

**DEVELOPMENT OF ACID-CATALYZED C–C AND
C–N BOND FORMING METHODOLOGIES BY
UTILIZING FLUORINATED ALCOHOLS
AS SOLVENT**

RINA MAHATO



**DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI
MARCH 2025**

©Indian Institute of Technology Delhi (IITD), New Delhi, 2025

**DEVELOPMENT OF ACID-CATALYZED C–C AND
C–N BOND FORMING METHODOLOGIES BY
UTILIZING FLUORINATED ALCOHOLS
AS SOLVENT**

by

RINA MAHATO

(Entry No. 2019CYZ8541)

Submitted

*In fulfilment of the requirement of the degree of the Doctor of Philosophy to
the*



**DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI
MARCH 2025**

DEDICATED
TO
MY PARENTS AND TEACHERS

CERTIFICATE

This is to certify that the thesis entitled “*Development of Acid-Catalyzed C–C and C–N Bond Forming Methodologies by Utilizing Fluorinated Alcohols as Solvent*” being submitted by Ms. **Rina Mahato** to the *Indian Institute of Technology Delhi*, for the award of the degree of **Doctor of Philosophy**, is a record of bonafide research work carried out by her. Ms. **Rina Mahato** has worked under my supervision and guidance. She has fulfilled all the requirements for the submission of a Ph.D. thesis, which, to my knowledge, has reached the requisite standard and is worthy of consideration for the award of a Ph.D. degree.

The work embodied in this thesis has not been submitted, in part or full, to other university or institute for the award of any degree or diploma.

Dr. Chinmoy Kumar Hazra

Research Supervisor,

Associate Professor,

Department of Chemistry

Indian Institute of Technology Delhi

Hauz Khas, New Delhi-110016, India.

Acknowledgements

I would like to take this opportunity to acknowledge some very special people who have contributed to the completion of this doctoral dissertation.

*First and foremost, I want to express my deepest gratitude to my thesis supervisor, **Prof. Chinmoy K. Hazra**, for his inspiring guidance, insightful advice, and constant encouragement throughout the present investigations. His extensive expertise in organometallics and main group chemistry has been invaluable in the completion of this work. I am thankful to him for being supportive in the tough times during my Ph.D. journey and believing in me to accomplish my work. It was indeed an incredible journey as a Ph.D. student, with the ups and downs of organic synthesis. It has been a great privilege and honor to be associated with him.*

I am extremely grateful to Mrs. Anwesha Ghosh for making us feel like family and creating a homely atmosphere. I deeply thank you, Ma'am for your valuable interaction and friendly nature with me.

I wish to express my gratitude to Prof. Selvarajan Nagendran, Head of the Department of Chemistry, as well as former department heads Prof. Siddharth Pandey, Prof. Anil J. Elias, Prof. N. D. Kurur, and Prof. Ashok K. Ganguly, for providing essential research facilities. I also extend my thanks to my Student Research Committee (SRC) members, Prof. Ravi P. Singh, Prof. M. Ramu Yadav, and Prof. Leena Nibhani, for spending their valuable time and offering useful suggestions during the half-yearly assessment of my thesis work. My sincere thanks go to all the faculty members of the department for their unwavering support whenever needed.

I would also like to thank Mr. Aalok, Mr. Manoj, Mrs. Poornima, Mrs. Priyanka, Mr. Ankush, Mr. Kuily, Mr. Sandeep, and Ms. Shubhra for their assistance in recording NMR, HRMS, and IR spectra. Also, I want to thank Mr. Jay Prakash Singh, who was in charge of the central glass blowing, for helping me when I needed it. I am thankful to Mr. Prakash Joshi for collecting the data for my single crystals. I want to thank everyone in the department who has helped me in different ways and made it possible for me to finish my job.

