LIGAND STABILIZED MONOCHLORO METALLYLENES: SYNTHESIS AND REACTIVITIES

DHARMENDRA SINGH

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY, DELHI

FEBRUARY 2022

©Indian Institute of Technology Delhi (IITD), New Delhi, 2022

LIGAND STABILIZED MONOCHLORO METALLYLENES: SYNTHESIS AND REACTIVITIES

by

DHARMENDRA SINGH

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

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

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY, DELHI
FEBRUARY 2022

Dedicated to my Parents and Teachers

Certificate

This is to certify that the thesis entitled "**Ligand Stabilized Monochloro Metallylenes: Synthesis and Reactivities**" being submitted by **Mr. Dharmendra Singh** (Entry No.: 2015CYZ8054) 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. Dharmendra Singh** has worked under my supervision and has fulfilled all the requirements for submitting his Ph.D. 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: 15-02-2022

Place: New Delhi

Prof. S. Nagendran
Thesis Supervisor
Department of Chemistry
Indian Institute of Technology Delhi
Hauz Khas, New Delhi-110 016, India

Acknowledgements

After completing my M. Tech degree in Molecular Engineering from the Department of Chemistry, IIT Delhi, New Delhi, I joined Prof. S. Nagendran's research group as a research scholar in July 2015. I was warmly welcomed by Prof. S. Nagendran and other 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 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. J. D. Singh, Prof. Shashank Deep, and Prof. P. P. Ingole 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 am grateful to the Head, Prof. N. D. Kurur, for providing necessary facilities in the department, and all other faculty members and staff and non-teaching staff for their help and assistance during my PhD journey.

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 am always grateful to the boundless care, support and love of my parents, brother and wife. They always stand with me to fulfil my dreams and for uplifting of my career.

I bow down the almighty God for blessing me with the health, supporting people and this opportunity in my life.

Dharmendra Singh

Abstract

The thesis entitled *"Ligand Stabilized Monochloro Metallylenes: Synthesis and Reactivities"* presents the details about the synthesis and reactivity (substitution and adduct formation reactions) of various germylenes and stannylenes. The thesis is divided into seven chapters. A brief description of each chapter is given below:

***Chapter 1*:** This chapter provides a brief overview of germylenes and stannylenes; their synthesis and reactivity (such as nucleophilic substitution and adduct formation reactions) are discussed. Based on these discussions, the scope and objectives of the thesis are also mentioned.

***Chapter 2*:** This chapter describes various basic aspects, such as cleaning and drying of glass apparatus, drying of solvents used in synthesis and NMR spectroscopic studies, drying of gases, handling of air and moisture sensitive compounds, synthesis of reported compounds, and commercial sources of chemicals. Further, details regarding instruments used during/for synthesis and characterization, and software used are also discussed.

***Chapter 3*:** *N*-heterocyclic germylene acetate [(*i*-Bu)$_2$ATIGe(OAc)] (**301**) has been isolated through the reaction of aminotroponiminatogermylene monochloride [(*i*-Bu)$_2$ATIGeCl] (**102**) with sodium acetate (ATI = aminotroponiminate) (OAc = OCOCH$_3$). However, an alternate to compound **301** did not work; the reaction of compound **102** with silver acetate (AgOAc) for 12 h produced digermylene oxide stabilized AgCl complex [({(*i*-Bu)$_2$ATIGe}$_2$O)$_2$(Ag$_4$Cl$_4$)] (**302**) with an Ag$_4$Cl$_4$ core. The reaction of compound **102** with AgOAc when carried out only for 30 min, afforded germylene acetate stabilized AgCl complex [{(*i*-Bu)$_2$ATIGe(OAc)}$_2$(AgCl)] (**303**) with a monomeric AgCl core. Interestingly, stirring a THF solution of compound **303** overnight gave compound **302**. The reactions of germylene acetate **301** with TMSCN, TMSCl, and TMSI afforded germylene cyanide [(*i*-Bu)$_2$ATIGeCN] (**304**),

