

**CHEMISTRY OF DIPYRRINATOGERMYLENES AND -  
STANNYLENES**

**CHANDAN KUMAR JHA**



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

**NEW DELHI-110016**

**April 2017**

©Indian Institute of Technology Delhi (IITD), New Delhi, 2017

**CHEMISTRY OF DIPYRRINATOGERMY LENES AND -  
STANNYLENES**

by

**CHANDAN KUMAR JHA**

**Department of Chemistry**

Submitted

in fulfillment of the requirements of the degree of Doctor of Philosophy

to the



**INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI**

**April 2017**

*Dedicated to My Parents*

## Certificate

This is to certify that the thesis entitled “**Chemistry of dipyrinatogermynes and -stannylenes**” being submitted by **Mr. Chandan Kumar Jha** (Entry No.: 2009CYZ8530) to **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 him. **Mr. Chandan Kumar Jha** has worked under my supervision and has fulfilled all the requirements for the submission of his PhD thesis, which to my knowledge has reached the requisite standard and is worthy of consideration for the award of PhD 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.

Date: 11-04-2017

Place: New Delhi

**Prof. S. Nagendran**

Thesis Supervisor

Department of Chemistry

Indian Institute of Technology Delhi

Hauz Khas, New Delhi-110 016, India

## Acknowledgements

This journey started in January 2010 when I got a great opportunity to join in Prof. Selvarajan Nagendran's research group as his PhD student. I feel privileged to convey my deep and whole hearted gratitude to my thesis supervisor for his prolific supervision, extreme support, motivation, and care. From his vast knowledge and experience, I could learn several new synthetic tricks and gained a lot of new research ideas. The freedom that he gave helped a lot to develop my confidence and independency.

I wish to convey my sincere thanks to Prof. A. Ramanan, Prof. J. D. Singh, Prof. P. S. Pandey, and Prof. Sameer Sapra for teaching me material characterization, inorganic and organic synthesis, and supramolecular chemistry during my course work at IIT Delhi. I am very much thankful to Prof. N. G. Ramesh, Prof. D. Bandhopadhyay and Prof. Josemon Jacob (CPSC) for giving me their valuable suggestions during my comprehensive examination, fellowships extension, and PhD synopsis.

I also thank Prof. Pramit K. Chowdhury and Prof. S. Sapra for allowing me to use their lab facilities whenever I needed them.

I thank the present and past heads of the chemistry department for providing all the facilities to conduct my research.

I thank Mr. V. K. Sharma for fabricating various glasswares for me. Further, I thank Mr. Keshav, Mr. Munalal, and Mr. Alok for their help in recoding NMR spectra. I am grateful to the chemistry department office staffs and instrumentation lab staffs for helping me in all my official and instrumental lab activities, respectively. I am thankful to all the staff members in

the liquid nitrogen plant. Further, I am thankful to all the staff members at Karakoram hostel for their care during my stay at IIT Delhi.

Words are not enough to express my heartfelt appreciation and affection towards my lab mates Dr. Rahul Siwatch, Mr. Dharendra Yadav, Dr. Surendar Karwasara, Mr. Soumen Sinhababu, Mr. Mahendra Kumar Sharma, Dharmendar, and Raghav, who have helped me a lot during my work for this thesis. They gave me immense support during tough times, bond of friendship, fruitful scientific interactions, and wonderful research environment in the lab. I sincerely thank all the following past and present MSc, MTech, and summer research students for their support: Subroto, Vikash, Sunil, Nikhil, Nimai, Sameer, Saddam, Amanpreet, Santi, Ravi, Akhilesh, Sweta, and Bharat. I acknowledge the following colleagues from other research groups at IIT Delhi for their constant motivation: Dr. Dinesh, Nem, Keshav, Dheeraj, Ashima, Dharmendar K. gupta, Vineet Soni, Amit, Manoj, Kamal, Hemant, Shrinivas; Mr. Vineet, Pramod, Balender, Alpesh, Jatinder, Mayukh, Sakshi, Jayant, Sanjeev, Sandeep, and Sushma.

