

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 germylenes 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 germylenes and *N*-heterocyclic stannylenes by discussing their synthesis and reactivity (nucleophilic substitution and oxidation reactions). Furthermore, the applications of *N*-heterocyclic germylenes 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 साइनोसिलिलेशन 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 साइनोसिलिलेशन 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 साइनोसिलिलेशन 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 साइनोसिलिलेशन 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।