COMPLEXES OF GERMYLENES AND GERMACARBOXYLIC ACID DERIVATIVES

MAHENDRA KUMAR SHARMA

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

DECEMBER 2017

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

COMPLEXES OF GERMYLENES AND GERMACARBOXYLIC ACID DERIVATIVES

by

Mahendra Kumar Sharma

Department of Chemistry

Submitted

in fulfillment of the requirements of the degree of

Doctor of Philosophy

to the

Indian Institute of Technology Delhi

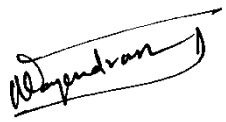
December 2017

Dedicated to My Family

Certificate

This is to certify that the thesis entitled "**Complexes of Germylenes and Germacarboxylic Acid Derivatives**" being submitted by **Mr. Mahendra Kumar Sharma** (Entry no. 2012CYZ8156) to Indian Institute of Technology Delhi for the award of the degree of **Doctor of Philosophy**, is a record of research work carried out by him. Mr. Mahendra Kumar Sharma 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 exemplified 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: 26-12-2017
Place: New Delhi

Dr. S. Nagendran
Associate Professor
Department of Chemistry
Indian Institute of Technology Delhi
Hauz Khas, New Delhi-110 016, India

Acknowledgements

After earning M.Tech degree in Molecular Engineering from the Department of Chemistry, IIT Delhi, New Delhi, India, I joined Prof. S. Nagendran's research group as a doctoral student in July 2012. I would like to express my sincere gratitude to my research supervisor Prof. S. Nagendran for mentoring me academically as well as personally. 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 learn about group 14 and organometallic chemistry under his supervision, I am in debt for his commitment in this field.

I wish to convey my sincere thanks to Prof. Harpal Singh (CBME, IITD), Prof. S. N. Naik (CRDT, IITD), for 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 present and former for availing me the required research facilities during my work. I would like to mention my special thanks to Prof. A. Ramanan, former coordinator, single crystal X-ray facility, Prof. N. D. Kurur and Dr. Nidhi Jain, coordinator's NMR facilities, for allowing me to use the facilities.

I would like to thank Prof. G. Rajaraman (IIT Bombay), and Dr. Goutam Mukherjee for their help in theoretical studies.

I thank Mr. V. K. Sharma in the glass blowing facility, and technical staff, NMR facility for their help in recoding the NMR spectra. I am thankful to all the staff members of instrumentation lab and liquid nitrogen facility for their timely help.

I thank hostel warden Prof. Harish Hirani, caretaker Mr. Ramsaran, and all the students of Udaigiri hostel for giving me the opportunity of hostel secretory. I could learn a lot of things other than research from that experience. I also thankful to the hostel mess staff for providing tasty and healthy food throughout my hostel stay.

I would like to thank all the present and past members of my group for making a friendly environment in the lab, their scientific discussions, suggestions and making me laugh during my tough days. I would specially like to mention the following labmates for their help and assistance during my stay at lab: Dr. Rahul Siwatch, Dr. Dhirendra Yadav, Dr. Surendar Karwasara, Dr. Chandan Jha, Dr. Soumen Sinhababu, Dharmendra, Raghav, Pritam, Lokesh, Bharat, Ravi, Souvik, Shivendra and Debotra.

I acknowledge the following colleagues for their constant motivation: Ashish, Jayanta, Kasi, Jatinder, Satyendra, Vineet, Pramod, Mayuk, Saurabh, Dr. Gohil, Dr. Arabinda, Sustanta, Dr. Dheeraj, Dr. Nem, Dr. Keshav, Hemant, Alpesh, Rituraj, Vimal, Maninder, Debdas, Sanjib, Sandip, Dr. Dinesh, Bijesh, Praveen, Dr. Rajesh, Dr. Vineet, Dr. Bharat Shrikanth, Umesh, Balendra, Sakshi, Ishanki, Bhawna, Banpreet, Preeti, Debang, Sampat and Vishwapratap.

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

It is my great pleasure to acknowledge with special thanks to Mr. Vishnu Kumawat, Dr. Sanjay, Mr. Sohan, Dr. Rajendra, Mr. Pankaj, Mr. Mukesh Jangid and Mr. Mukesh Deegwal for their affection and emotional support. I feel privileged to have them around me.

