

SYNTHESES, REACTIVITIES, AND APPLICATIONS OF Ge(II) AND Ga(II) CATIONS

HEMANT KUMAR



**DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY, DELHI
December 2024**

©Indian Institute of Technology Delhi (IITD), New Delhi, 2024

SYNTHESES, REACTIVITIES, AND APPLICATIONS OF Ge(II) AND Ga(II) CATIONS

by

HEMANT KUMAR

Submitted

in fulfillment of the requirements of the degree of

Doctor of Philosophy

to the



**DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY, DELHI**

December 2024

Dedicated to my Family

Certificate

This is to certify that the thesis entitled “**Syntheses, Reactivities, and Applications of Ge(II) and Ga(II) Cations**” being submitted by **Mr. Hemant Kumar (Entry Number: 2019CYZ8122)** to the **Indian Institute of Technology Delhi** for the award of the degree of **Doctor of Philosophy** is a record of original research work carried out by him. **Mr. Hemant Kumar** has worked under my supervision and has fulfilled all the requirements for submitting his PhD thesis, which, to my knowledge, has reached the requisite standard and is worthy of consideration for the award of the degree.

The work embodied in this thesis has not been submitted, in part or full, to other universities or institutes to award any degree or diploma to the best of my knowledge.

Date: 13-12-2024

Place: New Delhi

Prof. S. Nagendran

Thesis Supervisor

Department of Chemistry

Indian Institute of Technology Delhi

Hauz Khas, New Delhi-110016

Acknowledgements

After completing my M. Sc. degree in Chemistry from the Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, Guwahati, I joined Prof. S. Nagendran's research group as a research scholar in July 2019. I was warmly welcomed by Prof. S. Nagendran and group members. I would like to express my sincere gratitude to my supervisor for mentoring me in academics and personally. I learned several new synthetic techniques and gained a lot of new research ideas from his vast knowledge and experience. It has been very satisfying to gain experience by working under his guidance in the low valent chemistry of group-13 and -14 elements.

I wish to convey my sincere thanks to Prof. J. D. Singh, Dr. Chinmoy Hazra, Prof. N. Jain, and A. J. Elias for their specialized teaching during my coursework at IIT Delhi. I am very thankful to my SRC committee members, Prof. A. J. Elias, Prof. Ravi Shankar, and Prof. J. Jacob, for their valuable suggestions during my comprehensive examination and Ph.D. synopsis. I am grateful to the Head, Prof. S. Nagendran, for providing necessary facilities in the department and to all other faculty members, instrument staff Mr. Alok, Mr. Manoj, Mrs. Purnima, and Mrs. Subhra, and non-teaching staff for their help during my Ph.D. journey. A special thanks to Mr. Devendra Kumar for teaching chemistry during my schooling.

I would like to thank Dr. Dharmendra, Dr. Pritam, Dr. Vivek, Dr. Pratima, Mr. Prakash, Mr. Vishal, Ms. Tanya, and Ms. Amisha for creating a friendly environment in the lab and providing useful suggestions. I am always grateful for the boundless care, support, and love of my parents (Smt. Radha Devi and Shri Vipin Kumar) and sisters (Nitika and Anchal) for always standing with me and providing constant motivation throughout my life. Thanks to Abhishek, Vishal, Aparna, Akash, and Rohit for their help and support. Special thanks to Simarjeet Kaur for making my Ph.D. memorable. Finally, I thank the almighty God for blessing me with health, supportive people, and all the good opportunities.

Hemant Kumar

Abstract

The thesis titled “**Syntheses, Reactivities, and Applications of Ge(II) and Ga(II) Cations**” provides detailed information on the isolation and characterization of germylene and gallium cations, as well as the catalytic and biological applications of Ge(II) and Ge(IV) compounds. The thesis is divided into six chapters, each of which is briefly described below:

Chapter 1: This chapter will cover the latest advancements in the chemistry of germylenes, germylene cations, and low-valent gallium cations. It will also highlight the catalytic and biological applications of germylenes.