For unconditional help and continuous moral support, I acknowledge my guru Sri Sri Thakur Anukulchandra, father Sri Gunanand Jha, mother Smt. Pramila Devi, wife Priya Jha, son Gyan Jha, daughter Khusi Jha, sisters Rani Choudhary and Babita Jha, brother Hemat Kumar Jha, father-in-law Sri Pramod Jha and mother-in-law Smt. Rita Jha.

I acknowledge UGC, New Delhi, for the financial assistance.

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

Chandan Kumar Jha

## Abstract

The thesis entitled “Chemistry of dipyrinatogermynes and -stannynes” presents the details about the synthesis, characterization, stability, reactivity, and utility of dipyrromethene ligand stabilized germynes and stannynes. This thesis is divided into the six chapters. A brief description about each chapter is given below:

**Chapter 1:** This chapter presents brief details of heavier analogues of carbenes and protocols to make them stable. Subsequently, several recent developments in the divalent chemistry of heavier group 14 elements stabilized through various ligands are discussed. On the basis of these discussions, the objectives of this thesis are also mentioned.

**Chapter 2:** This chapter describes general procedures for cleaning and drying of glassware, purification of reagent and solvent, drying of solvents and gases, handling of air and moisture sensitive compounds, and synthesis of ligands. The source of various reagents, crystallographic details, and information regarding instruments used for characterization of compounds are also provided.

**Chapter 3a:** When the lithium salt of *meso*-mesityldipyrromethene was reacted with tin dichloride, *bis*-(dipyrinato)tin(II) complex **302** was obtained instead of the corresponding stannylene monochloride. It reacts with  $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{PhCN})_2$  and affords *bis*-(dipyrinato)palladium(II) complex **303** through metathesis and not the stannylene stabilized palladium complex. Nevertheless, lithium salt of a dipyrromethene with mesityl substituents at the  $\alpha'$ -positions reacts with tin dichloride and affords air and water stable stannylene monochloride complex  $^{\text{Mes}}\text{DPMSnCl}$  **305**, which is still reactive. Thus, its reaction with lithium hexamethyldisilazide and sodium-*N*-pyrrolide afforded stannylene amide

$^{Mes}DPMSnN(SiMe_3)_2$  **306** and stannylene-*N*-pyrrolide  $^{Mes}DPMSn-N$ -pyrrolide **308**, respectively. Interestingly, reaction of compound **306** with trimethylsilyl cyanide afforded the first stannylene monocyanoide  $^{Mes}DPMSnCN$  **307**. All the novel compounds were characterized by multinuclear NMR spectroscopy and the structures of compounds **302**, **306**, and **307** were confirmed by single crystal X-ray diffraction studies.

**Chapter 3b:** A germylenemonochloride complex  $^{Mes}DPMGeCl$  **311** that is stable in water containing solvents is isolated for the first time. Further, it reacts with cesium fluoride under ambient conditions (non inert atmosphere and water containing (non-dried) solvent) for the first time to afford water stable germylenemonofluoride  $^{Mes}DPMGeF$  **312**. Due to the usage of  $^{Mes}DPM$  ligand, these germylenemonohalides (**311** and **312**) show fluorescence in the visible region (555 and 538 nm, respectively). Compounds **311-312** are the first fluorescent germylenemonohalide complexes and are characterized by multinuclear NMR spectroscopy. The structure of both the compounds has also been proved by single crystal X-ray diffraction studies.

**Chapter 4:** In Chapter 3b, the ability of air and water stable  $^{Mes}DPMGeCl$  **311** to react with CsF under ambient conditions to afford another air and water stable germylene **312** was shown. To probe this ability of compound **311** further, and to isolate hitherto unknown water-stable germylene alkoxides and hydroxide, in this chapter, its reactivity with protic solvents, such as, alcohols and water, was tested. Thus, the reaction of  $^{Mes}DPMGeCl$  **311** with alcohols (ROH) in presence of one equivalent of cesium carbonate afforded the first water-stable germylene alkoxides  $^{Mes}DPMGeOR$  (R = Me **401**, Et **402**, *i*Pr **403**, *t*Bu **404**). The reaction of  $^{Mes}DPMGeCl$  **311** with an excess of water and cesium carbonate under atmospheric conditions resulted in the first water-stable germylene monohydroxide  $^{Mes}DPMGeOH$  **405**. Additionally, the