germylene monochloride **102** and germylene iodide [(*i*-Bu)$_2$ATIGeI] (**305**), respectively, via the elimination of TMSOAc. Further, the germylene acetate stabilized platinum(II) complex *cis*-[{(*i*-Bu)$_2$ATIGe(OAc)}$_2$(PtCl$_2$)] (**306**) is obtained through the reaction of compound **301** with PtCl$_2$(COD) (COD = 1,5-cyclooctadiene). In contrast, the treatment of compound **301** with 1.5 equiv of ZnI$_2$ resulted in dianion separated bis(germylene cation) [{(*i*-Bu)$_2$ATIGe}$_2$(Zn$_2$I$_6$)] (**307**). Compounds **301**-**307** have been characterized by NMR spectroscopy and the solid-state structures of compounds **301**-**303** and **306**-**307** were confirmed through single-crystal X-ray diffraction studies.

***Chapter 4*:** The isolation of the first air-stable *N*-heterocyclic germylene stabilized palladium(II) complexes is achieved by reacting aminotroponiminatogermylene monochloride [{(*i*-Bu)$_2$ATIGeCl] (**102**) with various palladium(II) precursors (ATI = aminotroponiminate). Accordingly, the synthesis and characterization of germylene palladium(II) complexes [{(*i*-Bu)$_2$ATIGeCl}$_2$PdCl$_2$] (**401**), [{(*i*-Bu)$_2$ATIGe(Cl)PdCl$_2$}$_2$] (**402**) and [(*i*-Bu)$_2$ATIGe(Cl)Pd(allyl)Cl] (**403**) are described in this chapter. Complexes **401** and **403** are stable in air for 10 d, while the dimeric complex **402** is stable for 5 h only. A preliminary study shows that complexes **401**-**403** are active as catalysts for Suzuki-Miyaura coupling reactions in aqueous medium. The solid-state structures of complexes **401**-**403** have been confirmed by single-crystal X-ray diffraction studies, and details are furnished.

***Chapter 5*:** Aminotroponiminatogermylene stabilized Ru(II) complexes and reactivity studies on *N*-heterocyclic germylene stabilized ruthenium(II) complexes were not know. Therefore, this work reports the synthesis of aminotroponiminatogermylene stabilized ruthenium(II) complexes [L$_1$Ge(X){RuCl$_2$(Y)}] (L$_1$ = (*i*-Bu)$_2$ATI; (ATI = aminotroponiminato), X = Cl **501**, NC$_4$H$_4$ **502**, Y = η^6-*p*-cymene), and the reactivity studies on complex **502**. *N*-pyrrolylgermylene stabilized Ru(II) complex **502** reacts with H$_2$O and SnCl$_2$ to afford hydroxygermylene

stabilized ruthenium(II) complex [L_1Ge(OH){$RuCl_2$(Y)}] (**503**) and a bimetallic complex [L_1Ge(NC_4H_4){Ru($SnCl_3$)Cl(Y)}] (**504**), respectively. The chlorogermylene analogue [L_1GeCl{Ru($SnCl_3$)Cl(Y)}] (**505**) of complex **504** is also isolated by reacting complex **504** with chlorotrimethylsilane.

***Chapter 6*:** The reaction of aminotroponiminatogermylene pyrrole [(*i*-Bu)$_2$ATIGe(NC_4H_4)] (**102a**) with dimesitylboronic acid afforded germylene dimesitylboroxide [(*i*-Bu)$_2$ATIGe(OB(Mes)$_2$)] (**601**) (ATI = aminotroponiminate; mes = mesityl). The reaction of compound **601** with $GeCl_2$·(1,4-dioxane) and $SnCl_2$ produced dimesitylboroxide stabilized germylene monochloride [{(Mes)$_2$BOGe(Cl)}$_2$] (**602**) and stannylene monochloride [{(Mes)$_2$BOSn(Cl)}$_2$] (**603**), respectively. Compound **102** was formed as a side product in these reactions, which was not separable until now. However, the reactions of the *in-situ* generated lithium salt of dimesitylboronic acid with $GeCl_2$·(1,4-dioxane) and $SnCl_2$ in a 1:1 molar ratio offered exclusively compounds **602** and **603**, respectively. Compounds **601**-**603** were characterized through multinuclear NMR spectroscopy, and single-crystal X-ray diffraction studies were performed on compounds **602** and **603**.