Chapter 2: This chapter describes the standard methods for drying and cleaning glassware, which is essential for chemistry under inert conditions. The techniques for manipulating compounds that are susceptible to moisture and air are provided. The ways of purifying and drying organic solvents and gases, the synthesis and purification of starting materials, and the details of instruments used to characterize the compounds are presented. Additionally, the sources for several commercially available chemicals and the software used for solving crystal structures and carrying out computational studies are provided.

Chapter 3: Catalysis using low-valent main-group compounds is usually done under inert conditions; no example of such catalysis has been doable entirely in ambient conditions until now. This aspect is addressed in this work through an air- and water-stable germylene cation ([DPMGe][$(\text{OH})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$] (**301**) (DPM = dipyrromethene); it efficiently catalyzes aldehyde and ketone hydrosilylations under ambient conditions. Detailed theoretical studies reveal that compound **301**'s stability is bolstered by the interaction between the anion and germanium's frontier orbitals. However, the detachment of the anion (in the solution) alters the capability of compound **301** to render exceptional catalytic efficiency. Compound **301** was synthesized under ambient conditions by the equimolar reaction of DPMGeOH (**102I**) with $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Chapter 4: The biological applications of germynes are limited to only one germylene, i.e., dipyrinate (DPM) stabilized germylene hydroxide DPMGeOH. Thus, in this chapter, efforts have been made to expand the biological applications of germanium compounds. The antiproliferative effect and antimicrobial activity of germylene cation **301** on human cancer cell lines and bacteria (both Gram-positive & Gram-negative) are reported, respectively. Compound **301** is also soluble in DMSO (up to 10 mM) apart from being air- and water-stable. Further, it was anticipated that the fluorinated DPM ligands might increase the efficacy and solubility of the germanium compounds in biological studies. Accordingly, perfluorophenyldipyrromethene ($\text{Ph}^{\text{F}}\text{DPM}$) ligand stabilized Ge(II) ($\text{Ph}^{\text{F}}\text{DPMGeCl}$ (**401**), $\text{Ph}^{\text{F}}\text{DPMGeOH}$ (**402**), $[\text{Ph}^{\text{F}}\text{DPMGe}][(\text{OH})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**403**), and $\text{Ph}^{\text{F}}\text{DPMGeNC}_4\text{H}_4$ (**405**)) and Ge(IV) ($\text{Ph}^{\text{F}}\text{DPMGe}(\text{Se})\text{OH}$ (**404**) and $\text{Ph}^{\text{F}}\text{DPMGe}(\text{Se})\text{NC}_4\text{H}_4$ (**406**)) compounds were synthesized. Considering their stability under ambient conditions and solubility in DMSO, the antiproliferative effects (on Huh7, HCT116, and A549) and antimicrobial activities (on *E. coli* and *S. aureus* bacteria) of compounds **401**, **405**, **406** are studied and reported in this chapter.

Chapter 5: The aminotroponimate (ATI) ligand stabilized bis(germylene cations) are unknown, and this chapter addresses this lacuna. For the isolation of these cations, ATI-stabilized bis(germylene) $[\text{ATIGeOC}_6\text{H}_4\text{OGeATI}]$ (**501**) was first synthesized starting from germylene pyrrolide ($\text{ATIGeNC}_4\text{H}_4$; **210**). In the reactions of compound **501** with $\text{GeCl}_2 \cdot (1,4\text{-dioxane})$ and SnCl_2 , auto-ionization occurred to yield the first examples of ATI ligand stabilized bis(germylene cations) $[\text{ATIGe}(\text{MCl}_3)_2\text{GeATI}]$ ($\text{M} = \text{Ge}$ **502**, Sn **503**). These are also the first examples of the anion-separated bis(germylene cations), with both the cationic germanium and the anionic germanium/tin centers exhibiting a formal oxidation state of +2. In contrast, the reactions of compound **501** with transition metal chlorides $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ and $[\text{PdCl}(\text{allyl})]_2$ yielded complexation products $[\text{ATIGe}(\text{RuCl}_2(p\text{-cymene}))_2]$ and $[\text{ATIGe}(\text{PdCl}(\text{allyl}))_2]$.