reactivity of compounds **401-405** to yield other water-stable germylenes was also probed. The reactions of  $^{Mes}DPMGeOR$  (R = Me **401**, Et **402**, *i*Pr **403**, H **405**) with trimethylsilylazide and trimethylsilylcyanide gave water-stable germylenes  $^{Mes}DPMGeN_3$  **406** and  $^{Mes}DPMGeCN$  **407**, respectively. Interestingly, the reactions of  $^{Mes}DPMGeOR$  (R = Me **401**, Et **402**, *i*Pr **403**) with trimethylsilanol resulted compounds **405**.

**Chapter 5:** In the earlier Chapters 3b and 4, nucleophilic substitution reactions of  $^{Mes}DPMGeCl$  **311** were discussed. As germylenes are known to react with elemental chalcogens/chalcogen precursors, alkyl halides, and suitable silver salts, the possibility of these reagents to react with the first DPM ligand stabilized germylene monochloride is checked in this chapter for the formation of DPM ligand stabilized germachalcogenides, oxidative addition products, and germylene cations. In this regard, the oxidative of  $^{Mes}DPMGeCl$  **311** with elemental sulphur and selenium did not occur. However, germylene *N*-pyrrolide  $^{Mes}DPMGe-N$ -pyrrolide **501** reacted with elemental chalcogens (S, Se) and afforded the corresponding germachalcogenides  $^{Mes}DPMGe(E)-N$ -pyrrolide (E = S **502**, Se **503**). Germylene monochloride **311** underwent oxidative addition reaction with methyl iodide and gave the oxidative addition product  $^{Mes}DPMGe(Cl)(Me)(I)$  **505** with limited solubility. Reaction of germylene monochloride **311** with silver triflate and silver hexafluoroantimonate(V) offered germylene triflate **506** and cationic germylene **507** with a coordinating THF, respectively.

**Chapter 6:** Cyanosilylation of aldehydes with  $Me_3SiCN$  using stannylenes cyanides ( $^{Mes}DPMSnCN$  (**307**), (*i*Bu<sub>2</sub>ATISnCN (**602**)) and germylene cyanide ( $^{Mes}DPMGeCN$  (**407**)) as catalysts is reported. Further, the regioselective (2+3) cycloaddition reaction of aromatic/aliphatic azides with various aromatic alkynes was performed using germylene stabilized copper(I) iodide complexes ( $[iBu_2ATIGe(Cl)](CuI)Py_2$  (**605**) and  $^{Mes}DPMGe(CuI)-$

*N*-Pyrrolide (**606**) as catalysts. Compound **606** was prepared through the reaction of *Mes*DPMGe-*N*-Pyrrolide **501** with one equivalent of CuI in DCM.

थीसिस "डिपाइरिनटो ज़रमीलीन और -स्टैनीलीनस के रसायनशास्त्र" संश्लेषण, लक्षण वर्णन, स्थिरता, प्रतिक्रिया और डिइपिरैमथेनि लैगंड की स्थिरता वाले जर्ममेनस और स्टैनीलीन के उपयोग के विवरण प्रस्तुत करते हैं। यह थीसिस छह अध्यायों में विभाजित है प्रत्येक अध्याय के बारे में एक संक्षिप्त विवरण नीचे दिया गया है:

अध्याय 1: यह अध्याय उन्हें स्थिर बनाने के लिए कार्बेन और प्रोटोकॉल के भारी अनुरूपता का संक्षिप्त विवरण प्रस्तुत करता है। इसके परिणामस्वरूप, विभिन्न समूह के माध्यम से स्थिर समूह के 14 तत्वों की भारी द्विपक्षीय रसायन विज्ञान में हालिया घटनाओं पर विचार-विमर्श किया गया है। इन चर्चाओं के आधार पर, इस शोध के उद्देश्यों का भी उल्लेख किया गया है।

