>52</sup>, CF<sub>3</sub><sup>52</sup>) und  $[(\text{RGe})_4\text{Se}_6]^{52}$  (R = CF<sub>3</sub>), dargestellt werden. Das erste Organogermaniumchalkogenid in der DD-Struktur,  $[(\text{RGe})_4\text{S}_6]$  (R = *t*-Butyl)<sup>53</sup>, wurde 1992 gefunden. Die Gruppe um *Ando et. al.* konnte auf Grundlage einer veränderten Synthesestrategie den neuen Strukturtyp isolieren. So wurde zuvor die Synthese in Benzol unter Zugabe von Triethylamin durch H<sub>2</sub>S Einleitung und Refluxieren durchgeführt. *Ando et. al.* verzichteten auf die Zugabe eines Amins und verwendeten Ammoniumpentasulfid als Chalkogenidquelle. *Matsumoto et. al.* wechselten die Chalkogenidquellen zu Li<sub>2</sub>S und Li<sub>2</sub>Se. Damit gelang ihnen die Synthese weiterer Organogermaniumchalkogenidverbindungen  $[(\text{RGe})_4\text{E}_6]^{44,46}$  (E = S, Se) (R = 1,1,2-trimethylpropyl) in der DD-Struktur. Gleichzeitig erbrachten sie den Nachweis, dass sich die Verbindungen mit DD-Struktur beim Erwärmen in Lösung in die AD-Struktur umwandeln. Die Umlagerung verläuft für  $[(\text{RGe})_4\text{S}_6]$  bei 195°C quantitativ und ist nicht reversibel, während sie für  $[(\text{RGe})_4\text{Se}_6]$  bereits bei 80°C stattfindet, sich aber ein Gleichgewicht auf Seiten der AD-Struktur einstellt. Diese Untersuchung zeigt, dass DD-Strukturen bei kinetisch kontrollierten Reaktionen entstehen, während unter thermodynamischer Kontrolle die AD-Struktur bevorzugt wird.

2009 konnten *Dehnen et al.* erstmals organisch funktionalisierte Germaniumsulfidverbindungen mit AD-Struktur und Heteroatomen innerhalb des organischen Substituenten von  $[(\text{RGe})_4\text{S}_6]^{54}$  (R = CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COMe, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COOH) darstellen. Die hierzu verwendeten organischen Substituenten ermöglichen postsynthetische Reaktionen sowohl mit organischen als auch anorganischen Verbindungen. Die Reaktion von  $[(\text{RGe})_4\text{S}_6]$  (R = CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COMe) mit Phenylhydrazin führte zur Derivatisierung der Carbonylgruppe



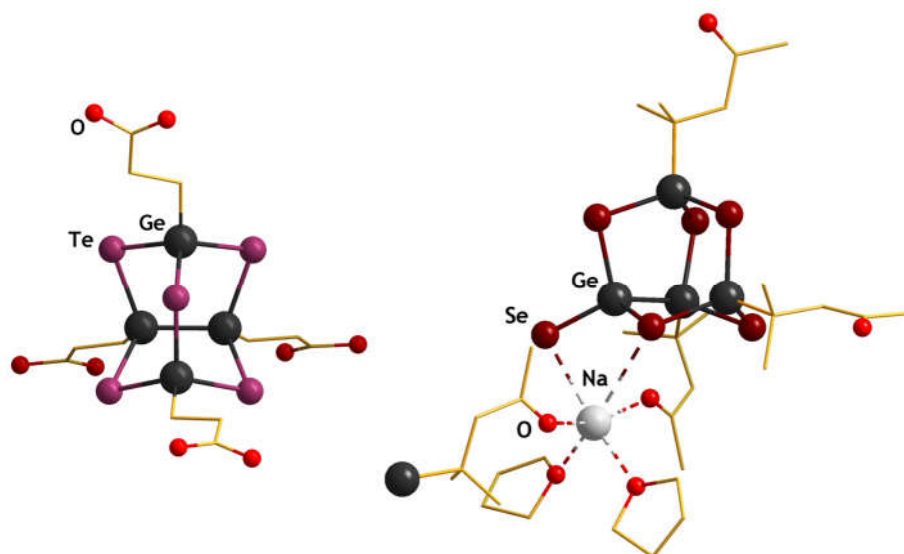
und so zur Erweiterung der organischen Gruppen unter Dehydratisierung.<sup>54</sup> Umsetzung von  $[(RGe)_4S_6]^{55}$  ( $R = C_2H_4COOH$ ) mit  $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$  führt zur Ausbildung einer ternären Hybridverbindung unter Erhalt der AD-Struktur.

Eine erste Organogermaniumtelluridverbindung wurde als Nebenprodukt bei Reaktionen von Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)tetragermabuta-1,3-dien mit Tellur in Gegenwart von Triethylphosphan erhalten. Dabei wurde während der Reaktion das konjugierte Doppelbindungssystem der Germaniumverbindung vollständig aufgebrochen, da im Produktmolekül  $[(RGe)_4Te_6]^{56}$  ( $R = 2,4,6-Pr_3C_6H_2$ ) mit DD-Struktur keine Ge-Ge Bindungen mehr vorliegen. Eine gezielte Synthese von Organogermaniumtelluridverbindungen gelang 2011 unter Verwendung von *in situ* generierten Organogermaniumtrichloriden und  $Na_2Te$  oder  $Li_2Te$  als Chalkogenidquelle. Wird dabei ein Carbonyl-funktionalisierter organischer Rest verwendet, so bildet sich  $[(RGe)_4Te_6]^{57}$  ( $R = CMe_2CH_2COMe$ ) in der DD-Struktur aus. Wird jedoch eine Carbonsäure als organischer Rest gewählt, so kommt es zu einer Umlagerung innerhalb des anorganischen Kerns und es resultiert ein Noradamantan-Gerüst (NA, siehe Abb. 6, links), welches ein Telluratom weniger und stattdessen eine Ge-Ge Bindung aufweist. Diese wurde in den Molekülen  $[(RGe)_4Te_5]^{57}$  ( $R = CH_2CH_2COOH, CH(CH_2CH_2COOH)_2$ ) nachgewiesen.

Eine weitere Organogermaniumchalkogenverbindung,  $[(NC(CH_2)_2Ge)_4Te_5]^{58}$ , in der NA-Struktur wird erhalten bei Umsetzung von Nitril-funktionalisiertem Germaniumtrichlorid,  $Cl_3Ge(CH_2)_2CN$ , mit  $Na_2Te$ . Dabei wirkt laut *Dehnen et al.* in einer Wurtz-artigen Kupplung ein  $Te^{2-}$ -Ion als Reduktionsmittel zur Ausbildung eines Zwischenproduktes ( $RGeCl_2-GeCl_2R$ ) mit einer vorgeformten Ge-Ge Bindung. Diese Reaktion wurde analog mit  $Na_2S \cdot 9 H_2O$  und  $Na_2Se$  durchgeführt. Dabei bildet sich jeweils ein kristallines Produkt mit anorganischem Gerüst in der AD-Topologie  $[(NC(CH_2)_2Ge)_4E_6]^{58}$  ( $E = S, Se$ ), eine Umlagerung zur NA-Topologie findet in beiden Fällen nicht statt da die jeweils gebildeten  $S^{2-}$  und  $Se^{2-}$  Ionen schwächere Reduktionsmittel sind und es somit nicht zur Ausbildung eines Zwischenproduktes mit Ge-Ge Bindung kommt.

Ein Organogermaniumselenidcluster mit NA-Struktur wurde im Zuge der Synthese von  $[(RGe)_4Se_6]^{59}$  ( $R = CMe_2CH_2COMe$ ) gefunden. Dieses liegt zunächst in DD-Struktur vor, wandelt sich aber unter Lichteinfluss in die ionische, gemischtvalente Verbindung  $[Na(thf)_2][(RGe^{IV})_2(RGe^{II})(Ge^{III}Se)Se_5]^{59}$  mit NA-Topologie um. Das Molekül beinhaltet anstelle

eines organischen Restes, welcher abgespalten wurde, ein terminales Selenatom. Das terminale Selenatom trägt eine negative Ladung, welche von THF-koodinierten Natriumkationen ausgeglichen wird (Abb. 6, rechts).



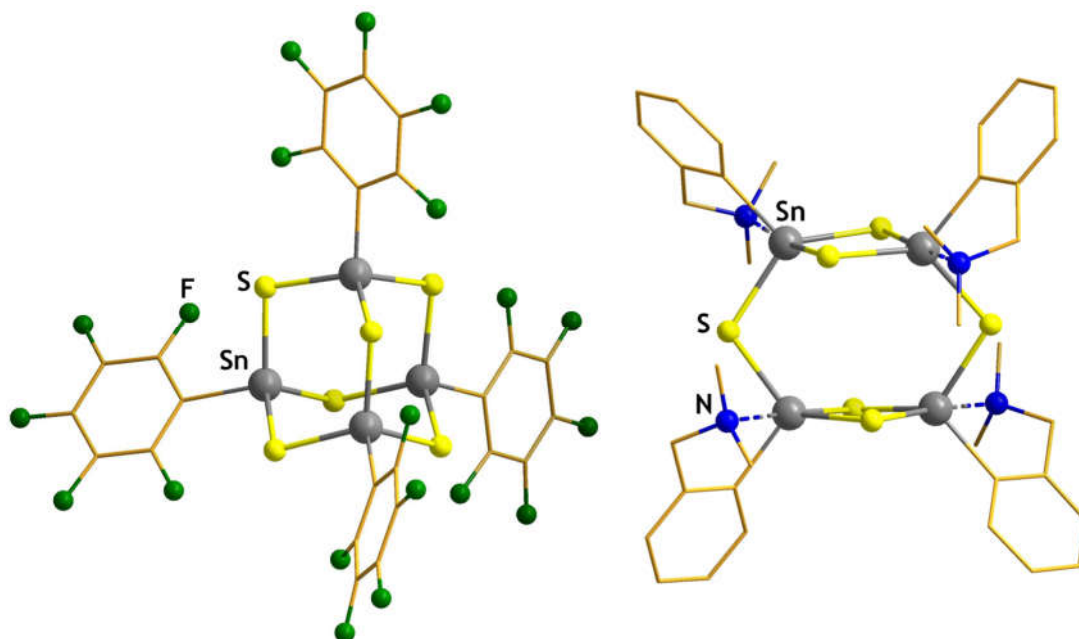
**Abbildung 6.** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[(RGe)_4Te_5]^{57}$  ( $R = CH_2CH_2COOH$ ) (links) und  $[Na(thf)_2][(RGe^{IV})_2(RGe^{II})(Ge^{III}Se)Se_5]^{59}$  ( $R = CMe_2CH_2COMe$ ) (rechts), beide anorganischen Clusterkerne weisen die NA-Topologie auf.

### 1.2.3. Organozinnchalkogenidverbindungen

Die erste Organozinnchalkogenidverbindung,  $[(CH_3Sn)_2S_3]^{60}$ , wurde bereits 1903 synthetisiert und nasschemisch untersucht. Bis 1968 wurden die Organozinn-sulfidverbindungen  $(RSn)_2S_3$  mit  $R = X-C_6H_4$ , mit  $X = Cl, Br, I$  in *para*-Position zum  $Sn^{61}$ ,  $CH_3$ ,  $C_6H_5$ ,  $n-C_4H_9^{40}$  und  $RSnS_{3/2}^{62}$  mit  $R = CH_3$ ,  $n-C_3H_7$  und  $n-C_4H_9$  dargestellt und diskutiert. Anhand massenspektrometrischer Untersuchungen wurde deutlich, dass diese Verbindungen dimer vorliegen müssen, jedoch war anhand der vorhandenen Messergebnisse keine der beiden diskutierten Strukturen, AD oder DD, zu favorisieren. Der Beleg für die zugrunde liegende Struktur wurde 1968 anhand einer Einkristallstrukturanalyse<sup>63</sup> an der Methyl-funktionalisierten Verbindung erbracht. Dabei zeigte sich, dass diese in der zuvor postulierten AD-Struktur vorliegt. Kurz darauf konnte auch die Methyl-funktionalisierte Zinnselenidverbindung  $[(MeSn)_4Se_6]^{64}$  synthetisiert, kristallisiert und charakterisiert werden. Die kristallographische Untersuchung zeigte auch hier eine AD-Struktur. In der Folge erarbeiteten *Berwe und Haas*<sup>65</sup> eine Methode zur Unterscheidung der vorliegenden Strukturtypen auf Grundlage von  $^{119}Sn$ -NMR-Spektren.

Die beiden Topologien weisen wegen des charakteristischen Isotopenmusters von Zinn und wegen strukturell bedingter unterschiedlicher Anzahl an Kopplungspartnern, zwei unterschiedliche Aufspaltungsmuster mit charakteristischem Integralverhältnis in  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren auf. Jedoch werden für eine zuverlässige Bestimmung gut aufgelöste  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren benötigt, was bei vielen Verbindungen aufgrund mangelnder Löslichkeit nicht zu realisieren ist. Zum Zwecke dieser Untersuchung synthetisierten die Autoren eine Reihe von Organozinn-sulfidverbindungen, darunter  $[(\text{RSn})_4\text{S}_6]^{65}$  ( $\text{R} = 2,4,6\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ , 1-Naphtyl, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ , 4- $\text{FC}_6\text{H}_4$ , 3- $\text{FC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Anhand der Kristallstrukturanalyse von  $[(\text{C}_6\text{F}_5\text{Sn})_4\text{S}_6]$  (siehe Abb.7, links) konnte der Beleg für die Rechnungen erbracht werden, denn diese bestätigt das Vorliegen des Moleküls in AD-Struktur.

Mit der Synthese dieser Verbindungen wurde auch die Verwendung von Bis(trimethylsilyl)sulfid als Chalkogenidquelle eingeführt, da dieses zur Bildung eines flüchtigen Nebenprodukts wie Trimethylsilylchlorid führt und damit die Reaktionsführung erleichtert. Eine andere Syntheseroute wurde 1999 vorgestellt, bei der in flüssigem Ammoniak *in situ* wasserfreies  $\text{Na}_2\text{S}$  oder  $\text{Na}_2\text{Se}$  dargestellt und mit Organozinntrihalogenidverbindungen umgesetzt wurde. Über diese Syntheseroute konnten die Verbindungen  $[(\text{RSn})_4\text{E}_6]^{66}$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) ( $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$ ) erfolgreich in der AD-Struktur erhalten werden. Außerdem konnten auch Organozinn-sulfidcluster des Typs  $[(\text{RSn})_4\text{S}_6]$  ( $\text{R} = 2\text{-}(3,5\text{-di-tert-butylphenyl})\text{-2-methylpropyl}^{67}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7^{68}$ ) mit ausgedehnten organischen Substituenten in der AD-Topologie synthetisiert werden. 2007 wurde die erste Organozinnchalkogenidverbindung  $[(2\text{-}\{\text{Me}_2\text{NCH}_2\}\text{C}_6\text{H}_4\text{Sn})_4\text{S}_6]^{69}$  (siehe Abb. 7, rechts) mit DD-Topologie realisiert, indem das entsprechende Organozinntrichlorid mit endständiger Aminogruppe mit  $\text{Na}_2\text{S}$  umgesetzt wurde. Das Stickstoffatom dieser Gruppe besitzt ein freies Elektronenpaar, mit dem es unter Ausbildung eines fünfgliedrigen Ringes zusätzlich an das Zinnatom koordinieren kann und somit zur Ausbildung einer trigonal-bipyramidalen Koordination des Zinnatoms führt.



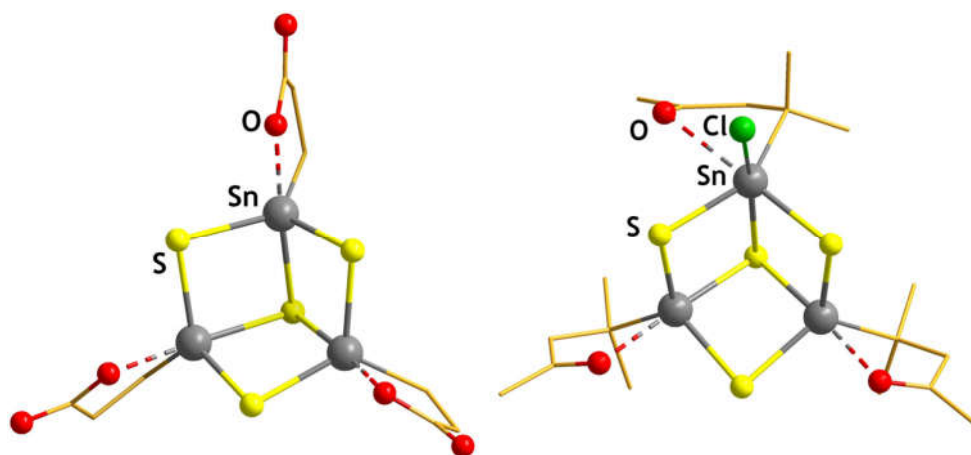
**Abbildung 7.** Molekülstruktur von  $[(C_6F_5Sn)_4S_6]^{65}$  und  $[(2-(Me_2NCH_2)C_6H_4Sn)_4S_6]^{69}$  im Kristall.

Diese Art der Wechselwirkung tritt auch bei vielen kleineren Organozinnmolekülen<sup>70</sup> auf. Dies zeigt, dass nukleophile Gruppen im organischen Substituenten an das Zinnatom binden. Die Stärke und somit auch die Länge der koordinativen Bindung ist dabei von der Lewis-Acidität des Zinnatoms und dem sterischen Anspruch der organischen Substituenten abhängig<sup>37</sup>. Auch in DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass zur Spaltung von koordinativen Sn...N Wechselwirkungen<sup>71</sup>, und somit Erzeugung eines tetraedrisch koordinierten Zinnatoms, Energie aufgebracht werden muss. Die koordinative Rückbindung organischer Nucleophile tritt nicht nur bei einfach organisch substituierten Molekülen auf, sie wird auch bei Diorganozinnverbindungen beobachtet, welche dann oktaedrisch koordiniert vorliegen<sup>72</sup>.

Für eine solche intramolekulare Koordination sind neben organischen Gruppen mit N-Donor-Atomen auch solche mit O-Donor-Funktionalität geeignet. So entsteht bei Verwendung eines organischen Restes  $R = CMe_2CH_2COMe$  mit Ketogruppe ein Organozinnsulfidcluster  $[(R_2Sn)_4S_6]^{73}$  in DD-Topologie. In diesem Molekül bildet das Sauerstoffatom eine koordinative Bindung zum Zinnatom aus. Liegt jedoch ein Carbonsäure-Rest, etwa  $R = C_2H_4COOH$ , neben einem Überschuss an Na-Kationen vor, bildet sich eine neuartige Verbindung der Summenformel  $[Na_2(EtOH)_3][(R_2Sn)_3S_4]^{54}$  aus. Das Anion dieser Verbindung liegt nun in der Defektherokuban-Topologie (DHK, siehe Abbildung 8, links) vor, welche aus einem an den Ecken alternierend mit Schwefel- und

Zinnatomen besetzten Würfel mit einer fehlenden „Zinn-Ecke“ besteht. Die am Zinnatom befindlichen organischen Gruppen erlauben wie zuvor eine koordinative Bindung zwischen Sauerstoff- und Zinnatomen, was wiederum zu einer trigonal-bipyramidalen Koordination aller Zinnatome führt. Das Zinnsulfid-Grundgerüst ist einfach positiv geladen. Durch die drei deprotonierten Carbonsäure-Reste ergibt sich jedoch eine zweifach negative Gesamtladung, die durch Natrium-Kationen wieder ausgeglichen wird.

Diese Topologie ist für die anderen Tetrelelemente bisher nur einmal in leicht abgewandelter Form in einem Organogermaniumsulfidcluster<sup>74</sup> beobachtet worden. Bei Zinnverbindungen tritt diese Topologie häufiger in ausgedehnten anorganischen Strukturen (wie in Abb. 3 gezeigt) sowie in einigen Phospha-substituierten Zinnoxo-Verbindungen<sup>75</sup> auf. Diese Struktur wird bei angepasster Reaktionsführung auch mit der zuvor genannten, neutralen organischen Gruppe  $R = CMe_2CH_2COMe$  erhalten. In dem daraus hervorgehenden Molekül wird die Ladung durch ein kovalent an ein Zinnatom gebundenes Chloratom ausgeglichen, womit sich die Summenformel  $[(RSn)_3S_4Cl]$ <sup>76</sup> ergibt. Durch diese Zusammensetzung sind zwei Zinnatome trigonal-bipyramidal koordiniert während das dritte Zinnatom eine stark verzerrte oktaedrische Koordination besitzt (Abbildung 8, rechts).



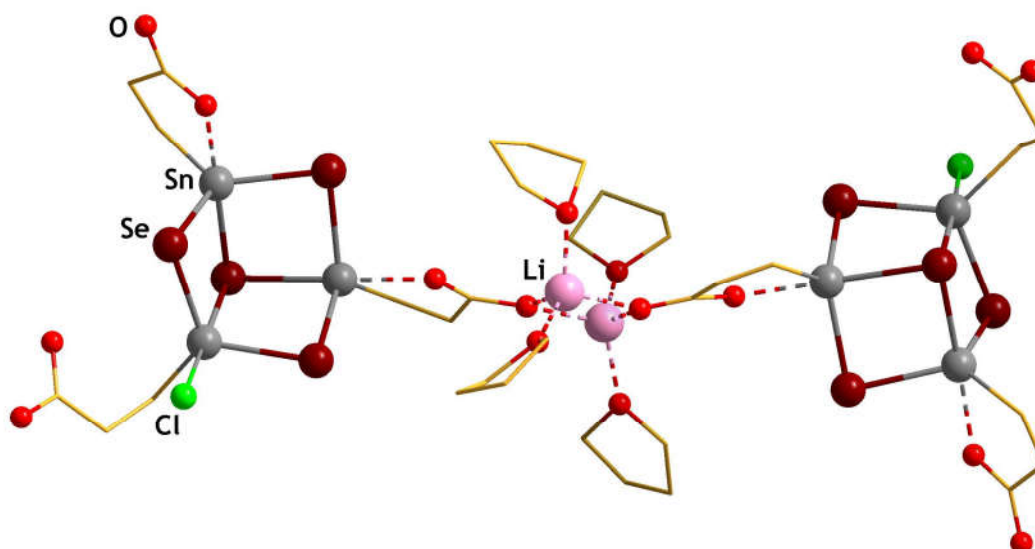
**Abbildung 8.** Struktur des Anions in  $[Na_2(EtOH)_3][(RSn)_3S_4]$ <sup>54</sup> ( $R = C_2H_4COOH$ ) mit DHK-Topologie (links) und Molekülstruktur von  $[(RSn)_3S_4Cl]$ <sup>76</sup> ( $R = CMe_2CH_2COMe$ ) (rechts).

Organozinn-selenidverbindungen verhalten sich in Reaktionen häufig analog zu den Organozinn-sulfidverbindungen und bilden ähnliche Strukturen aus, jedoch sind diese häufig ausgeprägter hydrolyse- und oxidationsempfindlich. So sind neben den zuvor beschriebenen Organozinn-selenidverbindungen in der AD-Topologie auch Verbindungen mit DD- und DHK-Topologie bekannt. Wird das Organozinn-trichlorid mit

R = CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COMe unter gleichen Bedingungen mit Trimethylsilylselenid statt -sulfid umgesetzt, entsteht auch hier ein Kation in DHK-Topologie. Es wird jedoch ein Äquivalent des Organozintrichlorids reduziert, sodass sich ein Trichlorostannat-Anion ausbildet. In der Kristallstruktur sind Kation und Anion ausreichend voneinander separiert, so dass sich drei strukturell nahezu identische Zinnatome im DHK-Gerüst innerhalb von [(RSn)<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>][SnCl<sub>3</sub>]<sup>76</sup> ergeben. Gleichzeitig entsteht auch [(RSn)<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>Cl]<sup>77</sup> mit einem an eines der Zinnatome kovalent gebundenen Chloratom. Dadurch ist das Molekül ladungsneutral, wobei der Abstand dieses Zinnatoms zum apikalen Selen soweit elongiert wird, dass dadurch die DHK-Struktur aufgehoben wird und es sich bei dieser Topologie vielmehr um eine Vierring-Struktur mit einem „RSnSe<sub>2</sub>-Henkel“ handelt.

Wie auch bei dem Organozinnsulfidcluster mit dem organischen Rest R = CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COMe wird auch bei der Elementkombination von T/E = Sn/Se bei entsprechenden Reaktionsbedingung statt einer Verbindung in DHK-Topologie eine Verbindung [(RSn)<sub>4</sub>Se<sub>6</sub>]<sup>77</sup> in DD-Topologie erhalten, bei dem eine intramolekulare Sn...O-Wechselwirkung auftritt.

Wird ein Carbonsäure-funktionalisiertes Zintrichlorid mit Na<sub>2</sub>Se zur Reaktion gebracht, entsteht {[Na(MeOH)<sub>2</sub>][R<sub>2</sub>(RH)Sn<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>][R(RH)<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>]<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>78</sup> (R = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COO) mit vernetzten Anionen in der DHK-Struktur. Diese Verbindung weist eine Netzwerkstruktur aus zwei Typen von Defektheterokubanclustern auf, welche über Na-Kationen miteinander verbunden sind. Einer dieser beiden Cluster liegt zweifach protoniert und somit neutral vor, während der andere zweifach deprotoniert und somit einfach negativ geladen vorliegt. Die analoge Schwefelverbindung<sup>78</sup> liegt bei identischer Reaktionsführung vollständig deprotoniert vor. Reaktionen des gleichen Organozintrichlorids mit Li<sub>2</sub>Se als Chalkogenidquelle unter entsprechend angepassten Bedingungen führen zur Ausbildung von dimeren der Cluster.<sup>76</sup> In diesem Fall ist jeder DHK-Cluster einfach negativ geladen, da jeder jeweils zweifach protoniert ist und ein Chloratom zusätzlich an eines der Zinnatome gebunden ist. Über Wechselwirkung der Carbonsäure-Gruppen mit den Li-Kationen entsteht die räumliche Verbindung (siehe Abb. 9).



**Abbildung 9.** Struktur von  $[\text{Li}(\text{thf})_2]_2[(\text{RSn})(\text{HRSn})_2\text{Se}_4\text{Cl}]_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ )<sup>76</sup> im Kristall.

Organozinn-telluridverbindungen stellen aufgrund einer starken Licht-, Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit eine synthesechemische Herausforderung dar. Trotz des steigenden Radius des Chalkogenatoms und der niedrigeren Elektronegativitätsdifferenz zwischen Zinn und Tellur können Organozinn-telluridverbindungen analog zu den Homologen mit Trimethylsilyltellurid dargestellt werden. Dabei entsteht je nach Stöchiometrie und Reaktionsbedingung  $[(\text{RSn})_4\text{Te}_6]$ <sup>79</sup> ( $\text{R} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{COMe}$ ) mit DD-Topologie oder  $[(\text{RSn})_3\text{Te}_4]^+$  ( $\text{R} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{COMe}$ ) in der DHK-Topologie, wobei die zweite dieser Verbindungen nur in Lösung nachgewiesen wurde. Für Zinn-telluridverbindungen der AD-Topologie ist bisher nur eine Verbindung mit Übergangsmetallkomplexen als Liganden anstelle der organischen Gruppen bekannt<sup>80</sup>.

#### 1.2.4. Erweiterte Organozinnchalkogenidcluster

Organozinnchalkogenidcluster mit N- oder O-Donor-Liganden bilden bevorzugt molekulare Verbindungen der DD- oder DHK-Topologie aus, da die koordinative  $\text{Sn}\cdots\text{N}$  oder  $\text{Sn}\cdots\text{O}$  Wechselwirkung stabilisierend wirkt. Dieser Rest ist vor allem bei Carbonylfunktionalisierten organischen Gruppen reaktiv und kann dazu genutzt werden, in Folgereaktionen den organischen Substituenten zu erweitern. Eine Möglichkeit, unter milden Bedingungen an einer Carbonylgruppe eine Substitution vorzunehmen, ist ihre Umsetzung mit Hydrazin oder Hydrazinderivaten. Bei dieser Reaktion wird unter Dehydratisierung formal das Carbonyl-Sauerstoffatom durch ein Stickstoffatom und den daran gebundenen Rest ersetzt. Zunächst wurden Carbonylfunktionalisierte

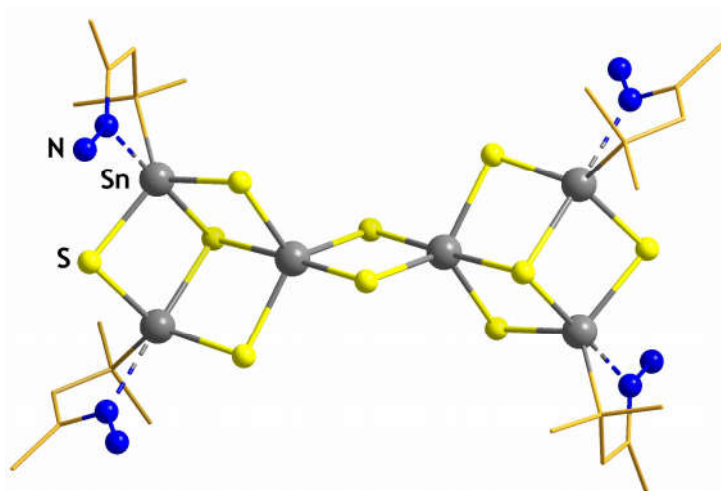
Organozinn-sulfidcluster mit Hydrazin umgesetzt, um ihr Verhalten und die Reaktivität zu untersuchen.

Auf dieser Grundlage wurde das Verhalten von Organozinn-sulfidclustern gegenüber unterschiedlichen passend funktionalisierten Molekülen untersucht. Zunächst wurden organische, aromatische Moleküle oder organische Moleküle mit inkorporiertem Heteroatom mit Organozinn-sulfidclustern umgesetzt. Nachfolgend wurde das Verhalten sowohl gegenüber zweifach funktionalisierten Verbindungen mit unterschiedlicher Molekülgröße, als auch gegenüber großen, unterschiedlich mehrfach funktionalisierten, organischen Adamantanen geprüft. Die Anbindung biokompatibler Moleküle an funktionalisierte Cluster wurde ebenso durchgeführt, wie die Bildung von Organozinn-sulfidclustern aus bereits mit biokompatiblen Molekülen funktionalisierten Organozinn-trichloriden. Des Weiteren wurden Organozinn-sulfidcluster um Übergangsmetallbasierte Substituenten erweitert, wozu funktionalisierte Metallocene eingesetzt wurden. Außerdem wurden chelatisierende Moleküle zur koordinativen Anbindung von Übergangsmetallsalzen oder -komplexen an Organozinn-sulfidcluster angebunden. Beispiele dieser erweiterten Organozinn-sulfidcluster werden im Folgenden gezeigt.

Alle Verbindungen der Summenformel  $[(R\text{Sn})_4E_6]$  und  $[(R\text{Sn})_3E_4]^+$  ( $E = S, Se, Te$ ) ( $R = CMe_2CH_2COMe$ ) wurden mit Hydrazin-Hydrat oder Hydrazin gelöst in THF umgesetzt. Es konnten jeweils die kristallinen Produkte von  $[(R\text{Sn})_4E_6]$  ( $E = S^{54}, Se^{77}, Te^{79}$ ;  $R = CMe_2CH_2CMeNNH_2$ ) sowie von  $[(R\text{Sn})_3S_4Cl]^{76}$ ,  $[(R\text{Sn})_3Se_4][SnCl_3]^{76}$ ,  $[(R\text{Sn})_3Se_4Cl]^{77}$ ,  $[(R\text{Sn})_3Te_4]_3[RSnCl_4][SnCl_3]^{79}$  ( $R = CMe_2CH_2CMeNNH_2$ ) erhalten werden. Dabei bleiben das jeweils vorliegende anorganische Grundgerüst und die koordinative Bindung des Heteroatoms zum Zinnatom erhalten. Bei der Reaktion von  $[(R\text{Sn})_4S_6]$  mit Hydrazinhydrat tritt eine Besonderheit auf: bei Reaktion in Chloroform und mit stöchiometrischen Mengen an Hydrazinhydrat bildet sich das erwartete Hydrazonderivat des Clusters. Wird jedoch ein großer Überschuss an Hydrazinhydrat in Chloroform verwendet so entsteht ein größerer molekularer Cluster,  $[(R_2Sn_3S_4)_2(\mu-S)_2]^{76}$ , mit Bis-Defektherokuban-Topologie (BDHK; siehe Abb. 10). Ein ähnliches Verhalten tritt auch bei Umsetzungen von  $[(R\text{Sn})_4Se_6]$  ( $R = CMe_2CH_2COMe$ ) mit Hydrazin auf, wobei das anorganische Grundgerüst bei leicht substöchiometrischen Mengen an Hydrazinhydrat erhalten bleibt.<sup>77</sup> Bei stöchiometrischen Mengen und zusätzlicher Zugabe von Bis(trimethylsilyl)selenid entsteht unter Umlagerung



des anorganischen Kerns  $[(R_2Sn_3Se_4)_2(\mu-Se)_2]^{81}$  ( $R = CMe_2CH_2CMeNNH_2$ ) in BDHK-Topologie.



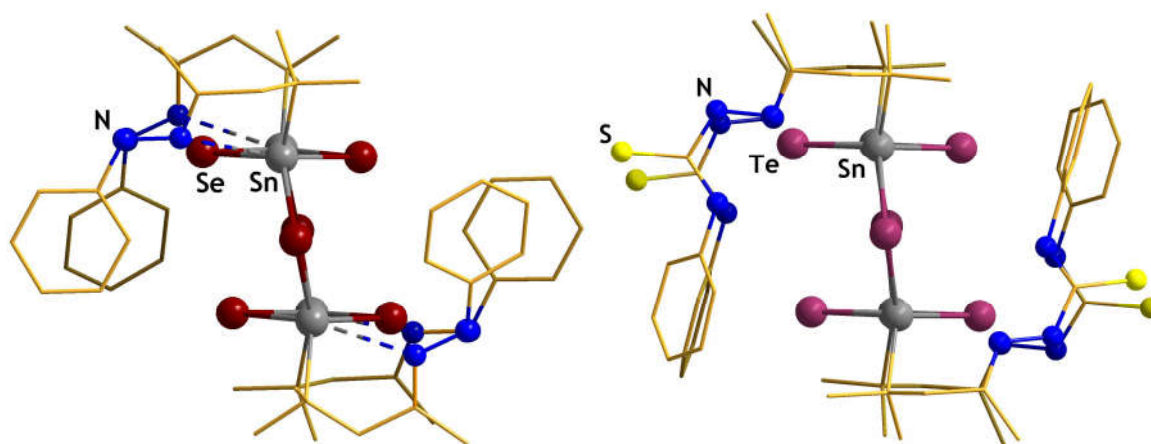
**Abbildung 10.** Molekülstruktur von Verbindung  $[(R_2Sn_3S_4)_2(\mu-S)_2]^{76}$  ( $R = CMe_2CH_2CMeNNH_2$ ) mit BDHK-Struktur im Kristall.

Die BDHK-Struktur besteht aus zwei Defektheterokuban-Einheiten, denen jeweils ein organischer Rest fehlt und an dessen Stelle zwei Chalkogenatome die beiden Kubane miteinander verbinden. So sind alle Zinnatome weiterhin fünffach koordiniert und vier von ihnen tragen einen organischen Rest mit  $Sn \cdots N$  Rückoordination, während die beiden zentralen Zinnatome kovalent an fünf Chalkogenatome gebunden sind. Diese Struktur des anorganischen Kerns ist als Teilstruktur in ausgedehnten anorganischen Verbindungen bekannt (siehe Kap. 1.1.4.) und tritt in ähnlicher Form in der Phospha-substituierten Sn-O-S Verbindung  $[(nBuSn(S)O_2PPh_2)_3O]_2Sn^{82}$  auf.

Die beschriebene Umlagerung des anorganischen Kerns wird bei Reaktionen von Organozinn-sulfid- und Organozinn-selenidclustern der DD-Topologie mit organischen Molekülen häufiger beobachtet. Bei Reaktion des Organozinn-sulfidclusters der DD-Topologie mit Phenylhydrazin tritt diese Umlagerung des anorganischen Gerüsts zum  $[(R_2Sn_3S_4)_2(\mu-S)_2]^{54}$  ( $R = CMe_2CH_2CMeNNHPh$ ) ebenso auf, Produktbildung mit Erhalt der Ausgangstopologie wird nicht beobachtet. Bei der Umsetzung des Organozinn-selenidclusters der DD-Topologie mit Phenylhydrazin entsteht  $[(RSn)_4Se_6]^{77}$  ( $R = CMe_2CH_2CMeNNHPh$ ) in Ausgangstopologie. Wird jedoch zusätzlich Bis(trimethylsilyl)selenid zur Reaktion zugegeben, so führt dies durch Umlagerung des anorganischen Gerüsts zur Bildung des größeren Clusters  $[(R_2Sn_3Se_4)_2(\mu-Se)_2]$  ( $R = CMe_2CH_2CMeNNHPh$ )<sup>81</sup>. Bei Reaktion weiterer Organozinn-selenid- und

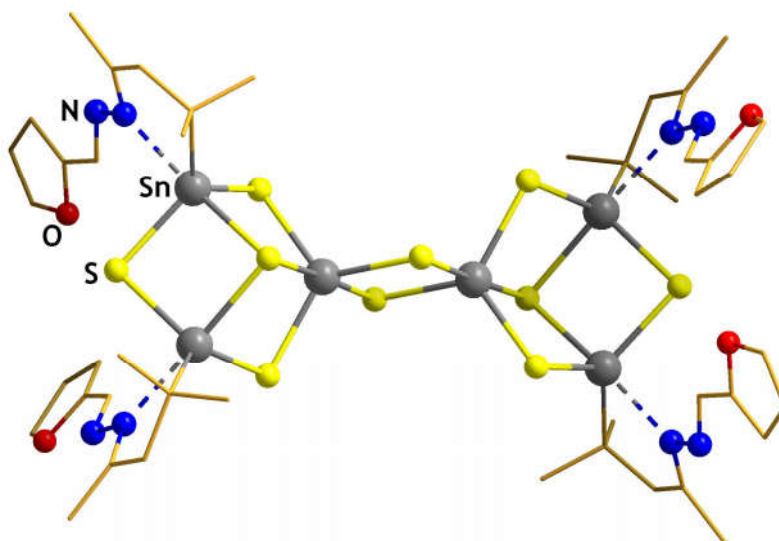
Organozinn-telluridcluster  $[(R\text{Sn})_4E_6]$  und  $[(R\text{Sn})_3E_4]^+$  ( $E = \text{Se}, \text{Te}$ ) ( $R = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{COMe}$ ) mit Phenylhydrazin bilden sich  $[(R\text{Sn})_3\text{Se}_4][\text{SnCl}_3]^{77}$ ,  $[(R\text{Sn})_4\text{Te}_6]^{79}$  oder  $[(R\text{Sn})_3\text{Te}_4][\text{SnCl}_3]^{79}$  mit  $R = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNHPh}$  unter Erhalt der Ausgangstopologie. Hier wird keine Umlagerung des anorganischen Gerüsts beobachtet. Die organische Erweiterung führt in den beiden DD-artigen Molekülen zu einer leichten Verschiebung der beiden  $\{\text{Sn}_2\text{E}_2\}$ -Ringe gegeneinander aber unter Erhalt ihrer Parallelität (siehe Abb. 11, links).

Eine Möglichkeit zur Erklärung dieses Verhaltens ist der steigende Atomradius innerhalb der Chalkogenelemente und der damit einhergehende größere Atomabstand zwischen Zinn- und Chalkogenatomen. Während für die schweren Homologen eine kleine Veränderung des anorganischen Gerüsts ausreicht, um den räumlichen Bedarf der organischen Substituenten zu erfüllen, ist bei den Organozinn-sulfidclustern eine Umlagerung notwendig. Dabei stellen die Selenidcluster einen Grenzfall dar, da hier beide Topologien gleichzeitig auftreten und für eine Umlagerung zum größeren Cluster zusätzliche Chalkogenatome benötigt werden. Dieser Trend bestätigt sich bei Anbindung von Phenylthiosemicarbazid-Substituenten an den Cluster  $[(R\text{Sn})_4\text{Te}_6]^{79}$  ( $R = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNH}_2$ ) mit DD-Topologie. Die Ausbildung von  $[(R\text{Sn})_4\text{Te}_6]^{79}$  ( $R = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNHCSNHPH}$ ) geht einher mit Erhalt der Topologie und Bruch der koordinativen  $\text{Sn}\cdots\text{N}$  Bindung (siehe Abb. 11, rechts). Eine Umlagerung des anorganischen Kerns tritt hier nicht auf, die vorliegende Topologie wird sogar trotz fehlender Stabilisierung durch eine Rückkoordination erhalten, weder eine Umlagerung zur isomeren AD-Struktur noch zum größeren BDHK-Kern tritt auf.



**Abbildung 11.** Molekülstruktur von  $[(R\text{Sn})_4\text{Se}_6]^{77}$  ( $R = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNHPh}$ ; links) und  $[(R\text{Sn})_4\text{Te}_6]^{79}$  ( $R = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNHCSNHPH}$ ; rechts) im Kristall.

Die Reaktivität der Verbindung  $[(R\text{Sn})_4\text{S}_6]$  ( $R = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{COMe}$ ) wurde auch gegenüber unterschiedlichen aromatischen Molekülen untersucht. Die Reaktionen des Organozinn-sulfidclusters  $[(R\text{Sn})_4\text{S}_6]$  mit den unterschiedlichen aromatischen Molekülen, Benzaldehydhydrazon, 1-Acetonaphthonhydrazon, 2-Acetonaphthonhydrazon, 3-Chinolin-carbaldehydhydrazon, 6-Chinolin-carbaldehydhydrazon, 3-Acetylchinolinhydrazon, 4-Acetyl-isochinolinhydrazon, 2-Acetylanthracenhydrazon, 2-Acetylphenanthrenhydrazon und 1-Naphtylhydrazin führen jeweils zur Bildung von Verbindungen der Zusammensetzung  $[(R_2\text{Sn}_3\text{S}_4)_2(\mu\text{-S})_2]^{83}$ . In allen bisher durchgeführten Reaktionen trat eine Umlagerung des anorganischen Kerns zur BDHK-Struktur auf. Erneut wird aus zwei Molekülen der Ausgangsverbindung unter Abspaltung von vier organischen Resten und zwei äquivalenten SnS ein Produkt in der BDHK-Struktur erhalten. Der räumlich weiter ausgedehnte Clusterkern, erlaubt das Anbinden sterisch anspruchsvollerer Substituenten. Auch Moleküle mit inkorporierten Heteroatomen wie Furan<sup>84</sup> (siehe Abb. 12) und Benzothiazol<sup>84</sup> konnten unter Umlagerung des anorganischen Gerüsts von  $[(R\text{Sn})_4\text{S}_6]$  ( $R = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{COMe}$ ) ausgehend an das BDHK-Clustergerüst angebunden werden.

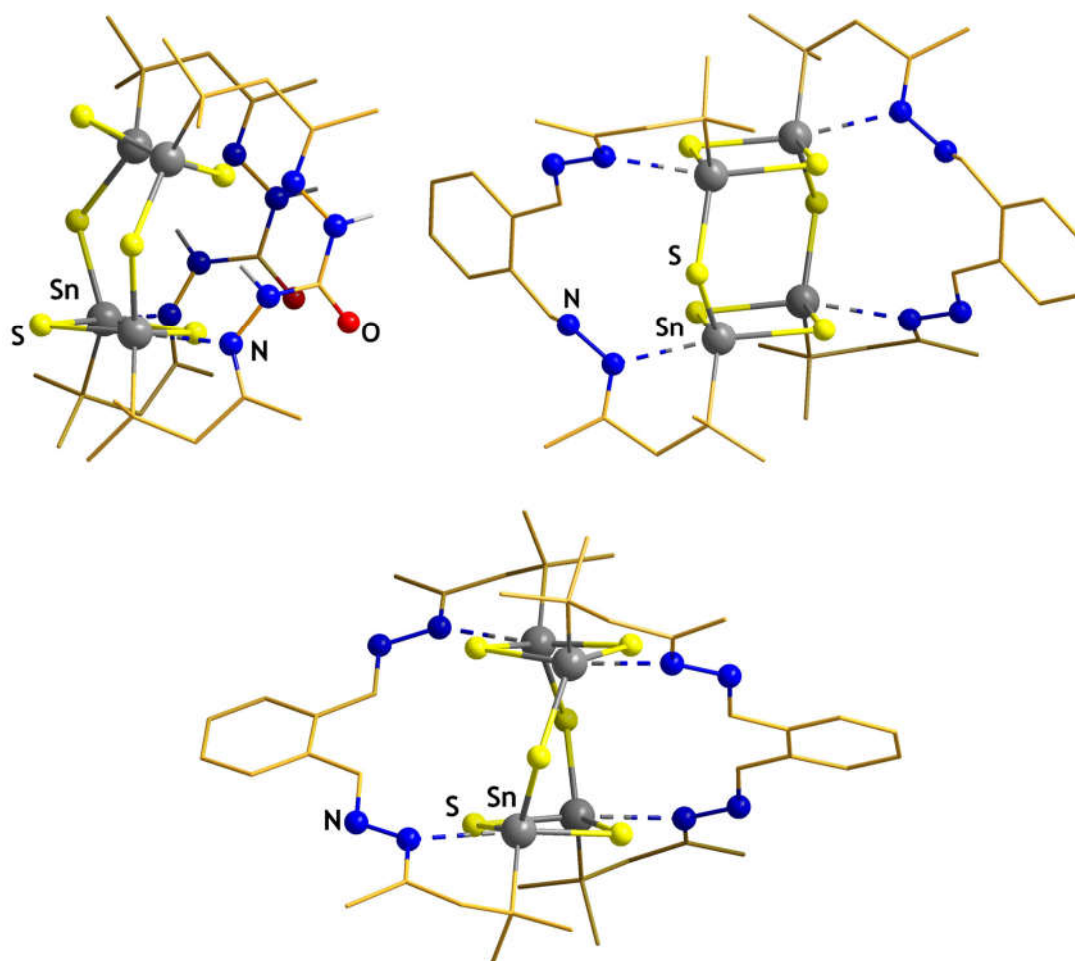


**Abbildung 12.** Molekülstruktur von  $[(R_2\text{Sn}_3\text{S}_4)_2(\mu\text{-S})_2]^{84}$  ( $R = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeN}_2\text{CHC}_4\text{H}_3\text{O}$ ) im Kristall.

Durch Verwendung organischer Moleküle mit mehr als einer Hydrazin/Hydrazon-Gruppe kann eine Vernetzung von Organozinnchalkogenidclustern erreicht werden. Bifunktionelle organische Moleküle sind in der Lage, eine intra- oder intermolekulare Verknüpfung hervorzurufen. Das kleinste dafür anwendbare Molekül stellt Carbodihydrazid dar, welches mit  $[(R\text{Sn})_4\text{S}_6]$  ( $R = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{COMe}$ ) zur Reaktion gebracht wurde. Dabei bildet sich ein

Clustermolekül  $[(R\text{Sn}_2)_2\text{S}_6]^{85}$  ( $R = (\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNH})_2\text{CO}$ ) in DD-Topologie mit zwei Carbodihydrzideinheiten aus, welche je zwei der reaktiven Gruppen des Ausgangsmoleküls intramolekular miteinander verknüpfen (siehe Abb. 13, oben links). Beide verknüpfenden Substituenten befinden sich im kristallinen Produkt auf der gleichen Seite des anorganischen Kernes, was zu einer Deformation desselben führt und die ansonsten parallel vorliegenden  $\{\text{Sn}_2\text{E}_2\}$ -Ringe zu einander gekippt vorliegen lässt.

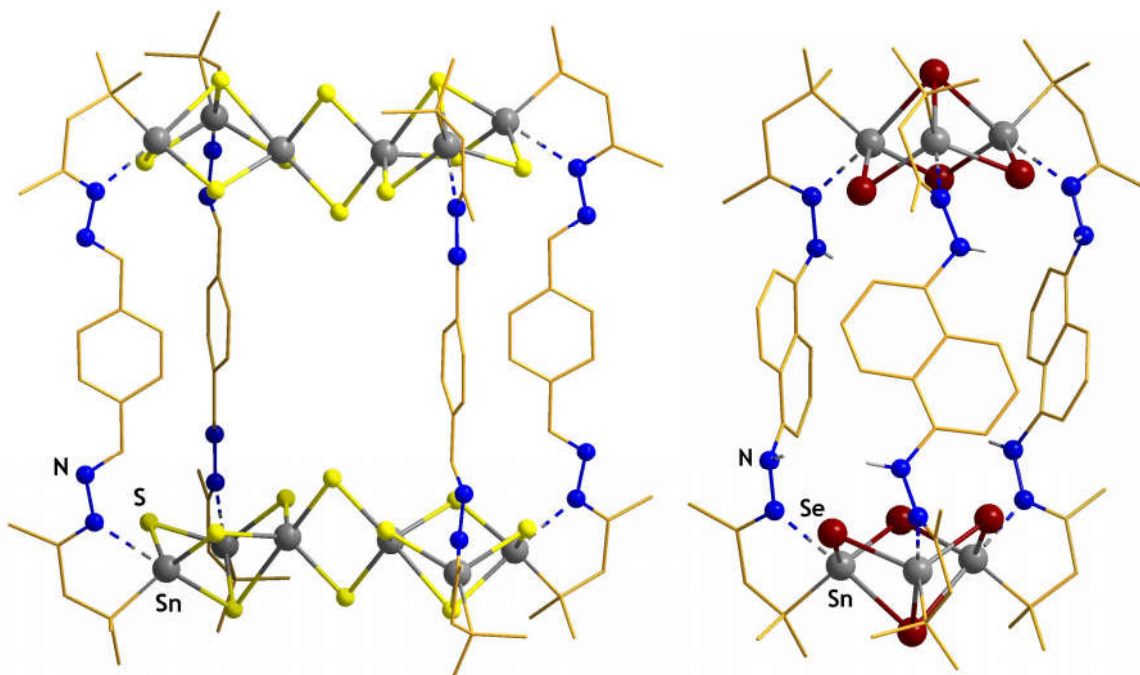
Mit größeren zweifach funktionalisierten organischen Substituenten konnten die Clustermoleküle  $[(R\text{Sn}_2)_2\text{S}_6]$   $R = (\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNCH})_2$ ,<sup>86</sup>  $(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNH})_2\text{C}_6\text{H}_4$ ,<sup>86</sup>  $(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNCH})_2\text{C}_6\text{H}_4$ <sup>86</sup> (Abb. 13, oben rechts) in DD-Topologie erhalten werden. Alle drei Verbindungen weisen den gleichen Aufbau mit zueinander parallel vorliegenden  $\{\text{Sn}_2\text{E}_2\}$ -Ringen auf. In allen Verbindungen verknüpft ein Ligand eine funktionelle Gruppe des oberen Ringes mit der darunter liegenden funktionellen Gruppe, die beiden so gebildeten Brücken liegen in *trans*-Orientierung zum anorganischen Kern vor.  $[(R\text{Sn}_2)_2\text{S}_6]^{86}$  ( $R = (\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNCH})_2\text{C}_6\text{H}_4$ ) tritt bei der Synthese unter leicht erhöhter Temperatur auch in einer zweiten Konformation auf und schafft damit einen Sonderfall. Durch die Position der funktionellen Gruppen am Phenylring kann der organische Substituent bei verschiedenen Kombinationen von *trans*- und *cis*-Konformation der funktionellen Gruppen einen größeren räumlichen Anspruch aufweisen, was zur Ausbildung einer verdrehten DD-Struktur und einer überkreuzten Anordnung der Brückensubstituenten führt (siehe Abb. 13, unten). Dies wurde bis dato nur im Hydrazin-funktionalisierten Zinnsulfid DD-Cluster beobachtet. Eine ähnliche intramolekulare Verknüpfung konnte auch bei einem Organozinnselenidcluster der DD-Topologie beobachtet werden. Auch die Verbindung  $[(R\text{Sn}_2)_2\text{Se}_6]^{81}$  ( $R = (\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNCH})_2\text{C}_6\text{H}_4$ ) weist parallele  $\{\text{Sn}_2\text{E}_2\}$ -Ringe und Substituenten in *trans*-Orientierung zum anorganischen Kern auf.



**Abbildung 13.** Substituentenabhängige Variation der intramolekularen Verknüpfung der Substituenten in Organozinn-sulfidcluster-molekülen mit DD-Topologie. Verkippter anorganischer Kern in  $[(R\text{Sn}_2)_2\text{S}_6]^{85}$  ( $R = (\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNH})_2\text{CO}$ ); oben links), *trans*-orientierte Substituenten in  $[(R\text{Sn}_2)_2\text{S}_6]^{86}$  ( $R = (\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNCH})_2\text{C}_6\text{H}_4$ ); oben rechts) und überkreuzt angebundene Substituenten in  $[(R\text{Sn}_2)_2\text{S}_6]^{86}$  ( $R = (\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNCH})_2\text{C}_6\text{H}_4$ ); unten).

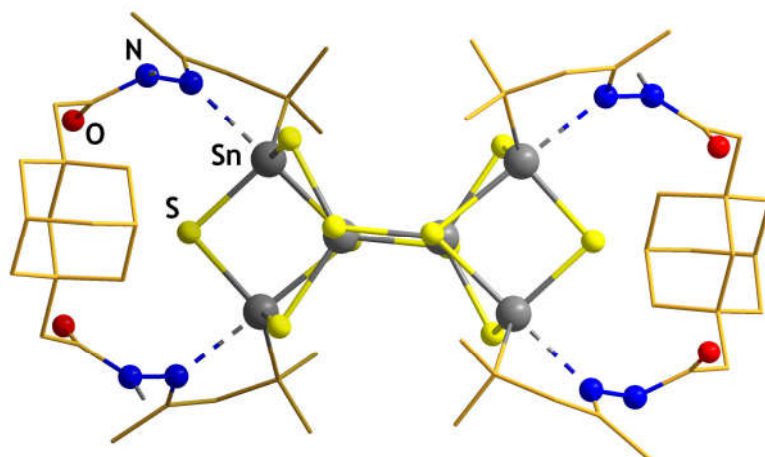
Mit größeren bifunktionellen Substituenten werden eine Umlagerung des anorganischen Grundgerüsts zur BDHK-Topologie und eine Dimerisierung dieser mittels der Substituenten beobachtet, wie in der 1,4-Bis(diazomethyl)benzyl-funktionalisierten Verbindung  $[\text{R}_4\text{Sn}_{12}\text{S}_{20}]^{86}$  ( $R = (\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNCH})_2\text{C}_6\text{H}_4$ ; siehe Abb. 14, links) und in der 1,5-Bishydrazinyl-naphthalen-funktionalisierten Verbindung  $[\text{R}_4\text{Sn}_{12}\text{S}_{20}]^{87}$  ( $R = (\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNH})_2\text{C}_{10}\text{H}_6$ ) gezeigt. Bifunktionelle organische Moleküle bilden auch mit Clustern der DHK-Topologie solche verknüpfte Verbindungen aus. Dabei werden in  $[\text{R}_3\text{Sn}_6\text{Se}_8]^{81}$  ( $R = (\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNH})_2\text{C}_{10}\text{H}_6$ ; Abb. 14, rechts) genau zwei Kationen der

Ausgangsverbindung  $[(R\text{Sn})_3\text{Se}_4\text{Cl}]^{81}$  unter Ladungserhalt über drei organische Moleküle miteinander verknüpft.



**Abbildung 14.** Molekülstruktur von  $[\text{R}_4\text{Sn}_{12}\text{S}_{20}]^{86}$  ( $\text{R} = (\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNCH})_2\text{C}_6\text{H}_4$ ) und  $[\text{R}_3\text{Sn}_6\text{Se}_8]^{2+ 81}$  ( $\text{R} = (\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNH})_2\text{C}_{10}\text{H}_6$ ) im Kristall.

Eine andere Art der Verknüpfung entsteht bei Verwendung von funktionalisierten, organischen Adamantderivaten.<sup>88</sup> Einfach funktionalisierte Adamantanderivate bilden Organozinnsulfidcluster der BDHK-Topologie mit vier angebondenen Adamantylresten aus. Zweifach funktionalisierte Adamantanderivate führen ebenso zur Ausbildung von Clustern in BDHK-Topologie, sie verknüpfen dann intramolekular die zwei funktionellen Gruppen einer DHK-Untereinheit (siehe Abb. 15). Der sterische Anspruch der Substituenten ist ganz offensichtlich zu groß, um einen Cluster der DD-Topologie zu erhalten, jedoch wird durch die sterische Restriktion der bifunktionalisierten Substituenten eine intramolekulare Verknüpfung hier einer Verknüpfung zweier BDHK-Einheiten vorgezogen.

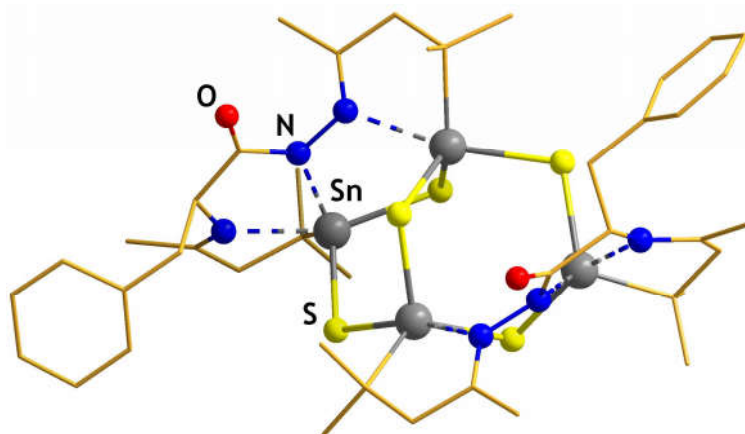


**Abbildung 15.** Molekülstruktur von  $[(\text{RSn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]^{88}$  ( $\text{R} = (\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNHCOCH}_2)_2\text{-1,3-Ad}$ ;  $\text{Ad} = \text{C}_{10}\text{H}_{14}$ ) im Kristall.

Diadamantanderivate mit räumlich weiter separierten und konformativ starr platzierten Hydrazidgruppen führen zu einer Verknüpfung zweier DHK-Einheiten über drei Substituenten. Dreifach Hydrazid-funktionalisierte Adamantanderivate führen ebenso zur Ausbildung von Molekülen mit DHK-Struktur. Alle drei funktionellen Gruppen eines Adamantans reagieren dabei mit den funktionellen Gruppen eines DHK Moleküls. Eine ausgedehnte intermolekulare Vernetzung wird auch mit diesen Substituenten nicht erreicht.

Die Postfunktionalisierung der Organotetrelchalkogenidcluster erlaubt es, auch Substituenten mit bioorganischen Funktionen an Clustermoleküle anzubinden. Die so generierten Moleküle sollten dann in den meisten Fällen in einem größeren Spektrum an organischen Lösemitteln löslich oder stabil sein, außerdem könnten sie ein Potential für Anwendungen im biologischen Bereich entwickeln. Die gängige Syntheseroute über die Erzeugung von Hydrazinderivaten oder Hydrazonen und Umsetzung dieser mit Carbonylfunktionalisierten Organozinnsulfidclustern, führte auch hier zum Erfolg. Als einfaches System für den ersten Zugang wurde die Aminosäure Phenylalaninhydrazid mit  $[(\text{RSn})_4\text{S}_6]$  ( $\text{R} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{COMe}$ ) umgesetzt. Jedoch bildet sich nicht der erwartete, vierfach funktionalisierte Cluster. Stattdessen reagieren nur zwei Äquivalente der Aminosäure mit einem Clustermolekül zu  $[\text{R}_2\text{Sn}_4\text{S}_5]^{89}$  ( $\text{R} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNCOCH}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{-NCMeCH}_2\text{CMe}_2$ ; siehe Abb. 16). Jedes Aminosäuremolekül reagiert mit zwei Carbonylresten des Eduktclusters, wobei sowohl die endständige Hydrazidgruppe als auch die Aminogruppe der Seitenkette unter Dehydratisierung an die vormaligen Carbonylgruppen binden. Beide Stickstoffatome bilden, wie zuvor die Sauerstoffatome, koordinative Bindungen zu den

Zinnatomen aus. Zusätzlich bildet das zweite Stickstoffatom der Hydrazidgruppe noch eine Bindung an das mit dem Amin-koordinierten Zinnatom aus. Der anorganische Kern des Moleküls unterliegt einer bisher sonst nicht beobachteten Umorganisation, so dass jedes Zinnatom weiterhin fünffach koordiniert bleibt. Dazu wird formal ein Äquivalent  $\text{H}_2\text{S}$  abgespalten.



**Abbildung 16.** Molekülstruktur von  $[\text{R}_2\text{Sn}_4\text{S}_5]^{89}$  ( $\text{R} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNCOCH}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{-NCMeCH}_2\text{CMe}_2$ ) mit umstrukturiertem anorganischen Gerüst im Kristall.

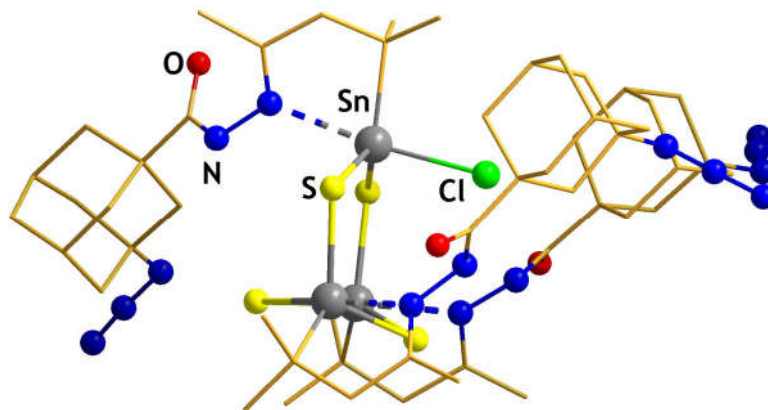
Um die Aminogruppe im organischen Substituenten über die Anbindung an den Cluster hinaus zu erhalten, bietet sich die Einführung einer Boc-Schutzgruppe (Boc = *tert*-Butyloxycarbonyl) für die Aminosäure an. Dies wurde mit Dipeptidhydrazinderivaten mit Boc-Schutzgruppe realisiert, welche wie erwartet mit Carbonyl-funktionalisierten Organozinnsulfidclustern reagieren. Es kommt zur Ausbildung von  $[(\text{R}_2\text{Sn})_3\text{S}_4]^+^{89}$  ( $\text{R} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}(\text{NNH-L-Ala-L-Ala-Boc})$ ) und  $[(\text{R}_2\text{Sn})_3\text{S}_4]^+^{89}$  ( $\text{R} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}(\text{NNH-L-Val-L-Phe-Boc})$ ). Die gebildeten Cluster weisen, unabhängig davon, ob für ihre Synthese ein Cluster der DD- oder der DHK-Topologie verwendet wurde, die DHK-Topologie auf. Jedoch konnte bisher keine der beiden Verbindungen kristallin erhalten werden, um die Struktur im Festkörper zu bestätigen.

Um die Bildung Aminosäure-funktionalisierter Cluster zu erleichtern und andere als die bisher bekannten Topologien zuzulassen, kann allerdings auch auf die Verwendung vorgefertigter Clustermoleküle verzichtet werden. Stattdessen wird zuerst ein Aminosäure-funktionalisiertes Organozintrichlorid dargestellt und dieses anschließend mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  zu einem Cluster umgesetzt. Zahlreiche Boc-geschützte Aminosäuren können so als organische Substituenten in einen Organozinnsulfidcluster integriert werden. Die so



gebildeten Verbindungen weisen alle DHK-Topologie auf,<sup>90</sup> zeigen jedoch aufgrund der großen und flexiblen Reste keine Kristallisationstendenz. Für diese Art der Reaktion müssen alle Aminosäuren vor der Reaktion mit Schutzgruppen versehen werden.

Um Aminosäuren oder Peptide noch unkomplizierter in Reaktion mit Organozinn-sulfid-clustern zu bringen, kann ein bifunktionales Spacer-Molekül verwendet werden. Dieses wird über eine Hydrazid-Gruppe an den anorganischen Cluster gebunden und trägt zusätzlich eine Azid-Funktionalität zur späteren Anbindung von Aminosäuren. Diese Syntheseroute erlaubt die Erweiterung der organischen Ligandenhülle um Aminosäuren oder Peptide ohne die Anwendung von Schutzgruppen. Ein Azid- und Carbonsäurehydrazid-funktionalisiertes organisches Adamantanmolekül konnte synthetisiert und zum Organozinntrichloridderivat umgesetzt werden. Bei Zugabe von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  bildete sich ein kristallines Produkt, das einen entsprechenden Organozinn-sulfidcluster in verzierter DHK-Topologie,  $[(\text{R}\text{Sn})_3\text{S}_4\text{Cl}]$  ( $\text{R} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNCO}(\text{C}_{10}\text{H}_{14})\text{N}_3$ ) enthielt<sup>91</sup>. Aufgrund der sterisch anspruchsvollen Substituenten sind einige Winkel des anorganischen Gerüsts etwas aufgeweitet, wie in Abbildung 17 zu sehen ist. Eine Postfunktionalisierung dieses Moleküls mit einem Tripeptid ist mit Ala-Val-Phe-OMe erfolgreich durchgeführt worden<sup>91,92</sup>.



**Abbildung 17.** Molekülstruktur des Azido-Adamantyl funktionalisierten  $[(\text{R}\text{Sn})_3\text{S}_4\text{Cl}]$  ( $\text{R} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNCO}(\text{C}_{10}\text{H}_{14})\text{N}_3$ )<sup>91</sup> im Kristall.

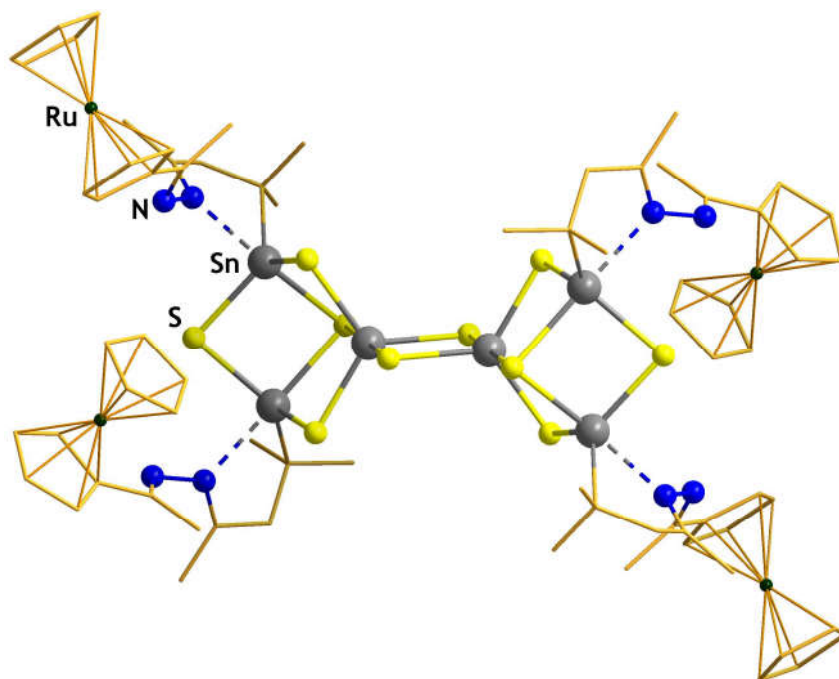
Einige organisch funktionalisierte Zinnchalkogenidcluster können bereits in ersten Anwendungen genutzt werden. Ein 2-Phenylazophenyl substituierter Cluster,  $[(\text{R}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{NNC}_6\text{H}_5$ ), mit DD-Topologie zeichnet sich in ersten Untersuchungen als geeignetes Material zur Darstellung von elektronischen Bauteilen mit molekularen Speichern aus<sup>93</sup>. Die Organozinn-sulfid- und Organozinn-selenidcluster mit N-Dipp-TMS

Substituenten,  $[(R\text{Sn})_4E_6]$  ( $E = S, Se; R = N(2,6-(C_3H_6)_2C_6H_3)(SiMe_3)$ ), in AD-Topologie weisen eine gute Löslichkeit in unpolaren Solventien auf und zeigen in ersten Studien eine katalytische Wirkung in der ringöffnenden Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam<sup>94</sup>. Ein weiteres Beispiel einer Anwendung von Organotetrelchalkogenidclustern ist die Generierung eines Weißlichtkontinuums. Setzt man einen Styryl-funktionalisierten Organozinn-sulfidcluster mit AD-Topologie dem Licht einer Infrarot-Laserdiode aus, so beobachtet man gerichtetes Licht des gesamten sichtbaren Bereiches oberhalb von 400 nm<sup>95</sup>. Zum Verständnis des physikalischen Effektes wurden systematische Studien zum Einfluss der organischen Substituenten, des Chalkogen- und des Tetrelelementes durchgeführt<sup>96</sup>. Daraus ergibt sich die Erkenntnis, dass viele der untersuchten Verbindungen in der Lage sind Weißlicht zu generieren, die entscheidenden Prämissen sind jedoch eine nicht-inversionssymmetrische Clusterstruktur, elektronenreiche Substituenten und eine amorphe Natur des Stoffes. AD-Cluster mit Ag- und Au-Komplexliganden an Stelle eines organischen Restes zeigen ähnliche Phänomene<sup>97</sup>.

Die Vielfalt an Strukturen und Eigenschaften der Organozinnchalkogenidcluster lässt sich durch Einbringen von Übergangsmetallatomen (ÜM) erweitern. So können Übergangsmetallkomplexe an den organisch funktionalisierten Cluster angebunden werden, sodass sich ein anorganischer Kern mit organischen Substituenten und Übergangsmetallen in der Peripherie ergibt. Diese Art der Anordnung kann erreicht werden indem organisch funktionalisierte ÜM-Verbindungen mit einer Hydrazin- oder Hydrazon-Gruppe dargestellt und auf dem gewohnten Wege an Carbonyl-funktionalisierte Cluster angebunden werden. Eine andere Möglichkeit ist die Anbindung organischer Moleküle mit chelatisierenden Donorgruppen an einen Organozinn-sulfidcluster, sodass in einer der Synthese nachfolgenden Reaktion mit ÜM-Salzen Komplexe an der Clusteroberfläche ausgebildet werden.

Für die erste der beiden Herangehensweisen eignen sich Metallocene, da schon etliche Metallocene mit funktionalisierten Cyclopentadien-Ringen (Cp) bekannt sind. Die Kompatibilität von Halb-Sandwich-Komplexen von Fe- und Mo-Ionen mit Zinnchalkogenidverbindungen wurde zuvor bereits in einigen Literaturbeispielen gezeigt<sup>80,98</sup>. Metallocene mit Acetyl-Gruppen am Cp-Ring sind bereits bekannt und die funktionelle Gruppe lässt sich leicht zu einer Hydrazon-Gruppe umsetzen. Die Anbindung eines solchen Ferrocenderivats an  $[(R\text{Sn})_4S_6]$  ( $R = CMe_2CH_2COMe$ ) führt, wie auch bei vielen organischen

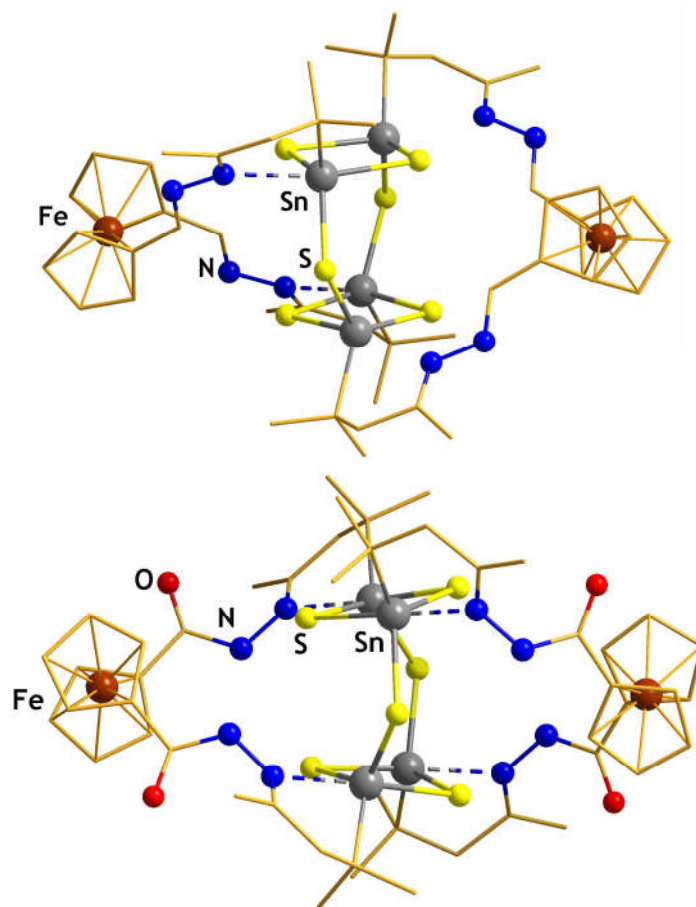
Substituenten, zur Umlagerung des anorganischen Gerüsts und zur Bildung von  $[(R_2Sn_3S_4)_2(\mu-S)_2]^{99}$  ( $R = CMe_2CH_2CMeNNCMeFc$ ;  $Fc = Cp_2Fe$ ) in BDHK-Topologie. Bei cyclovoltammetrischen Untersuchungen treten bei dieser Verbindung zwei reversible Oxidationsprozesse auf, welche jeweils zwei Ferrocen-Einheiten simultan betreffen. Mit Acetylruthenocen und Hydrazin entsteht bei Reaktionen mit  $[(RSn)_4S_6]$  ( $R = CMe_2CH_2COMe$ ) ebenso ein vierfach Metallocen-funktionalisierter Cluster mit BDHK-Topologie  $[(R_2Sn_3S_4)_2(\mu-S)_2]^{100}$  ( $R = CMe_2CH_2CMeNNCMeRc$ ;  $Rc = Cp_2Ru$ ; siehe Abb. 18). Das elektrochemische Verhalten der Ruthenocen-funktionalisierten Spezies unterscheidet sich jedoch trotz ausgeprägter struktureller Übereinstimmung stark von dem der Ferrocen-funktionalisierten Spezies. Cyclovoltammetrische Messungen zeigen zwei irreversible oxidative Prozesse, die zur Zersetzung von  $[(R_2Sn_3S_4)_2(\mu-S)_2]$  ( $R = CMe_2CH_2CMeNNCMeRc$ ) führen. Ruthenocen bildet bei Oxidation reaktive Ruthenocenium-Kationen aus, während ebenso oxidativ gebildete Ferrocenium-Kationen relativ stabil sind. Die reaktiveren Kationen gehen mit dem Cluster eine Redoxreaktion ein und werden dabei wieder reduziert, während der Cluster zersetzt wird.



**Abbildung 18.** Molekülstruktur von  $[(R_2Sn_3S_4)_2(\mu-S)_2]^{100}$  ( $R = CMe_2CH_2CMeNNCMeRc$ ) im Kristall.

Ferrocen kann auch an beiden Cp-Ringen funktionalisiert werden und als verbrückender Ligand in Clustern dienen. Mit Diformyl-Ferrocen<sup>101</sup> und Dicarbonsäure-Ferrocen<sup>101</sup> entstehen Verbindungen mit DD-Topologie und je zwei überkreuzt angebundene

Substituenten, wie zuvor mit anderen organischen Substituenten beobachtet. Durch die Carbonsäurehydrazid-Gruppe wird ein zusätzliches elektronegatives Element in die organische Verknüpfung eingebracht und die rigide Doppelbindungs-Konjugation der Di-Hydrazone durch das zusätzliche Proton aufgehoben. Dies führt zur Ausbildung einer leicht veränderten Struktur im Vergleich zum Diformyl-Ferrocen-funktionalisierten Cluster, wie in Abbildung 19 gezeigt.  $[(RSn_2)_2S_6]$  ( $R = (CMe_2CH_2CMeNNCH)_2Fc$ ) unterliegt einem reversiblen Oxidationsprozess, bei dem in einem Schritt beide Ferrocen-Einheiten oxidiert werden.  $[(RSn_2)_2S_6]$  ( $R = (CMe_2CH_2CMeNNHCO)_2Fc$ ) dagegen unterliegt zwei irreversiblen Oxidationsprozessen, welche zur Zersetzung des Produktes führen.

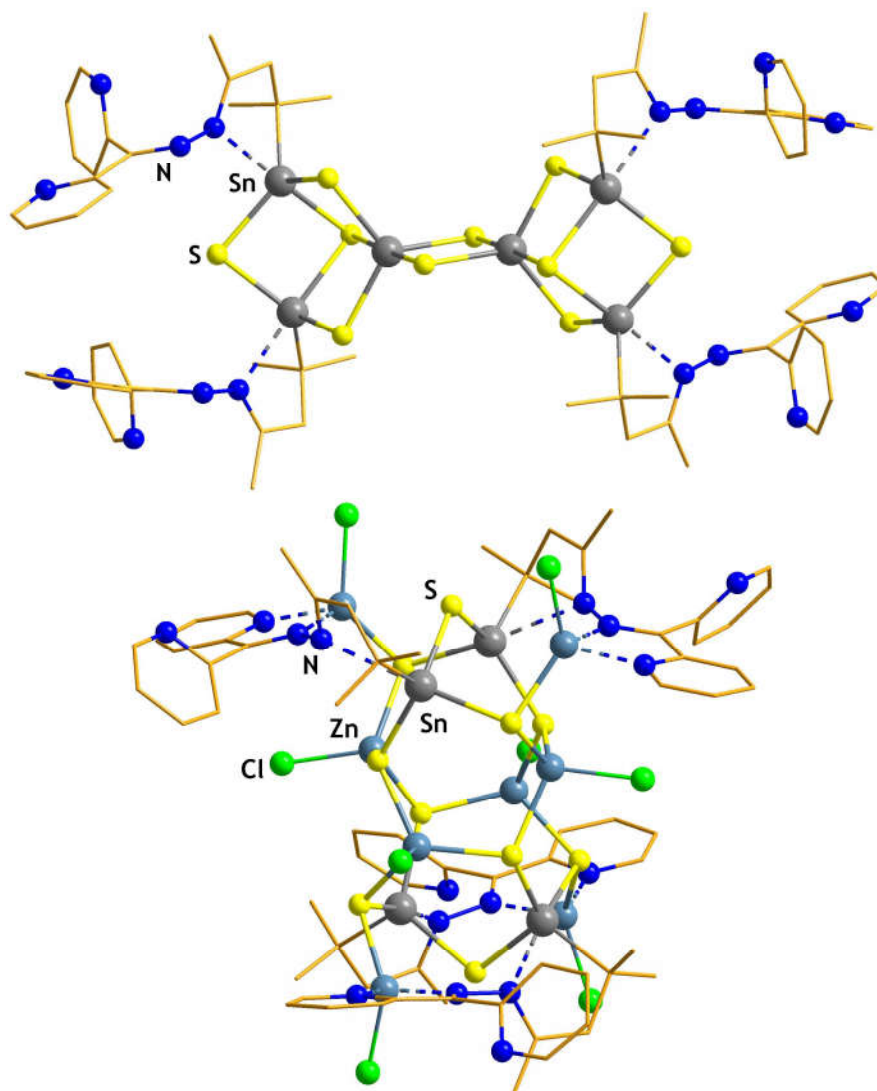


**Abbildung 19.** Molekülstruktur von  $[(RSn_2)_2S_6]^{101}$  ( $R = (CMe_2CH_2CMeNNCH)_2Fc$ ; oben) und  $[(RSn_2)_2S_6]^{101}$  ( $R = (CMe_2CH_2CMeNNHCO)_2Fc$ ; unten) im Kristall.

Eine Verkürzung der organischen Verbindung zwischen innerem und äußerem anorganischen Molekülteil ist möglich durch Anbindung einer Zinntrichlorid-Gruppe an einen Cp-Ring des Ferrocenmoleküls. Durch Umsetzung mit verschiedenen Chalkogenquellen konnten so Zinnsulfid-, Zinnselenid- und Zinntelluridcluster erhalten

werden. Es bilden sich dabei vierfach Ferrocen-funktionalisierte Moleküle  $[(\text{FcSn})_4\text{S}_6]^{102}$  und  $[(\text{FcSn})_4\text{Se}_6]^{103}$  mit AD-Topologie, beziehungsweise die cyclische Verbindung  $[(\text{Fc}_2\text{Sn})_3\text{Te}_2]^{103}$  aus. Letztere enthält eine Sn-Sn-Bindung und an jedem Zinnatom je zwei Ferrocen-Einheiten.  $[(\text{FcSn})_4\text{S}_6]^{102}$  und  $[(\text{FcSn})_4\text{Se}_6]^{103}$  durchlaufen einen reversiblen, simultanen Oxidationsprozess aller angebotenen Ferrocene. Das elektrochemische Verhalten von  $[(\text{Fc}_2\text{Sn})_3\text{Te}_2]$  ist aufgrund der geminal gebundenen Ferrocen-Einheiten und ihres Einflusses aufeinander komplex<sup>103</sup>. Einige weitere Ferrocen-funktionalisierte Organotetrelchalkogenidverbindungen konnten erhalten werden, jedoch ist die Anbindung anderer Metallocene an Organozinnchalkogenidcluster Aufgrund ihres redoxaktiven Charakters bisher nicht gelungen<sup>104</sup>. Hier findet man den Einfluss des ÜM-atoms und der organischen Gruppen auf die resultierenden Eigenschaften der gesamten Verbindung.

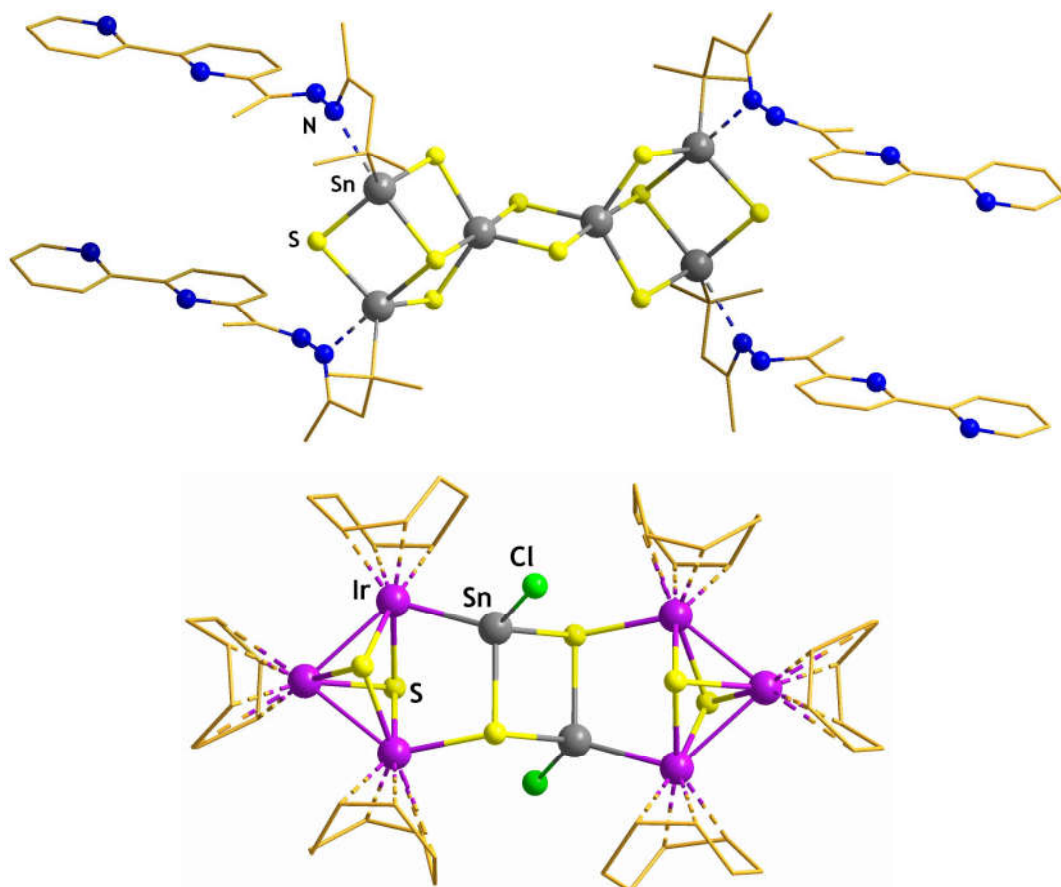
Die zweite Herangehensweise, um Übergangsmetallatome in die Peripherie von Organozinnchalkogenidverbindungen einzubringen, basiert auf der Anbindung organischer, chelatisierender Moleküle an bekannte Cluster und der anschließenden Reaktion dieser funktionalisierten Cluster mit Übergangsmetallsalzen oder -komplexen. Zu diesem Zweck wurde Di-2-pyridylhydrazon mit  $[(\text{RSn})_4\text{S}_6]$  ( $\text{R} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{COMe}$ ) zur Reaktion gebracht. Es wurde ein Zinnsulfidcluster in BDHK-Topologie mit vier Bispyridin-Substituenten erhalten (siehe Abb. 20, oben)<sup>105</sup>. Diese Verbindung wurde mit verschiedenen Zinkhalogeniden umgesetzt um eine ternäre Verbindung zu erhalten. Die kristallinen Produkte weisen jedoch keine Chelat-artige Koordination der Zinkionen durch die Bispyridin-Substituenten auf, stattdessen wurden die  $\text{ZnX}$ -Einheiten ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) in den Clusterkern inkorporiert. Dabei bilden sich neue größere, ternäre Cluster des Typs  $[(\text{RSn})_4(\text{Zn}_8\text{X}_8)\text{S}_{10}]^{105}$  ( $\text{R} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNC}(2\text{-py})_2$ ; siehe Abb. 20, unten) aus.



