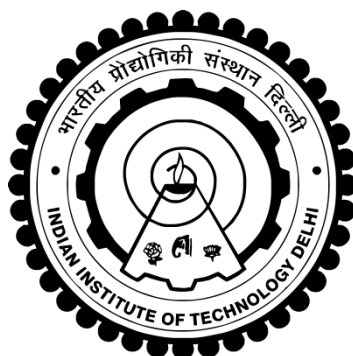


**AMINOTROPONIMINATE LIGAND STABILIZED
Ge(II) AND Ge(IV) COMPOUNDS: SYNTHESIS AND
REACTIVITY**

SOUMEN SINHABABU



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

APRIL, 2017

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

**AMINOTROPONIMINATE LIGAND STABILIZED
Ge(II) AND Ge(IV) COMPOUNDS: SYNTHESIS AND
REACTIVITY**

by

Soumen Sinhababu

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 Family
&
Friends

Certificate

This is to certify that the thesis entitled “**Aminotroponimate Ligand Stabilized Ge(II) and Ge(IV) Compounds: Synthesis and Reactivity**” being submitted by **Mr. Soumen Sinhababu** 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. Soumen Sinhababu 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:

Place: New Delhi

Dr. S. Nagendran

Associate Professor

Department of Chemistry

Indian Institute of Technology Delhi

Hauz Khas, New Delhi-110 016, India

Acknowledgements

My journey in IIT Delhi started in January 2011. After completing my MSc degree from the Chemistry Department, IIT Delhi, New Delhi, India, I joined Prof. S. Nagendran's research group. 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 could learn several new synthetic techniques and gained a lot of new research ideas from his vast knowledge and experience. It has been very much satisfying to gain various experiences by working in the low valent chemistry of group 14 elements under his direction.

I wish to convey my sincere thanks to Prof. A. Ramanan, Prof. B. Jayaram, and Prof. P. S. Pandey for their specialized 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 would like to thank head of the department current and former for availing me the required research facilities. I would like to thank Prof. G. Rajaraman (IIT Bombay), Prof. B. Jayaram, and Dr. G. Mukherjee for their help in theoretical studies.

I thank Mr. V. K. Sharma in the glass blowing facility, and Mr. Keshav, Mr. Munalal, and Mr. Alok for their help in recoding the NMR spectra. I am thankful to all the staff members in the liquid nitrogen plant.

I would like to thank all the present and past members of my group for making a friendly environment in the lab and always providing useful suggestions. I would specially like to mention the following labmates for their help and assistance during my stay at lab: Dr. Rahul, Dr. Dharendra, Dr. Surendar, Chandan, Mahendra, Dharmendra,

Raghav, Pritam, Bharat, Ravi, Akhilesh, K.Shesagiri Rao, Subrata, Vikas, Nikhil, Sunil, Sathuluri Ravi, Nimai, Shantigopal, Samir, Anup, and Debotra.

I acknowledge the following colleagues for their constant motivation: Jayanta, Kasi, Jatinder, Satyendra, Vineet, Pramod, Manoj, Mayuk, Sourav, Saurabh, Dr. Gohil, Dr. Arabinda, Saikat, Sustanta, Dr. Dheeraj, Dr. Nem, Dr. Keshav, Hemant, Alpesh, Mahabir, Rituraj, Balvinder, Vimal, Maninder, Debdas, Sanjib, Sandip, Tanmoy, Vikas, Dr. Dinesh, Bijesh, Praveen, Dr. Rajesh, Dr. Vineet, Dr. Bharat,

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

I express my best appreciation to my parents Shri Biswanath Sinhababu and Smt. Shibani Sinhababu for their trust, affection, sacrifices, unconditional support, and faith in me. Fortunately, I also have loving elder sisters Mrs. Mithu and Mrs Anita. I thank them and my brother-in-laws Mr. Indranil and Mr. Siddhartha. I express my affection to my brother Somnath, and to my sister-in-law Mantu. I extend a lot of love to my nephews Arjun, Arpan, Arnab, Sonu and niece Aananya.

Finally, I thank the almighty for the blessings.