अध्याय 2: यह अध्याय कांच के बने पदार्थों की सफाई और सुखाने, अभिकर्मक और विलायक की शुद्धिकरण, सॉल्वेंट्स और गैसों को सुखाने, वायु और नमी के संयुग्मक संयुग्मों को नियंत्रित करने, और लिगैंड के संश्लेषण के लिए सामान्य प्रक्रियाओं का वर्णन करता है। विभिन्न अभिकर्मकों, क्रिस्टलोग्राफिक विवरण और यौगिकों के लक्षण वर्णन के लिए इस्तेमाल किए गए उपकरणों के बारे में जानकारी का स्रोत भी प्रदान किया जाता है।

अध्याय 3 ए: जब टिन डाइक्लोराइड ( $\text{SnCl}_2$ ) के साथ मेसो-मेसीथिडाइपिरैमथेने के लिथियम नमक को प्रतिक्रिया दी गई थी, तो स्टैनीलीन मोनोकोराइड के बजाय बीस- (डिपरिनेटो) टिन (II) कॉम्प्लेक्स 302 प्राप्त किया गया था। यह  $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$  के साथ प्रतिक्रिया करता है और बीस- (डिपरिनेटो) पैलेडियम (II) मेटेटिसेस के माध्यम से जटिल 303 देता है और स्टैनीलीन स्थिर पैलेडियम नहीं। फिर भी,  $\alpha'$ - पदों पर मेसिटाल पदार्थों के साथ एक डीपिरैमथेने के लिथियम नमक टिन डाइक्लोराइड के साथ प्रतिक्रिया करता है और हवा और पानी स्थिर स्थिरकारी मोनोक्लोराइड परिसर मेसिपुएसएमसीएल 305 देता है, जो अभी भी प्रतिक्रियाशील है। इस प्रकार, लिथियम हेक्सामेथिडिसीलाज़ाइड और सोडियम-एन-पियरोलीइड के साथ इसकी प्रतिक्रिया क्रमशः स्टीनिलिन एमाइड 306 और स्टेनिलिलिन-एन-पैरोलीइड डीपीएमएसएन-एन-पीरॉलीइड 308 को मिली है। दिलचस्प बात यह है कि ट्राइमेथिलसिलिल साइनाइड के साथ मिश्रित 306 की प्रतिक्रिया ने पहली बार स्टेनिलिलिन मोनोकायनाइड मेसडैपियाएनसीएन 307 का प्रावधान किया। सभी उपन्यास यौगिकों को बहु-विभक्त एनएमआर स्पेक्ट्रोस्कोपी की विशेषता थी और यौगिकों की संरचना 302, 306 और 307 एकल क्रिस्टल एक्स-रे विवर्तन अध्ययन द्वारा पुष्टि की गई थी।

अध्याय 3 बी: एक जीरमेलेमेनोक्लोराइड कॉम्प्लेक्स मेसडीपीएमजीईएल 311 जो कि सोलेंट्स युक्त पानी में स्थिर है पहली बार अलग-अलग है। इसके अलावा, यह सीज़ियम फ्लोराइड के साथ परिवेशी परिस्थितियों (गैर निर्बाध वायुमंडल और पानी युक्त (गैर-सूखे) विलायक के लिए प्रतिक्रिया करता है) पहली बार जल स्थिर ज़रमीलीनमोनोफ्लोरैड  $\text{MesDPMGeF}$  312 को पेश करने के

लिए। MesDPM ligand के उपयोग के कारण, इन germylenemonohalides (311 और 312 ) दिखाई क्षेत्र में प्रतिदीप्ति दिखाना (क्रमशः 555 और 538 एनएम)। यौगिकों 311-312 पहले फ्लोरोसेंट germylenemonohalide परिसरों हैं और बहु-विभक्त एनएमआर स्पेक्ट्रोस्कोपी की विशेषता है। दोनों यौगिकों की संरचना एकल क्रिस्टल एक्स-रे विवर्तन अध्ययनों से भी साबित हुई है।