***Chapter 7*:** Novel chiral *N*-heterocyclic germylene [(L)GeCl] (**701**) containing chiral amido-oxazolinate is isolated as a stable species (L = (4*S*)-4,5-dihydro-2-[2′-(2,6-diisopropylanilino)phenyl]-4-*iso*-propyloxazole). The first examples of chiral germylene acetate [(L)GeOAc] (**702**), triflatogermylene [(L)GeOTf] (**704**), isocyanatogermylene [(L)GeNCO] (**705**), and siloxygermylene [(L)GeOSiPh_3] (**706**) are obtained through the nucleophilic substitution reactions of chiral germylene **701** with suitable reagents (OAc = $OCOCH_3$; OTf = OSO_2CF_3). Chiral cyanogermylene [(L)GeCN] (**703**) is synthesized through the reaction of compound **702** with TMSCN. The coordinating ability of chiral germylene **701** towards ruthenium(II) and palladium(II) precursors were examined and chiral germylene-

ruthenium(II) ([(L)Ge(Cl) $RuCl_2$(*p*-cymene)] (**707**)) and -palladium(II) ([(L)Ge(Cl)$PdCl_2$]$_2$ (**708**) and [(L)Ge(Cl)$PdCl_2$(*t*-BuNC)]) (**709**) complexes are isolated. Compounds **701**-**709** were characterized through multinuclear NMR spectroscopy, and single-crystal X-ray diffraction studies were performed on compounds **701**-**702**, and **705**-**707**.

सार

"लिगैंड स्टैबिलाइज्ड मोनोक्लोरो मेटालिलीन्स: सिंथेसिस एंड रिएक्टिविटीज" शीर्षक वाली थीसिस विभिन्न जर्मिलीन और स्टैनिलीन के संश्लेषण और प्रतिक्रियाशीलता (प्रतिस्थापन और जोड़ गठन प्रतिक्रियाओं) के बारे में विवरण प्रस्तुत करती है। थीसिस सात अध्यायों में विभाजित है। प्रत्येक अध्याय का संक्षिप्त विवरण नीचे दिया गया है:

अध्याय 1: यह अध्याय जर्मिलीन और स्टैनिलीन का संक्षिप्त विवरण प्रदान करता है; उनके संश्लेषण और प्रतिक्रियाशीलता (जैसे न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन और जोड़ गठन प्रतिक्रियाएं) पर चर्चा की जाती है। इन चर्चाओं के आधार पर थीसिस के दायरे और उद्देश्यों का भी उल्लेख किया गया है।

अध्याय 2: यह अध्याय विभिन्न बुनियादी पहलुओं का वर्णन करता है, जैसे कांच के उपकरण की सफाई और सुखाने, संश्लेषण और एनएमआर स्पेक्ट्रोस्कोपिक अध्ययन में प्रयुक्त सॉल्वैंट्स का सूखना, गैसों का सूखना, हवा और नमी संवेदनशील यौगिकों का संचालन, रिपोर्ट किए गए यौगिकों का संश्लेषण, और वाणिज्यिक स्रोत रसायनों का। इसके अलावा, संश्लेषण और लक्षण वर्णन के दौरान / के लिए उपयोग किए जाने वाले उपकरणों और उपयोग किए गए सॉफ़्टवेयर के बारे में भी विवरण पर चर्चा की गई है।

