

## Abstract

The thesis titled “**Syntheses, Reactivities, and Applications of Ge(II) and Ga(II) Cations**” provides detailed information on the isolation and characterization of germylene and gallium cations, as well as the catalytic and biological applications of Ge(II) and Ge(IV) compounds. The thesis is divided into six chapters, each of which is briefly described below:

**Chapter 1:** This chapter will cover the latest advancements in the chemistry of germylenes, germylene cations, and low-valent gallium cations. It will also highlight the catalytic and biological applications of germylenes.

**Chapter 2:** This chapter describes the standard methods for drying and cleaning glassware, which is essential for chemistry under inert conditions. The techniques for manipulating compounds that are susceptible to moisture and air are provided. The ways of purifying and drying organic solvents and gases, the synthesis and purification of starting materials, and the details of instruments used to characterize the compounds are presented. Additionally, the sources for several commercially available chemicals and the software used for solving crystal structures and carrying out computational studies are provided.

**Chapter 3:** Catalysis using low-valent main-group compounds is usually done under inert conditions; no example of such catalysis has been doable entirely in ambient conditions until now. This aspect is addressed in this work through an air- and water-stable germylene cation ([DPMGe][[(OH)B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] (**301**) (DPM = dipyrromethene); it efficiently catalyzes aldehyde and ketone hydrosilylations under ambient conditions. Detailed theoretical studies reveal that compound **301**'s stability is bolstered by the interaction between the anion and germanium's frontier orbitals. However, the detachment of the anion (in the solution) alters the capability of compound **301** to render exceptional catalytic efficiency. Compound **301** was synthesized under ambient conditions by the equimolar reaction of DPMGeOH (**102I**) with B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

**Chapter 4:** The biological applications of germynes are limited to only one germylene, i.e., dipyrinate (DPM) stabilized germylene hydroxide DPMGeOH. Thus, in this chapter, efforts have been made to expand the biological applications of germanium compounds. The antiproliferative effect and antimicrobial activity of germylene cation **301** on human cancer cell lines and bacteria (both Gram-positive & Gram-negative) are reported, respectively. Compound **301** is also soluble in DMSO (up to 10 mM) apart from being air- and water-stable. Further, it was anticipated that the fluorinated DPM ligands might increase the efficacy and solubility of the germanium compounds in biological studies. Accordingly, perfluorophenyldipyrromethene (Ph<sup>F</sup>DPM) ligand stabilized Ge(II) (Ph<sup>F</sup>DPMGeCl (**401**), Ph<sup>F</sup>DPMGeOH (**402**), [Ph<sup>F</sup>DPMGe][(OH)B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] (**403**), and Ph<sup>F</sup>DPMGeNC<sub>4</sub>H<sub>4</sub> (**405**)) and Ge(IV) (Ph<sup>F</sup>DPMGe(Se)OH (**404**) and Ph<sup>F</sup>DPMGe(Se)NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub> (**406**)) compounds were synthesized. Considering their stability under ambient conditions and solubility in DMSO, the antiproliferative effects (on Huh7, HCT116, and A549) and antimicrobial activities (on *E. coli* and *S. aureus* bacteria) of compounds **401**, **405**, **406** are studied and reported in this chapter.

**Chapter 5:** The aminotroponimate (ATI) ligand stabilized bis(germylene cations) are unknown, and this chapter addresses this lacuna. For the isolation of these cations, ATI-stabilized bis(germylene) [ATIGeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OGeATI] (**501**) was first synthesized starting from germylene pyrrolide (ATIGeNC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>; **210**). In the reactions of compound **501** with GeCl<sub>2</sub>·(1,4-dioxane) and SnCl<sub>2</sub>, auto-ionization occurred to yield the first examples of ATI ligand stabilized bis(germylene cations) [ATIGe(MCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GeATI] (M = Ge **502**, Sn **503**). These are also the first examples of the anion-separated bis(germylene cations), with both the cationic germanium and the anionic germanium/tin centers exhibiting a formal oxidation state of +2. In contrast, the reactions of compound **501** with transition metal chlorides [RuCl<sub>2</sub>(*p*-cymene)]<sub>2</sub> and [PdCl(allyl)]<sub>2</sub> yielded complexation products [ATIGe(RuCl<sub>2</sub>(*p*-

cymene))OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O(RuCl<sub>2</sub>(*p*-cymene))GeATI] (504) and [ATIGe(PdCl(allyl))OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O(PdCl(allyl))GeATI] (505), respectively, and not the auto-ionization products. Additionally, since no ATI-stabilized bis(germachalcogenoesters) are reported, the reactions of compound 501 with elemental sulfur and selenium are pursued and bis(thiogermaester) [ATIGe(S)OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O(S)GeATI] (506) and bis(selenogermaester) [ATIGe(Se)OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O(Se)GeATI] (507) are synthesized successfully. All synthesized compounds were extensively characterized through multinuclear NMR spectroscopy and single-crystal X-ray diffraction techniques.