**Abbildung 20.** Molekülstruktur des bispyridin-funktionalisierten  $[(R_2Sn_3S_4)_2(\mu-S)_2]^{105}$  ( $R = CMe_2CH_2CMeNNC(2-py)_2$ ; oben) und des entstehenden Clusters  $[(RSn)_4(Zn_8Cl_8)S_{10}]^{105}$  ( $R = CMe_2CH_2CMeNNC(2-py)_2$ ) nach Umsetzung mit  $ZnCl_2$  (unten).

Im Bispyridin-Substituenten sind die zwei Pyridylringe entlang der C–C Bindungen zu dem Hydrazon-gebundenen Kohlenstoffatom frei drehbar. Um diese freie Rotation der Pyridin-Ringe etwas einzuschränken wurden 2,2'-Bipyridin-Substituenten an einen Organozinnsulfidcluster gebunden. Die so erhaltene Verbindung  $[(R_2Sn_3S_4)_2(\mu-S)_2]^{106}$  ( $R = CMe_2CH_2CMeNNCMe(C_5H_3N-C_5H_4N)$ ; siehe Abb. 21, oben) liegt ebenfalls in der BDHK-Topologie vor. Sie wurde anschließend mit  $[Ir(cod)Cl]_2$  umgesetzt, was erneut keine Koordination des Metalls durch die Chelatliganden zur Folge hatte. Stattdessen entstand ein vollkommen neuartiger ternärer Cluster  $\{[Ir_3(cod)_3(\mu_3-S)_2](\mu_3-S)SnCl\}_2^{106}$  ohne organische Substituenten der Ausgangsverbindung. Das Produkt enthält einen  $\{Sn_2S_2\}$ -Ring und zwei

daran angebundene  $\{\text{Ir}_3\text{S}_2\}$ -Einheiten, wobei jedes Iridiumatom noch von einem Cyclooctadien-Liganden (*cod*) des ÜM-Komplexes koordiniert wird. Das Molekül ist in Abbildung 21 (unten) gezeigt.



**Abbildung 21.** Molekülstrukturen des Bipyridin-funktionalisierten Organozinnsulfidcluster  $[(\text{R}_2\text{Sn}_3\text{S}_4)_2(\mu\text{-S})_2]^{106}$  ( $\text{R} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNCMe}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$ ; oben) und des ternären Clusters  $\{[\text{Ir}_3(\text{cod})_3(\mu_3\text{-S})_2](\mu_3\text{-S})\text{SnCl}\}_2^{106}$  (unten).

Die Umorganisation des anorganischen Kerns ist ein häufiges Phänomen bei Reaktionen von Organozinnchalkogenidclustern mit Übergangsmetallsalzen oder -komplexen. Dies wird für die Darstellung ternärer Cluster mit neuartigen Topologien und Eigenschaften ausgenutzt. So ist bei Kombination der Organozinnsulfid- und Organozinnselenidcluster mit Reaktanden der Elemente  $\text{Cu}^{54,77,85,107,108}$ ,  $\text{Ag}^{108,109}$ ,  $\text{Au}^{108,110}$ ,  $\text{Pd}^{111}$ ,  $\text{Ni}^{102}$  oder  $\text{Zn}^{112}$  eine Vielfalt an unterschiedlichen Verbindungen entstanden. Die Topologien reichen von kleinen Vierring-Strukturen<sup>108,110</sup> bis zu ausgedehnten Strukturen mit 18 Sn-, 31 S- und 14 Cu-Atomen<sup>113</sup>. Das koordinative Einfangen von ÜM-Atomen oder -Ionen über organische Substituenten eines Organozinnchalkogenidclusters ist jedoch noch nicht gelungen.

## 2. Motivation und Zielsetzung

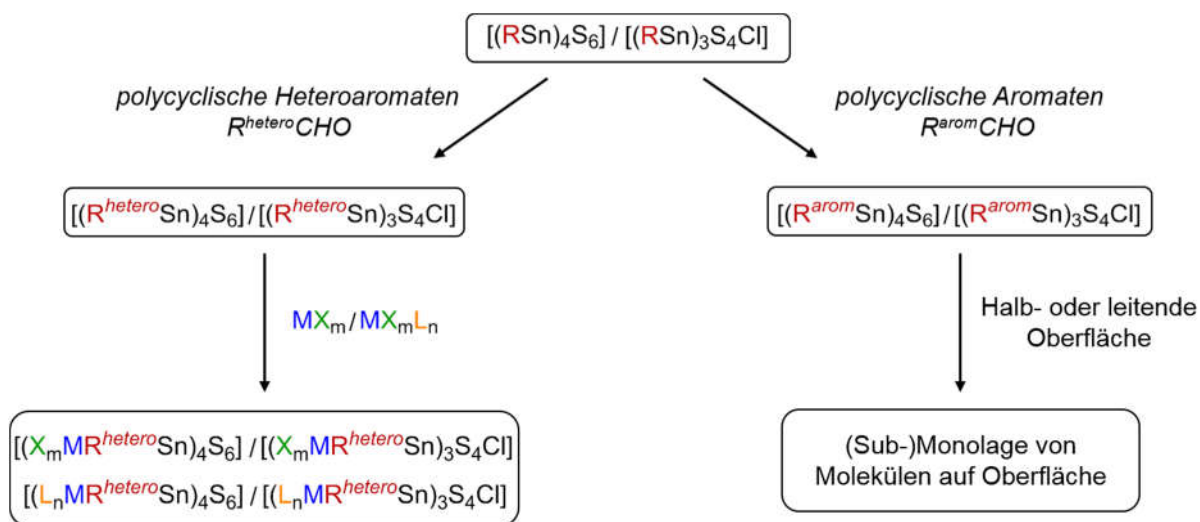
Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuartiger organisch funktionalisierter Zinnsulfidcluster. Die Erweiterung der organischen Ligandenhülle um ausgedehnte und funktionale Moleküle wurde angestrebt. Dazu wurden polycyclische aromatische Moleküle mit zu den Ausgangsverbindungen komplementärer Reaktivität dargestellt und mit letzteren umgesetzt. Die Reaktivität von Edukten mit unterschiedlichen Clustertopologien wurde in Bezug auf Produktbildung und Produktvielfalt untersucht.

Zunächst war geplant polycyclische *heteroaromatische* Substituenten an Zinnsulfidcluster anzubinden, welche dazu dienen, weitere Metallionen an der Peripherie der Clustermoleküle einzufangen. Daher sollten heteroaromatisch-funktionalisierte Clustermoleküle im Anschluss auf ihre Reaktivität gegenüber Übergangsmetallsalzen und -komplexen untersucht werden. Bei erfolgreicher Reaktion entstehen Moleküle mit einem schalenartigen Aufbau, bei dem ein zentraler anorganischer Kern von organischen Molekülen und dieser wiederum von Metallkomplexen umgeben ist.

Außerdem war geplant die organische Ligandenhülle von Organozinnsulfidclustern um polycyclische, aromatische Moleküle zu erweitern. Dadurch können Organozinnsulfidcluster mit interessanten optoelektronischen Eigenschaften erzeugt werden. Das ausgedehnte organische System kann auch dazu genutzt werden, um funktionalisierte Cluster auf leitenden oder halbleitenden Oberflächen abzuschneiden. Dabei ist es wahrscheinlich, dass die organischen Substituenten mit der Oberfläche Wechselwirken und zur Stabilisierung der individuellen Moleküle auf dieser beitragen.

Insgesamt sollten alle erhaltenen Verbindungen soweit möglich mittels Einkristallstrukturanalyse, den unterschiedlichen Methoden der NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie analysiert werden. Dort wo es angebracht war sollten auch Elementaranalyse und schwingungsspektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden. Die optischen Eigenschaften sollten mittels UV-Vis- und Photolumineszenz-Messungen festgehalten werden. Auf Oberflächen abgeschiedene Moleküle sollten mittels XPS (X-Ray photoelectron spectroscopy) und STM (scanning tunneling microscopy) analysiert werden.





**Schema 7.** Übersicht zur Synthese neuartig organisch funktionalisierter Zinnsulfidcluster wie sie im Rahmen der vorliegenden Dissertation geplant war. Einerseits sollten, wie links gezeigt, zunächst polycyclische Heteroaromaten an den Cluster angebunden und dann mit Übergangsmetallsalzen und -komplexen umgesetzt werden. Andererseits sollten polycyclische aromatische Moleküle an den Cluster angebunden und diese dann mit unterschiedlichen Oberflächen zur Wechselwirkung gebracht werden. Alle Verbindungen sollten strukturell und spektroskopisch charakterisiert und auf ihre physikalischen Eigenschaften hin untersucht werden.

Die optischen Eigenschaften der Zielverbindungen sollten in Zusammenarbeit mit dem *AK Koch/Gerhard* anhand von UV-Vis- und Photolumineszenz-Messungen untersucht und interpretiert werden. In einem weiteren Kooperationsprojekt mit dem *AK Gottfried* sollten Moleküle aus Lösung auf Gold-, Silber-, Kupfer- oder HOPG-Oberflächen (HOPG = highly oriented pyrolytic graphite) abgeschieden und untersucht werden. Dazu musste allerdings zunächst eine neue Möglichkeit zur Deposition nicht sublimierbarer Verbindungen auf Oberflächen im Ultrahochvakuum etabliert werden.

### 3. Kumulativer Teil

Die Ergebnisse dieser Dissertation sind in drei Publikationen veröffentlicht worden. Eine weitere Publikation wird eingereicht werden, sobald alle Messungen der Kooperationspartner abgeschlossen sind. In diesem Kapitel werden daher die bereits erschienen Publikationen sowie das Manuskript der von chemischer Seite abgeschlossenen Arbeit vorgestellt. Zusätzlich wurde zusammen mit drei weiteren Autor/innen ein Übersichtsartikel zur Koordinationschemie von binären (Organo-)Tetrelchalkogenid-einheiten gegenüber d- und f-block Elementen publiziert, der hier aber nicht ausgeführt wird.

3.1 „ $[(PPh_3)_4Pt_2S_2(SnCl)]^+$ : A Pt-Sn-S Cluster with a Ternary Trigonal Bipyramidal Cluster Core“

Eugenie Geringer, Stefanie Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2018**, *644*, 920-924.

3.2 „Trapping of  $ZnCl_2$  by bipyridyl-functionalized organotin sulfide clusters, and its effect on optical properties“

Eugenie Geringer, Eliza Leusmann, Frank Tambornino, Marina Gerhard, Martin Koch, Stefanie Dehnen, *Chem. Commun.*, **2020**, *56*, 4769-4772.

3.3 „Pyrene-Terminated Tin Sulfide Clusters: Optical Properties and Deposition on a Metal Surface“

Eugenie Geringer, Marina Gerhard, Claudio K. Krug, J. Michael Gottfried, Stefanie Dehnen, *Chem. Eur. J.*, **2021**, *27*, 2734-2741.

3.4 „Introducing distinct optical properties into organotin sulfide cluster by attachment of pyrene and corannulene ligands“

Eugenie Geringer, Marina Gerhard, Stefanie Dehnen, **2021**,  
*Manuskript in Vorbereitung.*

### 3.1 „[(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(SnCl)]<sup>+</sup>: A Pt-Sn-S Cluster with a Ternary Trigonal Bipyramidal Cluster Core“

Eugenie Geringer, Stefanie Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2018**, 644, 920-924.

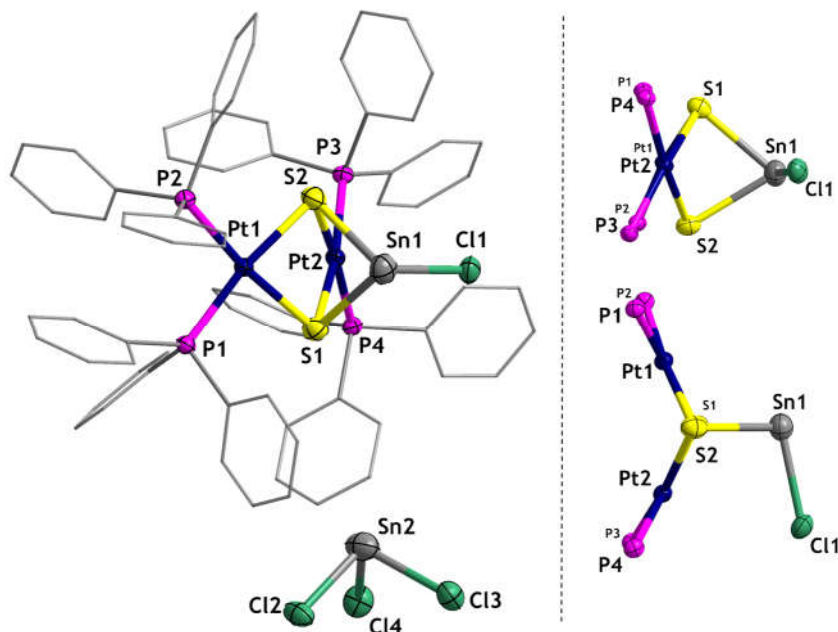
#### Abstract

By reaction of the organotin sulfide cluster [(R<sup>1</sup>Sn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>] (**A**) [R<sup>1</sup> = CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CMeN-N=CH(C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)] with [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], a new heterobimetallic platinum-tin chalcogenide cluster was synthesized with a ternary, trigonal bipyramidal cluster core. The structure of [(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(SnCl)][SnCl<sub>3</sub>] (**1**) was determined by X-ray diffraction, further characterization was done by means of electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy.

#### Zusammenfassung

In dieser Publikation werden Untersuchungen zur Reaktivität von heteroaromatisch funktionalisierten Organozinn-sulfidclustern mit Platinkomplexen vorgestellt. Der 4,4'-Bipyridin-funktionalisierte Cluster [(RSn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>] (R = CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CMeN-N=CH(C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)) wurde dargestellt und mit [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] umgesetzt. Die erwartete Koordination des Platinatoms durch den heteroaromatischen Substituenten trat nicht ein; stattdessen ist über eine Redoxreaktion eine neue ternäre Pt-Sn-S-basierte Verbindung entstanden. [(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(SnCl)][SnCl<sub>3</sub>] wurde in kristalliner Form erhalten und mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht. Zusätzlich wurde die Reaktionslösung mittels ESI(+)-Massenspektrometrie analysiert, um den Prozess der Produktbildung zu untersuchen und mögliche Nebenprodukte und Intermediate zu identifizieren. Die verschiedenen Methoden der NMR-Spektroskopie, wie <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P- und <sup>119</sup>Sn-NMR, wurden ebenso zu diesem Zweck herangezogen. Es zeigte sich, dass die Ausgangsverbindung [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in Lösung ihre Chlorid-Anionen abgibt und mit dem Cluster unter dessen Zersetzung reagiert. Es bildet sich ein Clustermolekül mit verzerrt trigonal bipyramidaler Geometrie. An den drei äquatorialen Ecken des Polyeders sitzen zwei Platinatome und ein Zinnatom, die zwei vertikalen Positionen werden von Schwefelatomen besetzt. Jedes Platinatom ist kovalent an die zwei Schwefelatome und die zwei aus dem Ausgangskomplex erhalten gebliebenen Triphenylphosphan-Substituenten gebunden. So ergibt sich eine quadratisch planare Koordination der Platinatome. Das Zinnatom im Produktmolekül ist an die zwei Schwefelatome gebunden und trägt zusätzlich einen Chlorid-Liganden. Daraus ergibt sich

eine trigonal pyramidale Koordination des Zinnatoms. Dieses liegt in der Produktverbindung in der Oxidationsstufe +II vor und besitzt ein freies Elektronenpaar. Das führt zu einer vergleichsweise langen Sn–S Bindung. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur der hier vorgestellten Verbindung ist in Abbildung 22 zu sehen.



**Abbildung 22.** Asymmetrische Einheit von  $[(\text{PPh}_3)_4\text{Pt}_2\text{S}_2(\text{SnCl})][\text{SnCl}_3]$  aus der Einkristallstrukturanalyse (links) und zwei Ansichten des anorganischen Kernes zur Verdeutlichung der trigonal-bipyramidalen Geometrie (rechts).

Die Summe der Oxidationsstufen der Elemente im Komplex ist im Einklang mit der einfach positiven Gesamtladung. Entsprechend liegt in der Einkristallstruktur pro Clustermolekül ein Trichlorostannat-Anion vor. Auch hier trägt Zinn die Oxidationsstufe +II, obwohl es in der Ausgangsverbindung ausschließlich in der Oxidationsstufe +IV vorlag. So muss während der Produktbildung eine Redoxreaktion stattgefunden haben, bei der das Zinn reduziert wurde. Redoxreaktionen treten bei Umsetzungen von Organozinn-sulfidclustern mit Übergangmetallen häufig auf. ESI(+)-Massenspektren der Reaktionslösung zeigen das Vorhandensein des einfach positiv geladenen Produktmoleküls sowie kleinerer Addukte von  $[(\text{PPh}_3)_4\text{Pt}_2\text{S}_2]$  mit einem Lösemittelmolekül oder einem Proton. Diese Addukte entstehen aus einem Intermediat der Clusterbildung und den unter massenspektrometrischen Bedingungen entstehenden Kationen. Auch ein größeres Molekül der Zusammensetzung  $[(\text{PPh}_3)_5\text{Pt}_3\text{S}_2\text{Cl}]^+$  wird der Reaktion zweier Moleküle unter den Bedingungen zugeschrieben. Das Intermediat besitzt einen viergliedrigen  $\{\text{Pt}_2\text{-S}_2\}$ -Ring, dessen Stabilität aus vielen zuvor

publizierten organisch substituierten Verbindungen bekannt ist. Die hier gezeigte Verbindung ist strukturell ähnlich zu bereits bekannten Verbindungen, jedoch ist das die erste Verbindung mit Pt-Sn-S-Kern in dem das Zinnatom in der Oxidationsstufe +II vorliegt.

### **Eigener Anteil**

Alle Synthesen wurden von mir geplant und durchgeführt, ebenso die Messung der Einkristallstrukturen, ihre Lösung und Verfeinerung.  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -, und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren wurden von der zentralen Serviceabteilung für NMR-Spektroskopie des Fachbereichs Chemie unter der Leitung von *Dr. Xiulan Xie* aufgenommen und von mir ausgewertet. Massenspektrometrische Untersuchungen wurden von der zentralen Abteilung für Massenspektrometrie unter der Leitung von *Dr. Uwe Linne* durchgeführt und von mir ausgewertet. Das Manuskript entstand in Zusammenarbeit aller beteiligten Autoren.

# [(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(SnCl)]<sup>+</sup>: A Pt-Sn-S Cluster with a Ternary Trigonal Bipyramidal Cluster Core

Eugenie Geringer<sup>[a]</sup> and Stefanie Dehnen<sup>\*[a]</sup>

*Dedicated to Professor Alexander Filippou on the Occasion of his 60th Birthday*

**Abstract.** By reaction of the organotin sulfide cluster [(R<sup>1</sup>Sn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>] (A) [R<sup>1</sup> = CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CMeN–N=CH(C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)] with [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], a new heterobimetallic platinum-tin chalcogenide cluster was synthesized with a ternary, trigonal bipyramidal cluster core. The structure of

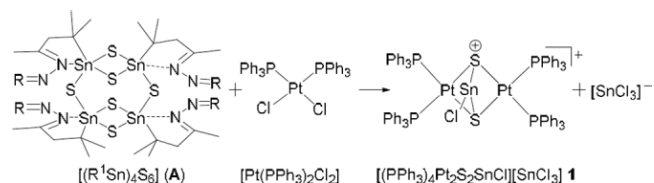
[(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(SnCl)]<sup>+</sup>[SnCl<sub>3</sub><sup>−</sup>] (1) was determined by X-ray diffraction, further characterization was done by means of electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy.

A large variety of tetrel chalcogenide clusters have been synthesized and investigated with regard to their physical characteristics and reactivity in the past.<sup>[1,2]</sup> Organic substituents served to protect the clusters from further growth to binary tetrel chalcogenides, and functionalization of the organic substituents enabled subsequent reactions or trapping of transition metal ions.<sup>[3]</sup> Moreover, specific inorganic cluster core structures and compositions in combination with particular organic substituents were recently found to produce very uncommon physical properties of the resulting molecules.<sup>[4]</sup>

Another way of manipulating the clusters' properties is provided by the introduction of transition metal ions into the cluster core. For this, organotetrel chalcogenide clusters like [(R<sup>2</sup>T)<sub>3</sub>E<sub>4</sub>Cl] or [(R<sup>2</sup>T)<sub>4</sub>E<sub>6</sub>] [R<sup>2</sup> = CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)Me, T = Ge, Sn; E = S, Se, Te] were successfully reacted with suitable transition metal clusters, with or without preceding treatment with a chalcogen source.<sup>[5]</sup>

Still, the synthesis of metal-tetrelchalcogenide clusters remains challenging for certain combinations of transition metal atoms, and often requires stabilization by extended organic ligand systems. We were interested in the combination of Sn/S cluster core structures with platinum atoms, which has so far remained rare, although it might be interesting for catalytic properties of the resulting complexes or clusters. The only known examples are [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(Ph<sub>3</sub>SnC(S)SMe)],<sup>[6]</sup> [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>SnMe<sub>2</sub>Cl],<sup>[7]</sup> [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Pt(dppp)(S-SnB<sub>11</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>],<sup>[8]</sup> or [Pt<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>SnB<sub>11</sub>H<sub>11</sub>)],<sup>[8]</sup> and [MeN(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>SnPtCl(SMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>].<sup>[9]</sup>

Herein, we report on [(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(SnCl)]<sup>+</sup>[SnCl<sub>3</sub><sup>−</sup>] (1), which represents the first trigonal bipyramidal cluster. The compound is based on a [Pt<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Sn] core, with the coordination sphere of the Pt atoms completed by two PPh<sub>3</sub> groups each, and that of the Sn atom by a Cl substituent to form a monocationic molecule. For the synthesis of 1, we reacted the organotin sulfide cluster [(R<sup>1</sup>Sn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>] (A) [R<sup>1</sup> = CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CMeN–N=CH(C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)] with [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (Scheme 1).



**Scheme 1.** Non-stoichiometric reaction scheme illustrating the synthesis of the trigonal bipyramidal cluster [(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(SnCl)]<sup>+</sup>[SnCl<sub>3</sub><sup>−</sup>] (1) by a redox-type reaction of the organotin sulfide cluster [(R<sup>1</sup>Sn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>] (A) [R<sup>1</sup> = CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CMeN–N=CH(C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)] with [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], in which apparently a part of the Sn<sup>IV</sup> atoms are reduced to Sn<sup>II</sup> to form the [SnCl<sub>3</sub><sup>−</sup>] anion. Side products containing the organic groups are not indicated in this scheme, but discussed in the text.

The starting compound A was accessed from [(R<sup>2</sup>T)<sub>4</sub>E<sub>6</sub>] [R<sup>2</sup> = CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)Me] and [2,2'-bipyridine]-4-carbaldehyde (see Experimental Section for details), with the original attempt to generate clusters that can react with transition metal ions in one of two ways, that is, by trapping the cations with the terminal bipyridine substituents and/or by their inclusion into the metal chalcogenide cluster core.

The reaction of A with [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] was performed at room temperature in dichloromethane (DCM), and resulted in a dark, reddish brown solution. After filtration, the solution was divided equally into two small tubes, which were placed within a larger Schlenk tube containing either *n*-pentane or toluene. Vapor diffusion of the solvent with higher vapor pressure into the other one then led to formation of single crystals. Diffusion of *n*-pentane onto the reaction solution yielded

\* Prof. Dr. S. Dehnen

E-Mail: dehnen@chemie.uni-marburg.de

[a] Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften (WZMW)  
Philipps-Universität Marburg  
Hans-Meerwein-Str. 4  
35043 Marburg, Germany

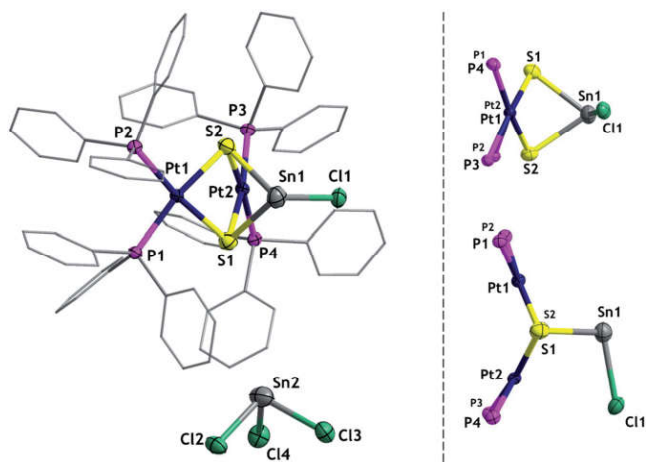
Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201800220> or from the author.

**Table 1.** Crystallographic details for  $[(\text{PPh}_3)_4\text{Pt}_2\text{S}_2(\text{SnCl})][\text{SnCl}_3]$ . Experimental details of the X-ray measurements are provided in the Experimental Section.

	$[(\text{PPh}_3)_4\text{Pt}_2\text{S}_2(\text{SnCl})][\text{SnCl}_3]$ ( <b>1a</b> )	$[(\text{PPh}_3)_4\text{Pt}_2\text{S}_2(\text{SnCl})][\text{SnCl}_3]$ ( <b>1b</b> )
Chemical formula	$\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Cl}_4\text{P}_4\text{Pt}_2\text{S}_2\text{Sn}_2$	$\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Cl}_4\text{P}_4\text{Pt}_2\text{S}_2\text{Sn}_2$
$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1882.56	1882.56
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Temperature /K	100	100
$a/\text{Å}$	17.410	17.712
$b/\text{Å}$	14.040	10.996
$c/\text{Å}$	27.930	18.085
$\beta/^\circ$	95.10	107.276
$V/\text{Å}^3$	6800.08	3363.6
Z	4	2

small, thin and essentially colorless plate-shaped crystals of  $[(\text{PPh}_3)_4\text{Pt}_2\text{S}_2(\text{SnCl})][\text{SnCl}_3]$  (**1a**), whereas diffusion of dichloromethane into the tube containing toluene yielded dark reddish-brown, block shaped crystals of a second polymorph (**1b**). The different color is due to very different crystal thicknesses.

Compounds **1a** and **1b** were analyzed by single-crystal X-ray diffraction (see Experimental Section and Supporting Information). The molecular structure of compound **1a** is shown in Figure 1 as an example; selected structural parameters are summarized for both polymorphs. Relevant crystallographic data are summarized in Table 1.



**Figure 1.** Left: Asymmetric unit of compound **1**, shown for **1a** as an example. Anisotropic displacement parameters are drawn at 50% probability, organic groups are shown as wires, hydrogen atoms are omitted for clarity. Right: Illustration of the heavy atom arrangement within the cluster core from different views (without organic substituents). Atom labels of hidden atoms are given in smaller font size. Relevant crystallographic data for both **1a** and **1b** are given in Table 1. Selected structural parameter ranges  $/\text{Å}, ^\circ$  for both compounds: Pt–S 2.353(1)–2.382(4), Pt–P 2.274(6)–2.309(3), Sn–S 2.600(9)–2.627(7), Sn–Cl 2.194(4)–2.510(7), Pt...Pt 3.260(5)–3.277(0); Pt–S–Sn 73.66(4)–90.74(5), Cl–Sn–S 96.75(1)–101.87(4), Pt...Sn...Pt 58.83(7)–59.36(1), Pt–S...S–Pt 129.38(9)–129.39(6).

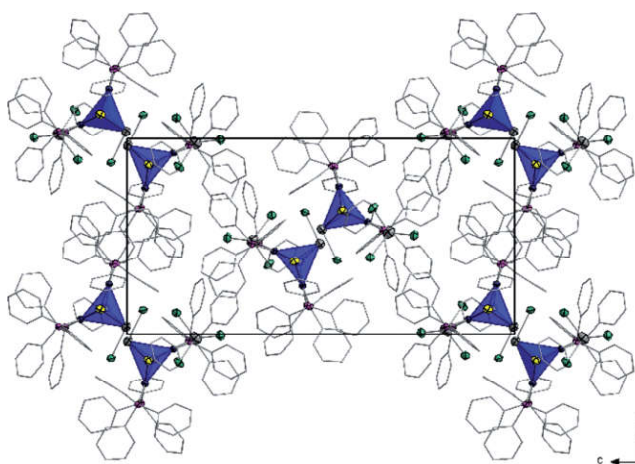
Compound **1** comprises a  $[\text{Pt}_2\text{S}_2]$  four-membered ring capped by a tin atom bonded to both sulfur atoms forming a trigonal bipyramidal cluster core. The molecule is completed by two triphenylphosphane units at each Pt atom and a chlorine atom bound to the tin atom. A counterion is observed con-

sisting of a  $[\text{SnCl}_3]^-$  unit, originating from the decomposition of the starting molecule  $[(R^1\text{Sn})_4\text{S}_6]$ .

The Pt atoms are surrounded by two P and two S atoms in a *pseudo*-square planar arrangement, with an angle of  $129.39(6)$ – $130.28(9)^\circ$  between the two planes. The interatomic distance between the two Pt atoms of 3.26(0) or 3.27(7) Å is within the shorter range of the reported Pt...Pt distances in similar arrangements incorporating additional tin atoms [3.24(6)–3.37(2) Å].<sup>[7,10,11]</sup> This is in line with a somewhat larger interatomic distance of 3.05(8)–3.07(2) Å between the two S atoms with regard to reported values [2.99(8)–3.03(0) Å].<sup>[7,10,11]</sup> The larger Sn–S bond lengths naturally account for deviations from an ideal trigonal bipyramid, but the overall symmetry of the 5-atom cluster core is still high (idealized  $C_{2v}$  symmetry). The Sn atom is coordinated in a trigonal pyramidal fashion, which indicates a +II oxidation state – in full agreement with relatively long Sn–S bonds. We further note that the sterically active lone pair and the Cl substituent both seem to affect the position of the phenyl rings at the phosphane ligands attached to the Pt atoms: none of them points directly towards the equatorial plane in the Pt–Sn–Pt side of the bipyramid.

Structural parameters and coordination arrangements lead to the unambiguous assignment of the following oxidation states of the involved heavy atoms besides formally uncharged phosphane ligands: Pt(+II), Sn(+II), S(–II) and Cl(–I). This renders the total charge of the cluster molecule to be +1. The monocation  $[(\text{PPh}_3)_4\text{Pt}_2\text{S}_2(\text{SnCl})]^+$  thus requires charge compensation, which is provided by an  $[\text{SnCl}_3]^-$  anion (also comprising an  $\text{Sn}^{\text{II}}$  atom). Apparently, the precursor cluster **A** (comprising  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  atoms only) decomposed under the given reaction conditions in a redox-type reaction, in which apparently a part of the  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  atoms were reduced to  $\text{Sn}^{\text{II}}$  to form the  $[\text{SnCl}_3]^-$  anion. This is a relatively common observation in this chemistry, especially in the presence of transition metal atoms, which we do not consider innocent in this regard.<sup>[12]</sup> Attempts to elucidate the fate of the organic substituents and residual sulfide ligands (cf. the non-stoichiometric reaction scheme in Scheme 1), have so far not been successful.

The packing of the molecules within the unit cell is shown on the example of **1a** in Figure 2, with the trigonal bipyramidal cluster cores being highlighted by blue polyhedra (the respective data of **1b** can be found in the Supporting Information).



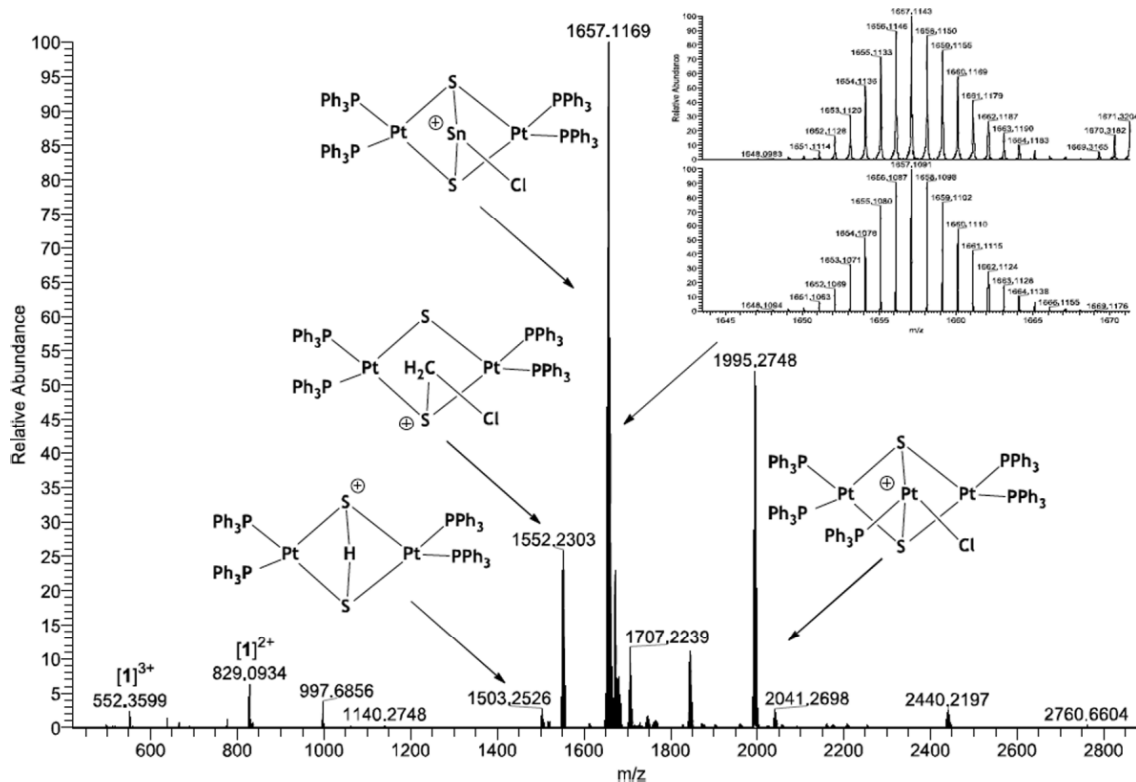
**Figure 2.** Arrangement of cations and anions within the unit cell of **1a**, employing the color code shown in Figure 1. The trigonal bipyramidal cluster cores are emphasized by polyhedral representation (blue). Hydrogen atoms at organic groups are omitted for clarity. Anisotropic displacement parameters are drawn at 50% probability.

The structural motif of a heterobimetallic  $\{Pt_2SnS_2\}$  bipyramid has been described for a series of four clusters of the general formula  $[(PPh_3)_4Pt_2S_2(SnR_nX_{3-n})]$  ( $R = Me, Ph,$  or  $CH_2Ph$ ;  $X = Cl$  or  $Br,$  and  $n = 1, 2$ ).<sup>[7]</sup> However, all of these molecules incorporate an  $Sn^{IV}$  atom with fivefold coordina-

tion. In contrast, compound **1** features  $Sn^{II}$  with the requirement of fewer and sterically less demanding substituents for saturation of its coordination sphere; this, in turn, produces a smaller steric hindrance.

For further insight into possible solution processes, electrospray ionization (ESI) mass spectra of the reaction solution were recorded (Figure 3). These show several peaks that can be assigned to different positively charged species comprising a  $[Pt_2S_2]$  unit. The highest intensity peak can be assigned to the cation of the title compound **1**,  $[M]^+$  ( $m/z = 1657.11$ ), and we also observed  $[M]^{2+}$  ( $m/z = 829.09$ ) and  $[M]^{3+}$  ( $m/z = 552.35$ ). Other identified molecules correspond to the formulae  $[(PPh_3)_4Pt_2S_2CH_2Cl]^+$  ( $m/z = 1552.23$ ) and  $[(PPh_3)_4Pt_2S_2H]^+$  ( $m/z = 1503.25$ ). We ascribe their abundance to the reaction of in situ-formed  $[(PPh_3)_4Pt_2S_2]$  with a solvent molecule, under release of a  $Cl$  atom or protonation of the in situ-generated unit, respectively. These complexes might be regarded as precursors to compound **1**, which is formed under exchange of  $CH_2Cl^+$  or  $H^+$  by the aforementioned  $[SnCl]^+$  unit. Additionally, a larger molecular cation was detected,  $[(PPh_3)_5Pt_3S_2Cl]^+$  ( $m/z = 1995.27$ ), the formation of which presumably occurs during the ionization process.

Further trigonal bipyramidal metal clusters containing  $Sn$  have been known for several elemental combinations, preferably with  $Fe, Cu,$  or the group 10 metals  $Ni, Pd,$  and  $Pt$ . Examples – besides the  $Pt/Sn/S$  clusters referred to above –



**Figure 3.** ESI(+) mass spectrum of the reaction solution yielding compound **1** as single crystals and illustration of the excellent agreement of the measured molecular peak at  $m/z = 1995.27$  (inset, top) with the simulated high resolution spectrum (inset, bottom). All peaks that could be assigned to reasonable compositions are labeled. The shown structure diagrams are meant as suggestions of possible cluster structures – in agreement with the X-ray structural data or with previously reported clusters of similar (homologous) composition.<sup>[10]</sup> A larger image of the overview and high resolution spectrum is provided in Figure S3 (Supporting Information).



are  $\{\text{Fe}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-SnRe}(\text{CO})_5]_2\}$ ,<sup>[13]</sup>  $[\text{Ni}_3(\mu\text{-dppm})_3(\mu_3\text{-Cl})(\mu_3\text{-SnCl})_3]$ ,<sup>[14]</sup> or  $[(\text{Me}_2\text{IME})\text{Cu-SnMe}_3]$ .<sup>[15]</sup> A series of highly related clusters based on the elemental combination Pd/Sn/Se was recently published, which also exhibited trigonal bipyramidal cluster cores, but in which the two types of metal atoms are combined in another way.<sup>[16]</sup> A larger cluster comprising Pt besides Sn atoms has also been published,  $[\text{Pt}_3(\mu_3\text{-SnF}_3)_2(\mu\text{-dppm})_3]$ .<sup>[17]</sup> Still, trigonal bipyramidal metal chalcogenide clusters that combine main group with transition metal atoms are quite rare. Most of the published results include oxygen atoms, such as reported for  $[\{\text{SnPhCl}_2\}(\text{1}\kappa\text{O}^2\text{N}^2, 2\kappa\text{O}^2\text{-}\mu\text{-L})(\mu\text{-OMe})\{\text{CoPh}\}]$ ,<sup>[18]</sup>  $[\text{SnCl}_3(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{Nb}(\text{OPr}^i)_3][\text{Sn}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{-}(\text{Pr}^i\text{OH})_2]$ ,<sup>[19]</sup> or  $[\text{Cl}_2\text{In}(\text{OtBu})_3\text{Sn}\cdot\text{thf}]$ .<sup>[20]</sup>

In summary, we described the synthesis and characterization of a new heterobimetallic cluster based on a  $\{\text{Pt}_2\text{SnS}_2\}$  unit with an (idealized) trigonal bipyramidal core symmetry. The incorporated Sn atom possesses a +II oxidation state, which is uncommon for such heterobimetallic Sn/M/S clusters but clearly reflected in the pyramidal coordination arrangement of the tin atom. The overall +1 charge of the cluster molecules is compensated by a  $[\text{SnCl}_3]^-$  anion per formula unit.

## Experimental Section

**General:** All syntheses steps were performed under exclusion of air and moisture using standard Schlenk techniques. All solvents were dried and freshly distilled prior to use.  $[(R^i\text{Sn})_4\text{S}_6]$  was prepared according to literature procedure.<sup>[2,21]</sup> Further chemicals were purchased from Sigma Aldrich and used as received.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  and  $^{119}\text{Sn}$  NMR spectra were recorded with a Bruker AVIII 500 spectrometer. ESI mass spectra were recorded with a Finnigan LTQ-FT mass spectrometer.

**$[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4\text{S}_2(\text{SnCl})][\text{SnCl}_3]$  (1):**  $[(R^i\text{Sn})_4\text{S}_6]$  (84 mg, 0.047 mmol) and  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$  (77 mg, 0.095 mmol) were dissolved in 10 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The solution was stirred at room temperature for 16 h, and a reddish-brown precipitate was filtered off. Half of the filtrate was layered with *n*-pentane with vapor diffusion to afford colorless crystals of **1a** (approx. 10 mg, 0.005 mmol). Reduction of the solution volume by evaporation of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  into toluene outside of the reaction tube led to the formation of reddish-brown crystals of **1b** (approx. 30 mg, 0.015 mmol). Elemental analysis: found (calcd.): C 39.56 (45.93), H 2.82 (3.21), Cl 9.50 (7.53), P 5.62 (6.58), Pt 19.86 (20.72), S 3.77 (3.41), Sn 18.31% (12.61%).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 6.8–7.9 (m, 60 H,  $\text{PPh}_3$ ) ppm.  $^{31}\text{P}$  NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 18.2 [s,  $^1J(^{195}\text{Pt}\text{-}^{31}\text{P})$  = 1581.8 Hz,  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ ], 43.7 [s,  $^2J_{\text{PP}}$  = 5.6 Hz,  $\text{SPt}(\text{PPh}_3)_2$ ] ppm.  $^{119}\text{Sn}$  NMR (149 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta$  = –34.5 (br. s.,  $\text{SnCl}_3$ ), 59.5 (s,  $\text{SnClS}_2$ ) ppm. HRMS (ESI): calcd. for  $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{ClP}_4\text{Pt}_2\text{S}_2\text{Sn}$  ( $[\text{M}^+]$ ):  $m/z$  = 1657.1091, found 1657.1143.

**Single Crystal X-ray Diffraction:** Crystals suitable for X-ray diffraction analyses were investigated with a STOE StadiVari diffractometer at 100 K using  $\text{Cu-K}\alpha$  radiation. Upon numerical absorption correction (STOE X-Area), the structure solution was performed by direct methods, followed by full-matrix-least-squares refinement against  $F^2$ , using SHELXT15, SHELXL15, and OLEX2 software.<sup>[30]</sup>

Crystallographic data (excluding structure factors) for the structures in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK. Copies

of the data can be obtained free of charge on quoting the depository numbers CCDC-1843819 and CCDC-1843820. (Fax: +44-1223-336-033; E-Mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk, <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

**Supporting Information** (see footnote on the first page of this article): Further details of X-ray diffraction experiments, structure refinements, and ESI mass spectrometry.

## Acknowledgements

This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) within the framework of SFB 1083 “Structure and Dynamics of Internal Interfaces”.

**Keywords:** Metal chalcogenide clusters; Heterobimetallic clusters; Platinum; Sulfur; Tin

## References

- a) B. E. K. Barth, B. A. Tkachenko, J. P. Eußner, P. R. Schreiner, S. Dehnen, *Organometallics* **2014**, *33*, 1678–1688; b) N. Rinn, J. P. Eußner, W. Kaschuba, X. Xie, S. Dehnen, *Chemistry* **2016**, *22*, 3094–3104.
- a) E. Leusmann, F. Schneck, S. Dehnen, *Organometallics* **2015**, *34*, 3264–3271; b) T. Kaib, S. Haddadpour, M. Kapitein, P. Bron, C. Schröder, H. Eckert, B. Røling, S. Dehnen, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2211–2219; c) K. Hanau, N. Rinn, M. Argentari, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2018**, DOI: 10.1002/chem.201801652.
- B. E. K. Barth, E. Leusmann, K. Harms, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6590–6592.
- a) E. Dornsiepen, J. P. Eußner, N. W. Rosemann, S. Chatterjee, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 11326–11335; b) E. Leusmann, M. Wagner, N. W. Rosemann, S. Chatterjee, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4228–4233.
- a) E. Leusmann, E. Geringer, B. Weinert, S. Dehnen, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15298–15302; b) N. Rinn, L. Guggolz, K. Gries, K. Volz, J. Senker, S. Dehnen, *Chemistry* **2017**, *23*, 15607–15611; c) N. Rinn, L. Guggolz, J. Lange, S. Chatterjee, T. Block, R. Pöttgen, S. Dehnen, *Chemistry* **2018**, *24*, 5840–5848.
- S. W. Carr, R. Colton, D. Dakternieks, B. F. Hoskins, R. J. Steen, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3700–3706.
- S.-W. Audi Fong, W. Teck Yap, J. J. Vittal, T. S. A. Hor, W. Henderson, A. G. Oliver, C. E. F. Rickard, *Dalton Trans.* **2001**, 1986–2002.
- J.-A. Dimmer, M. Hornung, F. Weigend, L. Wesemann, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7504–7512.
- T. Zöllner, C. Dietz, F. Winter, R. Pöttgen, S. I. Gorelsky, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, *Chemistry* **2018**, *24*, 5551–5561.
- S.-W. Audi Fong, T. S. A. Hor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 639–651.
- Z. Li, S. W. A. Fong, J. S. L. Yeo, W. Henderson, K. F. Mok, T. S. A. Hor, in: *Modern Coordination Chemistry* (Eds.: N. Winterterton, J. Leigh), Royal Society of Chemistry, Cambridge **2007**, p. 355–365.
- a) J. P. Eußner, B. E. K. Barth, E. Leusmann, Z. You, N. Rinn, S. Dehnen, *Chemistry* **2013**, *19*, 13792–13802; b) J. P. Eußner, R. O. Kusche, S. Dehnen, *Chemistry* **2015**, *21*, 12376–12388; c) S. Heimann, M. Holyńska, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1663–1666.
- H. J. Haupt, A. Götze, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *82*–90.

- [14] a) E. Simón-Manso, C. P. Kubiak, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1149–1152; b) E. Simón-Manso, C. P. Kubiak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1125–1128.
- [15] J. Plotzitzka, C. Kleeberg, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4813–4823.
- [16] N. Rinn, K. Hanau, L. Guggolz, A. Rinn, S. Chatterjee, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 1508–1512.
- [17] M. C. Jennings, G. Schoettel, S. Roy, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1991**, *10*, 580–586.
- [18] S. Hazra, N. M. R. Martins, M. L. Kuznetsov, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 13364–13375.
- [19] S. Mishra, E. Jeanneau, S. Mangematin, H. Chermette, M. Poor Kalhor, G. Bonnefont, G. Fantozzi, S. Le Floch, S. Pailhes, S. Daniele, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 6848–6862.
- [20] M. Veith, S. Hill, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1495–1504.
- [21] E. Leusmann, N. W. Rosemann, B. Weinert, S. Chatterjee, S. Dehnen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 5300–5304.

---

Received: May 26, 2018

Published online: July 13, 2018

**SUPPORTING INFORMATION**

**Title:** [(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub>S<sub>2</sub>SnCl]<sup>+</sup>: A Pt-Sn-S Cluster with a Ternary Trigonal Bipyramidal Cluster Core

**Author(s):** E. Geringer, S. Dehnen\*

**Ref. No.:** z201800220

# **[(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub>S<sub>2</sub>SnCl]<sup>+</sup>: A Pt-Sn-S Cluster with a Ternary Trigonal Bipyramidal Cluster Core**

Eugenie Geringer,<sup>[a]</sup> and Stefanie Dehnen<sup>\*[a]</sup>

[a] E. Geringer, Prof. Dr. S. Dehnen  
Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften (WZMW)  
Philipps-Universität Marburg  
Hans-Meerwein-Str. 4, 35043 Marburg (Germany)  
E-mail: dehnen@chemie.uni-marburg.de

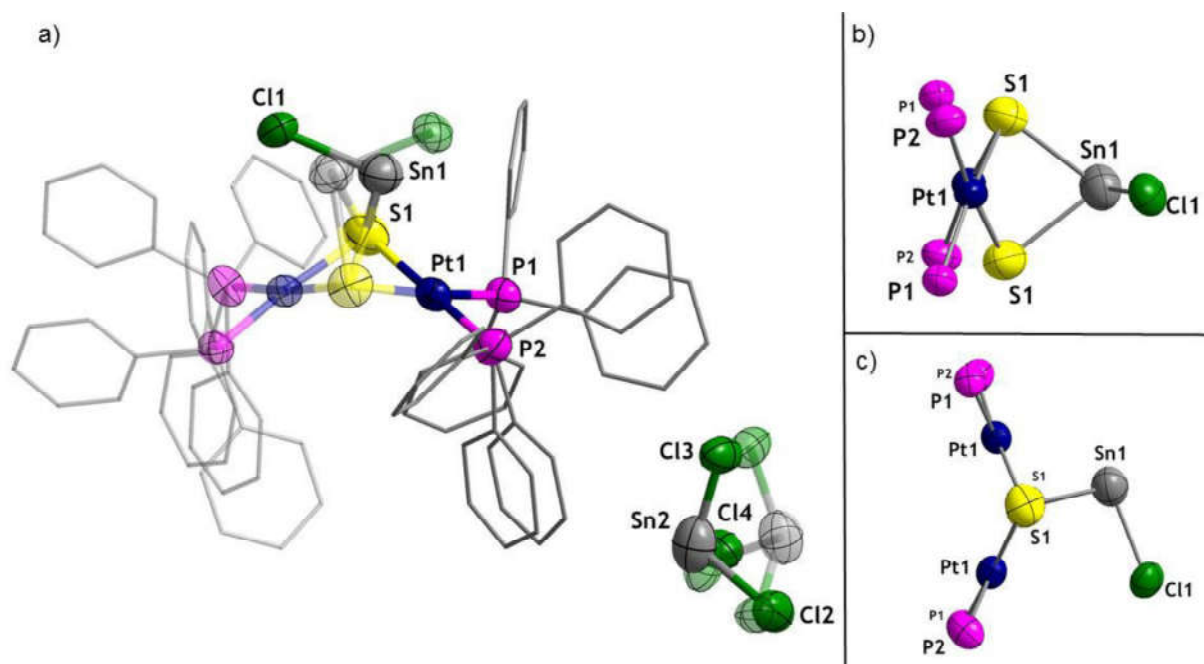
## SUPPORTING INFORMATION

## 1. Details of the X-ray diffraction measurements and refinements

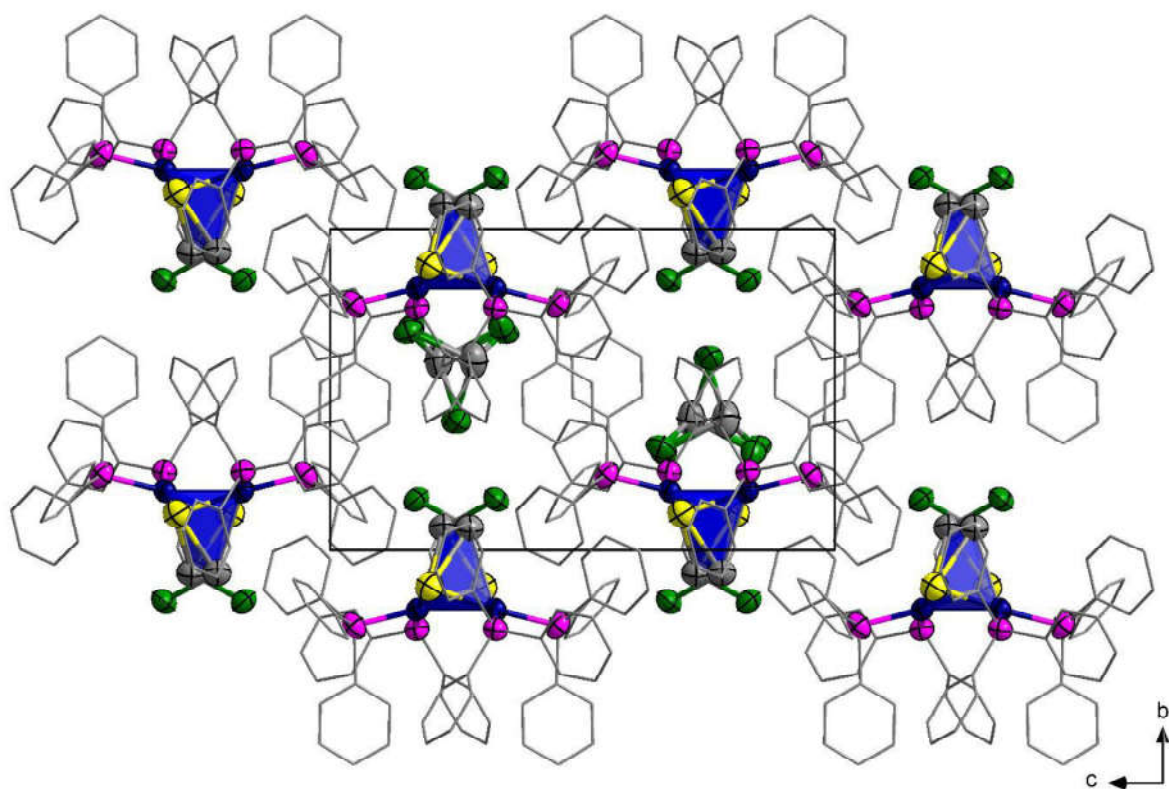
**General:** All X-ray crystal structures were measured using a STOE StadiVari diffractometer. All measurements were carried out at 100 K using a Cu-K $\alpha$  X-ray source. The structures were solved by intrinsic Phase methods in SHELXT and refined by full-matrix-least-squares refinement against  $F^2$  in SHELXL using the Olex2 user interface.<sup>[1]</sup> Methyl and methylene hydrogen atoms were added assuming ideal geometry on their carbon parent atom, with  $U_{eq} = n \cdot U_{eq}$  (parent atom),  $n = 1.2$  for methylene and 1.5 for methyl groups. Hydrogen atoms at hydrazone moieties were likewise added with  $n = 1.2$ . All structures are shown with thermal ellipsoids at 50% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity in the structure figures.

### Crystal structure of **1b**

The highest peak of residual electron density on the difference Fourier map ( $1.03 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ ) is found at  $1.29 \text{ \AA}$  apart from Pt1, the deepest hole of residual electron density on the difference Fourier map ( $-0.96 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ ) is found at  $0.74 \text{ \AA}$  apart from Pt1. A fragment of the crystal structure of **1b** is shown in Figure S1.



**Figure S1:** Fragment of the crystal structure of **1b** with the molecular structure generated by duplicating the asymmetric unit (a), molecular core arrangement viewed along the Pt-Pt bond (b) and the molecular arrangement viewed along the S-S bond (c).



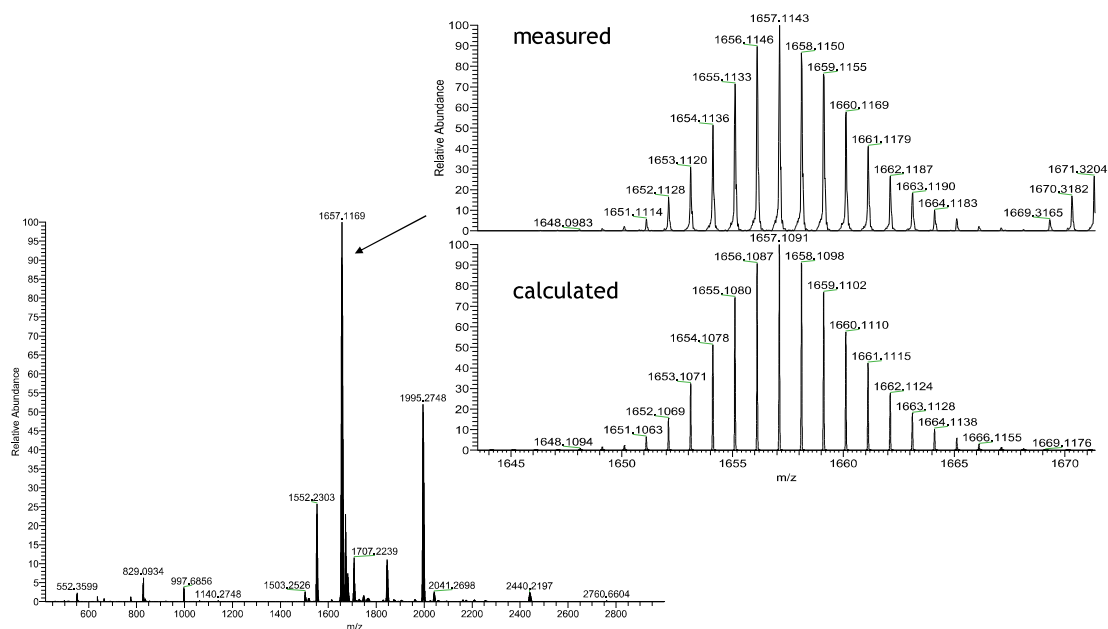
**Figure S2:** Fragment of the crystal structure of **1b**, viewed along the crystallographic *a* axis.

**Table S1.** Detailed crystallographic data and refinement results of **1a** and **1b**.

Compound	<b>1a</b> (CCDC 1843820)	<b>1b</b> (CCDC 1843819)
Empirical formula	C <sub>72</sub> H <sub>60</sub> Cl <sub>4</sub> P <sub>4</sub> Pt <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	C <sub>72</sub> H <sub>60</sub> Cl <sub>4</sub> P <sub>4</sub> Pt <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>
Fw / g·mol <sup>-1</sup>	1882.56	1882.56
Crystal color and shape	colourless plate	red block
Crystal size / mm <sup>3</sup>	0.1×0.01×0.002	0.1×0.08×0.06
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2/n</i>
a / Å	17.410(4)	17.7120(3)
b / Å	14.040(3)	10.9965(2)
c / Å	27.930(6)	18.0855(3)
α / °	90	90
β / °	95.10(3)	107.276(0)
γ / °	90	90
V / Å <sup>3</sup>	6800.08(26)	3363.59(10)
Z	4	2
ρ <sub>calcd</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	1.839	1.859
μ(Cu Kα) / mm <sup>-1</sup>	16.525	16.704
Absorption correction type	sphere	sphere
min. / max. transmission	0.289 / 0.968	0.286 / 0.434
2 θ range / deg	5.096 / 145.004	6.134 / 144.714
no. of meas. Reflns	127372	67521
R(int)	0.0788	0.0631
Indep. Reflns	13375	6622
Indep. Reflns (I > 2σ(I))	10660	5204
no. of parameters	775	446
R1 (I > 2σ(I)) / wR2 (all data)	0.0322 / 0.0805	0.0412 / 0.1133
S (all data)	0.914	1.027
Max. peak / hole / e <sup>-</sup> ·Å <sup>3</sup>	2.95 / -1.70	1.03 / -0.96

## 2. Mass Spectrometry

Mass spectra of the reaction solution were taken using ESI<sup>+</sup> ionization method. All of them show signals that can be attributed to [(Pt<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>SnCl)<sup>+</sup>]. An overall spectrum with a high-resolution spectrum of the peak of maximum abundance compared to the respective calculated spectrum are shown in Figures S3.



**Figure S3:** ESI<sup>+</sup> mass spectrum of a reaction solution of [(R<sup>1</sup>Sn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>] + 2 [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].



## 4. Literature

[1] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2015**, *71*, 3–8. b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2015**, *71*, 3–8. c) O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.

## 3.2 “Trapping of ZnCl<sub>2</sub> by bipyridyl-functionalized organotin sulfide clusters, and its effect on optical properties”

Eugenie Geringer, Eliza Leusmann, Frank Tambornino, Marina Gerhard, Martin Koch, Stefanie Dehnen, *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 4769-4772.

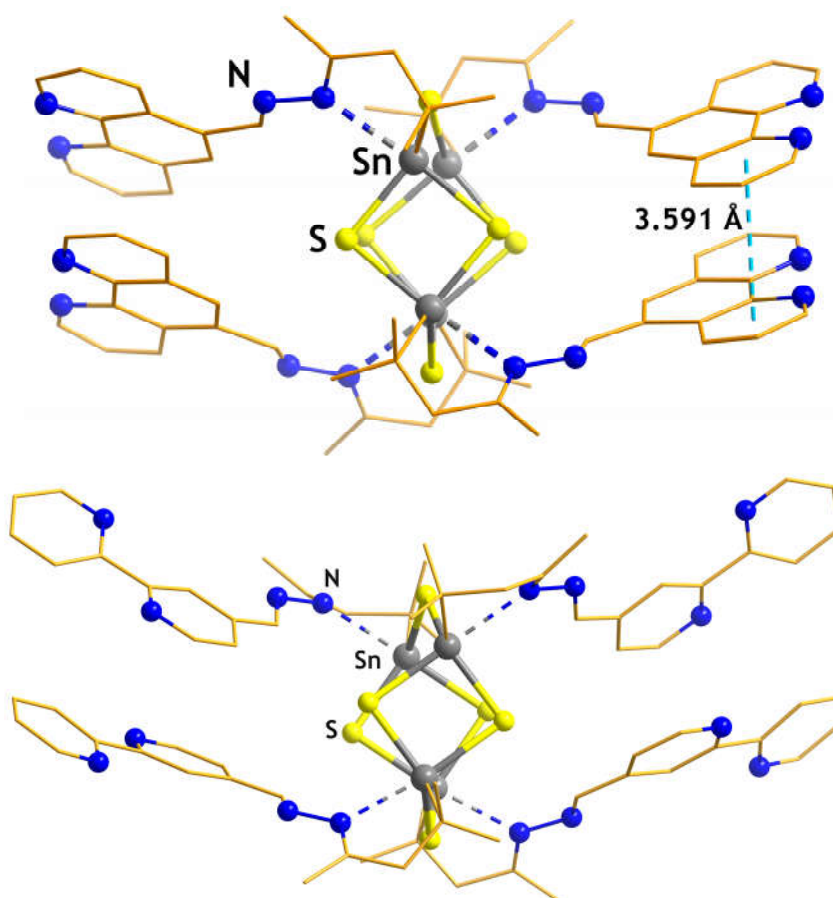
### Abstract

We report the syntheses of two new organotin sulfide clusters with heteroaromatic substituents. A phenanthroline-functionalized tin sulfide cluster [(R<sup>Phen</sup>Sn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>] (**1**; R<sup>Phen</sup> = CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(Me)N–NC(H)–C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>) and a bipyridyl-terminated cluster [(R<sup>4-bipy</sup>Sn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>] (**2**; R<sup>4-bipy</sup> = CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(Me)N–NC(H)–4-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>) were obtained from reactions of the hydrazone-functionalized organotin sulfide cluster [(R<sup>N</sup>Sn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>] (R<sup>N</sup> = CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(Me)N–NH<sub>2</sub>) with 1,10-phenanthroline-5-carboxaldehyde or 2,2'-bipyridine-4-carbaldehyde. **1** and **2** were tested towards their capability of trapping metal ions by means of the terminal chelating ligands. The reaction of **2** with ZnCl<sub>2</sub> afforded the cluster compound [(R<sup>4-bipy</sup>ZnCl<sub>2</sub>Sn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>] (**5**), in which four ZnCl<sub>2</sub> units are coordinated by the heteroaromatic organic groups. We discuss the structures and demonstrate the effect of ZnCl<sub>2</sub> trapping on optical absorption and luminescence properties.

### Zusammenfassung

Diese Publikation behandelt die Anbindung polycyclischer heteroaromatischer Substituenten an den schon bekannten Organozinn-sulfidcluster [(RSn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>] (R = CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(Me)O) und die Reaktion der erhaltenen Verbindungen mit einem Übergangsmetallsalz. Der bereits bekannte Carbonyl-funktionalisierte Zinnsulfidcluster wurde mit Hydrazin zum Hydrazon-funktionalisierten Cluster umgesetzt und dieser als Ausgangsverbindung für die weitere Derivatisierung verwendet. Die organischen Moleküle 1,10-Phenanthrolin-5-carboxaldehyd und 2,2'-Bipyridin-4-carbaldehyd wurden nach literaturbekannter Vorschrift synthetisiert und mit dem Hydrazon-funktionalisierten Zinnsulfidcluster umgesetzt. Beide organischen Substituenten konnten erfolgreich angebunden werden. Die dabei gebildeten Produkte [(R<sup>Phen</sup>Sn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>] (R<sup>Phen</sup> = CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(Me)NNC(H)–C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>) und [(R<sup>4-bipy</sup>Sn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>] (R<sup>4-bipy</sup> = CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(Me)NNC(H)–4-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>) liegen beide in der DD-Topologie der Ausgangsverbindung vor. Dies ist außergewöhnlich, da bei Anbindung organischer Moleküle an diesen Cluster sonst immer Umlagerung des anorganischen Grundgerüsts beobachtet worden war. Die Kristallstruktur des hier dargestellten Phenanthrolin-

funktionalisierten Clusters zeigt deutlich eine parallele Ausrichtung der organischen Substituenten zueinander, in einem Abstand von 3.591 Å. Bei diesem Abstand können Wechselwirkungen der delokalisierten Elektronen bereits einen stabilisierenden Einfluss auf die gesamte Verbindung ausüben. Die Struktur der Bipyridin-funktionalisierten Verbindung weist keine solche Ausrichtung der Substituenten auf, jedoch liegen die  $\{\text{Sn}_2\text{S}_2\}$ -Vierringe des anorganischen Kernes im Kristall leicht verdreht zueinander vor, weshalb der Abstand der organischen Gruppen voneinander leicht vergrößert ist. Beide Strukturen sind in Abbildung 23 gezeigt.

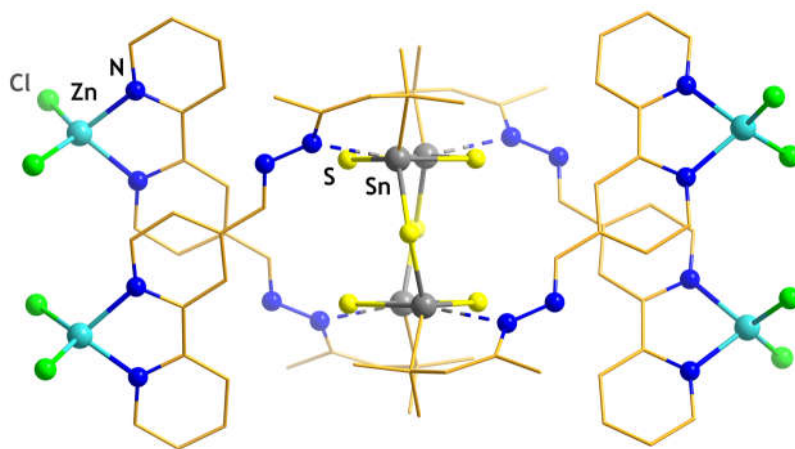


**Abbildung 23.** Molekülstrukturen von  $[(\text{R}^{\text{Phen}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  (oben) und  $[(\text{R}^{4\text{-bipy}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  (unten) im Kristall.

Bei der Reaktion zur Bildung von  $[(\text{R}^{4\text{-bipy}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  entsteht als Nebenprodukt das bisher unbekannte Dimer des organischen Substituenten 1,2-Bis(2,2'-bipyridin-4-ylmethyl)-hydrazin. Die angebotenen heteroaromatischen Moleküle sind als Chelatliganden in vielen Übergangsmetallkomplexen vertreten, daher wurde auch hier die Reaktivität gegenüber ÜM-salzen untersucht. Dazu wurden beide funktionalisierten Cluster mit  $\text{ZnCl}_2$  umgesetzt. Die Reaktion von  $[(\text{R}^{\text{Phen}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  mit  $\text{ZnCl}_2$  konnte nicht zum Erfolg gebracht werden. Die

Reaktivität des Substituenten ohne angebonden Cluster gegenüber  $\text{ZnCl}_2$  wurde dann separat getestet und ergab die Bildung eines dinuklearen, kristallinen Komplexes. Die Kristallstruktur von  $[\text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{CHO})\text{Cl}_2]_2$  weist zwei miteinander über zwei  $\mu$ -verbrückende Chloratome verbundene Zinkatome auf. Auf diese Weise entsteht ein zentraler  $\{\text{Zn}_2\text{Cl}_2\}$ -Vierring. Zusätzlich sind an jedes Zinnatom ein weiteres Chloratom und ein bidentater Phenanthrolin-Ligand gebunden. Dies ergibt zwei fünffach in einer quadratisch pyramidalen Anordnung koordinierte Zinkatome. Diese Art der Dimerbildung wird bei angebondenen Clustermolekülen ganz offensichtlich verhindert.

Die Umsetzung von  $[(\text{R}^{4\text{-bipy}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  mit  $\text{ZnCl}_2$  dagegen führte zur erfolgreichen Koordination des Übergangsmetallsalzes durch den Chelatsubstituenten. Von allen vier Substituenten wurde eine  $\text{ZnCl}_2$ -Einheit eingefangen. Die Bipyridin-Einheiten im Produkt richten sich verschoben aber parallel zueinander aus. Erstmals ist die koordinative Anbindung eines Übergangsmetallsalzes an Substituenten an einem Tetrelchalkogenidcluster gelungen, ohne dass eine Umorganisation des Clusterkerns unter Einbau der Metallatome oder Zersetzung des Clusters stattfand. Die Struktur der Verbindung  $[(\text{R}^{4\text{-bipy}}\text{ZnCl}_2\text{Sn})_4\text{S}_6]$  ist in Abbildung 24 gezeigt.



**Abbildung 24.** Molekülstruktur von  $[(\text{R}^{4\text{-bipy}}\text{ZnCl}_2\text{Sn})_4\text{S}_6]$  im Kristall.

Die Verbindung weist zusätzlich zu den oben genannten Besonderheiten auch noch interessante optische Eigenschaften auf. Um diese zu untersuchen, wurden UV-Vis- und Photolumineszenz-Messungen durchgeführt. Als Referenz wurden  $[(\text{R}^{4\text{-bipy}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$ ,  $\text{ZnCl}_2$  und die eigens dafür synthetisierte, zuvor unbekannte Verbindung  $[\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{CHO})\text{Cl}_2]$  verwendet. Die UV-Vis-Spektren zeigen, dass die Absorption des sichtbaren Lichtes bei  $[(\text{R}^{4\text{-bipy}}\text{ZnCl}_2\text{Sn})_4\text{S}_6]$  über das gesamte Spektrum schwächer ist als bei  $[(\text{R}^{4\text{-bipy}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$ , und

dass das Einsetzen der Absorption um 80 nm zu niedrigeren Wellenlängen hin verschoben ist. In den Untersuchungen mittels Photolumineszenzspektroskopie stellt sich heraus, dass  $[(R^{4\text{-bipy}}Sn)_4S_6]$  bei optischer Anregung kein Licht emittiert,  $[Zn(C_{10}H_7N_2CHO)Cl_2]$  intensiv Licht im Bereich von 450 nm bis 680 nm emittiert, während die Emission bei  $[(R^{4\text{-bipy}}ZnCl_2Sn)_4S_6]$  im gleichen Bereich aber im Vergleich zu  $[Zn(C_{10}H_7N_2CHO)Cl_2]$  abgeschwächt stattfindet. Hieraus wird deutlich, dass die optischen Eigenschaften der Verbindungen von der Wechselwirkung der organischen Substituenten mit  $ZnCl_2$  herrühren.

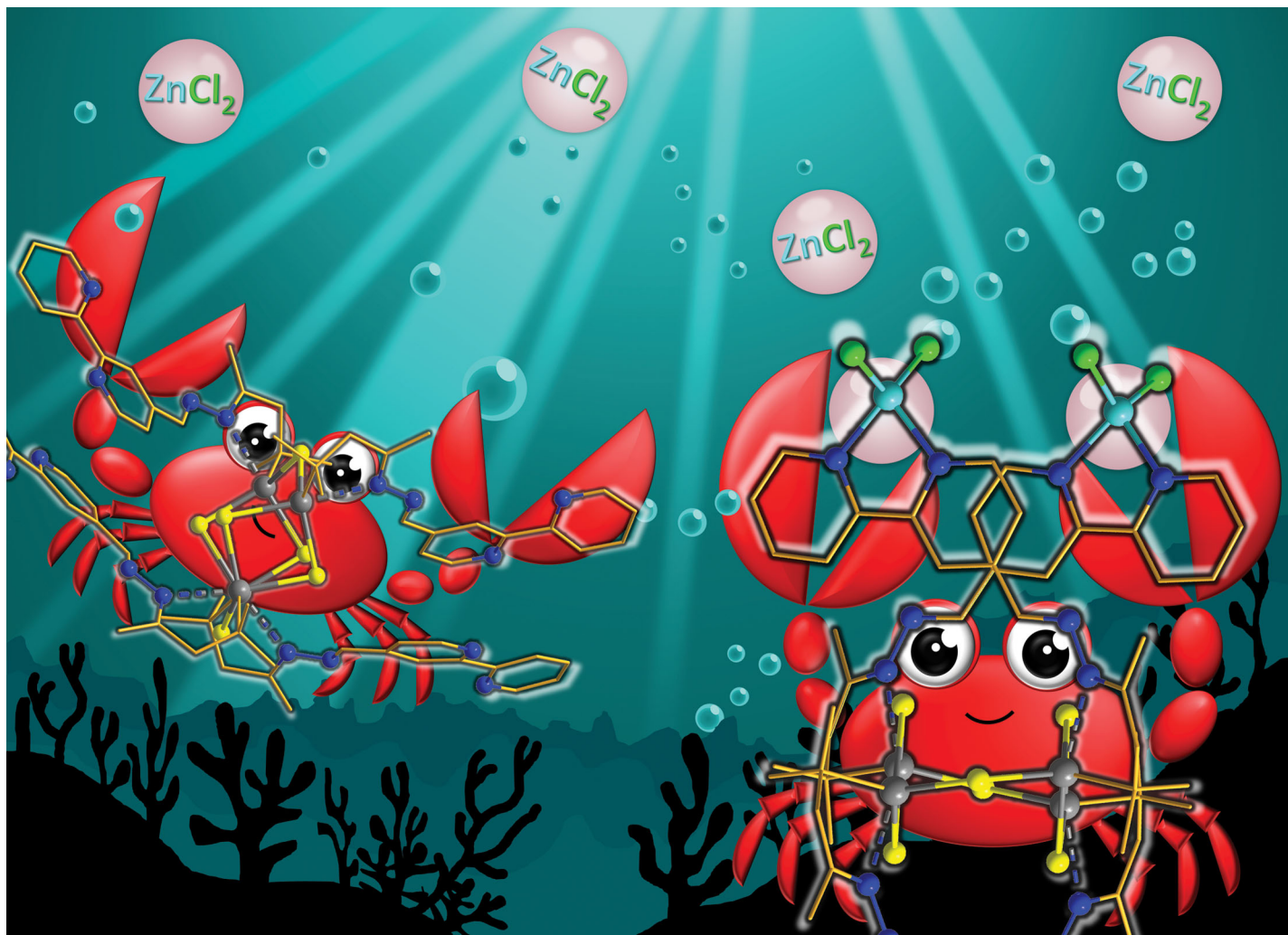
Da hier die koordinative Anbindung eines Übergangsmetallsalzes an einen Organotetrelchalkogenidcluster gelungen ist, wurde auch der bereits bekannte Cluster  $[(R^{6\text{-bipy}}Sn)_4Sn_2S_{10}]$  mit der ausgedehnten BDHK-Topologie mit Übergangsmetallkomplexen zur Reaktion gebracht. Es war vermutet worden, dass durch die ausgedehnte Topologie sterische Probleme bei der Anbindung von größeren Übergangsmetallkomplexen umgangen werden können. Die Umsetzung von  $[(R^{6\text{-bipy}}Sn)_4Sn_2S_{10}]$  mit  $[Co(PPh_3)_2Cl_2]$  und  $[Ru(dmsO)_4Cl_2]$  führte jedoch zur Ausbildung der neuen Komplexe  $\{Co[\eta^3\text{-}(N,N\text{-Bipy})]Cl_2\}$  und  $[Ru(dmsO)\eta^3\text{-}(N,N\text{-Bipy})Cl_2]$ . In beiden bindet ein 6-(1-Hydrazonoethyl)-2,2'-bipyridin-Molekül tridentat an das Metallion neben zusätzlichen Liganden aus dem Ausgangskomplex. Zur Ausbildung der neuen Komplexe verliert  $[Co(PPh_3)_2Cl_2]$  seine Triphenylphosphan-Liganden, während  $[Ru(dmsO)_4Cl_2]$  drei der *dmsO*-Liganden in die Lösung abgibt. Keine der beiden Verbindungen enthält einen Zinnsulfidcluster.

Alle acht hier gezeigten Verbindungen wurden in Form von Einkristallen erhalten und ihre Kristallstrukturen wurden röntgenographisch untersucht. Von Verbindung **1** und **2** wurden  $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{119}Sn$ -NMR-Spektren gemessen. Massenspektren wurden von den Verbindungen **1**, **2**, **4** und **5** aufgenommen.

## Eigener Anteil

Die Synthesen der Verbindungen **1**, **2**, **3**, **4**, und **6** wurden von mir geplant und durchgeführt. Die erstmalige Synthese von Verbindung **5** gelang *Clemens Trost* im Rahmen seiner Bachelorarbeit, die er unter meiner Anleitung durchführte. *Christian Ritter* führte eine Syntheseoptimierung für Verbindung **2** durch. Die Synthesen von Verbindungen **7** und **8** wurden von *Eliza Leusmann* selbständig geplant und durchgeführt. Die röntgenographische Untersuchung der Einkristalle der Verbindungen **1-6**, sowie die Strukturlösungen und -verfeinerungen wurden von mir durchgeführt. Die finale Verfeinerung und die Lösung

der Fehlordnung von Verbindung **1** wurden durch *Frank Tambornino* realisiert. Die Messung, Strukturlösung und -verfeinerung von Verbindung **7** und **8** erfolgte durch *Eliza Leusmann*.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden teilweise von mir selbst und zum Teil zusammen mit den  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren von der zentralen Serviceabteilung für NMR-Spektroskopie unter der Leitung von *Dr. Xiulan Xie* durchgeführt. Die Aufnahme der massenspektrometrischen Daten erfolgte durch die Serviceabteilung für Massenspektrometrie unter der Leitung von *Dr. Uwe Linne*. Die Auswertung der NMR- und massenspektrometrischen Daten oblag mir selbst. UV-Vis-Messungen an kristallinen Festkörpern wurden von mir selbst durchgeführt. Photolumineszenz-Messungen wurden in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. Martin Koch* durch *Dr. Marina Gerhard* durchgeführt. Dafür habe ich die Proben in dazu gemeinsam entworfene Probenhalter in der Argon-Schutzgasbox präpariert. Das Manuskript wurde in Zusammenarbeit mit *Prof. Dr. Stefanie Dehnen* formuliert und von allen Co-Autoren gemeinsam be- und überarbeitet.



Showcasing research from Professor Stefanie Dehnen's laboratory, Chemistry Department, Philipps-Universität Marburg, Germany

Trapping of  $\text{ZnCl}_2$  by bipyridyl-functionalized organotin sulfide clusters, and its effect on optical properties

An organotin sulfide cluster with chelating donor ligands attached to its organic substituents was synthesized and reacted with  $\text{ZnCl}_2$  to trap the latter as molecular units and cause a change to the compounds' optical properties.

As featured in:



See Stefanie Dehnen *et al.*, *Chem. Commun.*, 2020, **56**, 4769.



# Trapping of ZnCl<sub>2</sub> by bipyridyl-functionalized organotin sulfide clusters, and its effect on optical properties†

Cite this: *Chem. Commun.*, 2020, 56, 4769

Received 12th March 2020,  
Accepted 27th March 2020

DOI: 10.1039/d0cc01887b

rsc.li/chemcomm

Eugenie Geringer,<sup>a</sup> Eliza Leusmann,<sup>a</sup> Frank Tambornino,<sup>a</sup> Marina Gerhard,<sup>b</sup> Martin Koch<sup>b</sup> and Stefanie Dehnen<sup>b</sup>\*

We report the syntheses of two new organotin sulfide clusters with heteroaromatic substituents. A phenanthroline-functionalized tin sulfide cluster  $[(R^{\text{Phen}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  (**1**;  $R^{\text{Phen}} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{N}-\text{NC}(\text{H})-\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2$ ) and a bipyridyl-terminated cluster  $[(R^{4\text{-bipy}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  (**2**;  $R^{4\text{-bipy}} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{N}-\text{NC}(\text{H})-4\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2$ ) were obtained from reactions of the hydrazone-functionalized organotin sulfide cluster  $[(R^{\text{N}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  ( $R^{\text{N}} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{N}-\text{NH}_2$ ) with 1,10-phenanthroline-5-carboxaldehyde or 2,2'-bipyridine-4-carbaldehyde. **1** and **2** were tested towards their capability of trapping metal ions by means of the terminal chelating ligands. The reaction of **2** with ZnCl<sub>2</sub> afforded the cluster compound  $[(R^{4\text{-bipy}}\text{ZnCl}_2\text{Sn})_4\text{S}_6]$  (**5**), in which four ZnCl<sub>2</sub> units are coordinated by the heteroaromatic organic groups. We discuss the structures and demonstrate the effect of ZnCl<sub>2</sub> trapping on optical absorption and luminescence properties.

Compounds combining inorganic and organic constituents within a discrete molecular composition are well studied for combinational structural and opto-electronic properties.<sup>1–5</sup> To retain the original properties of the single components a core-shell arrangement has proven to be a reasonable approach.<sup>6–9</sup> Functionalized organyl-substituted group 14 trihalides and chalcogenide sources have shown to readily form cluster molecules with an inorganic core and reactive organic substituents attached to it, allowing further expansion with various complementarily functionalized organic molecules.<sup>5,10–15</sup>

Group 14 chalcogenide compounds with the general composition  $[(R^{\text{O}}\text{Sn})_3\text{E}_4\text{Cl}]$  or  $[(R^{\text{O}}\text{Sn})_4\text{E}_6]$  ( $R^{\text{O}} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{O}$ ;  $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ),<sup>16–18</sup> for instance, have shown reactivity towards hydrazone/hydrazine derivatives, while corresponding hydrazine-terminated clusters like  $[(R^{\text{N}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  (**A**;  $R^{\text{N}} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{NNH}_2$ ; Fig. 1, left)<sup>10</sup>

can be reacted with carbonyl compounds. This led to expansion of the substituents with a variety of molecules, such as small organic molecules in  $[(R^{\text{furyl}}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$ ,<sup>19</sup> (hetero)aromatic molecules in  $[(R^{6\text{-quinoline}}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$ ,<sup>20</sup> or bridging molecules in  $[(R^{1,5\text{-naphthalene}}\text{Sn})_4\text{Sn}_{12}\text{S}_{20}]$ .<sup>21</sup>

For a yet more finely tunable electronic situation, transition metal atoms can be introduced into the organic shell. One possible way for introduction is the reaction of the cluster compounds with metal containing molecules like metallocene derivatives.<sup>22,23</sup> Another way is the introduction of heteroaromatic ligands which are capable of coordination of additional metal ions. The latter was previously attempted with clusters that were terminated by bipyridyl or bispyridyl substituents, respectively,  $[(R^{6\text{-bipy}}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$ <sup>24</sup> (**B**;  $R^{6\text{-bipy}} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CN}-\text{NC}(\text{Me})-6\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2$ ; Fig. 1, right) and  $[(R^{\text{bispy}}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$ <sup>25</sup> ( $R^{\text{bispy}} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{N}-\text{NC}(2\text{-py})_2$ ). However, so far reactions of these clusters with transition metal compounds only led to formation of entirely different compounds<sup>24</sup> or to rearrangement of the inner cluster core by incorporation of the transition metal ion.<sup>25</sup>

Here we report the synthesis of a new phenanthroline-substituted tin sulfide cluster and the synthesis of a bipyridyl-functionalized tin sulfide cluster, both of which were prepared from compound **A**. Notably, the attachment of the bipyridyl group was realized in *para* position of the bipyridyl N atom, hence differing from the attachment in *ortho* position, such as found in **B**. Additionally, we investigated the subsequent reaction of the new clusters with a transition metal compound as a model

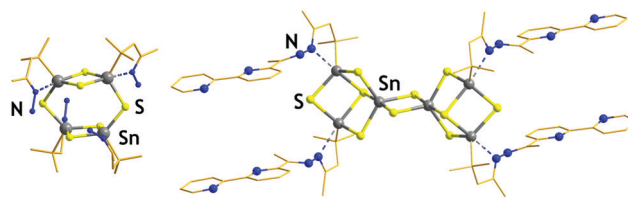


Fig. 1 Structural diagrams of the starting compounds  $[(R^{\text{N}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  (**A**;  $R^{\text{N}} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{NNH}_2$ , left)<sup>18</sup> and  $[(R^{6\text{-bipy}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  (**B**;  $R^{6\text{-bipy}} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CN}-\text{NC}(\text{Me})-6\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2$ , right).<sup>24</sup>

<sup>a</sup> Fachbereich Chemie and Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften (WZMW), Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Strasse 4, D-35043 Marburg, Germany. E-mail: dehnen@chemie.uni-marburg.de

<sup>b</sup> Department of Physics and Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften (WZMW), Philipps-Universität Marburg, Renhof 5, 35032 Marburg, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available. CCDC 1989628–1989635. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/d0cc01887b



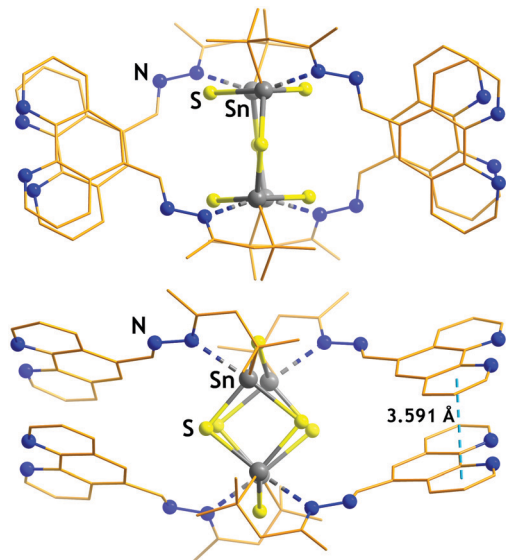


Fig. 2 Molecular structure of compound **1** in two views perpendicular to each other. Carbon atoms are drawn as wires, hydrogen atoms are omitted for clarity. For thermal ellipsoid plots including the full labeling scheme, see the ESI.†

system for further investigations. The studies showed that the nature of the substituent and its attachment mode largely affects the suitability of the chelating ligand to act as such on top of the tin sulfide clusters. This can be attributed to differences in the steric demand, the substituent's flexibility, and possibly also minor differences in the bond energy between the inorganic core and the organic groups.