अध्याय 3: एन-हेटरोसाइक्लिक जर्मिलीन एसीटेट [(*i*-Bu)$_2$ATIGe(OAc)] (**301**) को सोडियम एसीटेट (ATI = एमिनोट्रोपोनिमिनेट) के साथ एमिनोट्रोपोनिमिनाटोजर्मिलीन मोनोक्लोराइड [(*i*-Bu)$_2$ATIGeCl] (**102**) की प्रतिक्रिया के माध्यम से अलग किया गया है। (ओएसी = $OCOCH_3$)। हालांकि, कंपाउंड **301** का एक विकल्प काम नहीं करता था; 12 घंटे के लिए सिल्वर एसीटेट (AgOAc) के साथ कंपाउंड **102** की प्रतिक्रिया से उत्पन्न डाइजर्मिलीन ऑक्साइड स्थिर AgCl कॉम्प्लेक्स [({(*i*-Bu)$_2$ATIGe}$_2$O)$_2$ (Ag_4Cl_4)] (**302**) एक Ag_4Cl_4 कोर के साथ। AgOAc के साथ यौगिक **102** की प्रतिक्रिया जब केवल 30 मिनट के लिए की जाती है, तो जर्मिलीन एसीटेट स्थिर AgCl कॉम्प्लेक्स [{(*i*-Bu)$_2$ATIGe(OAc)}$_2$ (AgCl)] (**303**) को एक मोनोमेरिक AgCl कोर के साथ वहन करता है। दिलचस्प बात यह है कि कंपाउंड

303 के एक THF घोल को रात भर हिलाने से कंपाउंड **302** मिलता है। टीएमएससीएन, टीएमएससीएल, और टीएमएसआई के साथ जर्मिलीन एसीटेट **301** की प्रतिक्रियाओं ने जर्मिलीन साइनाइड [(*i*-Bu)$_2$ATIGeCN] (**304**), जर्मिलीन मोनोक्लोराइड **102** और जर्मिलीन आयोडाइड [(*i*-Bu)$_2$ATIGeI] (**305**), क्रमशः TMSOAc के उन्मूलन के माध्यम से। इसके अलावा, जर्मिलीन एसीटेट स्थिर प्लेटिनम (II) जटिल सीआईएस-[{(*i*-Bu)$_2$ATIGe(OAc)}$_2$(PtCl$_2$)] (**306**) PtCl$_2$(COD) के साथ यौगिक **301** की प्रतिक्रिया के माध्यम से प्राप्त किया जाता है। इसके विपरीत, ZnI$_2$ के 1.5 इक्विव के साथ यौगिक **301** के उपचार के परिणामस्वरूप डायनियन सेपरेटेड बीआईएस (जर्मिलीन केशन) [{(*i*-Bu)$_2$ATIGe}$_2$(Zn$_2$I$_6$)] (**307**) हो गया। यौगिकों **301-307** को एनएमआर स्पेक्ट्रोस्कोपी द्वारा चित्रित किया गया है और एकल-क्रिस्टल एक्स-रे विवर्तन अध्ययनों के माध्यम से यौगिकों **301-303** और **306-307** की ठोस-अवस्था संरचनाओं की पुष्टि की गई थी।

अध्याय 4: पहले वायु-स्थिर एन-हेटेरोसायक्लिक जर्मिलीन स्थिर पैलेडियम (द्वितीय) परिसरों का अलगाव अमीनोट्रोपोनिमिनाटोजर्मिलीन मोनोक्लोराइड [{(*i*-Bu)$_2$ATIGeCl] (**102**) को विभिन्न पैलेडियम (II) अग्रदूतों (ATI = एमिनोट्रोपोनिमिनेट) के साथ प्रतिक्रिया करके प्राप्त किया जाता है।) तदनुसार, जर्मिलीन पैलेडियम (II) परिसरों का संश्लेषण और लक्षण वर्णन [{(*i*-Bu)$_2$ATIGeCl}$_2$PdCl$_2$] (**401**), [{(*i*-Bu)$_2$ATIGe(Cl)PdCl$_2$}$_2$] (**402**) और [(*i*-Bu)$_2$ATIGe(Cl)Pd(allyl)Cl] (**403**) इस अध्याय में वर्णित हैं। कॉम्प्लेक्स **401** और **403** हवा में 10 डी के लिए स्थिर हैं, जबकि डिमेरिक कॉम्प्लेक्स **402** केवल 5 घंटे के लिए स्थिर है। एक प्रारंभिक अध्ययन से पता चलता है कि **401-403** कॉम्प्लेक्स जलीय माध्यम में सुजुकी-मियाउरा युग्मन प्रतिक्रियाओं के लिए उत्प्रेरक के रूप में सक्रिय हैं। एकल-क्रिस्टल एक्स-रे विवर्तन अध्ययनों द्वारा परिसरों **401-403** की ठोस-राज्य संरचनाओं की पुष्टि की गई है, और विवरण प्रस्तुत किए गए हैं।

