

**METALLENES AND METALLENE
CATIONS AS EFFICIENT CATALYSTS FOR
CYANOSILYLATION AND HYDROBORATION
REACTIONS**

VIVEK KUMAR SINGH



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

JULY 2024

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

**METALLYLENES AND METALLYLENE
CATIONS AS EFFICIENT CATALYSTS FOR
CYANOSILYLATION AND HYDROBORATION
REACTIONS**

by

VIVEK KUMAR SINGH

Submitted

in fulfilment of the requirements of the degree of

Doctor of Philosophy

to the



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

JULY 2024

Dedicated to my Family

Certificate

This is to certify that the thesis entitled “**Metallylenes and Metallylene Cations as Efficient Catalysts for Cyanosilylation and Hydroboration Reactions**” being submitted by **Mr. Vivek Kumar Singh (Entry Number: 2017CYZ8113)** 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. Vivek Kumar Singh** 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: 03-07-2024

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, Banaras Hindu University, Varanasi, I joined Prof. S. Nagendran's research group as a research scholar in July 2017. I was warmly welcomed by Prof. S. Nagendran and group members. I would like to express my sincere gratitude to my supervisor Prof. S. Nagendran, for mentoring me not only in academics but personally also. 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 various experiences by working in the low valent chemistry of group 14 elements under his guidance.

I wish to convey my sincere thanks to Prof. J. D. Singh, Prof. Ravi Sankar, Prof. N. Jain, and Dr. S. Paria for their specialized teaching during my coursework at IIT Delhi. I am very thankful to my SRC committee members, Prof. A. J. Elias, Dr. S. Paria, and Prof. S. Bhabani, for their valuable suggestions during my comprehensive examination and PhD synopsis. I am grateful to the Head, Prof. S. Pandey, 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 and assistance during my PhD journey.

I would like to thank Dr Mahendra, Dr Dharmendra, Dr Pritam, Pratima, Prakash, Hemant, Akhil, Arvind, Manoj, and Vishal for creating a friendly environment in the lab and providing useful suggestions. Thanks to Manjeet and Upanshu for helping me with NMR. I am always grateful for the boundless care, support, and love of my parents (Smt. Bela Singh and Shri Lalji Singh), brother (Amit), and sisters (Anshu and Anju) for always standing with me and providing constant motivation throughout my life. Special thanks to Prabhakar, Rajashree, Preeti, Ruchi, Swati, and Archishmati for making my PhD memorable. At last, I bow down to the almighty God for blessing me with health, supportive people and all the good opportunities.

Vivek Kumar Singh

Abstract

The thesis entitled “Metallylenes and Metallylene Cations as Efficient Catalysts for Cyanosilylation and Hydroboration Reactions” presents the details about the synthesis and reactivity (substitution and oxidation reactions) of various germlyenes and stannylenes. The thesis is divided into six chapters. A brief description of each chapter is given below:

Chapter 1: This chapter illustrates *N*-heterocyclic germlyenes and *N*-heterocyclic stannylenes by discussing their synthesis and reactivity (nucleophilic substitution and oxidation reactions). Furthermore, the applications of *N*-heterocyclic germlyenes and stannylenes as catalysts are discussed. Based on these aspects, the scope and objectives of the thesis are mentioned.

Chapter 2: This chapter details cleaning and drying glassware, drying of solvents for synthesis and NMR spectroscopy, drying of gases, handling of air- and moisture-sensitive compounds, synthesis of previously reported compounds, commercial sources of chemicals, and instruments used for synthesis and characterization. Additionally, it mentions the software utilized for the thesis work.

Chapter 3: Stannylenes have gained significant attention as catalysts in recent years. There was no example of a functionalized stannylene functioning as a catalyst for the cyanosilylation of aldehydes. Accordingly, this chapter describes the synthesis of functionalized stannylenes (stannylene amide **302**, stannylene pyrrolide **303**, stannylene acetate **304**, and stannylene cyanide **305**) and the catalytic application of compound **305**. The first stannylene cyanide [(L)SnCN] (**305**) can be obtained using the substitution reaction of either stannylene amide [(*i*-Bu)₂ATISnN(SiMe₃)₂] (**302**) or stannylene pyrrolide [(*i*-Bu)₂ATISn(NC₄H₄)] (**303**) or stannylene acetate [(*i*-Bu)₂ATISn(OCOCH₃)] (**304**) using an excess of trimethylsilyl cyanide (L = aminotroponimate (ATI)). Catalytic cyanosilylation of a range of aliphatic and aromatic aldehydes was performed using 0.1–2.0 mol% of compound **305** at rt–50 °C under solvent-

free conditions in 0.33–2.0 h. The isolation of a structurally defined intermediate confirms the mechanism of this catalytic process.