Soumen Sinhababu

Abstract

The thesis entitled “*Aminotroponimate Ligand Stabilized Ge(II) and Ge(IV) Compounds: Synthesis and Reactivity*” presents the details about the synthesis, characterization, and reactivity of various aminotroponimate (ATI) ligand stabilized Ge(II) and Ge(IV) compounds. The thesis is divided into the six chapters. A brief description about each chapter is given below:

Chapter 1: This chapter initially presents a concise overview on germylenes and the protocols used in stabilizing them. Subsequently, several recent developments in the chemistry of germylenes stabilized through various ligands are discussed. The earlier work done on aminotroponimate ligand stabilized germylenes is also briefly discussed in this chapter. At the end, the objectives of the thesis are mentioned.

Chapter 2: This chapter describes, methods of drying solvents used in synthesis and NMR spectroscopic studies, drying of gases, preparation and purification of starting materials, handling of air, moisture, and thermally sensitive compounds. Commercial sources of various starting materials are provided. Details regarding the instruments used in synthesis and characterization of new compounds are given. Further, the details about the software used for the theoretical studies and other purpose are also described.

Chapter 3: The fluorination of aminotroponimate (ATI) ligand stabilized germylene monochloride $[(t\text{-Bu})_2\text{ATI}]\text{GeCl}$ (**130**) with CsF gave the aminotroponimatogermylene monofluoride $[(t\text{-Bu})_2\text{ATI}]\text{GeF}$ (**301**). Oxidative addition reaction of compound **301** with elemental sulfur and selenium led to the isolation of the corresponding germathioacid fluoride $[(t\text{-Bu})_2\text{ATI}]\text{Ge(S)F}$ (**303**) and germaselenoacid fluoride $[(t\text{-Bu})_2\text{ATI}]\text{Ge(Se)F}$ (**304**), respectively. Similarly, the reaction of aminotroponimatogermylene monochloride $[(i\text{-Bu})_2\text{ATI}]\text{GeCl}$ (**131**) with elemental sulfur and selenium gave the

aminotroponiminatogermathioacid chloride $[(i\text{-Bu})_2\text{ATI}]\text{Ge}(\text{S})\text{Cl}$ (**305**) and aminotroponiminato-germaselenoacid chloride $[(i\text{-Bu})_2\text{ATI}]\text{Ge}(\text{Se})\text{Cl}$ (**306**), respectively. All the compounds (**301-306**) were characterized through the multi-nuclear NMR spectroscopy and the single crystal X-ray diffraction studies were performed on compounds **301**, **302**, and **304-306**. Germylene monofluoride complexes **301** and **302** have a germanium center in distorted trigonal pyramidal geometry, whereas, a distorted tetrahedral geometry is seen around the germanium center in germaacid halide complexes **304**, **305**, and **306**.

Chapter 4: Reactions of ATI (ATI = aminotroponimate) ligand stabilized germanium μ -oxo dimer **402** with Lewis acids (ZnCl_2 , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, GeCl_2 , and SnCl_2) in 1:2 molar ratio resulted unique complexes **403-406** of germanone containing formal $\text{Ge}=\text{O}\rightarrow\text{M}$ bonds ($\text{M} = \text{Zn}, \text{B}, \text{Ge}, \text{Sn}$). This circumvents the need of germanones for the isolation of complexes of germanones. All the compounds (**401-406**) were characterized through multinuclear NMR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction studies were performed on compounds **402-406**. The boron complex **404** of germanone showed a singlet at -4.52 ppm in their ^{11}B NMR spectrum. In ^{119}Sn NMR spectrum of compound **406** showed a singlet at -151.02 ppm due to tin atom. The germanium center in complexes **403-406** of germanone is tetracoordinate with distorted tetrahedral geometry. The length of the $\text{Ge}=\text{O}$ bond in complexes **403-406** of germanone is 1.726_{av}, 1.718(2), 1.718(2), and 1.728(5), respectively.