अध्याय 5: अमीनोट्रोपोनिमिनाटोजर्मिलीन स्थिर Ru(II) परिसरों और एन-विषमचक्रीय जर्मिलीन स्थिर रूथेनियम (II) परिसरों पर प्रतिक्रियाशीलता अध्ययन ज्ञात नहीं थे। इसलिए, यह कार्य एमिनोट्रोपोनिमिनाटोजर्मिलीन स्थिर रूथेनियम (II) परिसरों के संश्लेषण की रिपोर्ट करता है [L1Ge(X){$RuCl_2$(Y)}] (L1 = (*i*-Bu)$_2$ATI; (ATI = एमिनोट्रोपोनिमिनेटो), X = Cl **501**, NC_4H_4 **502** , Y = η6-*p*-cymene), और जटिल **502** पर प्रतिक्रियाशीलता अध्ययन। एन-पाइरोलिलजीर्माइलीन स्थिर Ru(II) जटिल **502** H_2O और $SnCl_2$ के साथ प्रतिक्रिया करता है जिससे हाइड्रॉक्सीगर्मीलीन स्थिर रूथेनियम (II) कॉम्प्लेक्स [L1Ge(OH){$RuCl_2$(Y)}] (**503**) और एक द्विधातु परिसर [L1Ge(NC_4H_4){Ru($SnCl_3$)Cl(Y)}] (**504**) क्रमशः। जटिल **504** का क्लोरोजर्मिलीन एनालॉग [L1GeCl{Ru($SnCl_3$)Cl(Y)}] (**505**) भी जटिल **504** को क्लोरोट्रिमेथाइलसिलेन के साथ प्रतिक्रिया करके अलग किया जाता है।

अध्याय 6: एमिनोट्रोपोनिमिनाटोजर्मिलीन पायरोल [(*i*-Bu)$_2$ATIGe(NC_4H_4)] (**102a**) की डाइमेसिटी/बोरोनिक एसिड के साथ प्रतिक्रिया जर्मिलीन डाइमेसिटीएलबोरोक्साइड [(*i*-Bu)$_2$ATIGe(OB(Mes)$_2$)] (**601**) (ATI = एमिनोट्रोपोनिमिनेट) ; मेस = मेसिटिल)। $GeCl_2$·(1,4-डाइऑक्साने) और $SnCl_2$ के साथ यौगिक **601** की प्रतिक्रिया से डाइमेसिटीबोरोक्साइड स्थिर जर्मिलीन मोनोक्लोराइड [{(Mes)$_2$BOGe(Cl)}$_2$] (**602**) और स्टैनिलीन मोनोक्लोराइड [{(Mes)$_2$BOSn(Cl)}$_2$] (**603**), का उत्पादन होता है। क्रमशः। इन अभिक्रियाओं में कंपाउंड **102** को एक साइड प्रोडक्ट के रूप में बनाया गया था, जिसे अब तक अलग नहीं किया जा सकता था। हालांकि, 1:1 मोलर अनुपात में $GeCl_2$·(1,4-डाइऑक्साने) और $SnCl_2$ के साथ डाइमेसिटीबोरोनिक एसिड के इन-सीटू उत्पन्न लिथियम नमक की प्रतिक्रियाओं ने क्रमशः **602** और **603** यौगिकों की पेशकश की। यौगिकों **601-603** को बहु-नाभिकीय एनएमआर स्पेक्ट्रोस्कोपी के माध्यम से चित्रित किया गया था, और एकल-क्रिस्टल एक्स-रे विवर्तन अध्ययन **602** और **603** यौगिकों पर किए गए थे।

