

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND  
Keemia instituut

Marta-Lisette Pikma

**Uudsete fosfororgaaniliste ühendite süntees**

Magistritöö (30 EAP)

Keemia

Juhendaja: Agnes Kütt, PhD

TARTU 2021

# INFOLEHT

## Uudsete fosfororgaaniliste ühendite süntees

Antud töös arendati meetod tris(bensofenooneimino)fosfaani valmistamiseks ja sünteesiti saadud fosfaanist erinevaid fosfooniumkatioone. Uuriti ka sünteesitud fosfooniumkatioonidele vastavate fosfooniumülidide stabiilsust, aluselisust ja nende potentsiaali Wittigi reagentidena. Tulemustest selgus, et ainus stabiilne üliid on *P*-bensülideentris(bensofenooneimino)fosfooniumüliid – ülejäänud töös sünteesitud üliididest lagunesid juba valmistamise käigus. Stabiilset üliidi prooviti kasutada Wittigi reagentina, kuid sünteesid ebaõnnestusid eeldatavasti steeriliste mõjude tõttu. Täiendavalt leiti, et mõõdetud üliidide  $pK_{ip}$ (THF) väärtused jäävad vahemikku 16-27. Töö käigus sünteesiti kümme uut ainet: üks fosfooniumüliid ja üheksa fosfooniumsoola.

Märksõnad: fosfororgaanilised ühendid, fosfaan, fosfooniumkatioonid, fosfooniumülidid,  $pK_{ip}$ , Wittigi reagent.

Teadusala: CERCS kood – P390; orgaaniline keemia

## Synthesis of novel organophosphorus compounds

In this research, a method for synthesizing tris(benzophenoneimino)phosphane was developed, and different phosphonium cations were prepared. In addition, the stability and basicity of corresponding phosphonium ylides were investigated as well as their potential as Wittig reagents. It was determined that only *P*-benzylidenetris(benzophenoneimino)-phosphonium ylide was stable enough to be isolated, whereas other ylides decomposed during the reaction. Furthermore, it was found that the  $pK_{ip}$  of measured ylides in THF is between 16-27. Three ylides were explored as potential Wittig reagents, and it was concluded that they could not be used as Wittig reagents due to steric effects or instability. Ten novel substances were synthesized: one phosphonium ylide and nine phosphonium salts.

Keywords: organophosphorus compounds, phosphane, phosphonium cation, phosphonium ylide,  $pK_{ip}$ , Wittig reagent.

Field of research: CERCS code – P390; organic chemistry.

# SISUKORD

1.	SISSEJUHATUS .....	5
2.	KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	6
2.1	Fosfori ühendid.....	6
2.2	Fosfaanid .....	7
2.3	Fosfooniumkatioonid.....	12
2.4	Fosfooniumüliidid .....	13
3.	EKSPERIMENTAALNE OSA .....	16
3.1	Kasutatud aparatuur ja reagentid .....	16
3.2	Tris(bensofenooinimino)fosfaani süntees.....	17
3.3	Fosfooniumkatioonide süntees .....	21
3.4	Fosfooniumkatioonide ioonvahetusreaktsioonid.....	26
3.5	Fosfooniumüliidide süntees.....	27
3.6	Wittigi reaktsioon .....	29
3.7	$pK_{aH}$ ja $pK_{ip}$ väärtuste määramine.....	29
4.	TULEMUSTE ARUTELU .....	30
4.1	Tris(bensofenooinimino)fosfaan .....	30
4.2	Fosfooniumkatioonid.....	32
4.3	Fosfooniumüliidid .....	34
4.4	Monokristallide XRD analüüs .....	34
5.	KOKKUVÕTE .....	36
6.	KASUTATUD KIRJANDUS .....	37
7.	LISAD.....	41
8.	LIHTLITSENTS .....	104

## KASUTATUD LÜHENDID

Alk	alküül-
Ar	arüül-
dma	dimetüülamino-
DMSO-d <sub>6</sub>	deutereeritud dimetüülsulfoksiid
EPC	elektrofiilne fosfooniumkatioon
ESI	elektronpühustusionisatsioon
Et	etüül-
FLP	frustreeritud Lewisi paar ( <i>frustrated Lewis pair</i> )
FT-ICR-MS	Fourier' teisendusega ioontsüklotonresonantsmassispektromeeter
HRMS	kõrglahutusmassispektromeetria
imme	(1,3-dimetüülimidasolidiin-2-ülideen)amino-
iPr	isopropüül-
M	metall
MALDI	maatriksi assisteeritud laserdesorptsioon-ionisatsioon
Me	metüül-
MeCN	atsetonitriil
MH	metallhüdriid
Ph	fenüül-
pK <sub>aH</sub>	negatiivne kümnendlogaritm uuritava alusega konjugeeritud happe dissotsatsioonikonstandist
pK <sub>ip</sub>	negatiivne kümnendlogaritmioonpaari dissotsatsioonikonstandist
R	asendusrühm
SEM-EDS	skaneeriv elektronmikroskoop energiadispersiivse detektoriga
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butüül-
TEP	Tolmani elektrooniline parameeter
THF	tetrahüdrofuraan
tmg	tetrametüülguanidino-
TMR	tuumamagnetresonantspektroskoopia
UV-Vis	ultraviolet-nähtav kiirgus
WAC	nõrgalt assotsieeruv katioon ( <i>weakly associating cation</i> )
WCA	nõrgalt koordineeruv anioon ( <i>weakly coordinating anion</i> )
XRD	röntgendifraktsioonanalüüs

# 1. SISSEJUHATUS

Fosfor isoleeriti esmakordselt 1669. aastal Hennig Brandti poolt, kes üritas kulda värvi põhjal uriinist ja liivast eraldada, kuid selle asemel sai ta valge värvusega pimedas helendava tahkise. Elemendile anti kreeka keelse mõiste järgi nimeks fosfor – tõlkes „valguse tooja“. Fosforit kasutatakse näiteks pürotehnikas, tossupommides, terase valmistamisel, sulamites jne. Fosfor on ka tähtis luude ja hammaste koostisosa, samuti leidub seda rakumembraanides (rasvhapete fosfaatestrid), nukleiinhapetes ning adenosintrifosfaadis (ATP), mis osaleb organismis energiaülekandes [1].

Fosfororgaanilised ühendid on tähtis ühendite klass ning nende arendamine on äärmiselt oluline nii sünteetilises kui ka meditsiinilises keemias, materjaliteaduses ja veel paljudes muudes valdkondades. Antud töös keskenduti fosfaanide, fosfooniumkatioonide ja fosfooniumüliidide sünteesile ning nende erinevate omaduste uurimisele. Fosfaanide üks tähtsamaid rakendusi on nende kasutamine ligandidena erinevates katalüsaatorites [2–6], sealhulgas Grubbsi katalüsaatorites, mille eest pälviti 2005. aastal Nobeli preemia keemias [7]. Peale selle on viimasel sajandil olnud suureks läbimurdeks keemias frustreeritud Lewisi paari (FLP) avastamine, kus on lisaks fosfaanidele oluline roll ka elektrofiilsetel fosfooniumkatioonidel (EPC), mis on efektiivsed Lewisi happe katalüsaatorid [8].

Fosfooniumkatioone kasutatakse veel nõrgalt assotsieeruvate katioonidena (ingl. *weakly associating cations*, WAC), mis on üsna uudne kasutusala, kuid kahtlemata perspektiivikas ja paljutootav erinevate reaktiivsete anioonide eraldamiseks ja stabiliseerimiseks [9], mis võimaldaks tulevikus veelgi efektiivsemat orgaaniliste ühendite funktsionaliseerimist ning uut tüüpi ionsete superaluste kasutuselevõttu. Analoogselt fosfaanidele ja fosfooniumkatioonidele, on ka fosfooniumüliidid olulised ja laialt levinud ühendid. Neid kasutatakse nii Wittigi reagentidena [10] kui ka superalustena, kuna need on isegi tugevamad alused kui neile struktuurselt sarnased Schwesingeri fosfaseenid [11]. Eelnevast järeldub, et taoliste ühendite sünteesimine ja rakenduste uurimine on oluline ning paljulubav teadusvaldkond.

Käesoleva töö eesmärgiks oli leida meetod steriilselt mahuka tris(bensofenooniimino)-fosfaani valmistamiseks ja sünteesida tris(bensofenooniimino)fosfaanist erinevalt asendatud fosfooniumkatioone. Lisaks uuriti sünteesitud fosfooniumkatioonidele vastavate fosfooniumüliidide stabiilsust, aluselisust ja nende potentsiaali Wittigi reagentidena.