Chapter 4: In the previous chapter, the catalytic ability of a neutral metallylene in the cyanosilylation of aldehydes was demonstrated. This chapter is devoted to catalysis by a cationic metallylene. Accordingly, the synthesis of two new metallylene cations, [(*i*-Bu)₂ATIGe][B(C₆F₅)₄] (**401**) and [(*i*-Bu)₂ATISn][B(C₆F₅)₄] (**402**), and the Ge(II) cation's function as a catalyst in the cyanosilylation of aldehydes and ketones are showcased. Compounds **401** and **402** were obtained by reacting germylene monochloride [(*i*-Bu)₂ATIGeCl] (**101**) and stannylene monochloride [(*i*-Bu)₂ATISnCl] (**301**) with [NaB(C₆F₅)₄], respectively (ATI = aminotroponimate). The catalytic cyanosilylation of various aldehydes and ketones using 0.075-0.75 mol% of compound **401** was achieved in 5-45 min. The catalytic efficiency seen with aliphatic aldehydes was around 15800 h⁻¹; this makes compound **401** the best low-valent main-group catalyst for the cyanosilylation of aldehydes and ketones.

Chapter 5: Though various stannylenes and stannylene cations are used in homogenous catalysis, bis(stannylenes) and bis(stannylene) cations are hardly explored as catalysts. Although several types of bis(metallylenes) and bis(metallylene) cations are known, a class of bis(metallylene) cations where a dianion separates two stannylene cation moieties is unknown. Accordingly, this chapter illustrates the preparation of dianion-separated bis(stannylene) cations and their catalytic applications for aldehyde and ketone hydroboration. The dianion-separated bis(stannylene) cations [(*i*-Bu)₂ATISn₂(Zn₂I₆)] (**501**) and [(*i*-Bu)₂ATISn₂(ZnI₄)] (**502**) are obtained by reacting stannylenes (**302-304**) with ZnI₂ in a molar ratio of 2:3 (**501**) and 1:1 (**502**) in toluene and THF, respectively (ATI = aminotroponimate). Compounds **501** and **502** are the first examples of anion-separated bis(stannylene) cations. Remarkably,

compounds **501** and **502** are found as the most efficient catalysts for the hydroboration of aldehydes with TOF values of $\sim 150,000 \text{ h}^{-1}$.

Chapter 6: This chapter presents the attempted synthesis of stannacarbonyl compounds through various strategies. Stannacarbonyl compounds are the tin analogs of carbonyl compounds with a formal Sn(IV)=O bond. Although several silacarbonyl and germacarbonyl compounds are isolated as stable species, there has been no report on stannacarbonyl compounds until now. This chapter presents the attempted synthesis of stannacarbonyl compounds through various strategies. In the donor-first approach, aminotroponiminatotin- μ -oxo dimers **603**, **604**, and **607** were prepared as precursors. The reactions of dimers **603** and **604** with Lewis acids, such as SnCl₂ and GeCl₂·1,4-dioxane, resulted in Sn(IV) compounds **605** and **606**, not the desired stannacarbonyl compounds. Also, the reaction of compound **607** with ZnI₂ gave the salt [(*i*-Bu)₂ATI₂][Zn₂I₆][H₂ATI(*i*-Bu)₂] (**608**). Considering these results, the other strategy, the acceptor-first approach, was tried. In this method, stannylene→Lewis acid adduct must be isolated first and then reacted with an oxygen source. Accordingly, the reactions of stannylene amide **302** with SnCl₂ and GeCl₂·1,4-dioxane were carried out; instead of the expected stannylene adducts, stannylene monochloride **301** and aminogermylene→SnCl₂ adduct **609** were obtained. Similarly, stannylene pyrrolide **304**'s reaction with Lewis acid B(C₆F₅)₃ afforded stannylene cation [(*i*-Bu)₂ATISn][B(C₆F₅)₃(py)] (**610**) and not the desired adduct. Considering all these difficulties encountered with isolating stannacarbonyl compounds with formal Sn=O bonds, the reactions of stannylenes **302**, **303**, and **305** with elemental sulfur were pursued to isolate thiostannacarbonyl compounds with Sn=S bonds. Though these reactions did not afford the expected results, a tin-sulfur cluster [(*i*-Bu)₂ATISn]₄Sn₆S₁₀ (**611**) with a Sn₆S₁₀ core was obtained for the first time from stannylene.