अध्याय 7: उपन्यास चिरल एन-हेटेरोसाइक्लिक जर्मिलीन [(L)GeCl] (**701**) जिसमें चिरल एमिडो-ऑक्साज़ोलिनेट होता है, एक स्थिर प्रजाति के रूप में पृथक होता है (L = (4 एस) -4,5-डायहाइड्रो-2-[2′-(2) ,6-डायसोप्रोपाइलैनिलिनो)फिनाइल]-4-आइसो-प्रोपाइलोक्साजोल)। चिरल जर्मिलीन एसीटेट [(L)GeOAc] (**702**), ट्राइफ्लैटोजर्मिलीन [(L)GeOTf] (**704**), आइसोसाइनाटोजर्मिलीन [(L)GeNCO] (**705**), और सिलोक्सीजर्मिलीन [(L)GeOSiPh_3] (**706**) के पहले उदाहरण उपयुक्त अभिकर्मकों (OAc = $OCOCH_3$; OTf = OSO_2CF_3) के साथ चिरल जर्मिलीन **701** के न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन प्रतिक्रियाओं के माध्यम से प्राप्त किए जाते हैं। चिरल साइनोजर्मिलीन [(L)GeCN] (**703**) को टीएमएससीएन के साथ यौगिक **702** की प्रतिक्रिया के माध्यम से संश्लेषित किया जाता है। रूथेनियम (II) और पैलेडियम (II) अग्रदूतों की ओर चिरल जर्मिलीन **701** की समन्वय क्षमता की जांच की गई और चिरल जर्मिलीन-रूथेनियम (II) ([(L)Ge(Cl) $RuCl_2$(*p*-cymene)] (**707**)) और - पैलेडियम (द्वितीय) ([(L)Ge(Cl)$PdCl_2$]$_2$ (**708**) और [(L)Ge(Cl)$PdCl_2$(*t*-BuNC)]) (**709**) परिसरों को अलग किया जाता है। यौगिकों **701-709** को बहु-नाभिकीय एनएमआर स्पेक्ट्रोस्कोपी के माध्यम से चित्रित किया गया था, और एकल-क्रिस्टल एक्स-रे विवर्तन अध्ययन **701-702** और **705-707** यौगिकों पर किए गए थे।

Table of Contents

Certificate i
Acknowledgements iii
Abstract v
List of Figures xvii
List of Tables xix
List of Symbols and Abbreviations xxi
Introduction 1
1.1. Metallylenes 1
1.2. General synthetic routes to *N*-heterocyclic germylenes and stannylenes 4
1.3. General reactivity of germylenes and stannylenes 7
1.4. Reactions of germylenes and stannylenes 8
1.4.1. Substitution reactions of germylenes and stannylenes 8
1.4.2. Coordination Chemistry of Germylenes and Stannylenes 21
1.4.2.1. Four-membered *N*-heterocyclic metallylene stabilized metal complexes 22
1.4.2.2. Five-membered *N*-heterocyclic metallylene stabilized metal complexes 28
1.4.2.3. Six-membered *N*-heterocyclic metallylene stabilized metal complexes 35
1.5. Scope for the present work 39
1.6. Objective of the Thesis 40
1.7. References 41
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 60
2.7 Details of Software Used 61
2.8 References 62
***N*-Heterocyclic Germylene acetate and its Reactivities** 63
3.1 Introduction 63
3.2 Results and Discussion 65

3.2.1 Synthesis and Spectra 65
3.2.2 Molecular Structures of Compounds **301-303** and **306-307** 71
3.4 Conclusions 76
3.5 Experimental Section 77
3.5.1 Synthetic Details 77
3.5.2 Single Crystal X-ray Diffraction Data of Compounds **301-303** and **306-307** 81
Synthesis of Germylene Stabilized Air-stable Palladium(II) Complexes and their Catalytic Utility 91
4.1 Introduction 91
4.2 Results and Discussion 93
4.2.1 Synthesis and Spectra 93
4.2.2 X-ray Structures of Complexes **401-403** 96
4.3 Conclusions 105
4.4 Experimental Section 105
4.4.1 Synthetic Details 105
4.4.3 X-ray Data Collection for Complexes **401-403** 109
4.5 References 111
Aminotroponiminatogermylene Stabilized Ruthenium(II) Complexes: Synthesis and Reactivity Studies 115
5a.1 Introduction 115
5a.2.1 Synthesis and Spectra 119
5a.2.2 X-ray structures of compounds **501-505** 124
5a.4 Experimental Section 129
5a.4.1 Synthetic Details 129
5a.4.2 Single Crystal X-ray Data Collection for Compounds **501-505** 133
Synthesis of Boroxide Ligand Stabilized Germylene and Stannylene 145
5b.1 Introduction 145
5b.2 Results and Discussion 147
5b.2.1 Synthesis and Spectra 147
5b.2.2 Crystal Structures of Compounds **602** and **603** 150
5b.3 Conclusions 152
5b.4 Experimental Section 152
5b.4.1 Synthetic Details 152
Chiral *N*-Heterocyclic Germylenes and their Reactivities 161
6.1 Introduction 161