cymene))OC₆H₄O(RuCl₂(*p*-cymene))GeATI] (504) and

[ATIGe(PdCl(allyl))OC₆H₄O(PdCl(allyl))GeATI] (505), respectively, and not the auto-
ionization products. Additionally, since no ATI-stabilized bis(germachalcogenoesters) are
reported, the reactions of compound 501 with elemental sulfur and selenium are pursued and
bis(thiogermaester) [ATIGe(S)OC₆H₄O(S)GeATI] (506) and bis(selenogermaester)
[ATIGe(Se)OC₆H₄O(Se)GeATI] (507) are synthesized successfully. All synthesized
compounds were extensively characterized through multinuclear NMR spectroscopy and
single-crystal X-ray diffraction techniques.

Chapter 6: Aminotroponimate (ATI) ligands have extensively stabilized low-valent group-
14 compounds. However, ATI-stabilized compounds with group-13 elements in their normal
valency and low-valent states are hardly known. Considering this, after exploring the chemistry
of Ge(II) cations using ATI stabilization, the synthesis of ATI-stabilized Ga(II) cations is being
studied in this chapter. Accordingly, ATI-stabilized Ga(III) dichloride ATIGaCl₂ (601) and
Ga(III) cation [(ATI)₂Ga]GaCl₄ (602) are synthesized starting from aminotroponimine ATIH
(208). The reduction of compound 601 using 2.5 and 4.5 equivalents of KC₈ led to digallane
dichloride ATI(Cl)Ga–Ga(Cl)ATI (603) and trigallane dichloride ATI(Cl)Ga–Ga(ATI)–
Ga(Cl)ATI (604) with Ga(II)–Ga(II) and Ga(II)–Ga(I)–Ga(II) cores, respectively. The treatment
of compound 603 with AgOTf resulted in ATI-stabilized digallane dication [ATIGa–
GaATI][OTf]₂ (605). The usage of a less bulky aminotropone ATH (207) as a ligand precursor
instead of the ATIH gave a pentacoordinate Ga(III) monochloride (AT)₂GaCl (607). The
reaction of compound 607 with KC₈ led to a hexacoordinated Ga(III) compound (AT)₃Ga
(608). Treatment of 607 with AgOTf gave AT-stabilized Ga(III) cation [(AT)₂Ga]OTf (609),
which further reacted with DMAP to afford DMAP coordinated Ga(III) cation
[(AT)₂Ga←DMAP][OTf] (610; DMAP = 4-dimethylaminopyridine).

सारांश

थीसिस जिसका शीर्षक है “Ge(II) और Ga(II) कैटायन्स की संश्लेषण, क्रियाशीलता, और अनुप्रयोग” में जर्मिलीन और गैलियम कैटायन्स के पृथक्करण और चरित्रांकन की विस्तृत जानकारी दी गई है, साथ ही Ge(II) और Ge(IV) यौगिकों के उत्प्रेरक और जैविक अनुप्रयोगों पर विस्तृत जानकारी प्रदान करता है। यह थीसिस छह अध्यायों में विभाजित है, जिनमें से प्रत्येक का संक्षिप्त विवरण नीचे दिया गया है:

अध्याय 1: यह अध्याय जर्मिलीन, जर्मिलीन कैटायन, और कम-वैलिेंट गैलियम कैटायन के रसायन विज्ञान में हालिया उन्नतियों को कवर करेगा। इसके अलावा, यह जर्मिलीन के उत्प्रेरक और जैविक अनुप्रयोगों को भी उजागर करेगा।

अध्याय 2: यह अध्याय कांच के बर्तनों को सुखाने और साफ़ करने के मानक तरीकों का वर्णन करता है, जो रसायन शास्त्र में निष्क्रिय परिस्थितियों में अत्यंत आवश्यक है। उन यौगिकों को संभालने की तकनीकों को प्रस्तुत किया गया है जो नमी और हवा के प्रति संवेदनशील हैं। जैविक सॉल्वेंट्स और गैसों को शुद्ध करने और सुखाने के तरीके, प्रारंभिक सामग्री के संश्लेषण और शुद्धिकरण, और यौगिकों की विशेषताओं को जानने के लिए उपयोग किए जाने वाले उपकरणों का विवरण प्रदान किया गया है। इसके अतिरिक्त, कई वाणिज्यिक रूप से उपलब्ध रसायनों के स्रोत और क्रिस्टल संरचनाओं को सुलझाने और गणनात्मक अध्ययन करने के लिए उपयोग किए जाने वाले सॉफ्टवेयर की जानकारी भी दी गई है।