अध्याय 4: अध्याय 3 बी में, हवा और पानी की स्थिर क्षमता मेसडीपीएमजीईसी 311 को सीएसएफ के साथ प्रतिक्रिया करने के लिए परिवेश की स्थिति के लिए एक और हवा और पानी स्थिर जीरियम 312 दिखाया गया था। इस अध्याय में, 311 आगे यौगिक की इस क्षमता की जांच करने के लिए, और अब तक अज्ञात जल-स्थिर जर्मलालीन अल्कोक्सिड्स और हाइड्रॉक्साइड को अलग करने के लिए, प्रोटीन सॉल्वेंट्स, जैसे अल्कोहल और पानी के साथ इसकी प्रतिक्रिया, जांच की गई थी। इस प्रकार, सीज़ियम कार्बोनेट के समतुल्य की उपस्थिति में एमएसडीपीएमजीईएल 311 की शराब (आरओएच) के साथ प्रतिक्रिया से पहले जल-स्थिर जर्मलाइन अल्कोक्सिड मेसडीपीएमजीयर (आर = मी 401, एट 402, आईपीआर 403, टीबीयू 404) मिला था। वायुमंडलीय स्थितियों के तहत पानी और सीज़ियम कार्बोनेट के अधिक से अधिक MesDPMGeCl 311 की प्रतिक्रिया के परिणामस्वरूप पहले जल-स्थिर जर्मलालीन मोनोहाइड्रोक्साइड मेसडीपीएमजीओएच 405 हुआ। इसके अतिरिक्त, अन्य पानी-स्थिर जर्मलाइंस उपज करने के लिए यौगिकों 401-405 की प्रतिक्रिया भी जांच की गई। ट्रीमेथाइलसिलीलाजीइड और ट्राइमेथिलसिलीसिनाइड के साथ मेसडीपीएमजीयर (आर = मी 401, एटी 402, आईपीआर 403, एच 405) की प्रतिक्रियाओं ने क्रमशः जल-स्थिर जर्मलिनस मेसडीपीएमजीएन 3 406 और मेसडीपीएमजीईसीएन 407 दिया। दिलचस्प बात यह है कि ट्राइमेथाइलसिलाणोल के साथ मेसडीपीएमजीओआर (आर = मी 401, एट 402, आईपीआर 403) की प्रतिक्रियाओं ने यौगिकों के परिणामस्वरूप 405।

अध्याय 5: पहले अध्याय 3 बी और 4 में, MesDPMGeCl 311 के न्यूक्लियोक्लिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाओं पर चर्चा हुई थी। जैसे कि जीर्मिलीनों को मौलिक chalcogens / chalcogen precursors, alkyl halides, और उपयुक्त चांदी लवण के साथ प्रतिक्रिया करने के लिए जाना जाता है, डीपीएम ligand के गठन के लिए इस डीपीएम ligand स्थिर germylene मोनोकोलाइड स्थिर साथ प्रतिक्रिया करने के लिए इन अभिकर्मकों की संभावना है, germachalcogenides स्थिर, ऑक्सीडेटिव एक्साइज उत्पाद, और जीर्मिलीन सीमेंट्स। इस संबंध में, मौलिक सल्फर और सेलेनियम के साथ MesDPMGeCl 311 का ऑक्सीडेटिव नहीं हुआ। हालांकि, जिर्मिलीन एन-पियरोलीइड मेसडीपीएमजी-एन-पायरोलीइड 501 ने मौलिक चाल्कोजनों (एस, से) के साथ प्रतिक्रिया व्यक्त की और इसी जीर्माचालकोजिनेसियस मेसडीपीएमजी (ई) -एन-पिरोलाइड (ई = एस 502, से 503) प्रदान की। गेर्मिलीन मोनोकोराइड 311 मिथाइल आइडोडाइड के साथ ऑक्सीडेटिव एक्ज़ीक्यूटिव प्रतिक्रिया से कम हुआ और सीमित विलेयता के साथ

ऑक्सीडेटिव एक्कायर्ड उत्पाद मेसडीपीएमजी (सीएल) (मी) (आई) 505 दिया। जर्मिलीन मोनोक्लोराइड 311 का रजत त्रिफला और रजत हेक्साफ्लोरायुरंटमोनेट (वी) के साथ क्रमशः एक समन्वयित THF के साथ जीर्मिलीन ट्राप्लेट 506 और केशनिक जीरमिलीन 507 की पेशकश की।