Last but not least, I am and I will be always in debt to my family members for their support in every single situation, either sad or happy, they are always there. I express my

best appreciation to my grandparents Smt. Nathi Devi and Shri Prabhu Dayal Sharma, Parents Smt. Manni Devi and Shri Shiv Dayal Sharma, for their trust, affection, sacrifices, unconditional support, and faith in me. Fortunately, I also have loving younger sisters Mrs. Suman, Mrs. Pooja and Priyanka, brothers Dr. Ravi and Abhishek. I thank them and my brother-in-laws Mr. Ram and Mr. Pritam for their affections. I am grateful to my uncles Dr. Mahesh and Shri Babu Lal Sharma, aunts Smt. Santosh and Smt. Savitri for their blessings. I extend a lot of love to my nieces Tanya and Gudiya.

Finally, I thank the almighty for providing me good health and courage to carry out the piece of work discussed in this thesis.

Mahendra

Abstract

The thesis entitled *"Complexes of Germylenes and Germacarboxylic Acid Derivatives"* presents the details about the coordination chemistry of *N*-heterocyclic germylenes (NHGes) and their oxidation products (i.e; germaacid chlorides, germaesters and so forth). The thesis is divided into the six chapters. A brief description about each chapter is given below:

***Chapter 1*:** This chapter will briefly introduce *N*-heterocyclic germylenes (NHGes) and stannylenes (NHSns). Subsequently, the use of these compounds (as well their oxidation products) as ligands for the formation of (a) transition metal complexes and (b) complexes with main group elements. On the basis of these discussions, the objectives of this thesis are mentioned at the end of this Chapter.

***Chapter 2*:** This chapter will provide information about the methods/techniques used for the (a) drying of solvents (used in synthesis and NMR spectroscopic studies), (b) drying of gases, (c) preparation and purification of starting materials, and (d) handling of air and moisture sensitive compounds. The sources for various commercially available chemicals are provided. Details regarding the instruments used for the characterization of compounds are mentioned. The information regarding software used for theoretical studies is also given.

***Chapter 3*:** Examples of germaacid chloride, germaester, *N*-germaacyl pyrrole, and germacarboxylic acid are not known till now. Here, germaacid chloride (*i*-Bu)$_2$ATIGe(O)(Cl)→B(C$_6$F$_5$)$_3$ (**308**), germaester (*i*-Bu)$_2$ATIGe(O)(OSiPh$_3$)→B(C$_6$F$_5$)$_3$ (**309**), and N-germaacyl pyrrole (*i*-Bu)$_2$ATIGe(O)(NC$_4$H$_4$)→B(C$_6$F$_5$)$_3$ (**312**), with Cl-Ge=O, Ph$_3$SiO-Ge=O, and C$_4$H$_4$N-Ge=O moieties are stabilized as their B(C$_6$F$_5$)$_3$

complexes, respectively. Reaction of compound **312** with thiophenol produced $B(C_6F_5)_3$ complex of germaacyl thioester (*i*-Bu)$_2$ATIGe(O)(SPh)→$B(C_6F_5)_3$ (**314**) with a PhS-Ge=O moiety. Further, an attempted synthesis of complex of germacarboxylic acid leading to a germylene with a weakly coordinating hydroxide (*i*-Bu)$_2$ATIGe···(OH)→$B(C_6F_5)_3$ (**315**) is also reported.