अध्याय 3: निम्न-परिमाण मुख्य-समूह यौगिकों का उपयोग करके उत्प्रेरण सामान्यतः निष्क्रिय स्थितियों में किया जाता है; अब तक ऐसा उत्प्रेरण पूरी तरह से सामान्य स्थितियों में संभव नहीं हुआ है। इस पहलू को इस काम में एक हवा- और पानी-स्थिर जर्मिलीन कैटायन ([DPMGe][(OH)B(C₆F₅)₃] (301) (DPM = डाइपाइरोमेथेन) के माध्यम से संबोधित किया गया है; यह सामान्य स्थितियों में एलबेहाइड और कीटोन हायड्रोसिलाइलेशन को कुशलता से उत्प्रेरित करता है। विस्तृत सैद्धांतिक अध्ययन बताते हैं कि यौगिक

301 की स्थिरता को आनीयन और जर्मेनियम के फ्रंटियर ऑर्बिटल्स के बीच बातचीत द्वारा समर्थन प्राप्त होता है। हालांकि, आनीयन का (घोल में) पृथक्करण यौगिक **301** की असाधारण उत्प्रेरक दक्षता को प्रभावित करता है। यौगिक **301** को DPMGeOH (**102I**) और B(C₆F₅)₃ की समान मोलर अभिक्रिया द्वारा सामान्य स्थितियों में संश्लेषित किया गया।

अध्याय 4: जर्माइलीन के जैविक अनुप्रयोगों की सीमाएँ केवल एक जर्माइलीन तक हैं, यानी डिपायरीनेट (DPM) द्वारा स्थिरित जर्माइलीन हाइड्रॉक्साइड DPMGeOH तक। इस अध्याय में, जर्मेनियम यौगिकों के जैविक अनुप्रयोगों का विस्तार करने के प्रयास किए गए हैं। मानव कैंसर कोशिका लाइनों और बैक्टीरिया (दोनों ग्राम-पॉजिटिव और ग्राम-नेगेटिव) पर जर्माइलीन कैटायन **301** के एंटीप्रोलिफेरेटिव प्रभाव और एंटीमाइक्रोबियल गतिविधि की रिपोर्ट की गई है। यौगिक **301** DMSO (10 mM तक) में घुलनशील है और हवा और पानी के प्रति स्थिर भी है। इसके अतिरिक्त, यह अनुमान लगाया गया था कि फ्लूओरिनेटेड DPM लिगेंड जर्मेनियम यौगिकों की जैविक अध्ययनों में प्रभावशीलता और घुलनशीलता को बढ़ा सकते हैं। तदनुसार, परफ्लूओरोक्सीफेनिलडिपायरीरोमेथेन (Ph^FDPM) लिगेंड द्वारा स्थिरित Ge(II) (Ph^FDPMGeCl (**401**), Ph^FDPMGeOH (**402**), [Ph^FDPMGe][(OH)B(C₆F₅)₃] (**403**), और Ph^FDPMGeNC₄H₄ (**405**)) और Ge(IV) (Ph^FDPMGe(Se)OH (**404**) और Ph^FDPMGe(Se)NC₄H₄ (**406**)) यौगिकों का संश्लेषण किया गया। उनके परिवेशीय स्थितियों में स्थिरता और DMSO में घुलनशीलता को देखते हुए, यौगिक **401**, **405**, और **406** के एंटीप्रोलिफेरेटिव प्रभाव (Huh7, HCT116, और A549 पर) और एंटीमाइक्रोबियल गतिविधियाँ (*E. coli* और *S. aureus* बैक्टीरिया पर) अध्ययन और रिपोर्ट की गई हैं।