The reaction of a solution of **A** with 1,10-phenanthroline-5-carboxaldehyde yields crystals of  $[(R^{Phen}Sn)_4S_6] \cdot 3.5CH_2Cl_2$  ( $1 \cdot 3.5CH_2Cl_2$ ;  $R^{Phen} = CMe_2CH_2C(Me)N-NC(H)C_{12}H_7N_2$ ; Fig. 2), comprising a “double-decker”-type tin sulfide cluster core and four phenanthroline ligands attached to its former hydrazone groups. Compound **1** crystallizes in the orthorhombic non-centrosymmetric space group type  $Pna2_1$  with 4 molecules in the unit cell. The molecule consists of two four-membered rings that are connected to each other *via* additional  $\mu$ -bridging sulfide ligands. These rings are almost planar, with a deviation of  $0.156(98)^\circ$  from co-planarity; they are slightly tilted against each other about  $11.546(37)^\circ$ . Organic ligands attached to the same  $Sn_2S_2$  ring point away from the core in opposite directions. On each side, the two substituents are almost parallel to each other, with an intramolecular distance of  $3.591(1)$ – $3.867(1)$  Å between the aromatic ring centroids, indicative of  $\pi$ - $\pi$ -interactions. Organic groups at neighboring molecules are also aligned parallel and exhibit a slightly increased intermolecular distance of  $3.989(1)$ – $4.041(1)$  Å from the ligand ring centroids, again suggesting  $\pi$ -stacking interactions. Although expanded hetero-aromatic groups are attached to the inorganic core, no elongation of the Sn–S bonds are observed within the crystal structure. The Sn–S bond lengths in **1** ( $2.381(2)$ – $2.499(6)$  Å), are similar to those found in compound **A** ( $2.390(8)$ – $2.514(18)$  Å).

A similar reaction of a solution of **A** with 2,2'-bipyridine-4-carbaldehyde yields  $[(R^{4-bipy}Sn)_4S_6] \cdot H_2O$  ( $2 \cdot H_2O$ ;  $R^{4-bipy} = CMe_2-CH_2C(Me)CN-NC(H)-4-C_{10}H_7N_2$ ; Fig. 3), with the crystal water

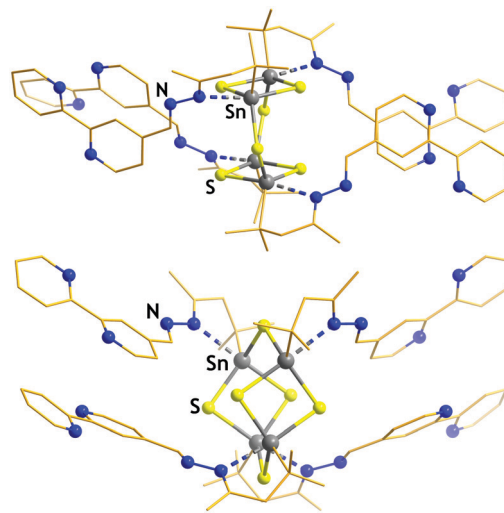


Fig. 3 Molecular structure of compound **2** in two views perpendicular to each other. Carbon atoms are drawn as wires, hydrogen atoms are omitted for clarity. For thermal ellipsoid plots including the full labeling scheme, see the ESI.†

originating from the condensation reaction of the hydrazone group in **A** with the aldehyde. Compound **2** crystallizes in the monoclinic space group type  $P2/c$  with two molecules per unit cell. It shows basically the same molecular motif as compound **1**, however, the two four-membered  $Sn_2S_2$  rings deviate more from co-planarity (by  $1.178(30)^\circ$ ), and the tilt angle is larger, too ( $21.833(15)^\circ$ ). Again, the substituents attached to the same ring point in opposite directions away from the core, but in this case the substituents on the same side are not aligned in a parallel fashion. Obviously, the  $\pi$ -interaction tendency is lower in this case, and the single bond between the hetero-aromatic rings within the substituent allows free rotation of the rearmost pyridine ring, in contrast to the much more rigid arrangement of the organic shell in **1**. The attachment of expanded hetero-aromatic substituents to the inorganic core causes no elongation of the Sn–S bonds within the crystal structure. The Sn–S bond lengths in **2** range from  $2.386(3)$ – $2.501(6)$  Å, which is close to those found in compound **A** ( $2.390(8)$ – $2.514(18)$  Å). The lack of any notable influence of the ligand extension on the Sn–S bonds in the cluster cores of **1** and **2** with regard to the Sn–S bonds in **A** and **B** is due to the modification of the outer periphery of the cluster only.

As a by-product of the reaction, colorless blocks of the yet unknown dimer, 1,2-bis(2,2'-bipyridin-4-ylmethylene)-hydrazine (**3**) forms from excess 4-hydrazonomethyl-2,2'-bipyridine and the 2,2'-bipyridine-4-carbaldehyde (for the crystal structure of **3**, see the ESI†). The “double-decker”-like topology of the starting material is preserved in the structures of the products, which is in contrast to previous observations. During the reaction of **A** with other hetero-aromatic substituents (*e.g.* (*E*)-6-(1-hydrazonoethyl)-2,2'-bipyridine) the inorganic core rearranged to form the more extended  $Sn_6S_{10}$  unit (*e.g.*, in **B**). The latter topology is well known for tin sulfide clusters with large organic groups attached to them.<sup>26</sup> The enlargement of the inorganic core

allows for the organic substituents to arrange with less spatial hindrance, which is advantageous for further reactions at the outer organic shell. However, in case of 1,10-phenanthroline, and when changing from an *ortho*- to a *para*-bipyridyl substituent, no such rearrangement is observed. Most probably the substituents can rotate away from the cluster core more easily, which reduces the steric hindrance.

For exploring the capability of trapping metal ions by means of the terminal chelating ligands of compounds **1** and **2**, both were reacted with  $\text{ZnCl}_2$ . Reactions of **1** with  $\text{ZnCl}_2$ , however, have proven unsuccessful. To check whether the ligand itself is compatible with the transition metal salt, 1,10-phenanthroline-5-carboxaldehyde was reacted with  $\text{ZnCl}_2$ , which led to the formation of  $[\text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{CHO})\text{Cl}_2]_2$  (**4**; for the crystal structure of **4**, see the ESI†). The resulting molecule is a dinuclear complex, with the Zn atoms coordinated by a bidentate phenanthroline ligand and three Cl atoms each. Two of the Cl atoms are in  $\mu$ -bridging positions between the two Zn atoms, resulting in a four membered ring in the center of the dimer. This way, the Zn atom is penta-coordinated, and the ligands form a distorted square-pyramidal coordination sphere around it. Reactions of **2** with  $\text{ZnCl}_2$  yielded a pale yellow solution and an almost colorless, amorphous precipitate that is insoluble in all applied solvents and could thus not be re-crystallized. However, crystallization succeeded by using a diluted reaction solution and applying vapor diffusion techniques. The thus-obtained very thin platelets were of low quality and prone to twinning. While it was possible to perform single-crystal diffraction and elucidation of the crystal structure, the refinement converged with moderate agreement factors. Still, this proves successful trapping of the metal salt at the bipyridyl ligands attached to the tin sulfide cluster. The cluster compound  $[(\text{R}^{4\text{-bipy}}\text{ZnCl}_2\text{Sn})_4\text{S}_6]$  (**5**) crystallizes in the non-centrosymmetric tetragonal space group type  $P4_22_12$ . As shown in Fig. 4, the basic structure of compound **2** is preserved,

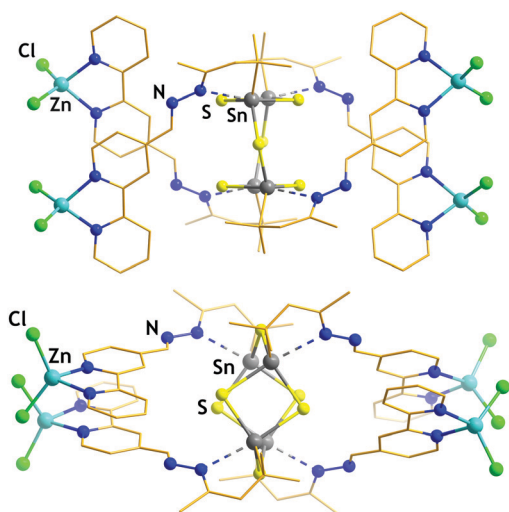


Fig. 4 Molecular structure of compound **5** in two views perpendicular to each other. Carbon atoms are drawn as wires, hydrogen atoms are omitted for clarity. For thermal ellipsoid plots including the full labeling scheme, see the ESI.†

the bipyridyl ligands just change their orientation towards the inorganic core to a more parallel orientation of the organic groups. Each bipyridyl ligand coordinates to one metal atom in a chelating manner. As the chlorine atoms attached to the Zn atoms are retained, the latter obtain a near tetrahedral coordination sphere. Although the low crystal quality does not allow for a detailed discussion of structural parameters, we note that the Zn–N distances (1.996(3)–2.037(9) Å) are within the range of known heteroaromatic ligand-to-Zn distances, like 2.021(9)–2.092(9) Å in (2,2'-bipyridine)-dichloro-zinc(II)<sup>27–30</sup> and similar compounds. The Zn–Cl distances of 2.142(7)–2.213(2) Å are also in range of known Zn–Cl bond lengths.<sup>31–33</sup>

Upon the successful trapping of a transition metal atom at the organic moiety of the tin sulfide cluster, we aimed at examining its influence on the overall optical properties. UV-visible spectra of compounds **2** and **5** are shown in Fig. 5. The spectrum of compound **2** shows an onset of absorption around 2.3 eV (540 nm), which increases with energy to reach a plateau at 5.2 eV (240 nm). Compound **5** absorbs light with energies higher than 2.7 eV (below 460 nm). By trapping of the  $\text{ZnCl}_2$  unit, the absorption of the overall compound is shifted to higher energies (smaller wavelengths) by 0.38 eV (80 nm). The absorption spectrum of bulk  $\text{ZnCl}_2$  is shown in Fig. 5 for comparison. Corresponding photoluminescence (PL) spectra were recorded upon excitation with a 440 nm laser (Fig. 6). Compound **2** shows no significant emission under these conditions, whereas compound **5** emits light between 450 and 680 nm (2.8–1.8 eV). In order to compare the influence of the tin sulfide cluster core on the emission spectra, the organic ligand itself was reacted with  $\text{ZnCl}_2$  to form a corresponding complex. Single crystals of  $[\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{CHO})\text{Cl}_2]$  (**6**) (for the crystal structure of **6**, see the ESI†) were also examined regarding their PL properties. An emission is observed in the range from 450 to 680 nm (2.8–1.8 eV), with its maximum at 528 nm.

We conclude that the emission properties result mainly from the interaction of the transition metal ion with the chelating ligand. The tin sulfide cluster core mainly affects the intensity of the emitted light, which is lower for the cluster

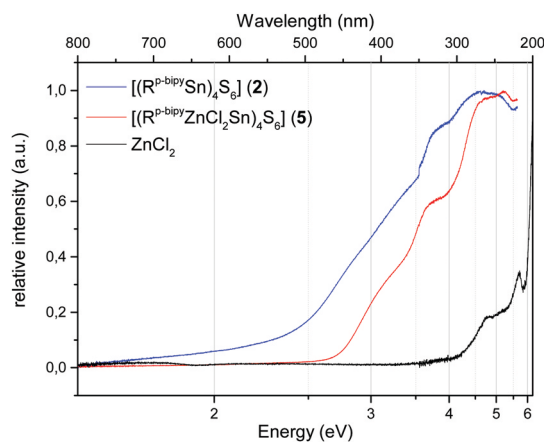


Fig. 5 UV-Vis spectra of compounds **2**, **5**, and  $\text{ZnCl}_2$ , recorded on solid samples under argon atmosphere.

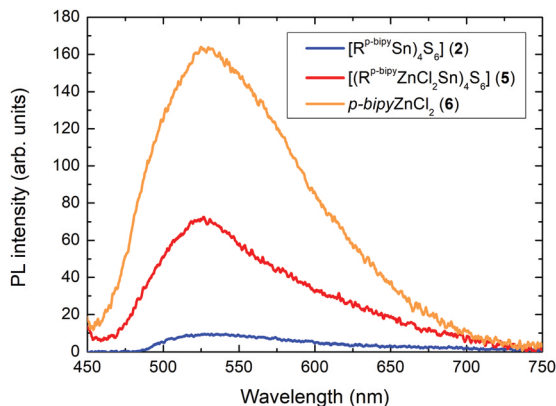


Fig. 6 Photoluminescence spectra of compounds **2**, **5**, and **6** ( $\lambda_{\text{excitation}} = 440$  nm). For compound **2**, the excitation power was 20 mW and a colored glass filter (GG495) was used to suppress the excitation laser. Compounds **5** and **6** on the other hand were illuminated with only 0.5 mW and no filter was used.

compound **5** as compared with the simple coordination compound **6**, while the emitted PL spectrum remains unchanged. The tendency of reduced PL intensity in the cluster compound could be due to reduced oscillator strength of the optical transition, enhanced formation of defects acting as non-radiative recombination centers, or a combination of both.

Compound **B**, with another cluster core size, was also reacted with transition metal compounds. However, the only crystalline products obtained from these reactions were  $[\text{Co}\{\eta^3\text{-}(N,N\text{-bipy})\}\text{Cl}_2]$  (**7**) and  $[\text{Ru}(\text{dms})\eta^3\text{-}(N,N\text{-bipy})\text{Cl}_2]\cdot\text{tol}$  (**8-tol**), none of which contain tin sulfide cluster moieties anymore (see ESI<sup>†</sup>). Compounds **7** and **8** are mere coordination compounds of the hetero-aromatic donor ligand and the metal ion precursor, similar to compounds **4** and **6**, which were accessed without the use of a pre-formed cluster unit. Hence, metal ions preferably provoke cluster decomposition.

By using  $\text{ZnCl}_2$ , we achieved the first successful trapping of metal ions by chelating ligands of semiconductor-based clusters – with no changes of the structures, but impact on the optical properties.

This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) within the framework of SFB 1083.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Notes and references

- 1 S. C. Coste, T. J. Pearson and D. E. Freedman, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 11893–11902.

- 2 M. Zhong, Z. Yang, Y. Yi, D. Zhang, K. Sun, H. W. Roesky and Y. Yang, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 19800–19804.
- 3 M. Bouška, L. Strížik, L. Dostál, A. Růžička, A. Lyčka, L. Beneš, M. Vlček, J. Příkryl, P. Knotek, T. Wágner and R. Jambor, *Chem. – Eur. J.*, 2013, **19**, 1877–1881.
- 4 M. Saito, T. Akiba, S. Furukawa, M. Minoura, M. Hada and H. Y. Yoshikawa, *Organometallics*, 2017, **36**, 2487–2490.
- 5 H. Berwe and A. Haas, *Chem. Ber.*, 1987, **120**, 1175–1182.
- 6 A. Mishra, A. Betal, N. Pal, R. Kumar, P. Lama, S. Sahu and R. K. Metre, *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2020, **2**, 220–229.
- 7 B. Zobel, M. Schürmann, R. Ludwig, K. Jurkschat, D. Dakternieks and A. Duthie, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 1999, **150**, 325–332.
- 8 C. Wagner and K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2017, **643**, 938–944.
- 9 M. R. Halvagar, Z. Hassanzadeh Fard and S. Dehnen, *Chem. – Eur. J.*, 2011, **17**, 4371–4374.
- 10 Z. Hassanzadeh Fard, L. Xiong, C. Müller, M. Holyńska and S. Dehnen, *Chem. – Eur. J.*, 2009, **15**, 6595–6604.
- 11 J. P. Eußner, R. O. Kusche and S. Dehnen, *Chem. – Eur. J.*, 2015, **21**, 12376–12388.
- 12 N. Rinn, J. P. Eußner, W. Kaschuba, X. Xie and S. Dehnen, *Chem. – Eur. J.*, 2016, **22**, 3094–3104.
- 13 K. Wraage, T. Pape, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt and H. W. Roesky, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, 869–872.
- 14 H.-J. Jacobsen and B. Krebs, *J. Organomet. Chem.*, 1977, **136**, 333–338.
- 15 D. Dakternieks, K. Jurkschat, H. Wu and E. R. T. Tiekink, *Organometallics*, 1993, **12**, 2788–2793.
- 16 J. P. Eußner and S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2012, **638**, 1827–1832.
- 17 J. P. Eußner, B. E. K. Barth, E. Leusmann, Z. You, N. Rinn and S. Dehnen, *Chem. – Eur. J.*, 2013, **19**, 13792–13802.
- 18 J.-P. Berndt, A. Engel, R. Hrdina, S. Dehnen and P. R. Schreiner, *Organometallics*, 2019, **38**, 329–335.
- 19 E. Leusmann, N. W. Rosemann, B. Weinert, S. Chatterjee and S. Dehnen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, 5300–5304.
- 20 E. Leusmann, F. Schneck and S. Dehnen, *Organometallics*, 2015, **34**, 3264–3271.
- 21 Z. Hassanzadeh Fard, M. R. Halvagar and S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 2848–2849.
- 22 E. Leusmann, M. Wagner, N. W. Rosemann, S. Chatterjee and S. Dehnen, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 4228–4233.
- 23 Z. You, D. Fenske and S. Dehnen, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 8179–8182.
- 24 E. Leusmann, E. Geringer, B. Weinert and S. Dehnen, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 15298–15302.
- 25 B. E. K. Barth, E. Leusmann, K. Harms and S. Dehnen, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 6590–6592.
- 26 B. E. K. Barth, B. A. Tkachenko, J. P. Eußner, P. R. Schreiner and S. Dehnen, *Organometallics*, 2014, **33**, 1678–1688.
- 27 M. Hossienifard, L. Hashemi, V. Amani, K. Kalateh and A. Morsali, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 2011, **21**, 527–533.
- 28 A. J. Smith, E. D. Kalkman, Z. W. Gilbert and I. A. Tonks, *Organometallics*, 2016, **35**, 2429–2432.
- 29 E. Nauha, P. Naumov and M. Lusi, *CrystEngComm*, 2016, **18**, 4699–4703.
- 30 R. Alizadeh, K. Kalateh, A. Ebadi, R. Ahmadi and V. Amani, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2009, **65**, m1250.
- 31 C. Kaub, S. Lebedkin, A. Li, S. V. Kruppa, P. H. Strebert, M. M. Kappes, C. Riehn and P. W. Roesky, *Chem. – Eur. J.*, 2018, **24**, 6094–6104.
- 32 E. E. Benson, A. L. Rheingold and C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 1458–1464.
- 33 V. N. Kozhevnikov, O. V. Shabunina, D. S. Kopchuk, M. M. Ustinova, B. König and D. N. Kozhevnikov, *Tetrahedron*, 2008, **64**, 8963–8973.

## ELECTRONIC SUPPLEMENTARY INFORMATION (ESI)

### Trapping of ZnCl<sub>2</sub> by bipyridyl-functionalized organotin sulfide clusters, and its effect on optical properties

Eugenie Geringer,<sup>a</sup> Eliza Leusmann,<sup>a</sup> Frank Tambornino,<sup>a</sup> Marina Gerhard,<sup>b</sup> Martin Koch<sup>b</sup> and Stefanie Dehnen<sup>\*a</sup>

a

Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften (WZMW)  
Philipps-Universität Marburg  
Hans-Meerwein-Str. 4, 35043 Marburg Germany  
E-mail: [dehnen@chemie.uni-marburg.de](mailto:dehnen@chemie.uni-marburg.de)

b

Department of Physics and Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften (WZMW)  
Philipps-Universität Marburg  
Renthof 5, 35032 Marburg Germany

1.	Experimental details.....	2
a.	General remarks.....	2
b.	Syntheses and analyses .....	2
	Synthesis of [(R <sup>Phen</sup> Sn) <sub>4</sub> S <sub>6</sub> ] (1) (R <sup>Phen</sup> = CMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(Me)N-NC(H)C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> ) .....	2
	Synthesis of [(R <sup>p-bipy</sup> Sn) <sub>4</sub> S <sub>6</sub> ] (2) (R <sup>p-bipy</sup> = CMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(Me)N-NC(H)-p-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> ) .....	6
	Synthesis of [Zn(C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> CHO)Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (4).....	9
	Synthesis of [(R <sup>p-bipy</sup> ZnCl <sub>2</sub> Sn) <sub>4</sub> S <sub>6</sub> ] (5) (R <sup>p-bipy</sup> = CMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(Me)N-NC(H)-p-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> ) .....	12
	Synthesis of C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> CHOZnCl <sub>2</sub> (6) .....	16
	Synthesis of {Co[η <sup>3</sup> -(N,N-Bipy)]Cl <sub>2</sub> } (7) .....	16
	Synthesis of [Ru(dmso)η <sup>3</sup> -(N,N-Bipy)Cl <sub>2</sub> ] (8) .....	16
2.	Single crystal X-ray diffraction measurement and crystallographic details .....	17
a.	General remarks.....	17
	Crystallographic data and refinement details .....	17
b.	Supplementary crystal structure figures .....	21
	Molecular structure and packing diagram of compound 1.....	21
	Molecular structure and packing diagram of compound 2.....	24
	Molecular structure and packing diagram of compound 3.....	26
	Molecular structure and packing diagram of compound 4.....	27
	Molecular structure and packing diagram of compound 5.....	29
	Molecular structure and packing diagram of compound 6.....	30
	Molecular structure and packing diagram of compound 7.....	32
	Molecular structure and packing diagram of compound 8.....	33
3.	Overview of the compounds involved in this study .....	35
4.	References for the supporting information .....	36

# 1. Experimental details

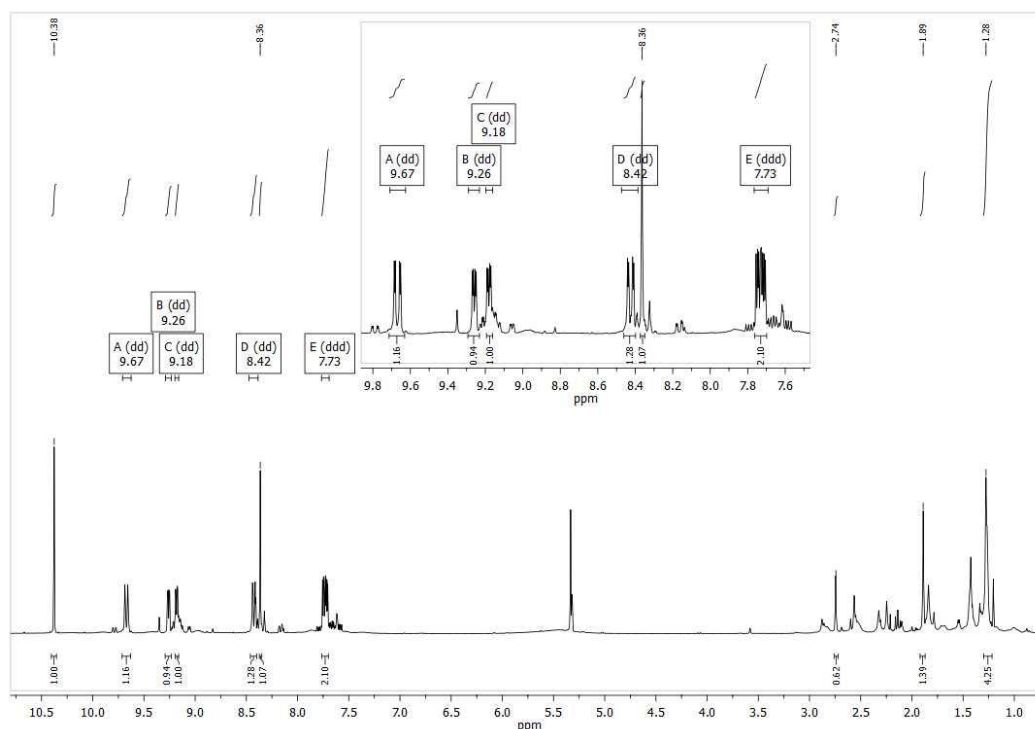
## a. General remarks

All synthesis steps were carried out under argon atmosphere with exclusion of air and moisture. All solvents were purified and dried prior to use.  $[(R^1\text{Sn})_4\text{S}_6]$  (**A**) ( $R^1 = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeN-NH}_2$ ) and  $[(R^{6\text{-bipy}}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$  (**B**) ( $R^{6\text{-bipy}} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C(Me)N-NC(Me)-}o\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2$ ) were synthesized according to procedures reported in the literature.<sup>[1]</sup> Further chemicals were purchased from Sigma-Aldrich and used as received.  $^1\text{H}$  NMR spectra were recorded with a Bruker AVII 300 spectrometer at 300K.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and  $^{119}\text{Sn}$  NMR spectra were recorded with a Bruker AVIII 500 spectrometer. ESI mass spectra were recorded with a Finnigan LTQ-FT Ultra mass spectrometer (Thermo Fischer Scientific). All samples were handled under argon and dissolved in dry solvents, Hamilton syringes (250  $\mu\text{L}$ ) were used for sample injection via syringe pump infusion. Overview Spectra are shown as well as high resolution spectra of the molecular signals with calculated isotopic patterns of the associated molecular ion.

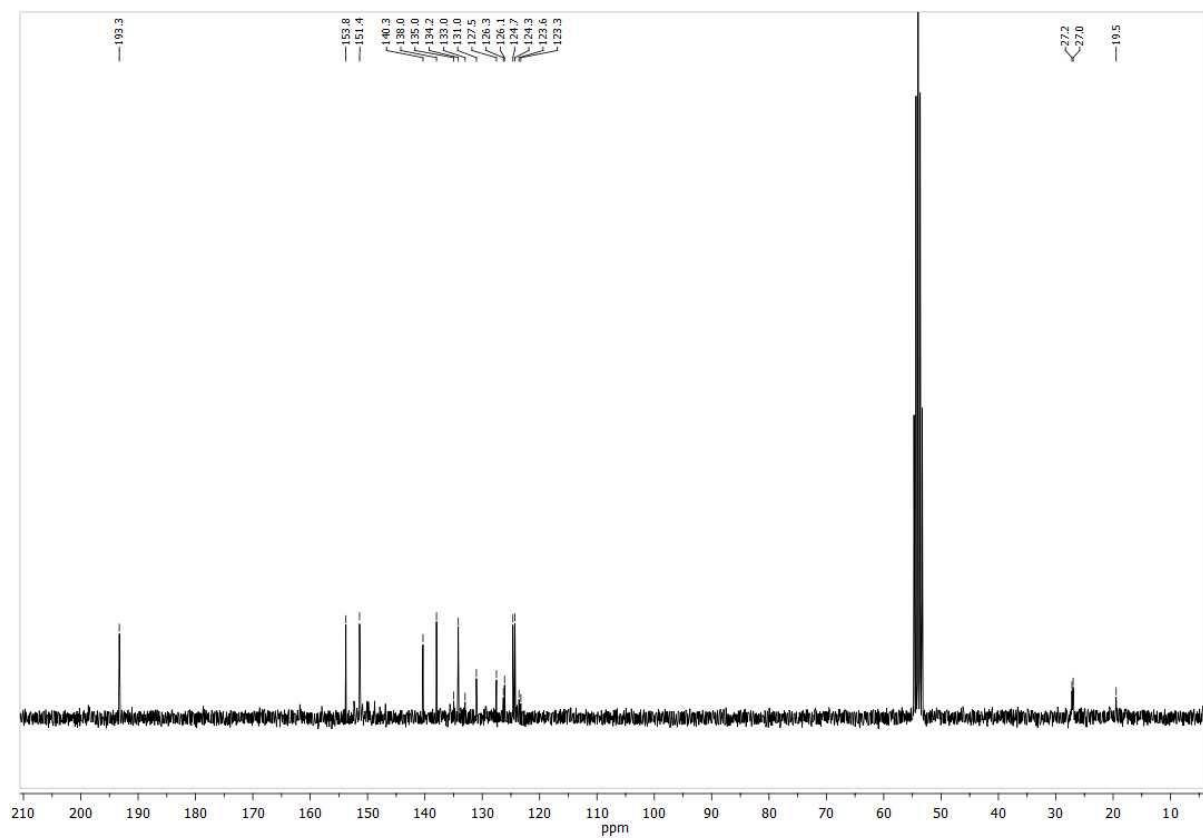
## b. Syntheses and analyses

### Synthesis of $[(R^{\text{phen}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$ (**1**) ( $R^{\text{phen}} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C(Me)N-NC(H)C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2$ )

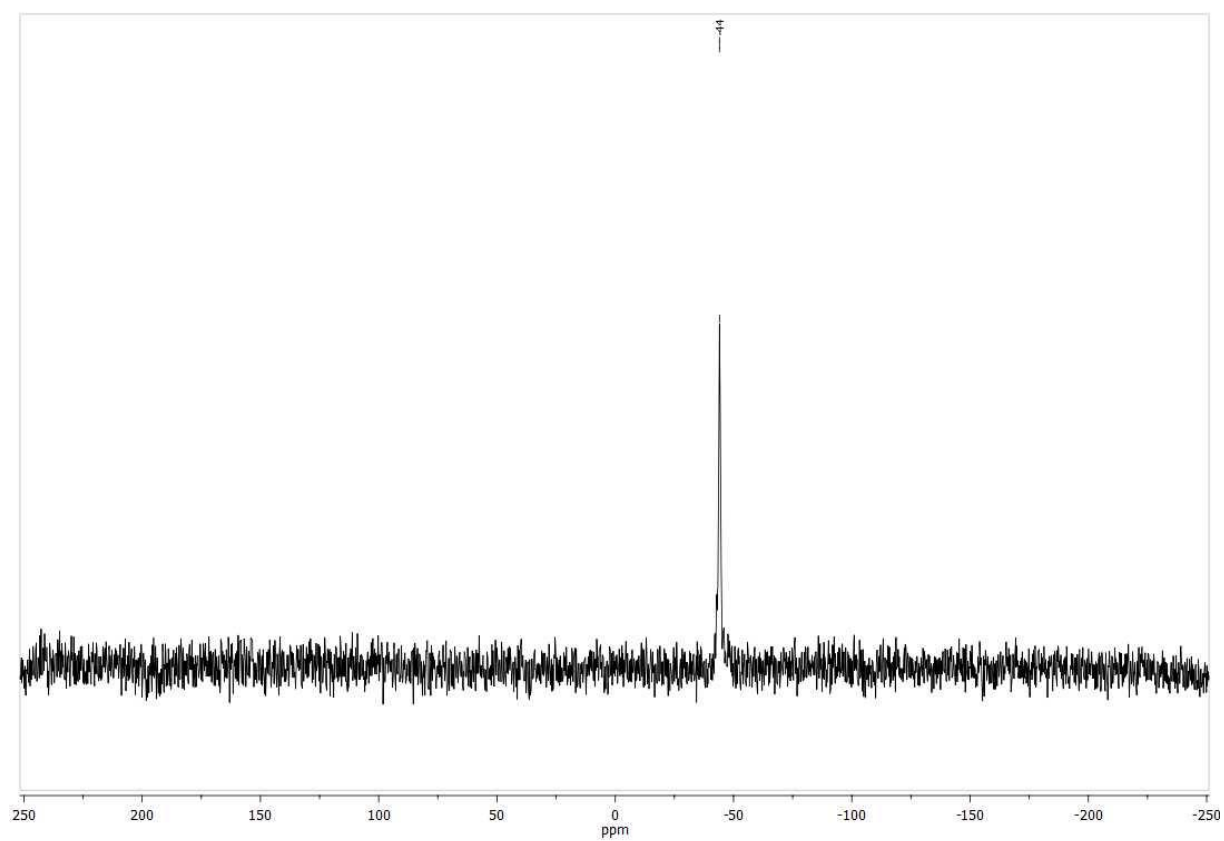
$[(R^{\text{N}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  (**A**) [ $R^{\text{N}} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeN-NH}_2$ ] (100 mg, 0.089 mmol) was dissolved in 10 mL DCM and a solution of 1,10-phenanthroline-5-carboxaldehyde<sup>[2]</sup> (115 mg, 0.535 mmol) in 10 mL DCM was added. The pale yellow mixture was stirred for 48 h at room temperature. Layering of the solution with n-hexane (1:1.25) yielded pale yellow crystals of **1**.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 10.38$  (s, 1 H, C(N)H), 9.67 (dd,  $J = 8.5, 1.7$  Hz, 1H), 9.26 (dd,  $J = 4.4, 1.8$  Hz, 1H), 9.18 (dd,  $J = 4.3, 1.7$  Hz, 1H), 8.42 (dd,  $J = 8.1, 1.7$  Hz, 1H), 8.36 (s, 1H), 7.73 (ddd,  $J = 8.0, 4.3, 2.4$  Hz, 2H), 2.74 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.89 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ , CMe), 1.28 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{Me}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 193.2, 153.7, 151.3, 140.3, 137.9, 134.9, 134.1, 132.9, 131.0, 127.5, 126.3, 126.1, 124.6, 124.2, 123.6, 123.2, 27.1, 26.9, 19.4$  ppm.  $^{119}\text{Sn}$  NMR (187 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -44$  ppm. HRMS (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$  calc.: 1881.0940  $[\text{M}+\text{H}]^+$  found: 1881.0953.



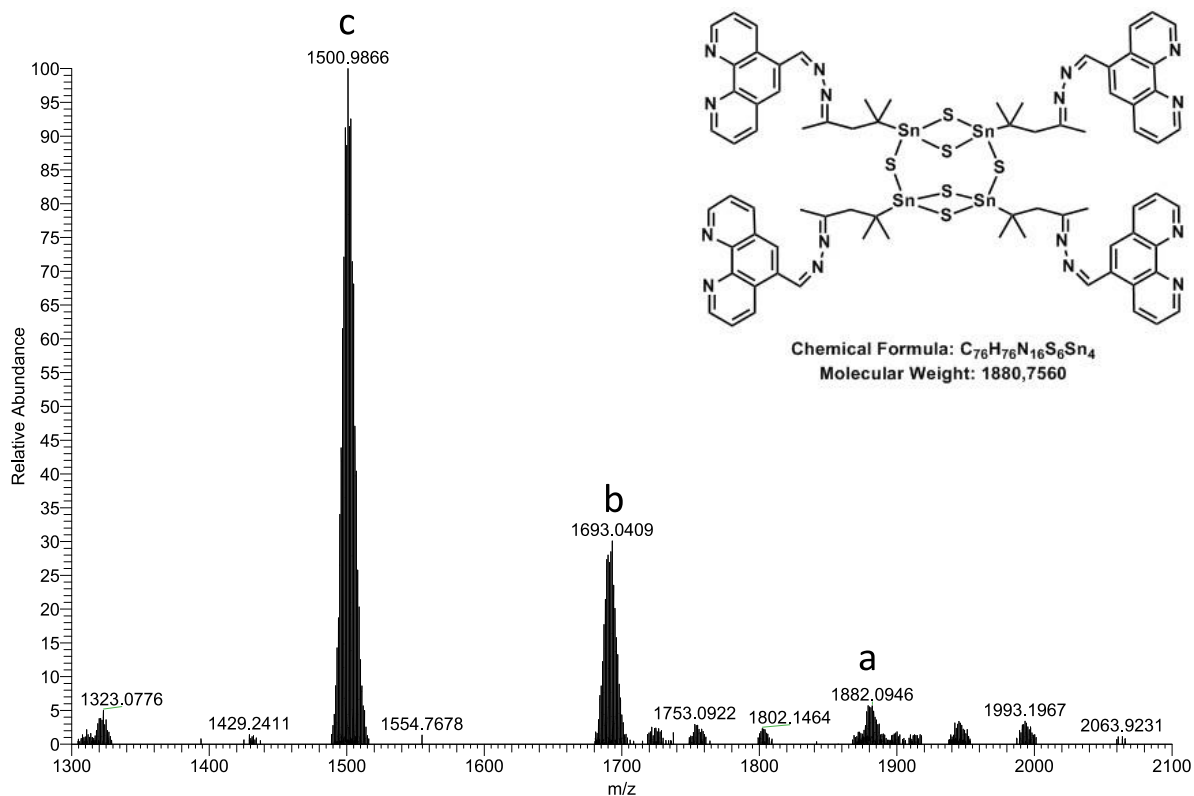
**Figure S1:**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **1** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . The magnified section shows the aromatic region with visible coupling pattern, signals with low intensity arise from non-reacted starting material.



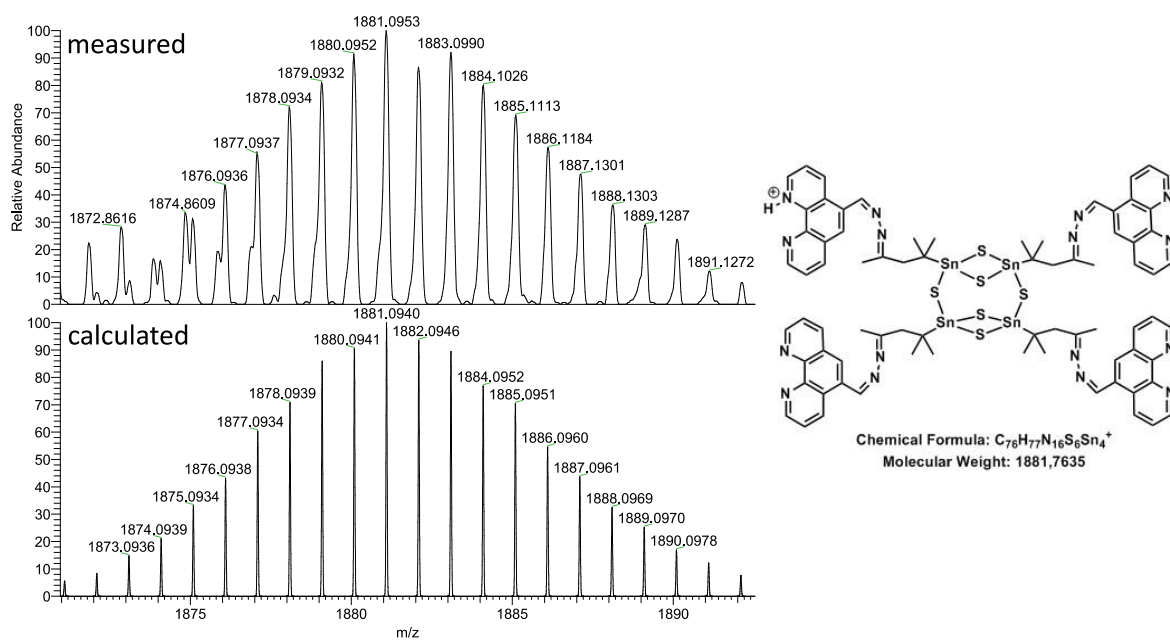
**Figure S2:**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of **1** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .



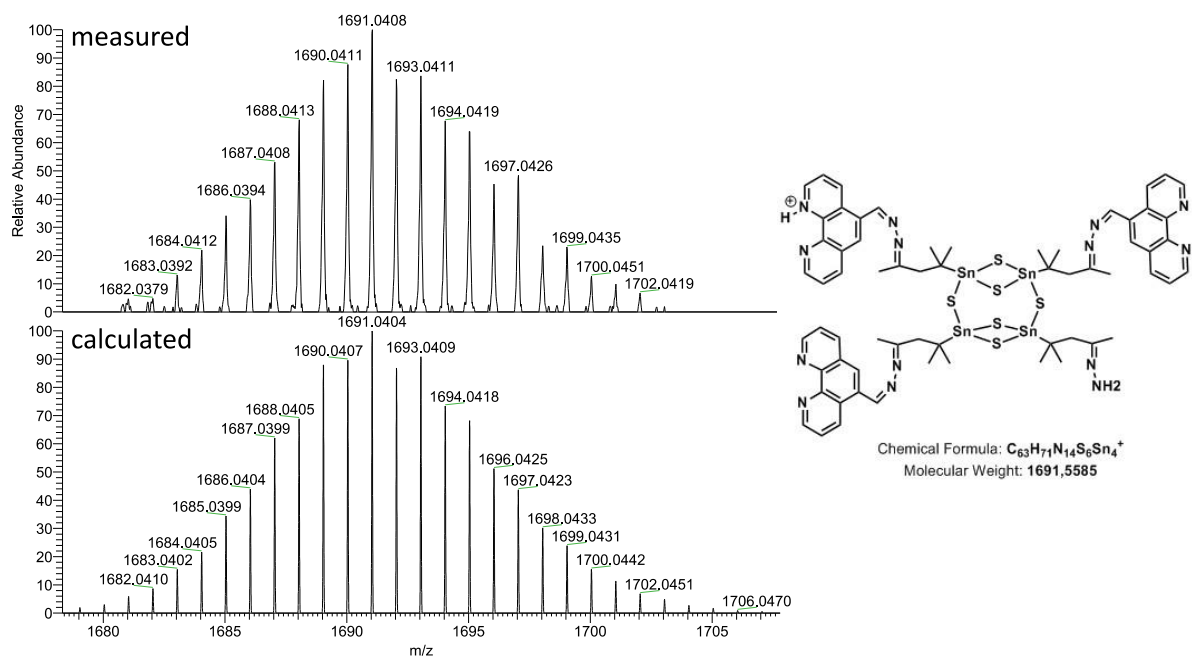
**Figure S3:**  $^{119}\text{Sn}$  NMR spectrum of **1** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .



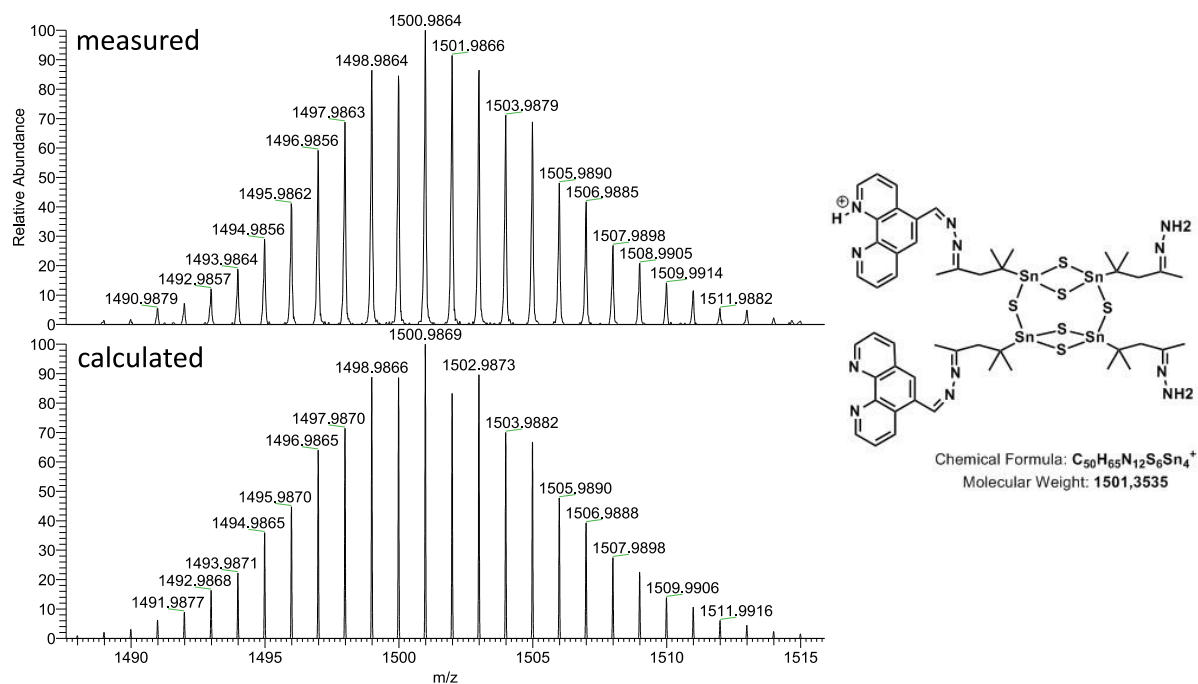
**Figure S4:** ESI<sup>+</sup> mass spectrum of a product solution of **1** with labeled peaks, that could be assigned to the molecule or molecular fragments.



**Figure S5:** HR-ESI<sup>+</sup> mass spectrum and calculated isotopic pattern for fragment a with the sum formula [C<sub>76</sub>H<sub>76</sub>N<sub>16</sub>S<sub>6</sub>Sn<sub>4</sub>-H]<sup>+</sup>.



**Figure S6:** HR-ESI<sup>+</sup> mass spectrum and calculated isotopic pattern for fragment b with the sum formula  $[C_{63}H_{70}N_{14}S_6Sn_4-H]^+$ .



**Figure S7:** HR-ESI<sup>+</sup> mass spectrum and calculated isotopic pattern for fragment c with the sum formula  $[C_{50}H_{64}N_{12}S_6Sn_4-H]^+$ .



### Synthesis of $[(R^{p\text{-bipy}}\text{Sn})_4\text{S}_6](\mathbf{2})$ ( $R^{p\text{-bipy}} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{N-NC}(\text{H})\text{-}p\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2$ )

$[(R^1\text{Sn})_4\text{S}_6]$  (**A**) [ $R^1 = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeN-NH}_2$ ] (555 mg, 0.496 mmol) was dissolved in 120 mL DCM and a solution of [2,2'-bipyridine]-4-carbaldehyde<sup>[3]</sup> (394 mg, 2.139 mmol) in 10 mL DCM was added. The mixture was stirred for 48 h at room temperature. Layering of the solution with n-hexane (1:1) yielded pale yellow crystals of **2**. The Yield was determined from 5 mL aliquots of the whole reaction. Yield: 0.029 g (85 %, 0.0162 mmol; calculated on basis of **A**). Elemental analysis: found (calc.): C 42.56 (45.76), H 5.01 (4.29), N 10.09 (12.56), S 8.24 % (10.78 %).  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta = 9.28$  (s, 1 H, C(N)H), 8.67(s,1H), 8.64 (ddd,  $J = 4.7, 1.6, 0.8$  Hz, 1H), 8.19 (d,  $J = 4.8$  Hz, 1H), 8.10 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.73 (td,  $J = 7.7, 1.8$  Hz, 1H), 7.45 (dd,  $J = 5.0, 1.5$  Hz, 1H), 7.3 (ddd,  $J = 7.5, 4.8, 1.1$  Hz, 1H), 2.73 (s,  $^3J_{\text{H-}^{119}\text{Sn}} = 69$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.20 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ , CMe), 1.42 (s,  $^3J_{\text{H-}^{119}\text{Sn}} = 67$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ , Me<sub>2</sub>) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C)  $\delta = 20.4, 26.6, 38.5, 51.6, 121.5, 124.1, 124.2, 137.0, 142.5, 149.6, 150.0, 153.2, 156.3, 156.7, 159.4, 161.9$  ppm.  $^{119}\text{Sn NMR}$  (187 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta = 43$  ppm. HRMS (ESI<sup>+</sup>): m/z calc.: 1785.0937 [M+H]<sup>+</sup> found: 1785.0973.

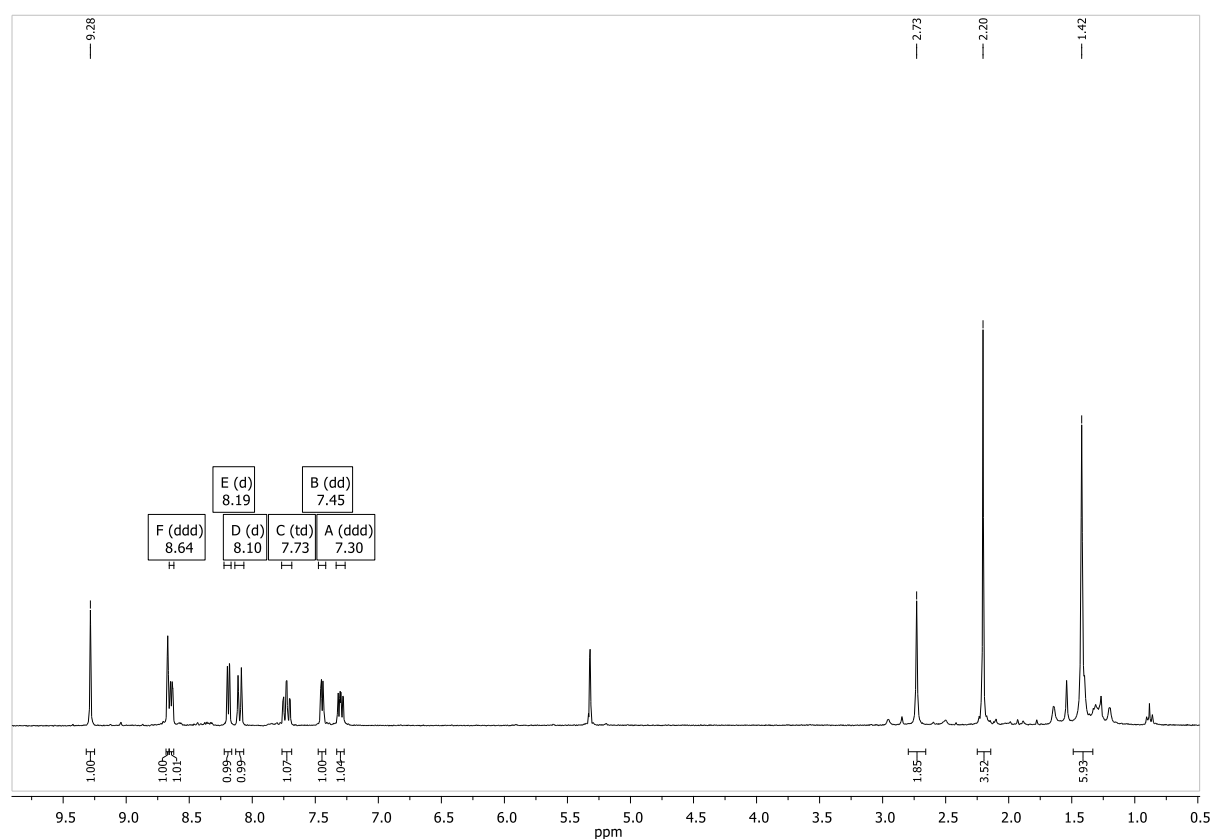


Figure S8:  $^1\text{H NMR}$  spectrum of **2** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

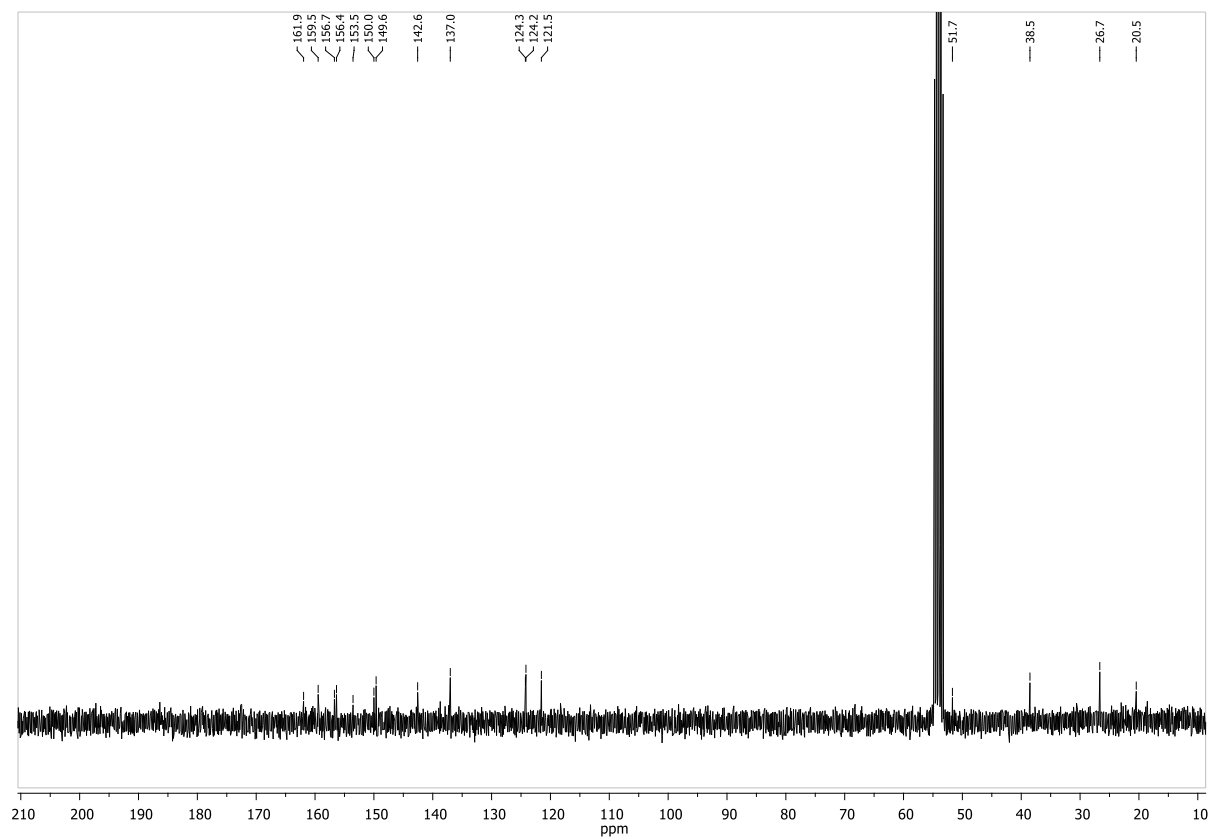


Figure S9:  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of **2** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

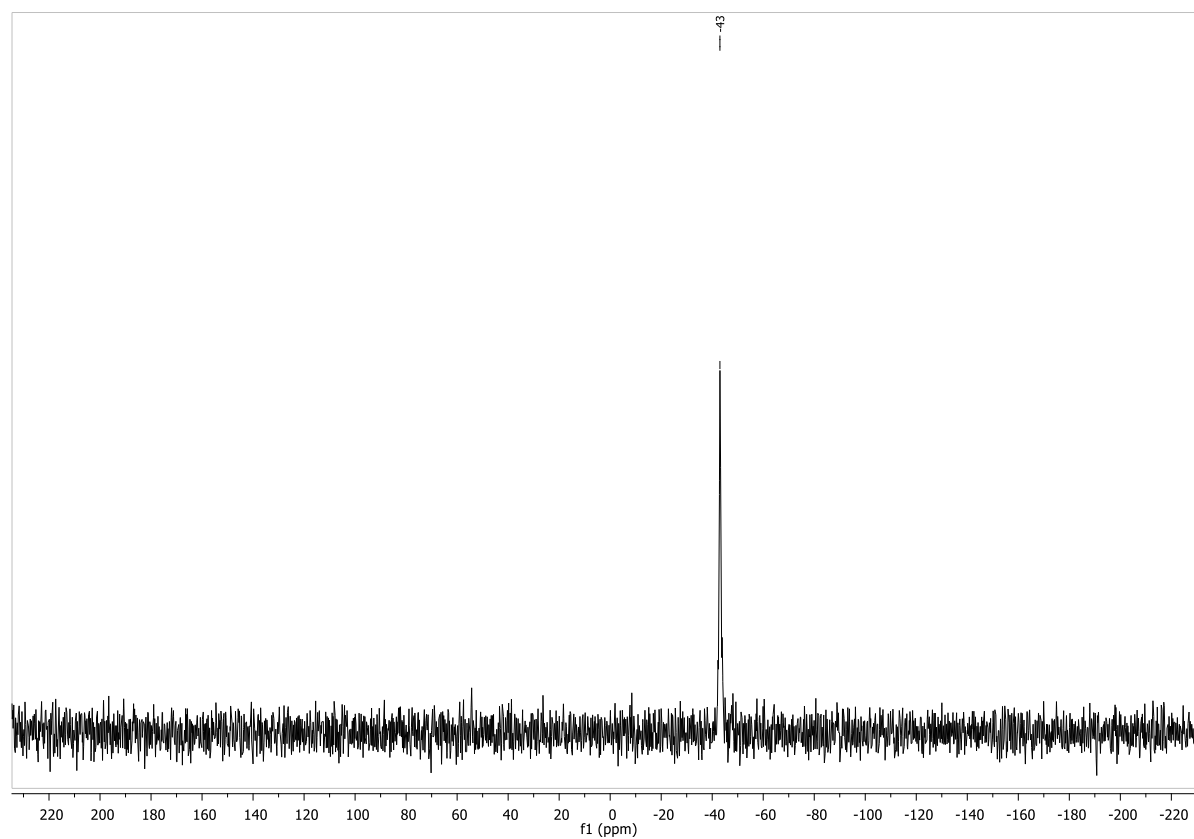
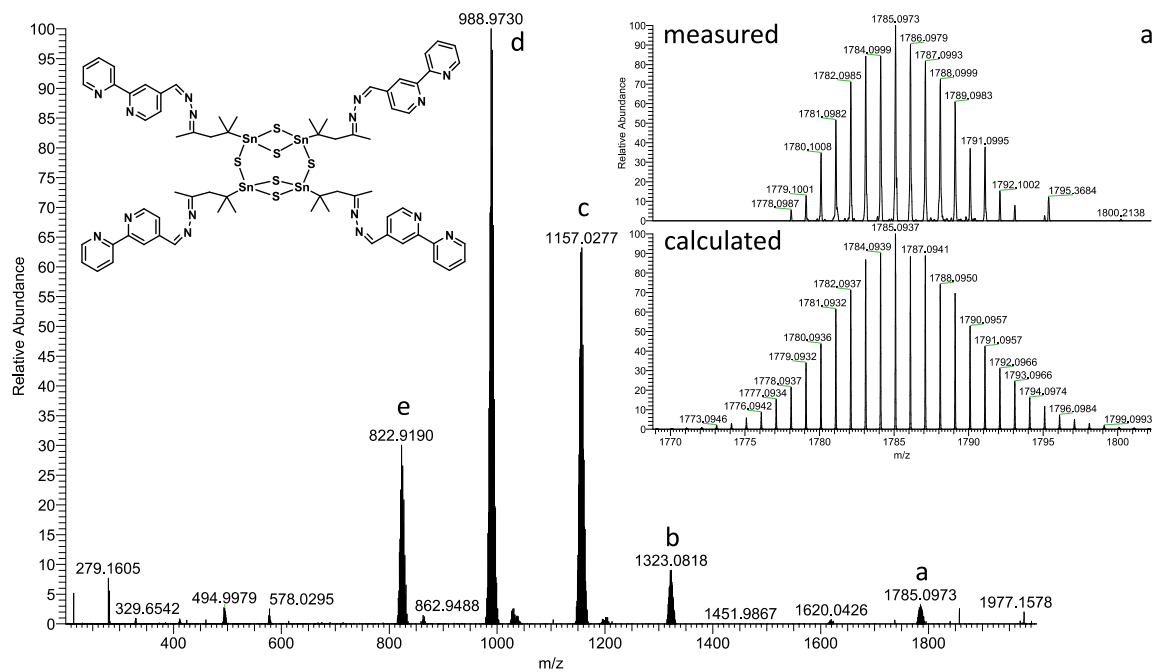
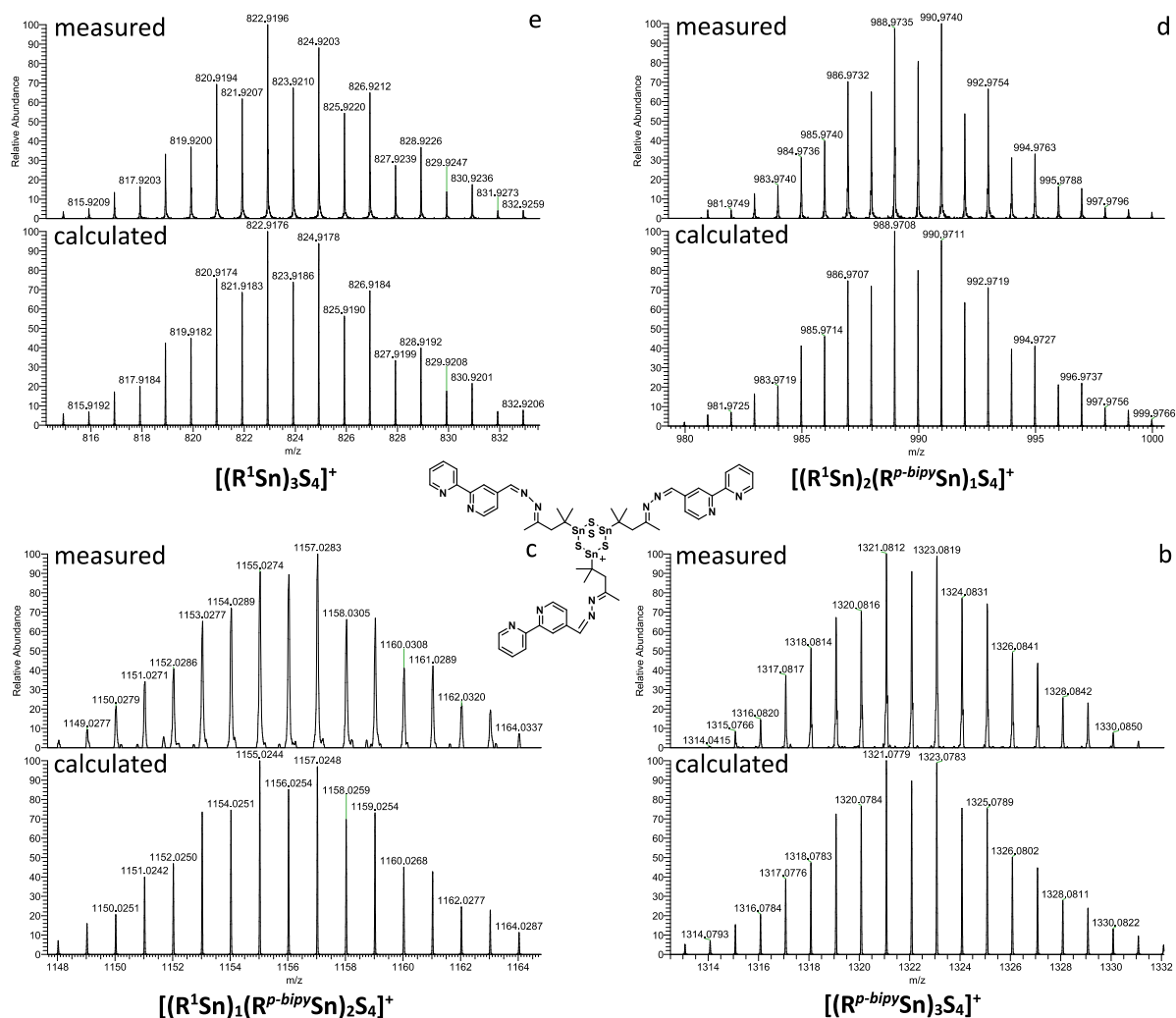


Figure S10:  $^{119}\text{Sn}$  NMR spectrum of **2** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .



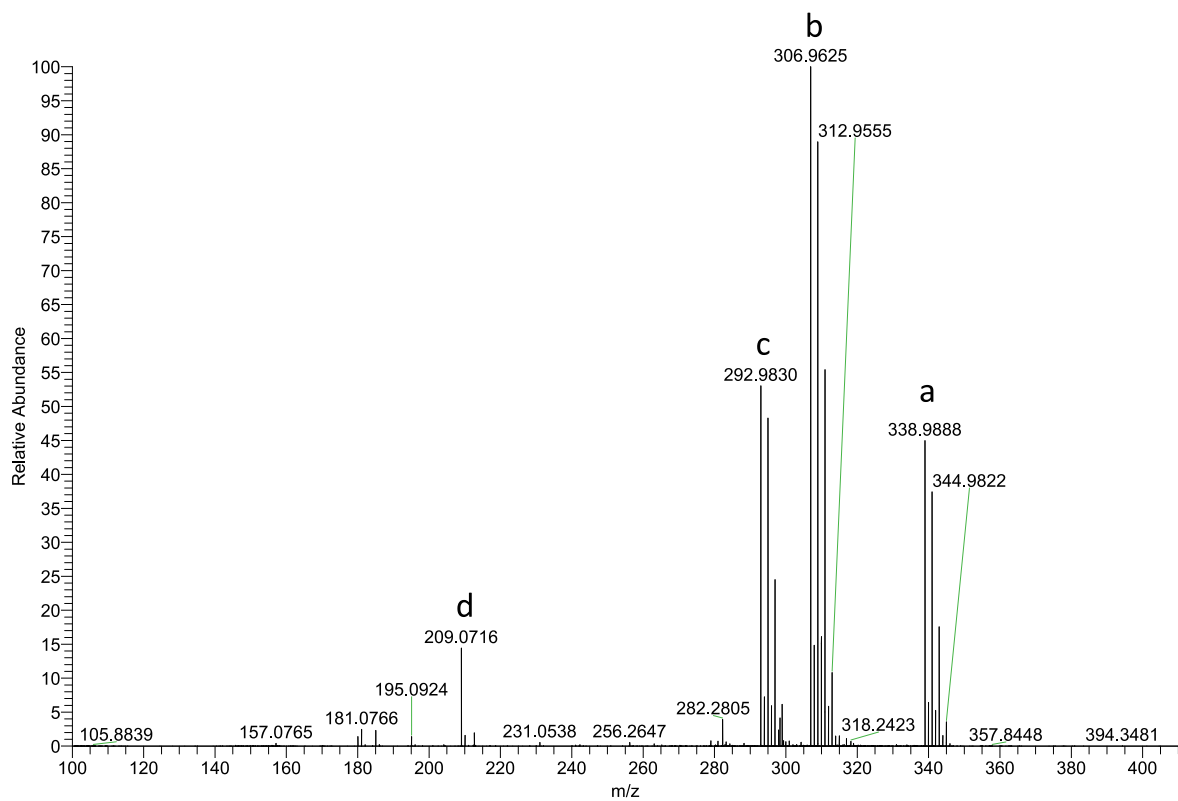
**Figure S11:** ESI<sup>+</sup> mass spectrum of a product solution of **2** with HR-MS spectrum and calculated isotopic pattern for compound **2** with the sum formula [C<sub>68</sub>H<sub>76</sub>N<sub>16</sub>S<sub>6</sub>Sn<sub>4</sub>-H]<sup>+</sup>.



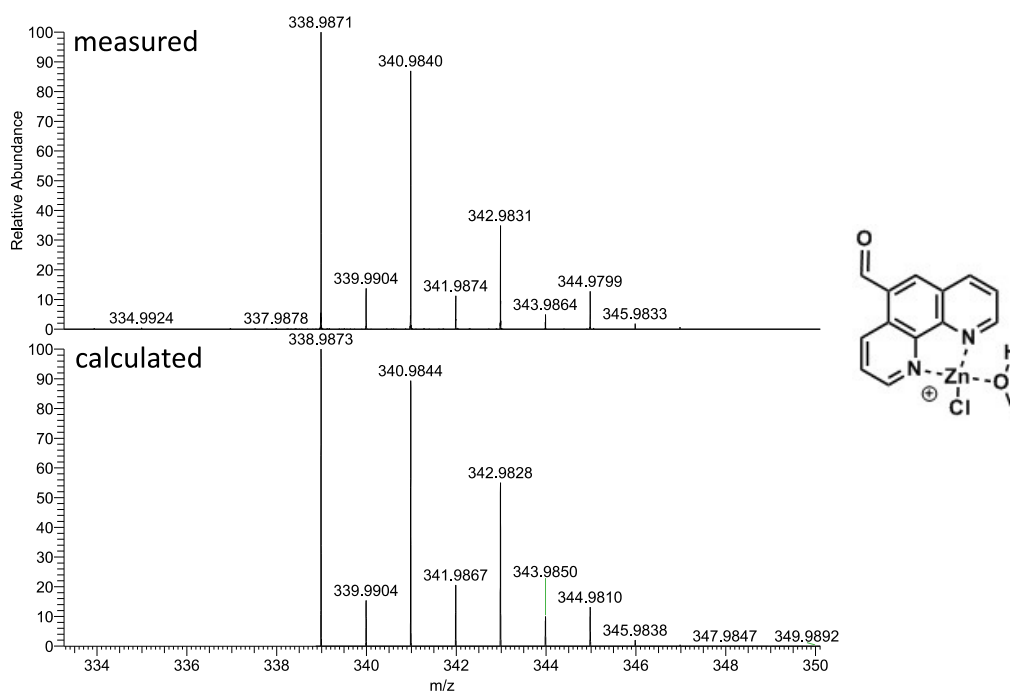
**Figure S12:** HR-ESI<sup>+</sup> mass spectra and calculated spectra of fragments detected in product solution of **2**. The four shown species originate from the known rearrangement of tinsulfide clusters in mass spectrometry measurements from the DD-like topology with the core composition [Sn<sub>4</sub>S<sub>6</sub>] to the ionized DHC topology with the core composition [Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub>]. The four Signals arise from the DHC molecule with three (b), two (c), one (d) and zero (e) attached bipyridine ligands to it, which is determined by the matching of mass and isotopic pattern of measured and calculated spectra.

### Synthesis of [Zn(C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>CHO)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**4**)

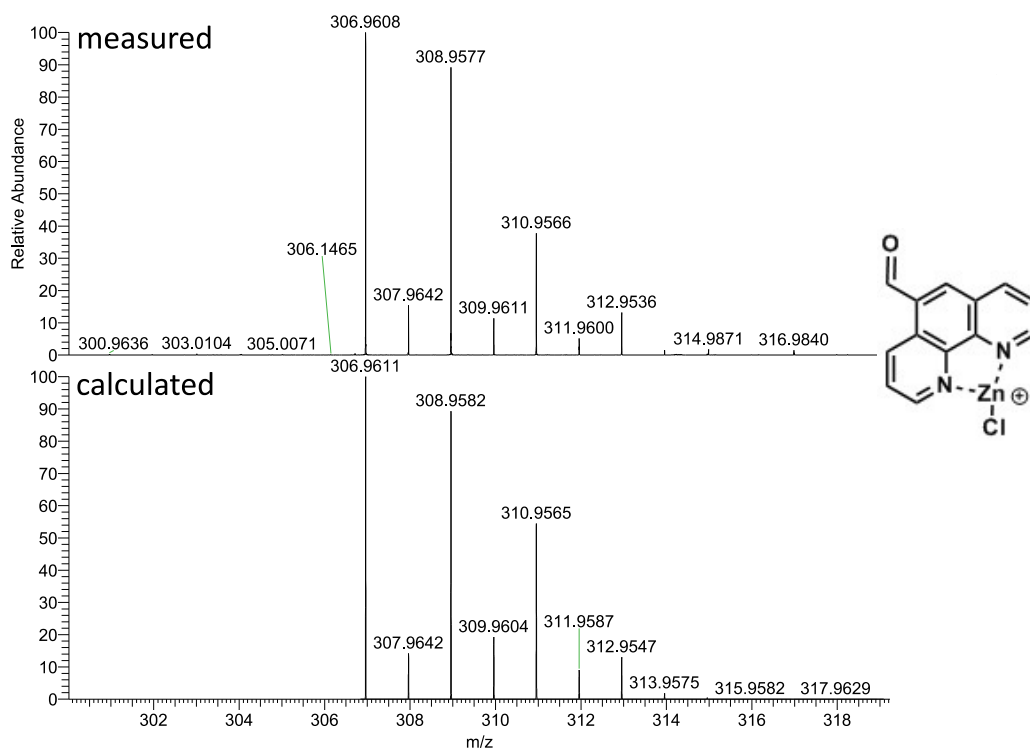
To a solution of 1,10-phenanthroline-5-carboxaldehyde (71 mg, 0.34 mmol) in 25 mL DCM, a suspension of solid ZnCl<sub>2</sub> (46 mg, 0.33 mmol) in 5 mL DCM was added and the mixture stirred overnight. After filtration, the solution is layered with n-pentane and after several days' crystalline colorless bars of **4** can be found.



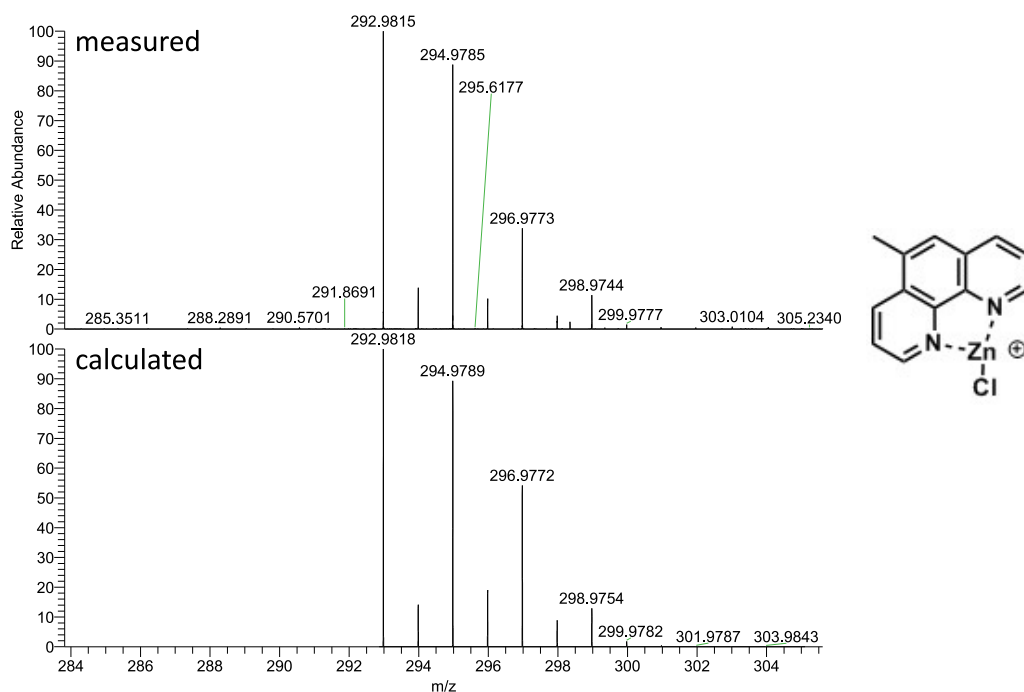
**Figure S13:** Overview ESI<sup>+</sup> mass spectrum of a product solution of **4**.



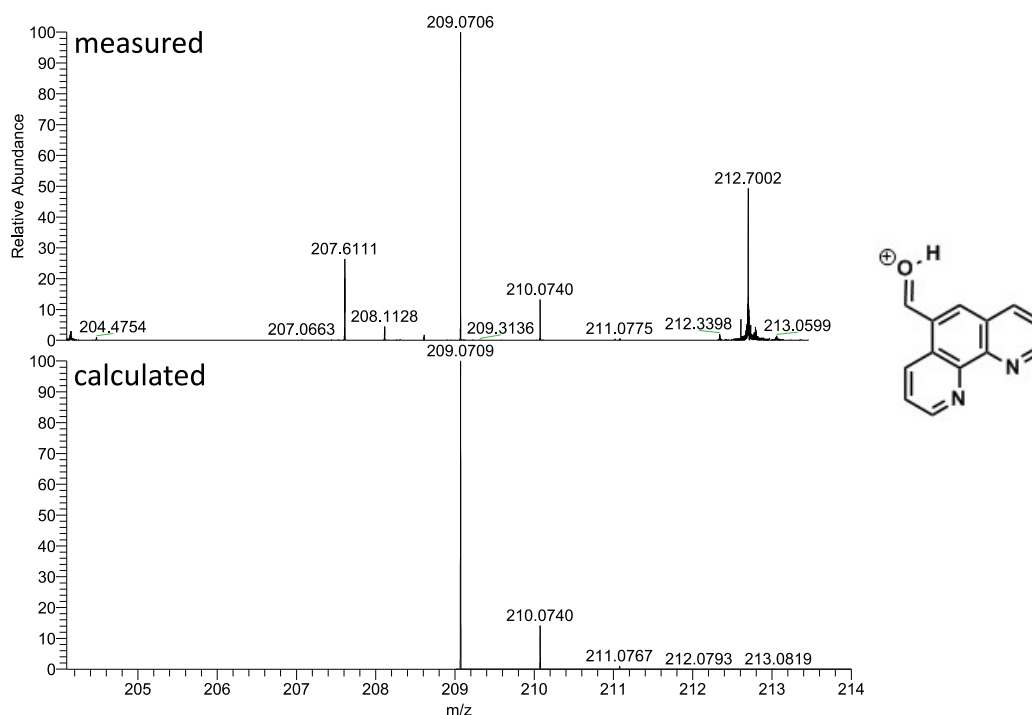
**Figure S14:** HR-ESI<sup>+</sup> mass spectrum and calculated isotopic pattern for fragment a with the sum formula [C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O-ZnCl-CH<sub>3</sub>OH]<sup>+</sup>.



**Figure S15:** HR-ESI<sup>+</sup> mass spectrum and calculated isotopic pattern for fragment b with the sum formula [C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O-ZnCl]<sup>+</sup>.



**Figure S16:** HR-ESI<sup>+</sup> mass spectrum and calculated isotopic pattern for fragment c with the sum formula [C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>-ZnCl]<sup>+</sup>.



**Figure S17:** HR-ESI<sup>+</sup> mass spectrum and calculated isotopic pattern for fragment d with the sum formula [C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O-H]<sup>+</sup>.

#### Synthesis of [(R<sup>p</sup>-bipyZnCl<sub>2</sub>Sn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>](5) (R<sup>p</sup>-bipy= CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(Me)N-NC(H)-p-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)

**2** (50 mg, 0.028 mmol) was dissolved in 15 mL DCM. A suspension of solid ZnCl<sub>2</sub> (25 mg, 0.188 mmol) in 5 mL DCM was added to the solution. The solid dissolved throughout reaction and pale yellow crystals of **5** were formed after several weeks. The solubility of the product is insufficient for NMR measurements, but allows ESI<sup>+</sup>-measurement. HRMS (ESI<sup>+</sup>): m/z calc.: 2158.7088 [M-ZnCl<sub>3</sub>]<sup>+</sup> found: 2158.7187.

The overview (Fig. S18) shows the mass spectrum after reaction of compound **2** with ZnCl<sub>2</sub>. As the molecular compound has to be charged for a measurement, a chlorine atom is detached during ionization process. Three molecular Signals can be assigned to compound **5**. The molecule with the sum formula (R<sup>p</sup>-bipySn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub> with one attached ZnCl<sup>+</sup> unit (c, m/z= 1484.98) is found as well as the molecule with a ZnCl<sub>2</sub> and a ZnCl<sup>+</sup> unit (b, m/z=2020.85) attached to it. And the highest molecule to be detected has two ZnCl<sub>2</sub> units and a ZnCl<sup>+</sup> unit (a, m/z=2156.71) attached to it. During the ionization process the DD-like topology molecules with the core composition [Sn<sub>4</sub>S<sub>6</sub>] can undergo a rearrangement to the charged DHC topology with the core composition [Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub>]. These rearrangement products can be seen in this spectrum as the DHC-core with three (d), two (e) and one (f) bipyridine units attached to it.

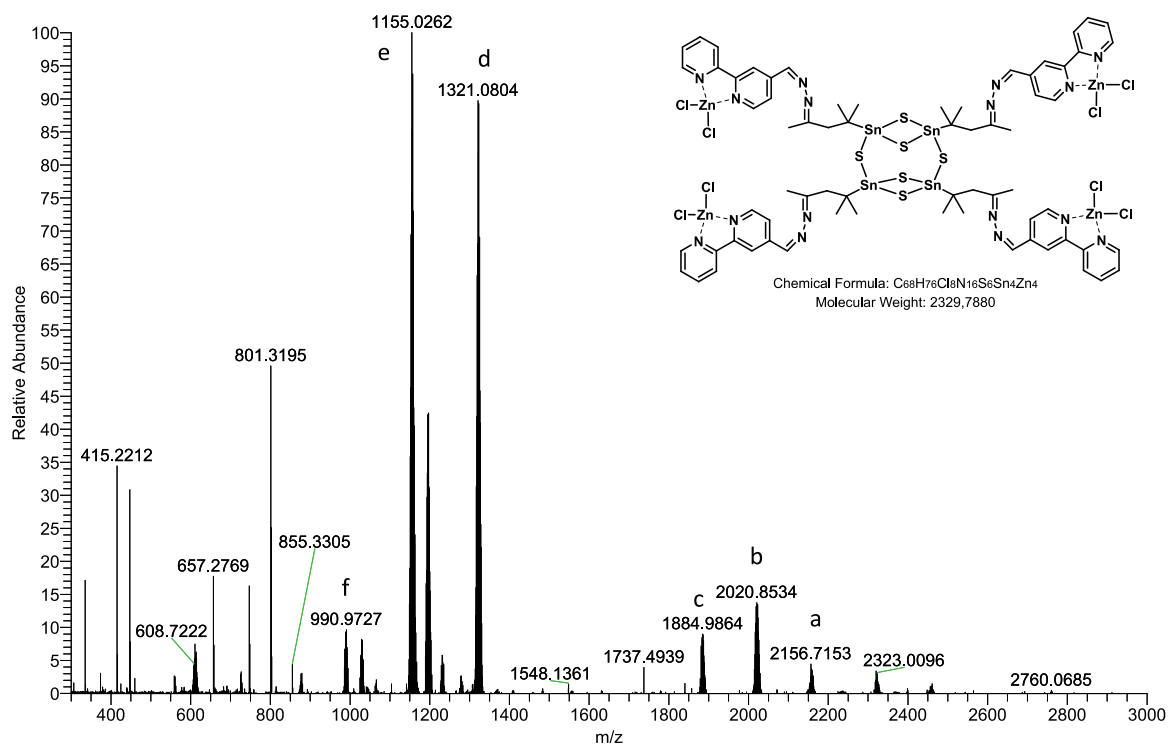


Figure S18: Overview ESI<sup>+</sup> mass spectrum of a product solution of 5.

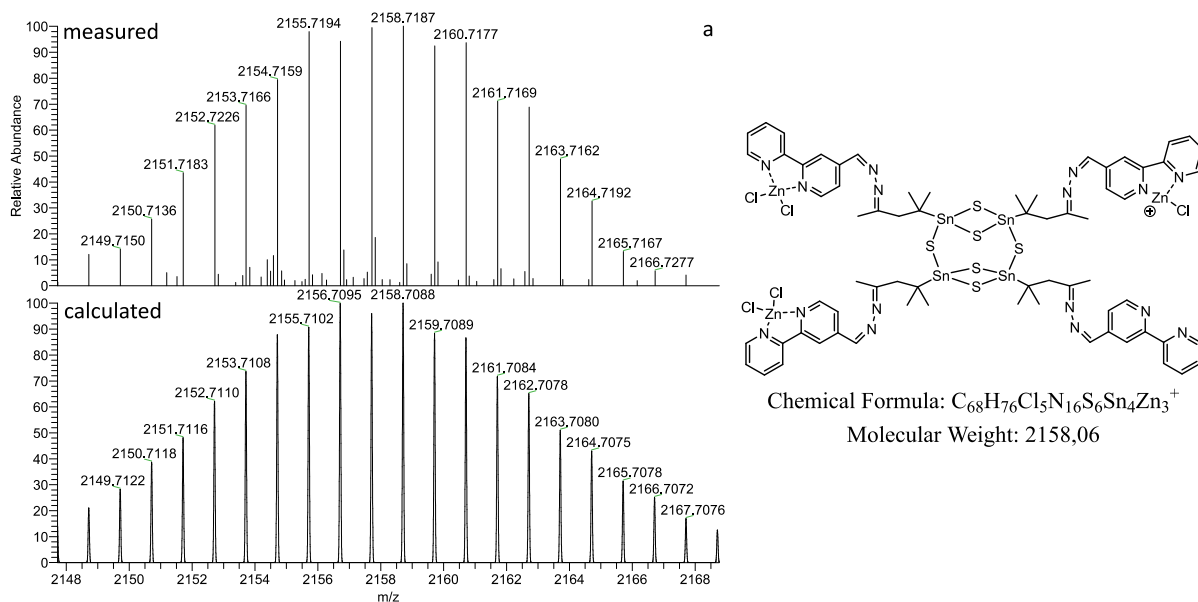
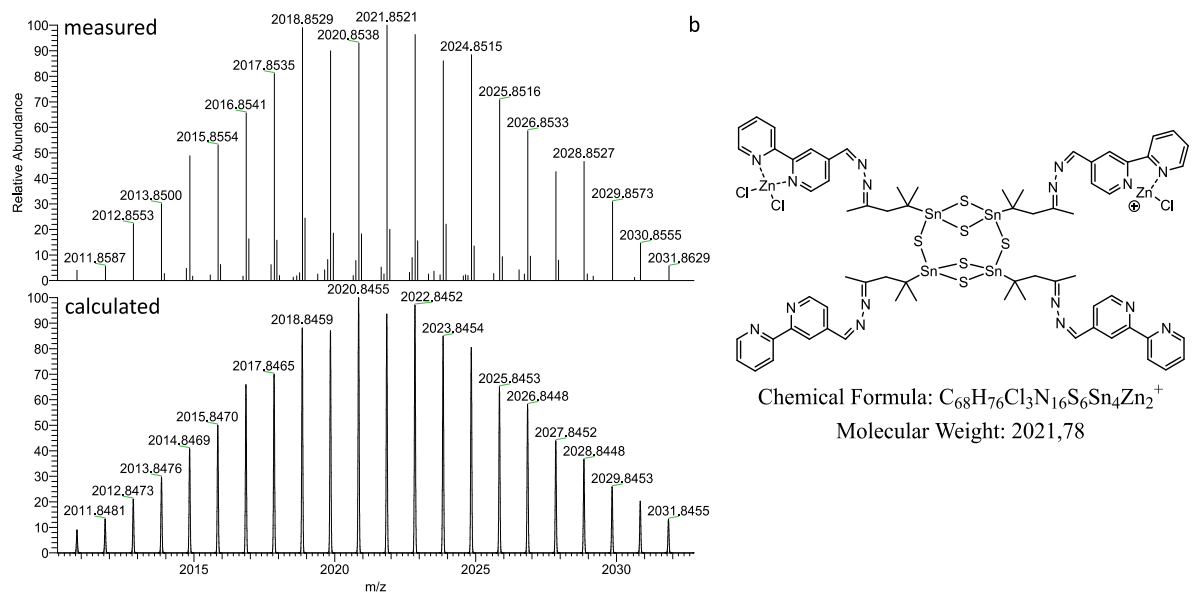
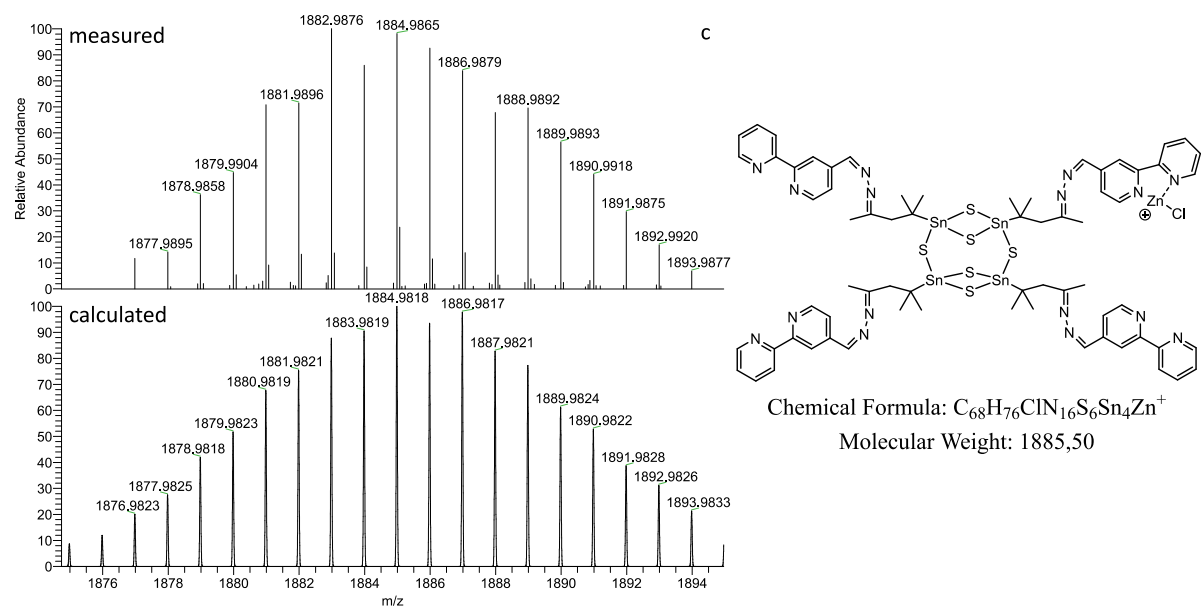


Figure S19: HR-ESI<sup>+</sup> mass spectrum and calculated isotopic pattern for fragment a with the sum formula  $[C_{68}H_{76}N_{16}S_6Sn_4Zn_3]^+$ .