*I am also fortunate to have lab mates, like, **Aparna**, **Naveen**, and **Jabir** whose constant support and cheerful company have helped me to move forward. I would like to thank them for helping me during the hours of need and giving the final shape of my thesis. Without you, this journey would have been difficult. I would also like to thank Sanjay, Pragya, Rahul, Sikandar, Riya, Rima, Khyati, Mainak, and Shivani for maintaining a healthy environment and valuable discussions in the lab, which helped me in learning and understanding various aspects of research. My heartfelt thanks go to the summer project students—Vidushi, Yukta,*

*Priyadarshini, Smritikana, and Anshika for their affection, assistance, and support in the lab. I am deeply grateful to all of them. I am thankful to the postdoctoral seniors—Dr. Nagaraju, Dr. Sankalan, Dr. Neha, and Dr. Sharda for their steady support and advice whenever needed. I extend my thanks to my batchmates **Vishali** and **Ruchi** for their constant support during my highs and lows throughout the journey. I would like to thank all my Ph.D. friends with whom I shared memorable moments at IIT Delhi.*

*I am extremely grateful to my parents, Mr. **Harekrishna Mahato** and Mrs. **Pushpa Mahato**, my **elder sister, brother, and Rishika**, for their eternal blessing, unconditional love, unwavering support, and encouragement for accomplishing my dream. Their encouragement and sacrifices have been the cornerstone of my success, and I am forever indebted to them.*

I acknowledge the University Grand Commission (UGC) Government of India for awarding me both junior and senior research fellowships. Additionally, I extend my thanks to DST, CSIR, and IIT Delhi for their financial support towards my research endeavours.

Rina Mahato

Abstract

The thesis entitled "**Development of Acid-Catalyzed C–C and C–N Bond Forming Methodologies by Utilizing Fluorinated Alcohols as Solvent**" is a comprehensive exploration into the development of innovative synthetic pathways toward the construction of C–C/C–N bonds, which are essential in creating complex organic molecules. By employing fluorinated alcohols as solvents, these works seek to diminish the dependence on metal catalysts, thereby fostering more sustainable and cost-efficient synthetic methodologies.

Chapter 1: Introduction

To pursue the above thought process, an in-depth review of the literature and a comprehensive analysis of previous studies on fluorinated alcohol-mediated C–C/C–N bond-forming reactions were conducted, as presented in Chapter 1, within the introduction section. This chapter delves into several compelling topics, including: a) the importance of transition metal-free strategies for C–C and C–N bond formation, b) the distinctive properties of fluorinated alcohols, c) the function of fluorinated solvents in facilitating metal-free synthesis, d) various approaches to C–C and C–N bond formation enabled by fluorinated solvents such as HFIP and TFE, e) innovative strategies for C–C and C–N bond formation utilizing quinone monoacetals, and f) the role of *ortho*-quinone methides in C–C and C–N bond-forming reactions.

Chapter 2: Lewis Acid Promoted Homodimerization of Styrene diols: An Efficient Approach towards 2-Phenylnaphthalenes

In this chapter, we described a straightforward, metal-free, efficient protocol for the synthesis of 2-phenylnaphthalenes from 1-phenylethane-1,2-diols under mild conditions. Remarkably, we observed that on using 1-phenylethane-1,2-diol (1.0 equiv) and TMSOTf (20 mol%) with 1,3-dimethoxybenzene (1.1 equiv) as an additive in 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP) solvent at 60 °C for two hours, 2-phenylnaphthalene was obtained in 88% yield. In this strategy, HFIP is used as a solvent that stabilizes the reaction intermediate and facilitates the Diels–Alder cyclization process. An *in-situ* IR experiment revealed that the reaction proceeds through the formation of phenylacetaldehyde followed by a [4+2] cycloaddition reaction. Several control experiments were performed to gain mechanistic insights into the reaction.

Chapter 3: Pentafluorophenol (C₆F₅OH) Catalyzed Pictet-Spengler Reaction: A Facile and Metal-Free Approach Towards Tetrahydro- β -carbolines

This chapter introduces pentafluorophenol as an active, operative brønsted acid catalyst for the Pictet-Spengler cyclization reaction. The reaction of tryptamines and different classes of carbonyl moieties, including aromatic/aliphatic aldehydes/ketones, isatin derivatives, aryl ketoacids/ketoamides afford heterocyclic alkaloids in excellent yields (up to 99%). We have also demonstrated the synthetic procedures for the precursor of the commercial drug Tadalafil. This protocol allows the PS cyclization with excellent scope and high functional group tolerance under very mild conditions, providing a valuable alternative to previously described procedures.