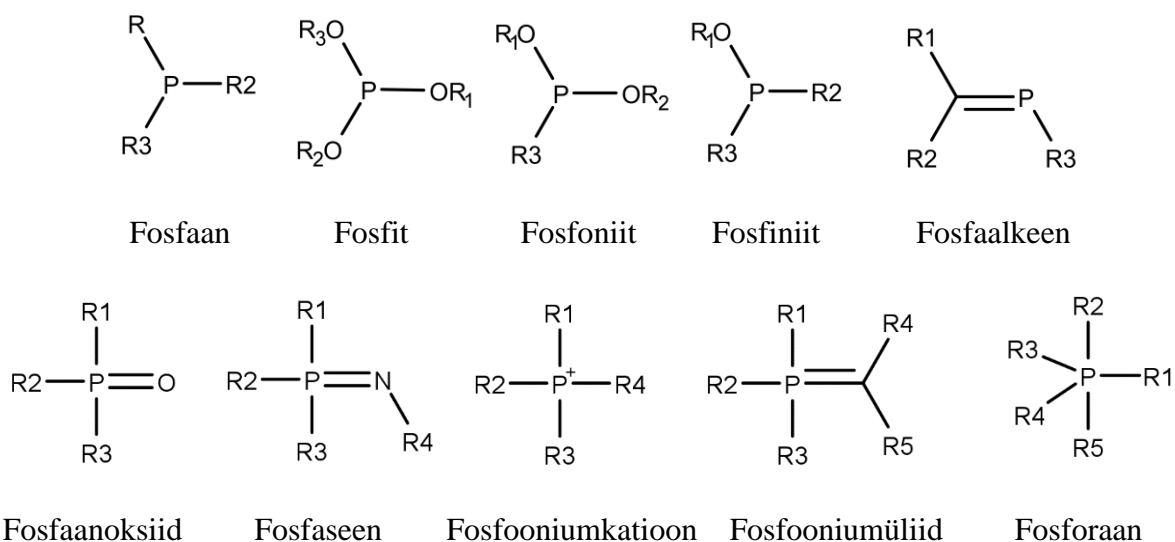
## 2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

### 2.1 Fosfori ühendid

Fosfor moodustab ühendeid peaaegu iga elemendiga perioodilisuse tabelis. Seda kasutatakse enamjaolt ühendite kujul – kõige levinumalt oksüdatsiooniastmetes +3, +5 ning –3 [12]. Fosfori elektronkonfiguratsioon on  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$  ehk ta saab moodustada kolm sidet 3p orbitaalide arvelt või viis kovalentset sidet tänu tühjale 3d orbitaalile, mille energia langeb oluliselt ühendi tekkides. Enamik fosfori ühendeid ongi kovalentse iseloomuga – ioonseid ühendeid nagu naatriumfosfiid ( $\text{Na}_3\text{P}$ ) esineb harva, sest  $\text{P}^{3-}$ iooni moodustumiseks on vaja suurt kogust energiat. Sarnaselt ei eksisteeri  $\text{P}^{5+}$  ioone kõrgete ionisatsiooni energiatega tõttu [13].

Fosfor moodustab mitmeid haliide:  $\text{PX}_3$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) ja  $\text{PX}_5$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ), millest mõned on laialdaselt kasutuses ka sünteetilises orgaanilises keemias. Kuigi enamik haliide on headeks lähteühenditeks ( $\text{PCl}_3$  on eriti levinud), siis  $\text{PF}_3$  gaasilise oleku ja nii  $\text{PF}_3$  kui ka  $\text{PCl}_3$  tugeva toksilisuse tõttu tasub kasutada võimaluse korral oluliselt vähem mürgist  $\text{PBr}_3$ . Tahked  $\text{PCl}_5$  (ioonisel kujul  $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$ ) ja  $\text{PBr}_5$  (ioonisel kujul  $[\text{PBr}_4]^+\text{Br}^-$ ) on samuti väga head lähteained erinevate fosfororgaaniliste ühendite sünteesiks [1,12–14].

Fosforit kasutatakse väga laialdaselt erinevates rakendustes fosfororgaaniliste ühendite kujul – levinuimad on fosfaanid, fosfaseenid, fosfaanoksiidid, fosfooniumsoolad, fosforaanid, fosfooniumüliidid jne (joonis 1).



**Joonis 1.** Fosfororgaanilised ühendite struktuurid [2].

## 2.2 Fosfaanid

### 2.2.1 Omadused

Fosfor moodustab mitmeid vesinikühendeid, kuid ainus stabiilne vorm on fosforhüdriid  $\text{PH}_3$ , mida tuntakse fosfiini või fosfaanina [15]. Sarnaselt ammoniaagile on fosfaanil nii anorgaanilisi  $\text{PX}_3$  ( $\text{X} = \text{nt halogeen, OR, NH}_2$ ) kui ka orgaanilisi derivaate  $\text{PH}_{3-n}\text{R}_n$ . Analoogselt amiinidele nimetatakse orgaanilisi fosfaane primaarseteks, sekundaarseteks ja tertsiaarseteks vastavalt asendatud vesinike arvule [16].

Fosfaanid on tähtsad ning laia kasutusala fosfororgaanilised ühendid. Levinuimad neist on tertsiaarsed fosfaanid, mida kasutatakse üldiselt ligandidena, nukleofiilidena ja redutseerijatena [2,17]. Neil on aluselised omadused tänu fosfori vabale elektronpaarile. Fosforhüdriidil endal on väga madal  $\text{p}K_{\text{aH}}(\text{H}_2\text{O})$  väärtus (-14), sest tekkiv  $\text{PH}_4^+$  ei ole stabiliseeritud laengu delokalisatsiooni poolt nagu selle derivaadid. Primaarsete ja sekundaarsete fosfaanide  $\text{p}K_{\text{aH}}(\text{H}_2\text{O})$  väärtused on vahemikus 0-5 ning lihtsamate trialküülfosfaanide  $\text{p}K_{\text{aH}}(\text{H}_2\text{O})$  väärtused 8-9. Üldiselt suureneb fosfaanide  $\text{p}K_{\text{aH}}$  väärtus asendajate arvu suurenemisel [18]. Haav jt määrasid mitmete tertsiaarsete arüül- ja alküülasendatud fosfaanide ning difosfaanide  $\text{p}K_{\text{aH}}(\text{MeCN})$  väärtuseid, millest oli selgelt näha, et arüülasendatud fosfaanid on palju nõrgemad alused kui alküülasendatud fosfaanid. Selle põhjusteks on: 1) konjugatsioon aromaatses tsükli ja fosfori vaba elektronpaari vahel ning 2) aromaatses tsükli induktiivne efekt. Mida rohkem on fosforiga seotud aromaatsesid tsükleid, seda madalam on antud fosfaani  $\text{p}K_{\text{aH}}$  väärtus. Selline nähtus esineb nii monofosfaanide kui ka difosfaanide korral [19]. Fosfaanide aluselisus on oluline, kuna nende aluselisus ja koordinatsioonivõime on tugevas positiivses korrelatsioonis.

Fosfor saab moodustada stabiilse sideme mitmete erinevate elementidega. Fosfori võime luua tugevaid sidemeid vesiniku, süsiniku, lämmastiku, fluori ja klooriga võimaldab viia läbi väga erinevaid keemilisi reaktsioone. Eriti stabiilne on hapniku ja fosfori vaheline side, mistõttu võimaluse korral fosfor oksüdeerub ja seondub hapnikuga [2]. Fosfaanide lihtsasti oksüdeeritavus on nende suureks puuduseks, sest see muudab fosfaanide isoleerimise keeruliseks.

Tertsiaarsed fosfaanid ( $\text{PR}_3$ ) on vähesed ligandid, mille elektroonilisi ja steerilisi omadusi saab süstemaatiliselt ning ettearvatavalt muuta läbi asendusrühmade (R) varieerimise [21]. Enne 1970. aastat selgitati pea kõiki vabade ligandide ja nende siirdemetallkomplekside käitumuslikke erinevuseid elektrooniliste efektidega mainimata steerilisi efekte. Hiljem hakati teadvustama mõlema efekti koosmõju ning pakuti välja kaks parameetrit, mis oleksid

elektrooniliste ja steeriliste efektide kvantitatiivsed näitajad – Tolmani elektrooniline parameeter (TEP) ja koonuse nurk (ingl. k. *cone angle*) [22].

Erinevate  $\text{PR}_3$  ligandide (L) elektroonilist efekti iseloomustav TEP põhineb  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$  kompleksi karbonüüli valentsvõnkumisel (ingl. k. *stretching frequency*)  $\nu(\text{CO})$ . Tolman võrdles infrapunase spektroskoopiaga  $\nu(\text{CO})$  sagedusi mitmetes fosfaani ligandi sisaldavates  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$  kompleksides. Fosfaanid, mis on tugevamad elektrondonorid, suurendavad elektrontihedust nikli aatomil, millest osa kandub üle CO rühmale. See efekt vähendab  $\nu(\text{CO})$  võnkesagedust [22].  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$  komplekse valmistatakse normaaltingimustel gaasilisest ja mürgisest  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ühendist, mis ei ole komertsiaalselt saadav. TEP määramise lihtsustamiseks võiks kasutada alternatiivseid komplekse (nt  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ ) või meetodeid [23].

Ligandide steerilise efekti iseloomustamiseks võttis Tolman kasutusele ligandi koonuse nurga, mis asub metalli aatomi keskel paiknevas koonuse tipus. Selle koonuse pind hõlmab ligandi, möödudes välimistest aatomitest nende efektiivse van der Waalsi raadiuse kauguselt. Koonuse nurk iseloomustab ligandi steerilist suurust [24]. Mahukamate fosfaanide omadused erinevad väiksemate koonuse nurkadega fosfaanidest. Need põhjustavad madalamaid koordinatsiooni numbreid, koordinatiivselt küllastumata siirdemetallide tsentrite teket ja vahel metalleerimist [25].

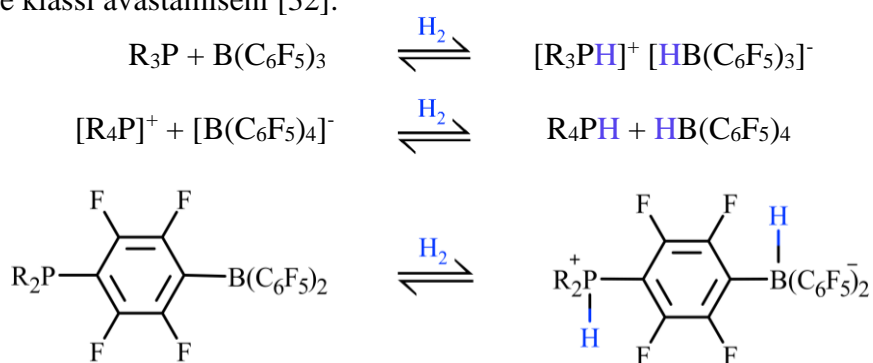
## 2.2.2 Valmistamine

Fosfaanid on olulised fosfororgaanilised ühendid, mida kasutatakse tihti ligandidena metallkomplekskatalüüsis. Tänu nende olulisusele organokatalüüsis on viimasel ajal arendatud uusi sünteesiradu funktsionaliseeritud fosfaanide valmistamiseks [26]. Kolm kõige levinumat meetodit on: 1) metallorgaaniliste ühendite ja halogenofosfaanide vaheline reaktsioon, 2) metallfosfiidide ja alküülhaliidide vaheline reaktsioon ning 3) muude fosforühendite redutseerimine [27].