अध्याय 5: एमिनोट्रोपोनिमिनेट (ATI) लिगेंड से स्थिर बिस(germylene कैटायन) अज्ञात थे, और यह अध्याय इस कमी को संबोधित करता है। इन कैटायनों को अलग करने के लिए, ATI-संरक्षित बिस(germylene) [ATIGeOC₆H₄OGeATI] (**501**) को पहले germylene pyrrolide (ATIGeNC₄H₄;

210) से संश्लेषित किया गया। यौगिक 501 की $\text{GeCl}_2 \cdot (1,4\text{-dioxane})$ और SnCl_2 के साथ अभिक्रियाओं में, स्व-आयनीकरण हुआ जिससे ATI लिगैंड से स्थिर बिस(germylene कैटायन) $[\text{ATIGe}(\text{MCl}_3)_2\text{GeATI}]$ ($\text{M} = \text{Ge}$ 502, Sn 503) के पहले उदाहरण प्राप्त हुए। ये भी एनायन-स्वतंत्र बिस(germylene कैटायन) के पहले उदाहरण हैं, जिनमें दोनों कैटायनिक जर्मेनियम और एनायनिक जर्मेनियम/टिन केंद्र औपचारिक ऑक्सीडेशन स्थिति +2 में होते हैं। इसके विपरीत, यौगिक 501 की संक्रमण धातु क्लोराइड $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})]_2$ और $[\text{PdCl}(\text{allyl})]_2$ के साथ अभिक्रियाओं ने संयोजन उत्पाद $[\text{ATIGe}(\text{RuCl}_2(\text{p-cymene}))\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{RuCl}_2(\text{p-cymene}))\text{GeATI}]$ (504) और $[\text{ATIGe}(\text{PdCl}(\text{allyl}))\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{PdCl}(\text{allyl}))\text{GeATI}]$ (505) प्रदान किए, और स्व-आयनीकरण उत्पाद नहीं दिए। इसके अतिरिक्त, चूंकि कोई ATI-संरक्षित बिस(germachalcogenoesters) की रिपोर्ट नहीं है, यौगिक 501 की तत्विय सल्फर और सेलेनियम के साथ अभिक्रियाओं का अनुसरण किया गया और बिस(थियोजर्मेएस्टर) $[\text{ATIGe}(\text{S})\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{S})\text{GeATI}]$ (506) और बिस(सेलेनोजर्मेएस्टर) $[\text{ATIGe}(\text{Se})\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{Se})\text{GeATI}]$ (507) सफलतापूर्वक संश्लेषित किए गए। सभी संश्लेषित यौगिकों को बहुपरमाणु NMR स्पेक्ट्रोस्कोपी और एकल-क्रिस्टल एक्स-रे विवर्तन तकनीकों के माध्यम से व्यापक रूप से विश्लेषित किया गया। स्पेक्ट्रोस्कोपी और एकल-क्रिस्टल एक्स-रे विवर्तन तकनीकों के माध्यम से विशेषता थी।

अध्याय 6: एमिनोट्रोपोनिमिनेट (ATI) लिगैंड्स ने निम्न-आयामी समूह-14 यौगिकों को व्यापक रूप से स्थिर किया है। हालांकि, ATI द्वारा स्थिरित समूह-13 तत्वों के सामान्य वैलेन्स और निम्न-आयामी अवस्थाओं में यौगिकों के बारे में कम जानकारी उपलब्ध है। इसे देखते हुए, इस अध्याय में ATI स्थिरीकृत Ga(II) कैटायन के संश्लेषण का अध्ययन किया जा रहा है, जो Ge(II) कैटायन की रसायनशास्त्र की खोज के बाद किया गया है। इसके अनुसार, ATI द्वारा स्थिरित Ga(III) डाइक्लोराइड ATIGaCl_2 (601) और Ga(III) कैटायन $[(\text{ATI})_2\text{Ga}]\text{GaCl}_4$ (602) का संश्लेषण एमिनोट्रोपोनिमाइन ATIH (208) से किया गया। यौगिक 601 का 2.5 और 4.5 सममोलर KC_8 का उपयोग करके किया गया, जिससे डिगैलन