सारांश

"सायनोसिलिलेशन और हाइड्रोबोरेशन अभिक्रियाओं के लिए कुशल उत्प्रेरक के रूप में मेटलाइलीन और मेटलाइलीन धनायन" शीर्षक वाली थीसिस विभिन्न जर्माइलीन और स्टैनाइलीन के संश्लेषण और अभिक्रियाशीलता (प्रतिस्थापन और ऑक्सीकरण अभिक्रियाओं) के बारे में विवरण प्रस्तुत करती है। थीसिस छह अध्यायों में विभाजित है। प्रत्येक अध्याय का संक्षिप्त विवरण नीचे दिया गया है:

अध्याय 1: यह अध्याय उनके संश्लेषण और अभिक्रियाशीलता (न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन और ऑक्सीकरण अभिक्रियाओं) पर चर्चा करके एन-हेटरोसाइक्लिक जर्माइलीन और एन-हेटरोसायक्लिक स्टैनाइलीन को चित्रित करता है। इसके अलावा, उत्प्रेरक के रूप में एन-हेटरोसायक्लिक जर्माइलीन और स्टैनाइलीन के अनुप्रयोगों पर चर्चा की गई है। इन पहलुओं के आधार पर, थीसिस के दायरे और उद्देश्यों का उल्लेख किया गया है।

अध्याय 2: इस अध्याय में कांच के बर्तनों की सफाई और सुखाने, संश्लेषण और एनएमआर स्पेक्ट्रोस्कोपी के लिए विलायकों को सुखाने, गैसों को सुखाने, हवा और नमी के प्रति संवेदनशील यौगिकों को संभालने, पहले बताए गए यौगिकों के संश्लेषण, रसायनों के वाणिज्यिक स्रोतों और संश्लेषण के लिए उपयोग किए जाने वाले उपकरणों का विवरण दिया गया है। इसके अतिरिक्त, इसमें थीसिस कार्य के लिए उपयोग किए जाने वाले सॉफ्टवेयर का भी उल्लेख है।

अध्याय 3: हाल के वर्षों में स्टैनाइलीन ने उत्प्रेरक के रूप में महत्वपूर्ण ध्यान आकर्षित किया है। एल्डिहाइड के सायनोसिलिलेशन के लिए उत्प्रेरक के रूप में कार्यशील स्टैनाइलीन का कोई उदाहरण नहीं था। तदनुसार, यह अध्याय कार्यात्मक स्टैनाइलीन (स्टैनाइलीन एमाइड **302**, स्टैनाइलीन पाइरोलाइड **303**, स्टैनाइलीन एसीटेट **304**, और स्टैनाइलीन साइनाइड **305**) के संश्लेषण और यौगिक **305** के उत्प्रेरक अनुप्रयोग का वर्णन करता है। पहला स्टैनाइलीन साइनाइड [(एल) एसएनसीएन] (**305**), या तो

स्टैनाइलीन एमाइड $[(i\text{-Bu})_2\text{ATISnN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (302) या स्टैनाइलीन पाइरोलाइड $[(i\text{-Bu})_2\text{ATISn}(\text{NC}_4\text{H}_4)]$ (303) या स्टैनाइलीन एसीटेट $[(i\text{-Bu})_2\text{ATISn}(\text{OCOCH}_3)]$ (304) की प्रतिस्थापन प्रतिक्रिया का उपयोग करके प्राप्त किया जा सकता है। ट्राइमिथाइलसिलिल साइनाइड (एल = एमिनोट्रोपोनिमिनेट (एटीआई)) की अधिकता का उपयोग करते हुए। 0.33-2.0 घंटे में विलायक-मुक्त स्थितियों के तहत $rt-50\text{ }^\circ\text{C}$ पर यौगिक 305 के 0.1-2.0 mol% का उपयोग करके एलिफैटिक और सुगंधित एल्डिहाइड की एक श्रृंखला का कैटेलिटिक साइनोसिलिलेशन किया गया था। संरचनात्मक रूप से परिभाषित मध्यवर्ती का अलगाव इस उत्प्रेरक प्रक्रिया के तंत्र की पुष्टि करता है।