Üks peamised sünteesiteid süsinik-fosfor sideme moodustamiseks on halogeeni asendamine halogenofosfaanis (üldiselt  $\text{PCl}_3$  või  $\text{PBr}_3$ ) kasutades metallorgaanilist reagenti. Selleks kasutatakse mitmeid erinevaid metallorgaanilisi ühendeid, levinuimad neist on Grignard'i ja liitiumi reagentid. Meetodi puuduseks on anioonse süsiniku poolt põhjustatud piirangud – soovitud fosfaan ei tohi sisaldada funktsionaalrühmi, mis on võimelised reageerima kasutatava metallorgaanilise ühendiga [28]. Metallorgaanilisi reagente ja halogenofosfaane kasutatakse põhiliselt sümmeetriliste tertsaarsete fosfaanide sünteesimiseks, sest nende lähteained on laialdasemalt kättesaadavad võrreldes primaarsete, sekundaarsete ning asümmeetriliste tertsaarsete fosfaanidega [27,28]. Antud meetodi puhul võib tekitada



modifitseerimisteks, reaktsiooni käigus toimub FLP üleminek neutraalse ja tsvitterioonse või ioonse vormi vahel (joonis 3). Fosfori ühendid on siinkohal olulised, kuna suurte rühmadega fosfaane saab kasutada FLP-des Lewisi alustena (toimub üleminek fosfaani ja fosfooniumkatiooni vahel), kui Lewisi happeks on boraan. Analoogselt saab elektrofiilseid fosfooniumkatioone (EPC) kasutada Lewisi hapetena (üleminek toimub EPC ja fosforaani vahel), kui Lewisi alusena kasutada boraat- või triflaataniooni. FLP-d avastati, kui Welch jt soovisid kasutada tuntud Lewisi hapet  $B(C_6F_5)_3$  polümeerisatsiooni kokatalüsaatorina sünteesimaks lihtsat Lewisi alus-happe adukti, kuid Lewisi alusena kasutatud steriliselt nõudev sekundaarne fosfaan moodustas boraaniga tsvitterioonse fosfoonumboraadi viies uue katalüsaatorite klassi avastamiseni [32].



**Joonis 3.** FLP üleminekud vesiniku aktiveerimise käigus [8].

Kuigi molekulaarse  $H_2$  genereerimine ja kasutamine on olnud oluline fundamentaalste keemiliste muunduste jaoks pikka aega, oli FLP-de avastamine tänapäeva keemias pöördepunktiks, mis viis metallivaba hüdrogeenimise katalüüsi populaarsuse kasvuni [8]. On leitud, et oluliseks aspektiks FLP-de rakendamisel on kasutatavate fosfaanide aluselised – väga aluselised fosfaanid ei anna seotud prootonit enam ära ning väga vähe aluselised ei ole võimelised vesinikku aktiveerima [33]. See on ka üks põhjustest, miks uut tüüpi fosfaanide disain ja sünteesiteede välja töötamine on olulise tähtsusega.

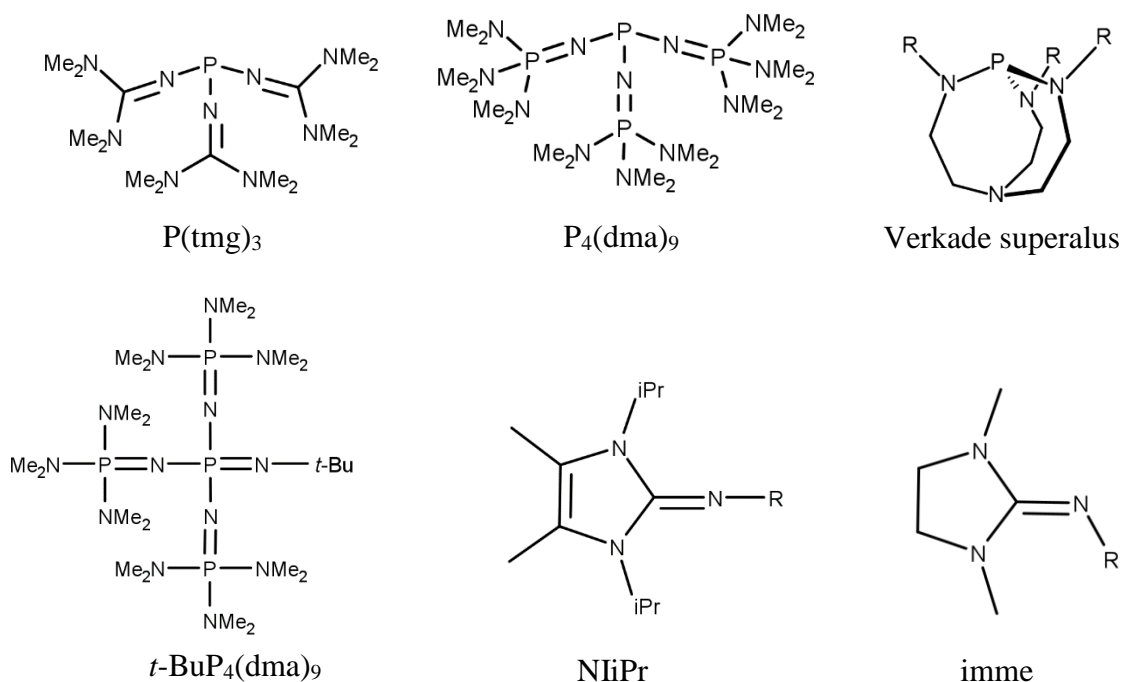
#### 2.2.4 Erinevad ülialuselised fosfaanid

Eelmisel sajandil pakuti välja, et tetrametüülguanidinorühmadega (tmg) asendatud tertsiarne fosfaan  $P(\text{tmg})_3$ , joonis 4) omab tugevaid aluselisi omadusi [34]. Seda uurisid Kovačević jt, kes arvasid nii  $P(\text{tmg})_3$  kui ka tris(heksametüültriainofosfasenüül)fosfaani ( $P_4(\text{dma})_9$ , joonis 4) gaasifaasilised aluselised (vastavalt 242,6 kcal/mol ja 295,5 kcal/mol) ja  $pK_{aH}$  väärtused atsetonitriilis (vastavalt 20-22 ja 49-51). Arvutustest järeldus, et  $P(\text{tmg})_3$ -st veelgi aluselisem on  $P_4(\text{dma})_9$ , mis on äärmiselt tugev superalus (mitu suurusjärku aluselisem Schwesingeri  $t\text{-BuP}_4(\text{dma})_9$  fosfaseenist, joonis 4 [35]) [36].

Schwesingeri fosfaseenidel baseeruvaid fosfaane, sealhulgas  $P_4(\text{dma})_9$  (joonis 4), on sünteesitud ja uuritud Sundermayeri grupis, kus on eksperimentaalselt kinnitatud, et fosfaanid on vastavatest fosfaseenidest tugevamad alused. Antud fosfaanide TEP väärtused on väga madalad (kuni  $2014,5 \text{ cm}^{-1}$ ) ja  $pK_{\text{aH}}(\text{THF})$  väärtused ulatuvad kuni 41 ühikuni (gaasifaasi aluselisisus kuni  $306,8 \text{ kcal/mol}$ ) [37] – need on ühed tugevamad stabiilsed mitteioonsed forfor(III) alused.

Dielmanni grupis sünteesiti steriilselt mahukaid guanidinüülrühmasid sisaldav stabiilne 1,3-diisopropüül-4,5-dimetüülimidasoliin-2-ülideenaminofosfaan ( $P(\text{N}i\text{Pr})_3$ , joonis 4) TEP väärtusega  $2029,7 \text{ cm}^{-1}$  ( $pK_{\text{aH}}(\text{MeCN}) = 38,8$ ), mis on samuti tunduvalt madalam kõikide tuntud fosfaanide TEP väärtustest. Lisaks on  $P(\text{N}i\text{Pr})_3$  aluselise Verkade superalustest ( $pK_{\text{aH}}(\text{MeCN}) = 32,9$ ,  $R = \text{Me}$  [38], joonis 4). Verkade alused erinevad teistest mitteioonsetest superalustest, kuna protoneerumine toimub sarnaselt fosfaanidega fosfori aatomile, kuid olulist rolli aluselisisuse kasvul mängib fosfori vastas asetsev lämmastiku aatom. Verkade aluseid ei kasutata mitte ainult ligandidena, vaid ka alustena reaktsioonides ning katalüsaatoritena. Seega on elektronikaste fosfaanide arendamine oluline uute suundade rajamiseks siirdemetalli katalüüsis ja mitteioonsete superaluste rakenduste laiendamiseks [29,39].

Eelnevast järeldub, et  $sp^3$  fosfor võib olla ülimalt aluseline aatom tingimusel, et seda ümbritseb kolm elektrodoonorset rühma, mis võimaldab protoneerumisel tekkinud positiivse laengu efektiivset delokalisatsiooni [34,36,40].



**Joonis 4.**  $P(\text{tmg})_3$ ,  $P_4(\text{dma})_9$  [36], Verkade aluse, [39]  $t\text{-BuP}_4(\text{dma})_9$  [35],  $\text{N}i\text{Pr}$  [29] ja imme rühmade [40] struktuurid.

