Abstract

The thesis titled "***Bis(germylenes) and a-DPM Stabilized Germylenes: Syntheses, Reactivities, and Photophysical Properties***" provides detailed information about the isolation, characterization, reactivity, and optical properties of various bis(germylenes) and aza-dipyrrinatogermylenes. The thesis is divided into six chapters, each of which is briefly described below:

Chapter 1: This section highlights *N*-heterocyclic metallylenes and mainly focuses on *N*-heterocyclic bis(metallylenes). The synthesis and reactivity of these compounds, including nucleophilic substitution, reduction, oxidation, and metal complexation, are discussed. Additionally, the objectives and scope of the thesis are outlined based on these discussions.

Chapter 2: This chapter describes the methods used for (a) cleaning and drying glassware and (b) purifying and drying solvents that are commonly used in synthesis and NMR spectroscopy. It details the preparation and purification of starting materials and handling air and moisture-sensitive compounds. The sources of commercially available chemicals, information about instruments used to characterize the synthesized compounds, and the software used for theoretical studies are also presented.

Chapter 3*:* The activation of chemical bonds by germylenes is well-known; however, the same by bis(germylenes) is hardly known. Therefore, this chapter presents the synthesis of a non-functionalized bis(germylene) **300** that was obtained by reducing germylene monochloride [(*i*-Bu)$_2$ATIGeCl] (**105f**). The activation of the C-X and M-Cl bonds of haloalkanes and halides of metal/metalloids through this newly formed bis(germylene) **300** is demonstrated.

Chapter 4: Anticipating the potential of pyrrole-imine dimeric ligands (like **401**) to stabilize bis(metallylenes), this chapter reports the isolation of such derivatives **402**-**407** along with

bis(aluminum(II)) derivatives **408**-**409**. Compound **401** has been designed with bulky substituents to stabilize low-valent main-group compounds. It was synthesized by formylating mesityl pyrrole and reacting the resultant formylated derivative with hydrazine hydrate using acetic acid as a catalyst. The bis(tetrylenes) **402**-**404** were synthesized by reacting ligand **401** with Lappert's metallylenes, $E[N(TMS)_2]_2$ (E = Ge, Sn, Pb). Representative reactivity studies of these compounds were performed using compound **402,** and germylene derivatives **405**-**407** were isolated. The bis(dimethylaluminum) complex **408** was isolated by treating compound **401** with trimethylaluminium. Compound **408** was converted to bis(diiodoaluminum(III)) derivative **409** with the anticipation that it would be a suitable precursor to isolate the bis(aluminum(I)) compound. All the novel compounds are thoroughly characterized through various state-of-the-art techniques.

Chapter 5: The first examples of bis(germylenes) **503**-**507** and bis(germacarbonyl compounds) **508**-**510**, stable in air and water, are reported. The bis(dipyrrinate) stabilized bis(germylene monochloride) **503** is isolated starting from a bis(dipyrromethene) **502**. It reacts with alcohols, phenol, and sodium pyrrolide to afford bis(germylene alkoxides) **504**-**505**, bis(germylene phenoxide) **506**, and bis(germylene pyrrolide) **507**. Compounds **505** and **507** react with elemental sulfur and selenium, resulting in bis(germacarbonyl) compounds **508**-**510**. The optical properties of compounds **502**-**510** are also studied experimentally and computationally.

Chapter 6: The possibility of using aza-dipyrromethene (a-DPM) ligands to stabilize compounds containing low-valent main group elements is demonstrated through the isolation of germylenes, a-DPM(*p*-tol)GeCl (**601**), a-DPM(Naph)GeCl (**605**), and a-DPM(Naph)GeN(TMS)$_2$ (**606**) (tol = tolyl, Naph = naphthyl). Because of the presence of the aza-DPM ligand, these germylenes exhibit an absorption maximum at around 640 nm, a highly redshifted value previously unknown for germylenes.

सार

"बिस(जर्माइलीनस्) और ए-डीपीएम स्थिर जर्माइलीनस्: संश्लेषण, प्रतिक्रियाएँ, और प्रकाश-भौतिक गुण" शीर्षक वाली थीसिस विभिन्न बिस(जर्माइलीनस्) और एजा-डिपिरिनाटोजर्माइलीनस् के संश्लेषण, लक्षण वर्णन, प्रतिक्रियाशीलता और प्रकाश-भौतिक गुणों के बारे में विस्तृत जानकारी प्रदान करती है। थीसिस को छह अध्यायों में विभाजित किया गया है, जिनमें से प्रत्येक को संक्षेप में नीचे वर्णित किया गया है:

अध्याय 1: यह खंड एन-हेट्रोसायक्लिक मेटलाइलीन पर प्रकाश डालता है और मुख्य रूप से एन-हेटरोक्साइक्लिक बीएस (मेटलाइलीन) पर केंद्रित है। इन यौगिकों का संश्लेषण और प्रतिक्रियाशीलता जैसे न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन, अपचयन अभिक्रिया, ऑक्सीकरण और धातु जटिलता पर चर्चा की जाती है। इसके अतिरिक्त, इन चर्चाओं के आधार पर थीसिस के उद्देश्यों और दायरे को रेखांकित किया गया है।