अध्याय 4: पिछले अध्याय में, एल्डिहाइड के सायनोसिलिलेशन में एक तटस्थ मेटलाइलीन की उत्प्रेरक क्षमता का प्रदर्शन किया गया था। यह अध्याय धनायनित मेटलाइलीन द्वारा उत्प्रेरण के लिए समर्पित है। तदनुसार, दो नए मेटलाइलीन धनायनों का संश्लेषण, $[(i\text{-Bu})_2\text{ATIGe}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (401) और $[(i\text{-Bu})_2\text{ATISn}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (402), और एल्डिहाइड और कीटोन के सायनोसिलिलेशन में उत्प्रेरक के रूप में Ge(II) धनायन के कार्य को प्रदर्शित किया गया है। यौगिक 401 और 402 क्रमशः जर्मलीन मोनोक्लोराइड $[(i\text{-Bu})_2\text{ATIGeCl}]$ (101) और स्टैनाइलीन मोनोक्लोराइड $[(i\text{-Bu})_2\text{ATISnCl}]$ (301) को $[\text{NaB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ के साथ प्रतिक्रिया करके प्राप्त किए गए थे (ATI = एमिनोट्रोपोनिमिनेट)। यौगिक 401 के 0.075-0.75 mol% का उपयोग करके विभिन्न एल्डिहाइड और कीटोन का उत्प्रेरक सायनोसिलिलेशन 5-45 मिनट में हासिल किया गया था। एलिफैटिक एल्डिहाइड के साथ देखी गई उत्प्रेरक दक्षता लगभग 15800 h^{-1} थी; यह यौगिक 401 को एल्डिहाइड और कीटोन के सायनोसिलिलेशन के लिए सर्वोत्तम निम्न-वैलेंट मुख्य-समूह उत्प्रेरक बनाता है।

अध्याय 5: यद्यपि विभिन्न स्टैनाइलीन और स्टैनाइलीन धनायनों का उपयोग समरूप उत्प्रेरक में किया जाता है, बिस (स्टैनाइलीन) और बिस (स्टैनाइलीन) धनायनों को उत्प्रेरक के रूप में शायद ही खोजा जाता है। हालाँकि कई प्रकार के बिस (मेटलाइलीन) और बिस (मेटलाइलीन) धनायनों को जाना जाता है, बिस

(धात्विक) धनायनों का एक वर्ग जहां एक डायनियन दो स्टैनाइलीन धनायन भागों को अलग करता है, अज्ञात है। तदनुसार, यह अध्याय डायनियन-पृथक बिस (स्टैनाइलीन) धनायनों की तैयारी और एल्लिहाइड और कीटोन हाइड्रोबोरेशन के लिए उनके उत्प्रेरक अनुप्रयोगों को दर्शाता है। डायनियन-पृथक बिस (स्टैनाइलीन) धनायन $[(i-Bu)_2ATISn_2(Zn_2I_6)]$ (501) और $[(i-Bu)_2ATISn_2(ZnI_4)]$ (502) स्टैनाइलीन (302-304) को ZnI_2 के साथ प्रतिक्रिया करके प्राप्त किए जाते हैं। टोल्यूनि और टीएचएफ में क्रमशः 2:3 (501) और 1:1 (502) के दाढ़ अनुपात में (एटीआई = एमिनोट्रोपोनिमिनेट)। यौगिक 501 और 502 आयन-पृथक बिस (स्टैनाइलीन) धनायनों के पहले उदाहरण हैं। उल्लेखनीय रूप से, यौगिक 501 और 502 $\sim 150,000\text{ h}^{-1}$ के टीओएफ मूल्यों के साथ एल्लिहाइड के हाइड्रोबोरेशन के लिए सबसे कुशल उत्प्रेरक के रूप में पाए जाते हैं।