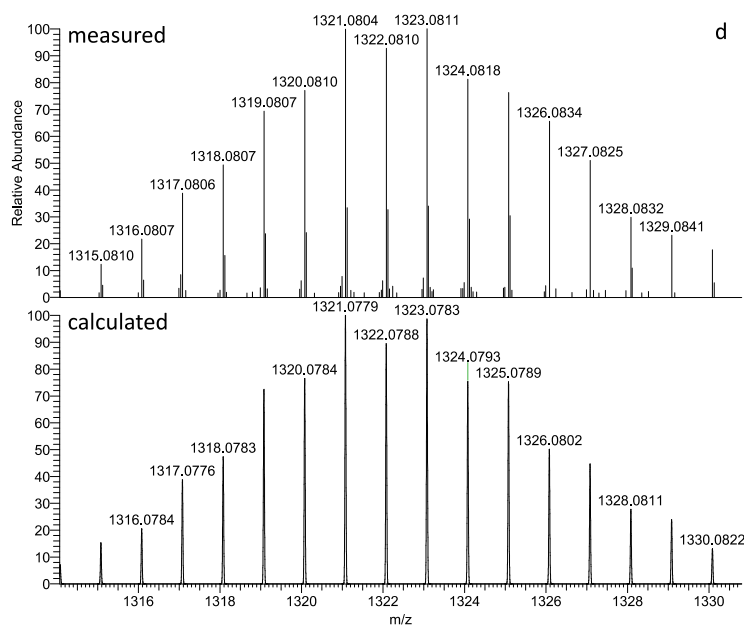




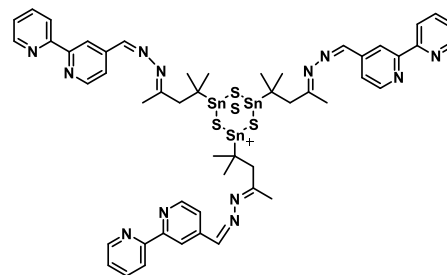
**Figure S20:** HR-ESI<sup>+</sup> mass spectrum and calculated isotopic pattern for fragment b with the sum formula  $[C_{68}H_{76}N_{16}S_6Sn_4-Zn_2Cl_3]^+$ .



**Figure S21:** HR-ESI<sup>+</sup> mass spectrum and calculated isotopic pattern for fragment c with the sum formula  $[C_{68}H_{76}N_{16}S_6Sn_4-ZnCl]^+$ .

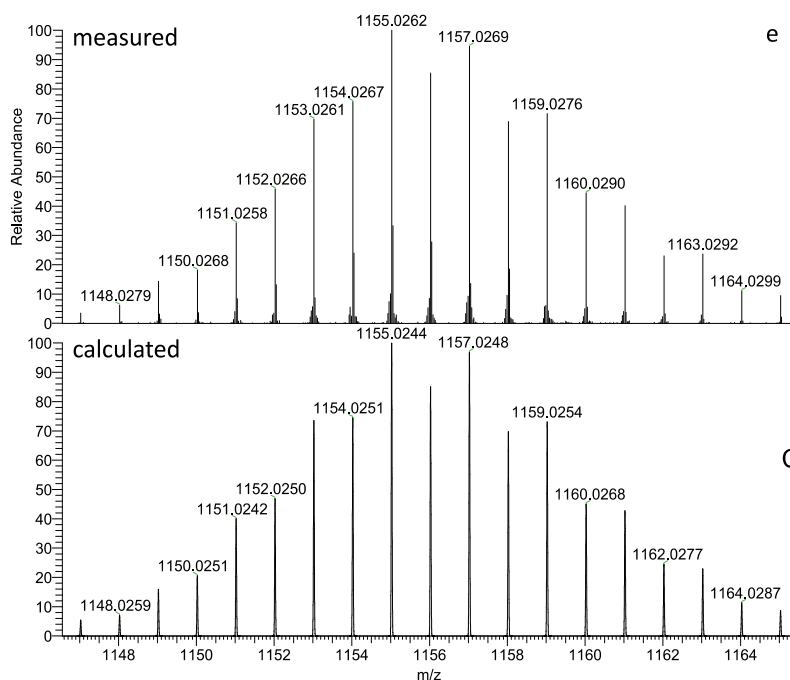


d

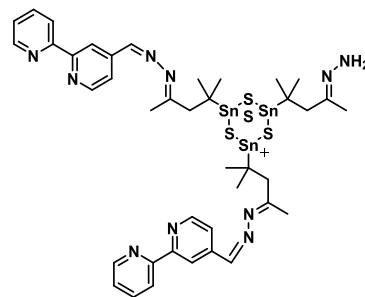


Chemical Formula:  $C_{51}H_{57}N_{12}S_4Sn_3^+$   
Molecular Weight: 1322,47

**Figure S22:** HR-ESI<sup>+</sup> mass spectrum and calculated isotopic pattern for fragment d with the sum formula  $[C_{51}H_{57}N_{12}S_4Sn_3]^+$ .

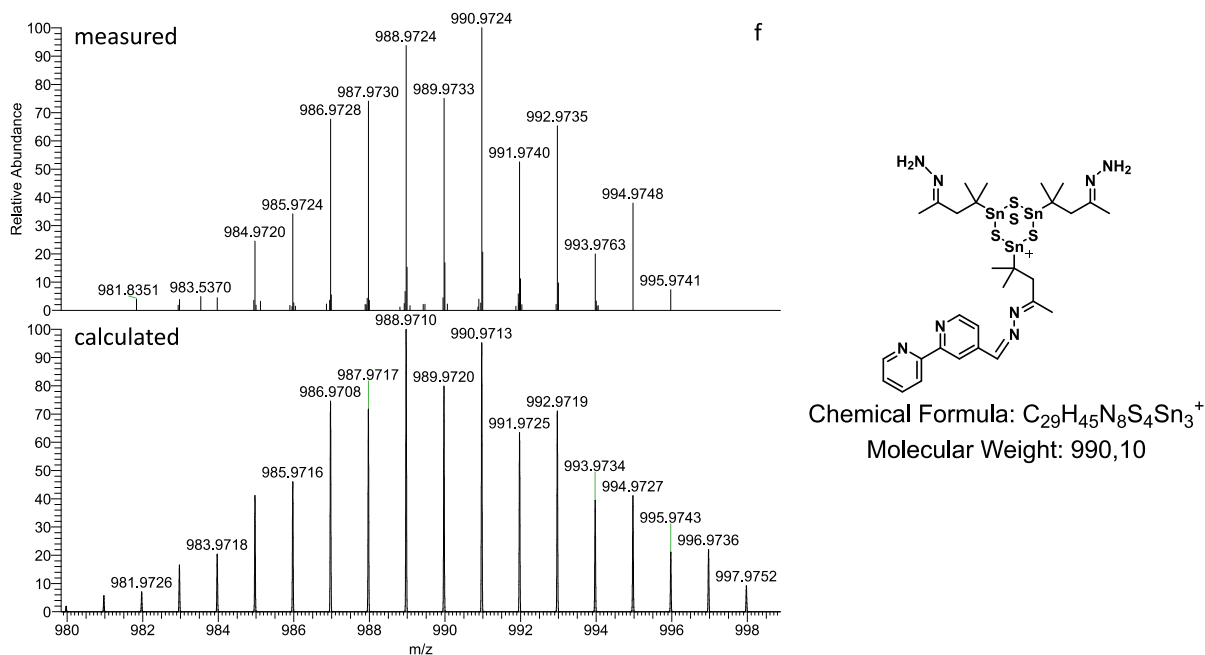


e



Chemical Formula:  $C_{40}H_{51}N_{10}S_4Sn_3^+$   
Molecular Weight: 1156,29

**Figure S23:** HR-ESI<sup>+</sup> mass spectrum and calculated isotopic pattern for fragment e with the sum formula  $[C_{40}H_{51}N_{10}S_4Sn_3]^+$ .



**Figure S24:** HR-ESI<sup>+</sup> mass spectrum and calculated isotopic pattern for fragment f with the sum formula  $[C_{29}H_{45}N_8S_4Sn_3]^+$ .

### Synthesis of $C_{10}H_7N_2CHOZnCl_2$ (**6**)

To a solution of 2,2'-bipyridine-4-carbaldehyde (30 mg, 0.162 mmol) in 3 mL DCM solid  $ZnCl_2$  (56 mg, 0.41 mmol) was added and stirred for 2 days. The resulting solution was filtered and layered with *n*-hexane. Colorless crystals of **6** form within few days.

### Synthesis of $\{Co[\eta^3-(N,N\text{-Bipy})]Cl_2\}$ (**7**)

A solution of **B** (20.6 mg, 0.009 mmol) in 6 mL DCM was layered with a solution of  $[Co(PPh_3)_2Cl_2]$  (148.8 mg, 0.074 mmol) in 12 mL THF. Green Crystals of **7** form within few days.

### Synthesis of $[Ru(dms\sigma)\eta^3-(N,N\text{-Bipy})Cl_2]$ (**8**)

$[Ru(dms\sigma)_4Cl_2]$  (52.4 mg, 0.01 mmol) was dissolved in 4 mL DCM, added to a solution of **B** (90.4 mg 0.041mmol) in 4 mL DCM and stirred at room temperature for 16 h. After filtration and layering with toluene crystals of **3** can be isolated.

## 2. Single crystal X-ray diffraction measurement and crystallographic details

### a. General remarks

X-ray crystal structures of compound **1** to **6** were measured using a STOE StadiVari diffractometer applying a Cu-K $\alpha$  X-ray radiation source ( $\lambda=1.54186$ ). Single-crystal X-ray analysis of compound **7** and **8** were performed on a STOE IPDS 2T diffractometer applying a Mo-K $\alpha$  X-ray source ( $\lambda= 0.71073$  Å). All measurements were carried out at 100 K. Reflection Data were processed with X-Area 1<sup>[4]</sup>. The structures were solved by intrinsic Phase methods in SHELXT<sup>[5]</sup> and refined by full-matrix-least-squares refinement against  $F^2$  in SHELXL <sup>[6]</sup> using the Olex2 <sup>[7]</sup> user interface. Non-carbon atoms in all structures are shown with thermal ellipsoids at 50% probability. Carbon atoms are drawn as wires, hydrogen atoms are omitted for clarity. Table S1 to S4 summarize data collection and refinement details.

### Crystallographic data and refinement details

**Table S1** Crystallographic data and refinement results of compound **1** and **2**.

compound	1	2
Empirical formula	C <sub>79.5</sub> H <sub>83</sub> Cl <sub>7</sub> N <sub>16</sub> S <sub>6</sub> Sn <sub>4</sub>	C <sub>68</sub> H <sub>77</sub> N <sub>16</sub> OS <sub>6</sub> Sn <sub>4</sub>
Formula weight /g mol <sup>-1</sup>	2177.88	1801.57
Crystal color, shape	light yellow, block	light yellow, plate
Crystal system	orthorhombic	monoclinic
Space group	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P2</i> / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	25.9881(11)	15.6802(3)
<i>b</i> /Å	22.3278(7)	20.3433(3)
<i>c</i> /Å	15.5336(5)	12.4505(2)
$\alpha$ /°	90	90
$\beta$ /°	90	109.1940(10)
$\gamma$ /°	90	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	9013.5(6)	3750.77(11)
<i>Z</i>	4	2
$\rho_{\text{calc}}$ /g·cm <sup>-3</sup>	1.605	1.595
$\mu$ (Cu K $\alpha$ ) / mm <sup>-1</sup>	12.331	12.448
Absorption correction type	spherical	spherical
Min. / max. transmission	0.0099/0.0419	0.0970/0.8062
2 $\theta$ range / °	6.802-129.992	5.96-140.11
Reflections measured	138809	37792
<i>R</i> (int)	0.0726	0.0463
Independent reflections	15178	7353
Parameters	1094	497
Restraints	25	1
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0534/0.1306	0.0341/0.0850
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (all data)	0.0696/0.1366	0.0431/0.0885
<i>Goof</i> (all data)	0.910	0.986
Max. peak/hole /e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	1.56/-0.57	0.802/-0.902
Flack Parameter	0.038(4)	
CCDC number	1989633	1989631

**Table S2** Crystallographic data and refinement results of compound **3** and **4**.

compound	<b>3</b>	<b>4</b>
Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub>
Formula weight /g mol <sup>-1</sup>	364.41	688.97
Crystal color, shape	Colorless, block	Colorless, needle
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> /Å	7.9437(5)	19.5229(5)
<i>b</i> /Å	10.9876(5)	18.0694(3)
<i>c</i> /Å	10.2274(5)	8.8084(2)
$\alpha$ /°	90	90
$\beta$ /°	90.435(4)	102.320(2)
$\gamma$ /°	90	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	892.64(8)	3035.76(12)
<i>Z</i>	2	4
$\rho_{\text{calc}}$ /g·cm <sup>-3</sup>	1.356	1.507
$\mu(\text{Cu K}\alpha)$ /mm <sup>-1</sup>	0.678	5.427
Absorption correction type	spherical	spherical
Min. / max. transmission	0.893/0.935	0.497/0.812
2 $\theta$ range /°	11.822 - 142.134	9.274-144.672
Reflections measured	14268	27673
<i>R</i> (int)	0.0375	0.0502
Independent reflections	1725	2983
Parameters	127	172
Restraints	0	0
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0320/0.0750	0.0309/0.0768
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (all data)	0.0510/0.0788	0.0375/0.0784
<i>Goof</i> (all data)	0.939	0.902
Max. peak/hole /e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	0.18/-0.14	0.28/-0.58
CCDC number	1989628	1989630

**Table S3** Crystallographic data and refinement results of compound **5** and **6**.

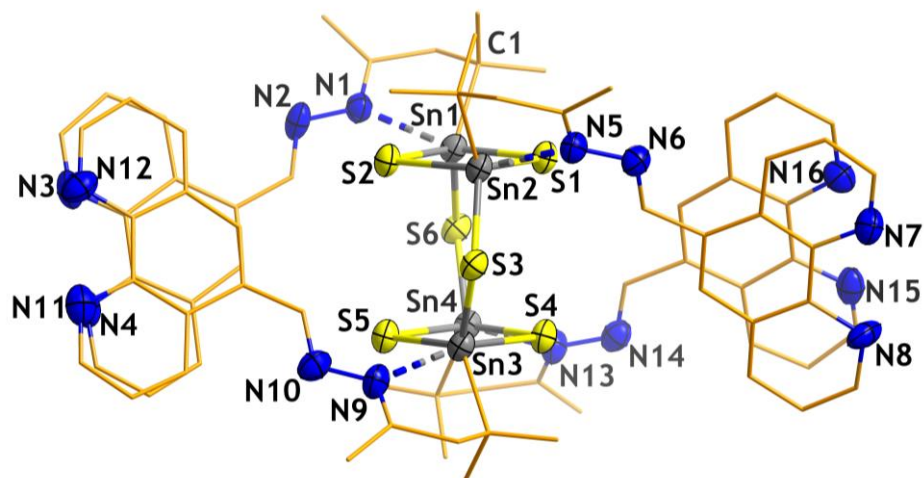
<b>compound</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Empirical formula	C <sub>68</sub> H <sub>76</sub> Cl <sub>8</sub> N <sub>16</sub> S <sub>6</sub> Sn <sub>4</sub> Zn <sub>4</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> OZn
Formula weight /g mol <sup>-1</sup>	2329.64	320.46
Crystal color, shape	Light yellow, plate	colorless, plate
Crystal system	Tetragonal	triclinic
Space group	<i>P</i> 4 <sub>2</sub> 2 <sub>1</sub> 2	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	23.7332(11)	8.2052(6)
<i>b</i> /Å	23.7332(11)	8.6043(5)
<i>c</i> /Å	11.4025(7)	9.7408(6)
$\alpha$ /°	90	98.959(5)
$\beta$ /°	90	97.490(6)
$\gamma$ /°	90	115.238(5)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	6422.6(7)	599.38(7)
<i>Z</i>	2	2
$\rho_{\text{calc}}$ /g·cm <sup>-3</sup>	1.205	1.776
$\mu$ (Cu K $\alpha$ ) /mm <sup>-1</sup>	9.598	6.812
Absorption correction type	spherical	spherical
Min. / max. transmission	0.0001/0.0136	0.0219/0.3306
2 $\theta$ range /°	8.604-84.848	9.422-134.99
Reflections measured	25938	10770
<i>R</i> (int)	0.0686	0.1034
Independent reflections	2233	2150
Parameters	218	154
Restraints	132	0
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0868/0.2081	0.0487/0.1049
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (all data)	0.1108/0.2328	0.0883/0.1115
<i>Goof</i> (all data)	0.947	0.763
Max. peak/hole /e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	0.59/-0.39	0.55/-0.35
Flack parameter	0.06(4)	–
CCDC number	1989635	1989629

**Table S4** Crystallographic data and refinement results of compound **7** and **8**.

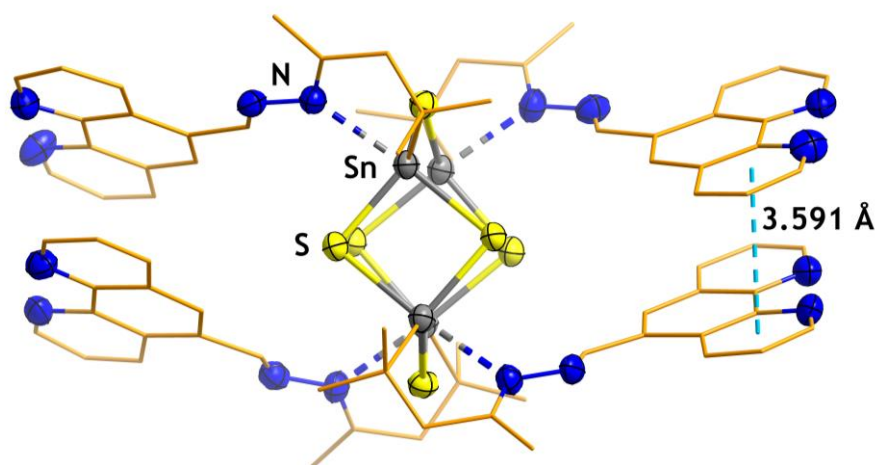
compound	<b>7</b>	<b>8</b>
Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>4</sub>	C <sub>35</sub> H <sub>44</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Formula weight /g mol <sup>-1</sup>	342.09	1016.84
Crystal color, shape	Dark green, block	Brown block
Crystal system	monoclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	10.6519(10)	8.2648(10)
<i>b</i> /Å	8.1804(6)	10.0946(9)
<i>c</i> /Å	15.5453(15)	12.9476(16)
$\alpha$ /°	90	104.143(9)
$\beta$ /°	97.892(8)	101.316(10)
$\gamma$ /°	90	100.545(9)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	1341.7(2)	996.4(2)
<i>Z</i>	4	1
$\rho_{\text{calc}}$ /g·cm <sup>-3</sup>	1.693	1.695
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ) /mm <sup>-1</sup>	1.666	1.175
Absorption correction type	numerical	numerical
Min. / max. transmission	0.1046/0.1275	0.813, 0.934
2 $\theta$ range /°	3.860-53.834	4.614 - 51.222°
Reflections measured	9641	7900
<i>R</i> (int)	0.0490	0.0350
Independent reflections	2841	3682
Parameters	174	248
Restraints	0	0
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0461/0.1050	0.0295/0.0763
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (all data)	0.0805/0.1124	0.0347/0.0785
<i>Goof</i> (all data)	0.786	1.050
Max. peak/hole /e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	0.80/-0.42	1.13/-0.40
CCDC number	1989632	1989634

## b. Supplementary crystal structure figures

### Molecular structure and packing diagram of compound 1

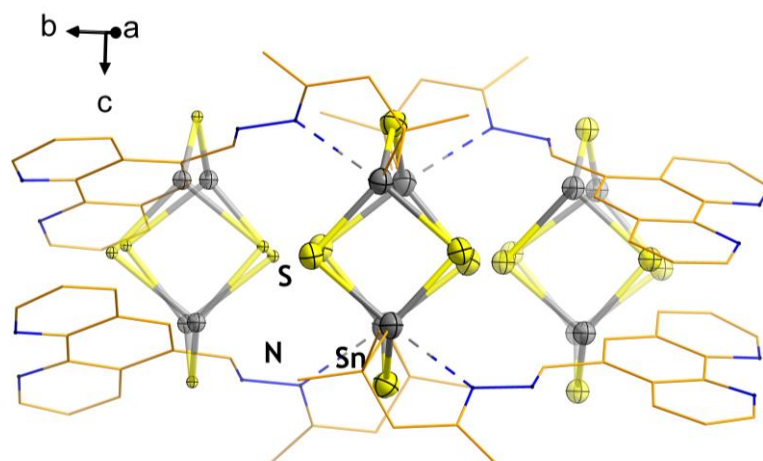


**Figure S25:** Molecular structure of compound **1** in side view, shown without the inorganic part of the minor disordered domains. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability, carbon atoms drawn as wires and hydrogen atoms omitted for clarity. The cocrystallised 3.5 molecules of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> also omitted.

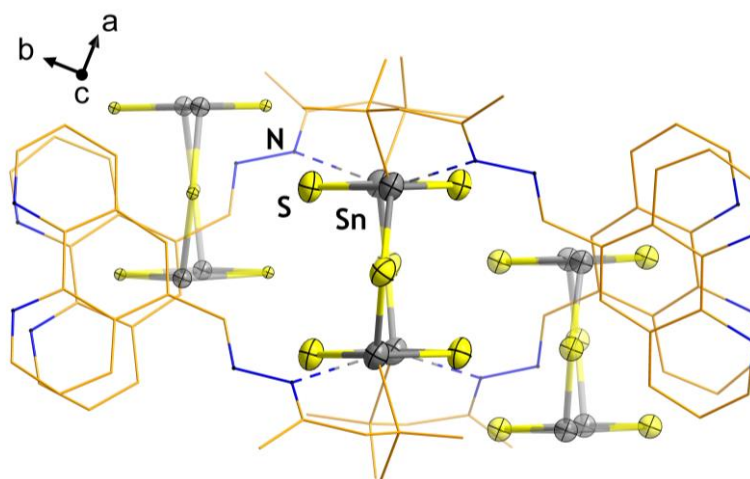


**Figure S26:** Molecular structure of compound **1** in top view shown without the inorganic part of the minor disordered domains. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability, carbon atoms drawn as wires and hydrogen atoms omitted for clarity. The cocrystallised 3.5 molecules of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> also omitted. The shortest centroid distance of the organic ligands is highlighted.

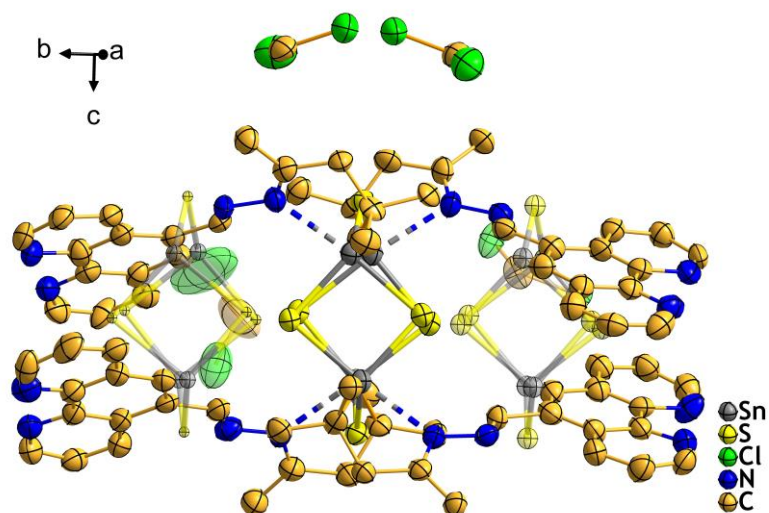




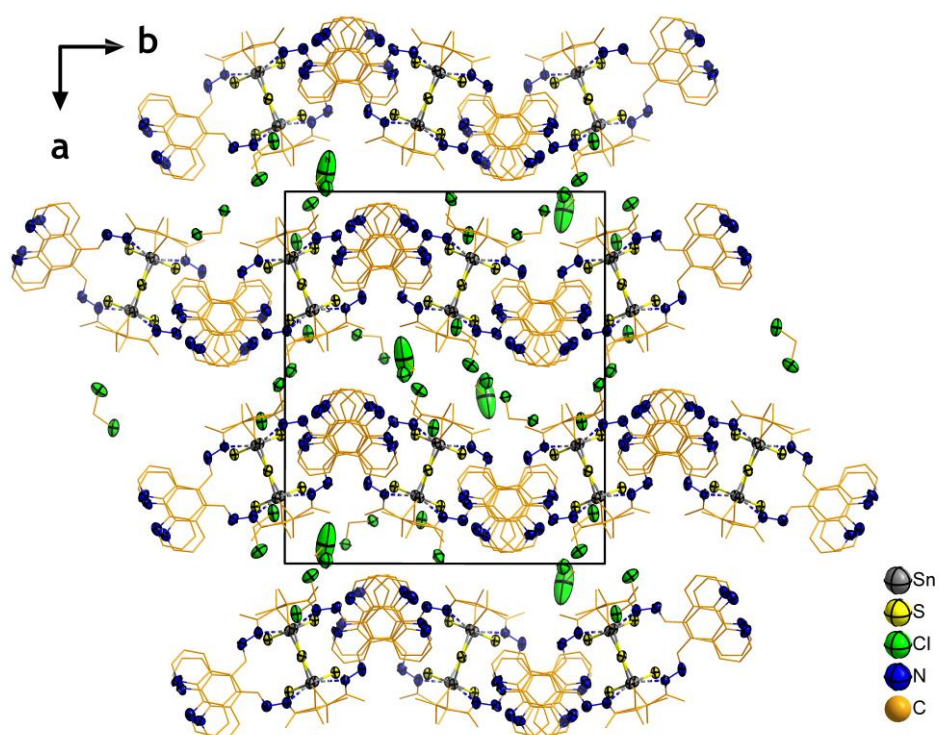
**Figure S27:** Molecular structure of compound **1** in top view, shown with the inorganic part of the minor disordered domains. The crystal structure exhibits three domains with refined occupancies of 90.82%, 6.5% and 2.68%, respectively. During the refinement of the major domain, we found thermal displacement parameters of C19, C27, C46 and C76 to be unusually elongated. Isotropic refinement revealed electron densities in close proximity which were attributed to Sn ions of domains 2 (Sn1A, Sn2A) and 3 (Sn3B, Sn4B). Subsequently, sulfur atoms of the minor domains were located from difference fourier maps. The disorder affects the whole molecule, but as the minor parts sum up to an occupancy of 9.18% the lighter atoms cannot be found and refined. The disordered molecules are shifted along the *b* axis by 4.45-4.54 Å and in the *ab*-plane by 1.96-1.97 Å (See Figure S28) Thermal ellipsoids are shown at 50% probability, carbon and nitrogen atoms drawn as wires and hydrogen atoms omitted for clarity. The co-crystallised 3.5 molecules of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> also omitted.



**Figure S28:** Molecular structure of compound **1** in side view, shown with the inorganic part of the minor disordered domains. The crystal structure comprises three domains, with the main part having an occupancy of 90.82%, the second part an occupancy of 6.5% and the third part with an occupancy of 2.68%. The disorder affects the whole molecule, but as the minor parts sum up to an occupancy of 9.18% the lighter atoms cannot be found and refined. The disordered molecules are shifted along the *ab* plane by 1.96-1.97 Å, which corresponds to half the height of the molecule. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability, carbon and nitrogen atoms drawn as wires and hydrogen atoms omitted for clarity. The cocrystallised 3.5 molecules of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> also omitted.

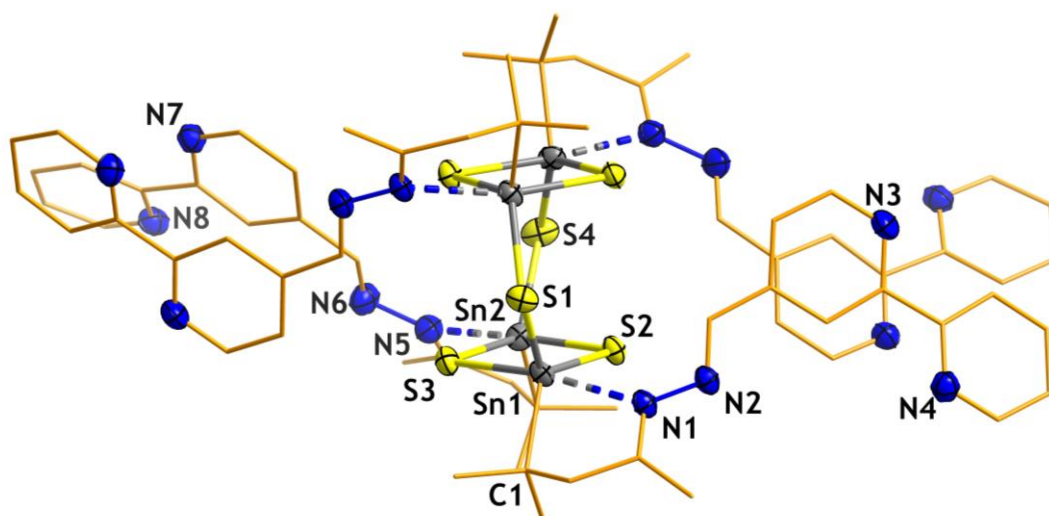


**Figure S29:** Asymmetric unit in the crystal structure of compound **1**, disordered inorganic part and cocrystallised CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> molecules displayed. Not fully occupied positions are shown semi transparent. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability.

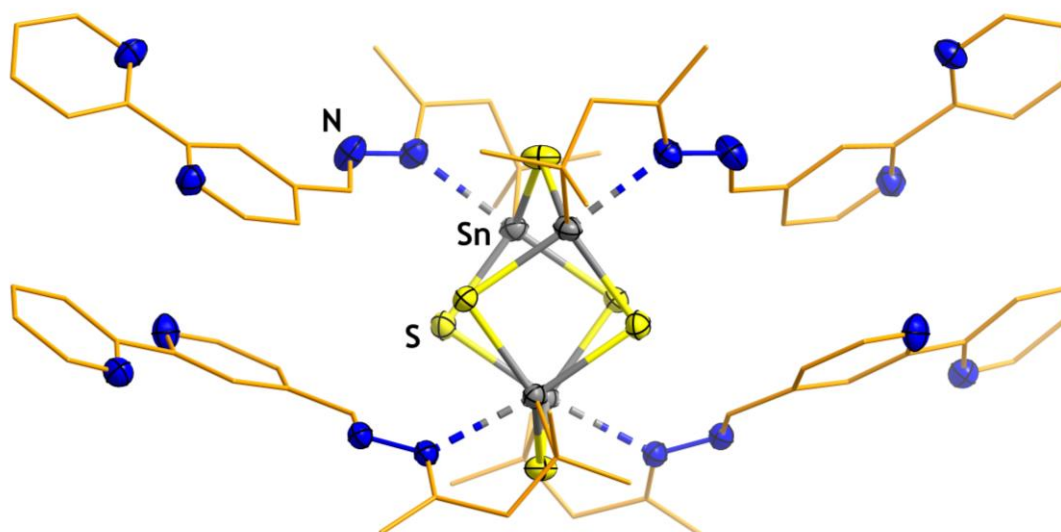


**Figure S30:** Packing of molecules of compound **1** in the unit cell with view along [001] shown without the inorganic part of the minor disordered domains. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability, carbon atoms drawn as wires and hydrogen atoms omitted for clarity.

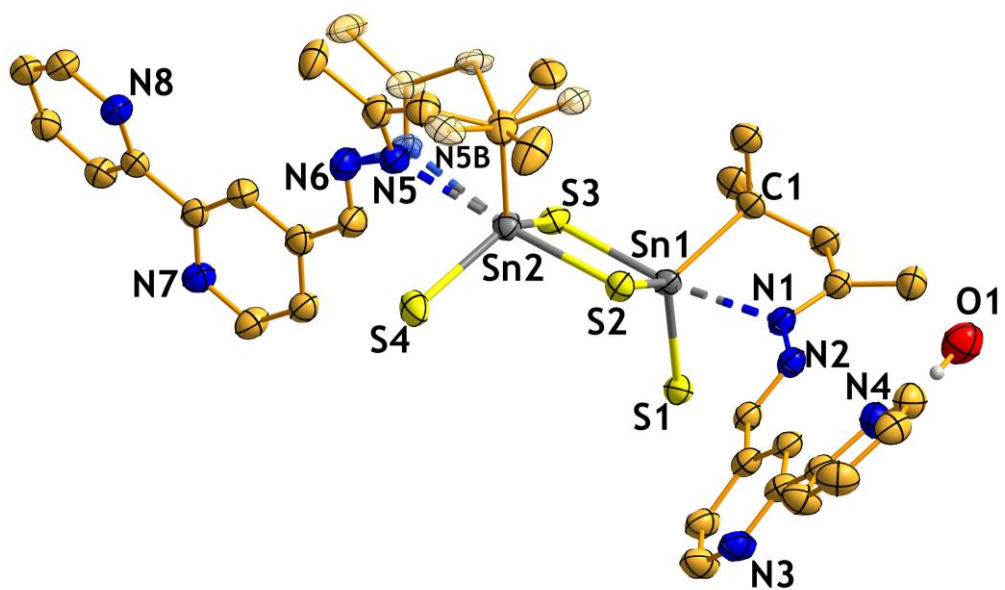
## Molecular structure and packing diagram of compound 2



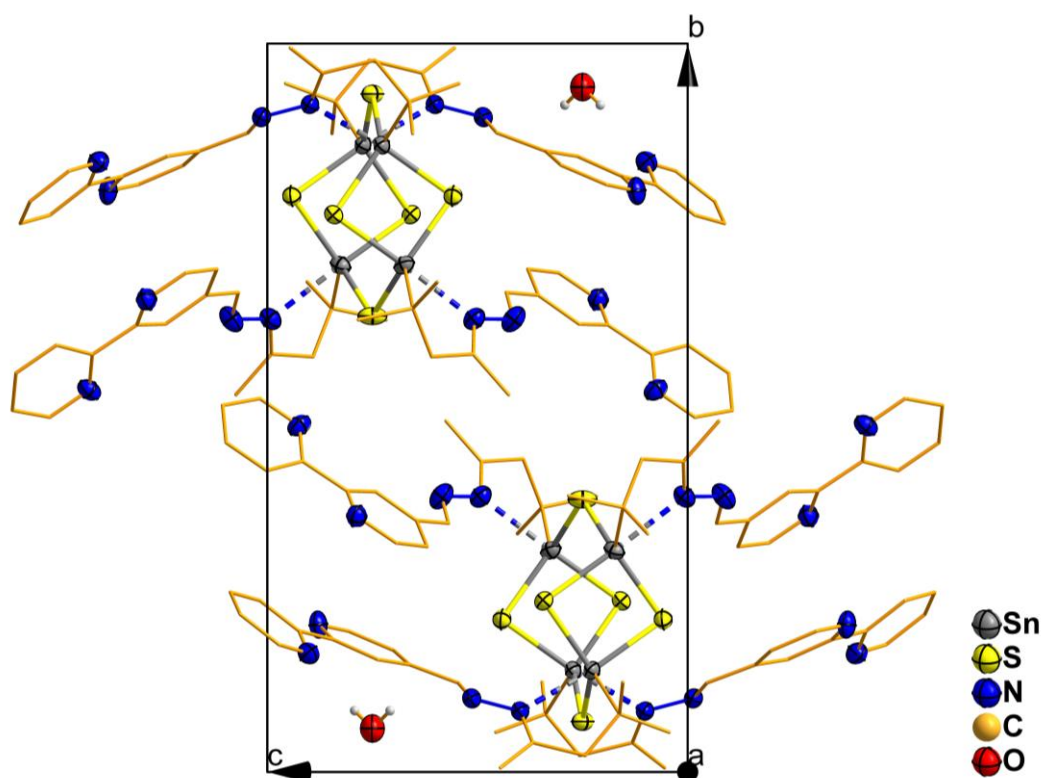
**Figure S31:** Molecular structure of compound 2 in side view shown without the disorder in the organic chain connecting the bipyridin ligand to the tinsulfide-core. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability, carbon atoms drawn as wires and hydrogen atoms omitted. The cocrystallised water molecule is also omitted.



**Figure S32:** Molecular structure of compound 2 in top view shown without the disorder in the organic chain connecting the bipyridin ligand to the tinsulfide-core. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability, carbon atoms drawn as wires and hydrogen atoms omitted. The cocrystallised water molecule is also omitted.



**Figure S33:** Asymmetric unit in the crystal structure of compound **2**, disorderd organic part and cocrystallised water molecule displayed. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability.



**Figure S34:** Packing of molecules of compound **2** in the unit cell with view along [100]. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability, carbon atoms drawn as wires and hydrogen atoms omitted for clarity.

Molecular structure and packing diagram of compound 3

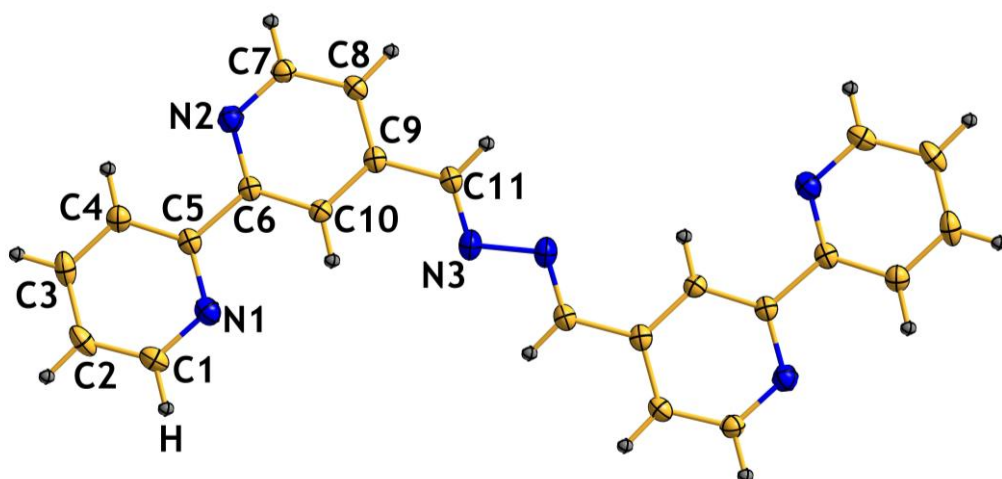


Figure S35: Molecular structure of compound 3. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability.

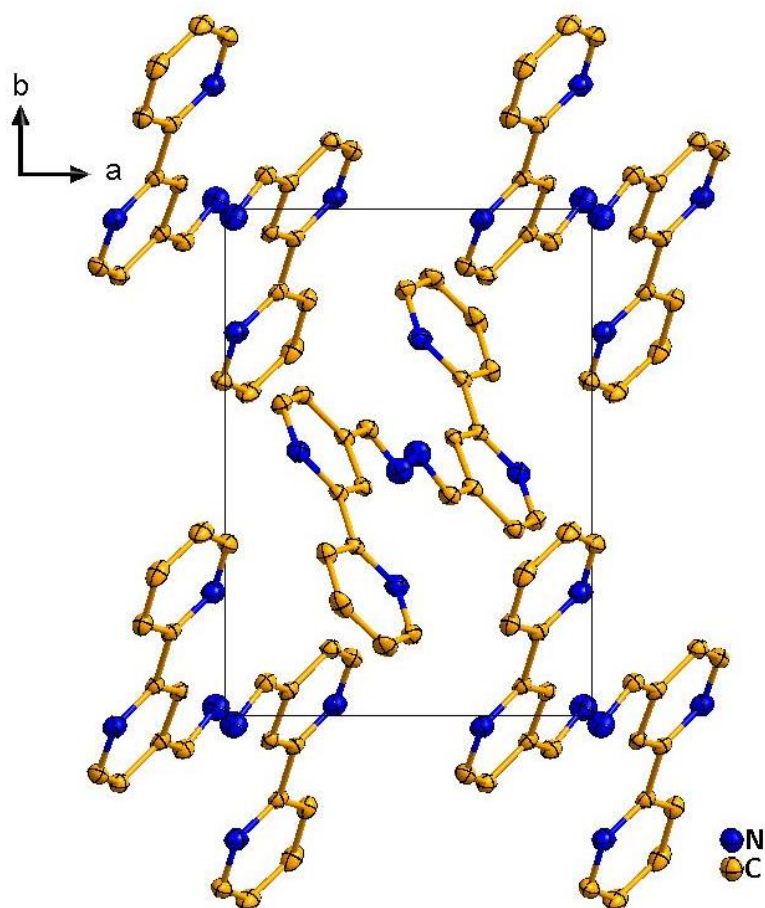
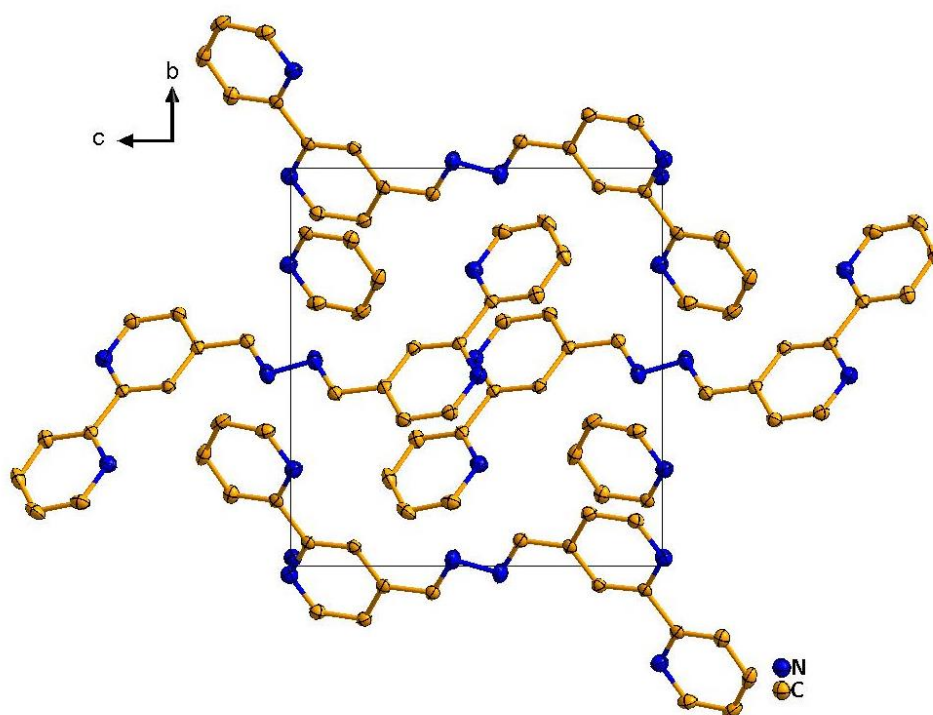
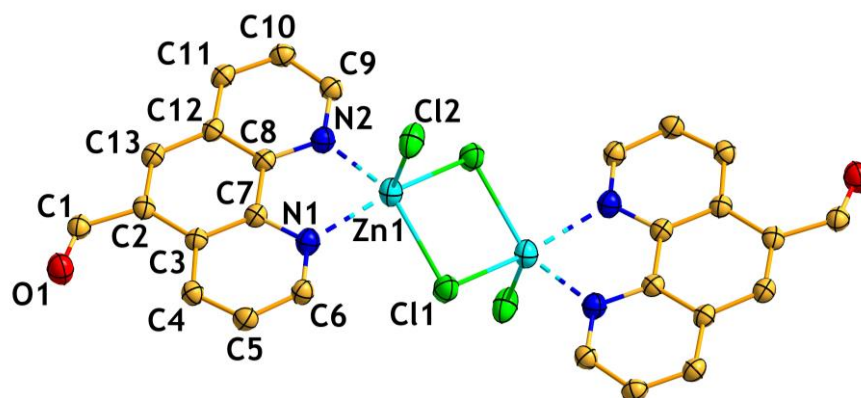


Figure S36: Packing of molecules of compound 3 in the unit cell with view along [001]. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability, hydrogen atoms omitted for clarity.

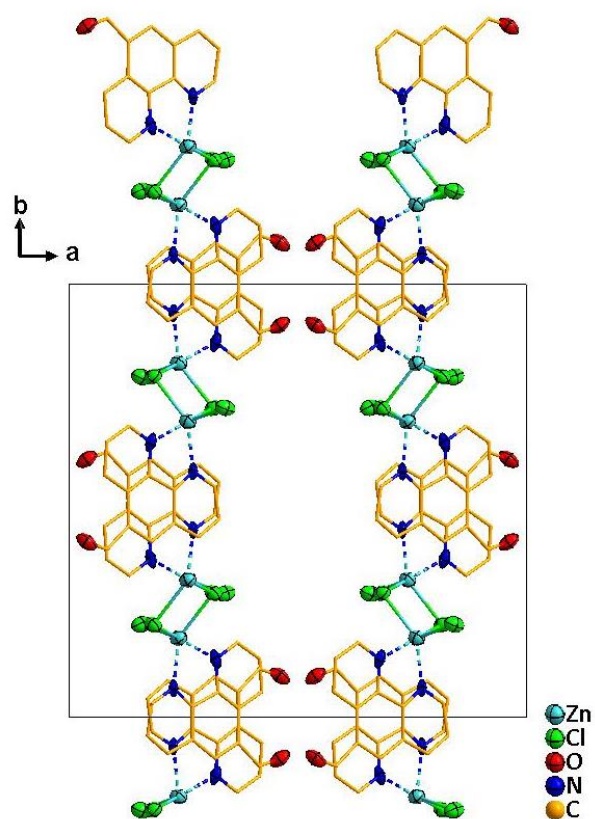


**Figure S37:** Packing of molecules of compound **3** in the unit cell with view along [100]. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability, hydrogen atoms omitted for clarity.

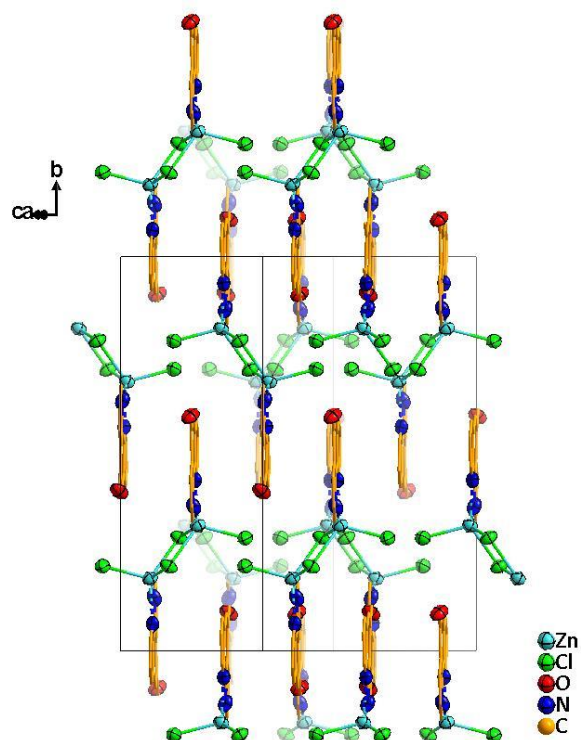
#### Molecular structure and packing diagram of compound **4**



**Figure S38:** Molecular structure of compound **4**. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability, carbon atoms drawn as wires and hydrogen atoms omitted.

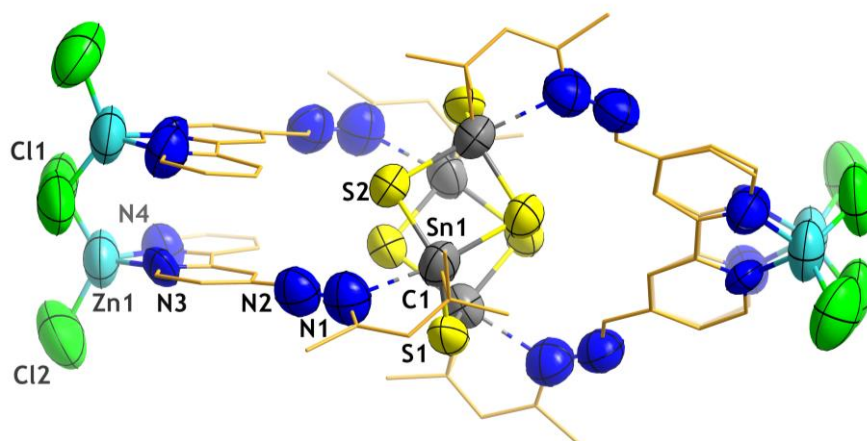


**Figure S39:** Packing of molecules of compound **4** in the unit cell with view along [001]. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability, carbon atoms drawn as wires and hydrogen atoms omitted for clarity.

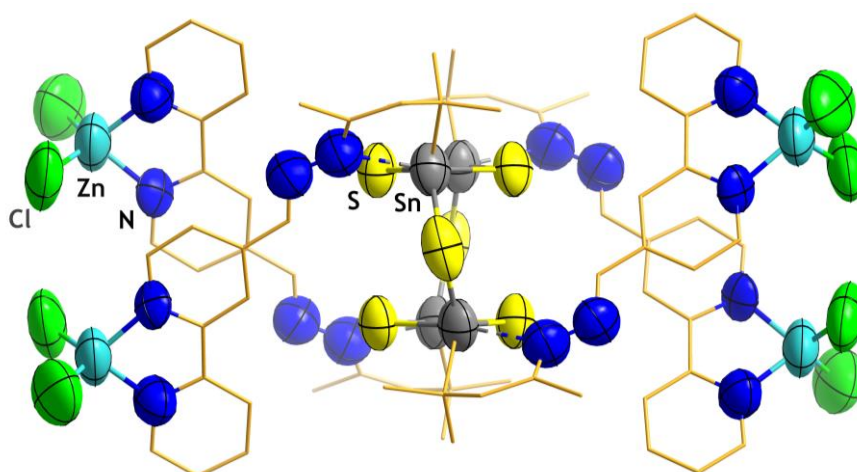


**Figure S40:** Packing of molecules of compound **4** in the unit cell. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability, carbon atoms drawn as wires and hydrogen atoms omitted for clarity.

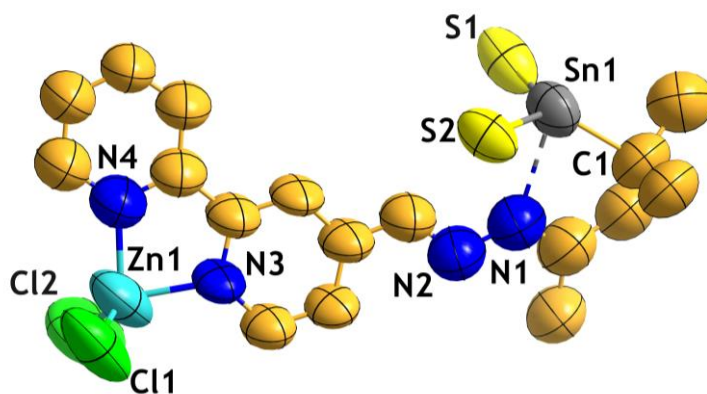
### Molecular structure and packing diagram of compound 5



**Figure S41:** Molecular structure of compound 5 in top view. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability, carbon atoms drawn as wires and hydrogen atoms omitted for clarity.

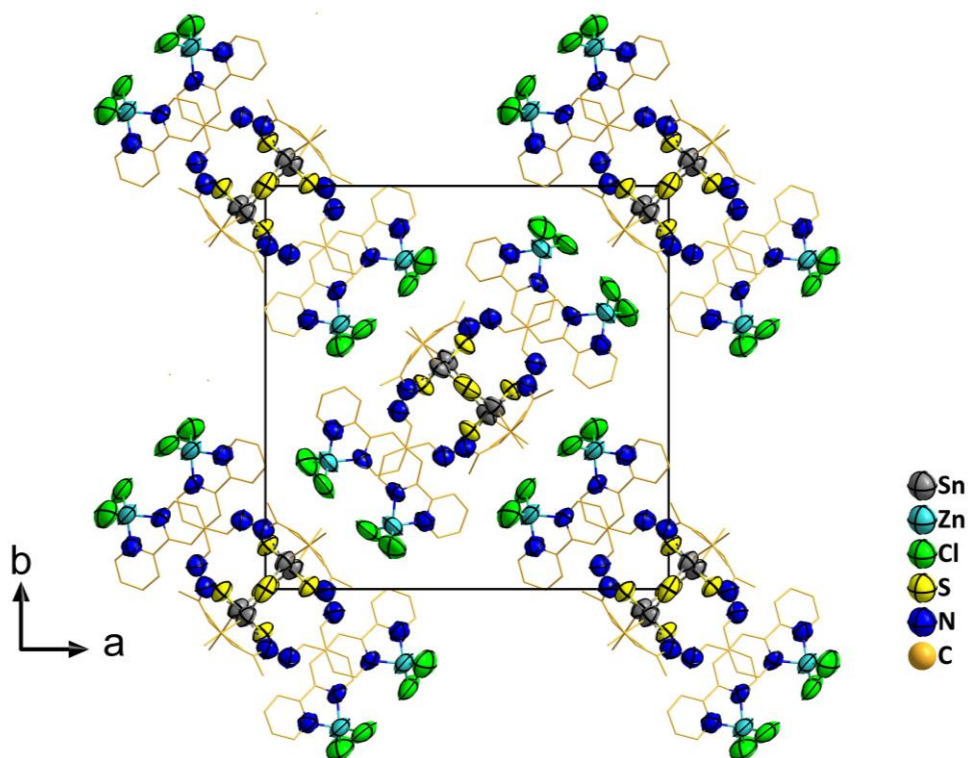


**Figure S42:** Molecular structure of compound 5 in side view. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability, carbon atoms drawn as wires and hydrogen atoms omitted for clarity.



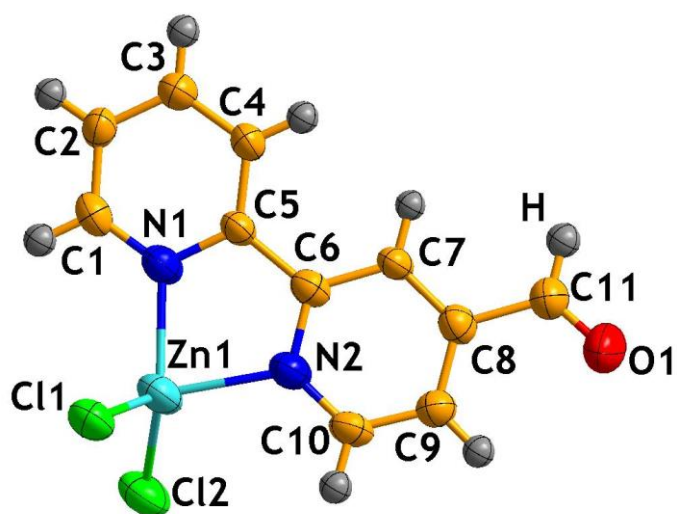
**Figure S43:** Asymmetric unit in the crystal structure of compound 5. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability.



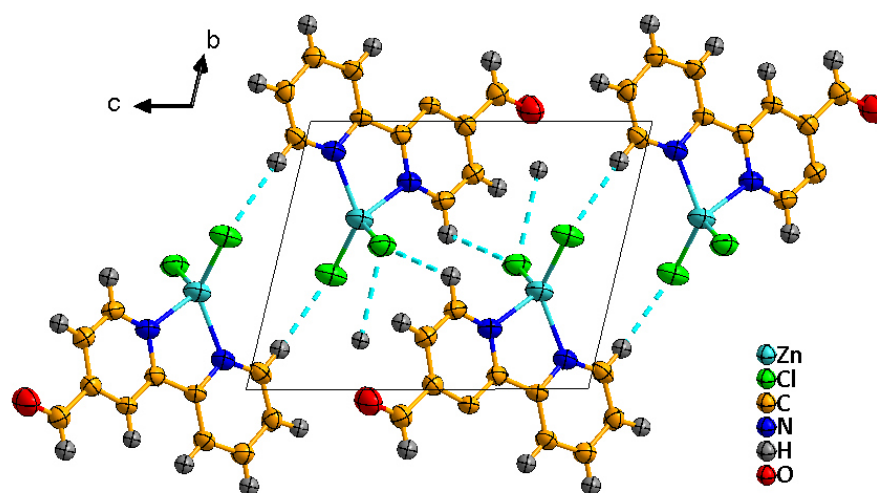


**Figure S44:** Packing of molecules of compound **5** in the unit cell with view along [001]. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability, carbon atoms drawn as wires and hydrogen atoms omitted for clarity.

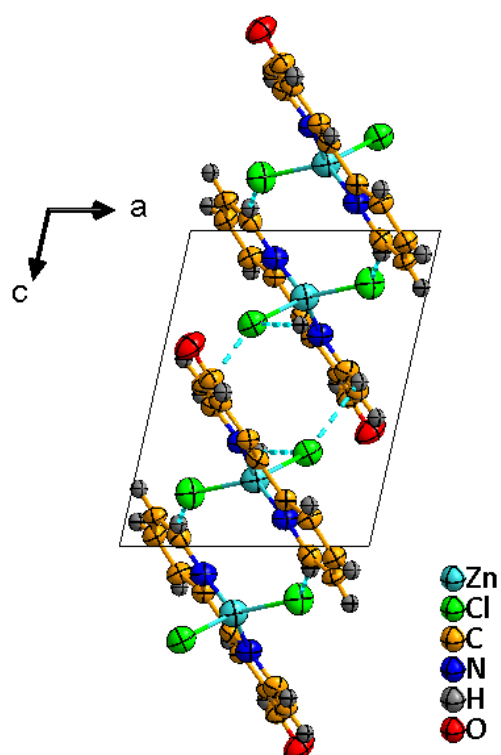
#### Molecular structure and packing diagram of compound **6**



**Figure S45:** Molecular structure of compound **6**. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability.

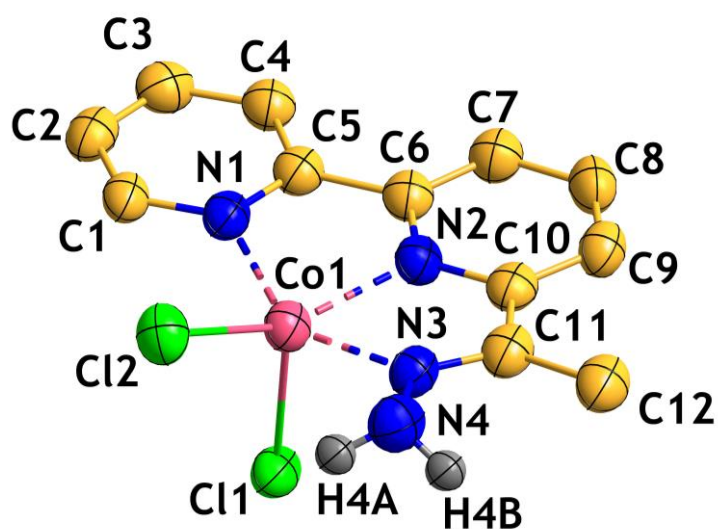


**Figure S46:** Packing of molecules of compound **6** in the unit cell with view along [100]. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability, hydrogen bridging shown in light blue.

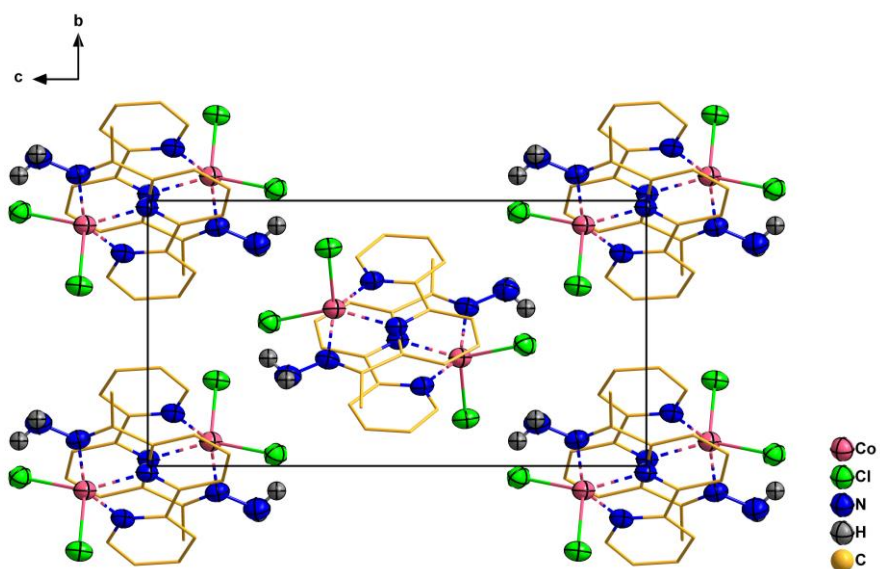


**Figure S47:** Packing of molecules of compound **6** in the unit cell with view along [010]. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability, hydrogen bridging shown in light blue.

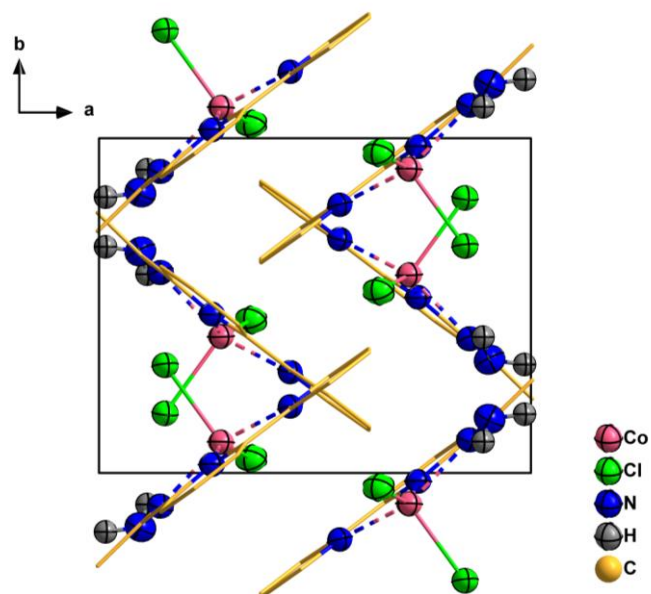
Molecular structure and packing diagram of compound 7



**Figure S48:** Molecular structure of compound 7 with thermal ellipsoids are shown at 50% probability, hydrogen atoms only shown at functional hydrazone group, other hydrogen atoms omitted for clarity.

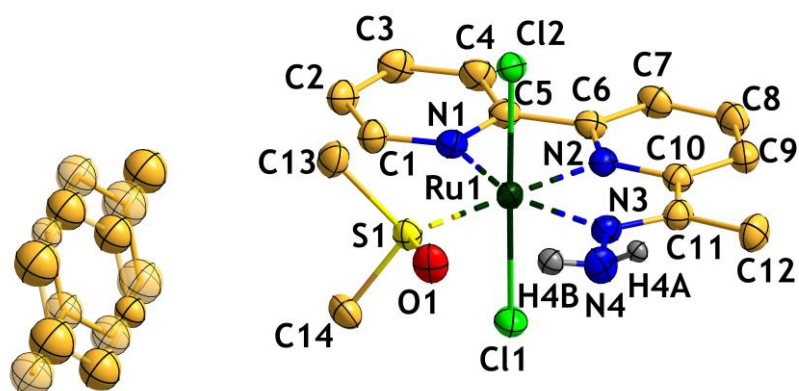


**Figure S49:** Packing of molecules of compound 7 in the unit cell with view along [100]. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability, carbon atoms drawn as wires and hydrogen atoms omitted for clarity.

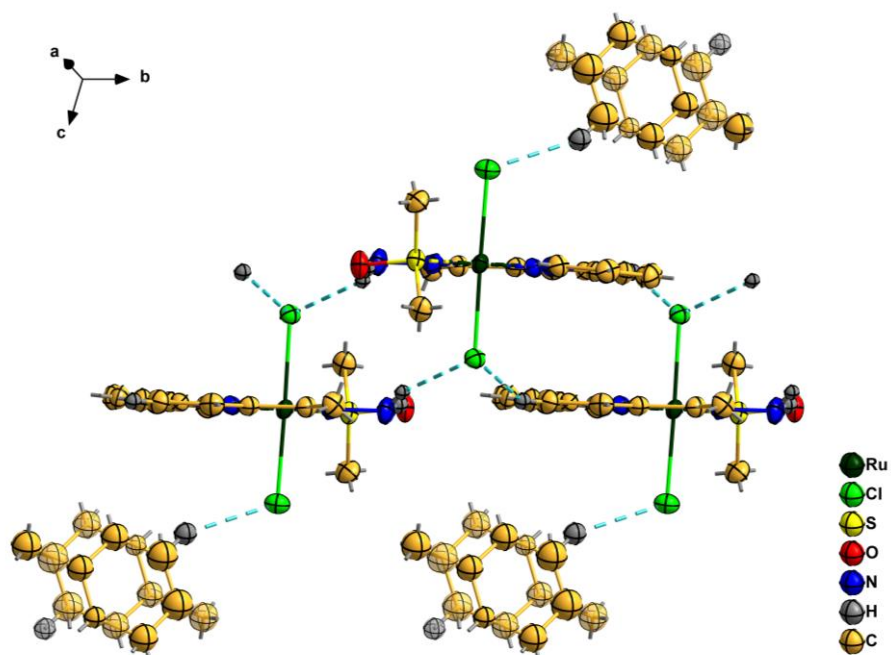


**Figure S50:** Packing of Molecules of compound **7** in the unit cell with view along [001]. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability, carbon atoms drawn as wires and hydrogen atoms omitted for clarity.

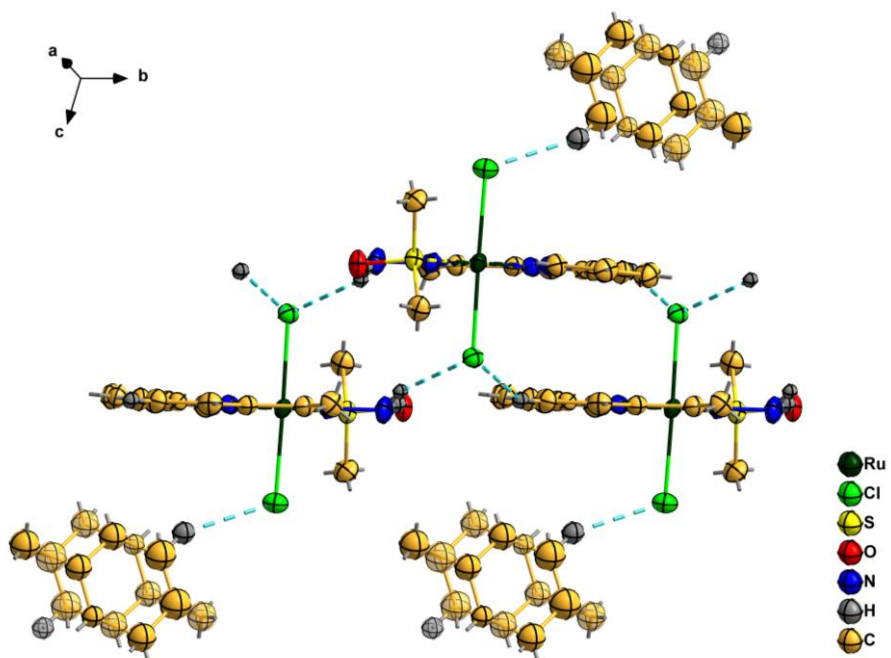
#### Molecular structure and packing diagram of compound **8**



**Figure S51:** Molecular structure of compound **8** with thermal ellipsoids are shown at 50% probability. Hydrogen atoms only shown at functional hydrazone group, other hydrogen atoms omitted for clarity. The disordered toluene molecule is displayed with a semi-transparent part.

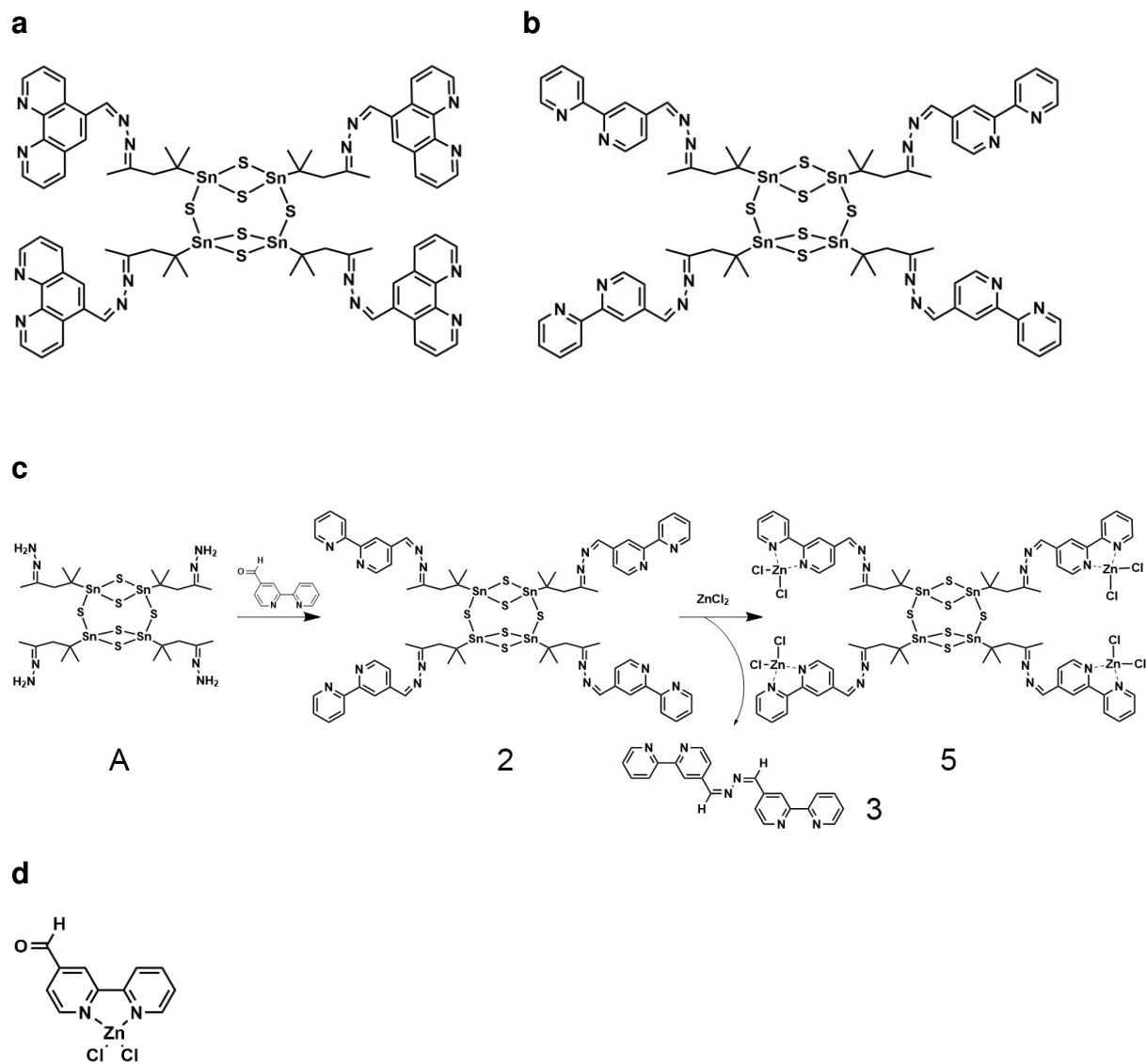


**Figure S52:** Hydrogen bonds between chlorine atoms and Hydrogen atoms connected to the functional hydrazone group or the solvent molecule in solid state of compound **8**. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability. Hydrogen atoms only shown at hydrogen bond positions for clarity.



**Figure S53:** Packing of molecules of compound **8** in the unit cell with view along [010]. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability. Hydrogen atoms omitted for clarity.

### 3. Overview of the compounds involved in this study



**Figure S54:** Schematic drawings of (a) compound **1**, (b) compound **2**, (c) the reaction pathway leading from **A** to the formation of compound **2** and finally **5**, thereby indicating all reactants and also the by-product **3**, (d) compound **4** resulting from a reaction of compound **1** with  $\text{ZnCl}_2$ . Further structural diagrams to be found along with the mass spectra shown above.

#### 4. References for the supporting information

- [1] Z. H. Fard, L. Xiong, C. Müller, M. Hołyńska and S. Dehnen, *Chemistry*, 2009, **15**, 6595–6604; E. Leusmann, E. Geringer, B. Weinert and S. Dehnen, *Dalton transactions*, 2016, **45**, 15298–15302.
- [2] A. Zaid, J.-S. Sun, C.-H. Nguyen, E. Bisagni, T. Garestier, D. S. Grierson and R. Zain, *ChemBioChem*, **2004**, 5, 1550-1557.
- [3] A. P. Smith, S. A. Savage, J. C. Love and C. L. Fraser, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 10, p.517 (2004); Vol. 78, p.51 (2002); P. D. Beer, F. Szemes, P. Passaniti and M. Maestri, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 3965-3975.
- [4] Stoe and Cie GmbH, X-Area, Version 1.77, 2016.
- [5] Sheldrick, G.M. (2015). *Acta Cryst.* A71, 3-8.
- [6] Sheldrick, G.M. (2015). *Acta Cryst.* C71, 3-8.
- [7] Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J, Howard, J.A.K. & Puschmann, H. (2009), *J. Appl. Cryst.* 42, 339-341.

### 3.3 “Pyrene-Terminated Tin Sulfide Clusters: Optical Properties and Deposition on a Metal Surface”

Eugenie Geringer, Marina Gerhard, Claudio K. Krug, J. Michael Gottfried, Stefanie Dehnen, *Chem. Eur. J.*, **2021**, *27*, 2734-2741.

#### Abstract

Herein, we present the synthesis of two pyrenefunctionalized clusters,  $[(R^{pyr}Sn)_4S_6] \cdot 2CH_2Cl_2$  (**4**) and  $[(R^{pyr}Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot nCH_2Cl_2$  ( $n = 4$ , **5a**;  $n = 2$ , **5b**;  $R^{pyr} = CMe_2CH_2C(Me)N-NC(H)C_{16}H_9$ ), both of which form in reactions of the organotin sulfide cluster  $[(R^N Sn)_4S_6]$  (**C**;  $R^N = CMe_2CH_2C(Me)N-NH_2$ ) with the well-known fluorescent dye 1-pyrenecarboxaldehyde (**B**). In contrast, reactions using an organotin sulfide cluster with another core structure,  $[(R^N Sn)_3S_4Cl]$  (**A**), leads to formation of small molecular fragments,  $[(R^{pyr}Cl_2Sn)_2S]$  (**1**), (pyren-1-ylmethylene)hydrazine (**2**), and 1,2-bis(pyren-1-ylmethylene)hydrazine (**3**). Besides synthesis and structures of the new compounds, we report the influence of the inorganic core on the optical properties of the dye, which was analyzed exemplarily for compound **5a** via absorption and fluorescence spectroscopy. This cluster was also used for exploring the potential of such non-volatile clusters for deposition on a metal surface under vacuum conditions.

#### Zusammenfassung

In dieser Veröffentlichung wird die Anbindung polycyclischer aromatischer Moleküle als Substituenten an Organozinnsulfidcluster und die daraus resultierenden Lumineszenzeigenschaften vorgestellt. Diese Verbindungen sollen auch in der Lage sein, über den ausgedehnten organischen Substituenten und seine delokalisierten Elektronen mit einer metallischen, leitenden- oder halbleitenden Oberfläche zu interagieren. Zu diesem Zweck wurden die Verbindungen  $[(R^N Sn)_3S_4Cl]$  und  $[(R^N Sn)_4S_6]$  mit 1-Pyrenecarbaldehyd umgesetzt. Alle Produkte wurden zur Strukturaufklärung kristallisiert und röntgenographisch vermessen. Um auch Einblick in die in Lösung vorliegenden Spezies zu erhalten, wurden NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Messungen durchgeführt. Die optischen Eigenschaften der kristallinen Produkte wurden mittels UV-Vis-Spektroskopie an festen Proben und Photolumineszenz-Messungen am Einkristall charakterisiert. Stark



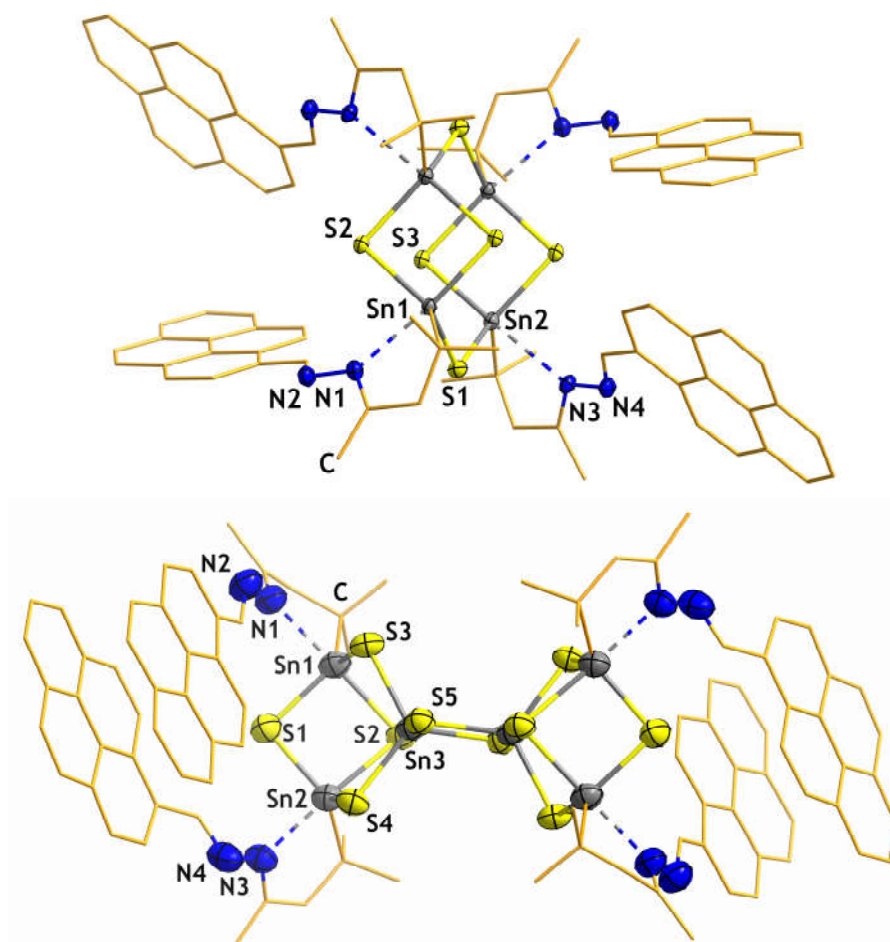
verdünnte Lösungen wurden in einem neu entwickelten Verfahren auf einkristalline Oberflächen aufgebracht um dort eine Sub- oder Monolage von Molekülen zu generieren. Die chemische Zusammensetzung der so erhaltenen Oberflächen wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) bestimmt, während Rastertunnel-spektroskopie-Messungen (STM) dazu verwendet wurden, ihre Topologie zu untersuchen.

Aus der Reaktion von  $[(R^M\text{Sn})_3\text{S}_4\text{Cl}]$  mit 1-Pyren-carbaldehyd konnten drei neue Verbindungen kristallin isoliert werden. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um kleine Moleküle, welche keinen intakten Zinnsulfidcluster mehr enthalten. Bei einer Reaktionszeit von 3 Tagen werden Kristalle von Hydrazon-funktionalisiertem Pyren und Kristalle eines Clusterfragmentes erhalten. Das Fragment besteht aus zwei (Pyren- $\text{CHNNC}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CMe}_2$ )-funktionalisierten Zinnatomen, welche über ein Schwefelatom miteinander verbunden sind und jeweils noch zwei Chlorid-Liganden tragen. Diese Moleküle sprechen eindeutig für eine Zersetzung des Ausgangsmoleküls, während der Reaktion des Carbaldehyds mit der Hydrazon-Gruppe. Pyren-1-ylmethylen-hydrazin kann in dieser Reaktion die neue funktionelle Gruppe nur aus dem eingesetzten Cluster erhalten haben, da kein Hydrazin zur Reaktion zugegeben wurde. Das gebildete Fragment kann in Lösung ionisch vorliegen und würde bei Abwesenheit von kleinen Anionen durch Reaktion mit einem weiteren Cluster-Molekül zur Bildung größerer organisch funktionalisierter Cluster führen. Da die Ausgangsverbindung ionisch ist, liegen in der Lösung Chlorid-Ionen vor, die mit dem gebildeten Fragment stabile Moleküle bilden können. Diese Art des organisch funktionalisierten Sn-S-Sn-Fragmentes ist aus Studien zu Bildungsmechanismen von Tetrelchalkogenidclustern bekannt. Es muss aber üblicherweise als Feststoff aus einer Reaktion abgefangen werden.

Wird die Reaktionszeit erhöht, um die Bildung größeren Cluster aus diesem Fragment heraus zu ermöglichen, werden die gleichen Verbindungen erhalten. Zusätzlich fällt noch ein drittes Produkt an, welches ein Dimer des Pyren-Moleküls darstellt. Das schon zuvor beobachtete Pyren-1-ylmethylen-hydrazin reagiert mit noch in Lösung vorliegendem 1-Pyren-carbaldehyd zum 1,2-Bis(pyren-1-ylmethylen)hydrazin.

Der Wechsel von der ionischen Verbindung  $[(R^M\text{Sn})_3\text{S}_4\text{Cl}]$  zu der neutralen Verbindung  $[(R^M\text{Sn})_4\text{S}_6]$  als Ausgangsmolekül führte schließlich zum Erfolg. Bei kurzer Reaktionszeit entsteht der Pyren-funktionalisierte Cluster  $[(R^{Py}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  in DD-Topologie. Die Moleküle

richten sich im Kristall so aus, dass zwei der Pyren-Einheiten jeweils zu einem kleinen Teil mit der Pyren-Einheit eines Nachbarmoleküls im Abstand von 3.81-3.82 Å parallel orientiert sind. Erhöht man in diesem Fall die Reaktionszeit, kommt es zur Umlagerung des anorganischen Clusterkerns und zur Bildung von  $[(R^{pyr}Sn)_4Sn_2S_{10}]$ . In Kristallen dieser Verbindung wechselwirken die Substituenten der Moleküle ausgeprägt miteinander. Je zwei Substituenten innerhalb des Moleküls ordnen sich in einem Abstand von 3.33-3.92 Å zueinander an, während sich im Abstand von 3.34-3.91 Å die Substituenten eines Nachbarmoleküls befinden. Diese Struktur lässt vermuten, dass bei optischen Messungen eine Excimer-Bildung (excimer = excited dimer) beobachtet werden sollte. Die Strukturen der Pyren-funktionalisierten Organozinn-sulfidcluster  $[(R^{pyr}Sn)_4S_6]$  und  $[(R^{pyr}Sn)_4Sn_2S_{10}]$  sind in Abbildung 25 gezeigt.



**Abbildung 25.** Molekülstrukturen von  $[(R^{pyr}Sn)_4S_6]$  (oben) und  $[(R^{pyr}Sn)_4Sn_2S_{10}]$  (unten) im Kristall.

Die UV-Vis-Spektren von  $[(R^{pyr}Sn)_4Sn_2S_{10}]$  und 1-Pyren-carbaldehyd weisen große Ähnlichkeiten auf. Das Absorptionsspektrum des reinen Substituenten 1-Pyren-carbaldehyd

zeigt einen charakteristisch strukturierten Bereich, welcher im Produktspektrum deutlich abgeflacht und unstrukturiert ist. Beide Verbindungen absorbieren Licht im UV-Bereich, der für die Bildung von Excimeren energetisch relevant ist. Die Photoluminszenz-Messungen zeigen eine intensive Emission der Produktverbindung in einem Wellenlängenbereich, welcher typisch für die Excimer-Emission von Pyren-Molekülen ist.