## 2.3 Fosfooniumkatioonid

Fosfooniumkatioonid on üldise valemiga  $[\text{PR}_4]^+$  ning need moodustavad erinevate anioonidega fosfooniumsoolasid  $[\text{PR}_4]^+ \text{X}^-$ , kus  $\text{R} = \text{H}$ , alküül, arüül, atsüül, alkoksü, amino, halogeen jne. Fosfooniumkatioonidel võib olla üks kuni neli erinevat asendajat. Kirjanduses on viimasel ajal levinumate katioonide seas olnud arüül-, alküül ja iminoasendatud sümmeetrilised fosfooniumkatioonid ( $\text{Ar}_4\text{P}^+$ ,  $\text{Alk}_4\text{P}^+$  ja  $(\text{R}-\text{N})_4\text{P}^+$ ) [41,42], millest mitmeid on ka patenteeritud, näiteks tetrakis(tetrametüülguanidino)fosfooniumkatioon  $(\text{tmg})_4\text{P}^+$  ja tetrakis[(1,3-dimetüül-imidasolidiin-2-ülideen)amino]-fosfooniumkatioon  $(\text{imme})_4\text{P}^+$  (joonis 4) [43,44].

Kõige lihtsam ja laialdasemalt kasutatud meetod fosfooniumsoolade sünteesimiseks on tertsaarsete fosfaanide ( $\text{PR}_3$ ) kvaternisatsioon sobiva primaarse või sekundaarse orgaanilise haliidiga ( $\text{RX}$ ). Üldiselt nõuab mahukamate rühmade lisamine kõrgemat temperatuuri, erinevalt väiksematest, mis reageerivad spontaanselt. Lisaks on haliidide reageerimisvõime madalam kloriidide puhul ning parem jodiidide puhul [45,46]. Antud meetodiga saab hästi sünteesida erinevate fosfooniumüliidide lähteained, kuid näiteks *tert*-butüül- või arüülasendajat ei ole võimalik sellisel viisil fosfaanile lisada. Arüülasendatud fosfooniumkatioonide valmistamiseks on vaja kasutada spetsiaalseid meetodeid, millest levinuim on kompleksi soola meetod ehk arüülhaliidi ja fosfaani kuumutamine siirdemetalli juuresolekul, milleks on kasutatud näiteks  $\text{NiBr}_2$  ning  $\text{Pd(II)}$ - või  $\text{Pd(0)}$ -ühendeid [41,47].

Fosfooniumkatioonide sünteesiks fosfaanidest saab kasutada ka halogeene. Sellel juhul on produktideks  $\text{R}_3(\text{X})\text{P}^+ \text{X}^-$  ühendid, mis on lähteaineteks paljudele teistele fosfororgaanilistele ühenditele, sealhulgas fosfaanidele [11].

Fosfooniumsoolad on tähtsad mitmes erinevas keemiaharus, näiteks meditsiiniline keemias, orgaaniline sünteesis ja materjaliteaduses. Fosfooniumsoolasid kasutatakse faasiülekanne katalüsaatoritena, orgaaniliste reagentidena, ioonvedelikena, elektrit juhtivate ainetena, tulekindlate ühenditena [10,45,48–50]. Tänu arüülasendatud fosfooniumkatioonide lipofiilsetele omadustele on nad väga head ravimite ja ravimikandjate kandidaadid, sest need suudavad läbida rakke [51,52]. Fosfooniumkatioonid moodustavad erinevate anioonidega oma sterilise suuruse tõttu röntgendifraktsioonanalüüsiks sobivaid monokristalle, mistõttu kasutatakse neid ka erinevate anioonide kristallstruktuuri määramiseks. Lisaks on fosfooniumkatioonidega moodustunud soolad oluliselt parema lahustuvusega orgaanilistes solventides kui soolad, mis on moodustatud ammoonium- või metallikatioonidega.

Elektrofiilseid fosfooniumkatioone on pikalt tuntud Lewisi happe katalüsaatoritena, mille üheks tähtsaks kasutusala on olnud nende kasutamine katalüütilises süsinik-süsinik sideme

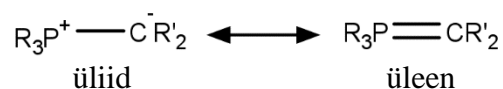
moodustamises [53]. Viimasel ajal on elektrofiilsed fosfoonium-katioonid olnud aga laialdaselt kasutusel frustreeritud Lewisi paarides. Nagu varem mainitud, siis EPC-d on FLP-des Lewisi happe rollis ja üleminek toimub fosfooniumkatioonist fosforaaniks, kui fosfooniumkatioon liidab hüdriidiooni, mistõttu on oluline EPC Lewisi happelisus [8].

Ariülasendatud sümmeetrilised fosfooniumkatioonid  $Ar_4P^+$  on üheks paljulubavaimaks nõrgalt assotsieeruvate katioonide klassiks. WAC-sid on alles hiljuti hakatud arendama reaktiivsete anioonide eraldamiseks ja stabiliseerimiseks, kuigi nõrgalt koordineeruvad anioonid (ingl k. *weakly coordinating anions*, WCA) on tähelepanu all olnud juba pikka aega [54]. Nõrgalt assotsieeruvad katioonid on olnud kasulikud agendid mõningate „paljaste“ (ingl. k. „*naked*“) ehk „koordineerumata“ anioonide eraldamisel. Üks markantsemaid näiteid siinkohal on fluoriidanioon  $F^-$ , mille reaktsioonivõime sõltub sellest, kui koordineerumata see anioon on. Praktiliselt koordineerumata  $F^-$  on isegi tugevam alus kui Schwesingeri fosfaseen  $t-BuP_4(dma)_9$  [55]. „Paljaid“ fluoriidione saab kasutada näiteks ravimikandidaatide biosaadavuse parandamiseks läbi nende fluoreerimise [56]. Saadaval on küll veevabad metallfluoriidid ja tetrametüülammoniumfluoriid, kuid nende väga madala lahustuvuse tõttu ei ole need võimelised enamikes orgaanilistes solventides reageerima [57]. Nõrgalt assotsieeruvate katioonidega on lisaks fluoriidioonile stabiliseeritud ka  $OH^-$ ,  $CNCH_2^-$ ,  $CF_3^-$  jt anioone [58–60], mida saab kasutada keemilisteks modifitseerimisteks, ennekõike just nukleofiilsete asendusreaktsioonide reagentidena.

Nõrgalt koordineeruvate anioonide tõhusus sõltub sellest, kui hästi on aniooni laeng delokaliseeritud ning kui stabiilne WCA on oksüdeerumise ja elektrofiilsete reaktsioonide suhtes. Analoogselt peavad nõrgalt assotsieeruvad katioonid olema väga mahukad ning stabiilsed nukleofiilsete reaktsioonide suhtes. Lisaks on vajalik, et nende Brønsteddi happelisus oleks nii madal kui võimalik [61].

## 2.4 Fosfooniumüliidid

Fosfooniumüliid on ühend, kus karbanioon on otseselt seotud positiivselt laetud fosfooniumkatiooniga. Fosfooniumüliidi sideme iseloomu ümber on olnud palju vaidlust, sest seda võib vaadelda kui dipolaarse (üliidi) ja kaksiksidemet omava (üleeni) resonantsvormi hübriidi (joonis 5). Nüüdseks on põhjalike uuringute tulemusel jõutud selgusele, et kõige paremini saab neid ühendeid kirjeldada üliidi resonantsvormiga, millesse panustab vähesel määral ka üleeni vorm, kuid kirjanduses esitatakse neid endiselt üleeni vormina [62,63].



**Joonis 5.** Üliidi ja üleeni vormide struktuurid [63].

Fosfooniumüliidide stabiilsus sõltub tugevalt süsiniku aatomi osalaengust. R' rühma elektronaktseptorsus delokaliseerib karbaniooni laengut stabiliseerides üliidi. Seevastu elektrondonoorsed rühmad kontsentreerivad laengut karbanioonil ja suurendavad üliidi reaktiivsust. Samuti mõjutavad konjugatsiooni efektid fosfooniumüliidi stabiilsust – konjugeeritud ühendid võivad olla stabiilsed isegi kuuma leelise suhtes, samas kui konjugatsiooni puudumisel karbaniooni ümber on üliidid arvestatavalt labiilsemad ning reageerivad kiiresti veega. Fosfori aatomi asendusrühmad omavad suhteliselt väikest mõju ühendi stabiilsusele, kuid üldiselt on triarüülfosfooniumüliidid vähem reaktiivsemad kui trialküülfosfooniumüliidid, kuna arüülrühmad stabiliseerivad molekuli, võimaldades laengu delokalisatsiooni [46].

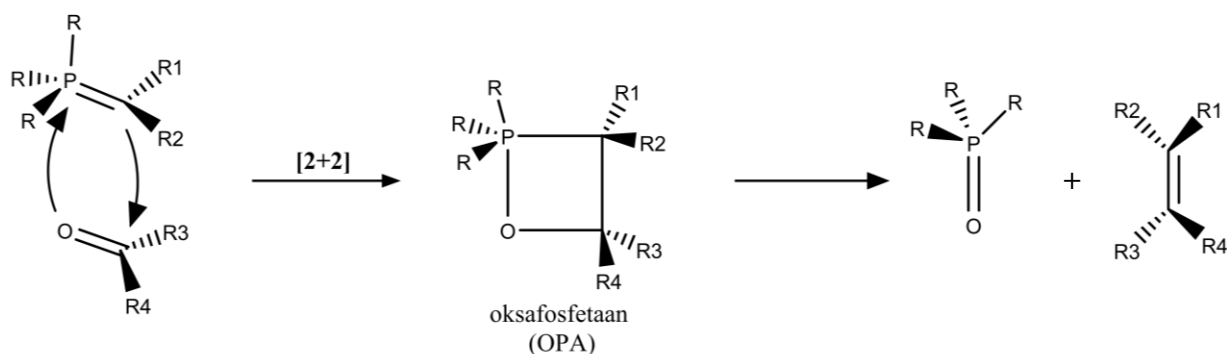
Kõige levinum meetod fosfooniumüliidide sünteesimiseks on vastava fosfooniumsoola deprotoneerimine sobiva alusega. Aluse ja solvendi valik sõltub soola happelisusest, saadava üliidi stabiilsusest solvendis ning üliidi edasisest rakendusest. Suhteliselt nõrkade alustega saab deprotoneerida fosfooniumsoolasid, milles on  $\alpha$ -süsinik asendatud elektronaktseptoorse rühmaga, mis suudavad stabiliseerida tekkivat negatiivset laengut. Tugevamaid aluseid (nt alküüllitium) tuleb kasutada elektrondonoorsete asendajate korral. Väga reaktiivseid üliide sünteesitakse üldiselt aprotoonsetes keskkondades ning neid ei isoleerita peale sünteesi, vaid genereeritakse reaktsioonide jaoks *in situ*, et üliid saaks koheselt edasi reageerida. Fosfooniumüliidide valmistamise eripära seisneb selles, et peab olema kaksiksideme tekkimise võimalus, vastasel juhul ei saa üliid tekkida. Näiteks ei saa sünteesida üliide fosfooniumsooladest, mille kõik asendajad on fenüüli või *tert*-butüüli tüüpi, sest vastavaid fosfooniumsoolasid ei ole võimalik nii deprotoneerida, et tekiks P=C side [64,65].