**Chapter 6:** Aminotroponimate (ATI) ligands have extensively stabilized low-valent group-14 compounds. However, ATI-stabilized compounds with group-13 elements in their normal valency and low-valent states are hardly known. Considering this, after exploring the chemistry of Ge(II) cations using ATI stabilization, the synthesis of ATI-stabilized Ga(II) cations is being studied in this chapter. Accordingly, ATI-stabilized Ga(III) dichloride ATIGaCl<sub>2</sub> (601) and Ga(III) cation [(ATI)<sub>2</sub>Ga]GaCl<sub>4</sub> (602) are synthesized starting from aminotroponimine ATIH (208). The reduction of compound 601 using 2.5 and 4.5 equivalents of KC<sub>8</sub> led to digallane dichloride ATI(Cl)Ga–Ga(Cl)ATI (603) and trigallane dichloride ATI(Cl)Ga–Ga(ATI)–Ga(Cl)ATI (604) with Ga(II)-Ga(II) and Ga(II)-Ga(I)-Ga(II) cores, respectively. The treatment of compound 603 with AgOTf resulted in ATI-stabilized digallane dication [ATIGa–GaATI][OTf]<sub>2</sub> (605). The usage of a less bulky aminotroponone ATH (207) as a ligand precursor instead of the ATIH gave a pentacoordinate Ga(III) monochloride (AT)<sub>2</sub>GaCl (607). The reaction of compound 607 with KC<sub>8</sub> led to a hexacoordinated Ga(III) compound (AT)<sub>3</sub>Ga (608). Treatment of 607 with AgOTf gave AT-stabilized Ga(III) cation [(AT)<sub>2</sub>Ga]OTf (609), which further reacted with DMAP to afford DMAP coordinated Ga(III) cation [(AT)<sub>2</sub>Ga←DMAP][OTf] (610; DMAP = 4-dimethylaminopyridine).

## सारांश

थीसिस जिसका शीर्षक है “Ge(II) और Ga(II) कैटायन्स की संश्लेषण, क्रियाशीलता, और अनुप्रयोग” में जर्मिलीन और गैलियम कैटायन्स के पृथक्करण और चरित्रांकन की विस्तृत जानकारी दी गई है, साथ ही Ge(II) और Ge(IV) यौगिकों के उत्प्रेरक और जैविक अनुप्रयोगों पर विस्तृत जानकारी प्रदान करता है। यह थीसिस छह अध्यायों में विभाजित है, जिनमें से प्रत्येक का संक्षिप्त विवरण नीचे दिया गया है:

**अध्याय 1:** यह अध्याय जर्मिलीन, जर्मिलीन कैटायन, और कम-वैलिेंट गैलियम कैटायन के रसायन विज्ञान में हालिया उन्नतियों को कवर करेगा। इसके अलावा, यह जर्मिलीन के उत्प्रेरक और जैविक अनुप्रयोगों को भी उजागर करेगा।

**अध्याय 2:** यह अध्याय कांच के बर्तनों को सुखाने और साफ़ करने के मानक तरीकों का वर्णन करता है, जो रसायन शास्त्र में निष्क्रिय परिस्थितियों में अत्यंत आवश्यक है। उन यौगिकों को संभालने की तकनीकों को प्रस्तुत किया गया है जो नमी और हवा के प्रति संवेदनशील हैं। जैविक सॉल्वेंट्स और गैसों को शुद्ध करने और सुखाने के तरीके, प्रारंभिक सामग्री के संश्लेषण और शुद्धिकरण, और यौगिकों की विशेषताओं को जानने के लिए उपयोग किए जाने वाले उपकरणों का विवरण प्रदान किया गया है। इसके अतिरिक्त, कई वाणिज्यिक रूप से उपलब्ध रसायनों के स्रोत और क्रिस्टल संरचनाओं को सुलझाने और गणनात्मक अध्ययन करने के लिए उपयोग किए जाने वाले सॉफ्टवेयर की जानकारी भी दी गई है।

**अध्याय 3:** निम्न-परिमाण मुख्य-समूह यौगिकों का उपयोग करके उत्प्रेरण सामान्यतः निष्क्रिय स्थितियों में किया जाता है; अब तक ऐसा उत्प्रेरण पूरी तरह से सामान्य स्थितियों में संभव नहीं हुआ है। इस पहलू को इस काम में एक हवा- और पानी-स्थिर जर्मिलीन कैटायन ([DPMGe][[(OH)B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]] (301) (DPM = डाइपाइरोमेथेन) के माध्यम से संबोधित किया गया है; यह सामान्य स्थितियों में एलबेहाइड और कीटोन

