DIPYRRINATE AND AMINOTROPONIMINATE LIGAND STABILIZED Ge(II) AND Ge(IV) COMPOUNDS: SYNTHESIS, REACTIVITY, AND BIOLOGICAL APPLICATIONS

PRITAM MAHAWAR

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

DECEMBER 2021

DIPYRRINATE AND AMINOTROPONIMINATE LIGAND STABILIZED Ge(II) AND Ge(IV) COMPOUNDS: SYNTHESIS, REACTIVITY, AND BIOLOGICAL APPLICATIONS

By

PRITAM MAHAWAR

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Submitted

In fulfilment of the requirements of the degree of Doctor of Philosophy

to the

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

DECEMBER 2021

Dedicated to My Parents

Certificate

This is to certify that the thesis entitled "**Dipyrrinate and Aminotroponiminate Ligand Stabilized Ge(II) and Ge(IV) Compounds: Synthesis, Reactivity, and Biological Applications**" being submitted by **Mr. Pritam Mahawar** to the **Indian Institute of Technology Delhi** for the award of the degree of **Doctor of Philosophy** in Chemistry, is a record of the original, bonafide research work carried out by him under my supervision and guidance. The thesis has reached the standards fulfilling the requirements of the regulations related to the award of the degree.

The results exemplified in this thesis have not been submitted in part or full to any other University or institute to award any degree or diploma.

Dr. S. Nagendran

Professor

Department of Chemistry

Indian Institute of Technology Delhi.

Acknowledgements

This PhD journey started in July 2016 when I joined Prof. S. Nagendran's research group as a doctoral student. I want to express my heartfelt gratitude to my research supervisor Prof. S. Nagendran for mentoring, guiding, and motivating me academically and personally. I learnt several new synthetic techniques and gained many new research ideas from his enormous experience and knowledge. During my PhD, I came across many ups and downs, but his support and motivation always drew me with confidence to work hard. He gave me the freedom to work in the lab and had faith in me that helped me develop independence. It has been an excellent opportunity to learn about group 14 and organometallic chemistry under his supervision, and I am highly obliged.

I wish to convey my sincere thanks to Prof. Shashank Deep, Prof. Nidhi Jain, Prof. Anil J Elias, and Prof. Leena Nebhani for teaching during my course work at IIT Delhi. I am very much thankful to my SRC committee members, Prof. A. J. Elias, Prof. Ravi Shankar, and Prof. S. Bhabani, for their valuable suggestions during my comprehensive examination and PhD synopsis.

I want to thank the head of the department present and former for availing me the required research facilities during my work. I want to thank Prof. G. Rajaraman (IIT Bombay) and Dr. Goutam Mukherjee for their help in theoretical studies.

I wish to convey my sincere thanks to Prof. Perumal Vivekanandan (KSBS, IITD) and Dr. Mishi Kaushal Wasson for their support during biological studies. I would also like to thank Prof. Pramit K. Chowdhury for allowing me to use their lab facilities whenever it was required.

I thank Mr V. K. Sharma in the glass blowing facility for fabricating glassware for me. I thank Mr. Keshav, Mr. Alok, Mr. Manoj, and Miss Poornima for their help in recording NMR spectra. I want to give a vote of thank to the chemistry department office staff and instrumentation lab staff for helping me in all my official and instrumental lab activities. I am thankful to Mr. Narinder Nath and Mr. Ghanshyam Sharma for their timely help in providing liquid nitrogen. Further, I am grateful to Mr. Nitish Kumar (caretaker, Nilgiri hostel, IITD), Mr. Kapil Verma, Mr. Bhajan Singh Negi (Mess Supervisor, Nilgiri hostel, IITD) and all the staff members at Nilgiri hostel for providing me with tasty and healthy food along with clean environment during my stay at IIT Delhi.