डाइक्लोराइड $\text{ATI}(\text{Cl})\text{Ga}-\text{Ga}(\text{Cl})\text{ATI}$ (**603**) और ट्रिगैलन डाइक्लोराइड $\text{ATI}(\text{Cl})\text{Ga}-\text{Ga}(\text{ATI})-\text{Ga}(\text{Cl})\text{ATI}$ (**604**) प्राप्त हुए, जिनमें $\text{Ga}(\text{II})-\text{Ga}(\text{II})$ और $\text{Ga}(\text{II})-\text{Ga}(\text{I})-\text{Ga}(\text{II})$ कोर क्रमशः हैं। यौगिक **603** का AgOTf के साथ उपचार करने पर ATI-स्थिरित डिगैलन डिकेशन $[\text{ATIGa}-\text{GaATI}][\text{OTf}]_2$ (**605**) प्राप्त हुआ। ATIH के बजाय कम बल्की एमिनोट्रोपोन ATH (**207**) का उपयोग करके एक लिगेंड प्रीकर्सर के रूप में एक पेंटाकोर्डिनेटेड $\text{Ga}(\text{III})$ मोनोक्लोराइड $(\text{AT})_2\text{GaCl}$ (**607**) प्राप्त हुआ। यौगिक **607** का KC_8 के साथ प्रतिक्रिया करने पर एक हेक्साकोर्डिनेटेड $\text{Ga}(\text{III})$ यौगिक $(\text{AT})_3\text{Ga}$ (**608**) प्राप्त हुआ। **607** के AgOTf के साथ उपचार करने पर AT-स्थिरित $\text{Ga}(\text{III})$ कैटायन $[(\text{AT})_2\text{Ga}]\text{OTf}$ (**609**) प्राप्त हुआ, जो आगे DMAP के साथ प्रतिक्रिया करता है और DMAP द्वारा समन्वित $\text{Ga}(\text{III})$ कैटायन $[(\text{AT})_2\text{Ga} \leftarrow \text{DMAP}][\text{OTf}]$ (**610**; DMAP = 4-डाइमेथिलामिनोपाइरीडिन) प्राप्त होता है।

Contents

Certificate	i
Acknowledgments	ii
Abstract.....	iii
List of Figures.....	xv
List of Tables	xviii
List of Symbols and Abbreviations	xix
1. Introduction.....	1
1.1 <i>N</i> -Heterocyclic Germylenes.....	1
1.2 General Routes for the Syntheses of <i>N</i> -Heterocyclic Germylenes	3
1.3 Reactivities of Functionalized <i>N</i> -Heterocyclic Germylenes.....	4
1.3.1 Nucleophilic Substitution Reactions	5
1.3.2 Oxidation Reactions of Germylenes.....	7
1.3.3 Complexation/Adduct Formation Reactions of Germylenes	9
1.3.4 Cation Formation Reactions of Germylenes	17
1.3.5 Reactivities of Air- and Water-Stable Germylenes.....	20
1.4 Applications of Germylenes	23
1.4.1 Germylenes as Catalysts.....	23
1.4.2 Biological Applications of Germylenes.....	27
1.5 <i>N</i> -Heterocyclic Digallane Compounds	27
1.5.1 Syntheses of 4-Membered <i>N</i> -Heterocyclic Digallane Compounds.....	27
1.5.2 Syntheses of 5-Membered <i>N</i> -Heterocyclic Digallane Compounds.....	30