हायड्रोसिलाइलिशन को कुशलता से उत्प्रेरित करता है। विस्तृत सैद्धांतिक अध्ययन बताते हैं कि यौगिक **301** की स्थिरता को आनीयन और जर्मेनियम के फ्रंटियर ऑर्बिटल्स के बीच बातचीत द्वारा समर्थन प्राप्त होता है। हालांकि, आनीयन का (घोल में) पृथक्करण यौगिक **301** की असाधारण उत्प्रेरक दक्षता को प्रभावित करता है। यौगिक **301** को DPMGeOH (**1021**) और B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> की समान मोलर अभिक्रिया द्वारा सामान्य स्थितियों में संश्लेषित किया गया।

**अध्याय 4:** जर्माइलीन के जैविक अनुप्रयोगों की सीमाएँ केवल एक जर्माइलीन तक हैं, यानी डिपायरीनेट (DPM) द्वारा स्थिरित जर्माइलीन हाइड्रॉक्साइड DPMGeOH तक। इस अध्याय में, जर्मेनियम यौगिकों के जैविक अनुप्रयोगों का विस्तार करने के प्रयास किए गए हैं। मानव कैंसर कोशिका लाइनों और बैक्टीरिया (दोनों ग्राम-पॉजिटिव और ग्राम-नेगेटिव) पर जर्माइलीन कैटायन **301** के एंटीप्रोलिफेरेटिव प्रभाव और एंटीमाइक्रोबियल गतिविधि की रिपोर्ट की गई है। यौगिक **301** DMSO (10 mM तक) में घुलनशील है और हवा और पानी के प्रति स्थिर भी है। इसके अतिरिक्त, यह अनुमान लगाया गया था कि फ्लुओरिनेटेड DPM लिगैंड जर्मेनियम यौगिकों की जैविक अध्ययनों में प्रभावशीलता और घुलनशीलता को बढ़ा सकते हैं। तदनुसार, परफ्लुओरोक्सीफेनिलडिपायरीरोमेथेन (Ph<sup>F</sup>DPM) लिगैंड द्वारा स्थिरित Ge(II) (Ph<sup>F</sup>DPMGeCl (**401**), Ph<sup>F</sup>DPMGeOH (**402**), [Ph<sup>F</sup>DPMGe][(OH)B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] (**403**), और Ph<sup>F</sup>DPMGeNC<sub>4</sub>H<sub>4</sub> (**405**)) और Ge(IV) (Ph<sup>F</sup>DPMGe(Se)OH (**404**) और Ph<sup>F</sup>DPMGe(Se)NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub> (**406**)) यौगिकों का संश्लेषण किया गया। उनके परिवेशीय स्थितियों में स्थिरता और DMSO में घुलनशीलता को देखते हुए, यौगिक **401**, **405**, और **406** के एंटीप्रोलिफेरेटिव प्रभाव (Huh7, HCT116, और A549 पर) और एंटीमाइक्रोबियल गतिविधियाँ (*E. coli* और *S. aureus* बैक्टीरिया पर) अध्ययन और रिपोर्ट की गई हैं।

**अध्याय 5:** एमिनोट्रोपोनिमिनेट (ATI) लिगैंड से स्थिर बिस(germylene कैटायन) अज्ञात थे, और यह अध्याय इस कमी को संबोधित करता है। इन कैटायनों को अलग करने के लिए, ATI-संरक्षित