I want to give a remarkable vote of thank to my senior lab mates Dr. Rahul Kumar Siwatch, Dr. Dhirendra Yadav, Dr. Chandan Kumar Jha, Dr. Soumen Sinhababu, Dr. Mahendra Kumar Sharma, Mr. Dharmendra Singh, and Mr. Raghav Kumar Jha. They have helped and motivated me a lot during my work on this thesis. I want to give a wholehearted thanks to my past and present lab mates Mr. Lokesh Kumar, Mr. Vivek Kumar Singh, Miss Pratima Shukla, Mr. Prakash Chandra Joshi, Mr. Hemant Kumar, Miss Harshita Gaur, Mrs. Priyanka Kundu, Mrs. Jyoti Shukla, Mr. Shubham Bhatia, Mr. Shivendra Pandey, Mr. Akhil Paliwal, Miss. Rashmi Jena, Mr. Manoj Sharma, and Mr. Arvind Kumar Jaiswal for suggestions, scientific discussions, and making a friendly environment in the lab. They all were my support system during the tough time and friends of happiness as well.

I acknowledge the following seniors from other research groups at IIT Delhi for their constant motivation: Dr. Vimal, Dr. Vineet, Dr. Mayuk, Dr. Susanta, Dr. Kapil, Dr. Krishna, Mr. Dilip, and Mrs. Preeti. At the same time, I would also acknowledge the following colleagues from other

research groups at IIT Delhi for their support and affection: Kaushal, Pritam, Sharan Shankar, Jyoti, Deepa, Sanjay, Rahul, Bharti, Archishmati, Harshita, Annu, Govind, Upanshu, Ashutosh, Manjeet, Parul, Sanjay, and Abhishek.

For unconditional love and support, I acknowledge my friends Mr. Mukesh Pandey, Mr. Mukesh Burade, Mr. Deepak Pandey, Mr. Alex Joy, Miss Payal Gupta, Miss Annu, Mr. Pranav Vats, Mr. Bharat Singh, Mr. Ishtiyaq Bhatt, and Mr. Mayank Khede.

I acknowledge IIT Delhi, and DST, New Delhi, for the financial assistance.

Finally, I would like to express my intense affection and respect to my family members for their continuous support and motivation. I express my warm sentiments and appreciation for my parents Shri. Satyapal Mahawar and Smt. Savita Mahawar, for their sacrifices, love, affections and blessings. It was their blessing and trust in me that kept me moving ahead. I am highly thankful and bow my head to my grandparents Late Shri. Matadin Mahawar and Smt. Shanti Devi Mahawar for continuously showering their blessings on me. I would also like to thank my uncles and aunts, Shri. Dharampal Mahawar and Smt. Beena Mahawar, Shri. Komal Chand Mahawar and Smt. Manju Mahawar, and Shri. Manoj Kumar Mahawar and Smt. Sandhya Mahawar for their support and affections. I want to thank my elder brothers Mr. Nitesh Kumar Mahawar, Mr. Gopal Mahawar, and sister-in-law Mrs. Manisha Mahawar for their unconditional support, motivation, and care. I express my deep heart thank to my sister Mrs. Bharti Gupta and brother-in-law, Mr. Rahul Gupta, for their support and appreciation. I am very fortunate to get the chance to grow up in a joint family with lovely and supportive cousins Veerendra, Aarti, Kirti, Vimal, Narendra, Bhavesh, Prem, Harshit, and Darshit.

Last but not least, I extend my love and affections towards my Nephew Bhavyansh and Niece Khyati

Finally, I thank the almighty God for providing me with good health, wisdom and courage to carry out the piece of work discussed in this thesis.

Pritam Mahawar

Abstract

The thesis entitled *"Dipyrrinate and Aminotroponiminate Ligand Stabilized Ge(II) and Ge(IV) Compounds: Synthesis, Reactivity, and Biological Applications"* presents the details about the synthesis, and reactivity of water stable dipyrrinate germylenes and germacarbonyl compounds, along with the oxidation products of aminotroponiminato germylene metal complexes. This thesis is divided into the six chapters. A brief description about each chapter is given below:

Chapter 1: This chapter describes *N*-heterocyclic germylenes by talking about their synthesis and reactivity (nucleophilic substitution and oxidation). The applications of germylenes and germacarbonyl compounds as ligands for the isolation of transition metal complexes are also briefed. Based on these discussions, the scope and objectives of the thesis are mentioned.