Fosfooniumüliidid on sarnaselt Schwesingeri fosfaseenidele neutraalsed mittenukleofiilsed superalused – tugevamate üliidide  $pK_{aH}$  väärtused võivad olla üle 30 THF-s ja üle 40 MeCN-s [11]. Schwesingeri alused on suure molaarmassiga ning võrdlemisi kallid, mistõttu võiks kasutada alternatiive. Selleks sobiksid üliidid, mille  $pK_{aH}$  väärtused on võrreldavad fosfaseenide omadega – Goumri-Magnet jt sünteesisid *P*-tris(dimetüülamino)-*C*-dimetüülfosfooniumüliidi ((dma)<sub>3</sub>P=iPr) ja võrdlesid selle aluselisust Schwesingeri *t*-BuP<sub>4</sub>(dma)<sub>9</sub> fosfaseeniga kasutades tuumamagnetresonantspektroskoopiat. Mõõtmistest selgus, et sünteesitud fosfooniumüliidi  $pK_{aH}$  väärtus THF-s on ligilähedane Schwesingeri

*t*-BuP<sub>4</sub>(dma)<sub>9</sub> fosfaseenile ( $pK_{aH} = 28$ ), olles vahemikus 26-28 [65]. Laialdase ülevaate üliidide ja fosfaseenide aluselisustest on teinud Saame jt, kes kasutasid oma töögrupis väljatöötatud meetodit erinevate fosfaseenide ning üliidide  $pK_{ip}$  väärtuste määramiseks, moodustades informatiivse  $pK_{ip}$  skaala, millest järeldus, et fosfooniumüliidide  $pK_{ip}(THF)$  väärtused on mitu suurusjärku suuremad vastavatest fosfaseenidest [11].

Tähtsaim fosfooniumüliidide kasutusala on Wittigi reaktsioon, mille käigus üliidid reageerivad aldehüüdide või ketoonidega andes produktideks alkeeni ja fosfaanoksiidi [46]. Wittigi reaktsioon on ilmselt levinuim meetod alkeenide sünteesimiseks ning selleks on mitmeid põhjuseid: 1) see on regiospetsiifiline – alkeeni kaksiksides moodustub alati üliidi  $\alpha$ -süsiniku ja karbonüülse süsiniku vahel, 2) reaktsioonitingimused on üldiselt pehmed, 3) lähteained on enamasti kergesti kättesaadavad (üliidi saab valmistada *in situ* fosfooniumsooladest), 4) üliidid kannatavad mitmeid erinevaid funktsionaalrühmi ehk saab kasutada komplekseid molekule ning 5) reaktsiooni stereoselektiivsust saab suunata soovitud isomeeri poole sõltuvalt reagentide iseloomust [10,66].

Wittigi reaktsiooni mehhanismi (skeem 1) üle on vaieldud mitmeid kümnendeid ja kuigi liitiumsoola juuresolekul toimuva reaktsiooni mehhanism on siiani teadmata, siis liitiumivaba mehhanism on viimaks kindlalt teada. Selle praegune interpretatsioon hõlmab endast kahte sammu: 1) oksafosfetaani kui ainsa vaheühendi teke läbi [2+2] tsüklolisamisreaktsiooni, millele järgneb 2) stereospetsiifiline vaheühendi lagunemine alkeeniks ja fosfaanoksiidiks [10,67].



**Skeem 1.** Wittigi reaktsiooni mehhanism [67].

## 3. EKSPERIMENTAALNE OSA

### 3.1 Kasutatud aparatuur ja reagensid

#### 3.1.1 Aparatuur

Tuumamagnetresonantsspektroskoopia (TMR) spektrite mõõtmiseks kasutati Bruker Avance-III 700 MHz spektromeetrit.  $^1\text{H}$  spektrid mõõdeti sagedusel 700 MHz,  $^{13}\text{C}$  spektrid sagedusel 176 MHz ja  $^{31}\text{P}$  spektrid sagedusel 283 MHz. Lahustina kasutati deutereeritud atsetonitriili ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ), benseeni ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ), dimetüülsulfoksiidi ( $\text{DMSO-d}_6$ ) või deutereerimata tetrahüdrofuraani (THF). Spektrite töötlemiseks kasutati Bruker Topspin tarkvara versiooni 3.2. Kalibreerimiseks kasutati  $^1\text{H}$  ja  $^{13}\text{C}$  spektrite puhul solvendi piike:  $\text{CD}_3\text{CN}$   $^1\text{H}$  1,94 ppm ja  $^{13}\text{C}$  1,32 ppm,  $\text{C}_6\text{D}_6$   $^1\text{H}$  7,16 ppm ja  $^{13}\text{C}$  128,06 ppm, THF  $^1\text{H}$  1,72 ppm ja  $^{13}\text{C}$  67,21 ppm.  $^{31}\text{P}$  spektri kalibreerimiseks kasutati kapillaaris oleva 95%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  piiki:  $^{31}\text{P}$  0,00 ppm. Andmed spektritel ja interpreteeringutes toodud keemiliste nihete väärtused on ppm skaalas.

Kõrglahutusmassispektromeetria (HRMS) spektrite mõõtmiseks kasutati hübriidinstrumenti, mis koosnes Varian 910 Fourier' teisendusega ioonsüklotonresonantsmassispektromeetrist (FT-ICR-MS) ja Varian J-320 3Q massispektromeetrist, kus oli ionisatsiooniallikaks elektronpihustusionisatsioon (ESI). Kasutati ka FT-ICR spektromeetrit Varian 930 MALDI-FT-ICR-MS, mille ionisatsiooniallikaks oli maatriksi assisteeritud laserdesorptsioon-ionisatsioon (MALDI), maatriksainena kasutati 2,5-dihüdroksubensoehapet. Spektrid mõõdeti TÜ Keemia instituudis Tõiv Haljasoru ja Eliise Tammekivi poolt. Arvutatud väärtuste jaoks kasutati MarvinSketch 20.21 programmi.

Massispektromeetria spektrite mõõtmiseks kasutati Waters Quattromicro API massispektromeetrit, ioniallikaks oli ESI.

$pK_{\text{aH}}$  ja  $pK_{\text{ip}}$  väärtuste määramiseks kasutati UV-Vis spektromeetrit Agilent Cary 60, mille küvetikamber oli MBraun Unilab argoonikapis. Mõõtmised teostati osaliselt Jaan Saame ja Märt Lõkovi poolt, arvutused tehti Microsoft Excel programmis.

$pK_{\text{aH}}$  ja gaasifaasiliste aluseliste (GA) teoreetiliste väärtuste arvutamiseks kasutati Avogadro, Tmolex19 ja COSMOthermX programme.

Skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM) kujutised mõõdeti ZEISS EVO 15MA skaneeriva elektronmikroskoobiga, kasutades Oxford Aztec MAX80 energiadiispersiivset detektorit.

Monokristalli röntgendifraktsioonanalüüsiks (XRD) kasutati Rigaku XtaLAB Synergy Dualflex HyPix difraktomeetrit. Mõõtmised ja struktuuri lahendamine teostati Läti Orgaanilise Sünteesi instituudis Sergey Belyakovi poolt.

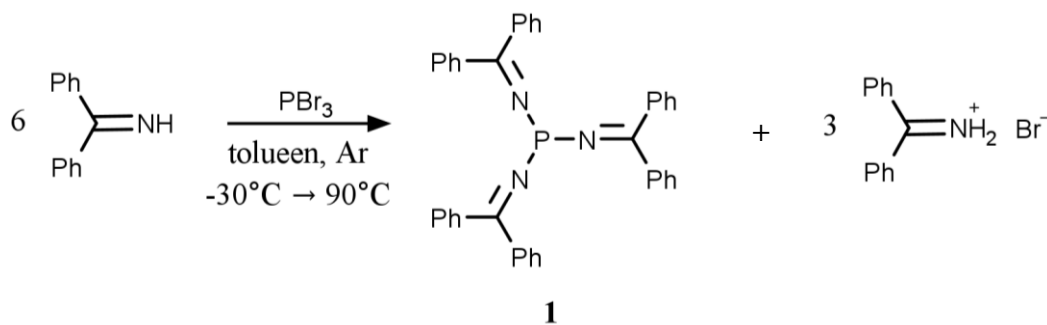
Õhu- ja niiskustundlikke aineid käsitleti argoonikapis Vigor SG1200/750TS, kus toimus pidev argooni tsirkuleerimine, et ärastada hapnikku ja niiskust. Klaasist laboritarvikud, mida kasutati argoonikapis, kuivatati eelnevalt kuivatuskapis (140 °C) üleöö ning viidi kuumalt argoonikappi.

### 3.1.2 Reagentid ja solventid

Reagentid ja solventid saadi kommertsiaalsetest allikatest (Sigma-Aldrich, Fluorochem jne, puhtus > 90), kasutati deioniseeritud vett. Reagentide ja solventide täiendavat puhastamist üldjuhul ei teostatud (v.a THF). Enamjaolt kasutati Romil SpS solvante ning kõiki solvante kuivatati kas 4Å või 3Å (MeCN) molekulaarsõelte abil. UV-Vis spektrofotomeetriteliseks  $pK_{ip}$  väärtuste määramiseks kasutati värskelt destilleeritud THF-i, mis puhastati Jaan Saame poolt: THF destilleeriti Na/bensofenooni segu pealt argooni atmosfääris, fraktsiooni koguti 66 °C juures. Reagentide ja solventide füüsikalised konstandid on toodud lisa 1.