Chapter 4: Synthesis of Azepinoindoles and Oxepinoindoles through Brønsted-Acid-Catalyzed Cyclization of an *In Situ* Generated Dihydrospiroquinoline Intermediate

In this chapter, we have established an operationally simple and efficient synthetic protocol to produce 5,6,7,12-tetrahydrobenzo[2,3]azepino[4,5-*b*]indole and 7,12-dihydro-6*H*-benzo[2,3]oxepino[4,5-*b*]indole derivatives utilizing inexpensive acid catalyst under mild conditions. The scalability and remarkable tolerance to various functional groups exhibited by our one-pot strategy render it particularly suitable for the late-stage functionalization of pharmaceutical molecules and natural products. Several control experiments and spectroscopic studies were performed to elucidate the underlying reaction mechanism.

Chapter 5: Acid-Catalyzed Solvent-Switchable Chemoselective *N*-Alkylation and *C*-Alkylation of Unprotected Arylamines Utilizing *ortho*-Quinonemethides

In this chapter, we achieved site-selective *para* and N–H alkylation of anilines using *ortho*-quinone methides under remarkably mild conditions. Regioselective *para*-alkylation was conducted with unprotected anilines in a metal-free environment, while N–H alkylations were also successfully performed under mild conditions. DFT calculations were carried out to understand the distinctive chemoselectivity of *N*-alkylation and *C*-alkylation of unprotected arylamines with different nonpolar (toluene) and polar protic (HFIP) solvents. However, the different transition state models identified in our calculations shed light on the intricate interplay between solvent effects and reaction selectivity.

Chapter 6: Solution Processable Organic-Inorganic Hybrids POSS-MFPy as a Blue Emitter in OLEDs (Collaborative Work)

In this chapter, we have focused on synthesizing a novel fluorene core attached with pyrene emitter (1,1'-(9-(hex-5-en-1-yl)-9-methyl-9*H*-fluorene-2,7-diyl) dipyrene (MFPy)) and its incorporation with the POSS platform and its application in solution-processable OLEDs. The emitter was synthesized following a multi-step process, including alkylation, linker addition, and a Suzuki-Miyura cross-coupling reaction. Next, a platinum-catalyzed hydrosilylation reaction was conducted to attach POSS to the emitter. The fabricated OLED device exhibits a turn-on voltage (6V) with an excellent blue emission color (437 nm) and CIE coordinates of (0.163, 0.134). The luminance of the device is 1761 cd/m², and its current efficiency is 0.33 cd/A.

Chapter 7: Chapter 7 gives the overall conclusions of the entire work carried out in the present study and future outline.

सारांश

" विलायक के रूप में फ्लोरिनेटेड अल्कोहल का उपयोग करके एसिड-उत्प्रेरित सी-सी और सी-एन बॉन्ड निर्माण का विकास" शीर्षक वाली थीसिस सी-सी/सी-एन बॉन्ड के निर्माण की दिशा में अभिनव सिंथेटिक मार्गों के विकास में एक व्यापक अन्वेषण है, जो जटिल कार्बनिक अणुओं के निर्माण में आवश्यक हैं। फ्लोरीनयुक्त अल्कोहल को सॉल्वेंट्स के रूप में नियोजित करके, ये कार्य धातु उत्प्रेरक पर निर्भरता को कम करने का प्रयास करते हैं, जिससे अधिक टिकाऊ और लागत-कुशल सिंथेटिक पद्धतियों को बढ़ावा मिलता है।