Chapter 2: This chapter presents the methods employed for cleaning and drying of glassware, purification and drying of solvents (used in synthesis and NMR spectroscopy), and drying of gases. Additionally, preparation and purification of starting materials and handling of air and moisture-sensitive compounds are discussed. The source of various commercially available chemicals is provided. Details regarding instruments used to characterize the synthesized compounds and software used for theoretical studies are also presented.

Chapter 3*:* The germylenes require an inert atmosphere for their stability. If they are made stable under ambient conditions, their applications in various fields can be explored. Accordingly, this chapter will describe the synthesis of air, water, and culture-medium stable germylene hydroxide DPMGeOH (**303**) and its biological applications. Compound **303** was synthesized under ambient conditions from germylene monochloride DPMGeCl (**302**) using an excess of cesium carbonate. The reactions of air and water stable germylene monochloride DPMGeCl (**302**) with alcohols,

methylating agent (MeOTf), and fluorinating agent (CsF) offered germylene alkoxides DPMGeOR (R = Me (**304**), Et (305), ^{i}Pr (**306**)), cationic germanium(IV) compound DPMGeCl(Me)(OTf) (**307**), and germylene monofluoride DPMGeF (**308**), respectively. Interesting conversion of germylene alkoxides **304**-**306** to germylene hydroxide **303** is also discussed. The air stabilities of compounds **302**-**304** were monitored for up to 10 days and were stable. The compounds **302**, **303**, and **304** were stable in water for 36 h, 5 d, and 6 h, respectively. The antiproliferative effects of germylene **303** on human cancer lines (HeLa, MCF7, and Huh7) and normal epithelial cells (Vero) were studied using MTT, Trypan blue, and colony formation assays. Compound **303** exhibits comparable/better antiproliferative effects than that of cisplatin, depending on the cell studied. The cytotoxicity of compound **303** on normal epithelial cells is minimal, and this aspect is similar/marginally better to that of the currently used anticancer drugs.

Chapter 4: As the isolation of air and water stable germylenes and the demonstration of their biology applications were possible, the synthesis of hitherto unknown air and water stable germacarbonyl compounds with Ge=E bonds (E = S/Se) are attempted in this chapter. The starting materials used to synthesize these germacarbonyl compounds are dipyrromethene ligand stabilized hydroxygermylene **303**, ethoxygermylene **305**, phenylgermylene **401**, thienylgermylene **404,** and aminogermylene **411**. Germylenes **401**, **404**, and **411** were isolated using monochlorogermylene **302**. The reactions of germylenes **401**, **404**, **303**, **305**, and **411** with elemental sulfur and selenium powder in toluene at ambient conditions afforded the corresponding germacarbonyl compounds, i.e., germanones **402**-**403**, **405**-**406**, germacarboxylic acids **407**-**408**, germaesters **409**-**410**, and germaamides **412**-**413** with Ge=E bonds (E = S/Se), respectively. Interestingly, all these compounds are air and water stable. The attempted synthesis of germaaldehyde **A** through the reaction of germylene hydroxide **303** and alkoxides **304**-**305** independently with water borane

adduct ($H_2O{\cdot}B(C_6F_5)_3$) afforded a germylene cation **414** with a weakly coordinating $[(OH)B(C_6F_5)_3]^-$ anion. Preliminary reactivity studies of the first air and water stable germacarbonyl compounds **412-413** with copper(I) halides resulted in the first air and water stable germaamides stabilized monomeric (**415**, **416**) and dimeric copper(I) halides complexes (**417-420**).