Chapter 5: Reactions of an aminotroponiminato(*i*-propyl)germylene $[(i\text{-Bu})_2\text{ATIGe}(i\text{-Pr})]$ (**401**) (ATI = aminotroponimate) with ZnCl_2 and CdI_2 in a 2:1 molar ratio in THF afforded aminotroponiminato(*iso*-propyl)germylene stabilized ZnCl_2 and CdI_2 complexes $[\{(i\text{-Bu})_2\text{ATIGe}(i\text{-Pr})\}_2(\text{ZnCl}_2)]$ (**501**) and $[\{(i\text{-Bu})_2\text{ATIGe}(i\text{-Pr})\}_2(\text{CdI}_2)]$ (**502**) with

monomeric ZnCl_2 and CdI_2 cores, respectively. Similarly, reactions of $[(i\text{-Bu})_2\text{ATIGe}(i\text{-Pr})]$ (**401**) with ZnCl_2 and CdI_2 in a 1;1 molar ratio in THF resulted $[\{(i\text{-Bu})_2\text{ATIGe}(i\text{-Pr})(\text{ZnCl}_2)\}_2]$ (**503**) and $[\{(i\text{-Bu})_2\text{ATIGe}(i\text{-Pr})(\text{CdI}_2)\}_2]$ (**504**) with dimeric ZnCl_2 and CdI_2 cores, respectively. Interestingly, an interconversion between the monomeric and dimeric zinc and cadmium complexes (**501** \leftrightarrow **503** and **502** \leftrightarrow **504**) can be achieved under suitable conditions. The reactions of compound **504** with N_2O , elemental sulphur, and selenium, resulted germanone, germathione, and germaselenone stabilized ZnCl_2 complexes **403**, **505**, and **506**, respectively. Compounds **501–506** have been characterized by multinuclear NMR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction studies were performed on compounds **501-504** and **506**.

Chapter 6: Reactions of aminotroponimate (ATI) ligand stabilized germylene monochlorides $[(\text{R})_2\text{ATI}]\text{GeCl}$ ($\text{R} = t\text{-Bu}$ **130**; $i\text{-Bu}$ **131**) with AgOTf produced germylene cations with weakly coordinating triflate anions, $[(\text{R})_2\text{ATI}]\text{GeOTf}$ ($\text{R} = t\text{-Bu}$ **601**; $i\text{-Bu}$ **602**). But, the reaction of $[(i\text{-Bu})_2\text{ATI}]\text{GeCl}$ (**131**) with GaCl_3 afforded a dicoordinate germanium(II) cation $[(i\text{-Bu})_2\text{ATIGe}][\text{GaCl}_4]$ (**603**). The reactions of compounds **601** and **602** with Lithium iodide led to the isolation of germylene iodide complexes $[(\text{R})_2\text{ATI}]\text{GeI}$ ($\text{R} = t\text{-Bu}$ **604**; $i\text{-Bu}$ **605**). Compound **602** acts as a catalyst for hydroboration of various carbonyl compounds. Compounds **601-605** were characterized through multi-nuclear NMR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction studies were performed on compounds **602** and **603-605**.

"एमिनोट्रोपोनिमेट लीगैंड स्थिर Ge(II) और Ge(IV) कंपाउंड्स: सिंथेसिस एंड रिएक्टिविटी" के संश्लेषण, लक्षण वर्णन, और विभिन्न एमिनोट्रोपोनिमेट (एटीआई) लिगैंड स्थिर Ge(II) और Ge(IV) यौगिकों के बारे में विवरण है। इस थीसिस को छह अध्यायों में विभाजित किया गया है। प्रत्येक अध्याय के बारे में एक संक्षिप्त विवरण नीचे दिया गया है:

अध्याय 1: इस अध्याय में शुरू में जीर्मिलीन पर एक संक्षिप्त अवलोकन और उन्हें स्थिरीकरण में इस्तेमाल प्रोटोकॉल प्रस्तुत करता है। इसके बाद, कई लिगैंड्स के माध्यम से स्थिर जीर्मिलीन के रसायन विज्ञान में हालिया घटनाक्रमों पर चर्चा की गई है। इस अध्याय में एमिनोट्रोपोनिमेट (एटीआई) लिगैंड स्थिर जीर्मिलीन पर पहले किए गये काम पर भी चर्चा की गई है। अंत में, थीसिस के उद्देश्यों का उल्लेख किया गया है।

अध्याय 2: इस अध्याय का वर्णन है, संश्लेषण और एनएमआर स्पेक्ट्रोस्कोपिक अध्ययन, गैसों को सुखाने, तैयारी और शुद्धि के प्रारंभिक सामग्री, वायु, नमी, और तापीय रूप से संवेदनशील यौगिकों के संचालन में उपयोग किए जाने वाले सॉल्वैंट्स को सुखाने के तरीके। विभिन्न प्रारंभिक सामग्रियों के वाणिज्यिक स्रोत प्रदान किए जाते हैं। संश्लेषण में इस्तेमाल किए गए उपकरणों और नए संयुग्मों के लक्षण वर्णन के बारे में जानकारी दी गई है। इसके अलावा, सैद्धांतिक अध्ययन और अन्य उद्देश्य के लिए उपयोग किए गए सॉफ्टवेयर के विवरण भी वर्णित हैं।