अध्याय 6: उत्प्रेरक के रूप में स्टेनलिलीन साइनाइड (मेसडीपीएमएसएनसीएन (307), (iBu<sub>2</sub>ATISnCN (602)) और जीरमेलेन साइनाइड (मेसडीपीएमजीईसीएन (407)) का उपयोग करते हुए मे 3 एसईसीएन के साथ सल्लोओलिडेशन की सूचना दी जाती है। इसके अलावा, रेग्यूजेक्लेक्टिव (2 + 3) सुराग की साइकोलोडिशन प्रतिक्रिया / विभिन्न सुगन्धित अलकाइंस के साथ एलीफाइट अजीड्स उत्प्रेरक के रूप में जीर्मिलीन स्थिर तांबा (आई) आयोडाइड परिसरों ((iBu<sub>2</sub>ATIGe (सीएल)) (सीयूआई) पीए 2 (605) और मेसडीपीएमजी (सीयूआई) -एन-पाइरोलॉइड (606)) का उपयोग किया जाता है। डीसीएम में कूर्ई के बराबर के साथ मेसडीपीएमजी-एन-पायरोलीड 501 की प्रतिक्रिया के माध्यम से तैयार किया गया था।

# Table of Contents

Certificate.....	i
Acknowledgements.....	ii
Abstract.....	iii
List of Figures.....	xiii
List of Tables.....	xv
List of Symbols and Abbreviations.....	xvii
<b>Chapter 1: Introduction</b>	
1.1 Group 14 metallylenes.....	1
1.1.1 General route for the synthesis of NHGes and NHSns.....	3
1.1.2 General reactivity of NHGes and NHSns.....	4
1.2 Recent developments in the reactivity of NHGes and NHSns.....	5
1.2.1 Nucleophilic substitution reactions.....	5
1.2.2 Oxidative addition/insertion reactions.....	10
1.2.3 Adduct formation.....	15
1.2.4 Reduction of metallylenes.....	20
1.2.5 Miscellaneous reaction of metallylenes.....	24
1.2.6 Catalytic applications of metallylenes and metallylene stabilized metal complexes.....	28
1.3 Objectives.....	30
References.....	31
<b>Chapter 2: General experimental techniques</b>	
2.1. Cleaning and drying of glassware.....	37
2.2. source of reagents and solvents.....	38
2.3. Drying of solvents and gases.....	38

2.3.1. Drying of solvents.....	38
2.3.2. Drying of gases .....	39
2.4. Purification of reagents .....	39
2.5. Handling of compounds.....	39
2.6. Details of instruments used.....	40
2.7. Details of software used.....	41
2.8. Synthesis of starting materials .....	41
2.8.1. Synthesis of 5-mesityldipyrrromethene .....	41
2.8.2. Synthesis of 1,5,9-trimesityldipyrrromethene .....	42
2.8.3. Synthesis of [ <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ATIGe(Cl)](CuI)Py <sub>2</sub> <b>605</b> .....	43
References.....	43
 <b>Chapter 3a:Synthesis and reactivity of dipyrinate stabilized tin(II) complexes</b>	
3a.1 Introduction.....	45
3a.2 Results and discussion.....	46
3a.2.1 Synthesis .....	46
3a.2.2 Spectra.....	50
3a.2.3 Molecular structures of compounds <b>302</b> , <b>306</b> , and <b>307</b> .....	52
3a.3 Expeimental section .....	54
3a.4 Conclusions .....	58
3a.5 X-ray data collection for compounds <b>302</b> , <b>306</b> , and <b>307</b> .....	58
References.....	61
 <b>Chapter 3b:Synthesis of water stable dipyrinatogermylene monochloride complex and its reactivity under ambient conditions</b>	
3b.1 Introduction.....	63
3b.2 Results and discussion .....	65

3b.2.1 Synthesis .....	65
3b.2.2 Spectra.....	69
3b.2.3 Molecular structures of compounds <b>311-312</b> .....	69
3b.2.4 Optical studies of compounds <b>311-312</b> .....	72
3b.3 Experimental section.....	74
3b.4 Conclusions.....	75
3b.5 Crystallographic parameters of compound <b>311</b> .....	76
References.....	79