Chapter 5: The catalytic utility of germylene stabilized zinc complexes is rare, and there is no report on their use as hydroboration catalysts. This chapter addresses this issue by studying the aminotroponiminate germylenes stabilized zinc complexes. The reactions of monochlorogermylene [(^{i}Bu)$_2$ATIGeCl] (**101q**), germylene pyrrole [(^{i}Bu)$_2$ATIGeNC$_4$H$_4$] (**101r**), and aminogermylene [(^{i}Bu)$_2$ATIGeN(TMS)$_2$] (**101v**) with ZnI_2 in tetrahydrofuran resulted in the germylene stabilized zinc iodide complexes [(^{i}Bu)$_2$ATIGeCl→ZnI_2(THF)] (**501**), [(^{i}Bu)$_2$ATIGeNC$_4$H$_4$→ZnI_2(THF)] (**502**), and [(^{i}Bu)$_2$ATIGeN(TMS)$_2$→ZnI_2(THF)] (**503**), respectively. The synthesis of germylene stabilized dimeric zinc complexes with Zn_2I_4 core [(^{i}Bu)$_2$ATIGeN(TMS)$_2$→(ZnI_2)]$_2$ (**504**) and [(^{i}Bu)$_2$ATIGe^{i}Pr→(ZnI_2)]$_2$ (**505**) are also reported. Further, the catalytic application of germylene stabilized zinc complex [(^{i}Bu)$_2$ATIGe^{i}Pr→(ZnI_2)]$_2$ (**505**) for the hydroboration of aldehydes and ketones is shown. Compounds **501-505** were characterized through multinuclear NMR spectroscopy, and single-crystal X-ray diffraction studies were performed on compounds **502-505**.

Chapter 6: As the reactivity of germylene stabilized zinc complexes are hardly known, this chapter is devoted to the study of their reaction with chalcogens with an objective to isolate Lewis acid (ZnI_2) stabilized germacarbonyl compounds. Here, the synthesis of germaacid chloride [(^{i}Bu)$_2$ATIGe(E)Cl→ZnI_2(THF)] (E = S (**601**), Se (**602**)) and the germaamides [(^{i}Bu)$_2$ATIGe(E)N(TMS)$_2$→ZnI_2(THF)] (E = O (**604**), S (**607**), Se (**608**)) are reported as their zinc

iodide complexes. The synthesis of bisgermacarbonyl compounds, i.e., bisgermaamide $[(^{i}Bu)_2ATIGe(O)N(TMS)_2\rightarrow(ZnI_2)]_2$ (**605**) and bisgermanones $[(^{i}Bu)_2ATIGe(E)^{i}Pr\rightarrow(ZnI_2)]_2$ (E = O (**609**), S (**610**), Se (**611**)) as their dimeric zinc iodide complexes are also discussed. Further, attempted reactions of germylene pyrrole stabilized zinc complex **502** with N_2O and S/Se leading to the formation of a cationic cyclotrigermoxane **603** with capping μ_3-oxo ligand and an unidentified mixture of products are discussed, respectively.

सार

थीसिस शीर्षक " डाइपाइरिनेट और एमिनोट्रोपोनिमिनेट लिगैंड स्टेबिलाइज्ड Ge(II) और Ge(IV) कंपाउंड्स: सिंथेसिस, रिएक्टिविटी, और बायोलॉजिकल एप्लीकेशन" पानी के स्थिर डिपाइरिनेट जर्मिलीन और जर्माकार्बोनिल यौगिकों के संश्लेषण, और प्रतिक्रियाशीलता के साथ एमिनोट्रोपोनिमिनाटो जर्माइलीन धातु परिसरों के ऑक्सीकरण उत्पाद के बारे में विवरण प्रस्तुत करता है। यह थीसिस छह अध्यायों में विभाजित है। प्रत्येक अध्याय के बारे में संक्षिप्त विवरण नीचे दिया गया है:

अध्याय 1: इस अध्याय में एन-हेटरोसायक्लिक जर्माइलीन के संश्लेषण और प्रतिक्रियाशीलता (न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन और ऑक्सीकरण) के बारे में वर्णन किया गया है। संक्रमण धातु परिसरों के अलगाव के लिए लिगैंड के रूप में जर्माइलीन और जर्माकार्बोनिल यौगिकों के अनुप्रयोगों के बारे में भी जानकारी दी गई है। इन चर्चाओं के आधार पर थीसिस के दायरे और उद्देश्यों का उल्लेख किया गया है।