अध्याय 3: एमिनोट्रोपोनिमिनेट (एटीआई) लिगैंड के जीर्मिलीन मोनोक्लोराइड $[(t\text{-Bu})_2\text{ATI}]\text{GeCl}$ (130) के साथ CsF क्रिया करके एमिनोट्रोपोनिमिनटोजीर्मिलीन मोनोफ्लोराइड $[(t\text{-Bu})_2\text{ATI}]\text{GeCl}$ (301) दिया। मौलिक सल्फर और सेलेनियम के साथ यौगिक 301 की ऑक्सीडेटिव अतिरिक्त प्रतिक्रिया इसी जर्माथियोसिड फ्लोराइड $[(t\text{-Bu})_2\text{ATI}]\text{Ge(S)Cl}$ (303) और जर्मासेलेनोसिड फ्लोराइड $[(t\text{-Bu})_2\text{ATI}]\text{Ge(Se)Cl}$ (304) को क्रमशः जन्म देती है। इसी प्रकार, एमिनोट्रोपोनिमिनटोजीर्मिलीन मोनोफ्लोराइड की प्रतिक्रिया $[(i\text{-Bu})_2\text{ATI}]\text{GeCl}$ (131) मौलिक सल्फर और सेलेनियम के साथ क्रमशः एमिनोट्रोपोनिमिनटोजर्माथियोसिड फ्लोराइड $[(i\text{-Bu})_2\text{ATI}]\text{Ge(S)Cl}$ (305) और एमिनोट्रोपोनिमिनटो-जर्मासेलेनोसिड फ्लोराइड $[(i\text{-Bu})_2\text{ATI}]\text{Ge(Se)Cl}$ (306) बनाता है। सभी यौगिकों (301-306) को बहु-परमाणु एनएमआर स्पेक्ट्रोस्कोपी के माध्यम से देखा गया था और एकल क्रिस्टल एक्स-रे विवर्तन अध्ययन यौगिकों 301, 302 और 304-306 पर किया गया था। जीर्मिलीन मोनोफ्लोरोराइड परिसरों 301 और 302 में विकृत त्रिकोणीय पिरामिड ज्यामिति में एक जर्मेनियम केंद्र होता है, जबकि एक विकृत टेट्राहेडल ज्यामिति जर्मेनियम केंद्र के आसपास जर्मेसिड हलाइड परिसरों 304, 305 और 306 में देखा जाता है।

अध्याय 4: एटीआई (एटीआई = एमिनोट्रोपोनिमिंट) लिगैंड की प्रतिक्रियाएं 1: 2 दाढ़ी अनुपात में लेविस एसिड (ज़िंक डाईक्लोराइड, जीर्मिलीन डाईक्लोराइड, टिन डाईक्लोराइड) के साथ जर्मेनियम $\mu\text{-oxo}$ डिमर 402 स्थिर हो गई जिसके परिणामस्वरूप जर्मन कार्बन के साथ 403-406 अनन्य परिसरों के परिणामस्वरूप औपचारिक जीओ युक्त = ओम एम बॉन्ड (एम = ज़िंक, बोरान, जर्मेनियम, टिन) यह जर्मनोन्स के परिसरों के अलगाव के लिए जर्मनोन्स की जरूरत है। सभी यौगिकों (401-406) को बहु-विभक्त एनएमआर स्पेक्ट्रोस्कोपी के माध्यम से चित्रित किया गया था और एकल क्रिस्टल एक्स-रे विवर्तन अध्ययन यौगिकों 402-406 पर किया गया था। बर्नोन कॉम्प्लेक्स 404 जर्मनोन ने अपने 11 बी एनएमआर स्पेक्ट्रम में -4.52 पीपीएम पर एक सिंगल दिखाया। 119 एसएन एनएमआर स्पेक्ट्रम के कंपाउंड 406 में टिन परमाणु के कारण -151.02 पीपीएम पर एक सिंगल दिखाया गया। जर्मनोन के परिसरों 403-406 में जर्मेनियम केंद्र विकृत टेट्राहेडल ज्यामिति के साथ टेट्राकोऑर्डिनेट है। जर्मनोन के परिसरों 403-406 में जीई = हे बंधन की लंबाई क्रमशः 1.726 वा, 1.718 (2), 1.718 (2) और 1.728 (5) है।