अध्याय 1: परिचय

उपरोक्त विचार प्रक्रिया को आगे बढ़ाने के लिए, साहित्य की गहन समीक्षा और फ्लोरीनयुक्त अल्कोहल-मध्यस्थ सी-सी/सी-एन बंधन-निर्माण प्रतिक्रियाओं पर पिछले अध्ययनों का व्यापक विश्लेषण किया गया, जैसा कि अध्याय 1 में प्रस्तुत किया गया है। इस अध्याय में कई सम्मोहक विषयों पर चर्चा की गई है, जिनमें शामिल हैं: ए) सी-सी और सी-एन बॉन्ड के निर्माण के लिए संक्रमण धातु-मुक्त रणनीतियों का महत्व, बी) फ्लोरीनयुक्त अल्कोहल के विशिष्ट गुण, सी) धातु-मुक्त संश्लेषण को सुविधाजनक बनाने में फ्लोरीनयुक्त सॉल्वेंट्स का कार्य, डी) एचएफआईपी और टीएफई जैसे फ्लोरीनयुक्त सॉल्वेंट्स द्वारा सक्षम सी-सी और सी-एन बॉन्ड के निर्माण के लिए विभिन्न दृष्टिकोण, ई) क्विनोन मोनोएसेटल का उपयोग करके सी-सी और सी-एन बॉन्ड के निर्माण के लिए नवीन रणनीतियाँ, और एफ) सी-सी और सी-एन बॉन्ड बनाने वाली प्रतिक्रियाओं में ऑर्थो-क्विनोन मेथाइड्स की भूमिका।

अध्याय 2: लुईस एसिड स्टायरिन डायोल्स के होमोडीमराइजेशन को बढ़ावा दिया गया: 2-फेनिलनाफथलीन की दिशा में एक कुशल दृष्टिकोण

इस अध्याय में, हमने हल्की परिस्थितियों में 1-फेनिलेथेन-1,2-डायोल्स से 2-फेनिलनाफथलीन के संश्लेषण के लिए एक सीधे, धातु-मुक्त, कुशल प्रोटोकॉल का वर्णन किया है। उल्लेखनीय रूप से, हमने देखा कि दो घंटे के लिए 60 डिग्री सेल्सियस पर 1,1,1,3,3,3-हेक्साफ्लोरो-2-प्रोपेनोल (एचएफआईपी) विलायक में एक योजक के रूप में 1,3-डाइमेथोक्सीबेंजीन (1.1 इक्विव) के साथ 1-फेनिलेथेन-1,2-डायोल (1.0 इक्विव) और टीएमएसओटीएफ (20 मोल%) का उपयोग करने पर, 88% उपज में 2-फेनिलनाफथलीन प्राप्त किया गया था। इस रणनीति में, एच. एफ. आई. पी. का उपयोग एक विलायक के रूप में किया जाता है जो प्रतिक्रिया मध्यवर्ती को स्थिर करता है और डायल्स-एल्डर साइक्लाइजेशन प्रक्रिया को सुविधाजनक बनाता है। एक इन-सीटू आईआर प्रयोग से पता चला कि प्रतिक्रिया फेनिलासिटाल्डिहाइड के गठन के बाद [4+2] साइक्लोऑडिशन प्रतिक्रिया के माध्यम से आगे बढ़ती है। प्रतिक्रिया में यांत्रिक अंतर्दृष्टि प्राप्त करने के लिए कई नियंत्रण प्रयोग किए गए।

अध्याय 3: पेंटाफ्लोरोफेनॉल (C₆F₅OH) उत्प्रेरित पिकेटेट-स्पेंगलर प्रतिक्रिया: टेट्राहाइड्रो-β-कार्बोलिन की ओर एक आसान और धातु मुक्त दृष्टिकोण

यह अध्याय पिकेटेट-स्पेंगलर साइक्लाइजेशन प्रतिक्रिया के लिए एक सक्रिय, ऑपरेटिव ब्रॉन्स्टेड एसिड उत्प्रेरक के रूप में पेंटाफ्लोरोफेनॉल का परिचय देता है। ट्राइप्टामाइन और कार्बोनिल मोइटीज के विभिन्न वर्गों की प्रतिक्रिया, जिसमें सुगंधित/एलिफैटिक एल्डिहाइड/कीटोन, इंसैटिन डेरिवेटिव, एरिल केटो एसिड/केटोमाइड शामिल हैं, उत्कृष्ट पैदावार (99% तक) में हेटेरोसाइक्लिक एल्कलॉइड का खर्च उठाते हैं। हमने वाणिज्यिक दवा टाडालाफिल के अग्रदूत के लिए सिंथेटिक प्रक्रियाओं का भी प्रदर्शन किया है। यह प्रोटोकॉल बहुत हल्की परिस्थितियों में उत्कृष्ट दायरे और उच्च कार्यात्मक समूह सहिष्णुता के साथ पीएस साइक्लाइजेशन की अनुमति देता है, जो पहले वर्णित प्रक्रियाओं के लिए एक मूल्यवान विकल्प प्रदान करता है।