***Chapter 4*:** *N*-heterocyclic germanium(II) isocyanate [(*i*-Bu)$_2$ATI]GeNCO (**401**) and isothiocyanate [(*i*-Bu)$_2$ATI]GeNCS (**402**) (ATI = aminotroponiminate) complexes are synthesized through reactions of (chloro)germylene [(*i*-Bu)$_2$ATI]GeCl (**204**) with NaOCN and KSCN, respectively. Interestingly, these germanium(II) pseudohalides react differently in comparison to the corresponding germanium(II) halides [(*i*-Bu)$_2$ATI]GeX (X = Cl **204**, F **208**, Br **209**). Thus, reactions of compounds **401**-**402** with *cis*-[M'(CO)$_4$(COD)] (M' = Mo, W) gave metallogermylenes *trans*-{[(*i*-Bu)$_2$ATI]GeNCO}$_2$Mo(CO)$_4$ (**404**), *trans*-{[(*i*-Bu)$_2$ATI]GeNCS}$_2$Mo(CO)$_4$ (**405**), and *trans*-{[(*i*-Bu)$_2$ATI]GeNCO}$_2$W(CO)$_4$ (**411**), in which, germanium atoms coordinated to molybdenum are in *trans* orientation with respect to each other. Whereas, reactions of (fluoro)germylene [(*i*-Bu)$_2$ATI]GeF (**208**), (chloro)germylene [(*i*-Bu)$_2$ATI]GeCl (**204**), and (bromo)germylene (**209**) with *cis*-[M'(CO)$_4$(COD)] (M' = Mo, W) afforded *cis*-{[(*i*-Bu)$_2$ATI]GeF}$_2$Mo(CO)$_4$ (**407**), *cis*-{[(*i*-Bu)$_2$ATI]GeCl}$_2$Mo(CO)$_4$ (**408**), *cis*-{[(*i*-Bu)$_2$ATI]GeBr}$_2$Mo(CO)$_4$ (**409**), and *cis*-{[(*i*-Bu)$_2$ATI]GeCl}$_2$W(CO)$_4$ (**410**) containing coordinated germanium atoms in *cis* orientation.

***Chapter 5*:** Though, cyanogermylene [L(CN)Ge:] is known, isocyanogermylene [L(NC)Ge:] is not known till now. Similar is the situation with tin, where, and isocyanostannylene [L(NC)Sn:] is not yet isolated. These issues are addressed in this work through the successful isolation of germylene isocyanides

$[ATI(NC)Ge:\rightarrow M'(CO)_4]_2$ (M' = Mo **501** and W **502**) and stannylene isocyanides $[ATI(NC)Sn:\rightarrow M'(CO)_4]_2$ (M' = Mo **503** and W **504**) as their metal carbonyl complexes using a simple route.

***Chapter 6*:** Though, germylene stabilized platinum(0) complexes are known, platiunum(II) complexes stabilized through gremylenes are not known till now, and this issue is addressed in this work. Reactions of chlorogermylene **204** and alkylgermylene **207** with $Pt(cod)Cl_2$ (cod = 1,5-cyclooctadiene) in a 2:1 ratio resulted in germylene stabilized platinum(II) chloride complexes *cis*-$\{(^{i}Bu)_2ATIGeCl\}_2PtCl_2$ (**601**) and *cis*-$\{(^{i}Bu)_2ATIGe(^{i}Pr)\}_2PtCl_2$ (**602**), respectively. Reactions of compound **602** with trimethylsilylcyanide (TMSCN) and trimethylsilylazide ($TMSN_3$) produced platinum(II) cyanide *trans*-$\{(^{i}Bu)_2ATIGe(^{i}Pr)\}_2Pt(CN)_2$ (**603**) and platinum(II) azide *cis*-$\{(^{i}Bu)_2ATIGe(^{i}Pr)\}_2Pt(N_3)_2$ (**604**) in almost quantitative yields, respectively. Interestingly, the chlorine analogue *trans*-$\{(^{i}Bu)_2ATIGe(Cl)\}_2Pt(CN)_2$ (**605)** of compound **603** is obtained through a reaction of cyanogermylene $(^{i}Bu)_2ATIGe(CN)$ with $Pt(cod)Cl_2$. In contrast to these reactions, reaction of compound **602** with silver triflate (AgOTf) gave a dimeric platinum(II) ionic complex $[\{(^{i}Bu)_2ATIGe^{i}Pr\}_2PtCl]_2[OTf]_2$ (**606**). Compound **606** can be converted to a monomeric platinum(II) ionic complex $[\{(^{i}Bu)_2ATIGe^{i}Pr\}_2PtCl(DMAP)][OTf]$ (**607**) up on its treatment with two equiv of DMAP (DMAP = (*N*,*N*-dimethylamino)pyridine). The ability of platinum(II) cyanide **603** to act as a catalyst for the cyanosilylation of aldehydes is also shown.