## 3.2 Tris(bensofenoonimino)fosfaani süntees

### 3.2.1 Metallorgaanilise reagenti vaba süntees (skeem 2)



**Skeem 2.** Tris(bensofenoonimino)fosfaani (**1**) metallorgaanilise reagenti vaba sünteesi skeem.

#### 3.2.1.1 Eksperiment 1

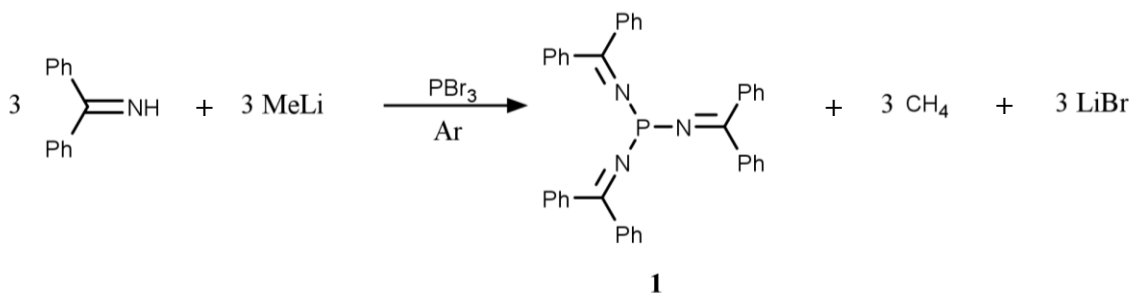
Argoonikapis lisati bensofenoonimiini (5,9 mmol; 1,047 g) ja tolueni (1,5 ml) ahjukuiva (140 °C) ACE survetorusse. Seejärel jahutati lahus -30 °C juurde ning lisati PBr<sub>3</sub> (1 mmol; 95 µL) tilkhaaval. Reaktsioonisekul lasti soojeneda toatemperatuurini ja seejärel kuumutati seda argoonikapist väljas 90 °C juures 18 h. Peale reaktsiooni lõppu filtreeriti reaktsioonisegu õhu käes ning sadet pesti tolueni (5 mL) ja pentaaniga (5 mL). Filtreerimisel kadus fosfaani punane värvus, mis asendus kollasega ning <sup>31</sup>P TMR spekter ei näidanud fosfaani olemasolu

lahuses, HRMS spekter näitas fosfaanoksiidi tekkimist. HRMS (ESI+)  $C_{39}H_{30}N_3OP-H^+$ : arvatud  $m/z$  588,2199, määratud  $m/z$  588,2196.

### 3.2.1.2 Eksperiment 2

Argoonikapis lisati bensofenooniimiin (0,92 mmol; 166 mg) ja toluen (4 ml) ahjukuiva (140 °C) ACE survetorusse. Seejärel jahutati lahus -10 °C juurde ning lisati  $PBr_3$  (0,15 mmol; 14,6  $\mu$ L). Reaktsioonisegul lasti soojeneda toatemperatuurini ja seejärel kuumutati seda argoonikapist väljas 90 °C juures 19 h. Peale reaktsiooni lõppu filtreeriti reaktsioonisegu argoonikapis ning sadet pesti tolueni (5 mL) ja heksaaniga (5 mL). Filtraadist ja sademest mõõdeti  $^{31}P$  spektrid. Filtraadi spektris oli näha lisaks fosfaanile mitmeid kõrvalprodukte. Sademe spekter näitas tetrakis(bensofenoonimino)fosfooniumsoola teket ( $^{31}P$  TMR (283 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  -4,0 ppm), mida kinnitas HRMS (MALDI)  $C_{52}H_{40}N_4P^+$ : arvatud  $m/z$  751,2985, määratud  $m/z$  751,2987. HRMS spektri põhjal oli sademes ka protoneeritud fosfaani  $1H^+$  (HRMS (MALDI)  $C_{39}H_{30}N_3P-H^+$ : arvatud  $m/z$  572,2250, määratud  $m/z$  572,2268), mille  $^{31}P$  keemiline nihe oli  $^{31}P$  TMR (283 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  26,7 ppm.

### 3.2.2 Fosfaani süntees kasutades metüüllitiumit (skeem 3)



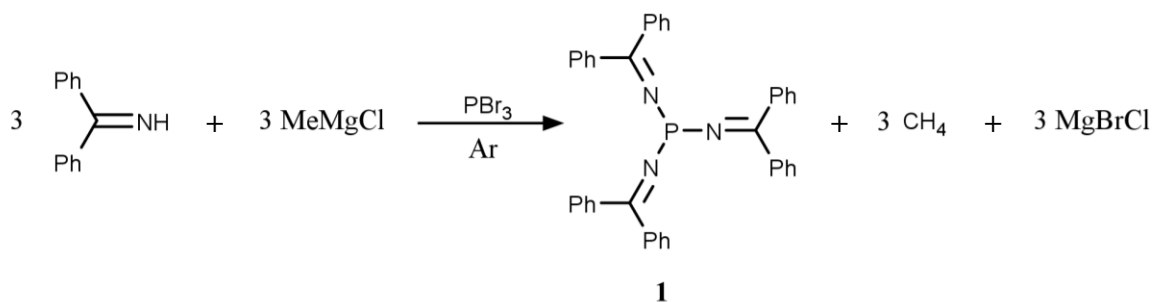
**Skeem 3.** Tris(bensofenoonimino)fosfaani (**1**) sünteesi skeem kasutades metüüllitiumit.

Argoonikapis lisati bensofenooniimiin (3 ekv) ja solvent ahjukuiva (140 °C) viaali. Lahus jahutati kindla temperatuurini (tabel 1 temperatuur) ning lisati tilkhaaval 1,6 M MeLi (3 ekv) lahus dietüületris. Deprotoneerimisel lasti toimuda 30 min, mille järel lisati  $PBr_3$  (1-1,1 ekv) solvendis (1 mL). Reaktsioonisegul lasti soojeneda toatemperatuurini ning seguneda 1-3 ööpäeva. Peale reaktsiooni toimumist tekkis tris(bensofenoonimino)fosfaani (**1**) ja LiBr kompleks. Kompleksi üritati argoonikapis lagundada erinevaid meetodeid proovides, samuti uuriti temperatuuri mõju kõrvalproduktide tekkele. Isegi kui õnnestus kompleksi lagundada, siis LiBr-st ei õnnestunud vabaneda. Teostatud sünteesid on tabelis 1, viimases tulbas on ära märgitud, kas suudeti kompleksi lagundada või mitte.

**Tabel 1.** Tris(bensofenooniimino)fosfaani (**1**) sünteesid kasutades metüüllitiumit. a) tumerohelist kompleksi õnnestus lagundada kasutades atsetonitriili; b) tekkis tumesinine reaktsioonisegu, kompleksi ei saanud ei MeCN-ga ega kuumutades lagundada

nsubstraat/mmol	Solvent	Temperatuur	Vaba fosfaan ( <b>1</b> )
2,8 <sup>a</sup>	THF	-30 °C	Jah
3,15 <sup>a</sup>	Et <sub>2</sub> O	-30 °C	Jah
2,93 <sup>b</sup>	THF	0 °C	Ei
2,92 <sup>b</sup>	THF	-10 °C	Ei
2,86 <sup>b</sup>	THF	-20 °C	Ei
2,65 <sup>b</sup>	THF	-30 °C	Ei

### 3.2.3 Fosfaani süntees kasutades Grignard'i reagenti (skeem 4)



**Skeem 4.** Tris(bensofenooniimino)fosfaani (**1**) sünteesi skeem kasutades Grignard'i reagenti.

Argoonikapis lisati bensofenooniimiin (3 ekv) ja solvent (3 mL; tabel 2, veerg Solvent) ahjukuiva (140 °C) viaali. Lahus jahutati kindla temperatuurini (tabel 2, veerg Temperatuur) ning lisati tilkhaaval 3 M MeMgCl (3 ekv) lahus THF-s. Deprotoneerimisel lasti toimuda 30 min, mille järel lisati PBr<sub>3</sub> (1 ekv) lahus THF-s (1 mL). Reaktsioonisegu segati toatemperatuuril 1-3 ööpäeva. Peale seda filtreeriti reaktsioonisegu argoonikapis ja filtraadile lisati heksaani fosfaani väljasadestamiseks. Soolavaba fosfaani õnnestus saada ainult juhul, kui solvendina kasutati diglüümi. Ülejäänud eksperimentide korral lahustus tekkinud MgBrCl kasutatud solventides ning heksaani lisamisel sadenes MgBrCl koos fosfaaniga välja. Soola ning fosfaani eraldamiseks prooviti erinevaid meetodeid, kuid ilmselt tekkis mingil määral ikkagi ka fosfaani ja soola kompleksi, mis järgemööda lagunes ning tekitas pidevalt MgBrCl-i juurde. Diglüümi kasutamisel sadenes kogu MgBrCl reaktsiooni käigus välja ning peale filtreerimist vabaneti soolast täielikult. Teostatud sünteesid on tabelis 2.