अध्याय 6: यह अध्याय विभिन्न रणनीतियों के माध्यम से स्टैनाकार्बोनिल यौगिकों के संश्लेषण का प्रयास प्रस्तुत करता है। स्टैनाकार्बोनिल यौगिक औपचारिक $Sn(IV)=O$ बंधन वाले कार्बोनिल यौगिकों के टिन एनालॉग हैं। हालाँकि कई सिलाकार्बोनिल और जर्मेकार्बोनील यौगिकों को स्थिर प्रजातियों के रूप में अलग किया गया है, लेकिन अब तक स्टैनाकार्बोनिल यौगिकों पर कोई रिपोर्ट नहीं आई है। यह अध्याय विभिन्न रणनीतियों के माध्यम से स्टैनाकार्बोनिल यौगिकों के संश्लेषण का प्रयास प्रस्तुत करता है। दाता-प्रथम दृष्टिकोण में, एमिनोट्रोपोनिमिनाटोटिन- μ -ऑक्सो डिमर 603, 604, और 607 को अग्रदूत के रूप में तैयार किया गया था। एसएनसीएल₂ और जीईसीएल₂·1,4-डाइऑक्सेन जैसे लुईस एसिड के साथ डिमर 603 और 604 की प्रतिक्रियाओं के परिणामस्वरूप एसएन(IV) यौगिक 605 और 606 बने, न कि वांछित स्टैनाकार्बोनिल यौगिक। इसके अलावा, ZnI_2 के साथ यौगिक 607 की प्रतिक्रिया से नमक $[(i-Bu)_2ATI_2][Zn_2I_6][H_2ATI(i-Bu)_2]$ (608) मिला। इन परिणामों को ध्यान में रखते हुए, दूसरी रणनीति, स्वीकर्ता-प्रथम दृष्टिकोण, आजमाया गया। इस विधि में, स्टैनाइलीन \rightarrow लुईस एसिड एडक्ट को पहले अलग किया जाना चाहिए और फिर ऑक्सीजन स्रोत के साथ प्रतिक्रिया की जानी चाहिए। तदनुसार, $SnCl_2$ और

GeCl₂·1,4-डाइऑक्सेन के साथ स्टैनाइलीन एमाइड **302** की प्रतिक्रियाएं की गईं; अपेक्षित स्टैनाइलीन एडक्ट के बजाय, स्टैनाइलीन मोनोक्लोराइड **301** और एमिनोगर्मिलीन→SnCl₂ एडक्ट **609** प्राप्त हुए। इसी प्रकार, स्टैनाइलीन पाइरोलाइड **304** की लुईस एसिड B(C₆F₅)₃ के साथ प्रतिक्रिया से स्टैनाइलीन धनायन [(*i*-Bu)₂ATISn][B(C₆F₅)₃(py)] (**610**) प्राप्त हुआ और वांछित योग नहीं मिला। औपचारिक Sn=O बांड के साथ स्टैनाकार्बोनिल यौगिकों को अलग करने में आने वाली इन सभी कठिनाइयों को ध्यान में रखते हुए, मौलिक सल्फर के साथ स्टैनाइलीन **302**, **303** और **305** की प्रतिक्रियाओं को Sn=S बंध के साथ थियोस्टैनाकार्बोनिल यौगिकों को अलग करने के लिए अपनाया गया था। हालाँकि इन प्रतिक्रियाओं से अपेक्षित परिणाम नहीं मिले, लेकिन पहली बार Sn₆S₁₀ कोर के साथ एक टिन-सल्फर क्लस्टर [{(*i*-Bu)₂ATISn}₄Sn₆S₁₀] (**611**) स्टैनाइलीन से प्राप्त किया गया था।