अध्याय 5: THF द्वारा संचालित एमिनोट्रोपोनिमिनाटो (आईएसओ-प्रोपिल) में 2: 1 दाढ़ अनुपात में एक एमिनोट्रोपोनिमिनेटो (आई-प्रोपिल) जर्मेलीन $[(i\text{-Bu})_2\text{ATI}]\text{Ge}(i\text{-Pr})$ (401) (एटीआई = एमिनोट्रोपोनिमेट) की

प्रतिक्रियाओं के साथ $ZnCl_2$ और CdI_2 जीर्मिलीन स्थिर $ZnCl_2$ और CdI_2 परिसरों $[(i-Bu)_2ATiGe(i-Pr)]_2(ZnCl_2)$ (501) और $[(i-Bu)_2ATiGe(i-Pr)]_2(CdI_2)$ (502) के साथ मोनोमेरिक $ZnCl_2$ और CdI_2 कोर, क्रमशः। इसी तरह, THF के 1 में 1 दाढ़ अनुपात में $ZnCl_2$ और CdI_2 के साथ $[(i-Bu)_2ATiGe(i-Pr)]$ (401) की प्रतिक्रियाएं $[(i-Bu)_2ATiGe(i-Pr)(ZnCl_2)]_2$ (503) और $[(i-Bu)_2ATiGe(i-Pr)(CdI_2)]_2$ (504) क्रमशः डाइमर $ZnCl_2$ और CdI_2 कोर के साथ। दिलचस्प बात यह है कि मोनोमेरिक और डिमरिक जस्ता और कैडमियम परिसरों (501 ↔ 503 और 502 ↔ 504) के बीच एक अंतरस्वरूप उपयुक्त परिस्थितियों के तहत प्राप्त किया जा सकता है। N_2O , मौलिक सल्फर और सेलेनियम के साथ यौगिक 504 की प्रतिक्रियाओं के परिणामस्वरूप क्रमशः जर्मोनोन, जीरमाथियोन, और जीर्मासेलेनोन स्थिर रूप से $ZnCl_2$ परिसरों 403, 505 और 506 में स्थिर हो गए। 501-506 के यौगिकों को बहु-विभक्त एनएमआर स्पेक्ट्रोस्कोपी और एक क्रिस्टल एक्स-रे विवर्तन अध्ययन 501-504 और 506 यौगिकों पर किया गया है।

अध्याय 6: एमिनोट्रोपोनिमिनाटो (एटीआई) लिगैंड की प्रतिक्रियाएं स्थिर जीर्मिलीन मोनोकोराइड $[(R)_2ATiGeCl]$ (आर = टी-बी 130, आई-बुउ 131) एजीओटीएफ के साथ कमजोर ढंग से ट्राइफ्लेट आयनों के साथ जीर्मिलीन कणों का उत्पादन करती है, $[(R)_2ATiGeOTf]$ (आर = टी-बुउ 601, आई-बुउ 602) लेकिन, $[(i-Bu)_2ATiGeCl]$ (131) के साथ गेलियमट्राइक्लोराइड की प्रतिक्रिया एक डिकोर्डिनेट जर्मोनियम (II) केशन $[(i-Bu)_2ATiGe][GaCl_4]$ (603) प्रदान करती है। लिथियम आयोडाइड के साथ यौगिकों 601 और 602 की प्रतिक्रियाओं के कारण जीर्मिलीन आयोडाइड $[(R)_2ATiGeI]$ (आर = टी-बुउ 604; आई-बुउ 605) बनता है। विभिन्न कार्बोनिल यौगिकों के हयड्रोबोरेशन के लिए उत्प्रेरक के रूप में यौगिक 602 कार्य करता है। 601-605 के यौगिकों को बहु-परमाणु एनएमआर स्पेक्ट्रोस्कोपी के माध्यम से देखा गया था और एकल क्रिस्टल एक्स-रे विवर्तन अध्ययन यौगिकों 602 और 603-605 पर किया गया था।