**Tabel 2.** Tris(bensofenooniimino)fosfaani (**1**) sünteesid kasutades Grignard'i reagenti.

n <sub>substraat</sub> /mmol	Solvent	Temperatuur	Soolavaba fosfaan ( <b>1</b> )
3,25	THF	-30 °C	-
3,84	THF	-30 °C	-
3,2	THF	-20 °C	-
3,16	THF	-10 °C	-
3,31	THF	-10 °C	-
3,32	THF	0 °C	-
3,13	THF	0 °C	-
3,18	THF	RT	-
3,24	Et <sub>2</sub> O	0 °C	-
3,16	diglüüm	0 °C	23%
3,0	1,4-dioksaan	0 °C	-

### 3.2.3.1 Korduseksperiment suuremal skaalal

Argoonikapis lisati bensofenooniimiin (12,59 mmol; 2,28 g) ja diglüüm (11 ml) ahjukuiva (140 °C) viaali. Lahus jahutati -30 °C juurde ning lisati tilkhaaval 3 M MeMgCl (12,59 mmol; 4,2 mL) lahus THF-s. Deprotoneerimisel lasti toimuda 30 min, mille järel lisati PBr<sub>3</sub> (4,20 mmol; 398 µL) diglüümis (1 mL). Reaktsioonisegul lasti soojeneda toatemperatuurini ja seguned 3 päeva. Reaktsioonisegu filtreeriti argoonikapis, lahusele lisati 10 mL heksaani ning produktil lasti välja sadeneda 0 °C juures 24 h. Lahus filtreeriti ja produktiks saadi 1,07 g tris(bensofenooniimino)fosfaani (**1**) (saagis 45%) punase tahkisena.

### 3.2.3.2 Korduseksperiment suuremal skaalal 2

Argoonikapis lisati bensofenooniimiin (17,25 mmol; 3,13 g) ja diglüüm (10 ml) ahjukuiva (140 °C) viaali. Lahus jahutati -30 °C juurde ning lisati tilkhaaval 3 M MeMgCl (17,25 mmol; 5,75 mL) lahus THF-s. Deprotoneerimisel lasti toimuda 30 min, mille järel lisati PBr<sub>3</sub> (5,75 mmol; 546 µL) diglüümis (1 mL). Reaktsioonisegul lasti soojeneda toatemperatuurini ning seguned 3 päeva. Reaktsioonisegu filtreeriti argoonikapis, sadet pesti 10 mL diglüümiga ja lahusele lisati 20 mL heksaani, produktil lasti välja sadeneda kõigepealt toatemperatuuril 24 h ning seejärel 0 °C juures 3 ööpäeva. Segu filtreeriti ja produktiks saadi 1,789 g tris(bensofenooniimino)fosfaani (**1**) (saagis 54%) punase tahkisena. Fosfaanist (**1**) saadi punased kristallid lastes neil tekkida toluleenist, kuhu difendeerus aeglaselt heksaani juurde. Tekkinud kristalle uuriti monokristalli XRD meetodil.

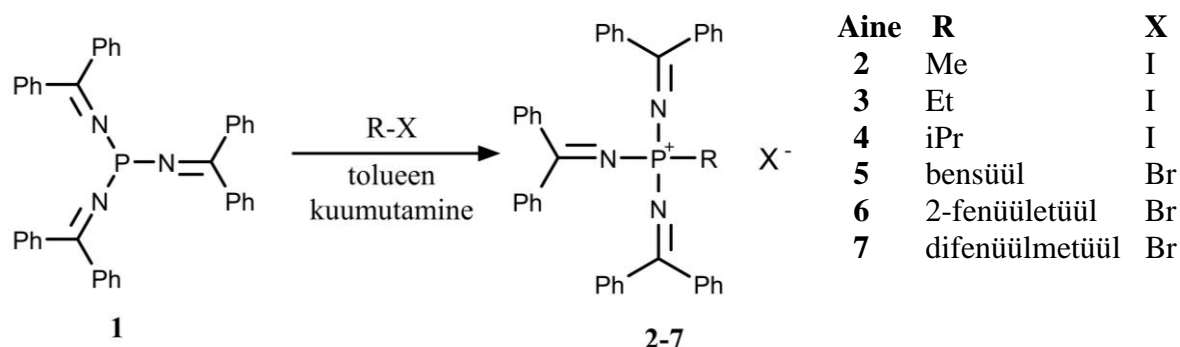
### 3.2.4 Tris(bensofenooinimino)fosfaani spektrite interpretatsioonid

Produktist mõõdeti  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ja  $^{31}\text{P}$  TMR ning HRMS spektrid (lisa 2), proovid valmistati argoonikapis.

$^1\text{H}$  TMR (700 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  7,39 (m, 6H, Ph), 7,30-7,34 (m, 24H, Ph) ppm.  $^{13}\text{C}$  TMR (176 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  174,9 (d,  $J = 15,8$  Hz,  $\text{C}=\text{N}$ ), 140,9 (d,  $J = 7,7$  Hz, Ph), 130,8 (s, Ph), 129,7 (d,  $J = 2,6$  Hz, Ph), 128,9 (s, Ph) ppm.  $^{31}\text{P}$  TMR (283 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  87,3 ppm.

HRMS (ESI+)  $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{P}-\text{H}^+$ : arvutatud  $m/z$  572,2250, määratud  $m/z$  572,2248.

### 3.3 Fosfooniumkatioonide süntees



**Skeem 5.** Fosfooniumkatioonide sünteesi skeem tris(bensofenooinimino)fosfaanist (1).

#### 3.3.1 *P*-metüültris(bensofenooinimino)fosfooniumjodiidi (2) süntees (skeem 5)

Argoonikapis lahustati tris(bensofenooinimino)fosfaan (1) (0,026 mmol; 15 mg) tolueenis (0,5 mL), mille järel kanti lahus üle ahjukuiva (140 °C) kõrget rõhku kannatavasse ventiiliga (ingl. k. *J Young valve*) TMR torusse. Lahusesse lisati metüüljodiid (0,026 mmol; 1,6  $\mu\text{L}$ ) ja reaktsioonisegu kuumutati argoonikapist väljas 70 °C juures 24 h. Reaktsioon kulges kõrvalproduktideta ning peale filtreerimist saadi produktiks 15 mg *P*-metüültris(bensofenooinimino)fosfooniumjodiidi (2) (saagis 81%) oranži tahkisena.

##### 3.3.1.1 Korduseksperiment suuremal skaalal

Argoonikapis lisati tris(bensofenooinimino)fosfaan (1) (0,38 mmol; 217 mg) ja tolueen (3 mL) ahjukuiva (140 °C) ACE survetorusse. Lahusesse lisati metüüljodiid (0,40 mmol; 25  $\mu\text{L}$ ) ning reaktsioonisegu kuumutati argoonikapist väljas 75 °C juures 24 h. Reaktsioon kulges kõrvalproduktideta ja peale filtreerimist saadi produktiks 186 mg *P*-metüültris(bensofenooinimino)fosfooniumjodiidi (2) (saagis 68%) oranži tahkisena, mis sisaldas  $^1\text{H}$  TMR spektri järgi ka 0,8 mol% tolueeni.

Produktist mõõdeti  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ja  $^{31}\text{P}$  TMR ning HRMS spektrid (lisa 3).

$^1\text{H}$  TMR (700 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  7,55 (tt,  $J = 7,5, 1,2$  Hz, 6H, Ph), 7,43 (m, 12H, Ph), 7,36 (m, 12H, Ph), 1,75 (d,  $J = 14,9$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  TMR (176 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  186,0 (d,  $J = 10,1$  Hz,  $\text{C}=\text{N}$ ), 138,2 (d,  $J = 17,9$  Hz, Ph), 134,0 (s, Ph), 130,9 (s, Ph), 129,5 (s, Ph), 16,7 (d,  $J = 111,4$  Hz,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{31}\text{P}$  TMR (283 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  21,4 ppm.

HRMS (ESI+)  $\text{C}_{40}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{P}^+$ : arvutatud  $m/z$  586,2407, määratud  $m/z$  586,2410.

### 3.3.2 *P*-etüültris(bensofenooinimino)fosfooniumjodiidi (**3**) süntees (skeem 5)

#### 3.3.2.1 Eksperiment 1

Argoonikapis lahustati tris(bensofenooinimino)fosfaan (**1**) (0,035 mmol; 20 mg) toluuenis (0,5 mL), mille järel kanti lahus üle ahjukuiva (140 °C) kõrget rõhku kannatavasse ventiiliga TMR torusse. Lahusesse lisati etüülbromiid (0,035 mmol; 2,61  $\mu\text{L}$ ) ja reaktsioonisegu kuumutati argoonikapist väljas 60 °C juures 24 h. Kuna sadet ei tekkinud selle ajaga, siis tõsteti temperatuuri 90 °C-ni ning reaktsioonil lasti toimuda veel nädal aega, kuid reaktsiooni ei toimunud.

#### 3.3.2.2 Eksperiment 2

Argoonikapis lahustati tris(bensofenooinimino)fosfaan (**1**) (0,052 mmol; 30 mg) toluuenis (0,5 mL), mille järel kanti lahus üle ahjukuiva (140 °C) kõrget rõhku kannatavasse ventiiliga TMR torusse. Lahusesse lisati etüüljodiid (0,058 mmol; 4,64  $\mu\text{L}$ ) ja reaktsioonisegu kuumutati argoonikapist väljas 70 °C juures 24 h. Reaktsioon kulges kõrvalproduktideta ning peale filtreerimist saadi produktiks 32 mg *P*-etüültris(bensofenooinimino)fosfooniumjodiidi (**3**) (saagis 85%) kollase tahkisena.

#### 3.3.2.3 Korduseksperiment suuremal skaalal

Argoonikapis lisati tris(bensofenooinimino)fosfaan (**1**) (0,34 mmol; 194 mg) ja toluuen (3 mL) ahjukuiva (140 °C) ACE survetorusse. Lahusesse lisati etüüljodiid (0,36 mmol; 29  $\mu\text{L}$ ) ja reaktsioonisegu kuumutati argoonikapist väljas 75 °C juures 2 ööpäeva. Reaktsioon kulges kõrvalproduktideta ning peale filtreerimist saadi produktiks 230 mg *P*-etüültris(bensofenooinimino)fosfooniumjodiidi (**3**) (saagis 93%) kollase tahkisena.

Produktist mõõdeti  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ja  $^{31}\text{P}$  TMR ning HRMS spektrid (lisa 4).