Table of Contents

Certificate.....	i
Acknowledgements.....	iii
Abstract.....	v
List of Figures.....	xvii
List of Tables.....	xxi
List of Symbols and Abbreviations.....	xxiii
Chapter 1: Introduction.....	1
1.1 Metallylenes.....	1
1.2 Bis(metallylenes).....	3
1.3 General synthetic routes to <i>N</i> -heterocyclic germylenes and stannylenes.....	7
1.4 General reactivity of <i>N</i> -heterocyclic germylenes and stannylenes.....	8
1.5 Reactions of <i>N</i> -heterocyclic germylenes and stannylenes.....	9
1.5.1 Substitution reactions of <i>N</i> -heterocyclic germylenes and stannylenes.....	10
1.5.1.1 Reactions of <i>N</i> -heterocyclic germylenes and stannylenes that afford <i>N</i> -heterocyclic Ge(II) and Sn(II) cations.....	16
1.5.2 Oxidation reactions of <i>N</i> -heterocyclic germylenes.....	19
1.5.2.1 Oxidation reactions with oxygen sources.....	19
1.5.2.2 Oxidation reactions with elemental sulfur and selenium.....	22
1.5.2.3 Oxidation reactions with elemental tellurium.....	24
1.5.3 Oxidation reactions of <i>N</i> -heterocyclic stannylenes.....	25
1.5.3.1 Oxidation reactions with oxygen sources.....	25
1.5.3.2 Oxidation reactions with elemental sulfur, selenium, and tellurium.....	27
1.5.4 <i>N</i> -heterocyclic germylenes and stannylenes as catalysts.....	30
1.5.4.1 Cyanosilylation of carbonyl compounds by <i>N</i> -heterocyclic germylenes and stannylenes.....	31
1.5.4.2 Hydroboration of carbonyl compounds by <i>N</i> -heterocyclic germylenes and stannylenes.....	34
1.6 Scope for the present work.....	40
1.7 Objective of the thesis.....	41
1.8 References.....	42
Chapter 2: General Experimental Techniques.....	53
2.1 Cleaning and drying of glassware.....	53
2.2 Commercial sources of reagents and solvents.....	54

2.3 Drying of solvents and gases	55
2.3.1 Drying of solvents.....	55
2.3.2 Drying of gases	55
2.4 Handling of air- and moisture-sensitive compounds	56
2.5 Synthesis of starting materials	56
2.6 Details of instruments used.....	59
2.7 Details of software used.....	60
2.8 References.....	61
Chapter 3: Stannylene Cyanide and its Use as a Cyanosilylation Catalyst.....	63
3.1 Introduction.....	63
3.2 Results and discussion	66
3.2.1 Synthesis and spectra	66
3.2.2 X-ray crystal structures of compounds 302–304	69
3.2.3 Utility of compound 305 as cyanosilylation catalyst.....	71
3.2.4 Chemoselectivity experiments	75
3.3 Conclusions.....	84
3.4 Experimental section.....	84
3.4.9 X-ray crystal structure determination of compounds 302–304 and 306	89
3.4.10 General procedure for the cyanosilylation of aldehydes using compound 305 as a catalyst	92
3.4.11 NMR data for the cyanosilylated products reported in Table 3.2.....	92
3.5 References.....	98
Chapter 4: Ge(II) Cation: A Catalyst for the Cyanosilylation of Aldehydes and Ketones.....	101
4.1 Introduction.....	101
4.2 Results and discussion	103
4.2.1 Synthesis and spectra	103
4.2.2 X-ray crystal structures of compounds 401–402	105
4.2.3 Cyanosilylation of aldehydes and ketones catalyzed by compound 401	107
4.2.4 Chemoselectivity experiments	111
4.3 Conclusions.....	120
4.4 Experimental section.....	121
4.4.4 X-ray crystal structure determination of compounds 401, 402, and 403	123

4.4.5 General procedure for the catalytic cyanosilylation of aldehydes and ketones using compound 401 as a catalyst	125
4.4.7 NMR data for the cyanosilylated products reported in Table 4.2.....	126
4.5 References.....	133
Chapter 5: Dianion-separated Bis(stannylene) Cations and their Catalytic Applications.....	137
5.1 Introduction.....	137
5.2 Results and discussion	139
5.2.1 Synthesis and spectra.....	139
5.2.2 X-ray crystal structures of compounds 501–502	141
5.2.3 Utility of compound 502 as hydroboration catalyst.....	143
5.3 Conclusions.....	159
5.4 Experimental section.....	160
5.4.5 X-ray crystal structure determination of compounds 501 and 502	162
5.4.6 General procedure for the hydroboration of aldehydes and ketones using compound 502 as a catalyst	164
5.4.7 NMR data of the hydroborated products reported in Table 5.2.....	165
5.5 References.....	172
Chapter 6: Quest for the Elusive Stannacarbonyl Compounds	175
6.1 Introduction.....	176
6.2 Results and discussion	179
6.2.1 Synthesis and spectra.....	179
6.2.2 X-ray crystal structures of compounds 603–611	187
6.3 Conclusions.....	192
6.4 Experimental section.....	192
6.4.15 X-ray crystal structure determination of compounds 603–611	200
6.5 References.....	207
Author’s Profile.....	211
Research Publications.....	211