अध्याय 2: यह अध्याय कांच के बर्तनों की सफाई और सुखाने, सॉल्वैंट्स की शुद्धि और सुखाने (संश्लेषण और एनएमआर स्पेक्ट्रोस्कोपी में प्रयुक्त), और गैसों के सुखाने के लिए नियोजित विधियों को प्रस्तुत करता है। इसके अतिरिक्त, प्रारंभिक सामग्री की तैयारी और शुद्धिकरण और हवा और नमी-संवेदनशील यौगिकों की हैंडलिंग पर चर्चा की गई है। विभिन्न व्यावसायिक रूप से उपलब्ध रसायनों के स्रोत प्रदान किए गए हैं। सैद्धांतिक अध्ययन के लिए इस्तेमाल किए गए संश्लेषित यौगिकों और सॉफ्टवेयर को चिह्नित करने के लिए उपयोग किए जाने वाले उपकरणों के बारे में विवरण भी प्रस्तुत किया गया है।

अध्याय 3: जर्माइलीन को अपनी स्थिरता के लिए एक निष्क्रिय वातावरण की आवश्यकता होती है। यदि उन्हें परिवेशी परिस्थितियों में स्थिर बनाया जाता है, तो विभिन्न क्षेत्रों में उनके अनुप्रयोगों का पता लगाया जा सकता है। तदनुसार, यह अध्याय हवा, पानी और culture-माध्यम स्थिर जर्माइलीन हाइड्रॉक्साइड DPMGeOH

(**303**) और इसके जैविक अनुप्रयोगों के संश्लेषण का वर्णन करेगा। यौगिक **303** को सीज़ियम कार्बोनेट की अधिकता का उपयोग करके जर्माइलीन मोनोक्लोराइड DPMGeCl (**302**) से परिवेशी परिस्थितियों में संश्लेषित किया गया था। एल्कोहल, मिथाइलेटिंग एजेंट (MeOTf), और फ्लोरिनेटिंग एजेंट (CsF) के साथ हवा और पानी स्थिर जर्माइलीन मोनोक्लोराइड DPMGeCl (**302**) की प्रतिक्रियाओं ने जर्मिलीन एल्कोक्साइड DPMGeOR (R = Me (**304**), Et (**305**), ^{i}Pr (**306**)) की पेशकश की। , धनायनित Ge(IV) यौगिक DPMGeCl(Me)(OTf) (**307**), और जर्माइलीन मोनोफ्लोराइड DPMGeF (**308**), क्रमशः। जर्माइलीन एल्कोक्साइड **304-306** का जर्माइलीन हाइड्रॉक्साइड **303** में दिलचस्प रूपांतरण पर भी चर्चा की गई है। यौगिकों **302-304** की वायु स्थिरता की निगरानी 10 दिनों तक की गई और वे स्थिर थे। यौगिक **302**, **303**, और **304** पानी में क्रमशः 36 h, 5 d, और 6 h के लिए स्थिर थे। मानव कैंसर लाइनों (HeLa, MCF7, and Huh7) और सामान्य उपकला कोशिकाओं (Vero) पर जर्माइलीन **303** के एंटीप्रोलिफेरेटिव प्रभावों का अध्ययन एमटीटी, ट्रिपैन ब्लू और कॉलोनी गठन परख का उपयोग करके किया गया था। कंपाउंड **303** अध्ययन किए गए सेल के आधार पर सिस्प्लैटिन की तुलना में तुलनीय/बेहतर एंटीप्रोलिफेरेटिव प्रभाव प्रदर्शित करता है। सामान्य उपकला कोशिकाओं पर यौगिक **303** की साइटोटोक्सिसिटी न्यूनतम है, और यह पहलू वर्तमान में उपयोग की जाने वाली एंटीकैंसर दवाओं के समान/मामूली रूप से बेहतर है।

अध्याय 4: चूंकि हवा और पानी के स्थिर जर्माइलीन का अलगाव और उनके जीव विज्ञान अनुप्रयोगों का प्रदर्शन संभव था, इस अध्याय में अब तक अज्ञात हवा और पानी के स्थिर जर्माकार्बोनिल यौगिकों के Ge=E बांड (E = S/Se) के संश्लेषण का प्रयास किया गया है। इन जर्माकार्बोनिल यौगिकों को संश्लेषित करने के लिए उपयोग की जाने वाली प्रारंभिक सामग्री हैं डाइपाइरोमेथीन लिगैंड स्टेबलाइज्ड हाइड्रॉक्सीजर्माइलीन **303**, एथोक्सीजर्माइलीन **305**, फेनिलजर्माइलीन **401**, थिएनिलजर्माइलीन **404** और एमिनोजर्माइलीन **411**। जर्माइलीन **401**, **404**, और **411** को मोनोक्लोरोजर्माइलीन **302**, का उपयोग करके संश्लेषित किया गया था।