1.5.3	Syntheses of 6-Membered <i>N</i> -Heterocyclic Digallane Compounds.....	32
1.6	<i>N</i> -Heterocyclic Dicationic Digallane	33
1.7	Scope of the Present Work	34
1.8	Objectives of the Thesis	34
1.9	References	35
2.	General Experimental Techniques and Syntheses of Starting Materials	40
2.1	Cleaning and Drying of Glassware	40
2.1.1	Preparation of Base Bath	41
2.1.2	Preparation of Acid Bath	41
2.2	Sources of Reagents, Gases, and Solvents	41
2.3	Drying of Gases and Solvents	42
2.3.1	Drying of Gases	42
2.3.2	Drying of Solvents	42
2.4	Handling of Air and Moisture Sensitive Compounds	43
2.5	Syntheses of Starting Materials	44
2.6	Details of Instruments Used	51
2.7	Details of Software Used	52
2.8	References	53
3.	Low-valent Main-group Catalysis Under Ambient Conditions Using a Germylene Cation	55
3.1	Introduction	56
3.2	Results and Discussion	57

3.2.1	Synthesis and Characterization.....	57
3.2.2	Catalytic Utility of Compound 301	61
3.2.3	Mechanistic Study.....	68
3.3	Conclusions.....	71
3.4	Experimental Section.....	71
3.4.1	Synthetic Details.....	71
3.4.2	X-ray Crystal Structure Determination of Compound 301	72
3.4.3	Computational Details	74
3.5	References.....	77
4.	Biological Applications of Dipyrinate Ligand Stabilized Germylene Cation and Related Compounds.....	82
4.1	Introduction.....	83
4.2	Results and Discussion	84
4.2.1	Syntheses and Spectra	84
4.2.2	Antiproliferative and Antibacterial Activity of Compounds 302 , 401 , 405 , and 406	89
4.2.3	X-ray Crystal Structures of Compounds 401-406	92
4.3	Conclusion	98
4.4	Experimental Section.....	99
4.4.1	Synthetic Details.....	99
4.4.2	X-ray Crystal Structure Determination of Compounds 401-406	103
4.4.3	Biological Experiments	107

4.5	References.....	109
5.	Aminotroponimate Ligand Stabilized Bis(germylene Cations).....	111
5.1	Introduction.....	112
5.2	Results and Discussion	115
5.2.1	Syntheses and Spectra	115
5.2.2	X-ray Crystal Structures of Compounds 501 , 502 , and 504-507	120
5.3	Conclusions.....	126
5.4	Experimental Section	126
5.4.1	Synthetic Details.....	126
5.4.2	X-ray Crystal Structure Determination of Compounds 501 , 502 , and 504-507	130
5.5	References.....	134
6.	Syntheses of Aminotroponimate Ligand Stabilized Gallium Cations.....	137
6.1	Introduction.....	138
6.2	Results and Discussion	139
6.2.1	Syntheses and Spectra	139
6.2.2	X-ray Crystal Structures of Compounds 601-605 and 608-611	148
6.3	Conclusion	155
6.4	Experimental Section	156
6.4.1	Synthetic Details.....	156
6.4.2	X-ray Crystal Structure Determination of Compounds 601-605 and 607-610	161

6.5	References.....	168
7.	Author's Profile.....	170

List of Figures

Figure No.	Figure Caption	Page No.
3.1	FMOs of compounds 102l and 301 , along with cation 301'	59
3.2	Molecular structure of compound 301	60
3.3	Energy profile diagram for the cation 301' catalysed hydrosilylation of benzaldehyde using Et ₃ SiH (Energy in kJ/mol)	70
3.4	Computed structure of compound 301 with selected bond lengths in Å	74
3.5	DFT optimized geometries of (a) 301' , (b) 302' , (c) 303' , (d) TS1 , (e) p showing important bonding lengths (Å) and bond angles (°)	75
3.6	Relaxed scan for identifying the transition state for the conversion from 302' to 303'	76
4.1	Analysis of cell viability in different cancer cell lines in the presence of compound 301 using MTT assay	90
4.2	Growth kinetics of bacterial strains in the presence of the compound 301	90

4.3	Analysis of cell viability in different cancer cell lines (Huh7, HCT116, and A549) in the presence of the compounds 401 , 405 , and 406 using MTT assay	91
4.4	Growth kinetics of bacterial strains (<i>E. coli</i> and <i>S. aureus</i>) in the presence of the compounds 401 , 405 , and 406	92
4.5	Molecular structure of compound 401	93
4.6	Molecular structure of compound 402	94
4.7	Molecular structure of compound 403	95
4.8	Molecular structure of compound 404	96
4.9	Molecular structure of compound 405	97
4.10	Molecular structure of compound 406	98
5.1	Molecular structure of compound 501	121
5.2	Molecular structure of compound 502	122
5.3	Molecular structure of compound 504	123
5.4	Molecular structure of compound 505	123
5.5	Molecular structure of compound 506	124
5.6	Molecular structure of compound 507	125