6.2 Results and Discussion 163
6.2.1 Synthesis and Spectra 163
6.3 Conclusions 176
6.4 Experimental Section 177
6.4.1 Synthetic Details 177
6.4.2 X-ray Data Collection for Compounds **701-702** and **705-707** 184
Author's Profile 191
Research Publications 191

List of Figures

Figure No.	Figure Caption	Page No.
3.1	Molecular structure of compound **301**	72
3.2	Molecular structure of compound **302**	73
3.3	Molecular structure of compound **303**	74
3.4	Molecular structure of compound **306**	75
3.5	Molecular structure of compound **307**	76
4.1	Molecular structure of compound **401**	97
4.2	Molecular structure of compound **402**	98
4.3	Molecular structure of compound **403**	99
5.1	Molecular structure of compound **501**	125
5.2	Molecular structure of compound **502**	126
5.3	Molecular structure of compound **503**	127
5.4	Molecular structure of compound **504**	127
5.5	Molecular structure of compound **505**	128
6.1	Molecular structure of compound **602**	150
6.2	Molecular structure of compound **603**	151
7.1	Molecular structure of compound **701**	172
7.2	Molecular structure of compound **702**	173
7.3	Molecular structure of compound **705**	174

7.4 Molecular structure of compound **706** 175

7.5 Molecular structure of compound **707** 176

List of Tables

Table No.	Table Caption	Page No.
3.1	Important structural parameters for compounds **301-303**, **306**, and **307**	81
4.1	Optimization of the reaction conditions for the Suzuki-Miyaura coupling of 4-bromoacetophenone with phenylboronic acid using complex **403** as a catalyst	101
4.2	Suzuki-Miyaura coupling reactions catalyzed by complexes **401-403**	102
4.3	A comparison for Suzuki coupling reaction of 4-bromoacetophenone using catalysts **A-F** and **401-403**	104
4.4	Important crystallographic data for compounds **401-403**	109
5.1	The important crystallographic data for compounds **501-505**	133
6.1	Important crystal data and structural refinement parameters for compounds **602-603**	155
7.1	Important crystallographic data for compounds **701-702** and **705-707**	184

List of Symbols and Abbreviations

ATI	aminotroponiminate
%	percentage
˚	degree
˚C	degree centigrade
Å	angstrom
Anal	analysis
au	atomic unit
Calcd	calculated
bs	broad singlet
cm	centimeter
Cp*	pentamethylcyclopentadienyl
Cp	cyclopentadienyl
DCM	dichloromethane
dd	double doublet
deg	degree
Et	ethyl
Me	methyl
Ph	phenyl
n-Pr	*normal*-propyl
h	hour
Hz	Hertz
i-Bu	*iso*-butyl
i-Pr	*iso*-propyl
THF	tetrahydrofuran
TLC	thin layer chromatography
Mes	mesityl
K	kelvin
Dipp	2,6-diisopropylphenyl
Me	methyl
mg	milligram
Me	methyl
MHz	megahertz
min.	minute
mL	milliliter
mmol	mill mole
Mp	melting point
J	coupling constant
NHC	*N*-heterocyclic carbene
nm	nanometer
NMR	nuclear magnetic resonance
λ	(lambda) wavelength
NHGe	*N*-heterocyclic germylene
g	gram
Ph	phenyl
ppm	parts per million
Py	pyridyl
OTf	triflate
rt	room temperature
t-Bu	*tertiary*-butyl
TMS	trimethylsilyl
δ	(delta) chemical shift
Trip	2,4,6-triisopropylphenyl