अध्याय 2: यह अध्याय (a) कांच के बने पदार्थ की सफाई और सुखाने और (b) विलायक को शुद्ध करने और सुखाने के लिए उपयोग की जाने वाली विधियों का वर्णन करता है जो आमतौर पर संश्लेषण और एनएमआर स्पेक्ट्रोस्कोपी में उपयोग किए जाते हैं। यह प्रारंभिक सामग्री की तैयारी और शुद्धिकरण और हवा और नमी-संवेदनशील यौगिकों को संभालने का विवरण देता है। व्यावसायिक रूप से उपलब्ध रसायनों के स्रोत, संश्लेषित यौगिकों को चिह्नित करने के लिए उपयोग किए जाने वाले उपकरणों के बारे में जानकारी, और सैद्धांतिक अध्ययन के लिए उपयोग किए जाने वाले सॉफ़्टवेयर भी प्रस्तुत किए जाते हैं।

अध्याय 3: जर्माइलीन के माध्यम से रासायनिक बंधन और छोटे अणु सक्रियण लोकप्रिय शोध विषय हैं। जर्माइलीनस् द्वारा रासायनिक बंधों की सक्रियता सर्वविदित है; हालांकि, बिस(जर्माइलीनस्) द्वारा शायद ही जाना जाता है। इसलिए, यह अध्याय एक गैर-कार्यात्मक बिस(जर्माइलीन) **300** के संश्लेषण को प्रस्तुत करता है जो जर्माइलीन मोनोक्लोराइड [(*i*-Bu)$_2$ATIGeCl] (**105f**) को अपचयन करके प्राप्त किया गया था। इस नवगठित बिस(जर्माइलीन) **300** के माध्यम से हैलोऐल्केन और धातु/उपधातु के हलाइड्स के सी-एक्स और एम-सीएल बॉन्ड की सक्रियता का प्रदर्शन किया गया है।

अध्याय 4: बिस(मेटलाइलीन) को स्थिर करने के लिए पायरोल-इमाइन डिमेरिक लिगैंड (जैसे **401**) की क्षमता का अनुमान लगाते हुए, यह अध्याय ऐसे डेरिवेटिव **402**-**407** के साथ बिस(एल्यूमीनियम (III)) डेरिवेटिव **408**-**409** के संश्लेषण की रिपोर्ट करता है। यौगिक **401** को लो-वैलेंट मुख्य-समूह यौगिकों को स्थिर करने के लिए भारी प्रतिस्थापन के साथ डिजाइन किया गया

है। इसे मेसिटिल पायरोल को फॉर्माइल करके और उत्प्रेरक के रूप में एसिटिक एसिड का उपयोग करके हाइड्राज़ीन हाइड्रेट के साथ परिणामी फॉर्माइलेटेड व्युत्पन्न पर प्रतिक्रिया करके संश्लेषित किया गया है। बिस(टेट्राइलीन) **402-404** को लैपर्ट के मेटलाइलीन के साथ लिगैंड **401** की प्रतिक्रिया करके संश्लेषित किया गया है। इन यौगिकों के प्रतिनिधि प्रतिक्रियाशीलता अध्ययन यौगिक **402** का उपयोग करके किए गए है, और जर्माइलीन डेरिवेटिव **405-407** को अलग किया गया है। बिस (डाइमिथाइलएलुमिनम) यौगिक **408** को ट्राइमिथाइल्युलुमिनियम के साथ यौगिक **401** का प्रतिक्रिया करके अलग किया गया है। यौगिक **408** को बिस में परिवर्तित किया गया था(डायोडोएल्यूमिनियम(III)) व्युत्पन्न **409** इस प्रत्याशा के साथ कि यह बिस को अलग करने के लिए एक उपयुक्त यौगिक (एल्यूमीनियम (I)) अग्रदूत होगा। यह उपन्यास यौगिकों को विभिन्न अत्याधुनिक तकनीकों के माध्यम से अच्छी तरह से चित्रित किया गया है।

अध्याय 5: हवा और पानी में स्थिर बिस(जर्माइलीन) **503-507** और बिस(जर्माकार्बोनिल यौगिक) **508-510** के पहले उदाहरण बताए गए हैं। बिस(डिपाइरिनेट) स्थिर बिस(जर्माइलीन मोनोक्लोराइड) **503** को बिस(डिपिरोमेथीन) **502** से शुरू करके संश्लेषण किया जाता है। यह अल्कोहल, फिनोल और सोडियम पाइरोलाइड के साथ प्रतिक्रिया करता है ताकि बिस(जर्माइलीन एल्कॉक्साइड) **504-505,** बिस(जर्माइलीन फेनोक्साइड) **506**, और बिस(जर्माइलीन पाइरोलाइड) **507** को वहन किया जा सके। यौगिक **505** और **507** मौलिक सल्फर और सेलेनियम के साथ प्रतिक्रिया करते हैं, जिसके परिणामस्वरूप बिस(जर्माकार्बोनिल) यौगिक **508-510** होते हैं। यौगिकों **502-510** के ऑप्टिकल गुणों का भी प्रयोगात्मक और कम्प्यूटेशनल रूप से अध्ययन किया जाता है।

अध्याय 6: लो-वैलेंट मुख्य समूह तत्वों वाले यौगिकों को स्थिर करने के लिए एज़ा-डिपिरोमेथीन (a-DPM) लिगैंड का उपयोग करने की संभावना जर्माइलीनस्, a-DPM(*p*-tol)GeCl (**601**), a-DPM(Naph)GeCl (**605**), और a-DPM (Naph)GeN(TMS)$_2$ (**606**) (*tol* = tolyl, Naph = naphthyl) के संश्लेषण को प्रदर्शित करती है। एज़ा-डीपीएम लिगैंड की उपस्थिति के कारण, ये जर्माइलीनस् लगभग **640** nm पर अधिकतम अवशोषण प्रदर्शित करते हैं, जो जर्माइलीनस् के लिए पहले से अज्ञात एक अत्यधिक रेडशिफ्ट मूल्य है।