जर्माइलीन्स **401**, **404**, **303**, **305**, और **411** परिवेशी परिस्थितियों में टोल्यूनि में मौलिक सल्फर और सेलेनियम पाउडर के साथ संबंधित जर्मेकार्बोनिल यौगिकों को वहन करता है, अर्थात, जर्मेनोन **402-403**, **405-406**, जर्माकारबॉक्सिलिक एसिड **407-408**, जर्मेस्टर **409-410**, और जर्मामाइड्स **412-413** Ge=E बांड (E = S/Se) के साथ, क्रमशः। दिलचस्प बात यह है कि ये सभी यौगिक हवा और पानी स्थिर हैं। जर्माइलीन हाइड्रॉक्साइड **303** और एल्कोक्साइड **304-305** की स्वतंत्र रूप से पानी के बोरेन एडक्ट ($H_2O{\cdot}B(C_6F_5)_3$) की प्रतिक्रिया के माध्यम से जर्माइलीन धनायनित **414** एक कमजोर समन्वय $[(OH)B(C_6F_5)_3]^-$ आयन के साथ वहन किया। कॉपर(I) हलाइड्स के साथ जर्माकार्बोनिल यौगिकों **412-413** के प्रारंभिक प्रतिक्रियाशीलता अध्ययन के परिणामस्वरूप पहली हवा और पानी स्थिर जर्मामाइड्स स्थिर मोनोमेरिक (**415**, **416**) और डिडाइमेरिक कॉपर(I) हलाइड्स कॉम्प्लेक्स (**417-420**) भी प्रस्तुत किया गया है।

अध्याय 5: जर्माइलीन स्थिर जिंक कॉम्प्लेक्स की उत्प्रेरक उपयोगिता दुर्लभ है, और हाइड्रोबोरेशन उत्प्रेरक के रूप में उनके उपयोग पर कोई रिपोर्ट नहीं है। यह अध्याय इस मुद्दे को अमीनोट्रोपोनिमिनेट जर्माइलीन स्थिर जिंक कॉम्प्लेक्स का अध्ययन करके संबोधित करता है। मोनोक्लोरोजर्माइलीन [(^{i}Bu)$_2$ATIGeCl] (**101q**), जर्माइलीन पाइरोल [(^{i}Bu)$_2$ATIGeNC$_4$H$_4$] (**101r**), और एमिनोजर्माइलीन [(^{i}Bu)$_2$ATIGeN(TMS)$_2$] (**101v**) की टेट्राहाइड्रोफुरन में ZnI_2 के साथ प्रतिक्रिया के परिणामस्वरूप जर्माइलीन स्थिर जिंक आयोडाइड कॉम्प्लेक्स [(^{i}Bu)$_2$ATIGeCl→ZnI$_2$(THF)] (**501**), [(^{i}Bu)$_2$ATIGeNC$_4$H$_4$→ZnI$_2$(THF)] (**502**), और [(^{i}Bu)$_2$ATIGeN(TMS)$_2$→ZnI$_2$(THF)] (**503**), क्रमशः। Zn_2I_4 कोर के साथ [(^{i}Bu)$_2$ATIGeN(TMS)$_2$→(ZnI$_2$)]$_2$ (**504**) और [(^{i}Bu)$_2$ATIGe^{i}Pr→(ZnI$_2$)]$_2$ (**505**) जर्माइलीन स्थिर डिमेरिक जिंक कॉम्प्लेक्स के संश्लेषण की भी रिपोर्ट की गई है। इसके अलावा, एल्डिहाइड और कीटोन के हाइड्रोबोरेशन के लिए जर्माइलीन स्थिर जिंक कॉम्प्लेक्स [(^{i}Bu)$_2$ATIGe^{i}Pr→(ZnI$_2$)]$_2$ (**505**) के उत्प्रेरक अनुप्रयोग को दिखाया गया है। यौगिकों **501-505** को बहु-