सारांश

"कॉम्प्लेक्सस ऑफ जर्मिलींस एंड जर्माकार्बोक्र्जिलिक एसिड डेरिवेटिव्स", एन-हेटरोसाइकलिक जर्मिलींस (एनएचजीएस) और उनके ऑक्सीकरण उत्पादों (यानी, जर्माएसिड क्लोराइड, जर्माएस्टर और अन्य) के समन्वयन रसायन के बारे में विवरण प्रस्तुत किया गया हैं। यह थीसिस छह अध्यायों में विभाजित है प्रत्येक अध्याय के बारे में एक संक्षिप्त विवरण नीचे दिया गया है:

अध्याय 1: यह अध्याय संक्षेप में एन-हेटरोसाइकलिक जर्मिलींस (एनएचजीएस) और स्टैनीलींस (एनएचएसएन) का परिचय देगा। इसके बाद, इन यौगिकों (साथ ही उनके ऑक्सीकरण उत्पादों) का प्रयोग (ए) संक्रमण धातु कॉप्लेक्सस और (बी) मुख्य समूह तत्वों के साथ कॉप्लेक्सस के गठन के लिए लिगंड के रूप में प्रयोग का विवरण देगा. इन चर्चाओं के आधार पर, इस अध्याय के अंत में इस शोध के उद्देश्यों का उल्लेख किया गया है।

अध्याय 2: इस अध्याय में (ए) विलायक द्रवो को सुखाने (संश्लेषण और एनएमआर स्पेक्ट्रोस्कोपिक अध्ययन में प्रयुक्त), (बी) गैसों को सुखाने, (सी) प्रारंभिक सामग्रियों की तैयारी और शुद्धि, और (डी) हवा और नमी संवेदनशील यौगिकों के संचालन के लिए इस्तेमाल किए जाने वाले तरीकों / तकनीकों के बारे में जानकारी प्रदान की जाएगी. विभिन्न व्यावसायिक रूप से उपलब्ध रसायनों के स्रोत प्रदान किए जाते हैं। यौगिकों के लक्षण वर्णन के लिए इस्तेमाल किए गए उपकरणों के बारे में विवरण का उल्लेख किया गया है। सैद्धांतिक अध्ययन के लिए प्रयुक्त सॉफ्टवेयर के बारे में जानकारी भी दी गई है।

अध्याय 3: जर्माएसिड क्लोराइड, जर्माएस्टर, एन-जर्माएसिल पायरॉल और जर्माकार्बोक्र्जिलिक एसिड के उदाहरण अब तक ज्ञात नहीं हैं। यहां, जर्माएसिड क्लोराइड (i-Bu)$_2$ATIGe(O)(Cl)→B(C_6F_5)$_3$ (**308**), जर्माएस्टर (i-Bu)$_2$ATIGe(O)(OSiPh$_3$)→B(C_6F_5)$_3$ (**309**), और एन-जर्माएसिल पायरॉल (i-Bu)$_2$ATIGe(O)(NC_4H_4)→B(C_6F_5)$_3$ (**312**), क्रमशः Cl-Ge=O, Ph_3SiO-Ge=O, and C_4H_4N-Ge=O मोईटीज के साथ उनके B(C_6F_5)$_3$ कॉप्लेक्सस के रूप मे स्टेबिलाइज़्ड किए गये हैं। यौगिक **312** की क्रिया थिओफेनॉल (PhSH) के साथ करवाने पर जर्मासायल थियोस्टर (i-Bu)$_2$ATIGe(O)(SPh)→B(C_6F_5)$_3$ (**314**) उत्पाद के रूप मे PhS-Ge=O मोईटीज के साथ इसके B(C_6F_5)$_3$ कॉप्लेक्सस के रूप मे प्राप्त हुआ। इसके अलावा, जर्माकार्बोक्र्जिलिक एसिड कॉप्लेक्स के संश्लेषण के दौरान प्राप्त एक कमजोर समन्वयशील हाइड्रॉक्साइड (i-Bu)$_2$ATIGe···(OH)→B(C_6F_5)$_3$ (**315**) रिपोर्ट किया गया है।