अध्याय 4: इन सीटू जनरेटेड डायहाइड्रोस्पिरोक्विनोलिन इंटरमीडिएट के ब्रॉन्स्टेड-एसिड-उत्प्रेरित चक्रण के माध्यम से एज़ेपिनोइंडोल्स और ऑक्सेपिनोइंडोल्स का संश्लेषण

इस अध्याय में, हमने 5,6,7,12-टेट्राहाइड्रोबेन्ज़ो [2,3] एज़ेपिनो [4,5-बी] इंडोल और 7,12-डाइहाइड्रो-6 एच-बेंज़ो [2,3] ऑक्सेपिनो [4,5-बी] इंडोल डेरिवेटिव का उत्पादन करने के लिए एक परिचालन रूप से सरल और कुशल सिंथेटिक प्रोटोकॉल स्थापित किया है। हमारी एक-बर्तन रणनीति द्वारा प्रदर्शित विभिन्न कार्यात्मक समूहों के लिए मापनीयता और उल्लेखनीय सहिष्णुता इसे विशेष रूप से औषधीय अणुओं और प्राकृतिक उत्पादों के अंतिम चरण के कार्यात्मककरण के लिए उपयुक्त बनाती है। अंतर्निहित प्रतिक्रिया तंत्र को स्पष्ट करने के लिए कई नियंत्रण प्रयोग और स्पेक्ट्रोस्कोपिक अध्ययन किए गए।

अध्याय 5: एसिड-उत्प्रेरित विलायक-स्विच करने योग्य ऑर्थो-क्विनोनेमेथाइड्स का उपयोग करते हुए असुरक्षित आर्यलैमाइन का कीमोसेलेक्टिव एन-एल्किलेशन और सी-एल्किलेशन

इस अध्याय में, हमने उल्लेखनीय रूप से हल्की परिस्थितियों में ऑर्थो-क्विनोने मेथाइड्स का उपयोग करके एनिलिन्स के साइट-चयनात्मक पैरा और एन-एच एल्किलेशन को प्राप्त किया। धातु-मुक्त वातावरण में असुरक्षित एनिलिन के साथ रेजीओसेलेक्टिव पैरा-एल्किलेशन किया गया था, जबकि एन-एच एल्किलेशन भी हल्की परिस्थितियों में सफलतापूर्वक किए गए थे। विभिन्न गैर-ध्रुवीय (टोल्यून) और ध्रुवीय प्रोटिक (एचएफआईपी) सॉल्वेंट्स के साथ असुरक्षित एरिलामाइन के एन-एल्किलेशन और सी-एल्किलेशन की विशिष्ट कीमोसेलेक्टिविटी को समझने के लिए डीएफटी गणना की गई थी। हालांकि, हमारी गणनाओं में पहचाने गए विभिन्न संक्रमण अवस्था मॉडल विलायक प्रभावों और प्रतिक्रिया चयनात्मकता के बीच जटिल परस्पर क्रिया पर प्रकाश डालते हैं।

अध्याय 6: समाधान संसाधित कार्बनिक-अकार्बनिक संकर ओ. एल. ई. डी. में नीले उत्सर्जक के रूप में पी. ओ. एस. एस.-एम. एफ. पी. (Collaborative Work)

इस अध्याय में, हमने पायरीन उत्सर्जक (1,1'-(9-(हेक्स-5-एन-1-वाइएल)-9-मिथाइल-9 एच-फ्लोरिन-2,7-डायल) डाइपीरीन (एमएफपीवाई)) के साथ जुड़े एक उपन्यास फ्लोरिन कोर को संश्लेषित करने पर ध्यान केंद्रित किया है। उत्सर्जक को एक बहु-चरणीय प्रक्रिया के बाद संश्लेषित किया गया था, जिसमें