6.1	Molecular structure of compound 601	149
6.2	Molecular structure of compound 602	150
6.3	Molecular structure of compound 603	151
6.4	Molecular structure of compound 604	151
6.5	Molecular structure of compound 605	152
6.6	Molecular structure of compound 607	153
6.7	Molecular structure of compound 608	153
6.8	Molecular structure of compound 609	154
6.9	Molecular structure of compound 610	155

List of Tables

Table No.	Table Caption	
3.1	Silane screening and optimization of reaction conditions for the hydrosilylation of benzaldehyde using germylene cation 301 as a catalyst	62
3.2	Substrate scope for the germylene cation 301 catalyzed hydrosilylation of aldehydes and ketones	64
3.3	Comparison of the TOF values (for a few standard substrates) obtained utilizing catalyst 301 with those obtained using other main group catalysts 300e-300h .	66
3.4	Crystal data and structure refinement for compound 301	72
3.5	NPA charges on the necessary atoms of compound 301 and other species involved in the catalytic cycle	76
4.1	Crystal data and structure refinement for compounds 401 , 402 , and 403	103
4.2	Crystal data and structure refinement for compounds 405 , 406 , and 407	105
5.1	Crystal data and structure refinement for compounds 501 , 502 , and 504	130
5.2	Crystal data and structure refinement for compounds 505 , 506 , and 507	132
6.1	Crystal data and structure refinement for compounds 601-603	161
6.2	Crystal data and structure refinement for compounds 604 , 605 , and 607	164

6.3	Crystal data and structure refinement for compounds 608-610	166
-----	--	-----

List of Symbols and Abbreviations

ATI	aminotroponimate	h	hour
%	percentage	HOMO	highest occupied molecular orbital
°	degree	HRMS	high-resolution mass spectrometry
°C	degree centigrade	Hz	Hertz
μM	micro molar	<i>i</i> -Bu	<i>iso</i> -butyl
Å	angstrom	<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -propyl
ε	extinction coefficient	IR	infra-red
δ	(delta) chemical shift	<i>J</i>	coupling constant
λ	(lambda) wavelength	K	Kelvin
Dipp	diisopropylphenyl	Kcal	kilocalorie
au	atomic unit	Kg	kilogram
bs	broad singlet	LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
Calcd	calculated	L	Litre
COE	cyclooctaene	m/z	mass-to-charge ratio
cm	centimeter	Me	methyl
cp	cyclopentadienyl	M	Molar
COD	cyclooctadiene	Mes	mesityl
DCM	dichloromethane	mg	milligram
d	doublet	MHz	megahertz
dd	double doublet	min	minute
DFT	density functional theory	mL	milliliter
deg	degree	MO	molecular orbital

nbd	norboranadiene	Mp	melting point
EI	electron ionization	MS	mass spectrometry
ESI	electrospray ionization	mmol	millimole
Et	ethyl	NHC	<i>N</i> -heterocyclic carbene
g	gram	NHGe	<i>N</i> -heterocyclic germylene
<i>i</i> -Bu	iso-butyl	nm	nanometer
ppm	parts per million	<i>n</i> -Pr	normal propyl
ppb	parts per billion	S	Solvent
Ph	phenyl	t(pseudo)	pseudo triplet
rt	room temperature	T	temperature
<i>n</i> -Bu	normal butyl	t	triplet
TMS	Trimethyl silyl	ad	adamantyl
s	singlet	<i>t</i> -Bu	tert-butyl
TMEDA	tetramethyl ethylenediamine	THF	tetrahydrofuran
NMR	nuclear magnetic resonance	UV	ultraviolet
DPM	dipyrromethene	a-DPM	aza-dipyrromethene