**Chapter 4: Reactions of dipyrinatogermylene monochloride complex with protic solvents under ambient conditions**

4.1 Introduction.....	83
4.2 Results and discussion .....	86
4.2.1 Synthesis .....	86
4.2.2 Spectra.....	91
4.2.3 Molecular structures of compounds <b>404-407</b> .....	92
4.2.4 Optical studies.....	96
4.3 Experimental section.....	97
4.4 Conclusions.....	102
4.5 Crystallographic parameters of compounds <b>404-407</b> .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
References.....	106

**Chapter 5: Reactivity of DPMGeCl with Elemental Chalcogens, Alkyl Halide, and Silver Salts**

5.1 Introduction.....	109
5.2 Results and discussion .....	113
5.2.1 Synthesis .....	113
5.2.2 Spectra.....	118

5.2.3 Molecular structures of compounds <b>501, 502, 504, 506, and 507</b> .....	119
5.3 Experimental section.....	125
5.4 Conclusion .....	128
5.5 Crystallographic parameters of Compounds <b>501, 502, 504, and 507</b> .....	129
References.....	133
<b>Chapter 6:Catalysis using germanium(II) and tin(II) complexes</b>	
6.1 Introduction.....	135
6.2 Results and discussion .....	138
6.2.1 Synthesis .....	138
6.2.2 Catalytic applications.....	140
6.2.2.1 Cyanosilylation using germylene <b>407</b> and stannylenes <b>307</b> and <b>602</b> .....	140
6.2.2.2 Click reactions using germylene stabilized copper(I) complexes <b>605-606</b> .....	143
6.2.3 Spectra.....	149
6.2.4 Molecular structure of compound <b>603</b> .....	150
6.3 Experimental section.....	152
6.4 Conclusions.....	162
6.5 Crystallographic parameters of compound <b>603</b> .....	162
References.....	165
Author's Profile .....	170
<b>Research Publications</b> .....	171

## List of Figures

Figure No.	Figure Caption	Page No.
3.1	$^1\text{H}$ NMR spectrum of $^{\text{Mes}}\text{DPMSnCl}$ <b>305</b> (~ 10 mg) in (a) dry $\text{CDCl}_3$ (0.4 mL) and (b) $\text{CDCl}_3$ (0.4 mL) recorded after 12 h from the addition of excess water (0.1 mL)	49
3.2	Molecular structure of compound <b>302</b>	52
3.3	Molecular structure of compound <b>306</b>	53
3.4	Molecular structure of compound <b>307</b>	54
3.5	$^1\text{H}$ NMR spectrum of compound <b>311</b> (~ 10 mg) in (a) dry $\text{CDCl}_3$ (0.4 mL) and (b) $\text{CDCl}_3$ (0.4 mL) recorded after 12 h from the addition of excess water (0.1 mL)	67
3.6	$^1\text{H}$ NMR spectrum of compound <b>312</b> (~ 10 mg) in (a) dry $\text{CDCl}_3$ (0.4 mL) and (b) $\text{CDCl}_3$ (0.4 mL) recorded after 12 h from the addition of excess water (0.1 mL)	68
3.7	Molecular structure of compound <b>311</b>	70
3.8	Molecular structure of compound <b>312</b>	71
3.9	Absorption spectra of compounds <b>311</b> and <b>312</b> recorded using their 3 $\mu\text{M}$ solutions in toluene	73
3.10	Emission spectra of compounds <b>311</b> and <b>312</b> recorded using their 3 $\mu\text{M}$ solutions in toluene	74
4.1	$^1\text{H}$ NMR Spectrum of compound <b>406</b> (~ 10 mg) in (a) dry $\text{CDCl}_3$ (0.4 mL) and (b) $\text{CDCl}_3$ (0.4 mL) recorded after 12 h from the addition of excess water (0.1 mL)	89
4.2	$^1\text{H}$ NMR Spectrum of compound <b>406</b> (~ 10 mg) in (a) dry $\text{CDCl}_3$ (0.4 mL) and (b) $\text{CDCl}_3$ (0.4 mL) recorded after 12 h from the addition of excess water (0.1 mL)	90