अध्याय 4: एन-हेटरोसायक्लिक जर्मिलीन(II) आइसोसाइनेट [(i-Bu)$_2$ATI]GeNCO (**401**) और आइसोथियोसाइनेट [(i-Bu)$_2$ATI]GeNCS (**402**) (एटीआई = एमिनोट्रोपोनिमेट) कॉम्प्लेक्स को (क्लोरो)जर्मिलीन [(i-Bu)$_2$ATI]GeCl (**204**) की प्रतिक्रियाओं क्रमशः NaOCN और KSCN के जरिये संश्लेषित किया जाता है। दिलचस्प है कि ये जर्मिलीन(II) सुडोहेलाइडस, इनके अनुरूपी जर्मिलीन(II) हेलाइडस [(i-Bu)$_2$ATI]GeX (X = Cl **204**, F **208**, Br **209**) की तुलना में अलग तरह से प्रतिक्रिया करते हैं। इस प्रकार, यौगिकों **401**-**402** की प्रतिक्रियाएं सीस-[M'(CO)$_4$(COD)] (M' = Mo, W) के साथ मेटलोजर्मिलींस ट्रांस-{[(i-Bu)$_2$ATI]GeNCO}$_2$Mo(CO)$_4$ (**404**), ट्रांस-{[(i-Bu)$_2$ATI]GeNCS}$_2$Mo(CO)$_4$ (**405**), और ट्रांस-{[(i-Bu)$_2$ATI]GeNCO}$_2$W(CO)$_4$ (**411**), देता हैं, जिनमे क्रमशः मोलिब्डेनम और टंगसटेन के समन्वित जर्मेनियम परमाणु एक दूसरे के संबंध में ट्रांस ओरिएंटेशन में हैं। जबकि, (फ्लूरो)जर्मिलीन [(i-

Bu)$_2$ATI]GeF (**208**), (क्लोरो)जर्मिलीन [(*i*-Bu)$_2$ATI]GeCl (**208**) और (ब्रोमो)जर्मिलीन [(*i*-Bu)$_2$ATI]GeBr (**208**) की प्रतिक्रियाए सीस-[M'(CO)$_4$(COD)] (M' = Mo, W) के साथ मेटलोजर्मिलींस सीस-{[(*i*-Bu)$_2$ATI]GeF}$_2$Mo(CO)$_4$ (**407**), सीस-{[(*i*-Bu)$_2$ATI]GeCl}$_2$Mo(CO)$_4$ (**408**), सीस-{[(*i*-Bu)$_2$ATI]GeBr}$_2$Mo(CO)$_4$ (**409**), और सीस-{[(*i*-Bu)$_2$ATI]GeCl}$_2$W(CO)$_4$ (**410**) देता हैं, जिसमें समन्वित जर्मेनियम परमाणु सीस ओरिएंटेशन में होते हैं।

अध्याय 5: हालांकि, साइनोजर्मिलींस [L(CN)Ge:] ज्ञात है, लेकिन आइसोसाइनोजर्मिलींस [L(NC)Ge:] अब तक ज्ञात नहीं है। इसी तरह टिन के साथ स्थिति है, जहां, आइसोसाइनोस्टेनीलींस [L(NC)Sn:] अब तक ज्ञात नहीं है। इन मुद्दों को सफलतापूर्वक जर्मिलींस आइसोसाइनाइड [ATI(NC)Ge:→M'(CO)$_4$]$_2$ (M' = Mo **501** and W **502**) और स्टेनीलींस आइसोसाइनाइड [ATI(NC)Sn:→M'(CO)$_4$]$_2$ (M' = Mo **503** and W **504**) के धातु कार्बोनिल कॉम्प्लेक्स के रूप में एक सरल मार्ग का उपयोग करते हुए बनाया गया है।