एल्किलेशन, लिंकर एडिशन और सुजुकी-मियुरा क्रॉस-कपलिंग रिएक्शन शामिल थे। इसके बाद, उत्सर्जक से POSS को जोड़ने के लिए एक प्लैटिनम-उत्प्रेरित हाइड्रोसिलाइलेशन प्रतिक्रिया आयोजित की गई थी। निर्मित OLED उपकरण एक उत्कृष्ट नीले उत्सर्जन रंग (437 nm) और CIE निर्देशांक के साथ एक टर्न-ऑन वोल्टेज (6V) प्रदर्शित करता है (0.163, 0.134). डिवाइस की चमक 1761 सीडी/एम² है, और इसकी वर्तमान दक्षता 0.33 सीडी/ए है।

अध्याय 7: अध्याय 7 वर्तमान अध्ययन और भविष्य की रूपरेखा में किए गए पूरे कार्य के समग्र निष्कर्ष देता है।

Table of Contents

CERTIFICATE.....	I
Acknowledgements.....	II
Abstract.....	IV
List of Abbreviations Used.....	XIV
Chapter 1: Introduction	
1.1. Importance of Transition Metal-Free C–C/C–N Bond Formation.....	1
1.2. Motivation, Objective, and Scope.....	2
1.3. Role of Fluorinated Solvents in C–C/C–N Bond Formation.....	2
1.3.1. Properties of Fluorinated Solvents.....	3
1.3.1.1. High polarity:.....	3
1.3.1.2. High hydrogen bonding donor ability:.....	4
1.3.1.3. High ionizing power:.....	4
1.3.1.4. Low hydrogen bonding acceptor ability:.....	4
1.3.2. Reactions of Fluorinated Solvents.....	5
1.3.3.1. Cycloaddition reactions.....	5
1.3.3.2. Acid catalyzed C–C/C–N bond formation reactions.....	6
1.3.3.3. Cyclization.....	7
1.3.3.4. Nucleophilic substitution.....	9
1.3.3.5. Oxidation reduction reaction.....	10
1.3.3.6. Radicle reactions.....	12
1.4. Quinone Monoacetals (QMAs).....	13
1.4.1. C–C and C–N bond Formation using QMAs.....	13
1.5. Ortho-Quinonemethides (o-QMs).....	15
1.5.1. C–C and C–N Bond Formation Using o-QMs.....	16
1.6. Conclusion.....	18
1.7. References.....	19
Chapter 2: Lewis Acid Promoted Homodimerization of Styrene diols: An efficient Approach towards 2-Phenylnaphthalenes	
2. Abstract.....	22
2.1. Introduction.....	22
2.1.1. Literature Reports for the Synthesis of 2-Phenylnaphthalenes.....	22
2.2. Result and Discussions.....	24
2.2.1. Optimization of the Reaction Conditions.....	24
2.2.2. Substrate Scope Evaluation.....	26
2.2.3. Control Experiments.....	26
2.2.4. Mechanism for the Synthesis of 2-Phenylnaphthalenes.....	28
2.3. Conclusion.....	29
2.4 Experimental Section.....	29
2.5. Copies of ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ and ^{19}F -NMR Spectra of Products.....	35