Contents

Certificate.....	i
Acknowledgements.....	iii
Abstract.....	v
Contents	ix
List of Figures	xiii
List of Tables	xv
List of Symbols and Abbreviations.....	xvii
Introduction	1
1.1. Germylenes	1
1.1.1. General synthetic route for synthesis of germylenes.....	3
1.1.2. General reactivities of germylenes	4
1.2. Recent developments in reactivities of germylenes.....	5
1.2.1. Substitution reactions of germylenes	5
1.2.2. Reduction reactions of germylenes.....	8
1.2.3. Insertion reactions of germylenes	11
1.2.4. Complexation reactions of germylenes.....	11
1.2.5. Oxidative addition reactions of germylenes with chalcogens.....	14
1.3. Work done on aminotroponimate stabilized germylenes	20
1.4. Objectives	23
References.....	24
General Experimental Techniques	29
2.1. Reagents, Solvents, and Starting Materials.....	29
2.2. Cleaning and Drying of Glassware	33
2.3. Drying of Solvents and Gases.....	34
2.3.1. Purification and Drying of Solvents.....	34
2.3.2. Drying of Gases.....	34
2.4. Purification of Reagents.....	35
2.5. Handling and Sampling of Compounds.....	35
2.6. Details of Instruments Used.....	36
2.7. Details of Software Used	36
References.....	37
Aminotroponimatogermaacid Halides with a Ge(E)X Moiety (E = S, Se; X = F, Cl)	39

3.1. Introduction.....	40
3.2. Results and Discussion	42
3.2.1. Synthesis and Spectra.....	42
3.2.2. X-ray Crystal Structure of Compounds 301, 302, and 304 to 306	48
3.2.3. Theoretical studies on compounds 304-306	54
3.3. Conclusions.....	59
3.4. Experimental Section	59
3.4.1. Synthetic Details	59
3.4.2. X-ray Structure Determination of Compounds 301, 302, and 304-306	63
3.4.3. Computational Details.....	65
References.....	65
Utility of Germanium μ-oxo Dimer for the Isolation of Complexes of Germanone	71
4.1. Introduction.....	71
4.2. Results and Discussion	72
4.2.1. Synthesis and Spectra.....	72
4.2.2. X-ray Crystal Structure of Compounds 402-406	77
4.2.3. Theoretical Studies on Compounds 403-406	82
4.3. Conclusions.....	87
4.4. Experimental Section	87
4.4.1. Synthetic Details	87
4.4.2. X-ray Structure Determination of Compounds 402-406	91
4.4.3. Computational Details.....	94
References.....	95
Germylene Stabilized Group 12 Metal Complexes and their Reactivity with Chalcogens	99
5.1. Introduction.....	99
5.2. Results and Discussion	101
5.2.1. Synthesis and Spectra.....	101
5.2.2. Molecular Structures of Compounds 501-504, and 506	104
5.3. Conclusions.....	109
5.4. Experimental Section	110
5.4.1. Synthetic Details	110
5.4.2. X-ray Structure Determination of Compounds 501-504, and 506	115
References.....	116

Synthesis, Reactivity, and Catalytic Applications of ATI Ligand Stabilized Ge(II) Cations	121
6.1. Introduction.....	121
6.2. Results and Discussion	123
6.2.1. Synthesis and Spectra.....	123
6.2.2. X-ray Crystal Structures of Compounds 602-605	126
6.3. Catalytic Utility of Compound 602 in Hydroboration Reactions	131
6.4. Conclusions.....	133
6.5. Experimental Section	134
6.5.1. Synthetic Details	134
6.5.2. Single Crystal X-ray Diffraction Studies on Compounds 601-605	138
6.5.3. General Procedure for the Catalytic Hydroboration of Carbonyl Compounds	139
6.5.4. NMR Data for Compounds Reported in Table 6.1	139
6.5.5. NMR Data for Compounds Reported in Table 6.2	141
References.....	142
Author's Profile	147