अध्याय 6: यदपि, जर्मिलीन स्टेबिलाइज़्ड प्लैटिनम(0) कॉप्लेक्सस बनाये गये है, लेकिन जर्मिलीन के माध्यम से स्टेबिलाइज़्ड प्लैटिनम(II) कॉप्लेक्सस अब तक ज्ञात नहीं हैं, और इस मुद्दे को इस काम में संबोधित किया है। 2:1 अनुपात में (क्लोरो)जर्मिलीन **204** और (एल्किल)जर्मिलीन **207** की प्रतिक्रियाएं Pt(cod)Cl$_2$ (सीआडि = 1,5-साइक्लोआक्टैडिन) के साथ क्रमशः जर्मिलीन स्टेबिलाइज़्ड प्लेटिनम(II) क्लोराइड कॉप्लेक्सस सीस-{(*i*Bu)$_2$ATIGeCl}$_2$PtCl$_2$ (**601**) और सीस-{(*i*Bu)$_2$ATIGe(*i*Pr)}$_2$PtCl$_2$ (**602**) देती है। यौगिक **602** की प्रतिक्रियाएं ट्राइमिथिलसिलीसाइयनाइड (TMSCN) और ट्राइमिथिलसिलीएजाइड (TMSN$_3$) के साथ क्रमशः प्लेटिनम(II) साइनाइड ट्रान्स-{(*i*Bu)$_2$ATIGe(*i*Pr)}$_2$Pt(CN)$_2$ (**603**) और प्लेटिनम(II) एजाइड सीस-{(*i*Bu)$_2$ATIGe(*i*Pr)}$_2$Pt(N$_3$)$_2$ (**604**) लगभग मात्रात्मक देती है। दिलचस्प बात यह है कि, क्लोरीन एनालॉग ट्रान्स-{(*i*Bu)$_2$ATIGe(Cl)}$_2$Pt(CN)$_2$ (**605)** यौगिक **603** का Pt(cod)Cl$_2$ की प्रतिक्रिया साइनोजर्मिलीन से प्राप्त होता है। इन प्रतिक्रियाओं के विपरीत,

सिल्वर ट्राइफ्लेट (AgOTf) की प्रतिक्रिया यौगिक **602** के साथ, ने एक डाईमरिक प्लैटिनम(II) आयनिक कॉप्लेक्स $[\{(^{t}Bu)_2ATIGe^{i}Pr\}_2PtCl]_2[OTf]_2$ (**606**) दिया। यौगिक **606**, डीएमएपी (डीएमएपी = (एन, एन-डायमिथाइलमिनोपिरिडीन) के दो समकक्षों के साथ एक मोनोमेरिक प्लैटिनम(II) आयनिक कॉम्प्लेक्स $[\{(^{t}Bu)_2ATIGe^{i}Pr\}_2PtCl(DMAP)][OTf]$ (**607**) में परिवर्तित किया गया है। यौगिक प्लेटिनम(II) साइनाइड **603** की क्षमता साइनोसिलाइलेशन अभिक्रिया के लिए उत्प्रेरक के रूप में कार्य करने के लिए दिखाई गई है।

Contents

List of Figures

List of Tables

List of Symbols and Abbreviations

ATI	aminotroponiminate	K	kelvin
%	percentage	Kcal	kilocalorie
°	degree	LA	Lewis acid
°C	degree centigrade	Me	methyl
Å	angstrom	Mes	mesityl
Anal	analysis	mg	milligram
bs	broad singlet	MHz	megahertz
Calcd	calculated	min.	minute
cm	centimeter	mL	milliliter
cod/COD	cyclooctadiene	mmol	mill mole
Cp	cyclopentadienyl	Mp	melting point
coe	cyclooctene	NBO	natural bond orbital
CO	carbon monooxide	*n*-Bu	*normal*-butyl
Cy	cyclohexyl	NHC	*N*-heterocyclic carbene
cym	cyamene	NHSi	*N*-heterocyclic silylene
DCM	dichloromethane	NHGe	*N*-heterocyclic germylene
dd	double doublet	NHSn	*N*-heterocyclic stannylene
dec	decomposition	nm	nanometer
deg	degree	NMR	nuclear magnetic resonance
DFT	density functional theory	*n*-Pr	*normal*-propyl
Dip	2,6-diisopropylphenyl	OTf	triflate
DMAP	*N*,*N*- dimethylaminopyridine	Ph	phenyl
dme	dimethoxyethane	ppm	parts per million

Et	ethyl	Py	pyridyl
ex.	excess	Pz	pyrazolyl
g	gram	rt	room temperature
h	hour	*t*-Bu	*tert*-butyl
Hz	Hertz	thf/THF	tetrahydrofuran
i-Bu/^{i}Bu	*iso*-butyl	TMS	trimethylsilyl
i-Pr	*iso*-propyl	WBI	Wiberg bond index
J	coupling constant	δ	(delta) chemical shift