Die Verbindung  $[(R^{pyr}Sn)_4Sn_2S_{10}]$  wurde anschließend aus einer stark verdünnten Lösung auf einen Au(111)-Einkristall aufgebracht und mittels XPS und STM untersucht. Die XPS-Messungen weisen auf eine erfolgreiche Abscheidung der Moleküle auf der Oberfläche hin. Alle im Molekül vorhandenen Elemente liegen in der erwarteten Oxidationsstufe vor, somit ist offenbar keine Zersetzung während des Abscheideprozesses und keine ungewollte Reaktion mit oder auf der Oberfläche aufgetreten. Die STM-Messungen zeigen ungeordnete Strukturen auf der Goldoberfläche, deren Abmessungen im Größenbereich der dargestellten Moleküle liegen. Auf Grund der Flexibilität der Substituenten im Molekül können unterschiedlich viele Substituenten gleichzeitig mit der Oberfläche wechselwirken. So ergeben sich verschiedene Varianten der Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche. Dies führt insgesamt zu einer erheblichen Unordnung der abgeschiedenen Moleküle. Insgesamt konnte jedoch zum ersten Mal ein Organozinn-sulfidcluster erfolgreich auf einer Oberfläche abgeschieden werden.

### **Eigener Anteil**

Die in dieser Publikation vorgestellten Verbindungen wurden von mir synthetisiert. Die daraus erhaltenen Kristalle wurden ebenfalls von mir röntgenographisch vermessen und auch die anschließende Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte durch mich.  $^1H$ -NMR Spektren wurden von mir und zusätzlich zusammen mit  $^{13}C$ - und  $^{119}Sn$ -NMR-Spektren von der Serviceabteilung für NMR-Spektroskopie des Fachbereichs Chemie unter der Leitung von *Dr. Xiulan Xie* aufgenommen. Die Messung der Massenspektren wurde durch die Serviceabteilung für Massenspektrometrie des Fachbereichs Chemie unter der Leitung von *Dr. Uwe Linne* durchgeführt. Die Auswertung der NMR- und Massenspektren wurde von mir durchgeführt. UV-Vis-Messungen von festen, kristallinen Proben konnten von mir selbst durchgeführt werden. Photolumineszenz-Messungen wurden, nach Präparation dieser durch mich, von *Dr. Marina Gerhard* durchgeführt und analysiert. XPS- und STM-Messungen wurden von *Dr. Claudio K. Krug* im *AK Gottfried* durchgeführt und ausgewertet.

Die verschiedenen Abschnitte des Manuskriptes wurden den Kompetenzen entsprechend verfasst. Abschnitte betreffend Photolumineszenz schrieb *Dr. Marina Gerhard* und Abschnitte betreffend des Verhaltens der Moleküle auf Oberflächen wurden von *Dr. Claudio K. Krug* und *Prof. Dr. J. Michael Gottfried* verfasst. Die Abschnitte bezüglich Synthese und Charakterisierung der dargestellten Verbindungen wurden von *Prof. Dr. Stefanie Dehnen* und mir verfasst. Alle Autoren beteiligten sich an der Überarbeitung des Manuskripts.

## Cluster Compounds

# Pyrene-Terminated Tin Sulfide Clusters: Optical Properties and Deposition on a Metal Surface

Eugenie Geringer,<sup>[a]</sup> Marina Gerhard,<sup>[b]</sup> M. Koch,<sup>[b]</sup> Claudio K. Krug,<sup>[a]</sup> J. Michael Gottfried,<sup>[a]</sup> and Stefanie Dehnen\*<sup>[a]</sup>

**Abstract:** Herein, we present the synthesis of two pyrene-functionalized clusters,  $[(R^{Pyr}Sn)_4S_6] \cdot 2CH_2Cl_2$  (**4**) and  $[(R^{Pyr}Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot nCH_2Cl_2$  ( $n=4$ , **5a**;  $n=2$ , **5b**;  $R^{Pyr} = CMe_2CH_2C(Me)N-NC(H)C_{16}H_9$ ), both of which form in reactions of the organotin sulfide cluster  $[(R^N)Sn_4S_6]$  (**C**;  $R^N = CMe_2CH_2C(Me)N-NH_2$ ) with the well-known fluorescent dye 1-pyrenecarboxaldehyde (**B**). In contrast, reactions using an organotin sulfide cluster with another core structure,  $[(R^N)Sn_3S_4Cl]$  (**A**), leads to formation of small molecular frag-

ments,  $[(R^{Pyr}Cl_2Sn)_2S]$  (**1**), (pyren-1-ylmethylene)hydrazine (**2**), and 1,2-bis(pyren-1-ylmethylene)hydrazine (**3**). Besides synthesis and structures of the new compounds, we report the influence of the inorganic core on the optical properties of the dye, which was analyzed exemplarily for compound **5a** via absorption and fluorescence spectroscopy. This cluster was also used for exploring the potential of such non-volatile clusters for deposition on a metal surface under vacuum conditions.

## Introduction

Pyrene-functionalized compounds are currently attracting much attention in materials research, as they combine many desirable properties for optoelectronic applications with a comparably easily achievable wide range of chemical modifications.

A large variety of organic pyrene-functionalized molecules have been presented in the literature,<sup>[1]</sup> which show an overall high photoluminescence efficiency<sup>[2]</sup> with a long singlet lifetime<sup>[3]</sup> and a large Stokes shift. Furthermore, small changes in the environment can be monitored through shifts in position and intensity of the absorption and emission spectra of the molecules.<sup>[4]</sup> These properties have led to the application of pyrene-functionalized compounds in organic dyads,<sup>[5]</sup> in smart polymers,<sup>[6]</sup> as chemical sensors,<sup>[7]</sup> and labels for biomole-


cules.<sup>[8]</sup> The high charge carrier mobility and excellent hole injection ability of the molecules have additionally led to applications in optoelectronic devices,<sup>[9]</sup> like light-emitting diodes, organic field-effect transistors,<sup>[10]</sup> or molecular switches and logic gates.<sup>[11]</sup> Some organic–inorganic hybrid compounds have also been synthesized,<sup>[12]</sup> with Sn-based molecules for possible application as catalysts<sup>[13]</sup> or Fe-based molecules for electrochemical applications,<sup>[14]</sup> and the attachment of pyrene ligands to surfaces has recently emerged as a means of tailoring optical properties of nanosized particles<sup>[15]</sup> or for the functionalization of planar surfaces.<sup>[16]</sup>


Still only a few examples of organic–inorganic hybrid compounds based on pyrene-functionalized inorganic cores have been known to date, although the combination with inorganic moieties allows for even more possibilities in tuning of the overall optoelectronic properties due to an enhanced structure-property relationship. Hence, fine-tuning of the bandgap energy, the electron affinity, emission pathways, or the strength of interactions with surfaces are achievable by adopting the chemical composition of the inorganic part of the compound.

In our work, we focus on the combination of semiconductor-derived inorganic cluster structures with functional organic substituents. During the past decade, we have developed a family of C=O or C=NNH<sub>2</sub> functionalized organotin sulfide clusters, which serve as a versatile platform for the targeted extension of the organic ligands. The functionalities that are accessible this way vary from the provision of sufficient electron density for generating extreme non-linear optical properties,<sup>[17]</sup> through the exposure of bio-organic groups,<sup>[18]</sup> to chelate ligands that allow for the targeted trapping of metal ions.<sup>[19]</sup> This approach also served to synthesize a variety of organotin sulfide compounds with aromatic ligands,<sup>[20]</sup> which so far com-

[a] E. Geringer, Dr. C. K. Krug, Prof. Dr. J. M. Gottfried, Prof. Dr. S. Dehnen  
 Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für  
 Materialwissenschaften (WZMW)  
 Philipps-Universität Marburg  
 Hans-Meerwein-Str. 4, 35043 Marburg (Germany)  
 E-mail: dehnen@chemie.uni-marburg.de

[b] Dr. M. Gerhard, Prof. Dr. M. Koch  
 Fachbereich Physik und Wissenschaftliches Zentrum für  
 Materialwissenschaften (WZMW)  
 Philipps-Universität Marburg  
 Renthof 5, 35032 Marburg (Germany)

 Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under:  
<https://doi.org/10.1002/chem.202003889>.

 © 2020 The Authors. Published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of Creative Commons Attribution NonCommercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.

prised relatively small aromatic groups like phenyl, benzyl or naphthyl moieties,<sup>[21]</sup> some heteroaromatic molecules like benzothiazole, furan, or quinolone<sup>[21,22]</sup> or chelate ligands like bipyridyl or bispyridyl.<sup>[23]</sup> According to our general approach, the attachment of these molecules succeeded through condensation reaction of the functionalized precursor clusters under mild conditions.

In order to introduce new overall optical properties into this family of compounds and at the same time facilitate an interaction with metal or semiconductor surfaces, we have expanded this idea towards an extended  $\pi$ -aromatic system under otherwise unchanged mild reaction conditions. For this purpose, we have chosen an organic residue that already possesses intriguing optical properties, while exhibiting a polycyclic aromatic structure. First studies into this direction were undertaken by reactions of the defect-heterocubane-based precursor cluster  $[(R^N\text{Sn})_3\text{S}_4\text{Cl}]$  (**A**;  $R^N = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{N-NH}_2$ ) with the well-known fluorescent dye 1-pyrenecarboxaldehyde (**B**). This procedure yielded small molecular compounds that allow for insight into the fragmentation processes during such reactions,  $[(R^{Pyr}\text{Cl}_2\text{Sn})_2\text{S}]$  (**1**;  $R^{Pyr} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{N-NC}(\text{H})\text{C}_{16}\text{H}_9$ ), (pyren-1-ylmethylene)hydrazine (**2**), and 1,2-bis(pyren-1-ylmethylene)hydrazine (**3**). By using the „double-decker“-based precursor cluster  $[(R^N\text{Sn})_4\text{S}_6]$  (**C**) instead, the reaction proceeded as planned, leading to the formation of two pyrene-functionalized clusters,  $[(R^{Pyr}\text{Sn})_4\text{S}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**4**) and finally  $[(R^{Pyr}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}] \cdot n\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $n = 4$ , **5a**;  $n = 2$ , **5b**), upon two or six days reaction time, respectively. All compounds were characterized by standard analytical methods (NMR spectroscopy, mass spectrometry) and were structurally determined by means of single-crystal X-ray diffraction. To probe the effect of the combination of these inorganic cluster moieties with the fluorescent dye, we studied the optical properties of compound **5** via UV-visible and photoluminescence spectroscopy, and we explored the compounds' ability to interact with solid surfaces.

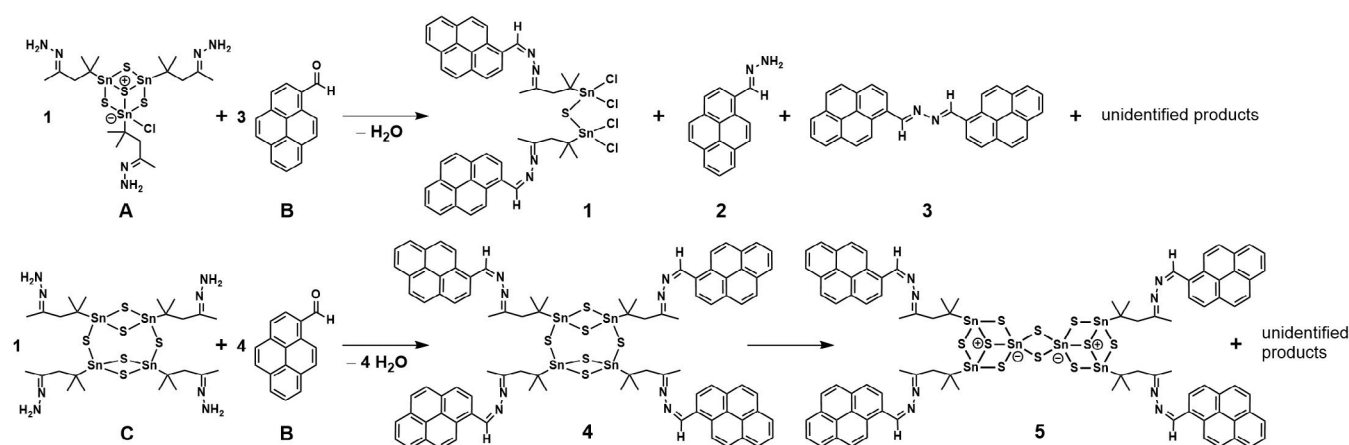
## Results and Discussion

The reactions of the two precursor clusters  $[(R^N\text{Sn})_3\text{S}_4\text{Cl}]$  (**A**) and  $[(R^N\text{Sn})_4\text{S}_6]$  (**C**;  $R^N = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{N-NH}_2$ ) with 1-pyrenecarboxaldehyde (**B**) under mild conditions, which led to the formation of compounds **1–5** under release of water are summarized in Scheme 1.

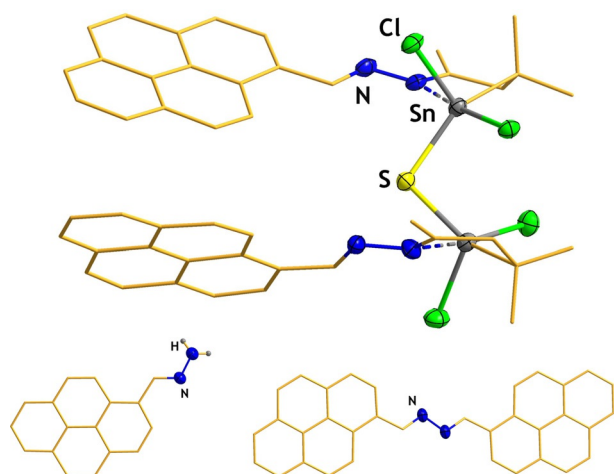
First, we tested the behavior of the known organotin sulfide cluster  $[(R^N\text{Sn})_3\text{S}_4\text{Cl}]$  (**A**) in reactions with 1-pyrenecarboxaldehyde (**B**). Solutions of both starting materials were combined and stirred for three days. After layering with *n*-hexane, two different crystal types were obtained, comprising the compound  $[(R^{Pyr}\text{Cl}_2\text{Sn})_2\text{S}]$  (**1**) ( $R^{Pyr} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{N-NC}(\text{H})\text{C}_{16}\text{H}_9$ ) and (pyren-1-ylmethylene)hydrazine (**2**). Compound **1** crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/n$  with four formula units per unit cell. Compound **2** crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$  with one molecule per unit cell.

The molecular structure of **1** (Figure 1, top) consists of two pyrene-terminated organotin groups that are connected by a sulfur atom and additionally bind two chloride ligands each for compensation of the charge. The Sn–S bonds lengths in **1** with 2.380(4) Å and 2.405(6) Å are in the range of Sn–S bond lengths of the starting material **A** (2.376(4)–2.645(7) Å),<sup>[24]</sup> and the Sn–N distances with 2.380(6) Å and 2.407(8) Å are slightly elongated but similar to the Sn–N distances reported for a related ferrocene-functionalized molecule (2.336(1)–2.425(1) Å).<sup>[25]</sup> The elongation of the Sn–N distance may be due to the size of the organic ligand. Although this structural motif is known for organotin sulfide clusters, it is not always isolable, but appears as intermediate during cluster formation according to NMR studies.<sup>[24]</sup> Hence, its observation sheds light on the first steps in cluster rearrangement processes, which we anticipate to take place here, and which may help to understand the formation of compound **5** below.

Compound **2** (Figure 1, bottom left) most probably represents a follow-up product, which formed after the condensation reaction between the hydrazone-functionalized organotin sulfide cluster **A** and the 1-pyrenecarboxaldehyde (**B**) had al-



**Scheme 1.** Reaction of  $[(R^N\text{Sn})_3\text{S}_4\text{Cl}]$  (**A**) and  $[(R^N\text{Sn})_4\text{S}_6]$  (**C**) with 1-pyrenecarboxaldehyde (**B**), yielding compounds **1–5** discussed in this work. For clarity, the intramolecular Sn–N interactions in compounds **A**, **C**, **1**, **4** and **5** are not shown explicitly. Note that the scheme is not balanced in terms of the reaction stoichiometries.



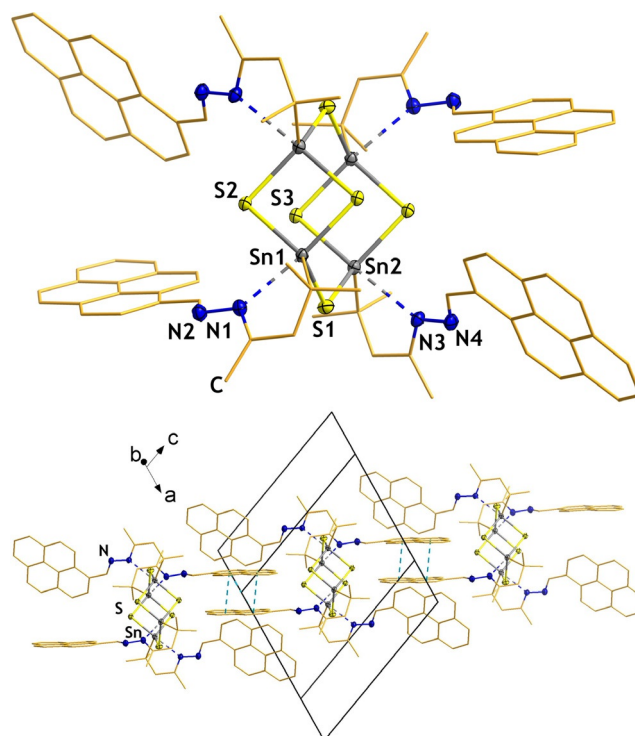
**Figure 1.** Molecular structure of compounds **1** (top), **2** (bottom, left), and **3** (bottom, right). Anisotropic displacement ellipsoids are drawn at 50% probability. Carbon atoms are drawn as wires, hydrogen atoms and solvent molecules are omitted for clarity.

readily taken place. This is indicated by the fact that **2** comprises a hydrazone group that stemmed from **A**. Hence, the release of the organic ligand included a C–N bond cleavage on the other side of the N=N unit. We extended the reaction time in order to potentially skip this intermediate state of the reaction. However, this led to the formation of yet another additional crystalline compound. Obviously, compound **2** is systematically released in this reaction mixture, and over time reacts with spare 1-pyrenecarboxaldehyde (**B**) to form the yet unprecedented dimer 1,2-bis(pyren-1-ylmethylene)hydrazine (**3**; Figure 1, bottom right).

These results indicate (a) a high tendency of the organotin sulfide precursor **A** toward fragmentation in this reaction system, and (b) a relatively low reactivity of the intermediates. We ascribe the latter to the presence of chloride ligands that serve to coordinatively saturate the tin atoms under formation of a neutral compound (an analogous compound with terminal sulfide ligands instead would be anionic). While the high fragmentation tendency would generally enable the formation of (larger) organotin sulfide clusters, the formation and crystallization of a relatively stable intermediate definitely serves to inhibit further cluster growth.

To overcome the early termination of the reaction, we thus chose to use another organotin sulfide precursor cluster without chloride ligands. Hence, a solution of **B** was added to a solution of another known compound,  $[(R^N\text{Sn})_4\text{S}_6]$  (**C**;  $R^N = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{N-NH}_2$ ). Upon stirring for two days, we observed the formation of the desired pyrene-functionalized derivative  $[(R^{\text{pyr}}\text{Sn})_4\text{S}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**4**) upon condensation reaction between the precursor compounds. Compound **4** crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$  with one formula unit per unit cell.

The molecular structure of **4** (Figure 2, top) exhibits a virtually unchanged “double-decker”-like cluster topology with crystallographic inversion symmetry. The Sn–S bond lengths, ranging from 2.404(3) Å to 2.440(4) Å, are almost identical with those found in **C** (2.390(9)–2.514(2) Å),<sup>[26]</sup> but the Sn...N distances



**Figure 2.** Molecular structure of compound **4** (top) and view of the packing of the molecules in the crystal (bottom). Anisotropic displacement ellipsoids are drawn at 50% probability. Carbon atoms drawn as wires, hydrogen atoms and solvent molecules are omitted for clarity. Contacts between ligand ring centroids are drawn as light blue dashed lines.

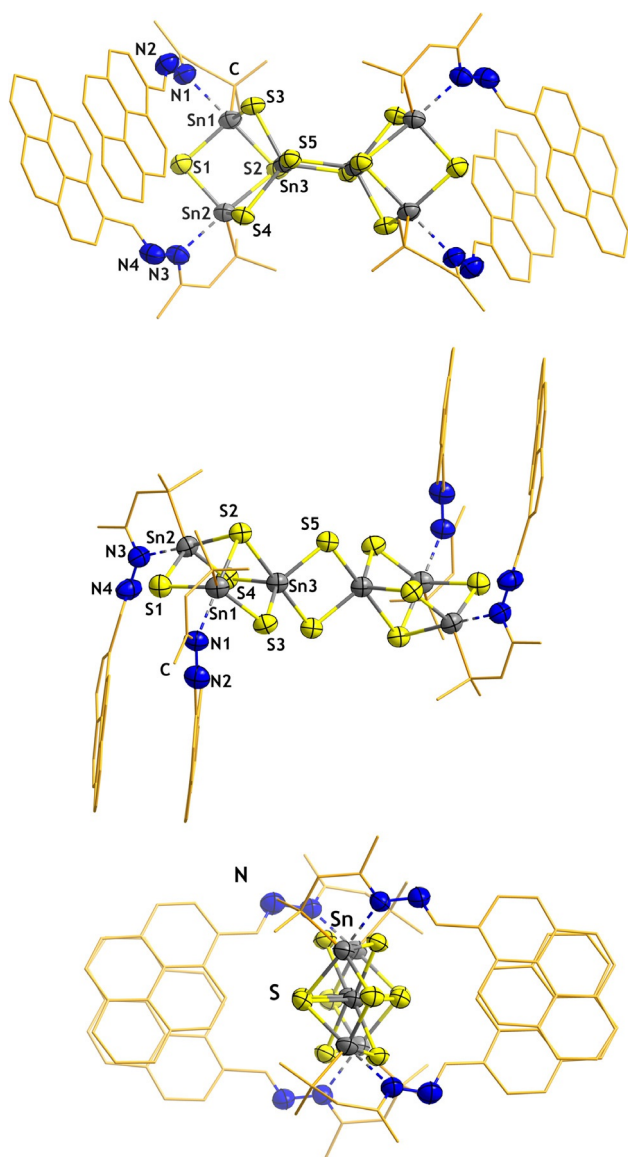
increased from 2.341(3)–2.391(02) Å in **C** to 2.530(9) Å and 2.571(0) Å in **4**. These values correspond to Sn...N distances observed in an organo-functionalized  $\{\text{Sn}_2\text{S}_2\}$  four-membered ring exhibiting the same trigonal-bipyramidal coordination environment of the tin atoms (2.548(4) and 2.560(5) Å).<sup>[27]</sup> The pyrene ligands are arranged in pairs at opposite sides of the inorganic cluster core. They are tilted towards each other by  $64.3(5)^\circ$ , indicative for the absence of notable intramolecular  $\pi$ -stacking interactions.

The crystal structure also indicates only weak intermolecular  $\pi$ -stacking, given that just a small part of one of the organic ligands of the asymmetric unit is able to overlap with its symmetry generated counterpart having centroid...centroid distances of 3.81(1) to 3.82(6) Å. The closest centroid...centroid distances between the other planarly oriented pyrene groups of adjacent clusters amount to 6.35(0) Å, clearly above the critical threshold of corresponding interactions.

After stirring for six days and subsequent layering with *n*-hexane, bright yellow crystals of  $[(R^{\text{pyr}}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}] \cdot n\text{CH}_2\text{Cl}_2$  were obtained from the same solution with varying amount of co-crystallized solvent molecules ( $n=4$ , **5a**;  $n=2$ , **5b**) and different packing of the molecules within the crystal structure. **5a** crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$  with one molecule per unit cell, **5b** crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$  with two molecules per unit cell.

During the reaction, the inorganic cluster core undergoes a rearrangement from the initial “double-decker”-like topology

of **A** to form a  $\mu$ -S-bridged dimer of defect-heterocubane-type cages (Figure 3 for **5a**, Figure S30 for **5b**). This kind of rearrangement is known to occur in functionalization reactions of **A** with expanded organic molecules.<sup>[25,28]</sup> Along with this rearrangement, the Sn–S bond lengths partially increase from 2.390(9)–2.514(2) Å in **C** to 2.392(01)–2.731(9) Å in **5a** and 2.391(1)–2.879(03) Å in **5b**, which corresponds to the Sn–S bond lengths observed in molecules exhibiting a similar core structure (2.387(1)–2.755(3) Å).<sup>[24]</sup> Whereas the Sn...N distances in **5a** (2.377(7)–2.392(05) Å) remain in the range of those found in the starting material (2.341(3)–2.391(2) Å), they partially increase in **5b** to be 2.374(7) Å and 2.621(2) Å. This is still in the expected range for Sn...N distances, and smaller than Sn...N distances in compounds with octahedrally coordinated tin atoms.<sup>[29]</sup> The reason for the (partial) elongation of the

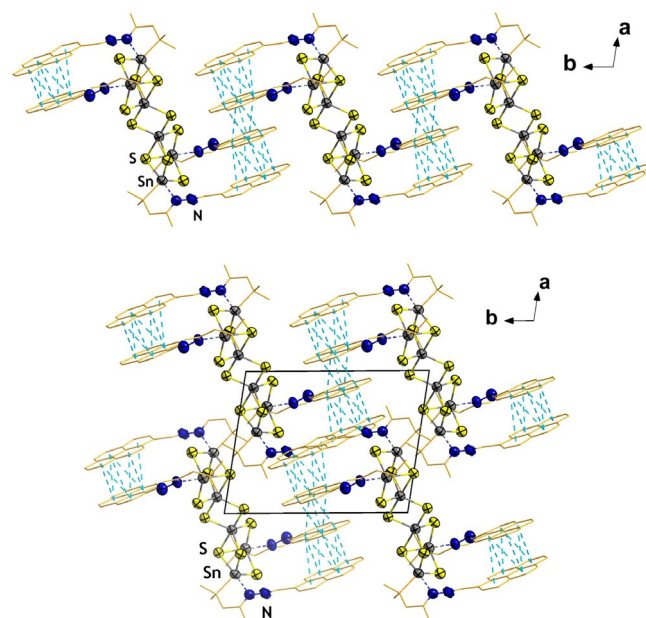


**Figure 3.** Molecular structure of compound **5** in three perpendicular views, shown for **5a** as an example. Anisotropic displacement ellipsoids are drawn at 50% probability. Carbon atoms are drawn as wires, hydrogen atoms and solvent molecules are omitted for clarity.

Sn...N distance may be the presence of a dichloromethane molecule relatively close to the organic group, even though the distance of 3.020(7) Å is too long as to be estimated as a significant hydrogen bond.

Since the inorganic core exhibits an elongated form, the four attached residues are divided into two groups of two substituents. The ligands of these two groups orient themselves away from each other but within the group, the ligands are aligned in an almost parallel fashion (deviation from co-planarity 4.05(1)°) with partial  $\pi$ -stacking. The intramolecular distances between the centroids of the aromatic rings range from 3.338(5) to 3.537(1) Å. In addition, the ligands are also aligned parallel to a ligand group of the neighboring molecule, at an intermolecular distance of 3.398(4)–3.881(6) Å between the organic molecules. This way, a chain of molecules is created, consisting of alternating organic and inorganic units (Figure 4).

The structure of the molecule in **5b** (see Figure S30) is almost identical with that observed in compound **5a**. Again, the pairs of organic ligands are *trans*-disposed with respect to the cluster core in opposite directions, and the ligands are aligned almost parallel to each other and also to a neighboring ligand group. The intramolecular distances between the aromatic ligands range from 3.327(8) to 3.920(6) Å and the intermolecular ones from 3.344(8) to 3.912(5) Å. The comparably broader ranges of both types of distances result from the slightly larger deviation of the ligand orientation from co-planarity (5.07(7)°). Yet, the stacking of the organic ligands again leads to the formation of a chain-like arrangement with alternating organic and inorganic units. The difference between the crystal structures of **5a** and **5b** is found in the packing of



**Figure 4.** Top: Chain of molecules upon intense  $\pi$ -stacking between the pyrene groups in the crystal structure of compound **1a**. Bottom: packing of molecules in the crystal structure of **1a**. Anisotropic displacement ellipsoids are drawn at 50% probability. Carbon atoms are drawn as wires, hydrogen atoms and solvent molecules are omitted for clarity. Contacts between ligand ring centroids are drawn as light blue dashed lines.

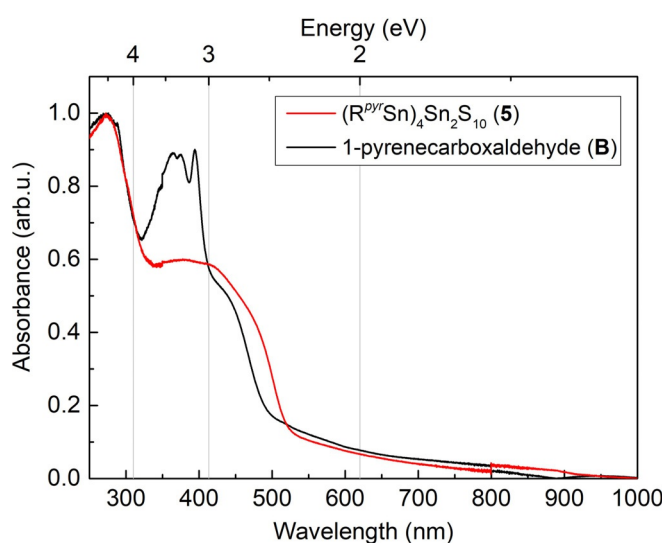


these chains within the crystal structure. While all chains are oriented the same way in **5a**, they are arranged in two layers with a tilt of  $22.346(8)^\circ$  between the layers in **5b** (see Figure S32).

We like to note that, while the rearrangement of the smaller  $\{\text{Sn}_4\text{S}_6\}$  core to form the larger  $\{\text{Sn}_6\text{S}_{10}\}$  is very typical for functionalization reactions of organotin sulfide compounds with large organic substituents, the observation of both, the unchanged and the rearranged version is rare. The rearrangement of the cluster core enlarges the space between the substituents, which explains the preference of this process. Hence, the appearance of both topologies in this case shows that both can indeed coexist within one reaction solution, but the larger clusters seem to be more stable over time.

We chose compound **5** for investigating further properties of the novel pyrene-functionalized organotin clusters, as the intense  $\pi$ -stacking seemed to allow for excimer formation (see below) and also for a relatively large degree of order of the organic substituents as a helpful precondition for deposition on substrates.

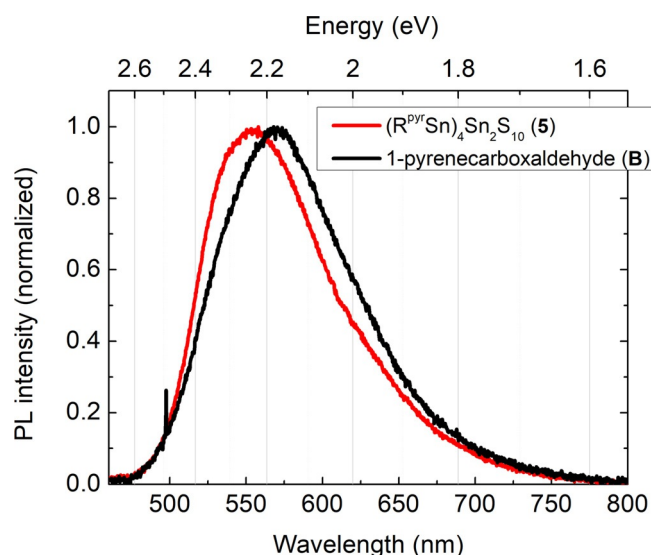
To investigate the optical properties of compound **5**, UV-visible and photoluminescence (PL) measurements were performed. For this purpose, crystalline samples of **5** and the starting material 1-pyrenecarboxaldehyde (**B**) were analyzed under inert gas conditions (argon). The resulting UV-visible spectra, displayed in Figure 5, show that 1-pyrenecarboxaldehyde (**B**) absorbs light with wavelengths below 500 nm (from an energy of about 2.48 eV upwards), with characteristic features in the region of 321 nm to 419 nm (2.96–3.86 eV)<sup>[5b,30]</sup> and a steep increase of absorbance below these. The absorption of compound **1** has an onset around 527 nm (2.35 eV) and is thus shifted by 27 nm (0.13 eV) towards lower energies. In addition, the characteristic features of **B** are smoothed in the spectrum of compound **5**, and result in a weaker absorbance level in this region and a sharp increase in absorption at 329 nm (3.77 eV) corresponding to the steep increase observed for **B**. The



**Figure 5.** UV-visible spectra of **B** and **5**, measured in diffuse reflectance on pulverized single crystals under argon atmosphere.

change of the characteristic region shows the influence of the inorganic core and can be taken as an indicator for electronic communication between the ligands and the cluster core leading to a reduced probability of the optical transition of the organic Ligand.

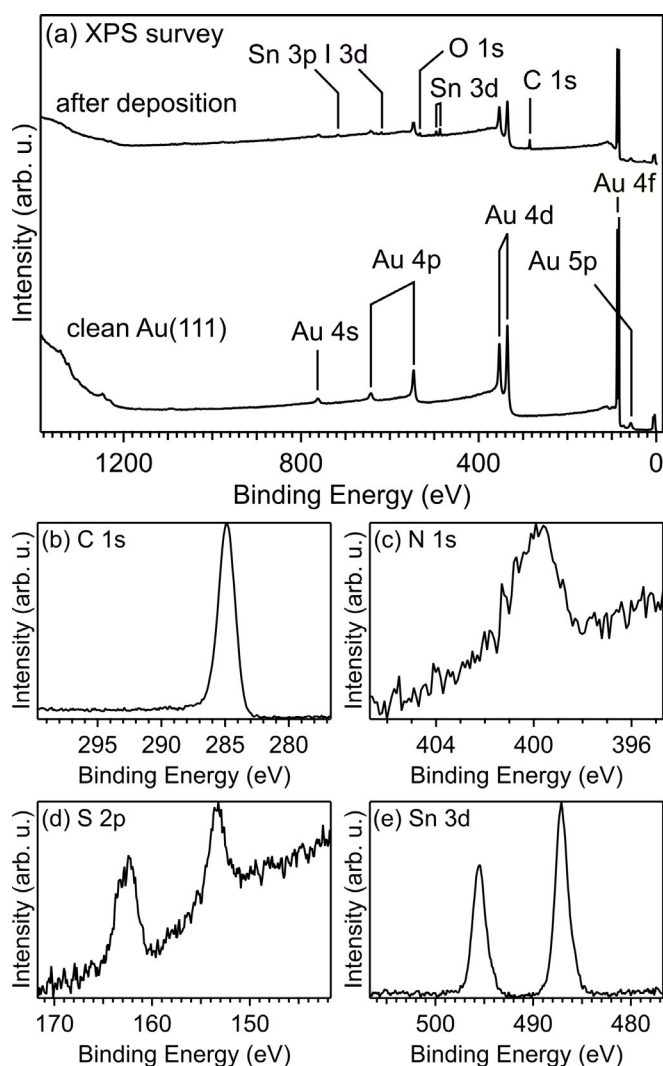
The PL spectra of the same compounds are shown in Figure 6. **B** exhibits a broad emission of light between 470 nm and 750 nm, with a maximum around 570 nm upon excitation with 405 nm, which fits to literature.<sup>[31]</sup> The spectrum of compound **5** is similar to the previous one, as the sample emits



**Figure 6.** Photoluminescence spectra of **B** and **5**. For **B**, the excitation wavelength was 405 nm with an excitation power of 0.42 mW and for **5**, an excitation wavelength of 440 nm with an excitation power of 0.5 mW was applied.

light from 475 nm up to 750 nm, with its maximum at ca. 555 nm. The PL spectra measured on the organic molecule alone and upon attachment to the cluster have slightly shifted maxima in the intensity, but both cover almost the complete visible range and have similar curve shapes. This shows that the photoluminescence properties of the organic ligand are retained when attached to the tin sulfide core. According to the literature, the broad emission in this range can be assigned to an emission of an excited dimer of pyrene-groups (“excimers”).<sup>[3a,4a]</sup> The presence of excimers is expected in this case, as the measurements were carried out on single-crystalline samples, in which intense  $\pi$ -stacking of pyrene-groups was observed.

In a first attempt to deposit (non-volatile) organotin sulfide clusters onto a surface under vacuum conditions, we prepared a solution of **5** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $0.5 \text{ mmol L}^{-1}$ ) and sprayed it onto a clean Au(111) surface in a vacuum system using a pulse valve (see the Experimental Section for details). X-ray photoelectron (XP) spectra taken after deposition of 20 pulses are displayed in Figure 7. The survey spectrum (Figure 7a) shows the signals of all constituting elements and of some minor contaminants. Detailed XP spectra of selected binding energy regions are presented in Figure 7b–e and in Figure S36. The signals of the



**Figure 7.** XP spectra taken after vacuum spray deposition of **5** onto a Au(111) surface from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution. (a) Survey spectra of the clean Au(111) surface (bottom) and after deposition of **5** (top), showing additional signals corresponding to the elements present in **5** (C, N, S, and Sn) as well as some contaminations (O, I). High-resolution spectra of selected binding energy regions: (b) C 1s, (c) N 1s, (d) S 2p, (e) Sn 3d.

constituting elements appear in the expected binding energy ranges characteristic for the bonding situation in the molecule, indicating that deposition of the intact compound on a metal surface is possible. While the asymmetry of the N 1s signal may indicate partial decomposition, it is more likely caused by interaction of the N atoms in the molecule with different adsorption sites and in different adsorption geometries. This is supported by corresponding scanning tunneling microscopy (STM) images (Figures S37 and S38), which reveal a largely disordered layer. Because of the conformational flexibility of the molecules, many different adsorption configurations are expected. Indeed, while the images exhibit features in the right order of magnitude of the pyrene units, the variability of appearance makes it impossible to identify individual molecules. We assume that the molecules cannot dock to the surface with all four pyrene groups at a time owing to geometrical restrictions by the cluster structure. As a consequence, there are

many possible variations of attachment modes for varying numbers of pyrene units in a cluster molecule.

## Conclusions

In this contribution, we presented the synthesis and single crystal structure of a first series of organotin sulfide compounds that were functionalized with pyrene units to modify the optical absorption properties of the clusters, introduce fluorescence properties to them, and allow for interaction with solid surfaces. Compounds  $[(\text{R}^{\text{pyr}}\text{Cl}_2\text{Sn})_2\text{S}]$  (**1**), (pyren-1-ylmethylene)hydrazine (**2**), 1,2-bis(pyren-1-ylmethylene)hydrazine (**3**),  $[(\text{R}^{\text{pyr}}\text{Sn})_4\text{S}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**4**), and  $[(\text{R}^{\text{pyr}}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$  (**5**) were obtained in single-crystalline form from reactions of hydrazone-functionalized organotin sulfide clusters with the 1-pyrenecarboxaldehyde (**B**). We identified a general difference in the product spectrum when using  $[(\text{R}^{\text{N}}\text{Sn})_3\text{S}_4\text{Cl}]$  (**A**;  $\text{R}^{\text{N}} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{N-NH}_2$ ) or  $[(\text{R}^{\text{N}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  (**C**), respectively, as precursor clusters. We ascribe the observation of small molecular fragments **1**, **2**, and **3** upon reactions using **A** to the presence of chloride ligands in this starting compound. In contrast, reactions that start out from **C** lead to the desired products upon condensation reactions at the original substituents, which are extended by the pyrene units this way. We could show that the reactions proceed in a way that allows the isolation of a cluster with unchanged tin sulfide cluster core (**4**) upon two days, whereas a rearrangement of the core structure and crystallization of a larger cluster (**5**) occurred after prolonged reaction time. The latter is typical for the presence of bulky organic substituents at such clusters, hence the intermediate occurrence of the unchanged version is a rare observation.

Both cluster types show significant differences in the relative orientation of the pyrene groups, with significantly more pronounced  $\pi$ -stacking in the case of **5**. We therefore analyzed this compound's optical properties and could show that there seems to be a communication between the organic dye and the tin sulfide cluster core, which influences the absorption properties of the pyrene moiety, while the fluorescence properties inherited from the pyrene ligand are essentially unchanged relative to the parent compound **B**. In addition, XPS and STM measurements gave first evidence towards successful neutral-spray vacuum deposition of the cluster molecules on a gold surface, resulting in a disordered layer with large variability in conformational adaptation. Future investigations will include further polycyclic aromatic and related polycyclic compounds in order to further enhance optical properties and the quality of thin cluster layers on planar surfaces.

## Experimental Section

**General:** All synthesis steps were carried out under dry argon atmosphere with exclusion of air and moisture. All solvents were purified and dried prior to use.  $[(\text{R}^{\text{N}}\text{Sn})_3\text{S}_4\text{Cl}]$  (**A**) and  $[(\text{R}^{\text{N}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  (**C**) ( $\text{R}^{\text{N}} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{N-NH}_2$ ) were synthesized according to procedures reported in the literature.<sup>[26,32]</sup> Further chemicals were purchased from Sigma–Aldrich and used as received.

**Synthesis of [(R<sup>pyr</sup>Cl<sub>2</sub>Sn)<sub>2</sub>]** (**1**; R<sup>pyr</sup> = CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(Me)N-NC(H)C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>), **(pyren-1-ylmethylene)hydrazine** (**2**), and **1,2-bis(pyren-1-ylmethylene)hydrazine** (**3**). [(R<sup>N</sup>Sn)<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl] (**A**; R<sup>N</sup> = CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CMeN-NH<sub>2</sub>; 105 mg, 0.128 mmol) was dissolved in 10 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (dichloromethane, DCM) and added to a solution of 1-pyrenecarboxaldehyde (123 mg, 0.538 mmol) in 10 mL of DCM. The bright yellow mixture was stirred for 3 d at room temperature. Layering of the solution with *n*-hexane (1:1.5) yielded pale yellow, block-shaped crystals of **1** and bright yellow plates of **2**. Stirring for any additional amount of time leads to additional crystallization of **3**. For **1** and **2**, no evidence of ions was found by mass spectrometry, attributed to either low concentration or low stability at ionization conditions. For **3**) HRMS (LIFDI): *m/z* calcd.: 456.16265 [M]<sup>+</sup> found: 456.16512. NMR data of **1** could not be measured, as the (intermediate) compound was obviously not stable in solution. By-products **2** and **3** were not further investigated besides X-ray diffraction and LIFDI mass spectrometry.

**Synthesis of [(R<sup>pyr</sup>Sn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>]**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**4**; R<sup>pyr</sup> = CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(Me)N-NC(H)C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>): [(R<sup>N</sup>Sn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>] (**C**; R<sup>N</sup> = CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CMeN-NH<sub>2</sub>; 100 mg, 0.089 mmol) was dissolved in 15 mL of DCM and added to a solution of 1-pyrenecarboxaldehyde (93 mg, 0.405 mmol) in 10 mL of DCM. The bright yellow mixture was stirred for 48 h at room temperature. Layering of the solution with *n*-hexane (1:1.5) yielded bright yellow, block-shaped crystals of **4**. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 10.72 (s, 1H, C(N)H), 9.32 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H), 8.35 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.27–8.19 (m, 3H), 8.15 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 8.03 (dd, *J* = 15.1, 8.2 Hz, 2H), 2.52 (s, 1H), 1.90–1.71 (m, 2H), 1.43–1.20 (m, 4H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 193.05, 152.51, 135.53, 131.34, 131.08, 131.00, 130.82, 130.72, 130.47, 129.03, 127.46, 127.24, 127.10, 126.88, 126.61, 124.66, 124.58, 124.08, 123.03, 53.54, 51.13, 26.70, 16.74; note that a <sup>119</sup>Sn NMR spectrum of compound **4** could not be recorded owing to the extremely low solubility of the crystals and too low concentration of **4** in the reaction solution due to either immediate crystallization upon formation or further reaction to **5**. HRMS (ESI<sup>+</sup>): *m/z* calcd.: 1461.1077 [M]<sup>+</sup> found: 1461.1031.

**Synthesis of [(R<sup>pyr</sup>Sn)<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>10</sub>]**·*n*CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (*n* = 4, **5a**; *n* = 2, **5b**; R<sup>pyr</sup> = CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(Me)N-NC(H)C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>): [(R<sup>N</sup>Sn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>] (**C**; R<sup>N</sup> = CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CMeN-NH<sub>2</sub>; 100 mg, 0.089 mmol) was dissolved in 15 mL of DCM and added to a solution of 1-pyrenecarboxaldehyde (93 mg, 0.405 mmol) in 10 mL of DCM. The bright yellow mixture was stirred for 6 d at room temperature. Layering of the solution with *n*-hexane (1:1.5) yielded bright yellow, block-shaped crystals of **5a** and **5b** in approx. 60% yield. Both solvates are indistinguishable with the naked eye by microscopy. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ = 10.77 (s, 1H, C(N)H), 9.41 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 8.46 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.31 (ddd, *J* = 19.6, 8.4, 5.7 Hz, 5H), 8.16–8.06 (m, 2H), 2.49 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.78 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, CMe), 1.32 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, CMe<sub>2</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ = 193.04, 152.19, 135.64, 131.44, 131.16, 131.07, 130.86, 130.77, 130.60, 127.73, 127.36, 127.21, 126.93, 126.78, 124.77, 123.09, 50.88, 36.46, 26.34, 16.49, 0.90. <sup>119</sup>Sn NMR (187 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ = -114 ppm; owing to the poor solubility of the compound the signal-to-noise ratio is very low, hence the signal is very weak; we take this as an explanation for the observation of the stronger signal only, instead of two signals with relative intensities of 2:1 that would be expected according to different chemical environments of Sn1 and Sn2 as compared to Sn3. HRMS (ESI<sup>+</sup>): *m/z* calcd.: 2333.8173 [M]<sup>+</sup> found: 2333.8665.

**Spectroscopy and spectrometry:** <sup>1</sup>H NMR spectra were recorded on a Bruker AVII 300 spectrometer at 300 K. <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, and <sup>119</sup>Sn NMR spectra were recorded with a Bruker AVIII 500 spectrometer. Electrospray-ionization (ESI) mass spectra were recorded with a Finnigan LTQ-FT Ultra mass spectrometer from Thermo Fischer Scientific.

The resolution was set to 100,000. All samples were handled under argon and dissolved in dry solvents. Hamilton syringes (250 μL) were used for sample injection via syringe pump infusion. Liquid injection field desorption/ionization (LIFDI) mass spectra were recorded with an AccuTOF GCv 4G from JOEL Time of flight (TOF) mass spectrometer. An internal or external standard was used for drift time correction. The LIFDI ion source was purchased from Linden ChromaSpec GmbH (Bremen, Germany).

**X-ray diffraction and structure analysis:** Single-crystal X-ray structure data of compounds **1**, **2**, **4** and **5a** was measured on a STOE IPDS 2T diffractometer applying a Mo-Kα X-ray source (λ = 0.71073 Å). Single-crystal X-ray structure data of compounds **3** and **5b** was measured using a STOE StadiVari diffractometer applying a Cu-Kα X-ray radiation source (λ = 1.54186). All measurements were carried out at 100 K. Reflection Data were processed with X-Area 1.<sup>[33]</sup> The structures were solved by intrinsic Phase methods in SHELXT<sup>[34]</sup> and refined by full-matrix-least-squares refinement against F<sup>2</sup> in SHELXL<sup>[35]</sup> using the Olex2<sup>[36]</sup> user interface.

Deposition Numbers 2022910, 2022911, 2022912, 2022913, 2022914, and 2022915 (**1**, **2**, **3**, **4**, **5a**, and **5b**) contain(s) the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service.

**UV-visible spectroscopy:** Measurements were carried out on a Agilent Cary 5000 with a Praying Mantis Diffuse Reflectance Accessory. Samples were prepared inside an argon glovebox and placed in a sealable sample holder for measurements.

**Photoluminescence spectroscopy (PL):** Photoluminescence spectroscopy was carried out in two different experimental setups: For compound **5**, the frequency doubled output of a titanium sapphire laser at 440 nm was used and compound **B** was excited with the 405 nm output of a diode laser. The different excitation conditions are not assumed to have any influence on the emission characteristics of the material. In both cases luminescence spectra were detected with a USB spectrometer (Ocean Optics). More PL spectra of different crystals are presented in the supplemental material (see Figure S35 for details).

**X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning tunneling microscopy (STM):** The XPS and STM experiments were performed in a ultrahigh-vacuum apparatus (base pressure in the low 10<sup>-10</sup> mbar range), equipped with a monochromated Al-Kα X-ray source (1486.7 eV), three-grid low-energy electron diffraction (LEED) optics (SPECS ErLEED 1000A), a SPECS Phoibos 150 electron energy analyzer, a SPECS STM 150 Aarhus, and a preparation chamber. The Au(111) single-crystal sample was prepared by repeated cycles of Ar<sup>+</sup> ion bombardment (500 eV) and annealing (800 K). Surface cleanliness and long-range order were confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and LEED, respectively. Deposition of the molecules was performed in UHV by spraying a solution (0.5 mmol L<sup>-1</sup> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) into the vacuum using a pulse valve (Atomic Layer Deposition ALI-1000 by BihurCrystal).

## Acknowledgements

This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) within the framework of SFB 1083. The authors thank Yasmeen Al Hamood Al Bisher for her assistance with the PL measurements. Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

## Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

**Keywords:** fluorescence · optical absorption · hybrid compounds · organotin sulfide clusters · pyrene ligands

- [1] a) D. Zych, *Molecules* **2019**, *24*, 2551–2583; b) F. Dumur, *Eur. Polym. J.* **2020**, *126*, 109564; c) T. M. Figueira-Duarte, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7260–7314; d) Y. Ohishi, M. Inouye, *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 151232; e) Z. Jin, D. Wang, X. Wang, P. Liang, Y. Mi, H. Yang, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 4859–4864.
- [2] a) U. Reeta Felscia, B. J. M. Rajkumar, M. B. Mary, *J. Mater. Sci.* **2018**, *53*, 15213–15225; b) H. Maeda, T. Maeda, K. Mizuno, K. Fujimoto, H. Shimizu, M. Inouye, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 824–831.
- [3] a) J. Illescas, C. Caicedo, G. Zaragoza-Galán, Y. S. Ramírez-Fuentes, A. Ge-lover-Santiago, E. Rivera, *Synth. Met.* **2011**, *161*, 775–782; b) R. Katoh, S. Sinha, S. Murata, M. Tachiya, *J. Photochem. Photobiol. A* **2001**, *145*, 23–34.
- [4] a) F. M. Winnik, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 587–614; b) S. Sarkar, S. Roy, A. Sikdar, R. N. Saha, S. S. Panja, *Analyst* **2013**, *138*, 7119–7126; c) J. Hoche, H.-C. Schmitt, A. Humeniuk, I. Fischer, R. Mitrić, M. I. S. Röhr, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 25002–25015.
- [5] a) A. Karuppusamy, P. Kannan, *J. Lumin.* **2018**, *194*, 718–728; b) P. K. Poddutoori, B. G. Maiya, *Indian J. Chem.* **2003**, *42A*, 2198–2204; c) J. Qiu, A. Hameau, X. Shi, S. Mignani, J.-P. Majoral, A.-M. Caminade, *ChemPlusChem* **2019**, *84*, 1070–1080.
- [6] a) A. Farcas, I. Ghosh, W. M. Nau, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *535*, 120–125; b) P. Somerharju, *Chem. Phys. Lipids* **2002**, *116*, 57–74; c) J. Duhamel, *Langmuir* **2012**, *28*, 6527–6538.
- [7] a) H. Kim, B. A. Rao, Y.-A. Son, *Fibers Polym.* **2013**, *14*, 2010–2014; b) Y. Yang, X. Gou, J. Blecha, H. Cao, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 3422–3425; c) Y. Jeong, J. Yoon, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *381*, 2–14; d) S. Karuppannan, J.-C. Chambron, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 964–984; e) S. Shanmugara-ju, P. S. Mukherjee, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16014–16032.
- [8] a) M. Mariappan, B. G. Maiya, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2164–2173; b) M. E. Østergaard, P. J. Hrdlicka, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5771–5788; c) G. Bains, A. B. Patel, V. Narayanaswami, *Molecules* **2011**, *16*, 7909–7935.
- [9] a) T. Zhang, J. Ye, A. Luo, D. Liu, *Opt. Mater.* **2020**, *100*, 109632; b) S. Diring, F. Camerel, B. Donnio, T. Dintzer, S. Toffanin, R. Capelli, M. Muccini, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18177–18185.
- [10] Y. Gong, X. Zhan, Q. Li, Z. Li, *Sci. China Chem.* **2016**, *59*, 1623–1631.
- [11] R. Canton-Vitoria, Y. Sayed-Ahmad-Baraza, M. Pelaez-Fernandez, R. Arenal, C. Bittencourt, C. P. Ewels, N. Tagmatarchis, *NPJ 2D Mater. Appl.* **2017**, *1*, 850.
- [12] a) A. Coleman, M. T. Pryce, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10980–10990; b) M. Braun, W. Tuffentsammer, H. Wachtel, H. C. Wolf, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *307*, 373–378.
- [13] D. Stien, S. Gastaldi, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4464–4470.
- [14] O. A. Varzatskii, D. A. Oranskiy, S. V. Vakarov, N. V. Chornenka, A. S. Belov, A. V. Vologzhanina, A. A. Pavlov, S. A. Grigoriev, A. S. Pushkarev, P. Millet, V. N. Kalinichenko, Y. Z. Voloshin, A. G. Dedov, *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 27894–27909.
- [15] a) G. Battistini, P. G. Cozzi, J.-P. Jalkanen, M. Montalti, L. Prodi, N. Zacheroni, F. Zerbetto, *ACS Nano* **2008**, *2*, 77–84; b) A. Picard-Lafond, J.-F. Morin, *Langmuir* **2017**, *33*, 5385–5392; c) S. R. King, S. Shimmon, D. D. Totonjian, A. M. McDonagh, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 13944–13951.
- [16] a) T. A. Pham, F. Song, M.-T. Nguyen, M. Stöhr, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14089–14092; b) D. K. Perivoliotis, Y. Sato, K. Suenaga, N. Tagmatarchis, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 11105–11113; c) R. Canton-Vitoria, Y. Sayed-Ahmad-Baraza, B. Humbert, R. Arenal, C. P. Ewels, N. Tagmatarchis, *Nanomaterials* **2020**, *10*, 363–378.
- [17] a) K. Hanau, S. Schwan, M. R. Schäfer, M. J. Müller, C. Dues, N. Rinn, S. Sanna, S. Chatterjee, D. Mollenhauer, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, <https://doi.org/10.1002/anie.202011370>; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, <https://doi.org/10.1002/ange.202011370>; b) E. Dornsiepen, F. Dobener, S. Chatterjee, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 17041–17046; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 17197–17202; c) E. Dornsiepen, F. Dobener, N. Mengel, O. Lenchuk, C. Dues, S. Sanna, D. Mollenhauer, S. Chatterjee, S. Dehnen, *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1801793; d) N. W. Rosemann, J. P. Eußner, E. Dornsiepen, S. Chatterjee, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16224–16227; e) N. W. Rosemann, J. P. Eußner, A. Beyer, S. W. Koch, K. Volz, S. Dehnen, S. Chatterjee, *Science* **2016**, *352*, 1301–1304.
- [18] a) J.-P. Berndt, A. Engel, R. Hrdina, S. Dehnen, P. R. Schreiner, *Organometallics* **2019**, *38*, 329–335; b) N. Rinn, J.-P. Berndt, A. Kreher, R. Hrdina, M. Reinmuth, P. R. Schreiner, S. Dehnen, *Organometallics* **2016**, *35*, 3215–3220; c) A. Engel, S. Dehnen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 4313–4320; d) A. Engel, H. Dewald, A. Reuter, J. Klippstein, S. Dehnen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2809–2815; e) A. Engel, E. Dornsiepen, S. Dehnen, *Inorg. Chem. Front.* **2019**, *6*, 1973–1976.
- [19] E. Geringer, E. Leusmann, F. Tambornino, M. Gerhard, M. Koch, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 4769–4772.
- [20] a) E. Leusmann, M. Wagner, N. W. Rosemann, S. Chatterjee, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4228–4233; b) E. Dornsiepen, S. Dehnen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 4306–4312; c) M. R. Halvagar, Z. Hassanzadeh Fard, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4371–4374; d) A. Mishra, A. Betal, N. Pal, R. Kumar, P. Lama, S. Sahu, R. K. Metre, *ACS Appl. Electron. Mater.* **2020**, *2*, 220–229.
- [21] E. Leusmann, F. Schneck, S. Dehnen, *Organometallics* **2015**, *34*, 3264–3271.
- [22] E. Leusmann, N. W. Rosemann, B. Weinert, S. Chatterjee, S. Dehnen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 5300–5304.
- [23] a) B. E. K. Barth, E. Leusmann, K. Harms, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6590–6592; b) E. Leusmann, E. Geringer, B. Weinert, S. Dehnen, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15298–15302.
- [24] J. P. Eußner, B. E. K. Barth, E. Leusmann, Z. You, N. Rinn, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13792–13802.
- [25] Z. You, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12332–12334.
- [26] Z. H. Fard, L. Xiong, C. Müller, M. Hołyńska, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6595–6604.
- [27] B. M. Schmidt, M. Dräger, K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *410*, 43–52.
- [28] a) B. E. K. Barth, B. A. Tkachenko, J. P. Eußner, P. R. Schreiner, S. Dehnen, *Organometallics* **2014**, *33*, 1678–1688; b) Z. H. Fard, M. R. Halvagar, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2848–2849.
- [29] K. Jurkschat, S. van Dreumel, G. Dyson, D. Dakternieks, T. J. Bastow, M. E. Smith, M. Dräger, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2747–2755.
- [30] A. F. L. O. M Santos, J. A. S. A. Oliveira, M. J. S. Monte, *J. Chem. Thermodyn.* **2015**, *90*, 282–293.
- [31] X. Sheng, A. Peng, H. Fu, J. Yao, *Colloids Surf. A* **2007**, *308*, 136–140.
- [32] Z. Hassanzadeh Fard, C. Müller, T. Harmening, R. Pöttgen, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4441–4444; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4507–4511.
- [33] Stoe and Cie GmbH, *X-Area*, **2016**.
- [34] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2015**, *71*, 3–8.
- [35] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [36] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.

Manuscript received: August 23, 2020

Revised manuscript received: September 16, 2020

Accepted manuscript online: September 16, 2020

Version of record online: December 17, 2020

# Pyrene-Terminated Tin Sulfide Clusters: Optical Properties and Deposition on a Metal Surfaces

Eugenie Geringer,<sup>[a]</sup> Marina Gerhard,<sup>[b]</sup> Claudio K. Krug,<sup>[a]</sup> J. Michael Gottfried,<sup>[a]</sup> and Stefanie Dehnen\*<sup>[a]</sup>

---

[a] E. Geringer, Dr. C. K. Krug, Prof. Dr. J. M. Gottfried, Prof. Dr. S. Dehnen  
Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften (WZMW)  
Philipps-Universität Marburg  
Hans-Meerwein-Str. 4, 35043 Marburg Germany  
E-mail: dehnen@chemie.uni-marburg.de

[b] Dr. M. Gerhard, Prof. Dr. M. Koch  
Department of Physics and wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften (WZMW)  
Philipps-Universität Marburg  
Renthof 5, 35032 Marburg Germany

## SUPPORTING INFORMATION

1.	Experimental analysis results .....	2
	Mass spectra of 1,2-bis(pyren-1-ylmethylene)hydrazine (3) .....	2
	NMR and Mass spectra of $[(R^{pyr}Sn)_4S_6] \cdot 2CH_2Cl_2$ (4) ( $R^{pyr} = CMe_2CH_2C(Me)N-NC(H)C_{16}H_9$ ) .....	2
	NMR and Mass spectra of $[(R^{pyr}Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 4 CH_2Cl_2$ (5) ( $R^{pyr} = CMe_2CH_2C(Me)N-NC(H)C_{16}H_9$ ) .....	6
2.	Single crystal X-ray diffraction measurement and crystallographic details .....	12
a.	Crystallographic data and refinement details .....	12
b.	Supplementary crystal structure figures .....	15
	Molecular structure and packing of molecules in compound 1 .....	15
	Molecular structure and packing of molecules in compound 2 .....	15
	Molecular structure and packing of molecules in compound 3 .....	16
	Molecular structure and packing of molecules in compound 4 .....	17
	Molecular structure and packing of molecules in compound 5a .....	18
	Molecular structure and packing of molecules in compound 5b .....	19
3.	Crystal photos and supplementary graphs of optical measuments .....	21
4.	STM images and supplementary XP spectra .....	22
5.	References for the supporting information .....	23

# 1. Experimental analysis results

## Mass spectra of 1,2-bis(pyren-1-ylmethylene)hydrazine (3)

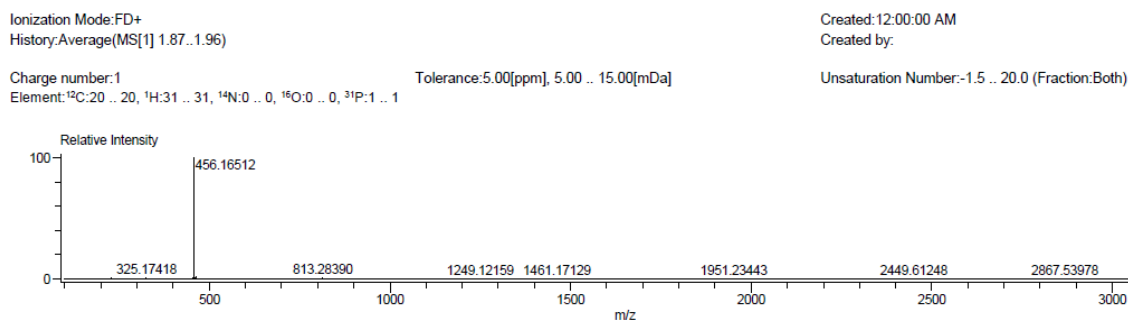


Figure S1: LIFDI mass spectrum of product solution of **3** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

## NMR and Mass spectra of [(R<sup>pyr</sup>Sn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**4**) (R<sup>pyr</sup> = CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(Me)N-NC(H)C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>)

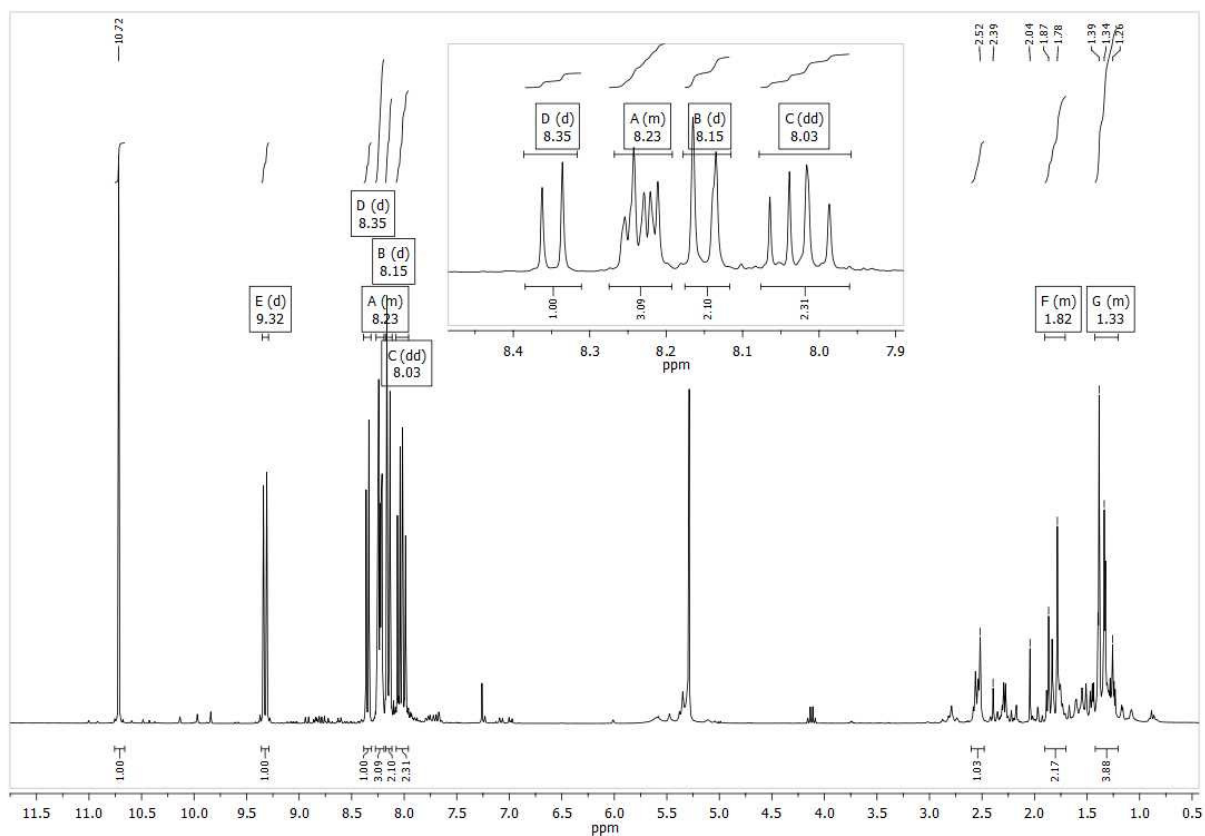
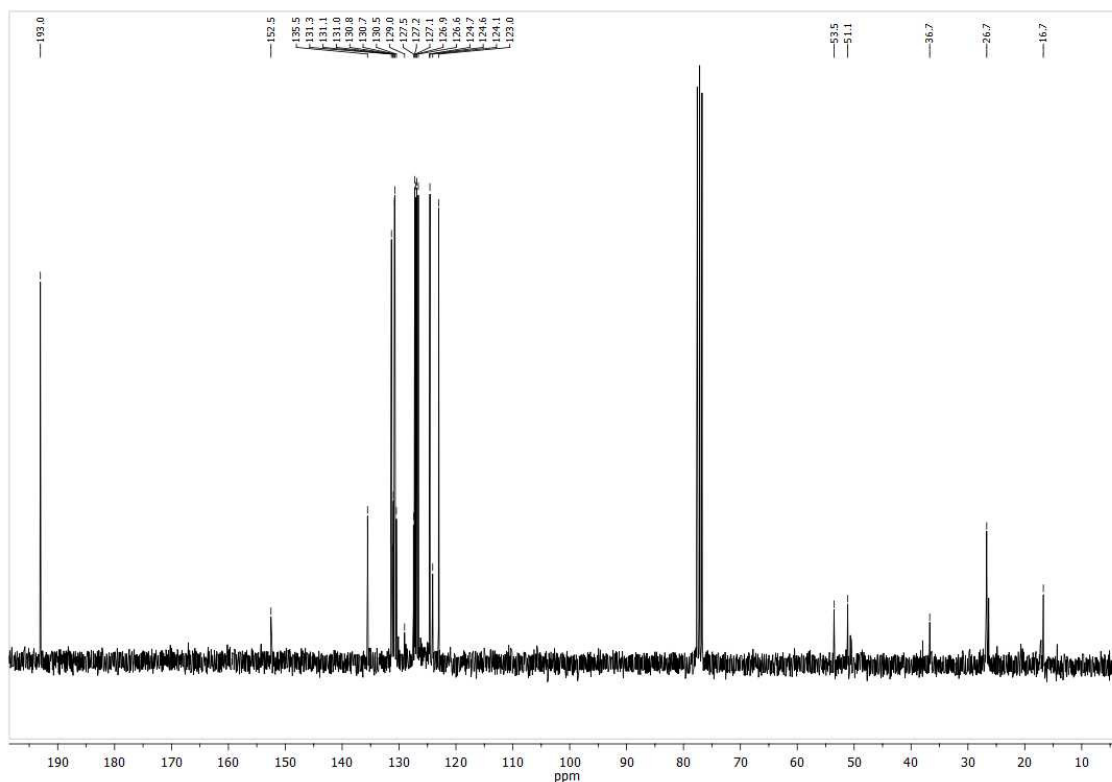
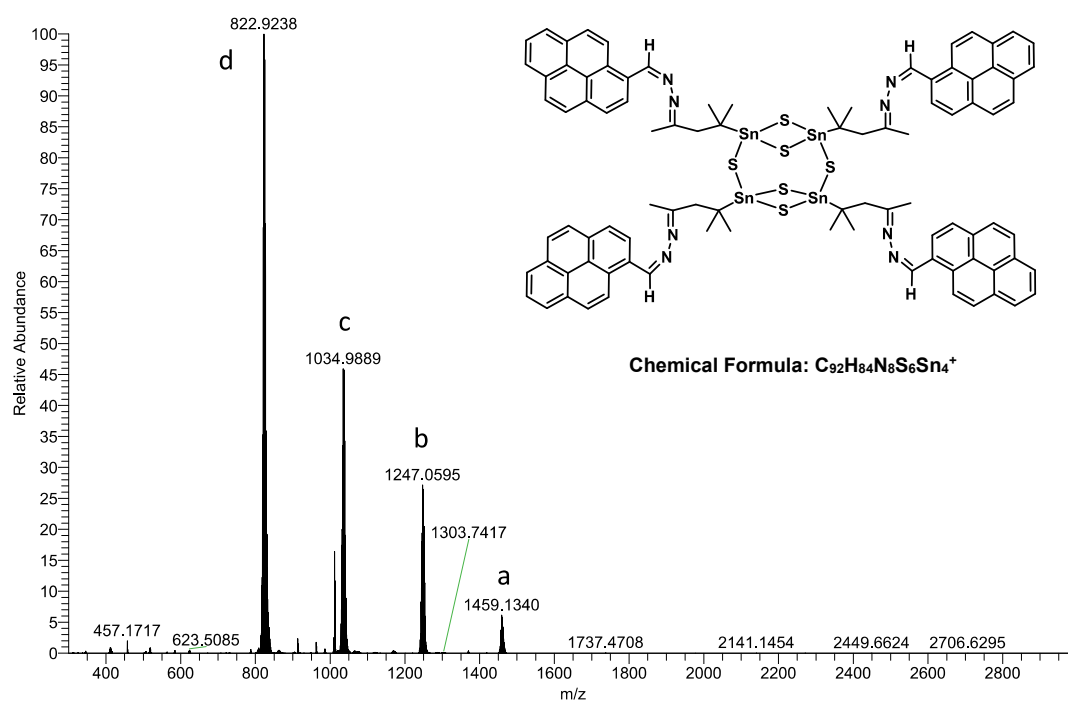


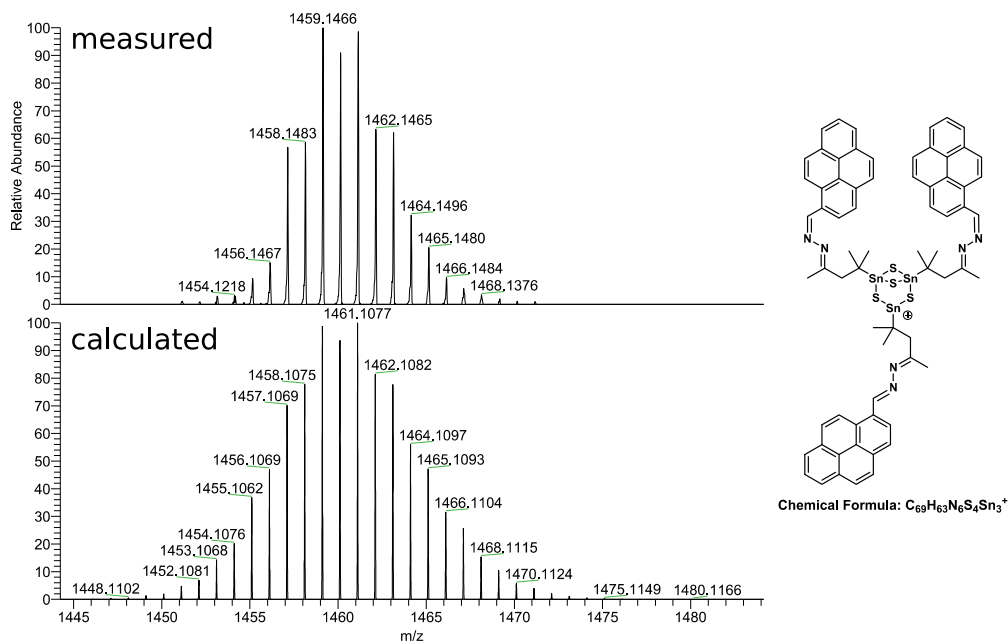
Figure S2: <sup>1</sup>H NMR spectrum of **4** in CDCl<sub>3</sub>.



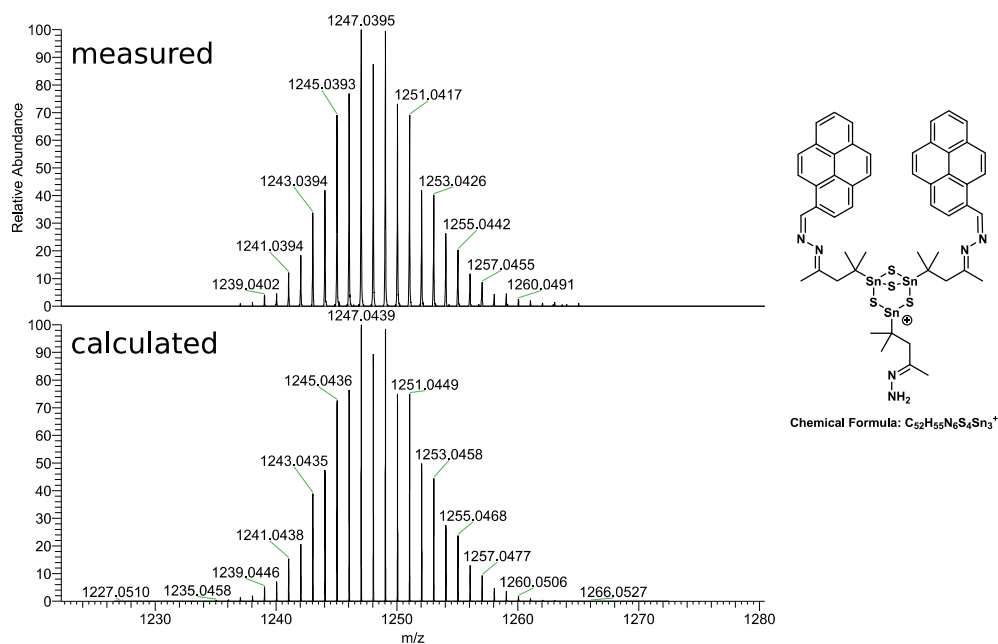
**Figure S3:**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of **4** in  $\text{CDCl}_3$ .



**Figure S4:**  $\text{ESI}^+$  mass spectrum of product solution of **4** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  with labeled peaks that could be assigned to molecular fragments. The four shown species originate from the known rearrangement of tin sulfide clusters in mass spectrometry measurements from the DD-like topology with the core composition  $\{\text{Sn}_4\text{S}_6\}$  to the ionized DHC topology with the core composition  $[\text{Sn}_3\text{S}_4]$ . The four signals arise from the DHC molecule with three (a), two (b), one (c), and zero (d) attached pyrene ligands to it, which is determined by the matching of mass and isotopic pattern of measured and calculated spectra shown in Figure S5-S8.

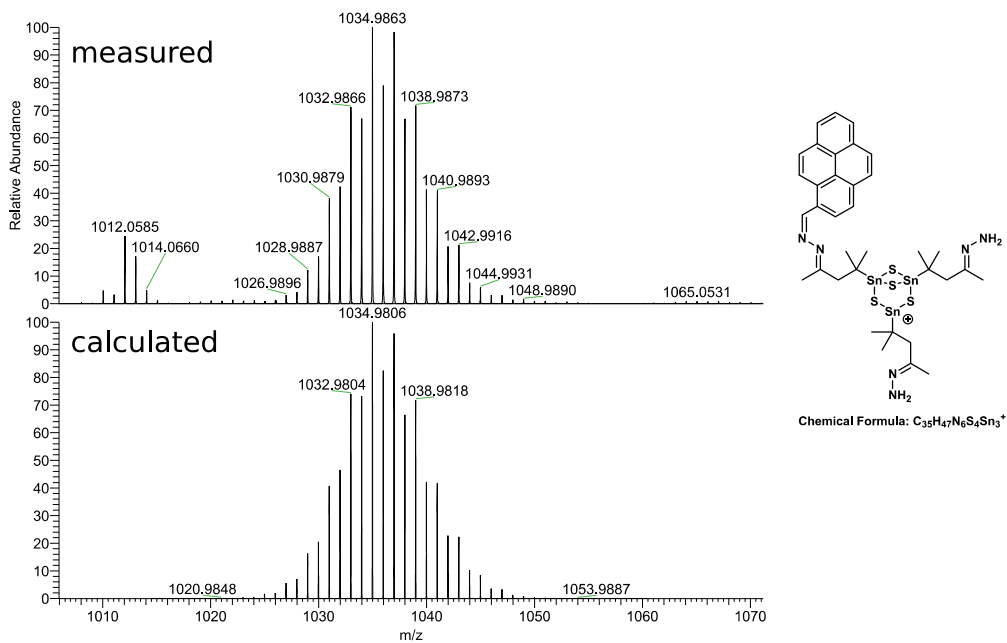


**Figure S5:** HR-ESI<sup>+</sup> mass spectrum and calculated isotopic pattern for fragment **a** with the sum formula  $[C_{69}H_{63}N_6S_4Sn_3]^+$ .

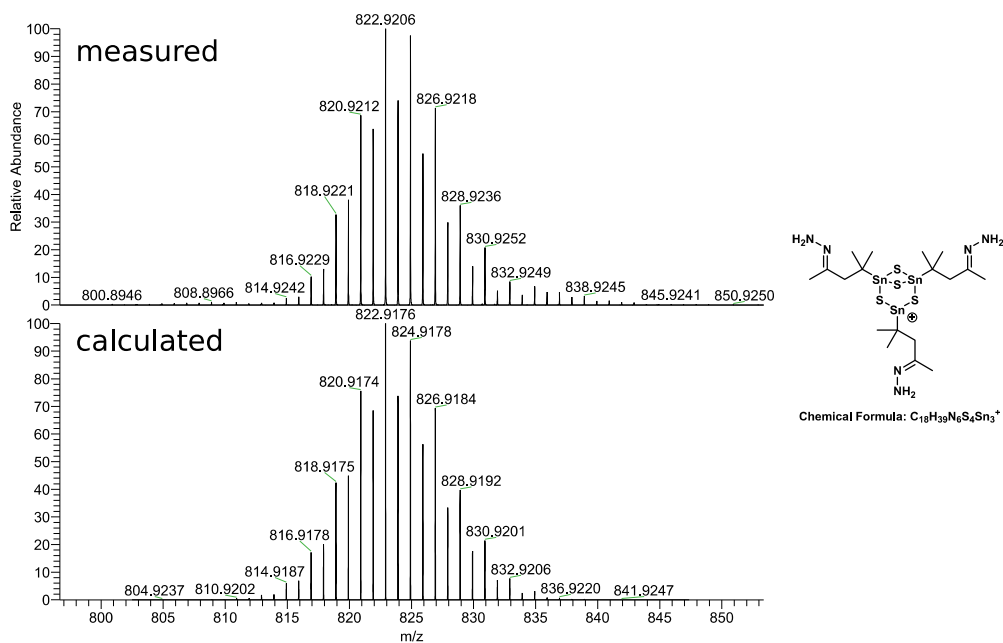


**Figure S6:** HR-ESI<sup>+</sup> mass spectrum and calculated isotopic pattern for fragment **b** with the sum formula  $[C_{52}H_{55}N_6S_4Sn_3]^+$ .





**Figure S7:** HR-ESI<sup>+</sup> mass spectrum and calculated isotopic pattern for fragment **c** with the sum formula  $[C_{35}H_{47}N_6S_4Sn_3]^+$ .



**Figure S8:** HR-ESI<sup>+</sup> mass spectrum and calculated isotopic pattern for fragment **d** with the sum formula  $[C_{18}H_{39}N_6S_4Sn_3]^+$ .

NMR and Mass spectra of  $[(R^{pyr}Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 4 CH_2Cl_2$  (**5**) ( $R^{pyr} = CMe_2CH_2C(Me)N-NC(H)C_{16}H_9$ )

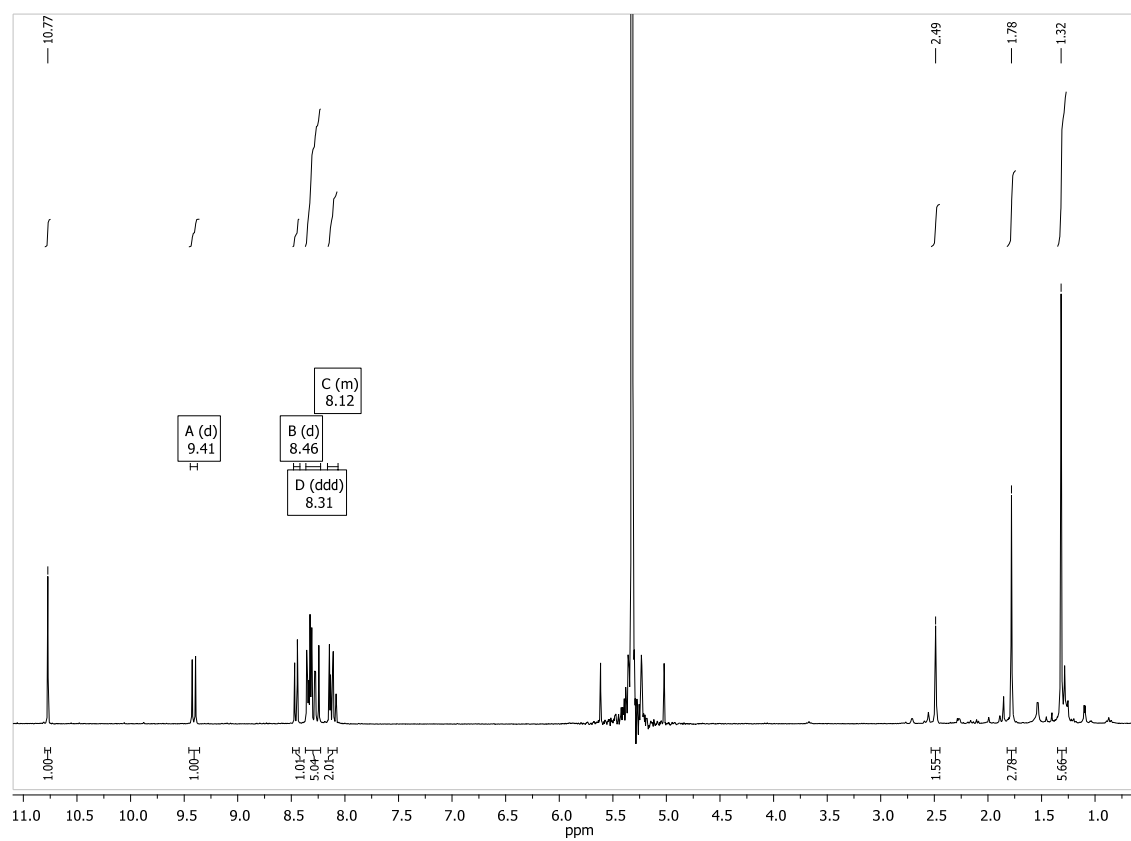


Figure S9:  $^1H$  NMR spectrum of **5** in  $CD_2Cl_2$ .