List of Figures

Figure No.	Figure Caption	Page No.
3.1	Molecular structure of compound 302	75
3.2	Molecular structure of compound 303	75
3.3	Molecular structure of compound 304	76
3.4	Molecular structure of compound 306	83
3.5	Plot of $\ln[A]$ versus t for the benzaldehyde cyanosilylation done at 40 °C.	86
3.6	Plot of $\ln[A]$ versus t for the benzaldehyde cyanosilylation done at 50 °C.	86
3.7	Plot of $\ln[A]$ versus t for the benzaldehyde cyanosilylation done at 60 °C.	87
3.8	Plot of $\ln[A]$ versus t for the benzaldehyde cyanosilylation done at 70 °C.	87
3.9	The Arrhenius plot of $\ln(k)$ versus $1/T$. The activation energy was found to be 62(6) kJ/mol from the slope.	88
3.10	^1H NMR spectrum of the reaction of compound 306 with TMSCN to afford cyanosilylated product 307 and catalyst 305 . The spectrum was recorded after 0.5 h from adding a slight excess TMSCN to compound 306 .	93

4.1	Molecular structure of compound 401	111
4.2	Molecular structure of compound 402	111
4.3	Stacked ^1H NMR spectra of (a) compound 401 , (b) 2-butanone, and (c) an equimolar mixture of compound 401 and 2-butanone.	119
4.4	Stacked ^{13}C NMR spectra of (a) compound 401 , (b) 2-butanone, and (c) an equimolar mixture of compound 401 and 2-butanone.	120
4.5	Stacked ^{11}B NMR spectra of (a) compound 401 and (b) an equimolar mixture of compound 401 and 2-butanone.	120
4.6	Stacked ^{19}F NMR spectra of (a) compound 401 and (b) an equimolar mixture of compound 401 and 2-butanone.	121
4.7	Stacked ^1H NMR spectra of (a) compound 401 , (b) TMSCN, and (c) an equimolar mixture of compound 401 and TMSCN.	121
4.8	Stacked ^{13}C NMR spectra of (a) compound 401 , (b) TMSCN, and (c) an equimolar mixture of compound 401 and TMSCN.	122
4.9	Stacked ^{11}B NMR spectra of (a) compound 401 and (b) an equimolar mixture of compound 401 and TMSCN.	122
4.10	Stacked ^{19}F NMR spectra of (a) compound 401 and (b) an equimolar mixture of compound 401 and TMSCN.	123

4.11	Stacked ^{29}Si NMR spectra of (a) TMSCN and (b) an equimolar mixture of compound 401 and TMSCN.	123
4.12	Molecular structure of compound 403	124
5.1	Molecular structure of compound 501	146
5.2	Molecular structure of compound 502	147
5.3	Stacked ^1H NMR spectra of compound 502 , PhCHO, and 1:2 reaction mixture of compound 502 and PhCHO.	154
5.4	Stacked ^{13}C NMR spectra of compound 502 , PhCHO, and 1:2 reaction mixture of compound 502 and PhCHO.	155
5.5	Stacked ^{119}Sn NMR spectra of compound 502 , and 1:2 reaction mixture of compound 502 and PhCHO.	156
5.6	Stacked ^1H NMR spectra of compound 502 , HBPin, and 1:2 reaction mixture of compound 502 and HBPin.	157
5.7	Stacked ^{11}B NMR spectra of HBPin and 1:2 reaction mixture of compound 502 and HBPin.	158
5.8	Stacked ^{119}Sn NMR spectra of compound 502 and 1:2 reaction mixture of compound 502 and HBPin.	159
5.9	^1H NMR spectrum of the reaction mixture of compound 502 , HBpin, and TMEDA (1:2:2 ratio) after 45 min.	160