2.6. References	45
Chapter 3: Pentafluorophenol (C₆F₅OH) Catalyzed Pictet-Spengler Reaction: A Facile and Metal-Free Approach Towards Tetrahydro-β-Carbolines	
3. Abstract	48
3.1. Introduction	48
3.1.1. Literature Reports for the Pictet-Spengler Reaction	48
3.2. Result and Discussions.....	50
3.2.1. Optimization of the Reaction Conditions.....	50
3.2.2. Substrate Scope Evaluation.....	52
3.2.3. Control Experiments	55
3.2.4. Proposed Mechanism	55
3.2.5. Gram Scale Reaction and Synthesis of Precursor of Tadalafil.....	56
3.3. Conclusion	57
3.4. Experimental Section	57
3.5. Copies of ¹ H, ¹³ C{ ¹ H} and ¹⁹ F-NMR Spectra of Products	73
3.6. References	83
Chapter 4: Synthesis of Azepinoindoles and Oxepinoindoles through Brønsted-Acid-Catalyzed Cyclization of an In Situ Generated Dihydrospiroquinoline Intermediate	
4. Abstract	86
4.1. Introduction	86
4.1.1. Literature Reports for the Synthesis of Azepinoindole and Oxepinoindole Derivatives:	87
4.2. Result and Discussions.....	88
4.2.1. Optimization of the Reaction Conditions.....	88
4.2.2. Substrate Scope Evaluation.....	89
4.2.3. Control Experiments	92
4.2.4. Proposed Mechanism	94
4.2.5. Synthetic Utility	95
4.3. Conclusion	96
4.4. Experimental Section	96
4.5. Copies of ¹ H, ¹³ C{ ¹ H} and ¹⁹ F-NMR Spectra of Products	115
4.6. References	128
Chapter 5: Acid-Catalyzed Solvent-Switchable Chemoselective <i>N</i>-Alkylation and <i>C</i>-Alkylation of Unprotected Arylamines utilizing <i>ortho</i>-Quinonemethides	
5. Abstract	130
5.1. Introduction	130
5.1.1. Literature Reports for the Synthesis of Diarylmethylamines and Unsymmetrical Triarylmethanes.	131
5.2. Result and Discussions.....	132
5.2.1. Optimization of the Reaction Conditions.....	132
5.2.2. Substrate Scope Evaluation.....	134
5.2.3. Control Experiments	137

5.2.4. Proposed Mechanism	138
5.2.5. Gram Scale Reaction.....	140
5.3. Conclusion	141
5.4. Experimental Section	142
5.6. Copies of ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ and ^{19}F -NMR Spectra of Products	164
5.7. References	175
Chapter 6: Solution Processable Organic-Inorganic Hybrids POSS-MFPy as a Blue Emitter in OLEDs	
(Collaborative Work)	
6. Abstract	178
6.1. Introduction	178
6.1.1. Literature Reports for the Blue-emitter Attached POSS Materials.....	178
6.2. Result and Discussions.....	179
6.3. Conclusion	181
6.4 Experimental Section	181
6.5. Copies of ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ and ^{29}Si -NMR Spectra of Products	184
6.6. References	189
Chapter 7: Conclusions	
7.1. General Conclusions	191
7.1.1. Specific Conclusions.....	191
7.2. Overall Conclusion	194
7.3. Future Scope of the Research Work.....	195
General Experimental Information	197
Curriculum vitae	

List of Abbreviations Used

ⁱ Pr	<i>Isopropyl</i>
^t Bu	<i>Tert-butyl</i>
FC	Friedel-Crafts
TMB	1,3,5-Trimethoxy benzene
2,6-DMP	2,6-Dimethylphenol
Me	Methyl
Et	Ethyl
Ph	Phenyl
MP	Melting point
RT	Room Temperature
h	Hour(s)
min	Minutes
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolet Spectroscopy
TLC	Thin Layer Chromatography
EtOAc	Ethylacetate
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
HRMS	High Resolution Mass Spectroscopy
TEMPO	(2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl
TMEDA	Tetramethylethylenediamine
DMSO	Dimethyl sulfoxide
SCXRD	Single crystal X-ray diffraction
DCM	Dichloromethane
DMF	<i>N, N</i> -dimethyl formamide
Aq.	Aqueous
TON	Turn Over Number
DCE	1, 2-dichloroethane
DDQ	2, 3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone
GC-MS	Gas Chromatography Mass Spectrometry
dq	doublet of a quartet
dr	diastereomeric ratio
dt	doublet of a triplet
equiv	equivalents

Hz	Hertz
ppm	parts per million
t	triplet
td	triplet of a doublet
tert	tertiary
TFE	2,2,2 -trifluoroethanol
<i>p</i> TSA·H ₂ O	<i>para</i> -toluenesulfonic acid monohydrate
TMS	trimethylsilyl
TMSOTf	trimethylsilyltriflate
TLC	thin-layer chromatography
BzOH	Benzoic acid
HFIP	1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2- propanol
TFE	2,2,2-trifluoroethanol
TfOH	triflic acid
Cbz	benzyloxycarbonyl
PIDA	phenyliodine (III) diacetate
QMA	Quinonemonoacetal
<i>o</i> QMA	<i>ortho</i> -quinonemethide
<i>p</i> QMA	<i>para</i> - quinonemethide
PS	Pictet-Spengler