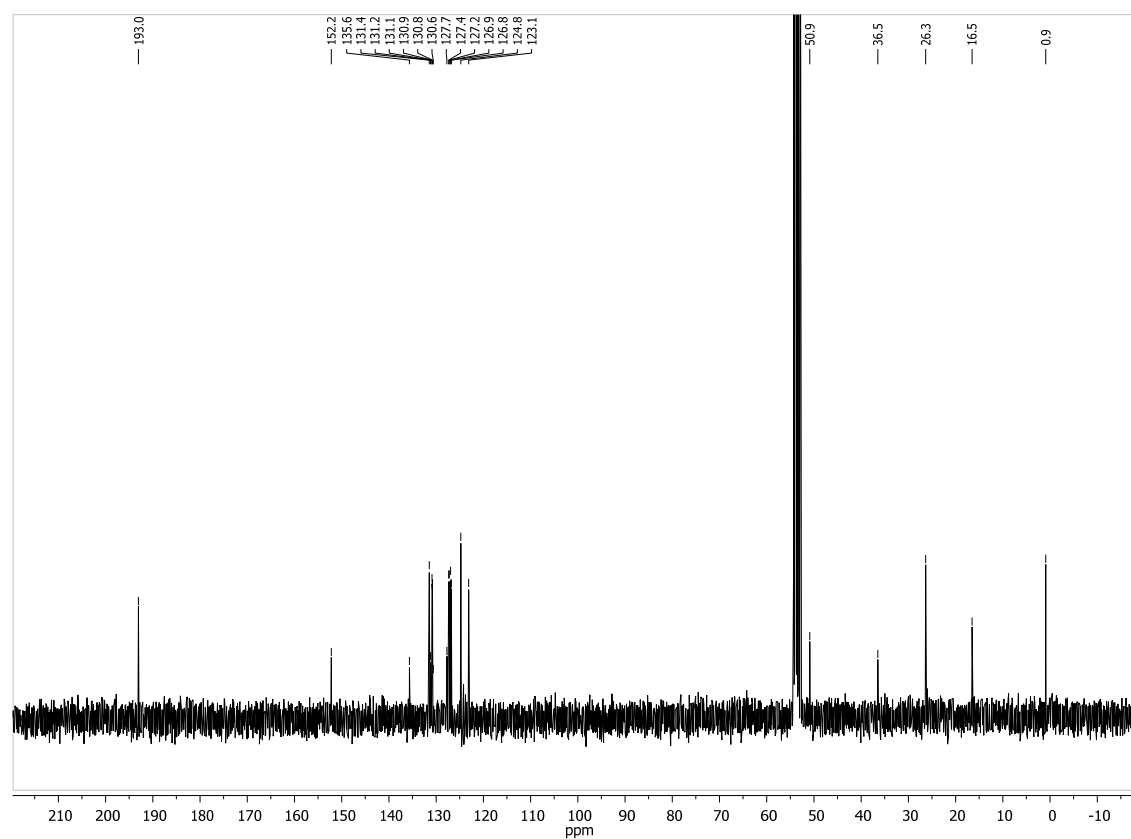
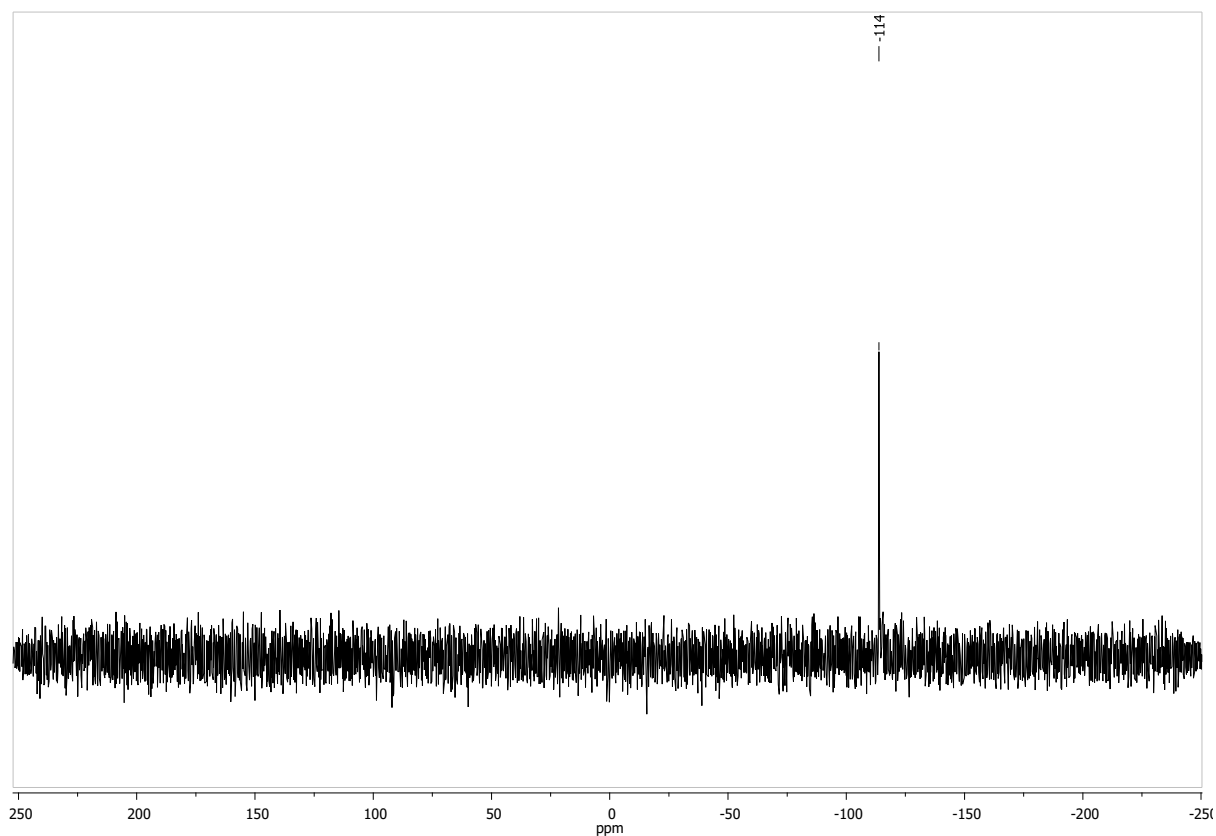
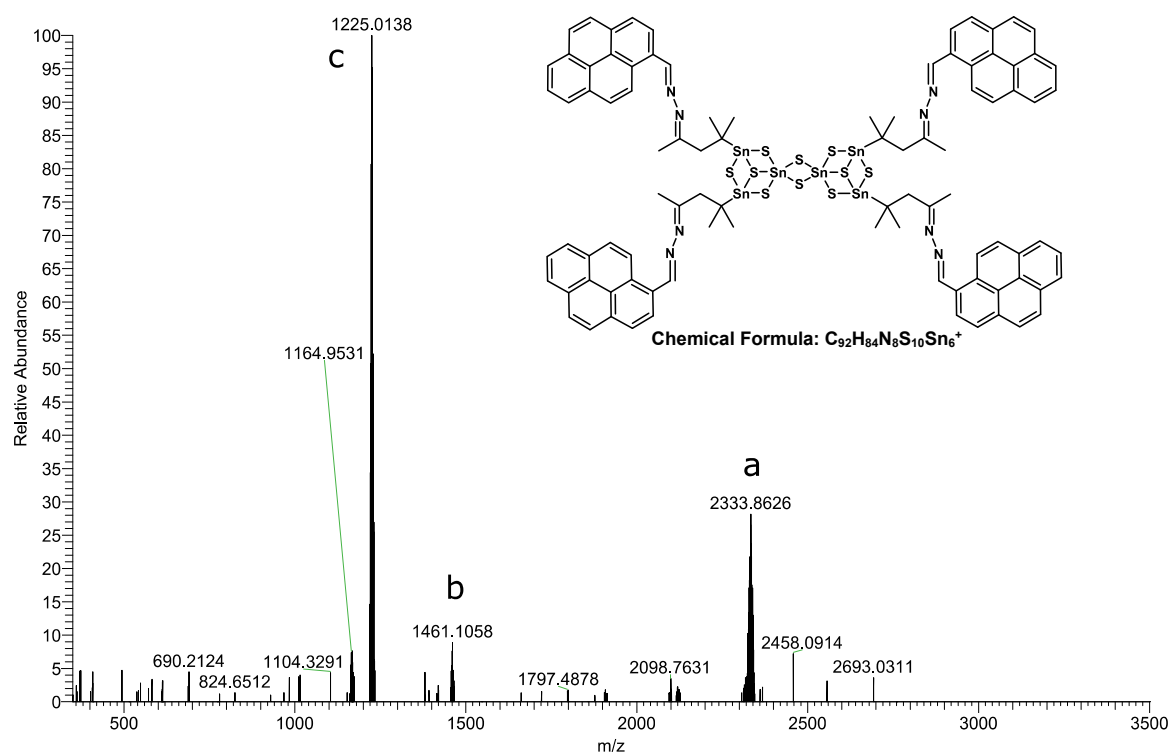


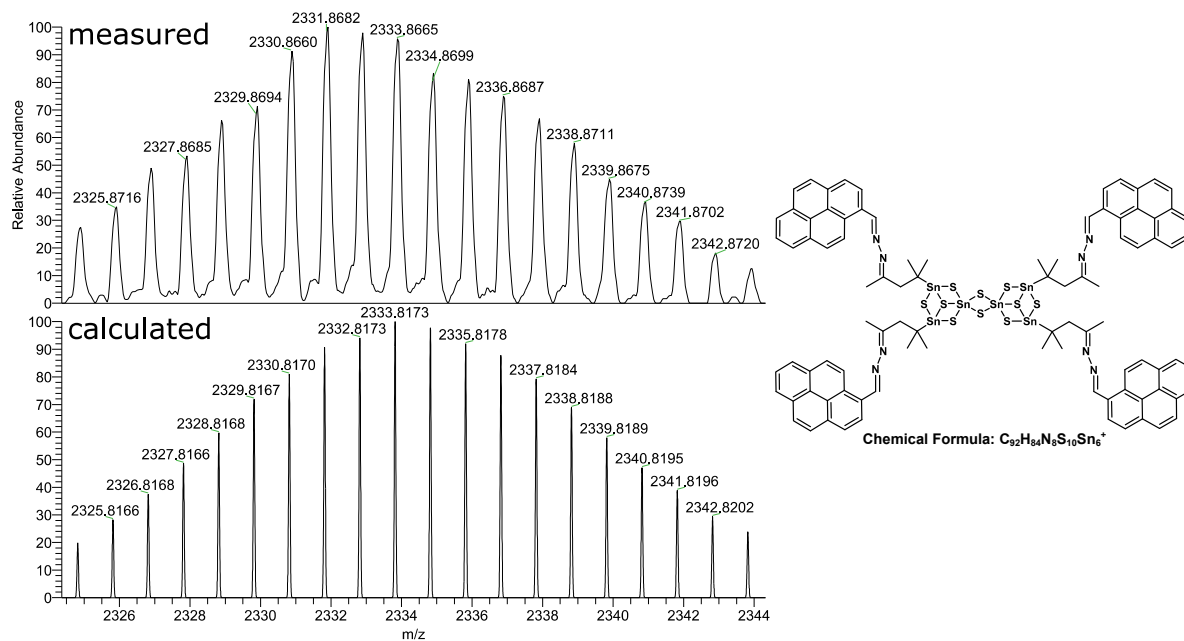
Figure S10:  $^{13}C$  NMR spectrum of **5** in  $CD_2Cl_2$ .



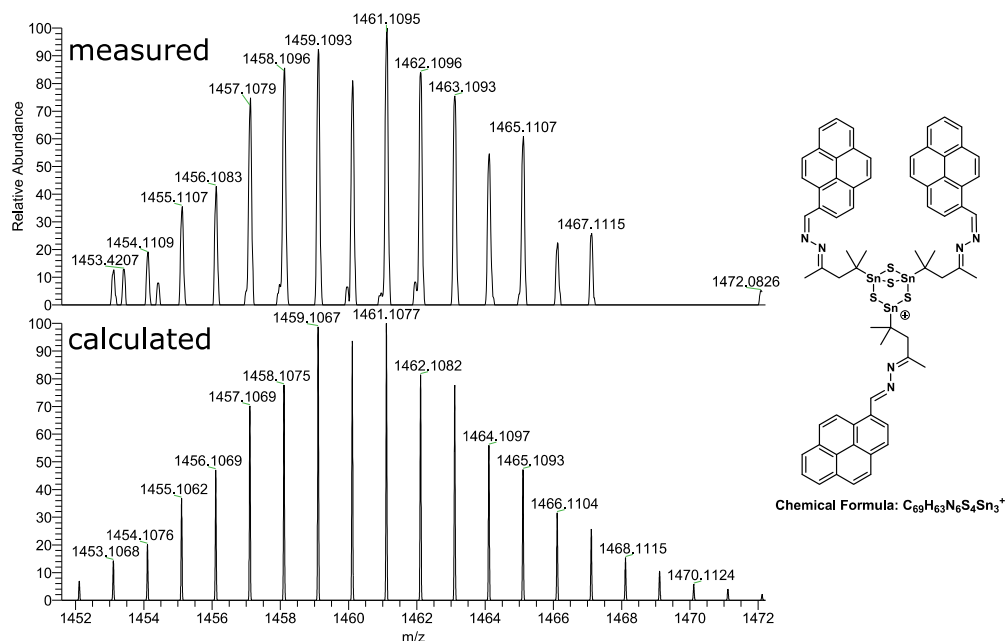
**Figure S11:**  $^{119}\text{Sn}$  NMR spectrum of **5** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .



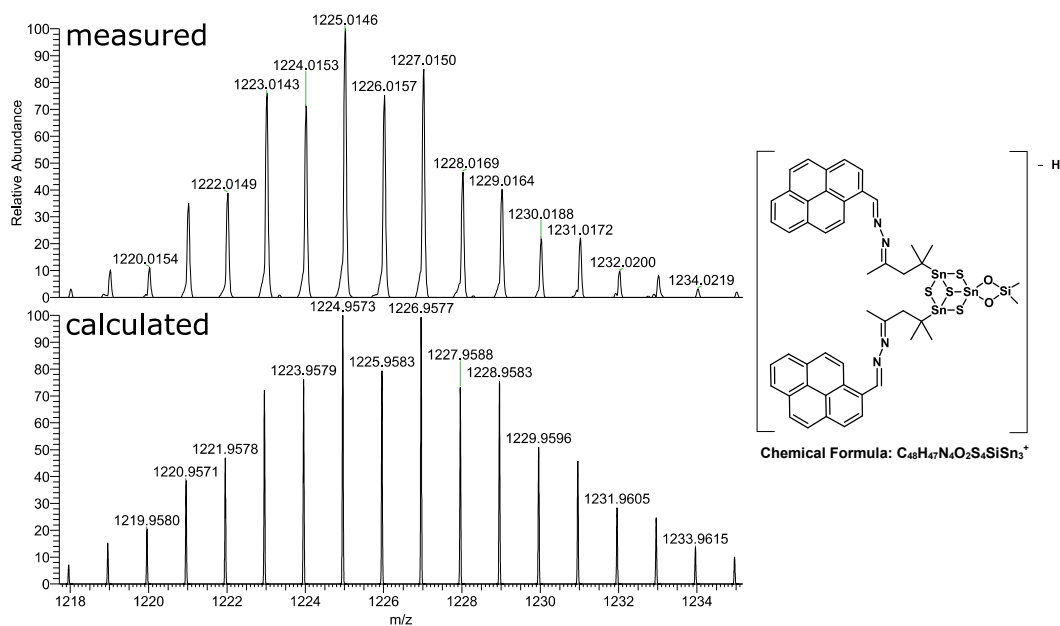
**Figure S12:** ESI<sup>+</sup> mass spectrum of product solution of **5** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  with labeled peaks that could be assigned to the molecule or molecular fragments.



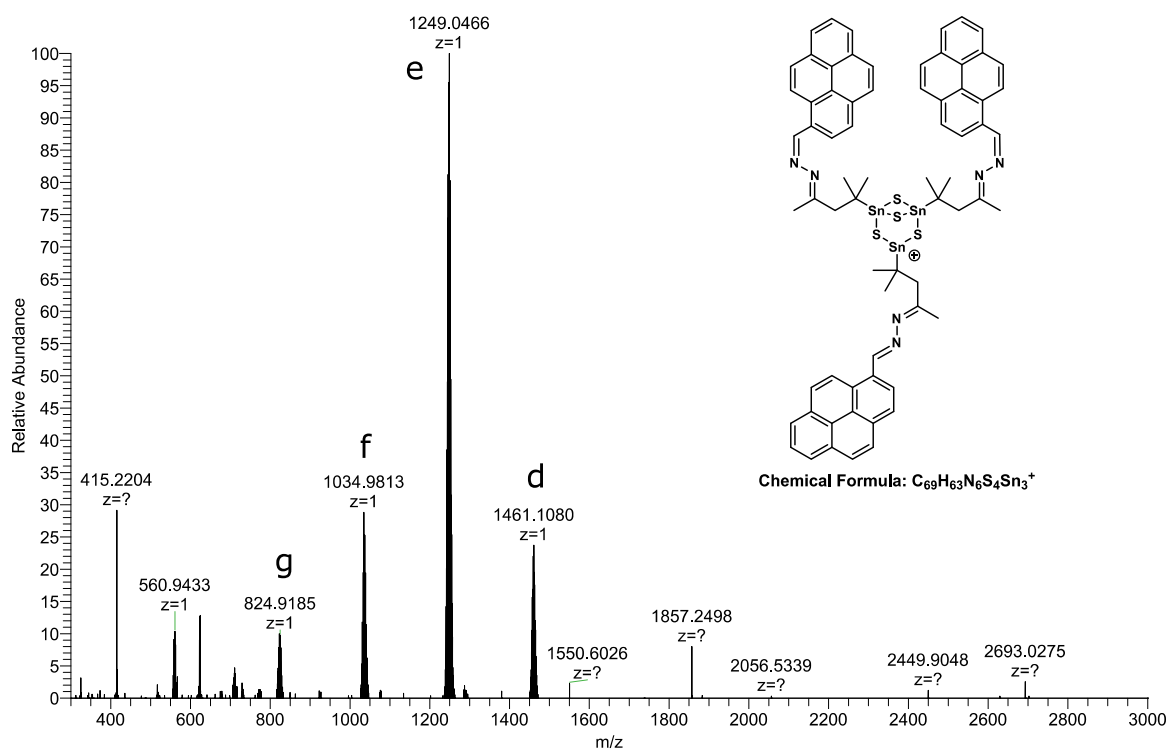
**Figure S13:** HR-ESI<sup>+</sup> mass spectrum and calculated isotopic pattern for fragment **a** with the sum formula  $[C_{92}H_{84}N_8S_{10}Sn_6]^+$ .



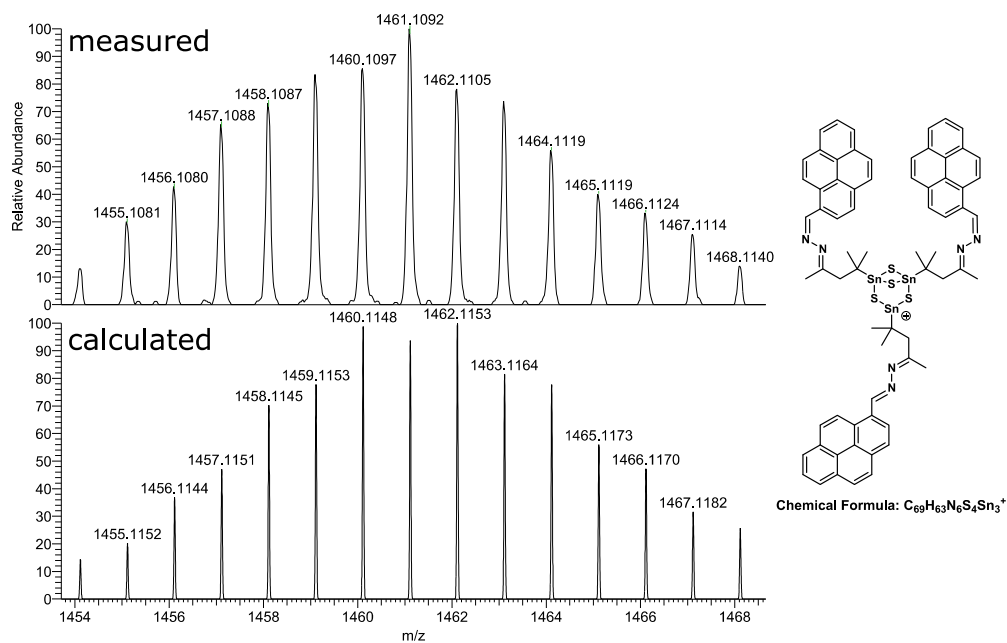
**Figure S14:** HR-ESI<sup>+</sup> mass spectrum and calculated isotopic pattern for fragment **b** with the sum formula  $[C_{69}H_{63}N_6S_4Sn_3]^+$ .



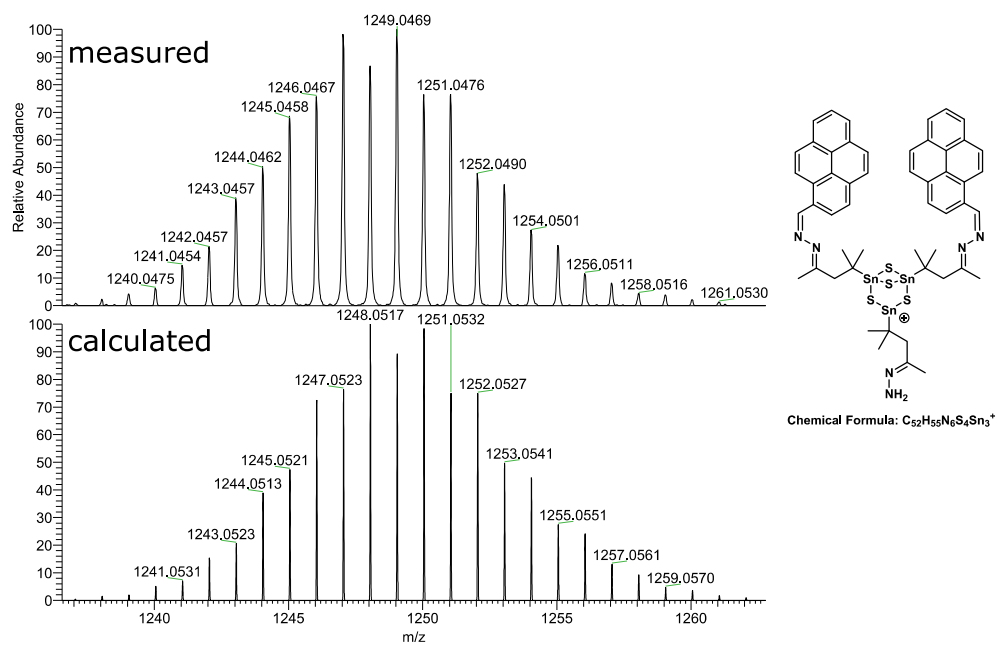
**Figure S15:** HR-ESI<sup>+</sup> mass spectrum and calculated isotopic pattern for fragment **c** with the sum formula  $[C_{48}H_{47}N_4O_2S_4SiSn_3]^+$ .



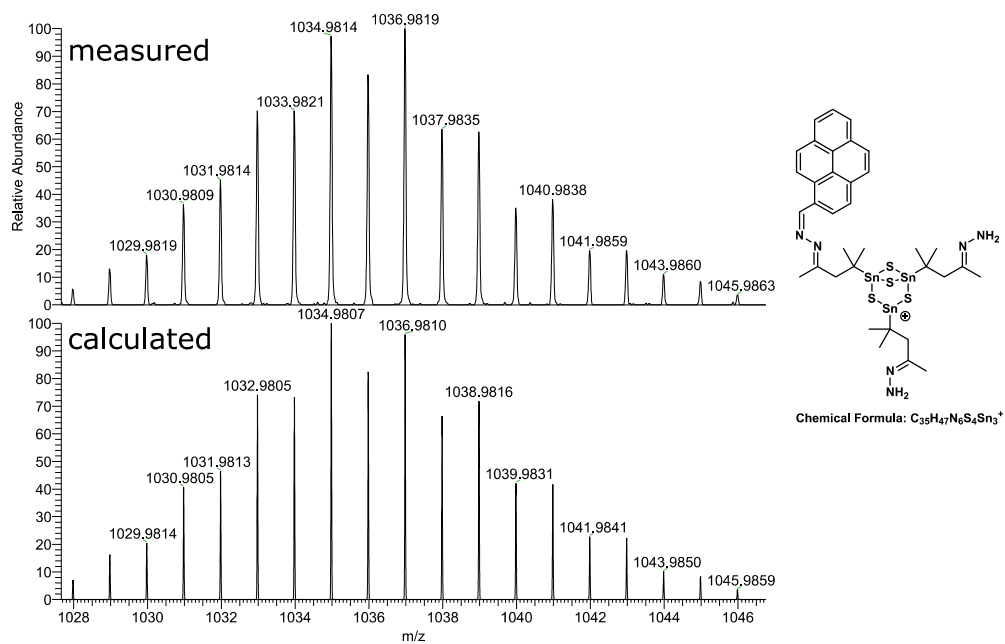
**Figure S16:** ESI<sup>+</sup> mass spectrum of product solution of **5** in  $CD_2Cl_2$  with labeled peaks that could be assigned to the molecule or molecular fragments.



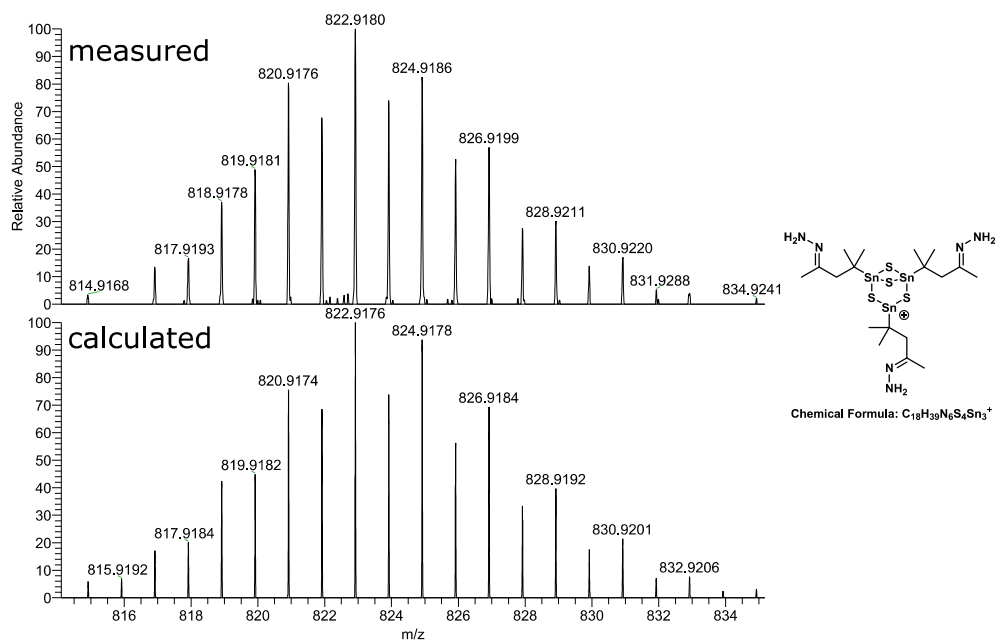
**Figure S17:** HR-ESI<sup>+</sup> mass spectrum and calculated isotopic pattern for fragment **d** with the sum formula  $[C_{69}H_{63}N_6S_4Sn_3]^+$ .



**Figure S18:** HR-ESI<sup>+</sup> mass spectrum and calculated isotopic pattern for fragment **e** with the sum formula  $[C_{52}H_{55}N_6S_4Sn_3]^+$ .



**Figure S19:** HR-ESI<sup>+</sup> mass spectrum and calculated isotopic pattern for fragment **f** with the sum formula  $[C_{35}H_{47}N_6S_4Sn_3]^+$ .



**Figure S20:** HR-ESI<sup>+</sup> mass spectrum and calculated isotopic pattern for fragment **g** with the sum formula  $[C_{18}H_{39}N_6S_4Sn_3]^+$ .

## 2. Single crystal X-ray diffraction measurement and crystallographic details

Non-carbon atoms in all structures are shown with thermal ellipsoids at 50% probability. Carbon atoms are drawn as wires and hydrogen atoms are omitted for clarity in the structure figures. Table S1 to S3 summarizes data collection and refinement details.

### a. Crystallographic data and refinement details

**Table S1** Crystallographic data and refinement results of compound **1** and **2**

compound	1	2
Empirical formula	C <sub>46</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>4</sub> SSn <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>
Formula weight /g mol <sup>-1</sup>	1062.07	244.29
Crystal color, shape	Yellow, prism	Yellow, plate
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
a /Å	12.758(3)	11.096(2)
b /Å	11.376(2)	8.7599(18)
c /Å	30.412(6)	12.748(3)
α /°	90	90
β /°	97.90(3)	109.58(3)
γ /°	90	90
V /Å <sup>3</sup>	4372.3(16)	1167.4(5)
Z	4	4
ρ <sub>calc</sub> /g·cm <sup>-3</sup>	1.613	1.390
μ(Mo Kα) / mm <sup>-1</sup>	1.473	0.083
Absorption correction type	spherical	spherical
Min. / max. transmission	0.0042/0.8039	0.1699/0.9914
2θ range / °	2.704 to 53.508	4.222 to 51.998
Reflections measured	9240	6020
R(int)	0.0662	0.0858
Independent reflections	6131	2257
Parameters	520	173
Restraints	0	0
R1/wR2 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0470/0.0874	0.0609/ 0.1451
R1/wR2 (all data)	0.0955/0.0939	0.1241/ 0.1641
GooF (all data)	0.828	0.817
Max. peak/hole /e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	0.68/-0.46	0.21/-0.31
CCDC number	2022910	2022911



## Continued.

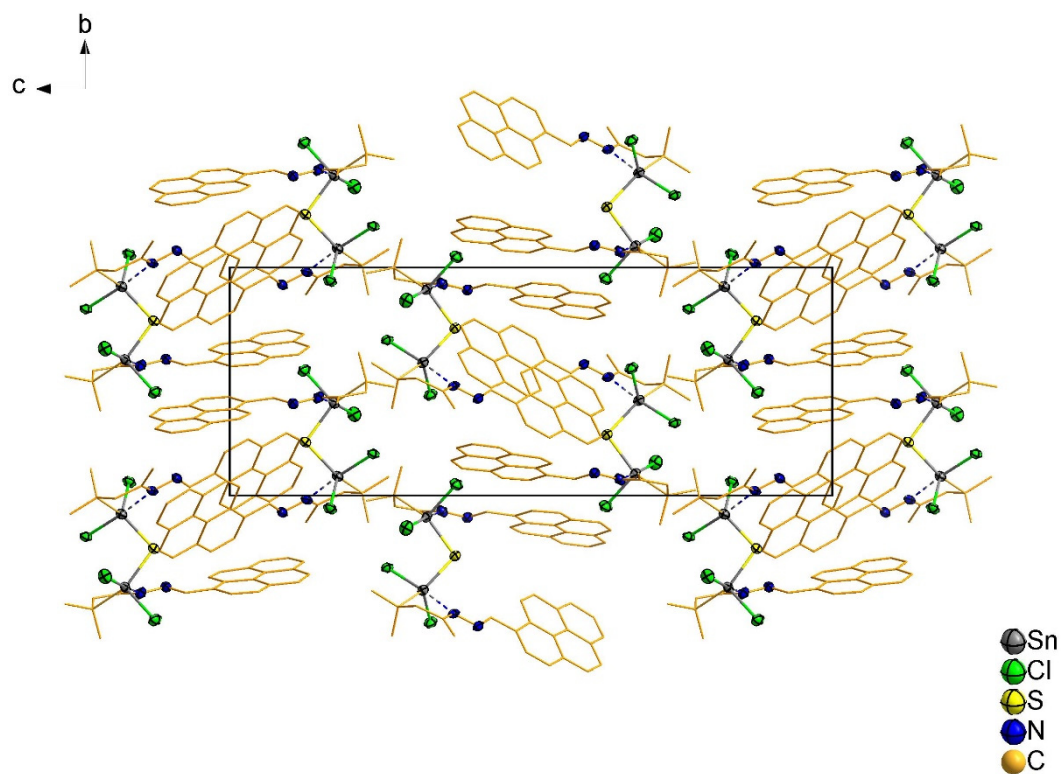
compound	3	4
Empirical formula	C <sub>34</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>94</sub> H <sub>88</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>8</sub> S <sub>6</sub> Sn <sub>4</sub>
Formula weight /g mol <sup>-1</sup>	456.52	2138.64
Crystal color, shape	Yellow, needle	Yellow, block
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	3.9007(2)	13.1714(5)
<i>b</i> /Å	15.0687(9)	13.5012(5)
<i>c</i> /Å	18.1918(9)	15.1528(6)
$\alpha$ /°	90	106.845(3)
$\beta$ /°	92.705(4)	109.588(3)
$\gamma$ /°	90	105.998(3)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	1068.09(10)	2212.41(16)
<i>Z</i>	2	1
$\rho_{\text{calc}}$ /g·cm <sup>-3</sup>	1.419	1.605
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ) / mm <sup>-1</sup>	0.640	1.430
Absorption correction type	spherical	numerical
Min. / max. transmission	0.12342/0.9344	0.6918/0.8433
2 $\theta$ range / °	7.622 to 139.912	3.558 to 63.908
Reflections measured	17990	31789
<i>R</i> (int)	0.0706	0.0324
Independent reflections	2024	15126
Parameters	163	529
Restraints	0	0
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0498/ 0.1309	0.0252/0.0532
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (all data)	0.0699/ 0.1392	0.0418/0.0550
<i>Goof</i> (all data)	0.921	0.847
Max. peak/hole /e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	0.28/-0.24	0.79/-0.83
CCDC number	2022912	2022913

## Continued.

compound	5a	5b
Empirical formula	C <sub>96</sub> H <sub>92</sub> Cl <sub>8</sub> N <sub>8</sub> S <sub>10</sub> Sn <sub>6</sub>	C <sub>94</sub> H <sub>88</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>8</sub> S <sub>10</sub> Sn <sub>6</sub>
Formula weight /g mol <sup>-1</sup>	2674.11	2504.26
Crystal color, shape	Light yellow, plate	Dark yellow, block
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
a /Å	11.8171(7)	10.9317(4)
b /Å	15.1182(11)	29.8127(12)
c /Å	15.3084(10)	15.0795(5)
$\alpha$ /°	104.684(5)	90
$\beta$ /°	104.219(5)	106.751(3)
$\gamma$ /°	94.803(5)	90
V /Å <sup>3</sup>	2533.2(3)	4705.9(3)
Z	1	2
$\rho_{\text{calc}}$ /g·cm <sup>-3</sup>	1.753	1.767
$\mu$ (Cu K $\alpha$ ) / mm <sup>-1</sup>	1.923	15.986
Absorption correction type	numerical	spherical
Min. / max. transmission	0.1215/0.9510	0.0151/0.1102
2 $\theta$ range / °	2.82 to 53.672	5.93 to 134.982
Reflections measured	22653	26850
<i>R</i> (int)	0.0579	0.0852
Independent reflections	10703	8403
Parameters	593	508
Restraints	0	0
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0498/0.1161	0.0808/0.2096
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (all data)	0.1055/0.1271	0.1266/0.2341
<i>Goof</i> (all data)	0.840	0.965
Max. peak/hole /e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	1.16/-0.77	0.87/-1.30
CCDC number	2022914	2022915

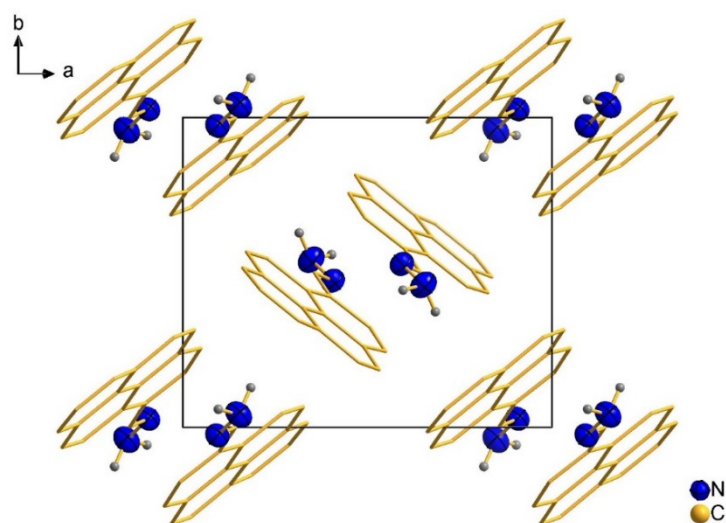
## b. Supplementary crystal structure figures

### Molecular structure and packing of molecules in compound 1



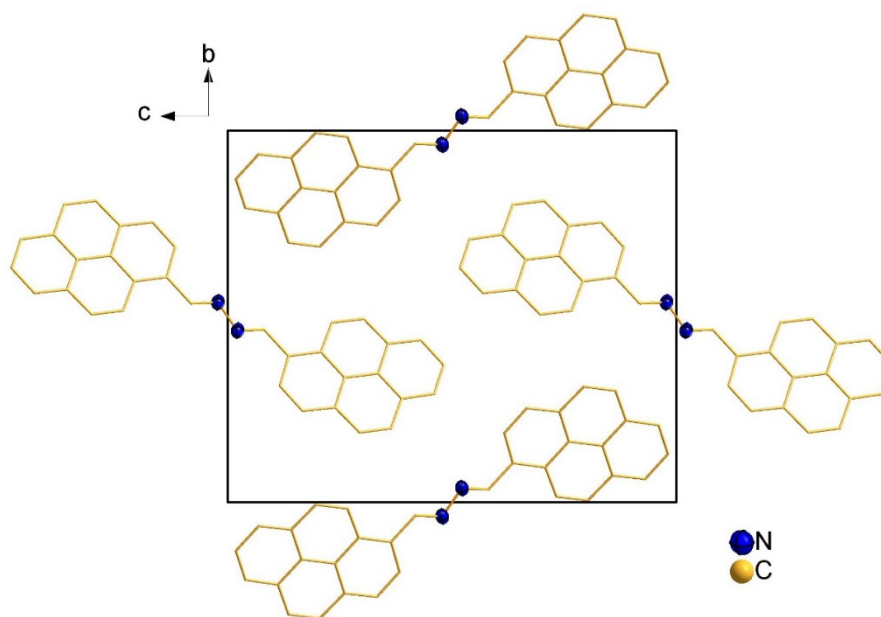
**Figure S21:** Packing of molecules of compound **1** within the unit cell viewed along a axis, showing the preferred orientation of molecules forming alternating organic and inorganic layers.

### Molecular structure and packing of molecules in compound 2

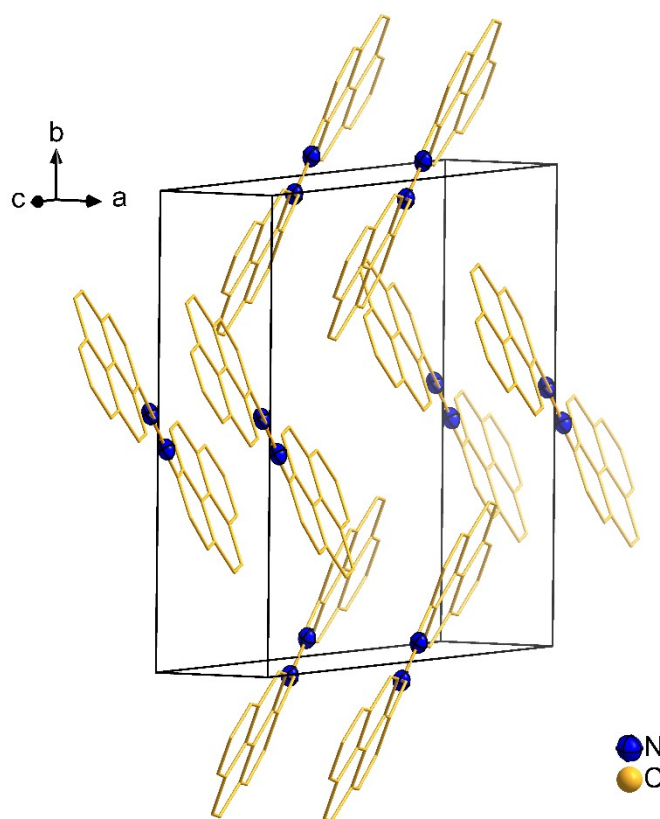


**Figure S22:** Packing of molecules of compound **2** within the unit cell viewed along c axis.

### Molecular structure and packing of molecules in compound 3



**Figure S23:** Packing of molecules of compound 3 within the unit cell viewed along a axis.



**Figure S24:** Packing of molecules of compound 3 within the unit cell, showing the alternating layer orientation.

### Molecular structure and packing of molecules in compound 4

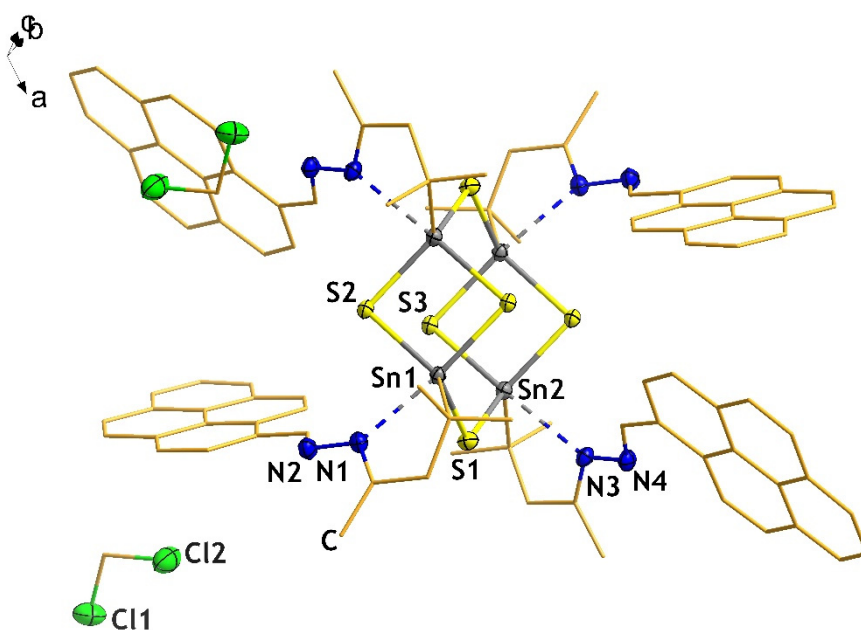


Figure S25: Molecular structure of compound 4 with cocrystallized  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  molecules.

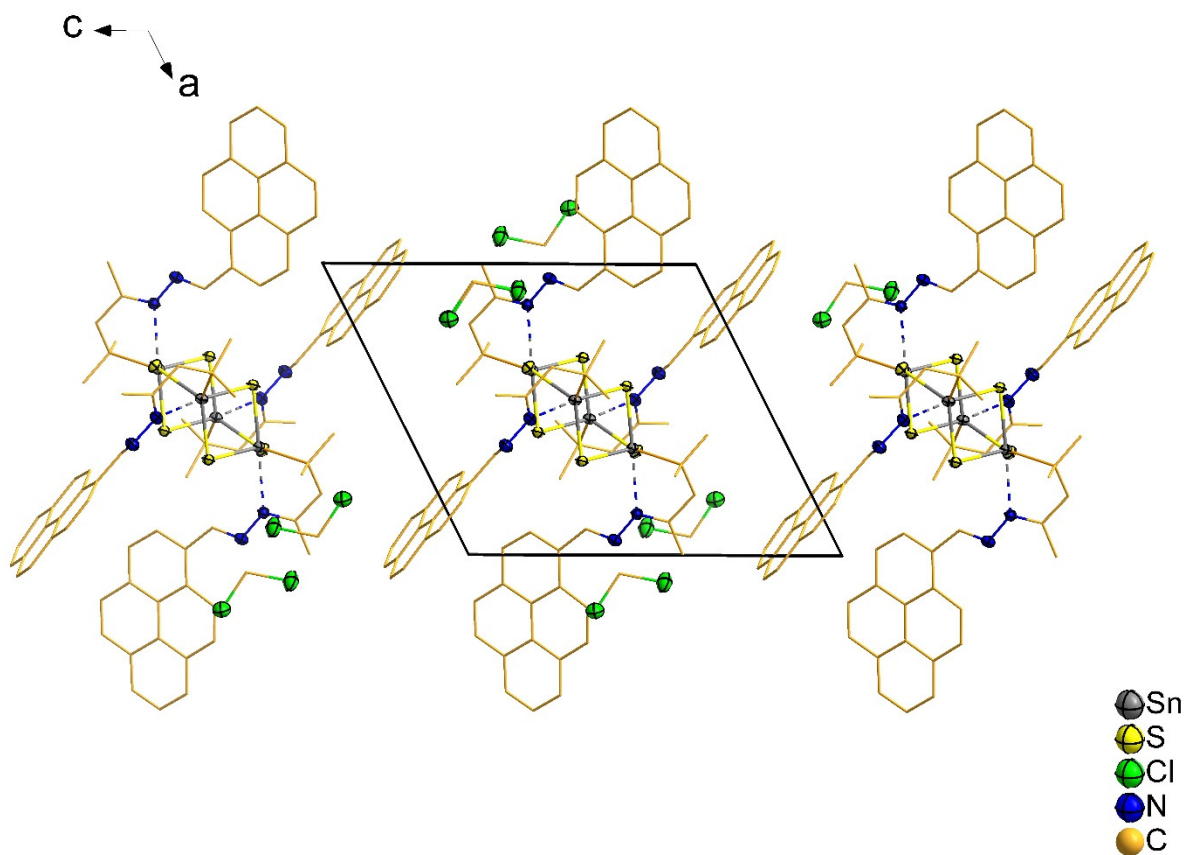
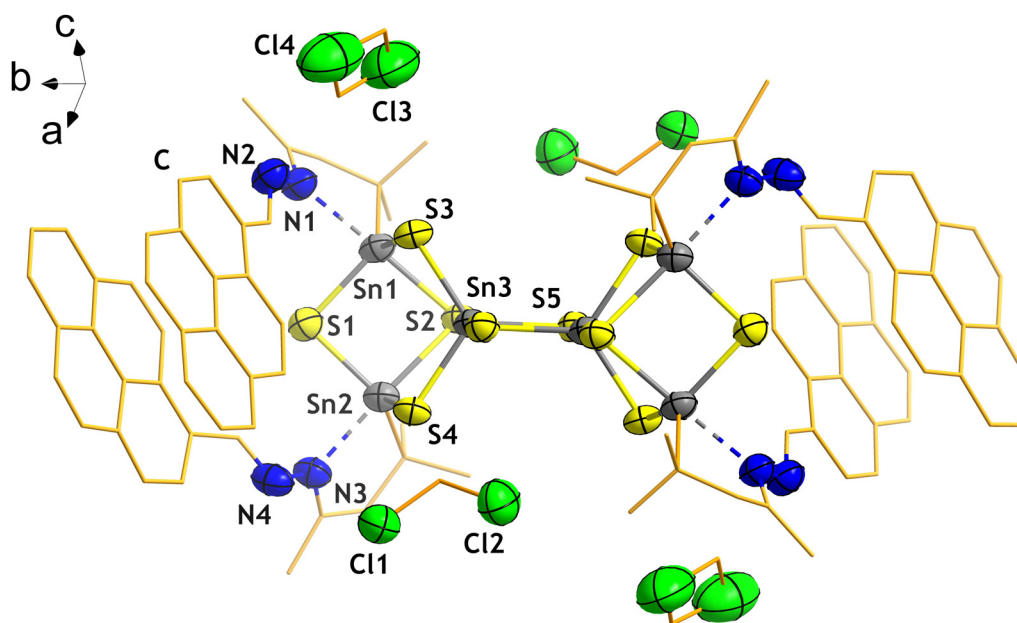
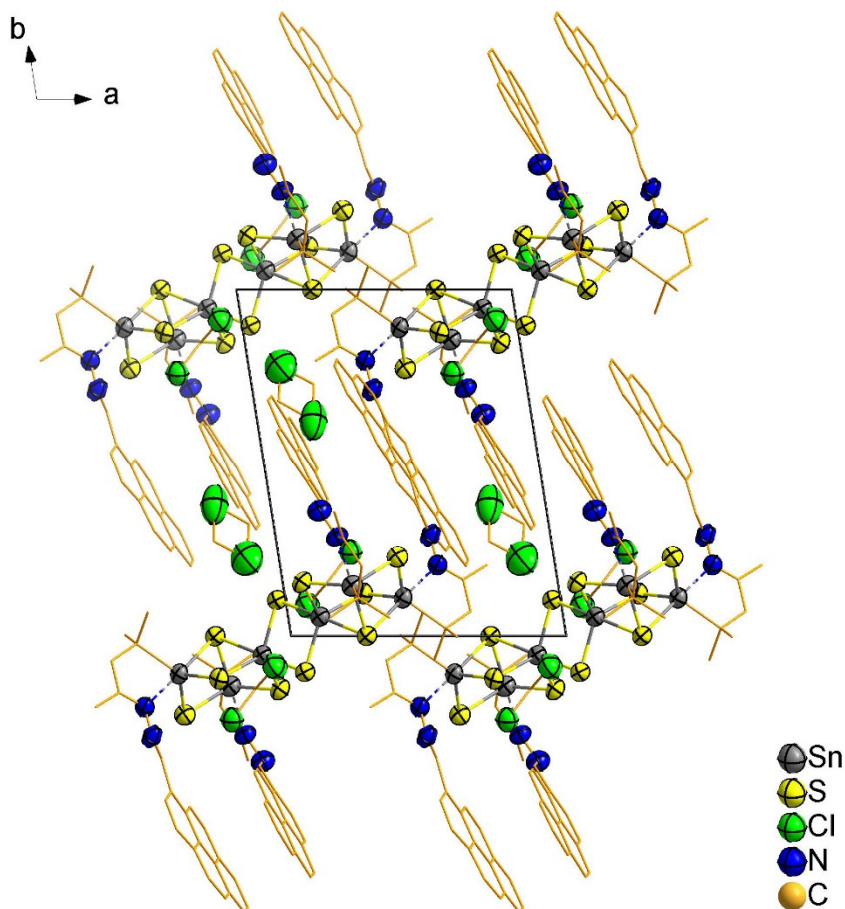


Figure S26: Packing of molecules of compound 4 within the unit cell viewed along b axis.

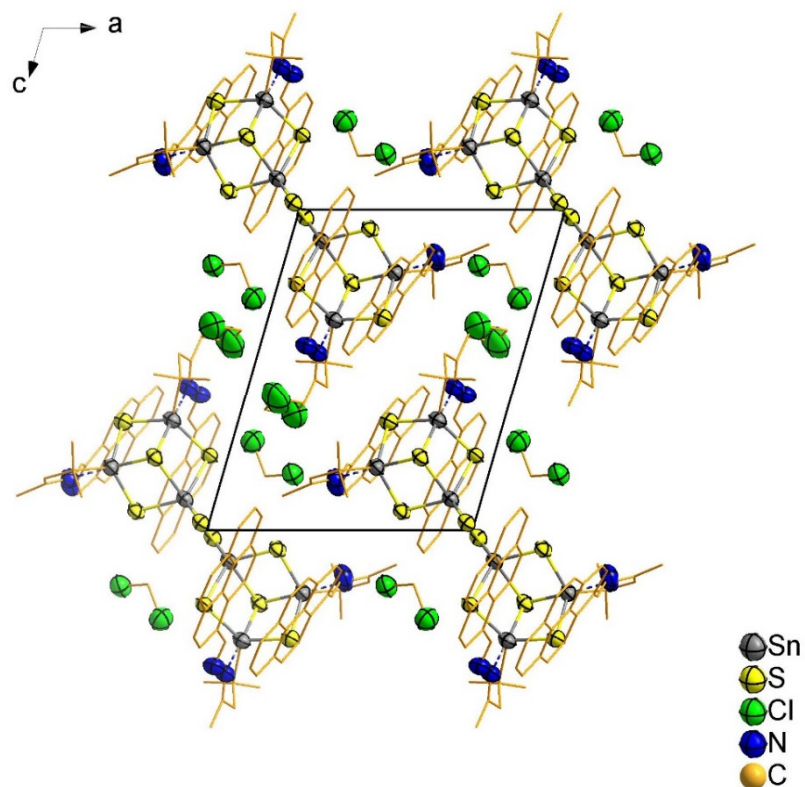
### Molecular structure and packing of molecules in compound 5a



**Figure S27:** Molecular structure of compound 5a with cocrystallized CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> molecules.

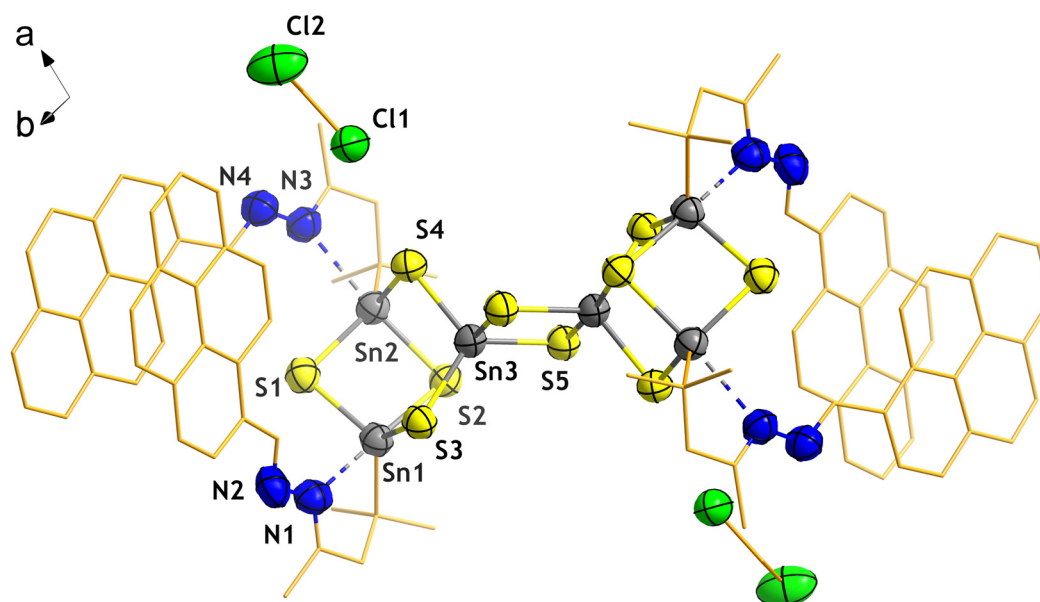


**Figure S28:** Packing of molecules of compound 5a within the unit cell viewed along c axis.

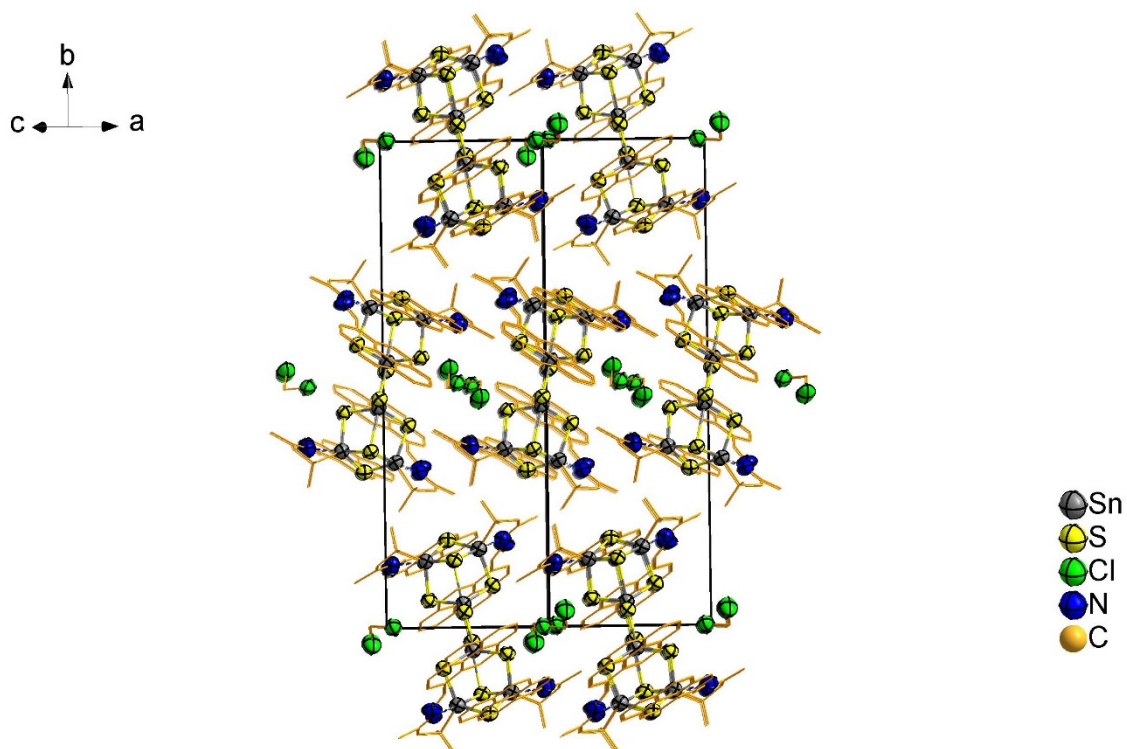


**Figure S29:** Packing of molecules of compound **5a** within the unit cell viewed along b axis, showing parallel orientation of different molecular chains.

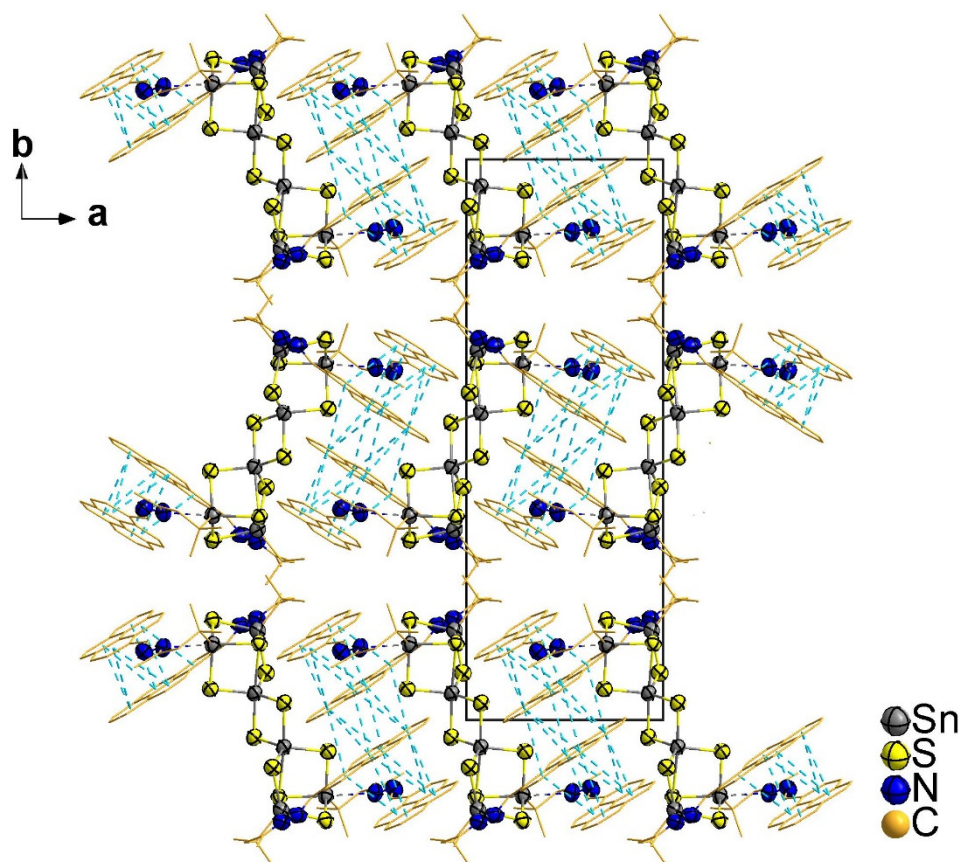
#### Molecular structure and packing of molecules in compound 5b



**Figure S30:** Molecular structure of compound **5b** with cocrystallized  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  molecules.



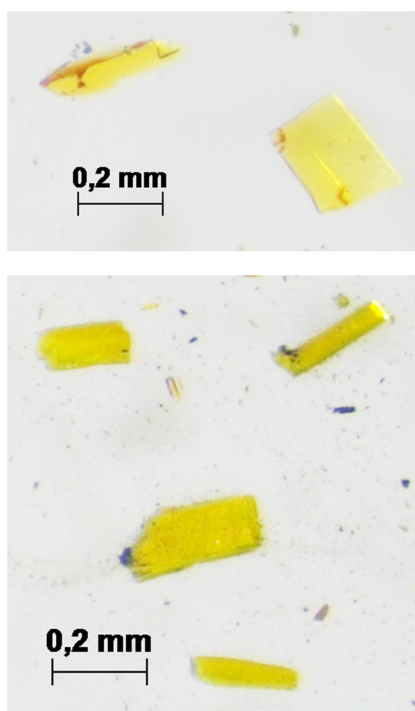
**Figure S31:** Packing of molecules of compound **5b** within the unit cell, showing tilted orientation of different molecular chains.



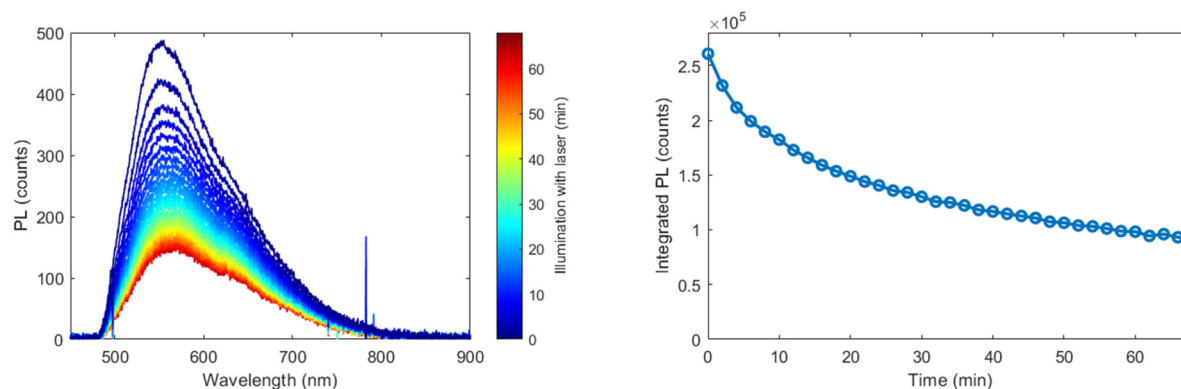
**Figure S32:** Packing of molecules of compound **5b** within the unit cell viewed along c axis with centroid-centroid contacts drawn as light blue dashed lines.



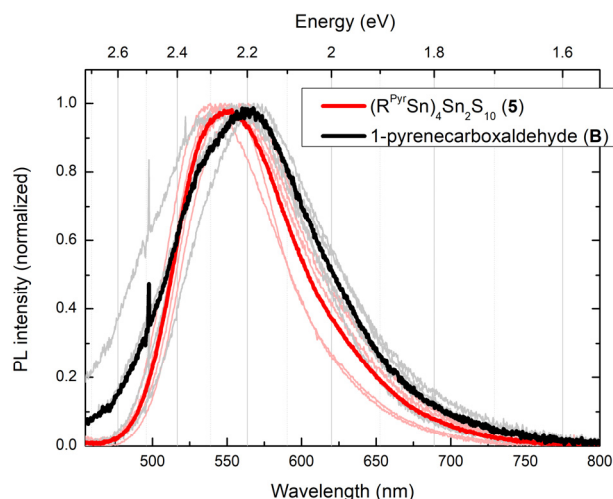
### 3. Crystal photos and supplementary graphs of optical measurements



**Figure S33:** Photos of crystals of 1-pyrenecarboxaldehyde (**B**, top) and compound (**5**, bottom), viewed under a light microscope.

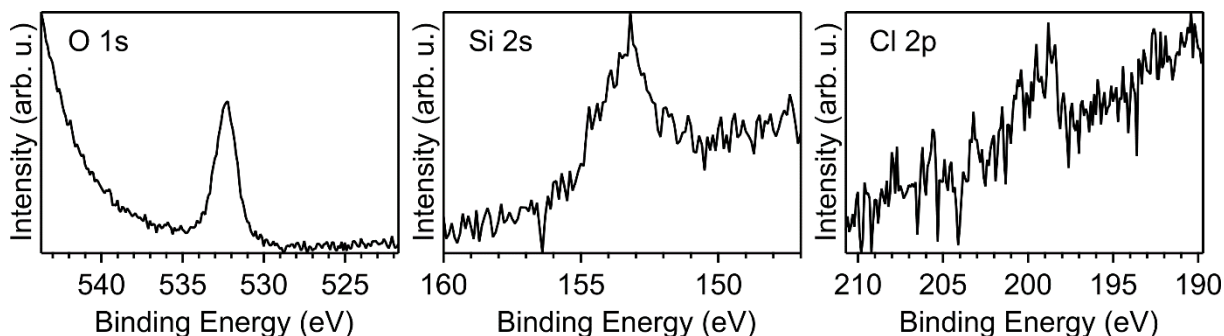


**Figure S34:** Photostability of compound **5**. Under continuous illumination with the laser at 440 nm, the material revealed signs of degradation in terms of a gradually decreasing luminescence intensity. The plot on the left shows luminescence spectra recorded in fixed time intervals of two minutes. The plot on the right shows the decrease of the spectrally integrated luminescence intensity over time. To avoid degradation phenomena, the exposure times in the actual measurements were kept short (< 2 s). However, even after longer exposure to light the shape of the emission spectra remains essentially the same.



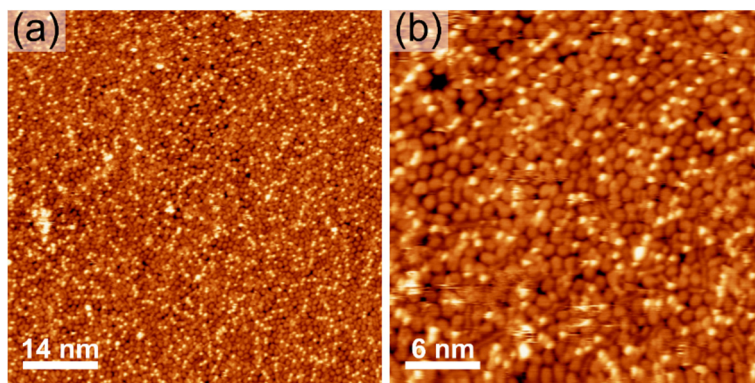
**Figure S35:** Photoluminescence measurements of different individual crystals and averaged spectra. Thin lines indicate the individual spectra of four (compound B) and five (compound 5) individual crystals. Thick lines indicate the averaged PL spectra. The spectra show diverse characteristics, but a certain trend of the complex (compound 5) to shift towards higher emission energies with respect to pure 1-pyrenecarboxaldehyde is observed.

#### 4. STM images and supplementary XP spectra

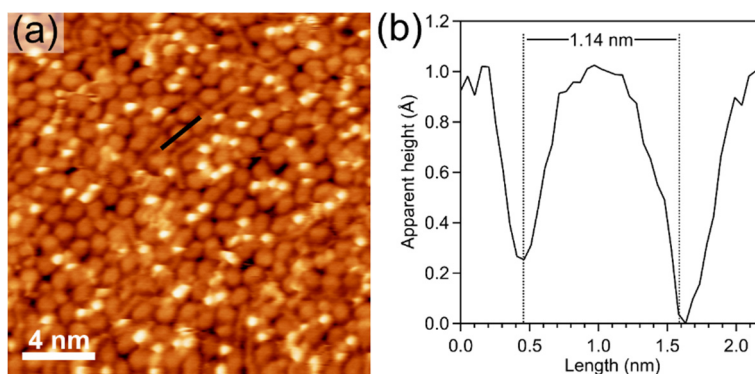


**Figure S36:** Additional XP spectra showing small impurities. The O 1s signal (left) originates from water, the Si 2s signal (center) from grease, and the Cl 2p signal (right) from the solvent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

In order to investigate the structure of compound **5** on the Au(111) surface a sample with a lower coverage than for the XPS measurements (2 pulses, compared to 20 pulses for the XPS measurements) was prepared. The STM images (Figures S36 and S37) do not show any long-range order. This is attributed to the fact that the molecules can adopt different conformations on the surface (see the main text for details). Nevertheless, circular features are regularly observed. We tentatively assign these features to the pyrene units of compound **5**. We have measured the diameter of 20 randomly chosen circular features in Figure S37(a). An exemplary height profile taken along the black line in Figure S37(a) is shown in Figure S37(b). The average diameter of  $1.12 \pm 0.13$  nm is in good agreement with the size of pyrene molecules adsorbed on Cu(111) of 0.99 nm.<sup>[1]</sup> In addition to the circular features brighter spots are observed. These could originate from the cluster core, which is not as flat as the pyrene units and thus protrudes further out of the surface. However, a clear assignment of the mentioned features to compound **5** is not possible based on the STM images.



**Figure S37:** STM images of compound **5** on Au(111). (a) Large-scale image showing the absence of any long-range order. (b) Close-up image showing small features that could be attributed to the molecules. Tunneling parameters for (a) and (b):  $U = 1.24$  V,  $I = 0.03$  nA.



**Figure S38:** (a) Close-up STM image of compound **5** on Au(111) showing the circular features attributed to the pyrene units of the molecules. (b) Height profile taken along the black line in (a). The average diameter measured for 20 randomly chosen circular features is  $1.12 \pm 0.13$  nm. Tunneling parameters: (a)  $U = 0.94$  V;  $I = 0.04$  nA.

## 5. References for the supporting information

[1] Dong Wang, Li-Jun Wan, Qing-Min Xu, Chen Wang, Chun-Li Bai, *Surf. Sci.*, **2001**, 478, L320-L326.

### 3.4 „Introducing distinct optical properties into organotin sulfide clusters by attachment of perylene and corannulene ligands“

Eugenie Geringer, Marina Gerhard, Stefanie Dehnen,

Das Manuskript ist in Vorbereitung.

#### Abstract

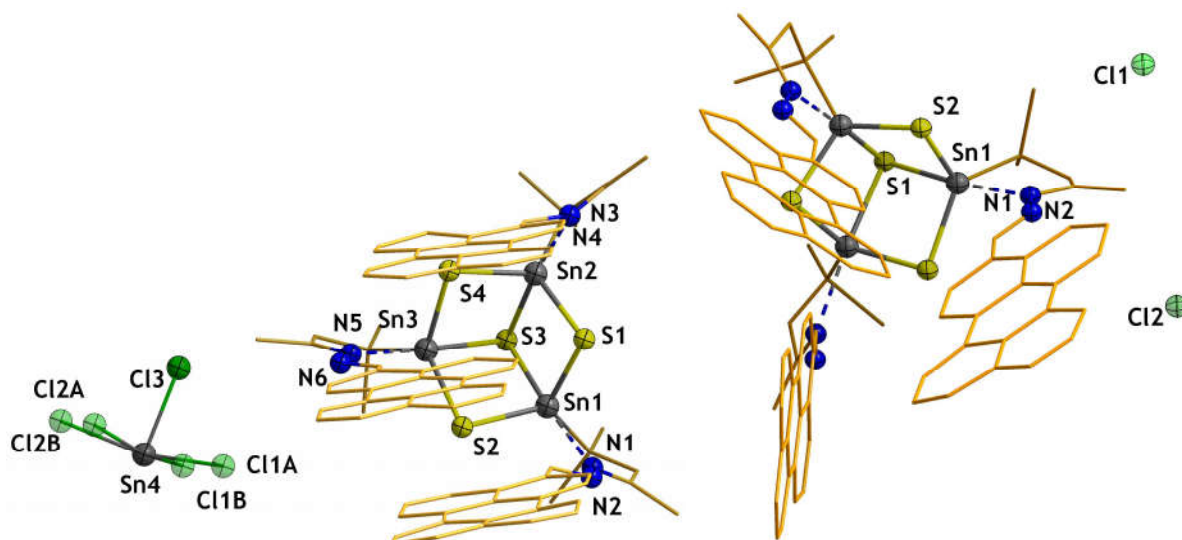
We report the introduction of distinct optical properties into organotin sulfide clusters by application of extended polycyclic aromatic organic molecules. We investigated the reactions of 3-perylenecarbaldehyde and corannulene-carbaldehyde, respectively, with  $[(R^N\text{Sn})_4\text{S}_6]$  ( $R^N = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNH}_2$ ). The first reactant leads to formation of two products,  $[(R^{\text{Peryl}}\text{Sn}_3)\text{S}_4][\text{SnCl}_3]$  (**1a**;  $R^{\text{Peryl}} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNCH}(\text{C}_{20}\text{H}_{11})$ ) and  $[(R^{\text{Peryl}}\text{Sn}_3)\text{S}_4\text{Cl}]$  (**1b**). The structural differences between these two compounds are reflected in their different optical properties. The second organic molecule affords the compound  $[(R^{\text{Cor}}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$  (**2**;  $R^{\text{Cor}} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNCH}(\text{C}_{20}\text{H}_9)$ ) with intriguing optical properties. All compounds were obtained as single crystals and their structures were determined by means of single-crystal X-ray diffraction. The optical properties of the highly luminescent compounds were investigated by means of excitation-, emission- and time resolved photoluminescence spectroscopy measurements.

#### Zusammenfassung

Aufbauend auf den Arbeiten der in Kapitel 3.3 vorgestellten Publikation behandelt diese Arbeit die Anbindung großer polycyclischer aromatischer Moleküle an einen Organozinn-sulfidcluster. Dazu wurden die Moleküle 3-Perylen-carbaldehyd und Corannulene-carbaldehyd mit  $[(R^N\text{Sn})_4\text{S}_6]$  ( $R^N = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNH}_2$ ) umgesetzt. Die Produkte wurden sowohl chemisch als photo-physikalisch untersucht.

Aus der Reaktion von  $[(R^N\text{Sn})_4\text{S}_6]$  mit 3-Perylen-carbaldehyd konnten zwei sich ähnelnde Produkte erhalten werden.  $[(R^{\text{Peryl}}\text{Sn}_3)\text{S}_4][\text{SnCl}_3]$  (**1a**;  $R^{\text{Peryl}} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNCH}(\text{C}_{20}\text{H}_{11})$ ) und  $[(R^{\text{Peryl}}\text{Sn}_3)\text{S}_4\text{Cl}]$  (**1b**) gehen beide aus der gleichen neutralen Verbindung unter gleichen Reaktionsbedingungen hervor und kristallisieren nebeneinander aus der Reaktionslösung aus. Die Clusterstruktur basiert auf einem  $[\text{Sn}_3\text{S}_4]$ -Kern in bekannter DHK-Struktur mit drei Perylen-substituierten organischen Gruppen an den Zinnatomen. In Verbindung **1a** liegt der DHK-Cluster als Kation vor, dessen Ladung von einem Trichlorostannat-Anion

ausgeglichen wird. In Verbindung **1b** dient ein zusätzliches Chloridion zum Ladungsausgleich. Die Bildung des Trichlorostannat-Anions weist auf eine Redoxreaktion hin, da in der Ausgangsverbindung alle Zinnatome in der Oxidationsstufe +IV vorliegen, während das Zinnatom im Anion von **1a** die Oxidationsstufe +II besitzt. Während das Zinnatom reduziert wurde, wurde wahrscheinlich ein organischer Rest oxidiert und in die Lösung abgegeben. Im Falle sperriger organischer Gruppen wird die Bildung von Clustern mit DHK-Topologie aus dem Ausgangsmolekül mit DD-Topologie bei der Umlagerung der Ausgangsverbindung zur größeren  $\{Sn_6S_{10}\}$ -Einheit mit BDHK-Topologie intermediär beobachtet. Die Cluster mit DHK-Struktur verbleiben jedoch üblicherweise in Lösung, sofern keine Gegenionen zur Kristallisation zur Verfügung stehen. Im vorliegenden Fall scheinen die Spezies durch die Wechselwirkung der organischen Moleküle untereinander stabilisiert zu werden. Die beiden Verbindungen sind in Abbildung 26 gezeigt.

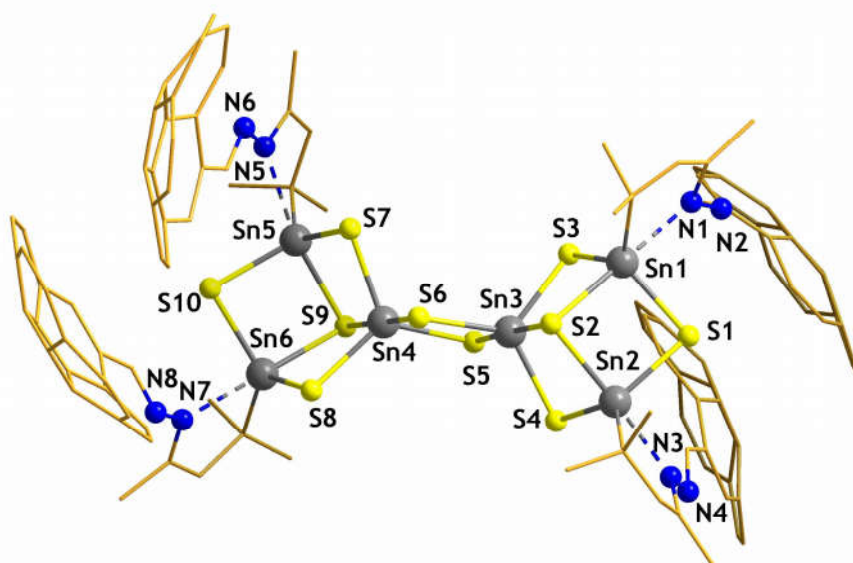


**Abbildung 26.** Molekülstrukturen von  $[(R^{Peryl}/Sn_3)S_4][SnCl_3]$  (links) und  $[(R^{Peryl}/Sn_3)S_4Cl]$  (rechts;  $R^{Peryl} = CMe_2CH_2CMeNNCH(C_{20}H_{11})$ ) im Kristall.

Beide Verbindungen weisen interessante optische Eigenschaften auf und sind daher sowohl mittels UV-Vis- als auch mittels Photolumineszenz-Spektroskopie untersucht worden. Die Spektren der beiden Verbindungen wurden mit denen der Ausgangsverbindung 3-Perylencarboxaldehyd verglichen. Die Absorptionsspektren der drei Verbindungen zeigen große Übereinstimmungen. Alle drei Verbindungen absorbieren im gleichen Wellenlängenbereich. Sie weisen eine schwache bis mittelstarke Absorption im Bereich von 380 nm bis 680 nm und eine starke Absorption im Bereich von 240 nm bis 360 nm auf. Markant ist das Vorhandensein einer Feinstruktur im Absorptionsspektrum von

3-Perylencarboxaldehyd, welche bei den beiden Clusterverbindungen nicht mehr beobachtet wird. Dies spricht für eine Änderung der Wechselwirkung der organischen Moleküle. Aus ersten Messungen geht hervor, dass auch die Photolumineszenzspektren der drei Verbindungen Übereinstimmungen aufweisen, jedoch sind die bisher gemessenen Spektren für eine Bestimmung des Lumineszenzmechanismus noch nicht ausreichend.

Die Verbindung  $[(R^A\text{Sn})_4\text{S}_6]$  wurde auch mit Corannulencarbaldehyd zur Reaktion gebracht. Hier fallen keine Produkte mit DHK-Clusterstruktur kristallin an. Stattdessen tritt bei der Anbindung des organischen Substituenten die übliche Umlagerung des anorganischen Gerüsts auf und das Produktmolekül  $[(R^{Cor}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$  (**2**;  $R^{Cor} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNCH}(\text{C}_{20}\text{H}_9)$ ) wird erhalten (siehe Abb. 27). Die organischen Substituenten sind so angeordnet, dass sie den anorganischen Kern umhüllen. Der Abstand dieser Gruppen zueinander legt eine Wechselwirkung der Substituenten nahe. Auch der Abstand zu den benachbarten Molekülen im Kristall liegt in einer Größenordnung, die eine Wechselwirkung der organischen Hüllen ermöglicht.



**Abbildung 27.** Molekülstruktur von  $[(R^{Cor}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$  (**2**;  $R^{Cor} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNCH}(\text{C}_{20}\text{H}_9)$ ) im Kristall.

Die optischen Eigenschaften der Verbindung  $[(R^{Cor}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$  und von Corannulencarbaldehyd wurden untersucht. Es zeigt sich, dass die Eigenschaften des reinen Substituenten vollständig auf den Cluster übertragen wurden. So weisen beide eine Absorption des sichtbaren Lichtes im gleichen spektralen Bereich auf, die Clusterverbindung

absorbiert das Licht unterhalb von 400 nm jedoch stärker als die Ausgangsverbindung. Erste Photolumineszenz-Messungen weisen auch eine übereinstimmende Emission der beiden Verbindungen auf. Weitere Messungen sollen den Ursprung und die Anregungsprozesse dieser Lumineszenz beleuchten.

### **Eigener Anteil**

Die in dieser Publikation gezeigten Verbindungen wurden von mir synthetisiert und charakterisiert. Ich führte zudem die röntgenographische Untersuchung der Einkristalle, die Strukturlösung und -verfeinerung durch. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden teilweise von mir selbst und zum Teil zusammen mit den  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren von der zentralen Serviceabteilung für NMR unter der Leitung von *Dr. Xiulan Xie* durchgeführt. Die Messung der massenspektrometrischen Daten erfolgte durch die Serviceabteilung für Massenspektrometrie unter der Leitung von *Dr. Uwe Linne*. Die Auswertung der NMR-Daten und der massenspektrometrischen Daten oblag mir selbst. Die UV-Vis-Messungen führte ich selbst durch. Photolumineszenz-Messungen wurden und werden von *Dr. Marina Gerhard* im Arbeitskreis von *Prof. Dr. Martin Koch* durchgeführt.

# Introducing distinct optical properties into Organotin sulfide clusters by attachment of perylene and corannulene ligands

Eugenie Geringer, Marina Gerhard<sup>[b]</sup> and Stefanie Dehnen<sup>[a]</sup>

[a] E. Geringer, Prof. Dr. S. Dehnen  
 Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften (WZMW)  
 Philipps-Universität Marburg  
 Hans-Meerwein-Str. 4, 35043 Marburg Germany  
 E-mail: dehnen@chemie.uni-marburg.de

[b] Dr. M. Gerhard  
 Department of Physics and wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften (WZMW)  
 Philipps-Universität Marburg  
 Renthof 5, 35032 Marburg Germany

Supporting information for this article is given via a link at the end of the document.

**Abstract:** We report the introduction of distinct optical properties into organotin sulfide clusters by application of extended polycyclic aromatic organic molecules. We investigated the reactions of 3-perylenecarbaldehyde and corannulene-carbaldehyde, respectively, with  $[(R^N\text{Sn})_4\text{S}_6]$  ( $R^N = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNH}_2$ ). The first reactant leads to formation of two products  $[(R^{\text{Peryl}}\text{Sn})_3\text{S}_4][\text{SnCl}_3]$  (**1a**;  $R^{\text{Peryl}} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNCH}(\text{C}_{20}\text{H}_{11})$ ) and  $[(R^{\text{Peryl}}\text{Sn})_3\text{S}_4\text{Cl}]$  (**1b**). The structural differences between these two compounds are reflected in their different optical properties. The second organic molecule affords the compound  $[(R^{\text{Cor}}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$  (**2**;  $R^{\text{Cor}} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNCH}(\text{C}_{20}\text{H}_9)$ ) with intriguing optical properties. All compounds were obtained as single crystals and their structure was determined by means of single-crystal X-Ray diffraction. The optical properties of the highly luminescent compounds were investigated by means of excitation-, emission- and time resolved photoluminescence spectroscopy measurements.

## Introduction

Extended polycyclic aromatic molecules experience a great interest in synthetic and application research. Especially perylene and corannulene based compounds are investigated with regard to their structural and physical properties as they are promising for application in advanced technologies. A large variety of organic derivatization and modification has already been carried out for perylene-based compounds.<sup>[1]</sup> In total these compounds show good chemical and photochemical stability with strong absorption and emission of visible light and high fluorescence quantum yields.<sup>[2]</sup> Therefore, they have been applied in industrial pigments,<sup>[3]</sup> and in various electronic and optical devices,<sup>[4]</sup> within light-emitting diodes,<sup>[5]</sup> in organic field-effect transistors,<sup>[6]</sup> as semiconductor material,<sup>[7]</sup> fluorescence collectors in solar cells,<sup>[8]</sup> within organic photovoltaic cells<sup>[9]</sup> and in thin films.<sup>[10]</sup> In addition, some complexes with perylene and transition metal atoms have been synthesized, the metal atoms being either coordinately<sup>[11]</sup> or covalently<sup>[12]</sup> bonded to the perylene molecule. Despite the presence of metal atoms, these compounds show strong fluorescence properties similar to those of perylene.<sup>[13]</sup> The addition of the transition metal atoms allows variation of range and intensity of the emitted wavelengths.<sup>[14]</sup>

Reliable synthesis procedures for corannulene molecules with good yields have only been developed in recent years.<sup>[15]</sup> Therefore, the variations of corannulene are less diverse. Nevertheless several are known, especially for the extension of the polycyclic aromatic system<sup>[16]</sup> or for the modification of its intrinsic dipole moment.<sup>[17]</sup> Their overall optoelectronic and charge-transport properties are promising for applications of corannulene and its derivatives in molecular electronics like organic field-effect transistors,<sup>[18]</sup> light emitters,<sup>[19]</sup> solar cells<sup>[20]</sup> or sensors.<sup>[21]</sup> Corannulene has shown that it is capable of forming complexes with transition metal compounds, which has been shown for Ru,<sup>[22]</sup> Rh,<sup>[23]</sup> Ir<sup>[24]</sup> and Ferrocene.<sup>[25]</sup> However, the number of known corannulene and metal containing compounds is still small and the optical properties of such compounds have been little studied.

The combination of these two molecular compounds with inorganic compounds within one molecule has been even less studied so far. The combination may allow the variation and tunability of the overall optoelectronic properties, especially when several organic molecules are connected to each other and the inorganic part has an influence on the overall electronic structure. An interconnection of several organic molecules with an inorganic part can be achieved by the application of the well known  $[(\text{RSn})_4\text{S}_6]$ <sup>[26]</sup> ( $R = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeO}$ ) compound. In our work, this compound has proved to be versatile in synthesis of a great variety of organically functionalized tin sulfide compounds. By exploiting the carbonyl or its derivative hydrazone group, a mild synthesis strategy can be applied, so that molecules with different functionalities can be connected to the inorganic core. In this way organotin sulfides with attached bio-molecules,<sup>[27]</sup> chelating ligands for trapping of metal ions<sup>[28]</sup> as well as small organic and aromatic<sup>[29]</sup> ligands have been achieved. In addition, some compounds exhibiting optical properties have been synthesized. A pyrene terminated organotin sulfide cluster shows strong photoluminescence properties.<sup>[30]</sup> These originate from the optical properties of the organic ligand and are preserved in the resulting organic inorganic hybrid compound. Furthermore, organotin sulfide compounds with strong non-linear optical properties could be obtained. These properties are a result of the interplay of the organic ligands and their delocalized electrons with the inorganic core and its structure-directing effect.<sup>[31]</sup> To investigate the



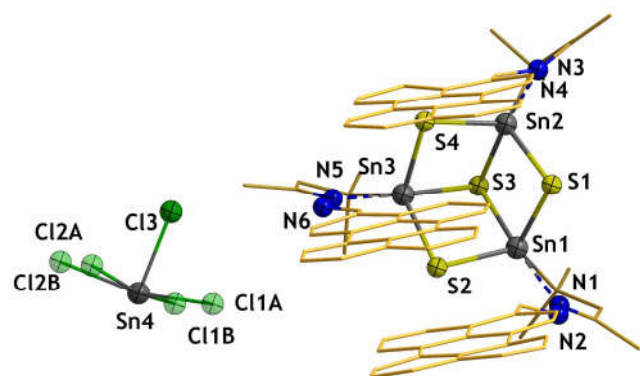
## FULL PAPER

influence of the ligand size and the number of delocalized electrons involved, here even larger polycyclic aromatic ligands were used compared to earlier work.