List of Figures

Figure No.	Figure Caption	Page No
3.1	Molecular structure of aminotroponiminatogermylene monofluoride 301	48
3.2	Molecular structure of aminotroponiminatogermylene monofluoride 302	48
3.3	Molecular structure of aminotroponiminatogermaselenoacid fluoride 304	49
3.4	Molecular structure of aminotroponiminatogermaselenoacid chloride 306	51
3.5	Molecular structure of aminotroponiminatogermathioacid chloride 305	52
3.6	Side view of molecules 301 , 302 , and 304 to 306 through the C1–C7 bond axis	54
3.7	NBO orbitals of compound 304	55
3.8	Detected (a) Ge-Cl σ - and (b) Ge-Cl π -interactions in the NBO analysis of compound 305	56
4.1	Molecular structure of compound 402	78
4.2	Molecular structure of compound 403	79
4.3	Molecular structure of compound 404	80
4.4	Molecular structure of compound 405	81
4.5	Molecular structure of compound 406	81
4.6	NBO diagrams of compound 404	84
4.7	NBO diagrams of compound 405	85
4.8	NBO diagrams of compound 406	86
5.1	Molecular structure of <i>iso</i> -propyl germylene stabilized zinc	105

	complex 501	
5.2	Molecular structure of <i>iso</i> -propyl germylene stabilized cadmium complex 502	105
5.3	Molecular structure of <i>iso</i> -propyl germylene stabilized zinc complex 503	106
5.4	Molecular structure of <i>iso</i> -propyl germylene stabilized cadmium complex 504	107
5.5	Molecular structure of germaselenone stabilized zinc chloride complex 506	108
6.1	Molecular structure of compound 602	126
6.2	Molecular structure of compound 603	128
6.3	Molecular structure of compound 604	129
6.4	Molecular structure of compound 605	130
6.5	Packing diagram of compound 604	130

List of Tables

Table No	Table Caption	Page No
3.1	Fluorinating agents used for the synthesis of group 14 metallylene fluorides	43
3.2	^{19}F and ^{77}Se NMR values of germylene monofluoride and germaacid halide complexes	47
3.3	EDA* on compounds 304-306	57
3.4	NPA charges on the germanium center and atoms present around it in compounds 304-306	58
3.5	Crystal data and structure refinement parameters for compounds 301, 302, and 304-306	63
4.1	Nature of the Ge-O in compounds 403-406 and (4[A]), and O \rightarrow LA bonds in compounds 403-406 obtained from NBO analysis	83
4.2	Crystal data and structure refinement parameters for compounds 402-406	91
5.1	Crystal data and structure refinement for compounds 501-504, and 506	115
6.1	Hydroborations of aldehydes RCHO using precatalyst 602	132
6.2	Hydroborations of ketones (R ¹)(R ²)CO using precatalyst 602	133
6.3	Crystal data and structure refinement parameters for compounds 602-605	137

List of Symbols and Abbreviations

ATI	aminotroponimate		h	hour
%	percentage		HOMO	highest occupied molecular orbital
°	degree		Hz	Hertz
°C	degree centigrade		<i>i</i> -Bu	<i>iso</i> -butyl
Å	angstrom		<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -propyl
Anal	analysis		<i>J</i>	coupling constant
bs	broad singlet		K	kelvin
Calcd	calculated		Kcal	kilocalorie
cm	centimeter		LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
COD	cyclooctadiene		Me	methyl
Cp*	pentamethylcyclopentadienyl		Mes	mesityl
Cy	cyclohexyl		mg	milligram
dcm	dichloromethane		MHz	megahertz
dd	double doublet		min.	minute
dec	decomposition		mL	milliliter
deg	degree		mmol	mill mole
DFT	density functional theory		MO	molecular orbital
HBpin	pinacolborane		Mp	melting point
HBcat	catecholborane		NHC	<i>N</i> -heterocyclic carbene
Et	ethyl		cAAC	cyclic alkyl(amino) carbene
ex.	excess		NHGe	<i>N</i> -heterocyclic germylene
g	gram		nm	nanometer

Ph	phenyl	NMR	nuclear magnetic resonance
ppm	parts per million	<i>n</i> -Pr	<i>normal</i> -propyl
Py	pyridyl	OTf	triflate
rt	room temperature	tmeda	tetramethylethylenediamine
<i>t</i> -Bu	<i>tertiary</i> -butyl	TMS	trimethylsilyl
thf	tetrahydrofuran	δ	(delta) chemical shift
WBI	Wiberg bond index	NPA	natural population analysis
NBO	natural bond orbital	EDA	energy decomposition analysis