नाभिकीय NMR स्पेक्ट्रोस्कोपी के माध्यम से चित्रित किया गया था, और एकल-क्रिस्टल एक्स-रे विवर्तन अध्ययन **502-505** यौगिकों पर किए गए थे।

अध्याय 6: जैसा कि जर्माइलीन स्थिर जिंक कॉम्प्लेक्स की प्रतिक्रियाशीलता शायद ही ज्ञात हो, यह अध्याय काल्कोजन के साथ उनकी प्रतिक्रिया के अध्ययन के लिए समर्पित है जिसका उद्देश्य लुईस एसिड (ZnI_2) स्थिर जर्माकार्बोनिल यौगिकों को अलग करना है। यहाँ, जर्माएसिड क्लोराइड [(^{i}Bu)$_2$ATIGe(E)Cl→ZnI_2(THF)] (E = S (**601**), Se (**602**)) और जर्मामाइड्स [(^{i}Bu)$_2$ATIGe(E)N(TMS)$_2$→ZnI_2(THF)] (E = O (**604**), S (**607**), Se (**608**)) को उनके जिंक आयोडाइड परिसरों के रूप में सूचित किया जाता है। बिस्जर्माकार्बोनिल यौगिकों का संश्लेषण, अर्थात, बिस्जर्मामाइड [(^{i}Bu)$_2$ATIGe(O)N(TMS)$_2$→(ZnI_2)]$_2$ (**605**) और बिसगर्मनोन्स [(^{i}Bu)$_2$ATIGe(E)^{i}Pr→(ZnI_2)]$_2$ (E = O (**609**), S (**610**), Se (**611**)) के रूप में उनके डिमेरिक जिंक आयोडाइड परिसरों की भी चर्चा की गई है। इसके अलावा, N_2O और S/Se के साथ जर्माइलीन पाइरोल स्थिर जिंक कॉम्प्लेक्स **502** की कोशिश की गई प्रतिक्रियाओं से क्रमशः μ3-ऑक्सो लिगैंड कैपिंग के साथ एक धनायनित साइक्लोट्रिगर्मोक्सेन **603** का निर्माण होता है और उत्पादों के एक अज्ञात मिश्रण पर चर्चा की जाती है।

Contents

List of Figures

List of Tables

List of Symbols and Abbreviations

ATI	aminotroponiminate	h	hour
%	percentage	HOMO	highest occupied molecular orbital
˚	degree	HRMS	high-resolution mass spectrometry
˚C	degree centigrade	Hz	*Hertz*
μM	micro molar	^{i}Bu	*iso*-butyl
Å	angstrom	^{i}Pr	*iso*-propyl
ε	extinction coefficient	IR	infra-red
δ	(delta) chemical shift	*J*	coupling constant
λ	(lambda) wave length	K	Kelvin
Anal	analysis	Kcal	kilocalorie
au	atomic unit	LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
bs	broad singlet	m/z	mass-to-charge ratio
Calcd	calculated	Me	methyl
cm	centimeter	Mes	mesityl
COD	cyclooctadiene	mg	milligram
Cp	cyclopentadienyl	MHz	megahertz
coe	cyclooctene	min	minute
DCM	dichloromethane	mL	milliliter
d	doublet	MO	molecular orbital
dd	double doublet	Mp	melting point
DFT	density functional theory	MS	mass spectrometry
deg	degree	mmol	milli mole
DME	dimethoxyethane	NHC	*N*-heterocyclic carbene
EI	electron ionization	NHGe	*N*-heterocyclic germylene
ESI	electrospray ionization	nm	nanometer
Et	ethyl	NMR	nuclear magnetic resonance
g	gram	^{n}Pr	*normal*-propyl

OTf	triflate	S	Solvent
ppm	parts per million	$t_{(pseudo)}$	pseudo triplet
Py	pyrrole	T	temperature
Ph	phenyl	t	triplet
rt	room temperature	^{t}Bu	*tert*-butyl
^{s}Bu	*sec*-butyl	THF	tetrahydrofuran
s	singlet	UV	ultra violet