5.10	^{11}B NMR spectrum of the reaction mixture of compound 502 , HBpin, and TMEDA (1:2:2 ratio) after 45 min.	161
6.1	Molecular structure of compound 603	192
6.2	Molecular structure of compound 604	192
6.3	Molecular structure of compound 605	193
6.4	Molecular structure of compound 606	193
6.5	Molecular structure of compound 607	194
6.6	Molecular structure of compound 608	194
6.7	Molecular structure of compound 609	195
6.8	Molecular structure of compound 610	195
6.9	Molecular structure of compound 611	196

List of Tables

Table No.	Table Caption	Page No.
3.1	Optimization of reaction conditions for the cyanosilylation of benzaldehyde using compound 305 as a catalyst	77
3.2	Cyanosilylation of aldehydes catalyzed by compound 305	79
3.3	The equimolar reactions of catalyst 305 with hexanaldehyde, benzaldehyde, 4-chlorobenzaldehyde, and 2,6-dichlorobenzaldehyde to afford cyanostannylated products 308 , 309 , 310 , and 311 , respectively	84
3.4	Crystal data and structure refinement for compounds 302-304 and 306	94
4.1	Optimization of reaction conditions for the cyanosilylation of benzaldehyde and acetophenone using compound 401 as a catalyst	112
4.2	Substrate scope for the cyanosilylation of aldehydes and ketones using compound 401 as a catalyst	115
4.3	Crystal data and structure refinement for compounds 401 , 402 , and 403	128
5.1	Optimization of the reaction conditions for the benzaldehyde hydroboration	149
5.2	Hydroboration of aldehydes catalyzed by compound 502	150
5.3	Crystal data and structure refinement parameters of compounds 501 and 502	166
6.1-6.3	Crystal data and structure refinement for compounds 603-605	204-208

List of Symbols and Abbreviations

<p>Å angstrom</p> <p>° degree</p> <p>°C degree centigrade</p> <p>δ (delta) chemical shift</p> <p>μ mu</p> <p>% percentage</p> <p>ATI aminotroponimate</p> <p>bs broad singlet</p> <p>cm centimeter</p> <p>Dipp 2,6-diisopropylphenyl</p> <p>DCM dichloromethane</p> <p>DPM dipyrromethene</p> <p><i>d</i> deuterated</p> <p>d doublet</p> <p>dd double doublet</p> <p>deg degree</p> <p>Et ethyl</p> <p>g gram</p> <p>HBpin pinacolborane</p> <p>h hour</p> <p>Hz Hertz</p> <p><i>i</i>-Bu <i>iso</i>-butyl</p> <p><i>i</i>-Pr <i>iso</i>-propyl</p> <p><i>J</i> coupling constant</p> <p>k rate constant</p> <p>K kelvin</p> <p>Kg kilogram</p> <p>kJ kilojoules</p> <p>L liter</p> <p>ln natural logarithm</p> <p>M molar</p>	<p>Me methyl</p> <p>mg milligram</p> <p>MHz megahertz</p> <p>min minute</p> <p>mL milliliter</p> <p>mol mole</p> <p>mmol millimole</p> <p>Mp melting point</p> <p>Mes mesityl</p> <p>m multiplet</p> <p><i>n</i>-Pr <i>normal</i>-propyl</p> <p><i>n</i>-Bu <i>normal</i>-butyl</p> <p>NPA natural population analysis</p> <p>NMR nuclear magnetic resonance</p> <p>NHC <i>N</i>-heterocyclic carbene</p> <p>NHGe <i>N</i>-heterocyclic germylene</p> <p>NHSn <i>N</i>-heterocyclic stannylene</p> <p>OTf triflate</p> <p>Ph phenyl</p> <p>ppm parts per million</p> <p>Py pyrrolide</p> <p>rt room temperature</p> <p>s singlet</p> <p><i>t</i>-Bu <i>tertiary</i>-butyl</p> <p>t triplet</p> <p>T temperature</p> <p>THF tetrahydrofuran</p> <p>TMS trimethylsilyl</p> <p>TMSCN trimethylsilylcyanide</p> <p>TMEDA tetramethylethylenediamine</p> <p>TOF turn over frequency</p>
--	---