बिस(germylene) [ATIGeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OGeATI] (**501**) को पहले germylene pyrrolide (ATIGeNC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>; **210**) से संश्लेषित किया गया। यौगिक **501** की GeCl<sub>2</sub>·(1,4-dioxane) और SnCl<sub>2</sub> के साथ अभिक्रियाओं में, स्व-आयनीकरण हुआ जिससे ATI लिगेंड से स्थिर बिस(germylene कैटायन) [ATIGe(MCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GeATI] (M = Ge **502**, Sn **503**) के पहले उदाहरण प्राप्त हुए। ये भी एनायन-स्वतंत्र बिस(germylene कैटायन) के पहले उदाहरण हैं, जिनमें दोनों कैटायनिक जर्मेनियम और एनायनिक जर्मेनियम/टिन केंद्र औपचारिक ऑक्सीडेशन स्थिति +2 में होते हैं। इसके विपरीत, यौगिक **501** की संक्रमण धातु क्लोराइड [RuCl<sub>2</sub>(p-cymene)]<sub>2</sub> और [PdCl(allyl)]<sub>2</sub> के साथ अभिक्रियाओं ने संयोजन उत्पाद [ATIGe(RuCl<sub>2</sub>(p-cymene))OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O(RuCl<sub>2</sub>(p-cymene))GeATI] (**504**) और [ATIGe(PdCl(allyl))OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O(PdCl(allyl))GeATI] (**505**) प्रदान किए, और स्व-आयनीकरण उत्पाद नहीं दिए। इसके अतिरिक्त, चूंकि कोई ATI-संरक्षित बिस(germachalcogenoesters) की रिपोर्ट नहीं है, यौगिक **501** की तत्विय सल्फर और सेलेनियम के साथ अभिक्रियाओं का अनुसरण किया गया और बिस(थियोजर्मेएस्टर) [ATIGe(S)OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O(S)GeATI] (**506**) और बिस(सेलेनोजर्मेएस्टर) [ATIGe(Se)OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O(Se)GeATI] (**507**) सफलतापूर्वक संश्लेषित किए गए। सभी संश्लेषित यौगिकों को बहुपरमाणु NMR स्पेक्ट्रोस्कोपी और एकल-क्रिस्टल एक्स-रे विवर्तन तकनीकों के माध्यम से व्यापक रूप से विश्लेषित किया गया। स्पेक्ट्रोस्कोपी और एकल-क्रिस्टल एक्स-रे विवर्तन तकनीकों के माध्यम से विशेषता थी।

**अध्याय 6:** एमिनोट्रोपोनिमिनेट (ATI) लिगेंड्स ने निम्न-आयामी समूह-14 यौगिकों को व्यापक रूप से स्थिर किया है। हालांकि, ATI द्वारा स्थिरित समूह-13 तत्वों के सामान्य वैलेन्स और निम्न-आयामी अवस्थाओं में यौगिकों के बारे में कम जानकारी उपलब्ध है। इसे देखते हुए, इस अध्याय में ATI स्थिरीकृत Ga(II) कैटायन के संश्लेषण का अध्ययन किया जा रहा है, जो Ge(II) कैटायन की रसायनशास्त्र की खोज के बाद किया गया है। इसके अनुसार, ATI द्वारा स्थिरित Ga(III) डाइक्लोराइड ATIGaCl<sub>2</sub> (**601**) और Ga(III) कैटायन [(ATI)<sub>2</sub>Ga]GaCl<sub>4</sub> (**602**) का संश्लेषण एमिनोट्रोपोनिमाइन ATIH (**208**) से किया

गया। यौगिक **601** का 2.5 और 4.5 सममोलर  $KC_8$  का उपयोग करके किया गया, जिससे डिगैलन डाइक्लोराइड  $ATI(Cl)Ga-Ga(Cl)ATI$  (**603**) और ट्रिगैलन डाइक्लोराइड  $ATI(Cl)Ga-Ga(ATI)-Ga(Cl)ATI$  (**604**) प्राप्त हुए, जिनमें  $Ga(II)-Ga(II)$  और  $Ga(II)-Ga(I)-Ga(II)$  कोर क्रमशः हैं। यौगिक **603** का  $AgOTf$  के साथ उपचार करने पर  $ATI$ -स्थिरित डिगैलन डिकेशन  $[ATIGa-GaATI][OTf]_2$  (**605**) प्राप्त हुआ।  $ATIH$  के बजाय कम बल्की एमिनोट्रोपोन  $ATH$  (**207**) का उपयोग करके एक लिगैंड प्रीकर्सर के रूप में एक पेंटाकोर्डिनेटेड  $Ga(III)$  मोनोक्लोराइड  $(AT)_2GaCl$  (**607**) प्राप्त हुआ। यौगिक **607** का  $KC_8$  के साथ प्रतिक्रिया करने पर एक हेक्साकोर्डिनेटेड  $Ga(III)$  यौगिक  $(AT)_3Ga$  (**608**) प्राप्त हुआ। **607** के  $AgOTf$  के साथ उपचार करने पर  $AT$ -स्थिरित  $Ga(III)$  कैटायन  $[(AT)_2Ga]OTf$  (**609**) प्राप्त हुआ, जो आगे  $DMAP$  के साथ प्रतिक्रिया करता है और  $DMAP$  द्वारा समन्वित  $Ga(III)$  कैटायन  $[(AT)_2Ga \leftarrow DMAP][OTf]$  (**610**;  $DMAP = 4$ -डाइमेथिलामिनोपाइरीडिन) प्राप्त होता है।