By reaction of 3-perylenecarbaldehyde with  $[(R^N\text{Sn})_4\text{S}_6]$  ( $R^N = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNH}_2$ ) the two very similar compounds  $(R^{\text{Peryl}}\text{Sn})_3\text{S}_4[\text{SnCl}_3]$  (**1a**;  $R^{\text{Peryl}} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNCH}(\text{C}_{20}\text{H}_{11})$ ) and  $[(R^{\text{Peryl}}\text{Sn})_3\text{S}_4\text{Cl}]$  (**1b**) could be obtained. Both originate from the same reaction but crystallize with another anion leading to differences in the crystal structure. Those differences are reflected in their different optical properties. In addition, from reaction of corannulene-carbaldehyde with  $[(R^{\text{Cor}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  the compound  $[(R^{\text{Cor}}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$  (**2**;  $R^{\text{Cor}} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNCH}(\text{C}_{20}\text{H}_9)$ ) could be obtained.

## Results and Discussion

The reaction of 3-perylenecarbaldehyde with  $[(R^N\text{Sn})_4\text{S}_6]$  yields a bright red orange solution. Layering of this solution for crystallization leads to the formation of one of two possible crystal types. Either red orange thin needles of **1a** or dark red hexagonal plates of **1b** occur. Compound **1a** crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$  with four molecules per unit cell.

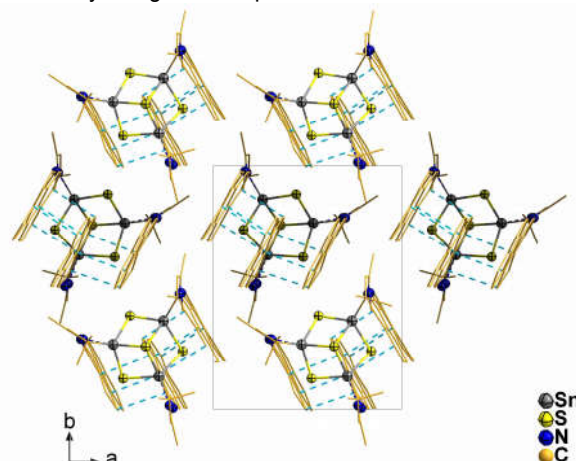


**Figure 1.** Molecular structure of compound **1a** with disordered atoms drawn in semitransparent and hydrogen atoms omitted for clarity.

As shown in figure 1, the compound comprises an ionic composition with a trichlorostannate anion and a cation possessing a  $[\text{Sn}_3\text{S}_4]$  defect hetero-cubane structure and three organic ligands. The Sn-S bond lengths with 2.396(8) - 2.592(4) Å are within the range of bond lengths of known compounds (2.3764(13) - 2.6457(13) Å),<sup>[32]</sup> while the Sn-N bonds with 2.36(2) - 2.39(2) Å are somewhat longer than those reported for similar compounds (2.331(6) - 2.369(10) Å).<sup>[32]</sup> The elongation of the Sn-N bond may be due to the size and arrangement of the organic ligands. The three attached perylene ligands are aligned parallel but staggered towards each other at one side of the core. The alignment leads to intramolecular stacking of the ligands with the shortest C-C distance of 3.2062(32) Å, which is clearly in range for  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions. No preferred orientation towards the ligands of neighboring molecules can be found. A layer of neighboring molecules is shown in figure 2 with short C-C contacts highlighted in light-blue.

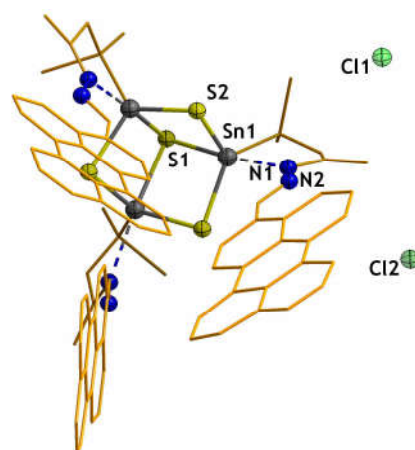
Compound **1b** crystallizes in the trigonal crystal system in the space group  $R\bar{3}$ . It consists of a defect hetero-cubane type cation and a disordered chloride anion. The cation possess the same composition as in compound **1a**. The Sn-S bond lengths of 2.393(6) - 2.589(7) Å are again in range of bond lengths in similar

compounds. In contrast to this, the Sn-N bond with 2.49(2) Å is considerably elongated compared to the most Sn-N bond lengths



**Figure 2.** Packing of cations within the crystal structure of compound **1a** with short C-C distances between the ligands highlighted in dashed light-blue and hydrogen atoms omitted for clarity.

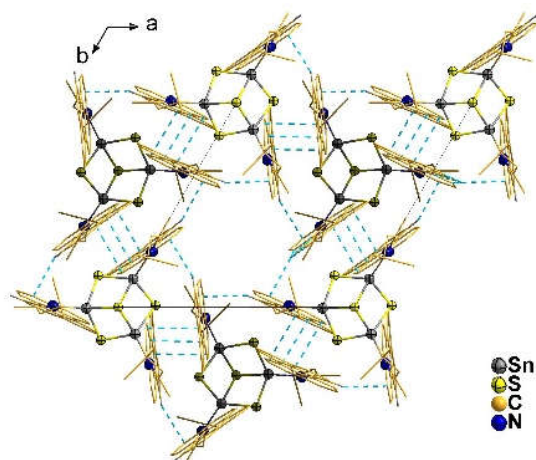
of 2.331(6) - 2.369(10) Å in similar compounds. But in compounds with large organic molecules attached to the  $[\text{Sn}_3\text{S}_4]$  defect-heterocubane<sup>[27a]</sup> core or to the related organotin sulfide compounds with an  $[\text{Sn}_6\text{S}_{10}]$  bisdefect-heterocubane core,<sup>[33]</sup> Sn-N distances of 2.3372(82) - 2.5803(109) Å are observed. The observed bond length in this case lies within this region. The orientation of the organic ligands attached to the cationic core is the main difference between compounds **1a** and **1b**. As can be seen in figure 3, in **1b** the ligands are not aligned parallel but rotated towards each other by 60.606(279)° - 60.686(291)°. This allows no intramolecular  $\pi$ - $\pi$  stacking interaction between the organic ligands, instead it enables an intermolecular interaction of the organic ligands of neighboring molecules.



**Figure 3.** Molecular structure of compound **1b** with disordered atoms drawn in semitransparent and hydrogen atoms omitted for clarity.

The cationic molecules arrange in the crystal structure in such a way that an organic layer forms with inorganic cores oriented alternately to the different sides of the layer. The distance between the ligands can thus be optimized. The smallest intermolecular C-C distance between the aromatic ligands adjusts to 3.3896(258) - 3.3987(557) Å, which allows interaction of the delocalized electrons of the ligands. Another short contact of 2.7288(316) Å between a ligand carbon atom and a ligand

hydrogen atom can be observed. All short contacts lead to a network like interaction within the organic layer. These contacts are shown in light blue for a section of the crystal structure in figure 4.



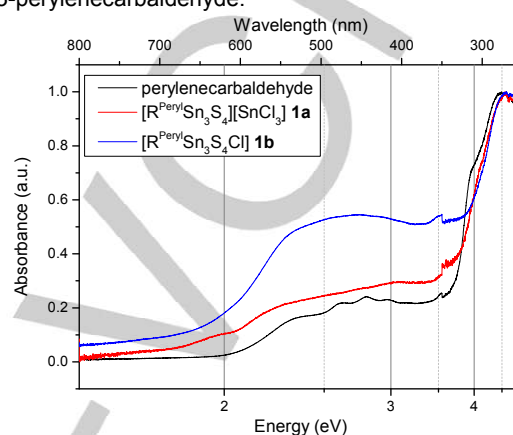
**Figure 4.** Packing of cations within the crystal structure of compound **1b** with short C-C and C-H distances between the ligands highlighted in dashed light-blue and hydrogen atoms omitted for clarity.

The inorganic core of the product molecules differs from the “double-decker” core arrangement of the starting compound. In reactions of the starting compound  $[(R^N\text{Sn})_4\text{S}_6]$  with extended organic molecules a rearrangement of the inorganic core is often observed. Usually the core undergoes a rearrangement from the  $[\text{Sn}_4\text{S}_6]$  “double-decker” like topology to the bisdefect-heterocubane topology with the sum formula  $[\text{Sn}_6\text{S}_{10}]$ . As an intermediate, a defect-heterocubane molecule with a  $[\text{Sn}_3\text{S}_4]$  core can be observed in solution and also could be crystallized once.<sup>[32]</sup> This intermediate state seems to be stable in this reaction, maybe due to the strong intra- or intermolecular  $\pi$ -stacking interactions, so no further cluster growth towards the larger  $[\text{Sn}_6\text{S}_{10}]$  cluster compound occurs. The intermediate product is a cationic molecule and can only crystallize if appropriate anions are present in solution. In this reaction the  $[\text{SnCl}_3]^-$  anion is formed by oxidation of the  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  species to  $\text{Sn}^{\text{II}}$  and most likely formation of a  $R^N\text{Cl}$  species. The chlorine anions maybe introduced in the reaction solution as a byproduct from  $[(R^N\text{Sn})_4\text{S}_6]$  formation, as it is a common impurity in that reaction.

The difference of the crystal structures of compound **1a** and **1b** and the associated contacts between different organic ligands lead to changes in the appearance, color and optical properties of the resulting crystals.

The UV-visible spectra of both crystalline samples of **1a** and **1b** and crystals of the starting compound 3-perylenecarbaldehyde have been recorded under inert gas conditions. All three absorption spectra show strong similarities. All three samples have their maximum absorption at 4.59 eV (270 nm) and a weaker broad absorption in the range of about 2 eV to 3.5 eV (620 nm - 355 nm). The broad absorption of 3-pyrenecarbaldehyde sets on around 2.03 eV (610 nm) and shows weak maxima at 2.62 eV, 2.8 eV and 2.98 eV (474 nm, 443 nm and 416 nm), which correspond to absorption maxima observed in literature<sup>[34]</sup> for pure  $\alpha$ -phase perylene thin crystals. The strong absorption has an onset around 3.54 eV (350 nm), a shoulder at 3.96 eV (313 nm) and its maximum at 4.49 eV (276 nm). Compound **1a** weakly absorbs light also in the low energy area but shows a broad and weak absorption from 1.82 eV (680 nm) on with increasing

intensity until the strong absorption starts at 3.44 eV (360 nm). Compound **1b** shows intermediate strong absorption between 1.81 eV and 3.25 eV (686 nm and 381 nm) with a maximum at 2.72 eV (455 nm) and with the strong absorption band starting at 3.91 eV (317 nm). Both compounds **1a** and **1b** show stronger absorbance than the pure 3-perylenecarbaldehyde but both show no perylene characteristic maxima in the region of 2.62 eV to 2.98 eV (474 nm - 416 nm). This may be a hint towards stronger and changed interaction of the organic molecules compared to pure 3-perylenecarbaldehyde.



**Figure 4.** UV-visible spectra of **1a**, **1b** and 3-perylenecarbaldehyde, measured in diffuse reflectance on pulverized single crystals under argon atmosphere.

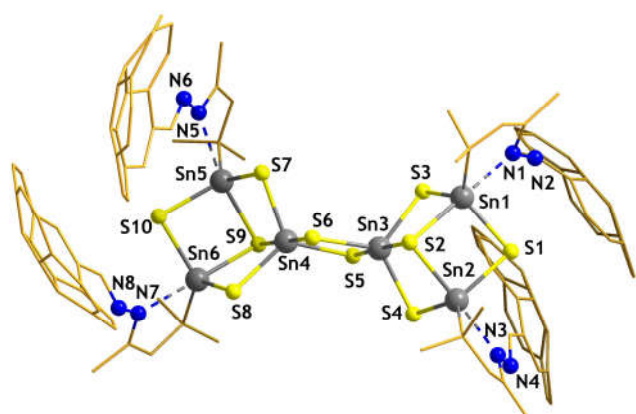
The difference in the absorption spectra of the samples is reflected in the photoluminescence (PL) spectra of these. PL emission spectra of crystalline samples of the same compounds have been recorded. The emission of 3-perylenecarbaldehyde covers the whole visible light spectrum with intermediate strong, fine structured emission between 450 nm and 550 nm and a broad intense emission from 550 nm to 850 nm. The maximum value is reached about 630 nm and reflects the subjective perception of the orange red crystal color. Compound **1a** shows a broad weaker emission in the range of 550 nm to 850 nm with its maximum around 675 nm. Whereas compound **1b** shows two broad emissions with comparable intensity and overlap of both. The first emission band ranges from 450 nm to 575 nm, with the second starting at 575 nm and reaching to 850 nm. The maxima of those bands are located at 480 nm and 675 nm. To elucidate the origin of the emission and the process behind, excitation- and time resolved emission spectra have been recorded and analyzed.

**This paragraph has to be added as soon as adequate data is available.**

The broad emission band that appears in all three compounds can be assigned to excimer emission of the organic ligands.<sup>[35]</sup> This is a common effect in perylene based compounds when an excited monomer molecule forms an excited dimer, also called excimer,<sup>[36]</sup> with a ground-state molecule. This effect is mostly observed in crystalline samples of perylene containing compounds and leads to a broad emission between 496 nm and 827 nm (2.5 eV - 1.5 eV).<sup>[37]</sup> The second broad emission in compound **1b** can be assigned to a monomer emission, which would be expected with a fine structure in the range of 420 nm-550 nm (2.95 eV - 2.25 eV).<sup>[2a,38]</sup>

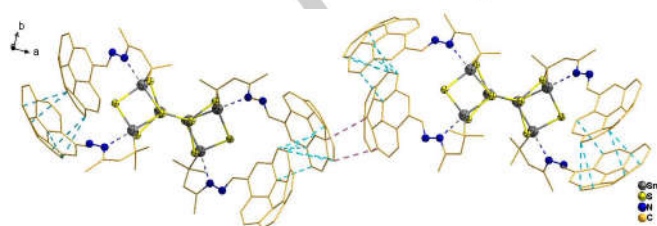
As another approach to highly photoluminescent organotin sulfide compounds the same inorganic cluster compound was reacted with corannulene-carbaldehyde. The two compounds were dissolved separately in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and then stirred for 24 h together

at room temperature. After layering of the reaction solution with *n*-hexane a few large pale yellow crystals with sufficient size for X-ray single crystal measurement and many microcrystals could be obtained. Despite of several attempts of crystal growing and applying of best measurement conditions only weak single crystal data could be achieved. Due to this poor quality of the crystal structure data, the structure parameters can only be roughly compared. The reaction yields  $[(R^{Cor}Sn)_4Sn_2S_{10}]$  (**2**;  $R^{Cor} = CMe_2CH_2CMeNNCH(C_{20}H_9)$ ) with a bisdefect-heterocubane core topology. As expected for the large organic molecules, a rearrangement of the inorganic core from the starting "double-decker" topology during reaction occurs. The analysis of the reaction solution via mass spectrometry also shows the intermediately formed defect-heterocubane with attached corannulene molecules (See SIs, figure S10). Compound **2** crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$  with four molecules per unit cell and two disordered solvent molecules per formula unit. The Sn-S bond lengths adopt values of 2.3930(38) Å to 2.8145(32) Å, which fits to literature data of 2.3829(13) Å - 2.8892(15) Å<sup>[29a]</sup> in bisdefect-heterocubane structured molecules with polycyclic organic ligands. The Sn-N bond lengths range from 2.3947(128) Å to 2.4959(123), corresponding to bond lengths in literature with 2.3532(35) to 2.4845(33) Å.<sup>[29a]</sup> The curved organic ligands are arranged in pairs with partial overlap, with the smallest intramolecular C-C contact lengths of 3.3557(355) Å and 3.3761(265) Å. The molecular composition within the crystal structure is shown in figure 5.



**Figure 5.** Molecular structure of compound **2** within the crystal structure, solvent molecules and hydrogen atoms are omitted for clarity.

The arrangement of the molecules within the crystal allows in addition to the intramolecular concave-convex interactions, also convex-convex intermolecular short contacts with the shortest C-C distance of 3.5320(363) Å and 3.5322(396) Å.

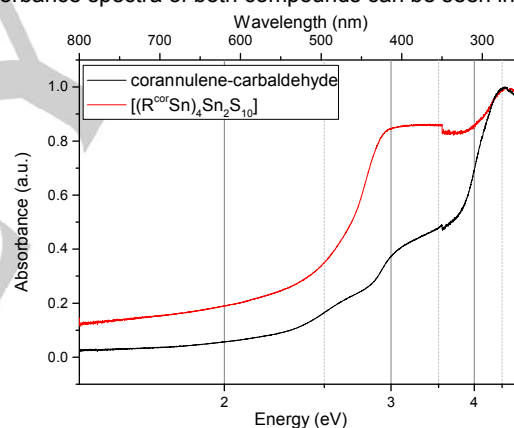


**Figure 6.** Molecular arrangement of compound **2** with intramolecular short contacts highlighted in dashed light-blue and intermolecular contacts shown in dashed violet.

In the overall crystal structure the packing of the molecules leads to formation of alternating organic and inorganic layers with the corannulene ligands shielding the inorganic cores from each other when viewed along a axis (See Sis, fig. 24).

To investigate the optical properties and especially the influence of the molecular composition of compound **2** on the already present properties of the pristine corannulene-carbaldehyde, crystalline material of both were analyzed via UV-visible and photoluminescence measurements.

The UV-visible measurement shows that corannulene-carbaldehyde has a maximum absorption at 4.56 eV (272 nm) and absorbs completely the incoming light with higher energy and lower wavelengths. The absorbance decreases slowly for lower energy with two shoulders, one with a medium absorbance around 3.1 eV (400 nm) and a small maximum around 2.62 eV (473 nm). It exhibits almost no absorption below 2.27 eV (above 547 nm). Compound **2** shows a maximum absorption at 4.56 eV (272 nm), which corresponds to the starting material, followed by a strong constant absorption between 4.0 eV and 2.95 eV (310 nm- 420 nm). The intensity of the absorption decreases steeply at first and then runs out slowly until it becomes negligible around 2.34 eV (530 nm). Compound **2** absorbs light in same regions as corannulene-carbaldehyde, but with much higher absorbance in the high energy region of the visible light spectrum. The absorbance spectra of both compounds can be seen in figure 7.



**Figure 7.** UV-visible spectra of **2** and corannulene-carbaldehyde, measured in diffuse reflectance on pulverized single crystals under argon atmosphere.

The Photoluminescence measurements for both compounds show similar behavior of the starting and final compound. Corannulene-carbaldehyde shows a broad emission between 450 nm and 750 nm, when excited with a ...nm laser. The maximum emission is reached at 525 nm. Compound **2** emits light in the same region from 475 nm to 750 nm with weaker intensity. The maximum of the emission is slightly shifted towards 550 nm. **The emissive process can be clarified with excitation spectra, which are to be measured.**

## Conclusion

The introduction of distinct optical properties into organotin sulfide clusters was successfully achieved by introduction of extended polycyclic aromatic ligands into the clusters. The reaction of the known compound  $[(R^N Sn)_4S_8]$  with 3-perylenecarbaldehyde

yielded compound **1a** and **1b**, both with an unexpected core arrangement and with differences in the molecular interactions within the crystal structure. These differences were also observed in the different but similar optical properties of the two compounds. The reaction of  $[(R^N\text{Sn})_4\text{S}_6]$  with corannulene-carbaldehyde yielded compound **2** with an expanded inorganic core. The intriguing optical properties of corannulene-carbaldehyde are transported into the product molecule.

## Experimental Section

**General.** All synthesis steps were carried out under argon atmosphere with exclusion of air and moisture. All solvents were purified and dried prior to use.  $[(R^N\text{Sn})_4\text{S}_6]$  (**A**) ( $R^N = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNH}_2$ ) was synthesized according to procedures reported in the literature.<sup>[26]</sup> Further chemicals were purchased from Sigma-Aldrich and used as received.  $^1\text{H}$  NMR spectra were recorded with a Bruker AVII 300 spectrometer at 300K.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and  $^{119}\text{Sn}$  NMR spectra were recorded with a Bruker AVIII 500 spectrometer. ESI mass spectra were recorded with a Finnigan LTQ-FT Ultra mass spectrometer (Thermo Fischer Scientific). All samples were handled under argon and dissolved in dry solvents, Hamilton syringes (250  $\mu\text{L}$ ) were used for sample injection via syringe pump infusion. Overview Spectra are shown as well as high resolution spectra of the molecular signals with calculated isotopic patterns of the associated molecular ion.

### Synthesis of $[(R^{\text{peryl}}\text{Sn})_3\text{S}_4][\text{SnCl}_3] \cdot 1.25 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ (**1a**) and $[(R^{\text{peryl}}\text{Sn})_3\text{S}_4\text{Cl}]$ (**1b**) ( $R^{\text{peryl}} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNCH}(\text{C}_{20}\text{H}_{11})$ )

**A** (109 mg, 0.097 mmol) was dissolved in 30 mL DCM and a solution of 3-perylenecarboxaldehyde (115 mg, 0.410 mmol) in 10 mL DCM was added. The bright orange-red solution was stirred for 48 h at room temperature. Layering of the solution with *n*-hexane (1:1.5) yielded orange-red crystalline needles of **1a**. Layering of the solution with toluene (1:2) yielded hexagonal red plates of **1b**.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 10.26$  (s, 1H, C(N)H), 9.08 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 8.23 (t,  $J = 8.2$  Hz, 4H), 7.90–7.84 (m, 1H), 7.77 (dd,  $J = 18.2$ , 8.1 Hz, 2H), 7.68–7.60 (m, 1H), 7.52 (td,  $J = 7.9$ , 1.8 Hz, 2H), 2.57 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.89 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ , CMe), 1.28 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , CMe<sub>2</sub>) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 193.10$ , 137.93, 137.55, 134.95, 132.74, 131.78, 131.12, 130.57, 130.54, 130.32, 129.74, 129.41, 129.04, 128.62, 127.50, 127.25, 124.99, 123.38, 122.09, 121.60, 119.77, 50.85, 26.98, 17.69 ppm.  $^{119}\text{Sn-NMR}$  (187 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -121$  ppm. HRMS (ESI<sup>+</sup>): *m/z* calc.: 1611.1552 [ $\text{M}^{\#}$ ]<sup>+</sup> found: 1611.1587.

### Synthesis of $[(R^{\text{cor}}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**2**) ( $R^{\text{cor}} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{H})\text{C}_{20}\text{H}_9$ )

Corannulene-carbaldehyde was synthesized according to literature procedure.<sup>[39]</sup> A solution of corannulene-carbaldehyde (60 mg, 0.216 mmol) in 10 mL DCM was added to a solution of **A** (55 mg, 0.049 mmol) in 20 mL DCM. The pale yellow solution was stirred for 24 h at room temperature. Layering of the solution with *n*-hexane (1:2) yielded pale yellow crystals of **2**.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 9.52$  (s, 1H, C(N)H), 9.37 (s, 1H), 8.29 (s, 1H), 8.07 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 7.98 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H), 7.62–7.57 (m, 1H), 7.52 (dd,  $J = 6.4$ , 1.9 Hz, 1H), 7.45–7.39 (m, 2H), 7.38–7.12 (m, 7H), 7.12–7.05 (m, 2H), 6.98 (dd,  $J = 21.1$ , 8.7 Hz, 2H), 6.54 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 6.27 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 3.11 (s, 1H), 2.42 (s, 3H), 1.43 (s, 18H), 1.11 (s, 46H), 0.99 (s, 12H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 171.36$ , 163.15, 135.45, 135.08, 134.09, 133.65, 130.86, 130.11, 129.94, 129.23, 128.62, 128.16, 127.78, 127.59, 127.42, 127.15, 126.84, 126.66, 126.40, 126.29, 126.06, 125.97, 125.75, 125.08, 124.67, 60.78, 60.78, 60.01, 60.01, 45.25, 38.64, 38.64, 35.12, 35.12, 35.09, 32.15, 32.15, 31.63, 31.63, 30.25, 29.87, 27.52, 27.52, 26.67, 26.67, 23.22, 23.22, 21.64, 21.64, 21.35, 21.35, 14.55, 14.44, 14.44 ppm.  $^{119}\text{Sn-NMR}$  (187 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -114$  ppm. HRMS (ESI<sup>+</sup>): *m/z* calc.: 1605.1080 [ $\text{M}^{\#}$ ]<sup>+</sup> found: 1605.1129.

## Acknowledgements

This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) within the framework of SFB 1083.

**Keywords:** Perylene • Corannulene • organotin sulfide • Cluster • optical properties

- [1] a) A. Nowak-Król, F. Würthner, *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 1272–1318; b) C. Huang, S. Barlow, S. R. Marder, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386–2407; c) Y. Nagao, *Prog. Org. Coat.* **1997**, *31*, 43–49;
- [2] a) R. Kato, S. Sinha, S. Murata, M. Tachiya, *J. Photochem. Photobiol. A* **2001**, *145*, 23–34; b) Z. Chen, V. Stepanenko, V. Dehm, P. Prins, L. D. A. Siebbeles, J. Seibt, P. Marquetand, V. Engel, F. Würthner, *Chemistry* **2007**, *13*, 436–449; c) F. Würthner, *Chem Commun (Camb)* **2004**, 1564–1579;
- [3] E. Rostami-Tapeh-Esmail, M. Golshan, M. Salami-Kalajahi, H. Roghani-Mamaqani, *Dyes Pigm.* **2020**, *180*, 108488–108502.
- [4] a) R. K. Gupta, A. A. Sudhakar, *Langmuir* **2019**, *35*, 2455–2479; b) C. Li, H. Wonneberger, *Materials* **2012**, *24*, 613–636; c) M. J. Ahrens, M. J. Fuller, M. R. Wasielewski, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2684–2686;
- [5] a) H. Al-Attar, A. A. Alwattar, A. Haddad, B. A. Abdullah, P. Quayle, S. G. Yeates, *Polym. Int.* **2021**, *70*, 51–58; b) C. Keum, D. Becker, E. Archer, H. Bock, H. Kitzerow, M. C. Gather, C. Murawski, *Adv. Optical Mater.* **2020**, *8*, 2000414; c) S. V. Dayneko, M. Rahmati, M. Pahlevani, G. C. Welch, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 2314–2319; d) I. Bala, N. Singh, R. A. K. Yadav, J. De, S. P. Gupta, D. P. Singh, D. K. Dubey, J.-H. Jou, R. Douali, S. K. Pal, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 12485–12494; e) E. Kozma, W. Mróz, F. Villaforita-Montealeone, F. Galeotti, A. Andicsová-Eckstein, M. Catellani, C. Botta, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 61175–61179; f) G. Li, Y. Zhao, J. Li, J. Cao, J. Zhu, X. W. Sun, Q. Zhang, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 196–203;
- [6] a) X. Zhan, Z. a. Tan, B. Domercq, Z. An, X. Zhang, S. Barlow, Y. Li, D. Zhu, B. Kippelen, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7246–7247; b) B. A. Jones, M. J. Ahrens, M.-H. Yoon, A. Facchetti, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6523–6526; c) B. J. Jung, N. J. Tremblay, M.-L. Yeh, H. E. Katz, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 568–582;
- [7] a) H. Z. Chen, M. M. Ling, X. Mo, M. M. Shi, M. Wang, Z. Bao, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 816–824; b) B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15259–15278;
- [8] a) H. Imahori, T. Umeyama, S. Ito, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1809–1818; b) K. Fujimoto, M. Takahashi, S. Izawa, M. Hiramoto, *Materials (Basel)* **2020**, *13*; c) A. G. Macedo, L. P. Christopholi, A. E. X. Gavim, J. F. de Deus, M. A. M. Teridi, A. R. b. M. Yusoff, W. J. da Silva, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2019**, *30*, 15803–15824; d) Z. a. Tan, E. Zhou, X. Zhan, X. Wang, Y. Li, S. Barlow, S. R. Marder, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 73309; e) S. Rajaram, R. Shivanna, S. K. Kandappa, K. S. Narayan, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2405–2408; f) J. Zhang, Y. Li, J. Huang, H. Hu, G. Zhang, T. Ma, P. C. Y. Chow, H. Ade, D. Pan, H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16092–16095; g) G. Zhang, J. Zhao, P. C. Y. Chow, K. Jiang, J. Zhang, Z. Zhu, J. Zhang, F. Huang, H. Yan, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 3447–3507;
- [9] a) C. B. Nielsen, S. Holliday, H.-Y. Chen, S. J. Cryer, I. McCulloch, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2803–2812; b) Q. Shi, J. Wu, X. Wu, A. Peng, H. Huang, *Chemistry* **2020**, *26*, 12510–12522; c) N. R. Armstrong, W. Wang, D. M. Alloway, D. Placencia, E. Ratcliff, M. Brumbach, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 717–731;
- [10] a) H.-X. Guo, K. Yoshida, H. Aota, *Chem Commun (Camb)* **2016**, *52*, 11819–11822; b) Q. Liu, T. Liu, Y. Fang, *Langmuir* **2020**, *36*, 2155–2169; c) R. Schmidt, J. H. Oh, Y.-S. Sun, M. Deppisch, A.-M. Krause, K. Radacki, H. Braunschweig, M. Könenmann, P. Erk, Z. Bao, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6215–6228;
- [11] T. Murahashi, T. Uemura, H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8436–8437.
- [12] J. E. Yarnell, I. Davydenko, P. V. Dorovatovskii, V. N. Khurstalev, T. V. Timofeeva, F. N. Castellano, S. R. Marder, C. Risko, S. Barlow, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 13848–13862.

- [13] a) H. Weissman, E. Shirman, T. Ben-Moshe, R. Cohen, G. Leitus, L. J. W. Shimon, B. Rybtchinski, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4790–4792; b) S. Lentijo, J. A. Miguel, P. Espinet, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9169–9177; c) S. Lentijo, G. Aullón, J. A. Miguel, P. Espinet, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 6353–6365; d) S. Lentijo, J. E. Expósito, G. Aullón, J. A. Miguel, P. Espinet, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 10885–10897; e) M. Schulze, A. Steffen, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 1570–1573;
- [14] J. E. Expósito, G. Aullón, M. Bardají, J. A. Miguel, P. Espinet, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 13326–13338.
- [15] a) V. M. Tsefrikas, L. T. Scott, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4868–4884; b) Peter W. Rabideau and Andrzej Sygula;
- [16] a) A. Sygula, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 1611–1625; b) Y.-T. Wu, J. S. Siegel, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4843–4867;
- [17] A. Haupt, D. Lentz, *Chemistry* **2019**, *25*, 3440–3454.
- [18] R. Chen, R.-Q. Lu, P.-C. Shi, X.-Y. Cao, *Chin. Chem. Lett.* **2016**, *27*, 1175–1183.
- [19] a) J. Mack, P. Vogel, D. Jones, N. Kaval, A. Sutton, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 2448–2452; b) J. Li, A. Terec, Y. Wang, H. Joshi, Y. Lu, H. Sun, M. C. Stuparu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3089–3094;
- [20] N. Pastukhova, L. M. Samos, L. Zoppi, E. Pavlica, J. Mathew, G. Bratina, J. S. Siegel, K. K. Baldrige, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 45601–45606.
- [21] G. Rouillé, C. Jäger, M. Steglich, F. Huisken, T. Henning, G. Theumer, I. Bauer, H.-J. Knölker, *Chemphyschem* **2008**, *9*, 2085–2091.
- [22] P. A. Vecchi, C. M. Alvarez, A. Ellem, R. J. Angelici, A. Sygula, R. Sygula, P. W. Rabideau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 4497–4500.
- [23] a) M. A. Petrukhina, K. W. Andreini, J. Mack, L. T. Scott, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 3375–3379; b) M. A. Petrukhina, K. W. Andreini, V. M. Tsefrikas, L. T. Scott, *Organometallics* **2005**, *24*, 1394–1397; c) M. A. Petrukhina, K. W. Andreini, L. Peng, L. T. Scott, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 5477–5481;
- [24] J. S. Siegel, K. K. Baldrige, A. Linden, R. Dorta, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10644–10645.
- [25] B. Topolinski, B. M. Schmidt, M. Kathan, S. I. Troyanov, D. Lentz, *Chem Commun (Camb)* **2012**, *48*, 6298–6300.
- [26] Z. Hassanzadeh Fard, L. Xiong, C. Müller, M. Holyńska, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6595–6604.
- [27] a) J.-P. Berndt, A. Engel, R. Hrdina, S. Dehnen, P. R. Schreiner, *Organometallics* **2019**, *38*, 329–335; b) A. Engel, S. Dehnen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 4313–4320; c) A. Engel, H. Dewald, A. Reuter, J. Klippstein, S. Dehnen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 2809–2815; d) A. Engel, E. Dornsiepen, S. Dehnen, *Inorg. Chem. Front.* **2019**, *6*, 1973–1976;
- [28] a) E. Geringer, E. Leusmann, F. Tambornino, M. Gerhard, M. Koch, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 4769–4772; b) E. Geringer, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *33*, 1678;
- [29] a) E. Leusmann, F. Schneck, S. Dehnen, *Organometallics* **2015**, *34*, 3264–3271; b) E. Leusmann, N. W. Rosemann, B. Weinert, S. Chatterjee, S. Dehnen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 5300–5304;
- [30] E. Geringer, M. Gerhard, M. Koch, C. K. Krug, J. M. Gottfried, S. Dehnen, *Chemistry* **2021**, *27*, 2734–2741.
- [31] a) N. W. Rosemann, J. P. Eußner, E. Dornsiepen, S. Chatterjee, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16224–16227; b) N. W. Rosemann, J. P. Eußner, A. Beyer, S. W. Koch, K. Volz, S. Dehnen, S. Chatterjee, *Science (New York, N.Y.)* **2016**, *352*, 1301–1304;
- [32] J. P. Eußner, Barth, Beatrix E. K., E. Leusmann, Z. You, N. Rinn, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13792–13802.
- [33] a) Barth, Beatrix E. K., E. Leusmann, K. Harms, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6590–6592; b) E. Leusmann, M. Wagner, N. W. Rosemann, S. Chatterjee, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4228–4233; c) M. R. Halvagar, Z. Hassanzadeh Fard, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4371–4374;
- [34] T. Rangel, A. Rinn, S. Sharifzadeh, F. H. da Jornada, A. Pick, S. G. Louie, G. Witte, L. Kronik, J. B. Neaton, S. Chatterjee, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2018**, *115*, 284–289.
- [35] D. Weiss, R. Kietzmann, J. Mahrt, B. Tufts, W. Storck, F. Willig, *J. Phys. Chem.* **1992**, 5320–5325.
- [36] a) H. Auweter, D. Ramer, B. Kunze, H. C. Wolf, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *85*, 325–329; b) W. G. Albrecht, M. E. Michel-Beyerle, V. Yakhot, *Chem. Phys.* **1978**, *35*, 193–200;
- [37] K. Nakagawa, Y. Numata, H. Ishino, D. Tanaka, T. Kobayashi, E. Tokunaga, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 11449–11455.
- [38] a) P. C. Johnson, H. W. Offen, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *18*, 258–260; b) E. von Freydrorf, J. Kinder, M. E. Michel-Beyerle, *Chem. Phys.* **1978**, *27*;
- [39] V. Rajeshkumar, Y. T. Lee, M. C. Stuparu, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 36–40.

# Introducing distinct optical properties into Organotin sulfide cluster by attachment of pyrene and corannulen ligands

Eugenie Geringer, Marina Gerhard<sup>b</sup> and Stefanie Dehnen<sup>\*a</sup>

- a E. Geringer, Prof. Dr. S. Dehnen  
Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften (WZMW)  
Philipps-Universität Marburg  
Hans-Meerwein-Str. 4, 35043 Marburg Germany  
E-mail: [dehnen@chemie.uni-marburg.de](mailto:dehnen@chemie.uni-marburg.de)
- b Department of Physics and Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften (WZMW)  
Philipps-Universität Marburg  
Renthof 5, 35032 Marburg Germany

## SUPPORTING INFORMATION

1. Experimental details.....	2
a. General remarks.....	2
b. Synthesis and analysis.....	2
Synthesis of $[(R^{peryl}Sn)_3S_4][SnCl_3] \cdot 1.25 CH_2Cl_2$ (1a) and $[(R^{peryl}Sn)_3S_4Cl]$ (1b) ( $R^{peryl} = CMe_2CH_2C(Me)N-NC(H)C_{20}H_{11}$ ).....	2
Crystal photos and supplementary graphs of optical measurements.....	5
Synthesis of $[(R^{cor}Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot CH_2Cl_2$ (2) ( $R^{cor} = CMe_2CH_2C(Me)N-NC(H)C_{20}H_9$ ).....	7
Crystal photos and supplementary graphs of optical measurements.....	10
2. Single crystal X-ray diffraction measurement and crystallographic details.....	12
a. General remarks.....	12
Crystallographic data and refinement details.....	12
b. Additional crystal structure figures.....	14
Molecular structure and packing of compound 1a.....	14
Molecular structure and packing of compound 1b.....	16
Molecular structure and packing of compound 2.....	18
3. References for the supporting information.....	19

# 1. Experimental details

## a. General remarks

All synthesis steps were carried out under argon atmosphere with exclusion of air and moisture. All solvents were purified and dried prior to use.  $[(R^N\text{Sn})_4\text{S}_6]$  (**A**) ( $R^N = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeN-NH}_2$ ) was synthesized according to procedures reported in the literature.<sup>[1]</sup> Further chemicals were purchased from Sigma-Aldrich and used as received.  $^1\text{H}$  NMR spectra were recorded with a Bruker AVII 300 spectrometer at 300K.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and  $^{119}\text{Sn}$  NMR spectra were recorded with a Bruker AVIII 500 spectrometer. ESI mass spectra were recorded with a Finnigan LTQ-FT Ultra mass spectrometer (Thermo Fischer Scientific). All samples were handled under argon and dissolved in dry solvents, Hamilton syringes (250  $\mu\text{L}$ ) were used for sample injection via syringe pump infusion. Overview Spectra are shown as well as high resolution spectra of the molecular signals with calculated isotopic patterns of the associated molecular ion.

## b. Synthesis and analysis

**Synthesis of  $[(R^{\text{peryl}}\text{Sn})_3\text{S}_4][\text{SnCl}_3] \cdot 1.25 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**1a**) and  $[(R^{\text{peryl}}\text{Sn})_3\text{S}_4\text{Cl}]$  (**1b**) ( $R^{\text{peryl}} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{N-NC}(\text{H})\text{C}_{20}\text{H}_{11}$ )**

$[(R^N\text{Sn})_4\text{S}_6]$  (**A**) ( $R^N = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeN-NH}_2$ ) (109 mg, 0.097 mmol) was dissolved in 30 mL DCM and a solution of 3-perylenecarbaldehyde (115 mg, 0.410 mmol) in 10 mL DCM was added. The bright orange-red solution was stirred for 48 h at room temperature. Layering of the solution with n-hexane (1:1.5) yielded orange-red crystalline needles of **1a**. Layering of the solution with toluene (1:2) yielded hexagonal red plates of **1b**.  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta = 10.26$  (s, 1H, C(N)H), 9.08 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 8.23 (t,  $J = 8.2$  Hz, 4H), 7.90 – 7.84 (m, 1H), 7.77 (dd,  $J = 18.2, 8.1$  Hz, 2H), 7.68 – 7.60 (m, 1H), 7.52 (td,  $J = 7.9, 1.8$  Hz, 2H), 2.57 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.89 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ , CMe), 1.28 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CMe}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta = 193.10, 137.93, 137.55, 134.95, 132.74, 131.78, 131.12, 130.57, 130.54, 130.32, 129.74, 129.41, 129.04, 128.62, 127.50, 127.25, 124.99, 123.38, 122.09, 121.60, 119.77, 50.85, 26.98, 17.69$  ppm.  $^{119}\text{Sn NMR}$  (187 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta = -121$  ppm. HRMS (ESI<sup>+</sup>): m/z calc.: 1611.1552 [ $\text{M}^{\#}$ ]<sup>+</sup> found: 1611.1587.

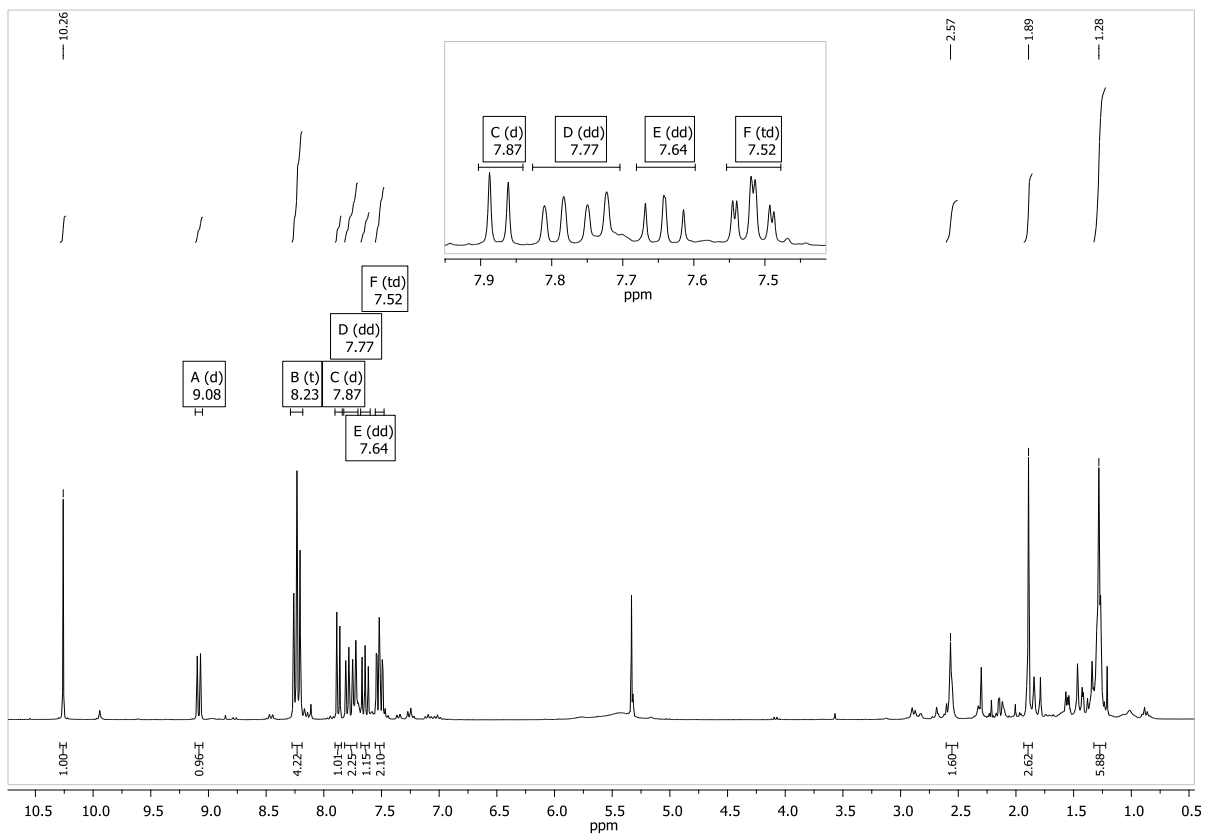


Figure S1:  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **1** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

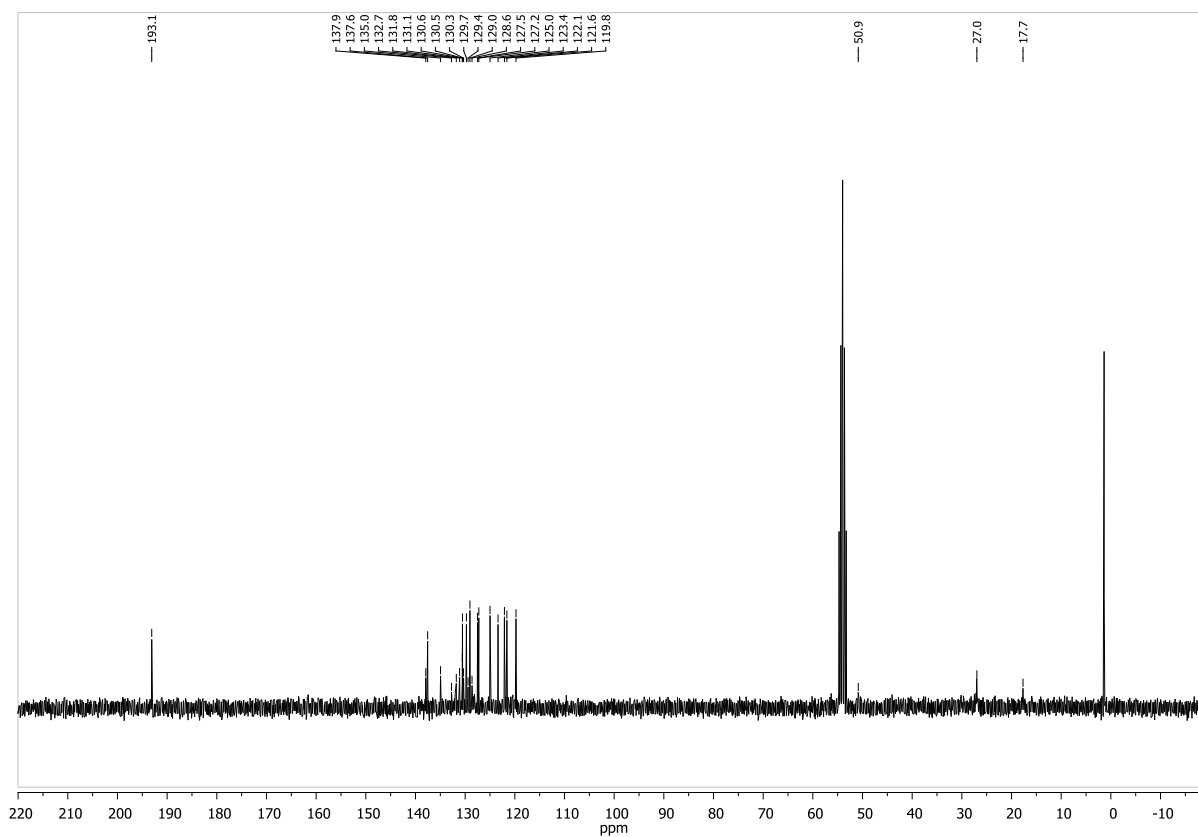
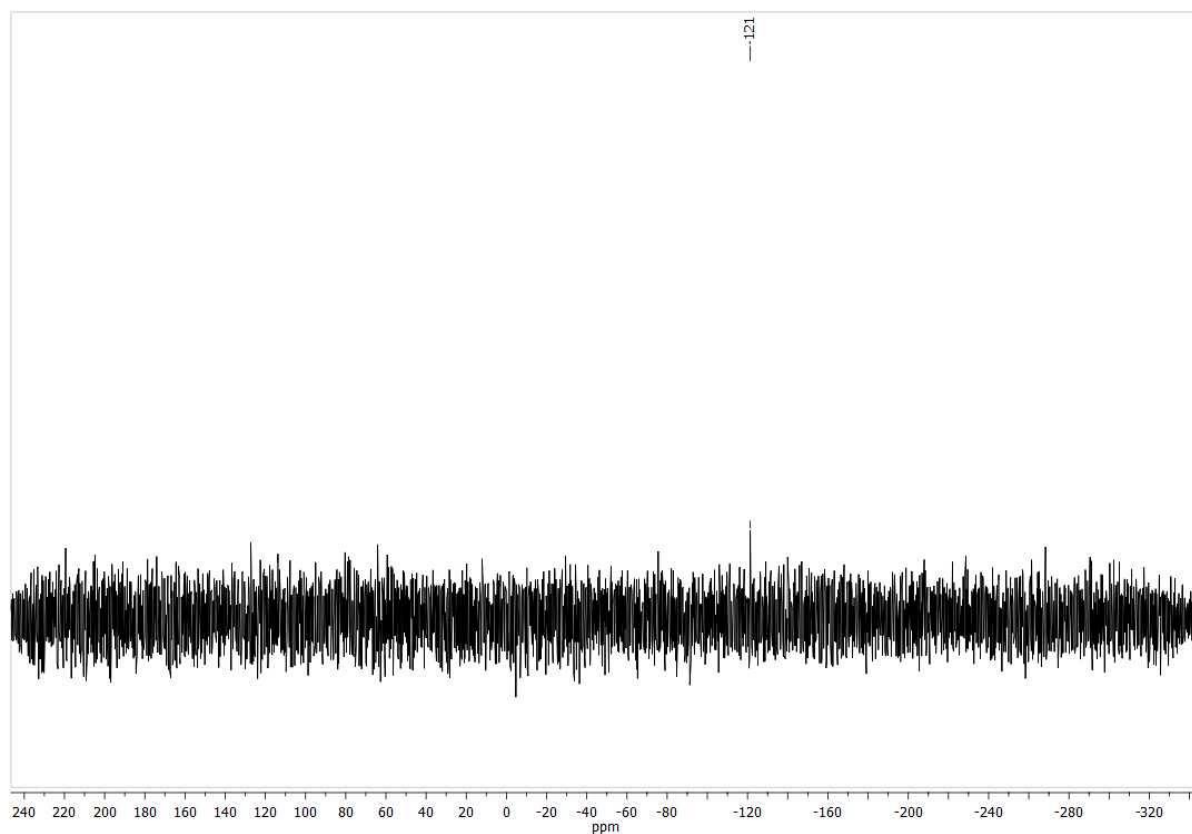
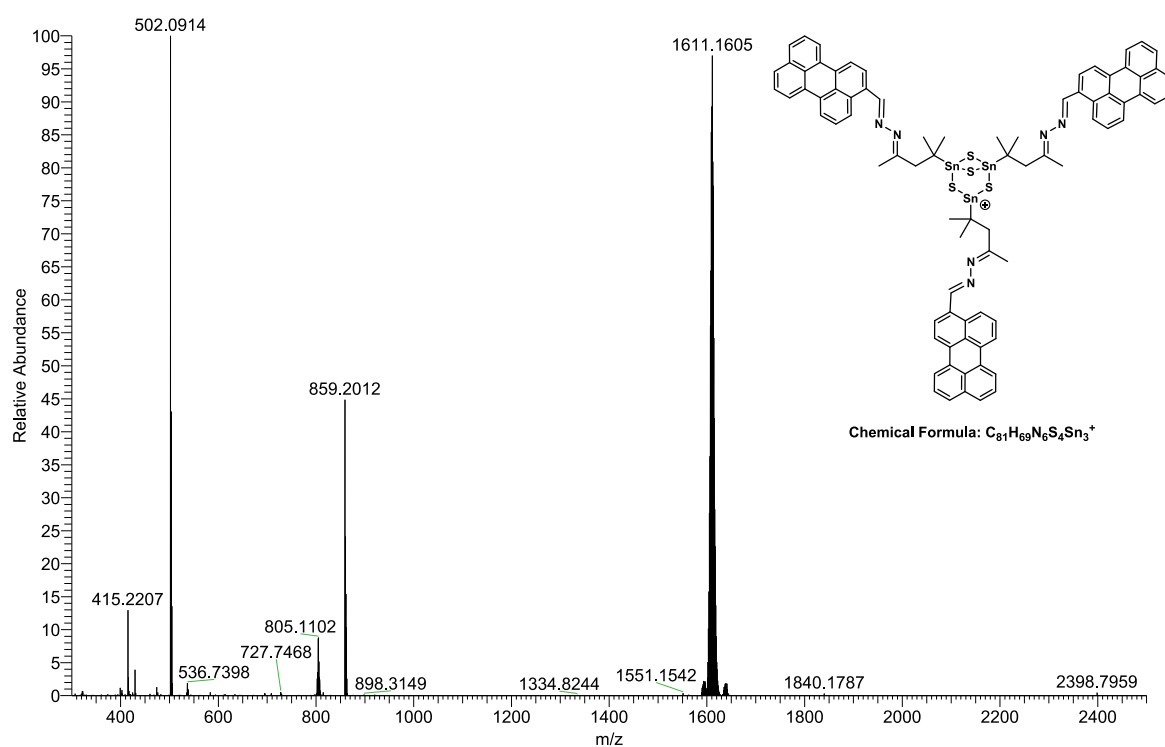


Figure S2:  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of **1** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

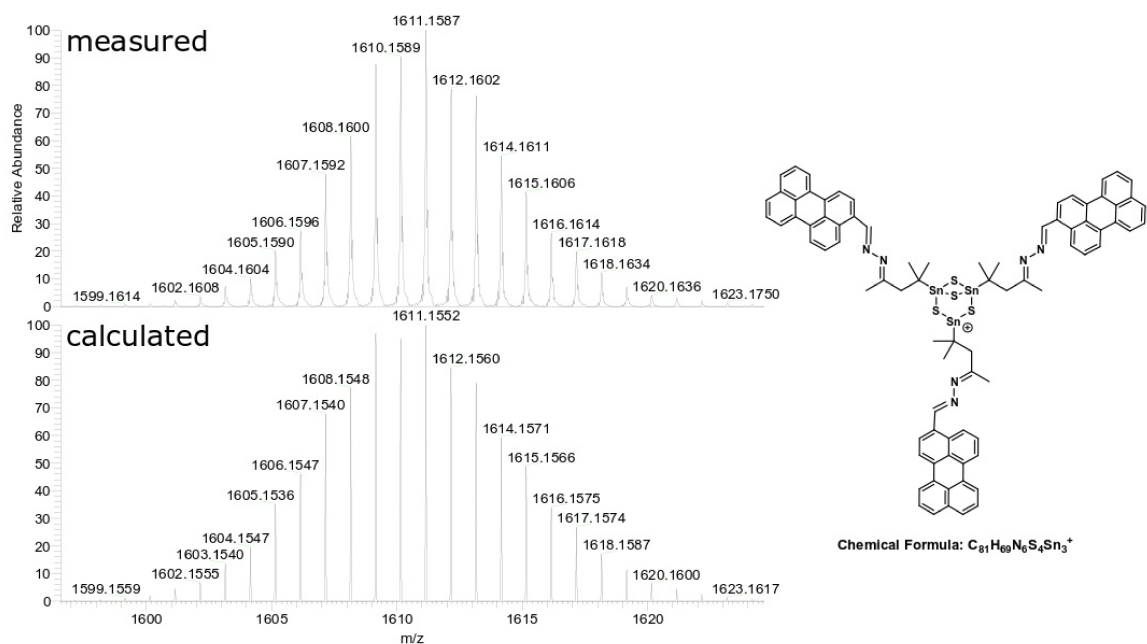




**Figure S3:**  $^{119}\text{Sn}$  NMR spectrum of **1** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Due to different tin species present in the reaction solution the already low concentration of the monitored species is not sufficient to gain a proper signal to noise ratio.

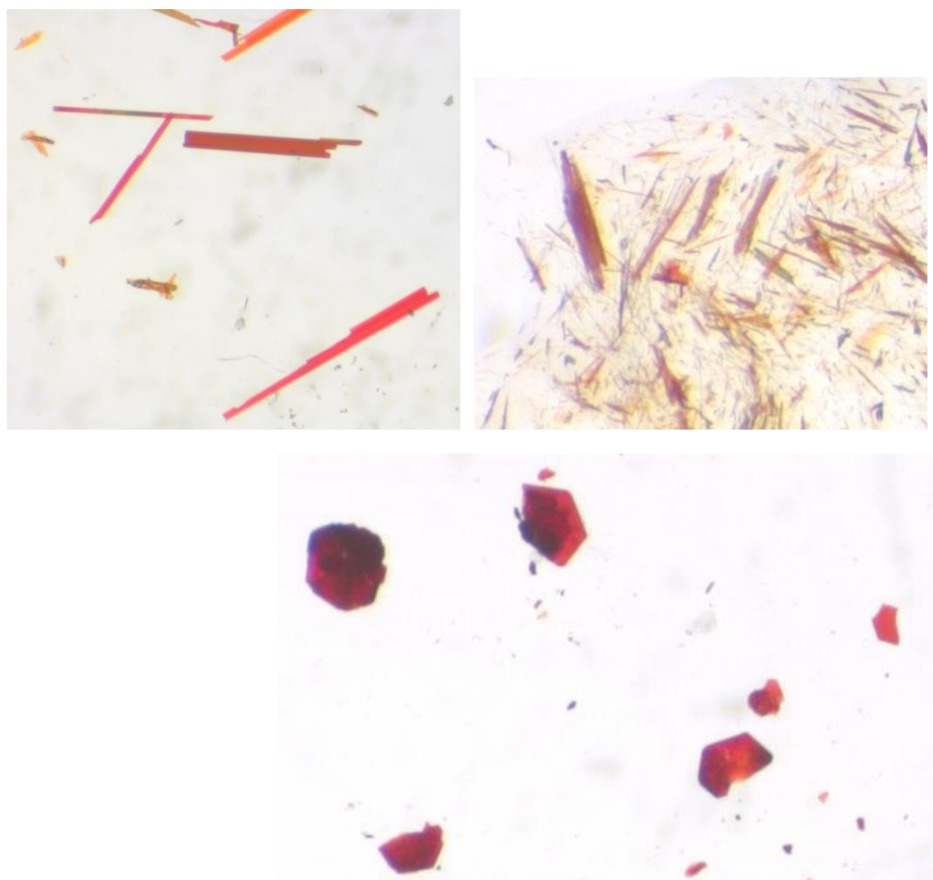


**Figure S4:** ESI<sup>+</sup> mass spectrum of product solution of **1** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  with the maximum peak that could be assigned to the shown molecular fragment.

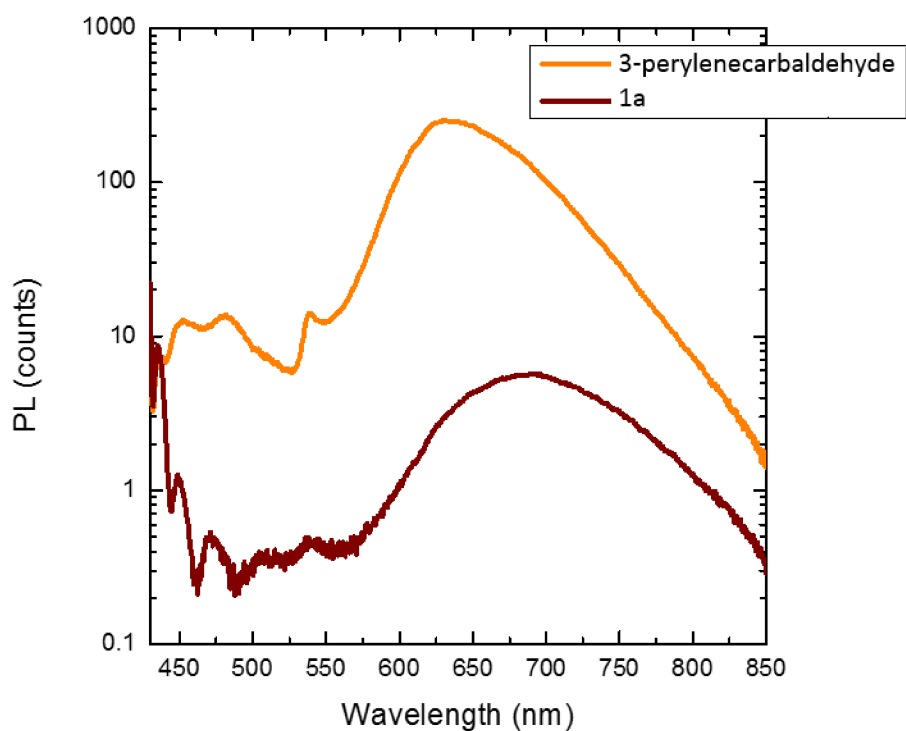


**Figure S5:** HR-ESI<sup>+</sup> mass spectrum and calculated isotopic pattern for [M]<sup>+</sup> with the sum formula [C<sub>81</sub>H<sub>69</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

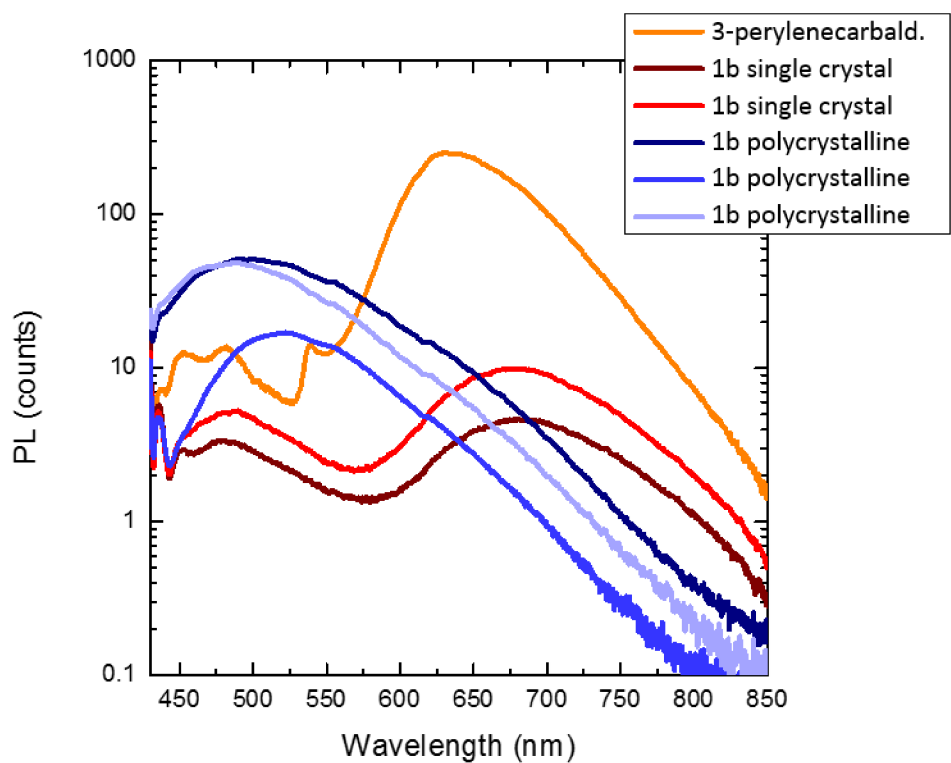
#### Crystal photos and supplementary graphs of optical measuments



**Figure S6:** Photos of crystals of perylene-3-carbaldehyde (top left), compound 1a (top right) and compound 1b (bottom), seen under a light microscope.



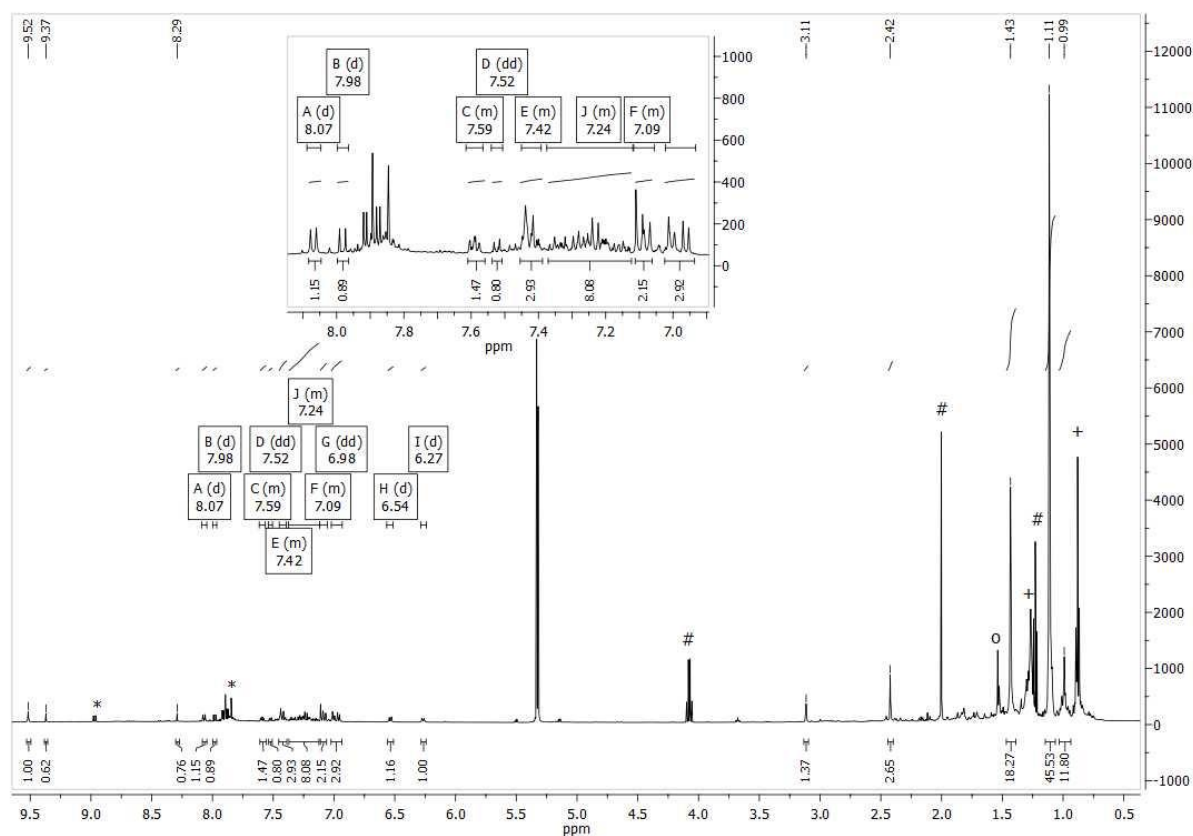
Preliminary Photoluminescence Measurements of compound **1a** and 3-perylenecarbaldehyde for comparison.



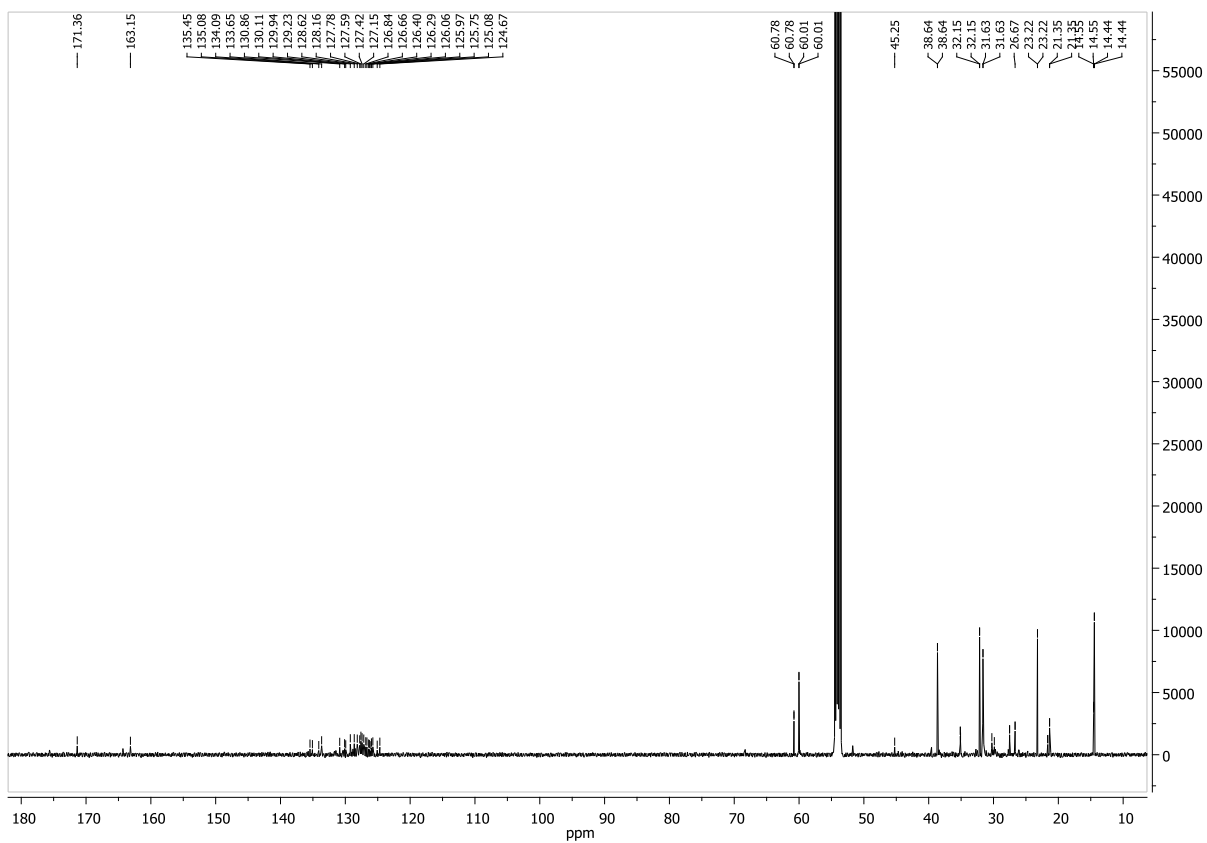
Preliminary Photoluminescence Measurements of compound **1b** with 3-perylenecarbaldehyde for comparison.

## Synthesis of $[(R^{cor}Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot CH_2Cl_2$ (**2**) ( $R^{cor} = CMe_2CH_2C(Me)N-NC(H)C_{20}H_9$ )

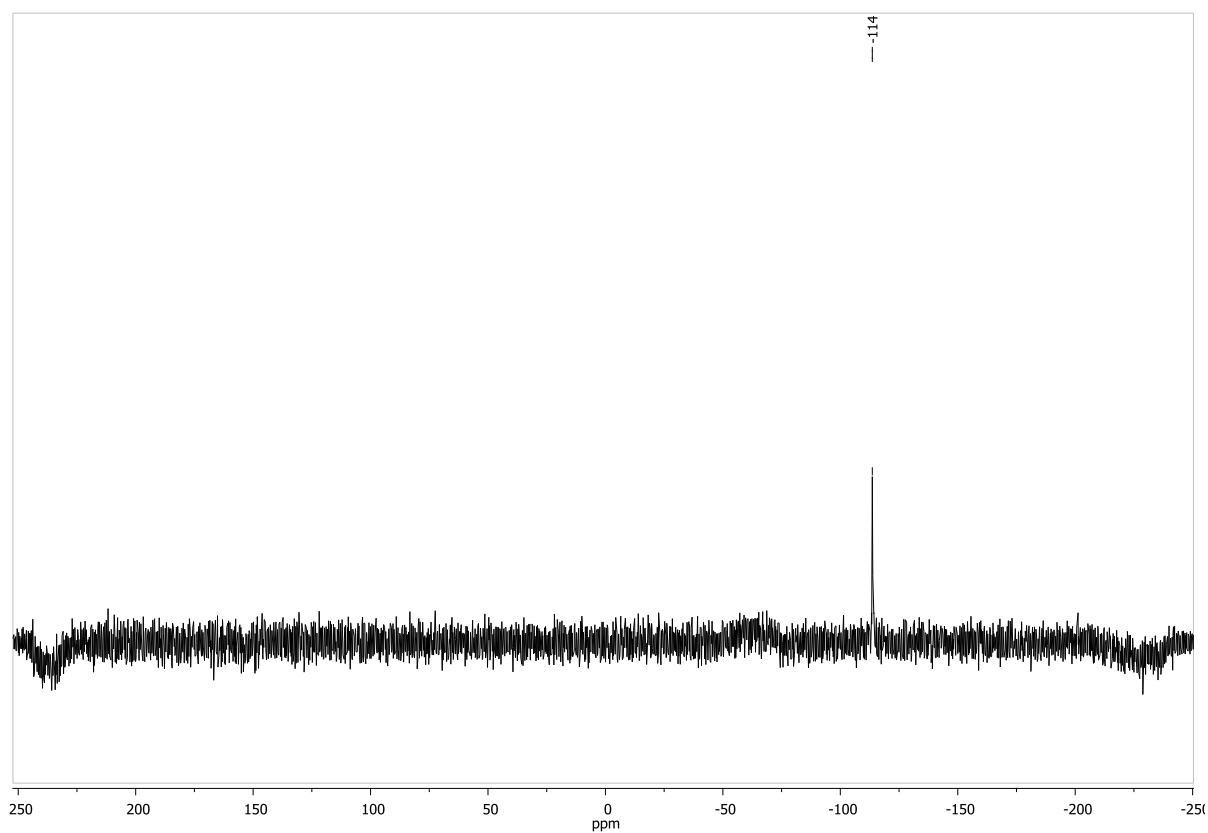
Corannulene-carbaldehyde was synthesized according to literature procedure.<sup>[2]</sup> A solution of corannulene-carbaldehyde (60 mg, 0.216 mmol) in 10 mL DCM was added to a solution of **A** (55 mg, 0.049 mmol) in 20 mL DCM. The pale yellow solution was stirred for 24 h at room temperature. Layering of the solution with n-hexane (1:2) yielded pale yellow crystals of **2**. **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C):  $\delta = 9.52$ (s,1H, C(N)H), 9.37 (s,1H), 8.29 (s,1H), 8.07 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 7.98 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H), 7.62 – 7.57 (m, 1H), 7.52 (dd,  $J = 6.4, 1.9$  Hz, 1H), 7.45 – 7.39 (m, 2H), 7.38 – 7.12 (m, 7H), 7.12 – 7.05 (m, 2H), 6.98 (dd,  $J = 21.1, 8.7$  Hz, 2H), 6.54 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 6.27 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 3.11 (s,1H), 2.42 (s,3H), 1.43 (s,18H), 1.11 (s,46H), 0.99 (s,12H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C):  $\delta = 171.36, 163.15, 135.45, 135.08, 134.09, 133.65, 130.86, 130.11, 129.94, 129.23, 128.62, 128.16, 127.78, 127.59, 127.42, 127.15, 126.84, 126.66, 126.40, 126.29, 126.06, 125.97, 125.75, 125.08, 124.67, 60.78, 60.78, 60.01, 60.01, 45.25, 38.64, 38.64, 35.12, 35.12, 35.09, 32.15, 32.15, 31.63, 31.63, 30.25, 29.87, 27.52, 27.52, 26.67, 26.67, 23.22, 23.22, 21.64, 21.64, 21.35, 21.35, 14.55, 14.55, 14.44, 14.44$  ppm. **<sup>119</sup>Sn-NMR** (187 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C):  $\delta = -114$  ppm. HRMS (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$  calc.: 1605.1080 [ $M^{\#}$ ]<sup>+</sup> found: 1605.1129.



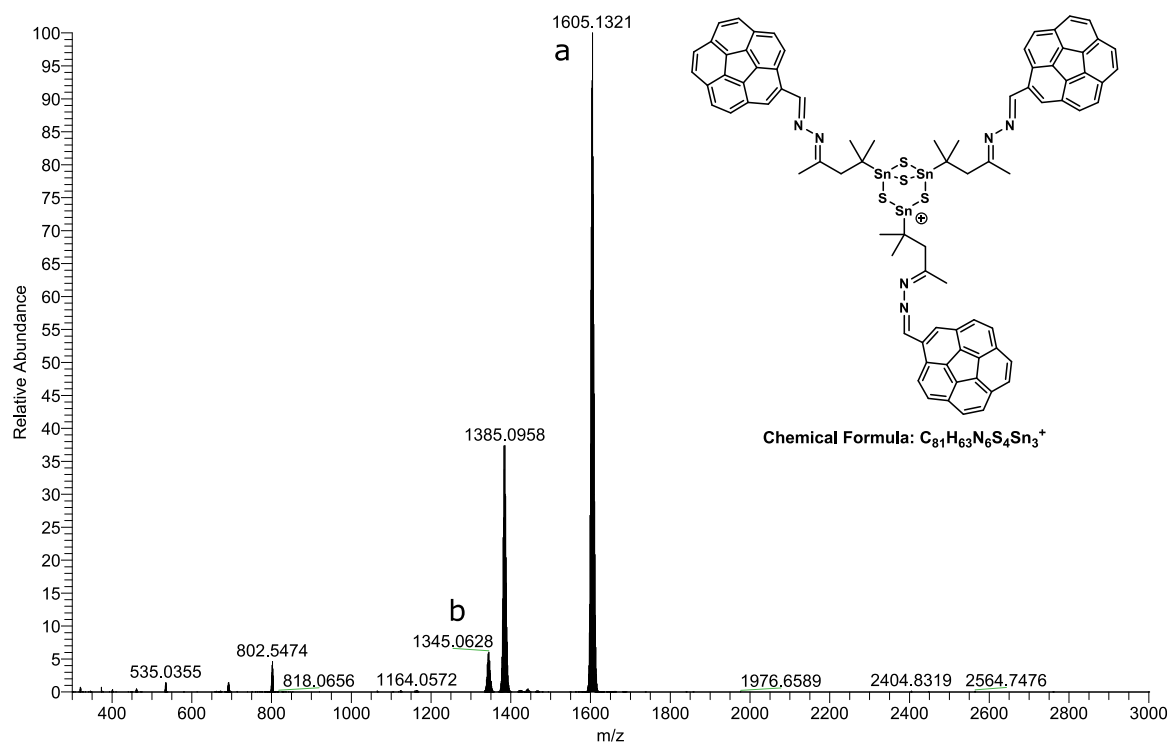
**Figure S7:** <sup>1</sup>H NMR spectrum of **2** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Impurities contained in this sample identified as starting compound (\*), ethyl acetate (#), n-hexane (+) and water (o). The solvent contaminations stem from sample separation, washing and preparation.



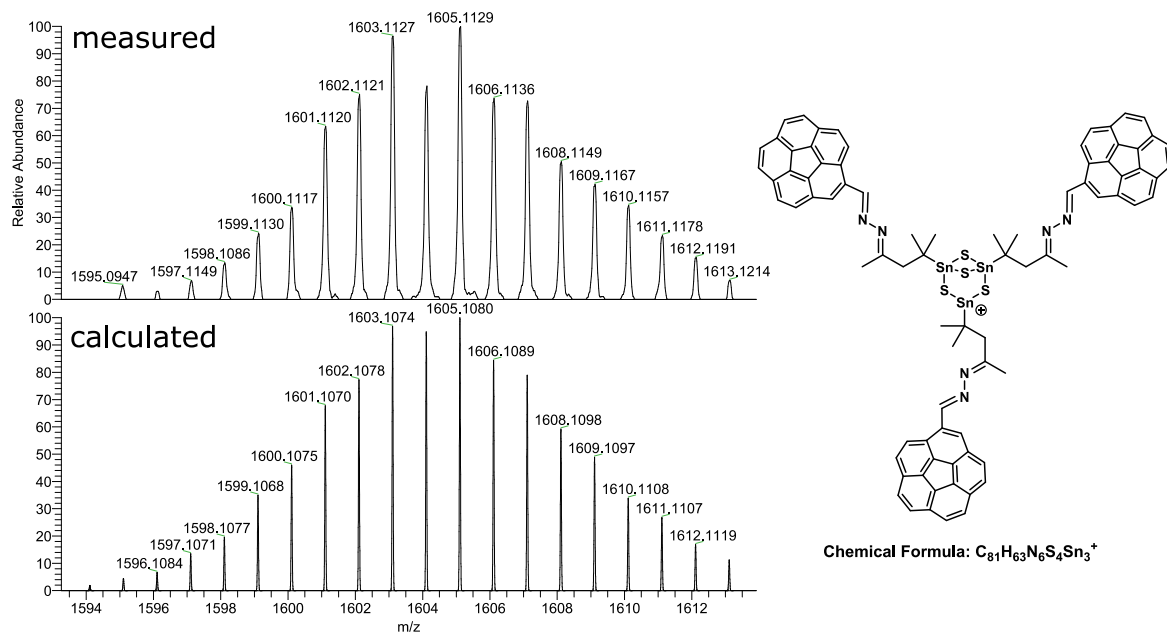
**Figure S8:**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of **2** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .



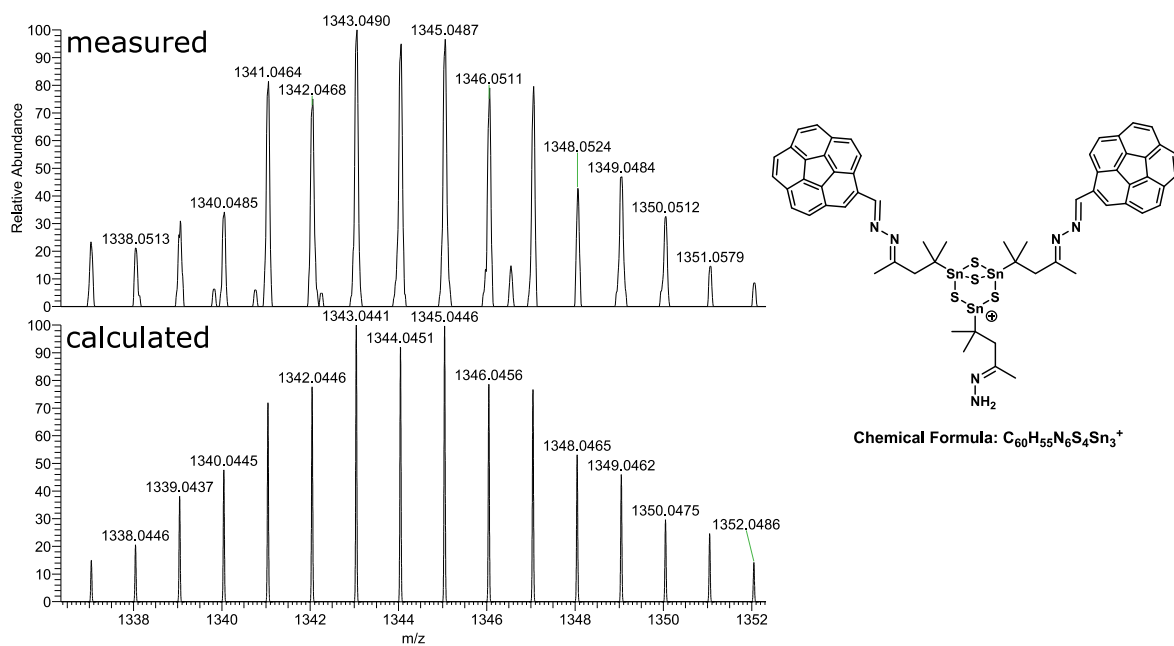
**Figure S9:**  $^{119}\text{Sn}$  NMR spectrum of **2** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .



**Figure S10:** ESI<sup>+</sup> mass spectrum of product solution of **2** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with labeled peaks that could be assigned to the molecule or molecular fragments.

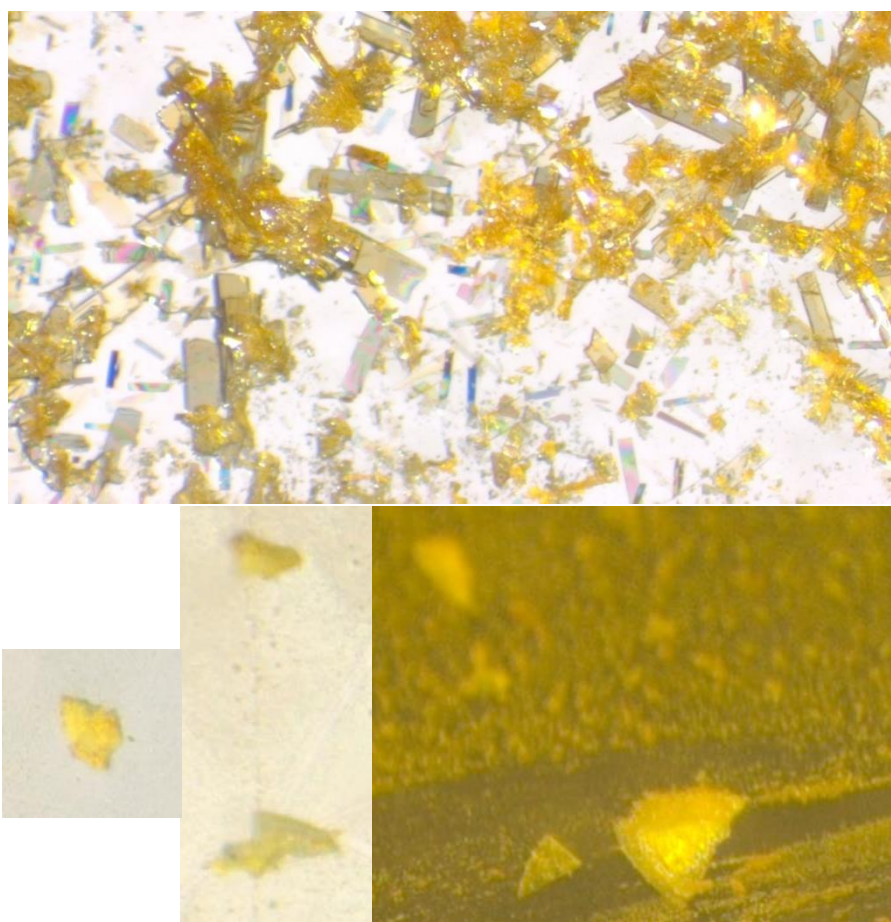


**Figure S11:** HR-ESI<sup>+</sup> mass spectrum and calculated isotopic pattern for the shown fragment **a** with the sum formula [C<sub>81</sub>H<sub>63</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

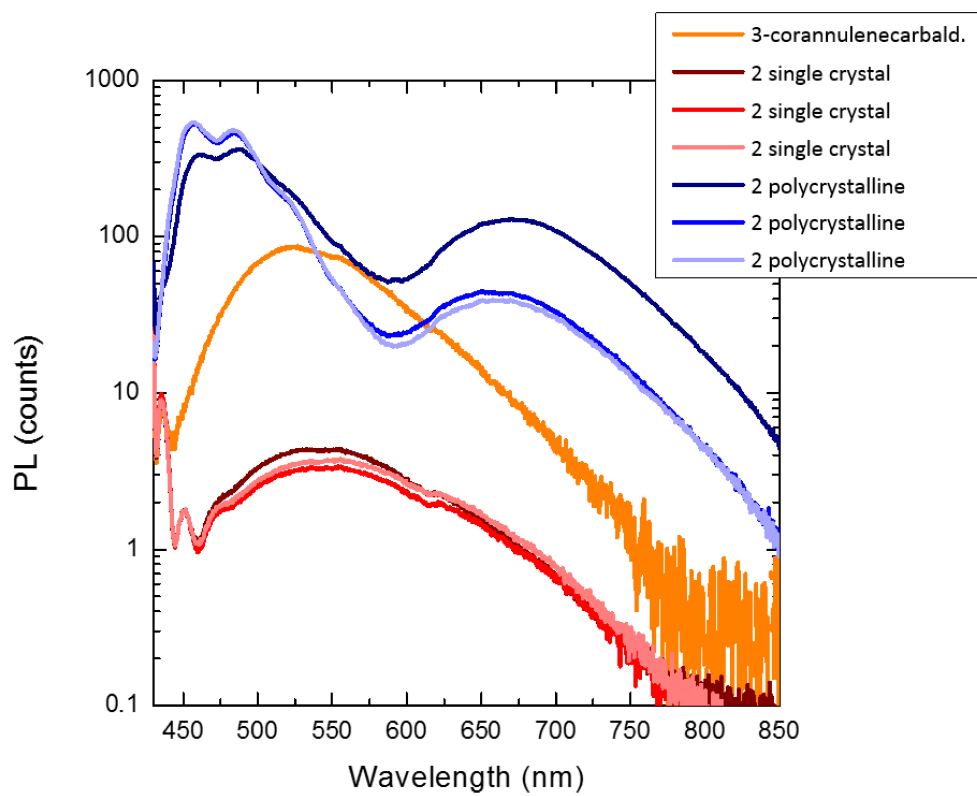


**Figure S12:** HR-ESI<sup>+</sup> mass spectrum and calculated isotopic pattern for the shown fragment **b** with the sum formula [C<sub>60</sub>H<sub>55</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

### Crystal photos and supplementary graphs of optical measurements



**Figure S13:** Photos of crystals of corannulene-carbaldehyde (top) and compound **2** (bottom), seen under a light microscope.