4.3	Molecular structure of compound <b>404</b>	93
4.4	Molecular structure of compound <b>405</b>	94
4.5	Molecular structure of compound <b>406</b>	95
4.6	Molecular structure of compound <b>407</b>	96
4.6	Absorption spectra of compounds <b>401</b> , <b>405</b> , <b>406</b> and <b>407</b> recorded using their 3 $\mu$ M solutions in toluene	97
5.1	$^1\text{H}$ NMR spectrum of compound <b>501</b> in (a) dry $\text{CDCl}_3$ and (b) $\text{CDCl}_3$ with water (recorded after 12 h from the time of addition of water)	114
5.2	Molecular structure of compound <b>501</b>	120
5.3	Molecular structure of compound <b>502</b>	121
5.4	Molecular structure of compound <b>504</b>	122
5.5	Molecular structure of compound <b>506</b>	123
5.6	Molecular structure of compound <b>507</b>	124
6.1	Molecular structure of compound <b>603</b>	151

## List of Tables

Table No.	Table Caption	Page No.
3.1	Crystallographic parameters of compounds <b>302</b> , <b>306</b> , and <b>307</b>	58
3.2	Crystallographic parameters of compound <b>311</b>	78
4.1	Crystallographic parameters of compounds <b>404-407</b>	102
5.1	Crystallographic parameters of compounds <b>501</b> , <b>502</b> , <b>504</b> , and <b>507</b>	129
6.1	Cyanosilylation of aliphatic aldehydes using 0.1 mol% of <i>t</i> Bu <sub>2</sub> ATISnCN <b>602</b> , <i>Mes</i> DPMSnCN <b>307</b> and <i>Mes</i> DPMGeCN <b>407</b>	141
6.2	Substrate scope for alkynes and azides and reaction conditions for catalyst <b>605</b> catalyzed (2+3) cycloaddition reactions	146
6.3	Substrate scope for alkynes and azides and reaction conditions for catalyst <b>606</b> catalyzed (2+3) cycloaddition reactions	147
6.4	Substrate scope for alkynes and reaction conditions for synthesis of <i>bis</i> -triazole using catalyst <b>605</b>	148
6.5	Substrate scope for alkynes and reaction conditions for synthesis of <i>bis</i> -triazole using catalyst <b>606</b>	149
6.6	Crystallographic parameters of compound <b>603</b>	162

## 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
$\mu\text{M}$	micro molar	<sup>t</sup> Bu	<i>iso</i> -butyl
Å	angstrom	<sup>t</sup> Pr	<i>iso</i> -propyl
Anal	analysis	IR	infra red
au	atomic unit	<i>J</i>	coupling constant
bs	broad singlet	K	Kelvin
Calcd	calculated	Kcal	kilocalorie
cm	centimeter	LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
COD	cyclooctadiene	<i>m/z</i>	mass-to-charge ratio
Cp	cyclopentadienyl	Me	methyl
Cy	cyclohexyl	Mes	mesityl
DCM	dichloromethane	mg	milligram
dd	double doublet	MHz	megahertz
dec	decomposition	min.	minute
deg	degree	mL	milliliter
DME	dimethoxyethane	MO	molecular orbital
dmpe	bis(dimethylphosphino)ethane	Mp	melting point
EI	electron ionization	MS	Mass spectrometry
ESI	Electrospray ionization	NHC	<i>N</i> -heterocyclic carbene
Et	ethyl	nm	nanometer
ex.	excess	NMR	nuclear magnetic resonance
g	gram	<sup>n</sup> Pr	<i>normal</i> -propyl
Ph	phenyl	OTf	triflate

ppm	parts per million	tmeda	tetramethylethylenediamine
Py	pyridine	TMS	trimethylsilyl
Pz	pyrazolyl	UV	ultra violet
rt	room temperature	$\varepsilon$	Extinction coefficient
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -butyl	$\delta$	(delta) chemical shift
THF	tetrahydrofuran	$\Delta G$	change in free energy
TLC	thin layer chromatography	$\lambda$	(lambda) wave length