Preliminary Photoluminescence Spectra of compound **2** and corannulenecarbaldehyde for comparison.



## 2. Single crystal X-ray diffraction measurement and crystallographic details

### a. General remarks

X-ray crystal structures of compound **1a**, **1b** and **2** were measured using a STOE StadiVari diffractometer applying a Cu-K $\alpha$  X-ray radiation source ( $\lambda=1.54186$ ). All measurements were carried out at 100 K. Reflection Data were processed with X-Area 1<sup>[3]</sup>. The structures were solved by intrinsic Phase methods in SHELXT<sup>[4]</sup> and refined by full-matrix-least-squares refinement against  $F^2$  in SHELXL<sup>[5]</sup> using the Olex2<sup>[6]</sup> user interface. Non-carbon atoms in all structures are shown with thermal ellipsoids at 50% probability. Carbon atoms are drawn as wires and hydrogen atoms are omitted for clarity in the structure figures. Table S1 to S4 summarizes data collection and refinement details.

### Crystallographic data and refinement details

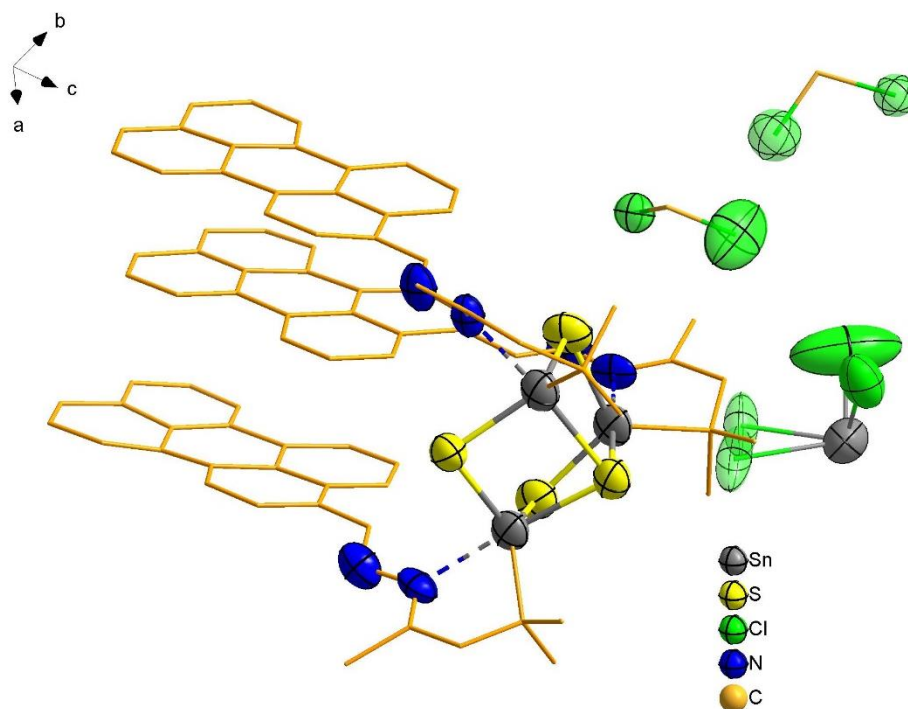
**Table S1** Crystallographic data and refinement results of compound **1** and **2**

compound	1a	1b
Empirical formula	C <sub>82.25</sub> H <sub>70.5</sub> Cl <sub>5.5</sub> N <sub>6</sub> S <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub>	C <sub>81</sub> H <sub>69</sub> ClN <sub>6</sub> S <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub>
Formula weight /g mol <sup>-1</sup>	1940.92	1646.19
Crystal color, shape	Orange red, needle	Red orange, hexagonal plate
Crystal system	Monoclinic	Trigonal
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>R</i> -3
<i>a</i> /Å	11.6517(9)	14.7312(6)
<i>b</i> /Å	15.0796(6)	14.7312(6)
<i>c</i> /Å	44.990(3)	69.835(4)
$\alpha$ /°	90	90
$\beta$ /°	92.238(6)	90
$\gamma$ /°	90	120
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	7898.8(9)	13124.3(13)
<i>Z</i>	4	6
$\rho_{\text{calc}}$ /g·cm <sup>-3</sup>	1.632	1.250
$\mu$ (Cu K $\alpha$ ) /mm <sup>-1</sup>	13.019	8.242
Absorption correction type	spherical	spherical
Min. / max. transmission	0.0141/0.3169	0.0663/0.3850
2 $\theta$ range / °	6.182 to 109.996	7.044 to 86.926
Reflections measured	61529	22532
<i>R</i> (int)	0.4433	0.1549
Independent reflections	9904	2138
Parameters	939	290
Restraints	606	202
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0987/0.2071	0.0844/0.1934
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (all data)	0.2550/0.2488	0.1580/0.2144
<i>Goof</i> (all data)	0.716	0.762
Max. peak/hole /e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	1.30/-0.84	0.55/-0.42
Flack Parameter	--	--
CCDC number		

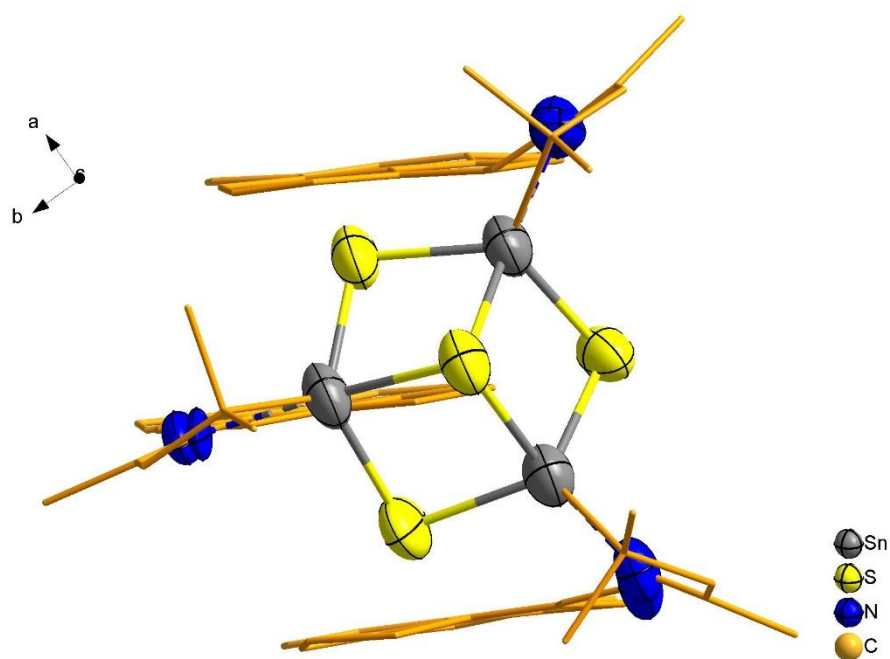
compound	2
Empirical formula	C <sub>109</sub> H <sub>86</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>8</sub> S <sub>10</sub> Sn <sub>6</sub>
Formula weight /g mol <sup>-1</sup>	2611.49
Crystal color, shape	Light yellow, block
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	23.4784(6)
<i>b</i> /Å	15.1023(2)
<i>c</i> /Å	30.5023(6)
$\alpha$ /°	90
$\beta$ /°	103.742(2)
$\gamma$ /°	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	10505.8(4)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calc}}$ /g·cm <sup>-3</sup>	1.651
$\mu$ (Cu K $\alpha$ ) / mm <sup>-1</sup>	13.898
Absorption correction type	spherical
Min. / max. transmission	0.0002/0.0031
2 $\theta$ range / °	5.966 to 139.988
Reflections measured	202045
<i>R</i> (int)	0.1748
Independent reflections	19924
Parameters	1258
Restraints	719
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.1236/0.2977
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (all data)	0.1625/0.3313
<i>Goof</i> (all data)	1.089
Max. peak/hole /e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	5.51/-1.02
Flack Parameter	--
CCDC number	

## b. Additional crystal structure figures

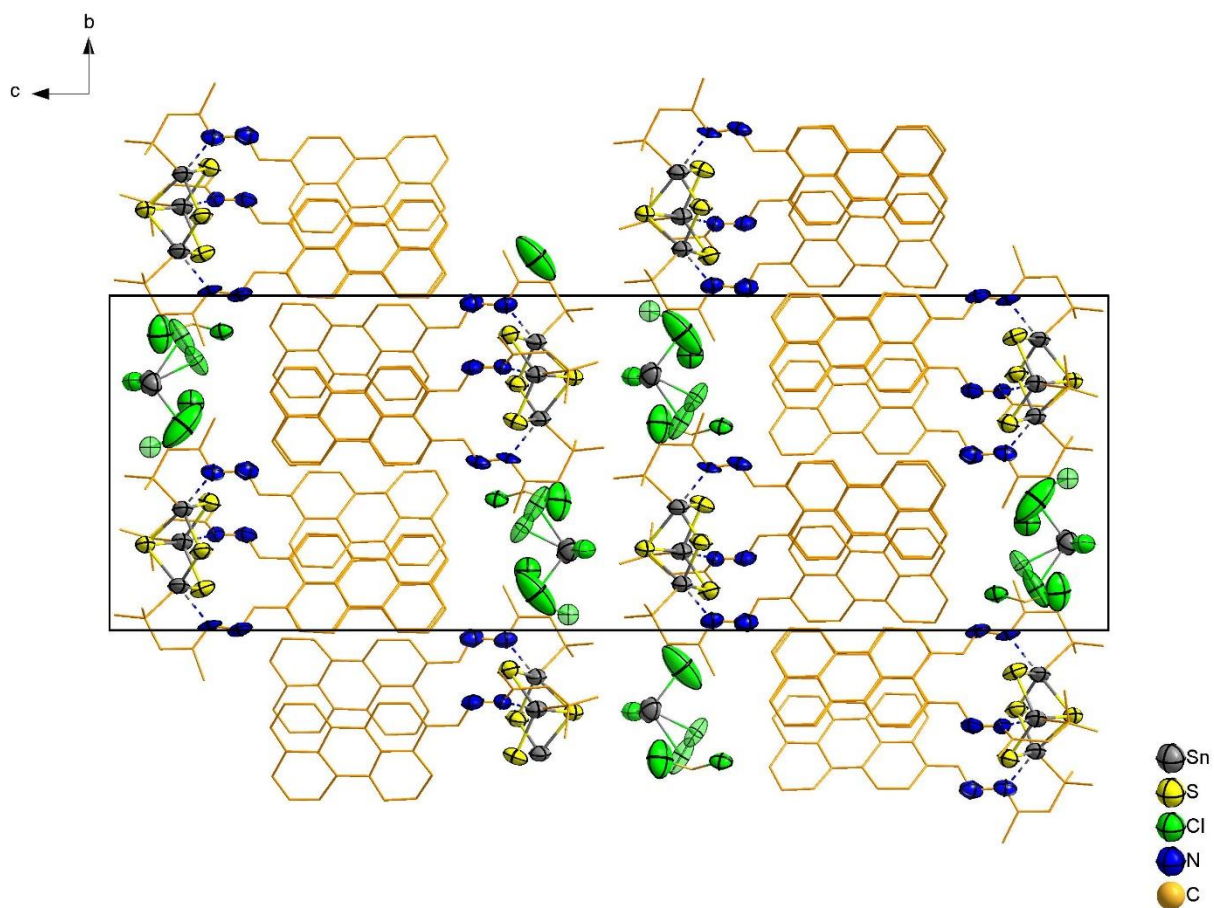
### Molecular structure and packing of compound 1a



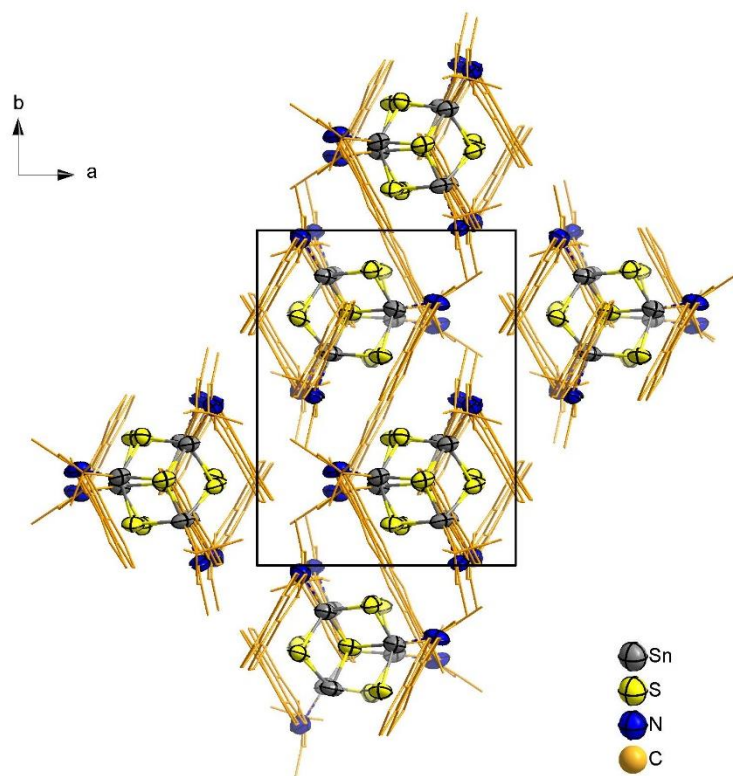
**Figure S14:** Molecular structure of compound **1a** with cocrystallized  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  molecules and disordered atoms displayed in semitransparent.



**Figure S15:** Alignment of the organic ligands within the cation of compound **1a** in the crystal structure.

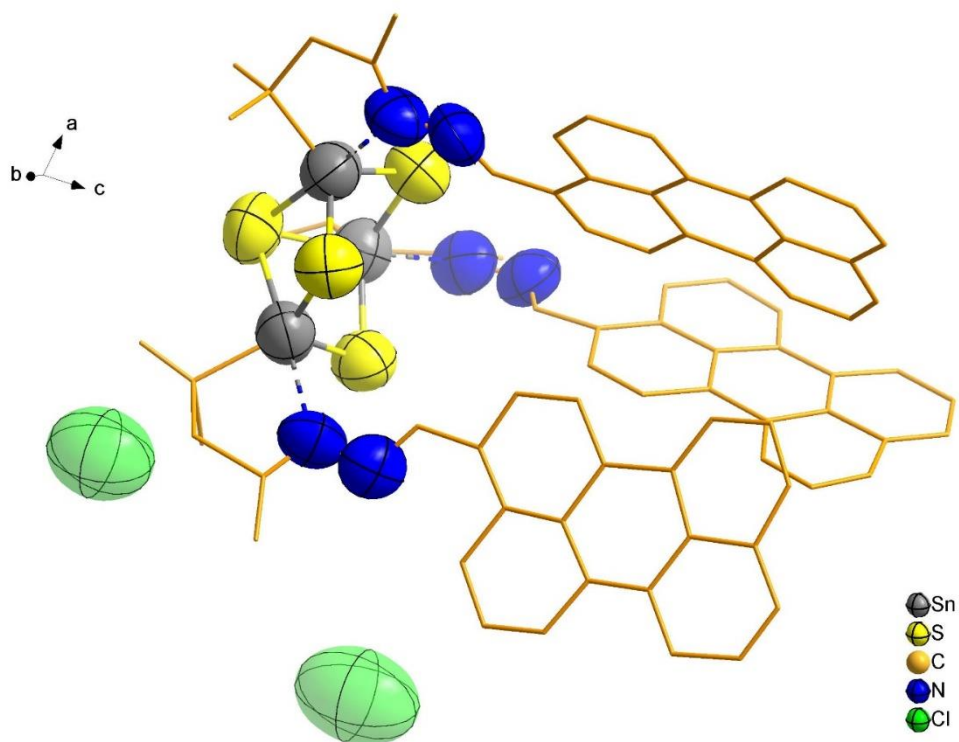


**Figure S16:** Packing of molecules of compound **1a** within the unit cell viewed along *a* axis.

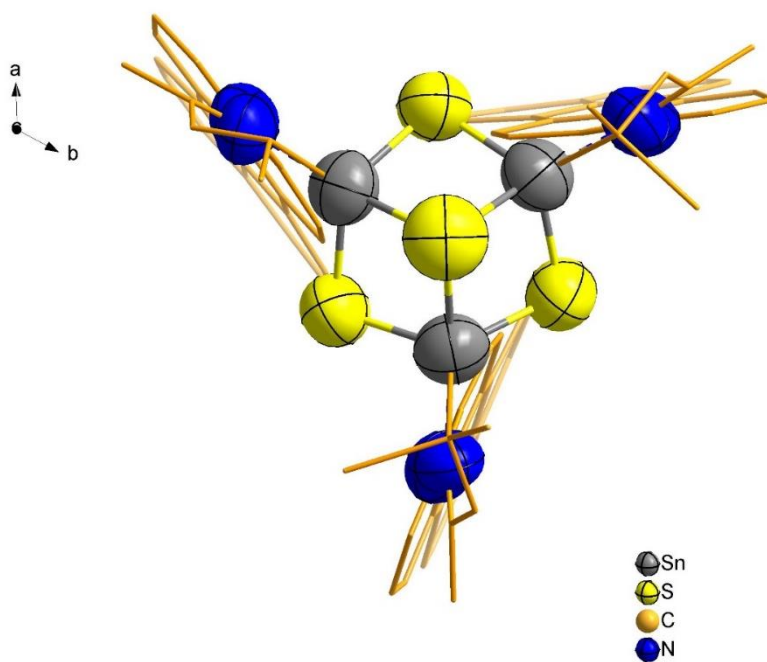


**Figure S17:** Packing of cations of compound **1a** within the unit cell viewed along *c* axis.

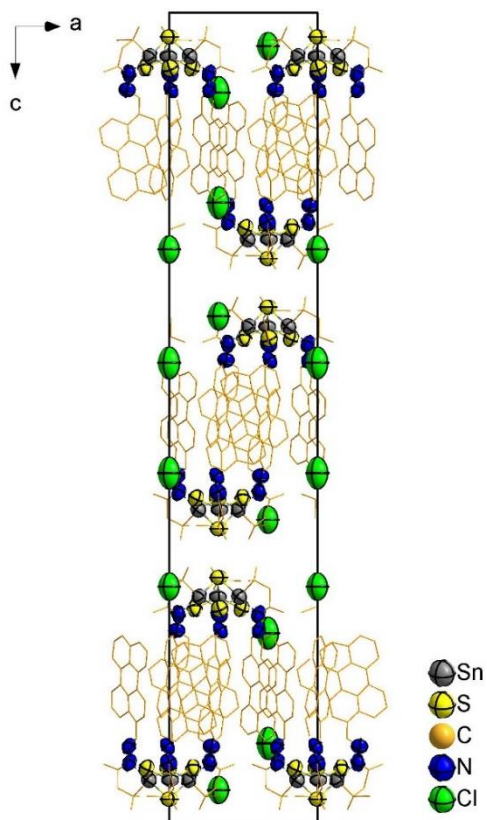
## Molecular structure and packing of compound **1b**



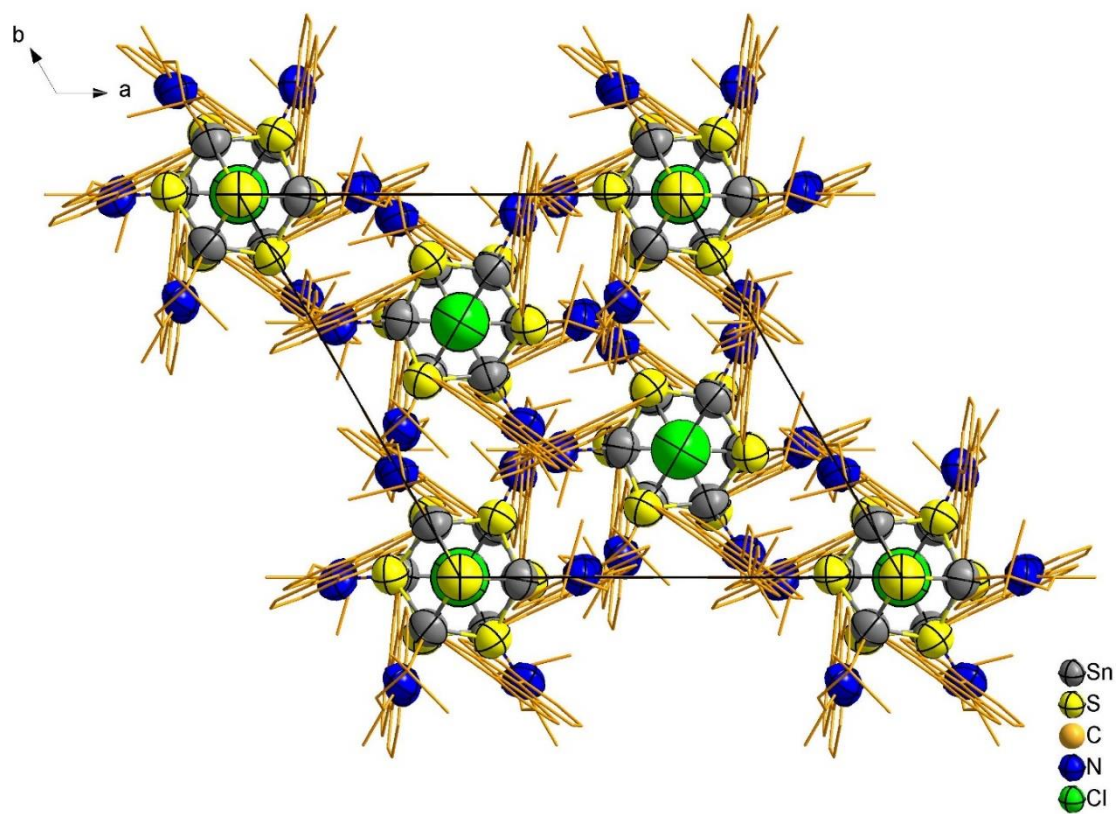
**Figure S18:** Molecular structure of compound **1b** with disordered anions displayed in semitransparent.



**Figure S19:** Alignment of the organic ligands within the cation of compound **1b** in the crystal structure.

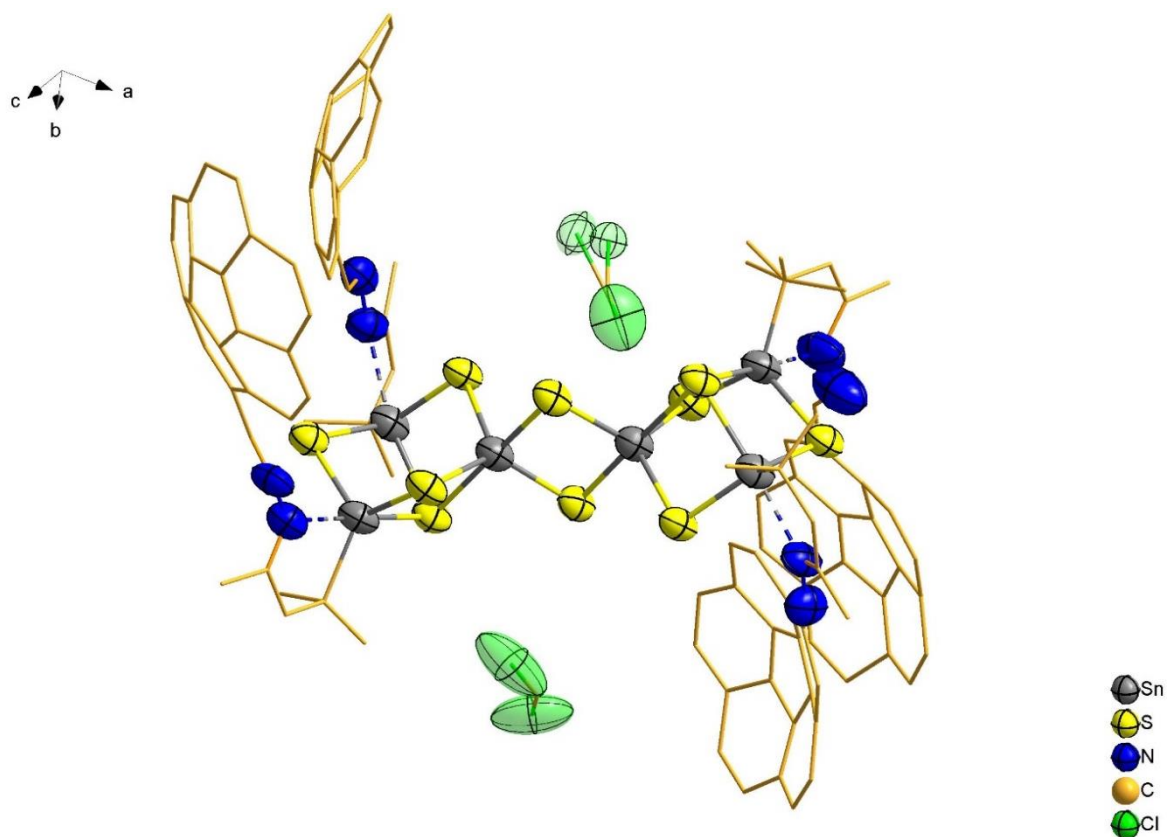


**Figure S20:** Packing of molecules of compound **1b** within the unit cell viewed along b axis.

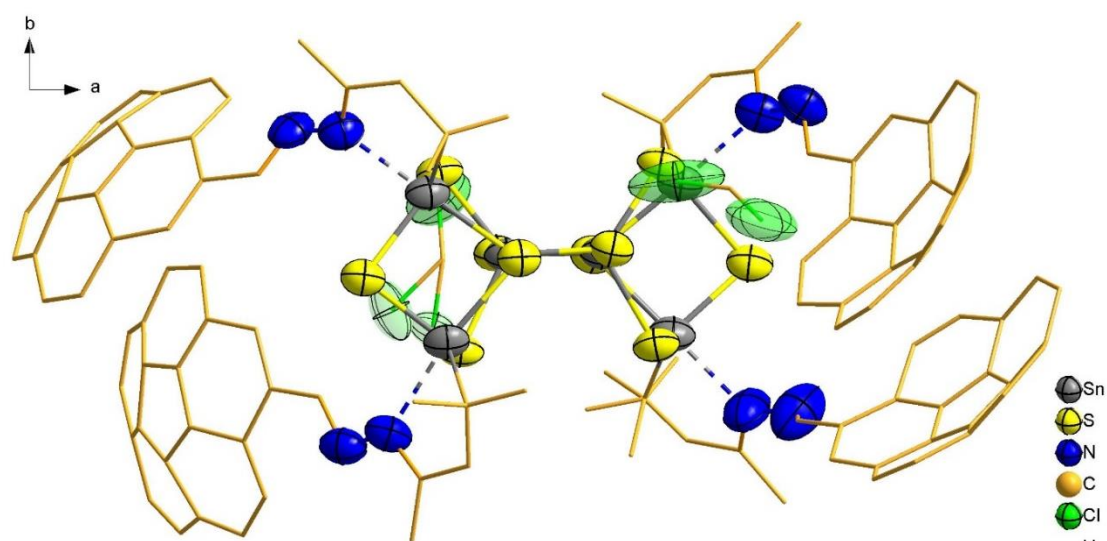


**Figure S21:** Packing of cations of compound **1a** within the unit cell viewed along c axis.

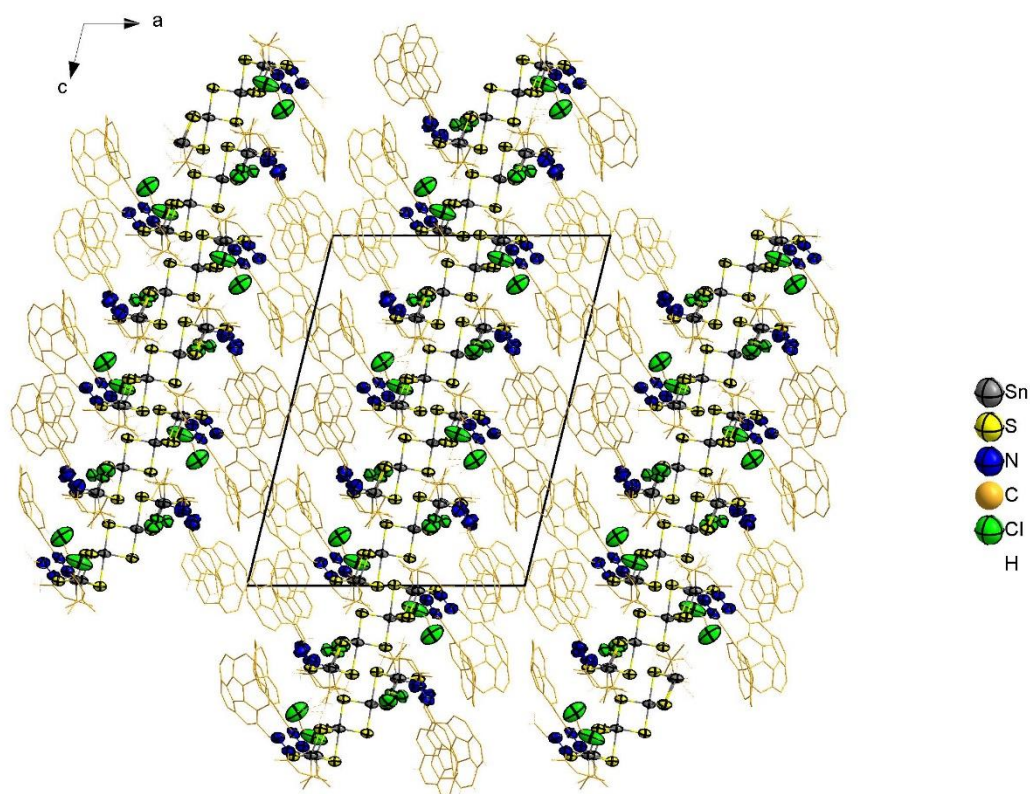
## Molecular structure and packing of compound 2



**Figure S22:** Molecular structure of compound 2 with disordered cocrystallised  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  molecules displayed in semitransparent.



**Figure S23:** Molecular structure of compound 2 with disordered cocrystallised  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  molecules displayed in semitransparent viewed along c axis.



**Figure S24:** Packing of molecules of compound **2** within the unit cell and surrounding molecules viewed along b axis.

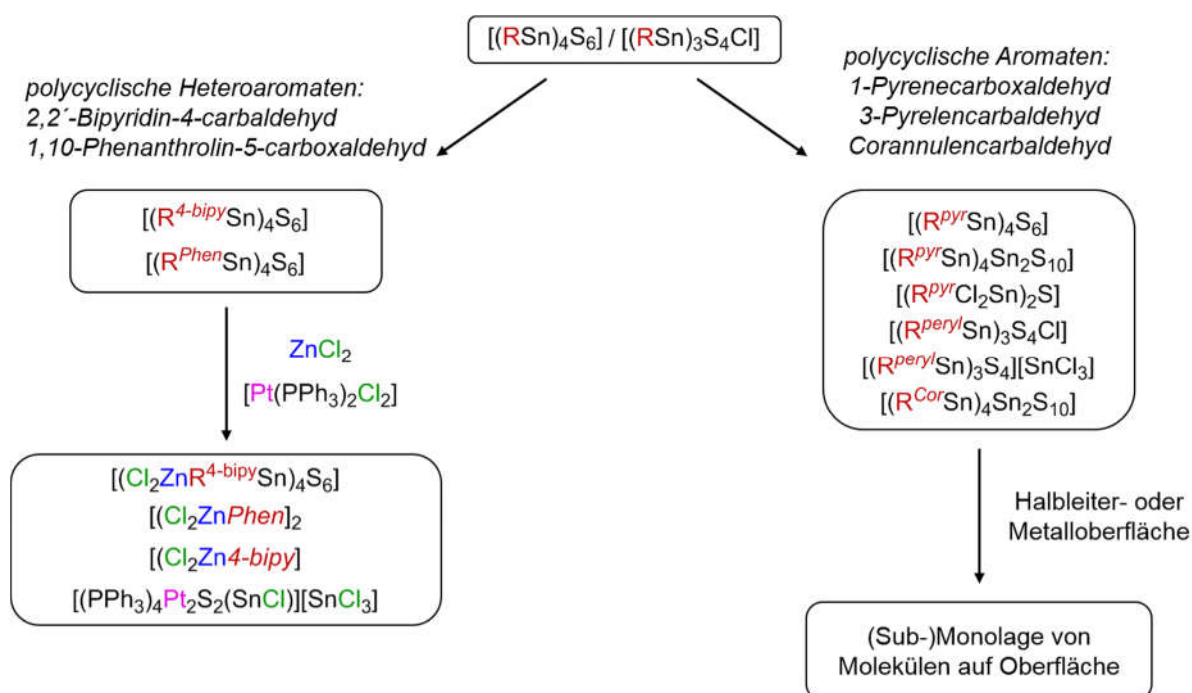
### 3. References for the supporting information

- [1] Z. Hassanzadeh Fard, L. Xiong, C. Müller, M. Holyńska, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 6595-6604.
- [2] V. Rajeshkumar, Y. T. Lee, M. C. Stuparu, *Eur. J. Org. Chem.*, **2016**, 36-40.
- [3] Stoe and Cie GmbH, X-Area, Version 1.77, 2016.
- [4] Sheldrick, G.M. (2015). *Acta Cryst.* A71, 3-8.
- [5] Sheldrick, G.M. (2015). *Acta Cryst.* C71, 3-8.
- [6] Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J, Howard, J.A.K. & Puschmann, H. (2009), *J. Appl. Cryst.* 42, 339-341.



## 4. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten Organozinnsulfidcluster mit neuartigen organischen Substituenten erhalten werden. Die Umsetzungen gelangen aus Reaktionen von Hydrazon-funktionalisierten Organozinnsulfidclustern  $[(R^N\text{Sn})_4\text{S}_6]$  und  $[(R^N\text{Sn})_3\text{S}_4\text{Cl}]$  mit organischen Molekülen mit einer endständigen Aldehyd-Gruppe. Zunächst wurden die organischen Moleküle mit entsprechender Funktionalisierung dargestellt und anschließend in Lösung unter milden Bedingungen mit den Clustern zur Reaktion gebracht. Eine Übersicht aller im Rahmen dieser Dissertation erhaltenen Produkte ist in Schema 8 gezeigt.



**Schema 8.** Übersicht über die im Rahmen dieser Dissertation erhaltenen Verbindungen. Links: Produkte aus der Anbindung polycyclischer Heteroaromaten an Organozinnsulfidcluster und aus der nachfolgenden Umsetzung dieser mit Übergangsmetallverbindungen. Rechts: Produkte aus der Anbindung ausgedehnter polycyclischer, aromatischer Moleküle an Organozinnsulfidcluster. Die Abkürzungen der Substituenten werden im Text definiert.

Die Anbindung polycyclischer heteroaromatischer Substituenten gelang für die Verbindungen 1,10-Phenanthroline-5-carboxaldehyd und 2,2'-Bipyridin-4-carboxaldehyd. Die daraus gebildeten Produkte  $[(R^{\text{Phen}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  und  $[(R^{4\text{-bipy}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  weisen beide die Struktur der Ausgangsverbindung  $[(R^N\text{Sn})_4\text{S}_6]$  auf. Dies ist ungewöhnlich, da bei der Verwendung von

organischen Gruppen dieses oder auch eines kleineren sterischen Anspruchs üblicherweise eine Umlagerung zu dem größeren Cluster  $[(R\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$  stattfindet. Beide Verbindungen weisen vier nach außen weisende heteroaromatische Gruppen auf, die zum koordinativen Einfang von Übergangsmetallionen geeignet sind. Aus der Reaktion von  $[(R^{\text{Phen}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  mit  $\text{ZnCl}_2$  konnte jedoch keine terminale Koordination von Zinkionen erreicht werden. Die zusätzlich dargestellte Verbindung  $[\text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{CHO})\text{Cl}_2]_2$  zeigt jedoch, dass generell eine Koordination dieses Salzes durch das organische Molekül möglich ist. In dieser Verbindung liegt das Produkt aus organischem Molekül und anorganischem Salz dimer vor; dies ist bei organischen Molekülen, welche an einen Cluster gebunden sind, erschwert. Die Reaktion von  $[(R^{4\text{-bipy}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  mit  $\text{ZnCl}_2$  dagegen, führt zum erfolgreichen Einfang von  $\text{ZnCl}_2$ -Einheiten durch den organisch funktionalisierten Cluster und zur Bildung der Verbindung  $[(R^{4\text{-bipy}}\text{ZnCl}_2\text{Sn})_4\text{S}_6]$ . Hierbei wird jeweils eine  $\text{ZnCl}_2$ -Einheit durch einen der vier organischen Reste koordiniert. Reaktionen von  $[(R^{4\text{-bipy}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  mit  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$  führten zwar nicht zur Koordination der Metallkomplexfragmente durch Bipyridin-Substituenten am Clustermolekül, jedoch zur Ausbildung einer neuartigen Verbindung mit ternärer Zusammensetzung des Clusterkerns. Ein trigonal bipyramidaler Cluster der Formel  $[(\text{PPh}_3)_4\text{Pt}_2\text{S}_2(\text{SnCl})][\text{SnCl}_3]$  bildete sich nach Reduktion der Zinnatome und Zersetzung der Organozinn-sulfidverbindung. Die erste Verbindung mit einem  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\text{Sn}\}$ -Kern mit Zinnatomen in der Oxidationsstufe +II konnte auf diese Weise erhalten werden.

Die Erweiterung der organischen Hülle um ausgedehnte, polycyclische, aromatische Moleküle an Organozinn-sulfidclustern wurde für drei organische Verbindungen erfolgreich durchgeführt. Dabei wurde zunächst 1-Pyren-carbaldehyd mit  $[(R^{\text{N}}\text{Sn})_3\text{S}_4\text{Cl}]$  und  $[(R^{\text{N}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  zur Reaktion gebracht und in weiteren Reaktionen das organische Molekül schrittweise zu 3-Perylen-carbaldehyd und Corannulencarbaldehyd erweitert. Die Reaktion von 1-Pyren-carbaldehyd mit  $[(R^{\text{N}}\text{Sn})_3\text{S}_4\text{Cl}]$  führt zur Bildung von drei unterschiedlichen Produkten. Es entsteht ein Organopyren-funktionalisiertes  $\{\text{Sn-S-Sn}\}$ -Molekül in V-Form. Die beiden Zinnatome tragen zusätzlich jeweils zwei Chlorid-Liganden. Derartige Moleküle werden häufig in Lösung als Zwischenstufe auf dem Weg zu größeren Clustern mit  $\{\text{Sn}_6\text{S}_{10}\}$ -Kern beobachtet, jedoch dienen hier die Chlorid-Ionen aus der Ausgangsverbindung zur Ladungsneutralisierung und führen zur Kristallisation der Verbindung. Größere Cluster-Moleküle konnten auch bei geänderten Reaktionsbedingungen nicht beobachtet werden. Die zwei anderen aus dieser Reaktion hervorgegangenen Verbindungen sind rein

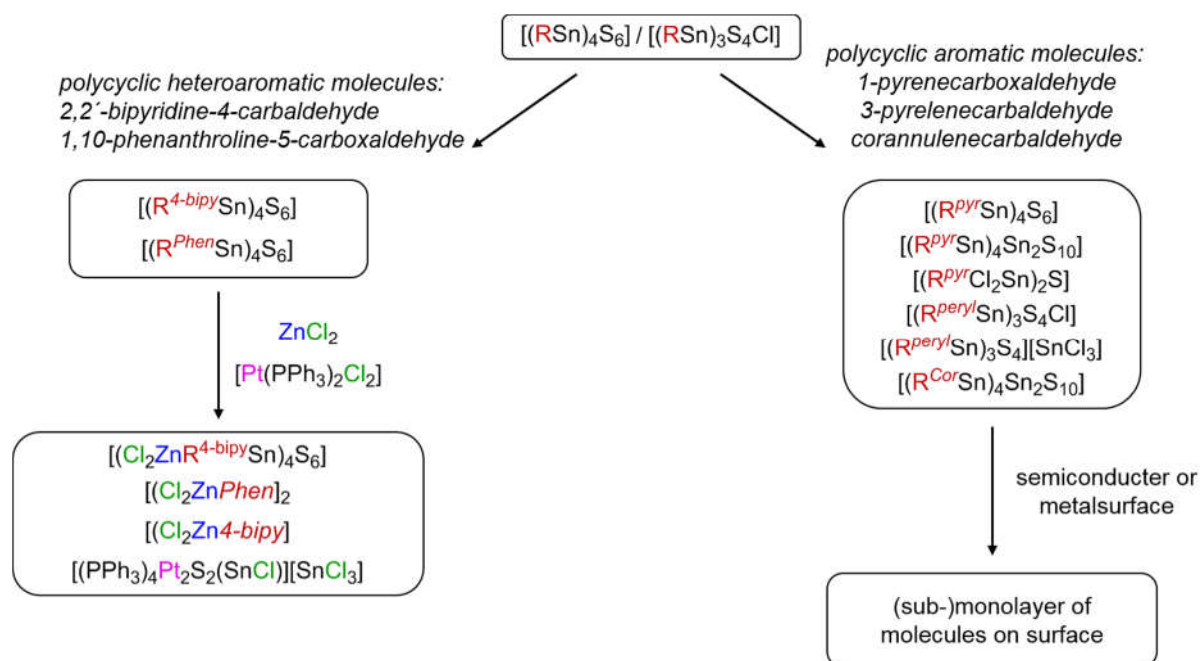
organischer Natur. Es entsteht Pyren-1-ylmethylen-hydrazin und daraus wiederum mit zusätzlichem unreaktiertem 1-Pyren-carbaldehyd die Verbindung 1,2-Bis(pyren-1-ylmethylen)hydrazin. Die Verbindung  $[(R^A\text{Sn})_4\text{S}_6]$  führt dagegen in einer Reaktion mit 1-Pyren-carbaldehyd zur Ausbildung von  $[(R^{pyr}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  in DD-Topologie und bei längerer Reaktionszeit zur Bildung von  $[(R^{pyr}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$  in BDHK-Topologie. Die Untersuchung der optischen Eigenschaften beider Verbindungen zeigen, dass die entsprechenden Charakteristika von 1-Pyren-carbaldehyd auf die Clusterverbindungen übertragen wurden. Lösungen von  $[(R^{pyr}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$  konnten erfolgreich auf Gold-Einkristalloberflächen aufgetragen werden.

Das sterisch etwas anspruchsvollere 3-Perylen-carbaldehyd führt bei Reaktion mit  $[(R^A\text{Sn})_4\text{S}_6]$  zur Bildung von zwei unerwarteten Verbindungen. Die Verbindungen  $[(R^{Pery}\text{Sn}_3)\text{S}_4][\text{SnCl}_3]$  und  $[(R^{Pery}\text{Sn}_3)\text{S}_4\text{Cl}]$  weisen beide einen Kern in DHK-Topologie auf. Eine Redoxreaktion führte hier zur Bildung von Trichlorostannat-Anionen. Beide Verbindungen zeigen eine Wechselwirkung der organischen Substituenten untereinander, jedoch auf unterschiedliche Weise. Auch Corannulencarbaldehyd führt bei Reaktion mit  $[(R^A\text{Sn})_4\text{S}_6]$  zur Anbindung dieser organischen Gruppe an den Organozinnsulfidcluster und zur Bildung von  $[(R^{Cor}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$ . Dabei kommt es allerdings zu der bereits bekannten Umlagerung des anorganischen Gerüsts in die BDHK-Topologie. Alle drei Verbindungen zeigen auffällige optische Eigenschaften, die auf der Natur und der Wechselwirkung der organischen Substituenten untereinander beruhen.

Insgesamt konnte so die organische Hülle von Organozinnsulfidclustern um einige ausgedehnte, aromatische- und heteroaromatische Substituenten erweitert werden. Die Grenze der räumlichen Ausdehnung oder der chemischen Natur terminal ergänzter organischer Gruppen ist noch nicht erreicht, jedoch muss bei der Erweiterung der organischen Hülle um noch weitere ausgedehnte Moleküle die Wechselwirkung dieser untereinander berücksichtigt werden.

## 4.1 english summary

In this work some novel organotin sulfide clusters were obtained. The results were achieved from reactions of hydrazone functionalized organotin sulfide clusters  $[(R^M\text{Sn})_4\text{S}_6]$  and  $[(R^M\text{Sn})_3\text{S}_4\text{Cl}]$  with organic molecules having a terminal aldehyde group. The organic molecules with appropriate functionalization were first prepared and then reacted with the clusters in solution under mild conditions. An overview of the main products obtained is shown in Scheme 9.



**Scheme 9.** Overview of obtained compounds. Left side: Products from the attachment of polycyclic heteroaromatic molecules to organotin sulfide clusters and from the reaction of these with transition metal compounds. Right side: Products from the attachment of extended polycyclic aromatic molecules to organotin sulfide clusters. The abbreviations of the substituents are defined in the text.

The attachment of polycyclic heteroaromatic ligands was successful for the compounds 1,10-phenanthroline-5-carboxaldehyde and 2,2'-bipyridine-4-carbaldehyde. The resulting products  $[(R^{\text{Phen}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  and  $[(R^{4\text{-bipy}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  both exhibit the structure of the parent compound  $[(R^M\text{Sn})_4\text{S}_6]$ , which is unusual because otherwise rearrangement to the larger cluster  $[(R\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$  occurs even when organic groups of this or even a smaller steric claim are attached to it. Both compounds have four outwardly facing heteroaromatic groups suitable for coordinative attachment of metal ions. However, no terminal coordination of zinc ions

could be obtained from the reaction of  $[(R^{\text{Phen}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  with  $\text{ZnCl}_2$ . The additionally prepared compound  $[\text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{CHO})\text{Cl}_2]_2$ , however, shows that coordination of this salt to this organic molecule is generally possible. In this compound, the product of organic molecule and inorganic salt is present as a dimer, which is more difficult for organic molecules that are bound to a cluster compound. The reaction of  $[(R^{4\text{-bipy}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  with  $\text{ZnCl}_2$  on the other hand, leads to the successful attachment of the salt to the organic functionalized cluster and formation of the compound  $[(R^{4\text{-bipy}}\text{ZnCl}_2\text{Sn})_4\text{S}_6]$ . A  $\text{ZnCl}_2$  unit at a time is coordinated by one of the four organic residues. Reactions of  $[(R^{4\text{-bipy}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  with  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$  did not result in the coordination of metal complex fragments to a bipyridine ligand on the cluster molecule, but in the formation of a novel compound with a ternary composition of the cluster core. A trigonal bipyramidal cluster of the formula  $[(\text{PPh}_3)_4\text{Pt}_2\text{S}_2(\text{SnCl})][\text{SnCl}_3]$  forms after reduction of tin atoms and decomposition of the organotin sulfide compound. The first compound with a  $[\text{Pt}_2\text{S}_2\text{Sn}]$  core containing tin in the +II oxidation state was obtained in this way.

The attachment of extended polycyclic organic molecules to organotin sulfide clusters was successfully performed for three organic compounds. In this process, 1-pyrenecarbaldehyde was first reacted with  $[(R^{\wedge}\text{Sn})_3\text{S}_4\text{Cl}]$  and  $[(R^{\wedge}\text{Sn})_4\text{S}_6]$ , and in further reactions the organic molecule was gradually expanded to 3-perylenecarbaldehyde and corannulene-carbaldehyde. The reaction of 1-pyrenecarbaldehyde with  $[(R^{\wedge}\text{Sn})_3\text{S}_4\text{Cl}]$  leads to the formation of three different products. An organopyrene functionalized  $\{\text{Sn-S-Sn}\}$  molecule in V-shape with two chloride ligands at each tin atom is formed. Such molecules are often observed in solution as intermediates on the way to larger clusters with  $\{\text{Sn}_6\text{S}_{10}\}$  core, but here the chloride ions from the parent compound serve to neutralize the charge and lead to crystallization of the compound. Larger cluster molecules could not be observed even when reaction conditions were changed. The two other compounds resulting from this reaction are purely organic molecules. Pyrene-1-ylmethylene-hydrazine is formed and from this, in turn, with additional unreacted 1-pyrenecarbaldehyde, the compound 1,2-bis(pyrene-1-ylmethylene)hydrazine is formed. In contrast to the aforementioned starting material, the compound  $[(R^{\wedge}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  leads to the desired reaction with 1-pyrenecarbaldehyde and  $[(R^{p\prime\prime}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  is formed in DD topology and, with longer reaction time,  $[(R^{p\prime\prime}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$  is formed in BDHK topology. Both compounds show pronounced optical properties, which are transferred from 1-pyrenecarbaldehyde to the cluster

compounds. Solutions of  $[(R^{Pyr}Sn)_4Sn_2S_{10}]$  were successfully deposited on gold single-crystal surfaces.

The sterically somewhat more demanding 3-perylenecarbaldehyde leads to the formation of two unexpected compounds upon reaction with  $[(R^Mn)_4S_6]$ . The compounds  $[(R^{Pery}Sn_3)S_4][SnCl_3]$  and  $[(R^{Pery}Sn_3)S_4Cl]$  both exhibit a core in DHK topology. A redox reaction here led to the formation of trichlorostannate anions. Both compounds show interaction of the organic substituents with each other, but in different ways. Corannulene-carbaldehyde, when reacted with  $[(R^Mn)_4S_6]$ , leads to the attachment of the organic ligands to the organotin sulfide cluster and to formation of  $[(R^{Cor}Sn)_4Sn_2S_{10}]$ . This results in the already known rearrangement of the inorganic core to the BDHK topology. All three compounds exhibit striking optical properties based on the nature and interaction of the organic ligands with each other.

All in all, this work shows the extension of the organic shell on organotin sulfide clusters by several extended aromatic- and heteroaromatic ligands. The limit of spatial extent or chemical nature of terminally attachable organic groups has not yet been reached. However, when expanding the organic shell to include even more extended molecules, the interaction of these with each other must be taken into account.

## 5. Literaturverzeichnis

- 1 H. Luo and A. L. Ruoff, *Physical review. B, Condensed matter*, 1993, **48**, 569–572.
- 2 A. I. Soklakov, *J. Struct. Chem.*, 1962, 538–540.
- 3 a) R. Steudel, R. Reinhardt and F. Schuster, 1977, 715; b) R. Steudel, R. Reinhardt and F. Schuster, *Angew. Chem.*, 1977, 756–757;
- 4 a) Erwin Riedel, ed., *Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 3rd edn., 2007; b) Erwin Riedel and Christoph Janiak, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 7th edn., 2007; c) Francesco A. Devillanova, ed., *Handbook of Chalcogen Chemistry. New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*, The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge CB4 0WF, UK, 2006;
- 5 Arnold Frederik Holleman, Nils Wiberg and Egon Wiberg, *Anorganische Chemie. Grundlagen und Hauptgruppenelemente*, Walter de Gruyter, Berlin/Boston, 103rd edn., 2017, vol. 1.
- 6 Alwyn G. Davies, Marcel Gielen, Keith H. Pannell and Edward R. T. Tiekink, eds., *Tin Chemistry. Fundamentals, Frontiers, and Applications*, Wiley, 2008.
- 7 D. Niepmann, R. Pöttgen, B. Künnen, G. Kotzyba and B. D. Mosel, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 533–539.
- 8 A. K. Ganguli, S. Gupta, J.-T. Zhao, E. Alejandro Leon-Escamilla and J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.*, 2005, **178**, 2959–2972.
- 9 H. Reuter and R. Pawlak, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2000, **626**, 925–929.
- 10 D. T. Chow, R. McDonald and A. Mar, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 3750–3753.
- 11 Q. Lin, Y. Zhang, V. Taufour, T. N. Lamichhane, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, K. Dennis and G. Miller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2015, **641**, 375–382.
- 12 K. O. Klepp, *Z. Naturforsch., B*, 1992, **47**, 197–200.
- 13 M. Bork and R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1996, **622**, 1557–1563.
- 14 M. Cruz, J. Morales, J. P. Espinos and J. Sanz, *J. Solid State Chem.*, 2003, **175**, 359–365.
- 15 S. Stegmaier and T. F. Fässler, *J. Solid State Chem.*, 2012, **192**, 312–324.
- 16 C. Rizzoli, P. S. Salamakha, O. L. Sologub and G. Bocelli, *J. Alloys Compd.*, 2002, **340**, 146–150.
- 17 J. M. van den Berg, *Acta Cryst*, 1961, **14**, 1002–1003.
- 18 B. Eisenmann and J. Klein, *Z. Kristallogr.*, 1991, **196**, 213–229.

- 19 a) F. R. Wagner, Q. Zheng, R. Gumeniuk, D. Bende, Y. Prots, M. Bobnar, D.-L. Hu, U. Burkhardt, Y. Grin and A. Leithe-Jasper, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 13446–13455; b) Q. Lin, G. J. Miller and J. D. Corbett, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 5875–5877;
- 20 Q. Lin and J. D. Corbett, *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.*, 2014, **70**, 773–775.
- 21 a) W. Mark, O. Lindqvist, J. C. Jumas and E. Philippot, *Acta Crystallogr. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 1974, **30**, 2620–2628; b) E. E. Jelley, *J. Chem. Soc.*, 1933, 1580;
- 22 a) R. D. Willett, A. Vij, J. M. Imhof and D. A. Cleary, *J. Chem. Crystallogr.*, 2000, **30**, 405–410; b) J.-C. Jumas, E. Philippot, F. Vermot-Gaud-Daniel, M. Ribes and M. Maurin, *J. Solid State Chem.*, 1975, **14**, 319–327;
- 23 B. Krebs and W. Schiwy, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1973, **398**, 63–71.
- 24 B. Krebs, S. Pohl and W. Schiwy, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1972, **393**, 241–252.
- 25 D. P. Shoemaker, Y.-J. Hu, D. Y. Chung, G. J. Halder, P. J. Chupas, L. Soderholm, J. F. Mitchell and M. G. Kanatzidis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2014, **111**, 10922–10927.
- 26 Annie Le Blanc, Jean Rouxel and Georges Champetier, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, 1972, 786–789.
- 27 D. Sarma, C. D. Malliakas, K. S. Subrahmanyam, S. M. Islam and M. G. Kanatzidis, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 1121–1132.
- 28 G. A. Marking and M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 1915–1921.
- 29 W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1988, **562**, 23–30.
- 30 a) Younghee Ko, Kemin Tan, David M. Nellis, Stephen Koch and John B. Parise, *J. Solid State Chem.*, 1995, 506–511; b) K. Tan, Y. Ko and J. B. Parise, *Acta Cryst.*, 1995, 398–401; c) Tong Jiang, A. J. Lough, G. A. Ozin, D. Young and R. L. Bedard, *Chem. Mater.*, 1995, 245–248;
- 31 Robert K. Ingham, Sanders D. Rosenberg and Henry Gilman, *Chem. Rev.*, 1960, **60**, 459–539.
- 32 a) H. Rüdell, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2003, **56**, 180–189; b) A. Jain, S. Saxena, A. K. Rai, P. N. Saxena and J. V. Rao, *Met. Based Drugs*, 1999, **6**, 183–186; c) A. Jain, S. Saxena, A. K. Rai and P. N. Saxena, *Bioinorg. Chem. Appl.*, 2006, 60140; d) Hisamitsu Nagase, Tetsuo Hamasaki, Takahiko Sato, Hideaki Kito, Yoshitada Yoshioka and Youki Ose, *Appl. Organomet. Chem.*, 1991, 91–97;
- 33 a) P. J. Davidson and M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1973, 317a; b) David H. Harris and Michael F. Lappert, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1974, **0**, 895–896;



- 34 a) Armin Berndt, Harald Meyer, Gerhard Baum, Werner Massa and Stefan Berger, *Pure & Appl. Chem.*, 1987, **59**, 1011–1014; b) H. Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger and A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1987, **26**, 546–548; c) G. Anselme, H. Ranaivonjatovo, J. Escudie´, C. Couret and J. Satge´, *Organometallics*, 1992, **11**, 2748–2750; d) A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak and S. Pohl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1157–1158; e) J. Escudié, C. Couret and H. Ranaivonjatovo, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **178-180**, 565–592; f) Harald Meyer, Gerhard Baum, Werner Massa, Stefan Berger and Armin Berndt, *Angewandte Chemie*, 1987, **99**, 559–560;
- 35 a) Y. Peng, X. Wang, J. C. Fettinger and P. P. Power, *Chem Commun (Camb)*, 2010, **46**, 943–945; b) C. Cui, M. M. Olmstead, J. C. Fettinger, G. H. Spikes and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 17530–17541; c) Nils Wiberg, Hans-Wolfram Lerner, Sham-Kumar Vasisht, Susanne Wagner, Konstantin Karaghiosoff, Heinrich Nöth and Werner Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, 1211–1218;
- 36 W. Setaka, K. Hirai, H. Tomioka, K. Sakamoto and M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 2696–2697.
- 37 A. G. Davies, *Organotin chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2nd edn., 2004.
- 38 a) M. Yves Étienne, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, 1952, 966–968; b) V. O. Reikhsfel’d and E. P. Lebedev, *Russ. J. Gen. Chem.*, 1967, **37**, 1342;
- 39 P. Candiani, *La Gazzetta Chimica Italiana*, 1895, **25**, 81–88.
- 40 J. A. Forstner and E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 552–554.
- 41 a) J. C. J. Bart and J. J. Daly, *Chem. Commun.*, 1968, 1207; b) J. C. J. Bart and J. J. Daly, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1975, 2063–2068;
- 42 F. Feher and R. Lüpschen, *Z. Naturforsch.*, 1971, **26b**, 1191–1192.
- 43 M. Unno, H. Shioyama and H. Matsumoto, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 1997, **120**, 377–378.
- 44 Masafumi Unno, Yuuki Kawai, Hiroaki Shioyama and Hideyuki Matsumoto, *Organometallics*, 1997, 4428–4434.
- 45 K. Schwedtmann, A. Hepp, K. Schwedtmann, J. J. Weigand and F. Lips, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2019, 4719–4726.
- 46 M. Unno, D. Ishii and H. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1999, **72**, 2469–2473.
- 47 K. Merzweiler and U. Linder, in *Organosilicon Chemistry II*, pp. 531–539.
- 48 K. Moedritzer, *Inorg. Chem.*, 1967, **6**, 1248–1249.

- 49 R. H. Benno and C. J. Fritchie, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973, 543–546.
- 50 A. Müller, P. Christophliemk and H. P. Ritter, *Z. Naturforsch.*, 1973, **28b**, 519–520.
- 51 M. N. Bochkarev, L. P. Maiorova, N. S. Vyazankin and G. A. Razuvaev, *J. Organomet. Chem.*, 1974, **82**, 65–71.
- 52 A. Haas, H.-J. Kutsch and C. Krüger, *Chem. Ber.*, 1987, **120**, 1045–1048.
- 53 a) W. Ando, T. Kadowaki, Y. Kabe and M. Ishii, *Angew. Chem.*, 1992, **104**, 84–85; b) W. Ando, T. Kadowaki, Y. Kabe and M. Ishii, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1992, **31**, 59–61;
- 54 Z. Hassanzadeh Fard, L. Xiong, C. Müller, M. Holyńska and S. Dehnen, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 6595–6604.
- 55 Z. Hassanzadeh Fard, R. Clérac and S. Dehnen, *Chemistry*, 2010, **16**, 2050–2053.
- 56 G. Ramaker, W. Saak, D. Haase and M. Weidenbruch, *Organometallics*, 2003, **22**, 5212–5216.
- 57 S. Heimann, M. Holyńska and S. Dehnen, *Chem Commun (Camb)*, 2011, **47**, 1881–1883.
- 58 S. Heimann, G. Thiele and S. Dehnen, *J. Organomet. Chem.*, 2016, **813**, 36–40.
- 59 S. Heimann, M. Holyńska and S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2012, **638**, 1663–1666.
- 60 P. Pfeiffer and Lehnardt Rügheimer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1903, **36**, 3027–3030.
- 61 K. A. Kozeschkow and A. N. Nesmejanow, 1931, **64**, 628–636.
- 62 M. Komura and R. Okawara, *Inorg. Nucl. Chem. Letters.*, 1966, **2**, 93–95.
- 63 a) C. Dorfelt, A. Janeck, D. Kobelt, E. F. Paulus and H. Scherer, *J. Organomet. Chem.*, 1968, **14**, P22-P24; b) D. Kobelt, E. F. Paulus and H. Scherer, *Acta Cryst*, 1972, **B28**, 2323–2326;
- 64 A. Blecher, M. Dräger and B. Mathiasch, *Z. Naturforsch.*, 1981, 1361-1367.
- 65 H. Berwe and A. Haas, *Chem. Ber.*, 1987, **120**, 1175–1182.
- 66 K. Wraage, T. Pape, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt and H. W. Roesky, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, 869–872.
- 67 a) M. Weidenbruch, J. Schlaefke, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering and H. Marsmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 1846-1848; b) M. Weidenbruch, J. Schlaefke, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering and H. Marsmann, *Angew. Chem.*, 1994, **106**, 1938–1939;
- 68 C. Wagner, C. Raschke and K. Merzweiler, *Appl. Organometal. Chem.*, 2004, **18**, 147.
- 69 R. A. Varga and C. Silvestru, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online*, 2007, **63**, m2789-m2789.

- 70 a) B. M. Schmidt, M. Dräger and K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.*, 1991, **410**, 43–52; b) A. Rotar, R. A. Varga and C. Silvestru, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online*, 2007, **64**, m45; c) R. A. Varga and C. Silvestru, *Acta Crystallogr. C.*, 2007, **63**, m48–50; d) D. Schollmeyer, J. Kalbitz, H. Hartung, A. Tzschach and K. Jurkschat, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1988, **97**, 1075–1080; e) D. Dakternieks, R. Tozer, K. Jurkschat and E. R. T. Tiekink, *Z. Kristallogr.*, 1996, **211**, 857–858; f) W.-P. Leung, W.-H. Kwok, L. T. C. Law, Z.-Y. Zhou and T. C. W. Mak, *Chem. Commun.*, 1996, 505–506;
- 71 I. A. Portnyagin, V. V. Lunin and M. S. Nechaev, *J. Organomet. Chem.*, 2008, **693**, 3847–3850.
- 72 a) R. A. Varga, K. Jurkschat and C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 708–716; b) K. Jurkschat, S. van Dreumel, G. Dyson, D. Dakternieks, T. J. Bastow, M. E. Smith and M. Dräger, *Polyhedron*, 1992, **11**, 2747–2755;
- 73 a) Z. Hassanzadeh Fard, C. Müller, T. Harmening, R. Pöttgen and S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2009, **48**, 4441–4444; b) Z. Hassanzadeh Fard, C. Müller, T. Harmening, R. Pöttgen and S. Dehnen, *Angew. Chem.*, 2009, **121**, 4320;
- 74 T. Matsumoto, Y. Matsui, M. Ito and K. Tatsumi, *Chem. Asian J.*, 2008, **3**, 607–613.
- 75 a) Roberta O. Day, Joan M. Holmes, V. Chandrasekhar and Robert R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 940–941; b) Robert R. Holmes, K. C. Kumara. Swamy, Charles G. Schmid and Roberta O. Day, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 7060–7066; c) C. G. Schmid, R. O. Day and R. R. Holmes, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 1989, **41**, 69–74;
- 76 J. P. Eußner, Barth, Beatrix E. K., E. Leusmann, Z. You, N. Rinn and S. Dehnen, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 13792–13802.
- 77 N. Rinn, J. P. Eußner, W. Kaschuba, X. Xie and S. Dehnen, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 3094–3104.
- 78 Z. Hassanzadeh Fard, M. Hołyńska and S. Dehnen, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 5748–5752.
- 79 J. P. Eußner, R. O. Kusche and S. Dehnen, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 12376–12388.
- 80 K. Merzweiler and H. Kraus, *Z. Naturforsch.*, 1994, 621–626.
- 81 K. Hanau, N. Rinn, M. Argentari and S. Dehnen, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 11711–11716.
- 82 K. C. Kumara. Swamy, Roberta O. Day and Robert R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 7543–7544.
- 83 E. Leusmann, F. Schneck and S. Dehnen, *Organometallics*, 2015, **34**, 3264–3271.

- 84 E. Leusmann, N. W. Rosemann, B. Weinert, S. Chatterjee and S. Dehnen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, 5300–5304.
- 85 M. R. Halvagar, Z. Hassanzadeh Fard and S. Dehnen, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 4716–4718.
- 86 M. R. Halvagar, Z. Hassanzadeh Fard and S. Dehnen, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 4371–4374.
- 87 Z. Hassanzadeh Fard, M. R. Halvagar and S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 2848–2849.
- 88 Barth, Beatrix E. K., B. A. Tkachenko, J. P. Eußner, P. R. Schreiner and S. Dehnen, *Organometallics*, 2014, **33**, 1678–1688.
- 89 N. Rinn, J.-P. Berndt, A. Kreher, R. Hrdina, M. Reinmuth, P. R. Schreiner and S. Dehnen, *Organometallics*, 2016, **35**, 3215–3220.
- 90 A. Engel and S. Dehnen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2019, 4313–4320.
- 91 J.-P. Berndt, A. Engel, R. Hrdina, S. Dehnen and P. R. Schreiner, *Organometallics*, 2019, **38**, 329–335.
- 92 A. Engel, E. Dornsiepen and S. Dehnen, *Inorg. Chem. Front.*, 2019, **6**, 1973–1976.
- 93 A. Mishra, A. Betal, N. Pal, R. Kumar, P. Lama, S. Sahu and R. K. Metre, *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2020, **2**, 220–229.
- 94 M. Zhong, Z. Yang, Y. Yi, D. Zhang, K. Sun, H. W. Roesky and Y. Yang, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 19800–19804.
- 95 N. W. Rosemann, J. P. Eußner, A. Beyer, S. W. Koch, K. Volz, S. Dehnen and S. Chatterjee, *Science (New York, N.Y.)*, 2016, **352**, 1301–1304.
- 96 a) E. Dornsiepen, F. Dobener, S. Chatterjee and S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2019, **58**, 17041–17046; b) E. Dornsiepen, F. Dobener, S. Chatterjee and S. Dehnen, *Angew. Chem.*, 2019, **131**, 17197–17202; c) N. W. Rosemann, J. P. Eußner, E. Dornsiepen, S. Chatterjee and S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 16224–16227;
- 97 E. Dornsiepen, F. Dobener, N. Mengel, O. Lenchuk, C. Dues, S. Sanna, D. Mollenhauer, S. Chatterjee and S. Dehnen, *Adv. Optical Mater.*, 2019, **7**, 1801793.
- 98 a) K. Merzweiler and L. Weisse, *Z. Naturforsch.*, 1990, 971–978; b) C. Wagner, R. Hauser and K. Merzweiler, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 2001, **168**, 191–197;
- 99 Z. You and S. Dehnen, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 12332–12334.
- 100 E. Leusmann, M. Wagner, N. W. Rosemann, S. Chatterjee and S. Dehnen, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 4228–4233.
- 101 Z. You, D. Fenske and S. Dehnen, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 8179–8182.

- 102 C. Pöhlker, I. Schellenberg, R. Pöttgen and S. Dehnen, *Chem Commun (Camb)*, 2010, **46**, 2605–2607.
- 103 Z. You, J. Bergunde, B. Gerke, R. Pöttgen and S. Dehnen, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 12512–12518.
- 104 a) Z. You, K. Harms and S. Dehnen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, 5322–5328; b) Z. You, R. Möckel, J. Bergunde and S. Dehnen, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 13491–13496;
- 105 Barth, Beatrix E. K., E. Leusmann, K. Harms and S. Dehnen, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 6590–6592.
- 106 E. Leusmann, E. Geringer, B. Weinert and S. Dehnen, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 15298–15302.
- 107 a) N. Rinn, L. Guggolz, J. Lange, S. Chatterjee, T. Block, R. Pöttgen and S. Dehnen, *Chemistry*, 2018, **24**, 5840–5848; b) K. Hanau, N. Rinn and S. Dehnen, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 198–202;
- 108 J. P. Eussner and S. Dehnen, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 11385–11388.
- 109 N. Rinn, L. Guggolz, K. Gries, K. Volz, J. Senker and S. Dehnen, *Chemistry*, 2017, **23**, 15607–15611.
- 110 E. Dornsiepen, J. P. Eußner, N. W. Rosemann, S. Chatterjee and S. Dehnen, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 11326–11335.
- 111 N. Rinn, K. Hanau, L. Guggolz, A. Rinn, S. Chatterjee and S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2017, **643**, 1508–1512.
- 112 E. Dornsiepen and S. Dehnen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2019, 4306–4312.
- 113 E. Dornsiepen, F. Weigend and S. Dehnen, *Chemistry*, 2019, **25**, 2486–2490.

## 6. Publikationsliste

Die in dieser Arbeit behandelten Publikationen sind durch fett gedruckte Titel hervorgehoben.

### 7. **"Introducing distinct optical properties into Organotin sulfide clusters by attachment of perylene corannulene ligands"**

Eugenie Geringer, Marina Gerhard, Stefanie Dehnen, *Manuskript in Vorbereitung.*

### 6. **"Pyrene-Terminated Tin Sulfide Clusters: Optical Properties and Deposition on a Metal Surface"**

Eugenie Geringer, Marina Gerhard, Martin Koch, Claudio K. Krug, J. Michael Gottfried, Stefanie Dehnen, *Chem. Eur. J.*, **2020**, 26, 1-9.

### 5. **"Trapping of ZnCl<sub>2</sub> by bipyridyl-funktionalized organotin sulfide clusters, and its effect on optical properties"**

Eugenie Geringer, Eliza Leusmann, Frank Tambornino, Marina Gerhard, Martin Koch, Stefanie Dehnen, *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 4769-4772.

### 4. **"Coordination chemistry of organometallic or inorganic binary group 14/16 units towards d-block and f-block metal atoms"**

Eike Dornsiepen, Eugenie Geringer, Niklas Rinn, Stefanie Dehnen, *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, 380, 136-169.

### 3. **"[(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(SnCl)]<sup>+</sup>: A Pt-Sn-S Cluster with a Ternary Trigonal Bipyramidal Cluster Core"**

Eugenie Geringer, Stefanie Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2018**, 644, 920-924.

### 2. **"{[Ir<sub>3</sub>(cod)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>](μ<sub>3</sub>-S)SnCl}<sub>2</sub> – a ternary Ir-Sn-S cluster with the iridium atoms in three different chemical environments"**

Eliza Leusmann, Eugenie Geringer, Bastian Weinert, Stefanie Dehnen, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 15298-15302.

1. "Facile Ionic Liquid-Assisted Strategy for Direct Precipitation of  $\text{Eu}^{2+}$ -Activated Nanophosphors under Ambient Conditions"

Huayna Terraschke, Jacob Alchowka, Eugenie Geringer, Aline Varella Rodrigues, Claudia Wickleder, *Small*, **2018**, 14, 1703707-1703713.

## **7. Wissenschaftlicher Lebenslauf**

Der Lebenslauf wurde aus Datenschutzgründen aus der elektronisch publizierten Version entfernt.



## **8. Abdruckgenehmigungen für Paper**

Die in Abschnitt 3 gezeigten Publikationen 3.2 und 3.3 dürfen ohne zusätzliche Genehmigung durch die Verlage im Rahmen dieser Dissertation abgedruckt werden. Die Abdruckgenehmigung für die Publikation 3.1 ist im Folgenden eingefügt.

## JOHN WILEY AND SONS LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Mar 19, 2021

---

---

This Agreement between Miss. Eugenie Geringer ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number 5032620610696

License date Mar 19, 2021

Licensed Content  
Publisher John Wiley and Sons

Licensed Content  
Publication ZEITSCHRIFT FÜR ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE  
CHEMIE

Licensed Content Title [(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(SnCl)] : A Pt-Sn-S Cluster with a Ternary Trigonal  
Bipyramidal Cluster Core

Licensed Content Author Stefanie Dehnen, Eugenie Geringer

Licensed Content Date Jul 13, 2018

Licensed Content  
Volume 644

Licensed Content Issue 17

Licensed Content Pages 5

Type of use Dissertation/Thesis

Requestor type Author of this Wiley article

Format	Print and electronic
Portion	Full article
Will you be translating?	No
Title	Derivatisierung von Organozinn-sulfidclustern mit polycyclischen aromatischen Molekülen
Institution name	Philipps-Universität Marburg
Expected presentation date	Apr 2021
Requestor Location	Miss. Eugenie Geringer Hans-Meerwein-Straße 4  Marburg, 35032 Germany Attn: Miss. Eugenie Geringer
Publisher Tax ID	EU826007151
Total	0.00 EUR

Terms and Conditions

### TERMS AND CONDITIONS

This copyrighted material is owned by or exclusively licensed to John Wiley & Sons, Inc. or one of its group companies (each a "Wiley Company") or handled on behalf of a society with which a Wiley Company has exclusive publishing rights in relation to a particular work (collectively "WILEY"). By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the billing and payment terms and conditions established by the Copyright Clearance Center Inc., ("CCC's Billing and Payment terms and conditions"), at the time that you opened your RightsLink account (these are available at any time at <http://myaccount.copyright.com>).

#### Terms and Conditions

- The materials you have requested permission to reproduce or reuse (the "Wiley Materials") are protected by copyright.

- You are hereby granted a personal, non-exclusive, non-sub licensable (on a stand-alone basis), non-transferable, worldwide, limited license to reproduce the Wiley Materials for the purpose specified in the licensing process. This license, **and any CONTENT (PDF or image file) purchased as part of your order**, is for a one-time use only and limited to any maximum distribution number specified in the license. The first instance of republication or reuse granted by this license must be completed within two years of the date of the grant of this license (although copies prepared before the end date may be distributed thereafter). The Wiley Materials shall not be used in any other manner or for any other purpose, beyond what is granted in the license. Permission is granted subject to an appropriate acknowledgement given to the author, title of the material/book/journal and the publisher. You shall also duplicate the copyright notice that appears in the Wiley publication in your use of the Wiley Material. Permission is also granted on the understanding that nowhere in the text is a previously published source acknowledged for all or part of this Wiley Material. Any third party content is expressly excluded from this permission.
- With respect to the Wiley Materials, all rights are reserved. Except as expressly granted by the terms of the license, no part of the Wiley Materials may be copied, modified, adapted (except for minor reformatting required by the new Publication), translated, reproduced, transferred or distributed, in any form or by any means, and no derivative works may be made based on the Wiley Materials without the prior permission of the respective copyright owner. **For STM Signatory Publishers clearing permission under the terms of the [STM Permissions Guidelines](#) only, the terms of the license are extended to include subsequent editions and for editions in other languages, provided such editions are for the work as a whole in situ and does not involve the separate exploitation of the permitted figures or extracts**, You may not alter, remove or suppress in any manner any copyright, trademark or other notices displayed by the Wiley Materials. You may not license, rent, sell, loan, lease, pledge, offer as security, transfer or assign the Wiley Materials on a stand-alone basis, or any of the rights granted to you hereunder to any other person.
- The Wiley Materials and all of the intellectual property rights therein shall at all times remain the exclusive property of John Wiley & Sons Inc, the Wiley Companies, or their respective licensors, and your interest therein is only that of having possession of and the right to reproduce the Wiley Materials pursuant to Section 2 herein during the continuance of this Agreement. You agree that you own no right, title or interest in or to the Wiley Materials or any of the intellectual property rights therein. You shall have no rights hereunder other than the license as provided for above in Section 2. No right, license or interest to any trademark, trade name, service mark or other branding ("Marks") of WILEY or its licensors is granted hereunder, and you agree that you shall not assert any such right, license or interest with respect thereto
- NEITHER WILEY NOR ITS LICENSORS MAKES ANY WARRANTY OR REPRESENTATION OF ANY KIND TO YOU OR ANY THIRD PARTY, EXPRESS, IMPLIED OR STATUTORY, WITH RESPECT TO THE MATERIALS OR THE ACCURACY OF ANY INFORMATION CONTAINED IN THE MATERIALS, INCLUDING, WITHOUT LIMITATION, ANY IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY, ACCURACY, SATISFACTORY QUALITY, FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, USABILITY, INTEGRATION OR NON-INFRINGEMENT AND ALL SUCH WARRANTIES ARE HEREBY EXCLUDED BY WILEY AND ITS LICENSORS AND WAIVED BY YOU.
- WILEY shall have the right to terminate this Agreement immediately upon breach of

this Agreement by you.

- You shall indemnify, defend and hold harmless WILEY, its Licensors and their respective directors, officers, agents and employees, from and against any actual or threatened claims, demands, causes of action or proceedings arising from any breach of this Agreement by you.
- IN NO EVENT SHALL WILEY OR ITS LICENSORS BE LIABLE TO YOU OR ANY OTHER PARTY OR ANY OTHER PERSON OR ENTITY FOR ANY SPECIAL, CONSEQUENTIAL, INCIDENTAL, INDIRECT, EXEMPLARY OR PUNITIVE DAMAGES, HOWEVER CAUSED, ARISING OUT OF OR IN CONNECTION WITH THE DOWNLOADING, PROVISIONING, VIEWING OR USE OF THE MATERIALS REGARDLESS OF THE FORM OF ACTION, WHETHER FOR BREACH OF CONTRACT, BREACH OF WARRANTY, TORT, NEGLIGENCE, INFRINGEMENT OR OTHERWISE (INCLUDING, WITHOUT LIMITATION, DAMAGES BASED ON LOSS OF PROFITS, DATA, FILES, USE, BUSINESS OPPORTUNITY OR CLAIMS OF THIRD PARTIES), AND WHETHER OR NOT THE PARTY HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. THIS LIMITATION SHALL APPLY NOTWITHSTANDING ANY FAILURE OF ESSENTIAL PURPOSE OF ANY LIMITED REMEDY PROVIDED HEREIN.
- Should any provision of this Agreement be held by a court of competent jurisdiction to be illegal, invalid, or unenforceable, that provision shall be deemed amended to achieve as nearly as possible the same economic effect as the original provision, and the legality, validity and enforceability of the remaining provisions of this Agreement shall not be affected or impaired thereby.
- The failure of either party to enforce any term or condition of this Agreement shall not constitute a waiver of either party's right to enforce each and every term and condition of this Agreement. No breach under this agreement shall be deemed waived or excused by either party unless such waiver or consent is in writing signed by the party granting such waiver or consent. The waiver by or consent of a party to a breach of any provision of this Agreement shall not operate or be construed as a waiver of or consent to any other or subsequent breach by such other party.
- This Agreement may not be assigned (including by operation of law or otherwise) by you without WILEY's prior written consent.
- Any fee required for this permission shall be non-refundable after thirty (30) days from receipt by the CCC.
- These terms and conditions together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein) form the entire agreement between you and WILEY concerning this licensing transaction and (in the absence of fraud) supersedes all prior agreements and representations of the parties, oral or written. This Agreement may not be amended except in writing signed by both parties. This Agreement shall be binding upon and inure to the benefit of the parties' successors, legal representatives, and authorized assigns.
- In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall prevail.
- WILEY expressly reserves all rights not specifically granted in the combination of (i)

the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.

- This Agreement will be void if the Type of Use, Format, Circulation, or Requestor Type was misrepresented during the licensing process.
- This Agreement shall be governed by and construed in accordance with the laws of the State of New York, USA, without regards to such state's conflict of law rules. Any legal action, suit or proceeding arising out of or relating to these Terms and Conditions or the breach thereof shall be instituted in a court of competent jurisdiction in New York County in the State of New York in the United States of America and each party hereby consents and submits to the personal jurisdiction of such court, waives any objection to venue in such court and consents to service of process by registered or certified mail, return receipt requested, at the last known address of such party.

## **WILEY OPEN ACCESS TERMS AND CONDITIONS**

Wiley Publishes Open Access Articles in fully Open Access Journals and in Subscription journals offering Online Open. Although most of the fully Open Access journals publish open access articles under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY) License only, the subscription journals and a few of the Open Access Journals offer a choice of Creative Commons Licenses. The license type is clearly identified on the article.

### **The Creative Commons Attribution License**

The [Creative Commons Attribution License \(CC-BY\)](#) allows users to copy, distribute and transmit an article, adapt the article and make commercial use of the article. The CC-BY license permits commercial and non-

### **Creative Commons Attribution Non-Commercial License**

The [Creative Commons Attribution Non-Commercial \(CC-BY-NC\) License](#) permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.(see below)

### **Creative Commons Attribution-Non-Commercial-NoDerivs License**

The [Creative Commons Attribution Non-Commercial-NoDerivs License](#) (CC-BY-NC-ND) permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited, is not used for commercial purposes and no modifications or adaptations are made. (see below)

### **Use by commercial "for-profit" organizations**

Use of Wiley Open Access articles for commercial, promotional, or marketing purposes requires further explicit permission from Wiley and will be subject to a fee.

Further details can be found on Wiley Online Library <http://olabout.wiley.com/WileyCDA/Section/id-410895.html>

### **Other Terms and Conditions:**

**v1.10 Last updated September 2015**

**Questions? [customercare@copyright.com](mailto:customercare@copyright.com) or +1-855-239-3415 (toll free in the US) or +1-978-646-2777.**



## Ein Wort des Dankes

Zunächst möchte ich mich ganz besonders herzlich bei Prof. Dr. Stefanie Dehnen bedanken. Sie hat sich mit mir zusammen auf ein Abenteuer eingelassen, denn ich kam von einer anderen Universität und aus der Festkörper-Chemie zu ihr, ohne dass sie mich vorher kannte. Vielen Dank für diese tolle Chance und die wunderbare Zeit in deinem Arbeitskreis. Mit deiner Kompetenz und deiner warmen Menschlichkeit wirst Du mir immer ein Vorbild sein.

Meine wissenschaftliche Arbeit war sehr stark geprägt von Kooperationen mit den Arbeitskreisen von Prof. Dr. Michael Gottfried und Prof. Dr. Martin Koch. Diese Kooperationen haben dank Ihnen und Ihren Mitarbeitern Dr. Claudio Krug und Dr. Marina Gerhard ausgezeichnet funktioniert. Dafür und für die Teilnahme an meiner Prüfungskommission möchte ihnen herzlich danken.

Einen sehr großen Dank möchte ich auch meinen Laborkollegen aussprechen. Dank Ihnen war die Zeit im Labor immer eine große Freude. Der wunderschöne Dr. Niklas Rinn hat sich als zeitweise netter Mensch entpuppt und hat einen großen Einfluss auf meinen Musikgeschmack und meine Freizeit genommen. Danke dafür und für die vielen Rollen, in die ich für dich zur Weihnachtszeit schlüpfen durfte. Dr. Eike Dornsiepen war immer sehr hilfsbereit mit seinem umfangreichen Wissen und sehr geduldig (vor allem wenn's um die Musik ging). Dr. Annikka Engel hat mit ihrer lieben und fürsorglichen Art immer für den Ausgleich im Labor gesorgt hat.

Kimon Flosdorf möchte ich danken für unsere doch sehr „coolen“ Spätschichten im Labor. Dr. Carsten Donsbach und Dr. Bertram Peters danke ich unter anderem für die Konkurrenz um die Wochenend-Messtermine. Ursula Siepe möchte ich ganz herzlich danken für ihre fürsorgliche Hilfe bei allem Organisatorischen und die schönen Gespräche vor dem Grillfeuer.

Auch außerhalb des Labors ging es immer sehr lustig zu. Dafür möchte ich (zusätzlich zu den bereits genannten) Dr. Günther Thiele, Dr. Dejan Premužić, Dr. Isabell Nußbruch, Dr. Silke Santner, Katrin Beuthert, Dr. Frank Tambornino, Dr. Robert Wilson und Dr. Lukas Guggolz danken. Es war immer ein Genuss mit euch. Ich möchte auch dem gesamten AK



Dehnen für die schöne Zeit an der Uni und bei diversen Grill-, Pizza-, Käse-und-Wein-, Zwiebelkuchen-Abenden. Es hat sehr viel Spaß gemacht.

Außerhalb der Universität möchte ich noch Kilian Scherer, Niklas Rinn, Daniel Hussain und Lea Wiemer für die Aikido-Stunden danken. Valerie Colling, Tina Warnicke und Claudio Krug möchte ich für die vielen Geschichten die wir unter anderem auf dem Spielbrett erlebt haben danken.

Meiner Familie gebührt besonders großer Dank. Ihr wart für mich immer eine Stütze und habt mir Rückhalt gegeben. Bei euch konnte ich auch immer meine Seele baumeln lassen.