$^1\text{H}$  TMR (700 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  7,48 (tt,  $J = 7,5, 1,2$  Hz, 6H, Ph), 7,37 (m, 12H, Ph), 7,29 (m, 12H, Ph), 2,19 (sekstett,  $J = 7,6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,25 (dt,  $J = 21,2, 7,5$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  TMR (176 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  186,0 (d,  $J = 11,3$  Hz,  $\text{C}=\text{N}$ ), 138,2 (d,  $J = 17,3$  Hz, Ph), 133,8 (s, Ph), 130,7 (s, Ph), 129,4 (s, Ph), 24,8 (d,  $J = 119,6$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 7,0 (d,  $J = 7,6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{31}\text{P}$  TMR (283 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  20,4 ppm.

HRMS (ESI+)  $\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{P}^+$ : arvutatud  $m/z$  600,2563, määratud  $m/z$  600,2562.

### 3.3.3 *P*-isopropüültris(bensofenoönimino)fosfooniumjodiidi (4) süntees (skeem 5)

#### 3.3.3.1 Eksperiment 1

Argoonikapis lahustati tris(bensofenoönimino)fosfaan (**1**) (0,049 mmol; 28 mg) toluenis (1 mL), mille järel kanti lahus üle ahjukuiva (140 °C) kõrget rõhku kannatavasse ventiiliga TMR torusse. Lahusesse lisati isopropüülbromiid (0,049 mmol; 4,6 µL) ja reaktsioonisegu kuumutati argoonikapist väljas 90 °C juures nädal aega, kuid reaktsiooni ei toimunud.

#### 3.3.3.2 Eksperiment 2

Argoonikapis lahustati tris(bensofenoönimino)fosfaan (**1**) (0,06 mmol; 35 mg) toluenis (0,5 mL), mille järel kanti lahus üle ahjukuiva (140 °C) kõrget rõhku kannatavasse ventiiliga TMR torusse. Lahusesse lisati isopropüüljodiid (0,06 mmol; 6 µL) ja reaktsioonisegu kuumutati argoonikapist väljas 70 °C juures 3 ööpäeva. Kuna sadet ei olnud tekkinud, siis tõsteti temperatuuri 90 °C-ni ning reaktsioonil lasti toimuda nädal aega. Peale filtreerimist saadi produktiks 19 mg *P*-isopropüültris(bensofenoönimino)fosfooniumjodiidi (**4**) (saagis 43%) helekollaste kristallidena.

#### 3.3.3.3 Korduseksperiment suuremal skaalal

Argoonikapis lisati tris(bensofenoönimino)fosfaan (**1**) (0,42 mmol; 238 mg) ja toluen (3 mL) ahjukuiva (140 °C) ACE survetorusse. Lahusesse lisati isopropüüljodiid (0,45 mmol; 45 µL) ja reaktsioonisegu kuumutati argoonikapist väljas 75 °C juures 3 ööpäeva, peale mida tõsteti temperatuur 90 °C-ni ning reaktsioonil lasti toimuda 6 ööpäeva. Peale filtreerimist saadi produktiks 181 mg *P*-isopropüültris(bensofenoönimino)fosfooniumjodiidi (**4**) (saagis 58%) helekollaste kristallidena. Kristalle kasutati monokristalli XRD analüüsil.

Produktist mõõdeti <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ja <sup>31</sup>P TMR ning HRMS spektrid (lisa 5).

<sup>1</sup>H TMR (700 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ 7,38 (tt, *J* = 7,5, 1,2 Hz, 6H, Ph), 7,30 (m, 12H, Ph), 7,23 (m, 12H, Ph), 2,71 (m, 1H, CH), 1,39 (dd, *J* = 20,4, 7,0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C TMR (176 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ 185,8 (d, *J* = 13,6 Hz, C=N), 137,9 (d, *J* = 17,0 Hz, Ph), 133,5 (s, Ph), 130,3 (s, Ph), 129,4 (s, Ph), 31,2 (d, *J* = 132,1 Hz, CH), 15,9 (d, *J* = 4,9 Hz, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>31</sup>P TMR (283 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ 18,1 ppm.

HRMS (ESI+) C<sub>42</sub>H<sub>37</sub>N<sub>3</sub>P<sup>+</sup>: arvutatud *m/z* 614,2720, määratud *m/z* 614,2725.

### 3.3.4 *P*-bensüültris(bensofenoönimino)fosfooniumbromiidi (5) süntees (skeem 5)

Argoonikapis lahustati tris(bensofenoönimino)fosfaan (**1**) (0,037 mmol; 21 mg) toluenis (0,5 mL), mille järel kanti lahus üle ahjukuiva (140 °C) kõrget rõhku kannatavasse ventiiliga TMR torusse. Lahusesse lisati bensüülbromiid (0,045 mmol; 5,39 µL) ja reaktsioonisegu kuumutati argoonikapist väljas 90 °C juures 24 h. Reaktsioon kulges kõrvalproduktideta ning

peale filtreerimist saadi produktiks 26 mg *P*-bensüültris(bensofenooinimino)fosfooniumbromiidi (**5**) (saagis 95%) valge tahkisena.

### 3.3.4.1 Korduseksperiment suuremal skaalal 1

Argoonikapis lisati tris(bensofenooinimino)fosfaan (**1**) (0,67 mmol; 385 mg) ja toluen (3 mL) ahjukuiva (140 °C) ACE survetorusse. Lahusesse lisati bensüülbromiid (0,67 mmol; 80,1 µL) ja reaktsioonisegu kuumutati argoonikapist väljas 75 °C juures 24 h. Reaktsioon kulges kõrvalproduktideta ning peale filtreerimist saadi produktiks 490 mg *P*-bensüültris(bensofenooinimino)fosfooniumbromiidi (**5**) (saagis 98%) valge tahkisena.

Produktist mõõdeti <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ja <sup>31</sup>P TMR ning HRMS spektrid (lisa 6).

<sup>1</sup>H TMR (700 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ 7,42 (tt, *J* = 7,5, 1,2 Hz, 6H, Ph), 7,29-7,35 (m, 15H, Ph), 7,25-7,27 (m, 2H, Ph), 7,13 (m, 12H, Ph), 3,87 (d, *J* = 19,3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>) ppm. <sup>13</sup>C TMR (176 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ 185,7 (d, *J* = 12,5 Hz, C=N), 137,9 (d, *J* = 17,5 Hz, Ph), 133,6 (s, Ph), 132,1 (d, *J* = 6,2 Hz, Ph), 130,5 (s, Ph), 129,6 (d, *J* = 3,8 Hz, Ph), 129,3 (s, Ph), 128,9 (d, *J* = 4,3 Hz, Ph), 38,5 (d, *J* = 122,3 Hz, CH) ppm. <sup>31</sup>P TMR (283 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ 11,2 ppm.

HRMS (ESI+) C<sub>46</sub>H<sub>37</sub>N<sub>3</sub>P<sup>+</sup>: [M]<sup>+</sup> arvatud *m/z* 662,2720, määratud *m/z* 662,2717.

### 3.3.5 *P*-(1-fenüületüül)tris(bensofenooinimino)fosfooniumbromiidi (**6**) süntees (skeem 5)

#### 3.3.5.1 Eksperiment 1

Argoonikapis lisati tris(bensofenooinimino)fosfaan (**1**) (0,11 mmol; 63 mg) ja toluen (1,5 mL) ahjukuiva (140 °C) viaali. Lahusesse lisati (1-bromoetüül)benseen (0,11 mmol; 15 µL) ja reaktsioonisegu kuumutati argoonikapist väljas 90 °C juures 5 ööpäeva. Peale filtreerimist saadi produktiks 45 mg tahkist, mis sisaldas <sup>31</sup>P TMR spektri järgi 1 ekv *P*-(1-fenüületüül)tris(bensofenooinimino)fosfooniumbromiidi (**6**) ja 0,11 ekv tetrakis(bensofenooinimino)fosfooniumbromiidi.

#### 3.3.5.2 Eksperiment 2

Argoonikapis lahustati tris(bensofenooinimino)fosfaan (**1**) (0,13 mmol; 73 mg) toluenis (0,5 mL), mille järel kanti lahus üle ahjukuiva (140 °C) kõrget rõhku kannatavasse ventiiliga TMR torusse. Lahusesse lisati (1-bromoetüül)benseen (0,14 mmol; 18,6 µL) ja reaktsioonisegu kuumutati argoonikapist väljas 60 °C juures 4 ööpäeva, seejärel 75 °C juures 3 ööpäeva ning 95 °C juures samuti 3 ööpäeva. Reaktsiooni käigus oli lisaks sademele tekkinud toru küljele ka oranžikas õlikiht. Peale filtreerimist saadi produktiks 56 mg *P*-(1-fenüületüül)tris(bensofenooinimino)fosfooniumbromiidi (**6**) (saagis 45%) valge tahkisena. Toru küljele jäänud oražikas õli oli kõrvalproduktina tekkinud tetrakis(bensofenooinimino)fosfooniumbromiid.

Produktist mõõdeti  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ja  $^{31}\text{P}$  TMR ning HRMS spektrid (lisa 7).

$^1\text{H}$  TMR (700 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  7,31-7,38 (m, 11H, Ph), 7,26 (m, 12H, Ph), 7,08 (m, 12H, Ph), 4,12 (dt,  $J = 21,6, 7,3$  Hz, 1H,  $\underline{\text{CH}}$ ), 1,84 (dd,  $J = 20,6, 7,3$  Hz, 3H,  $\underline{\text{CH}_3}$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  TMR (176 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  185,9 (d,  $J = 13,9$  Hz,  $\underline{\text{C=N}}$ ), 137,7 (d,  $J = 17,2$  Hz, Ph), 136,4 (d,  $J = 7,9$  Hz, Ph), 133,5 (s, Ph), 131,0 (d,  $J = 6,1$  Hz, Ph), 130,2 (s, Ph), 129,5 (d,  $J = 3,3$  Hz, Ph), 129,3 (s, Ph), 43,0 (d,  $J = 127,9$  Hz,  $\underline{\text{CH}}$ ), 14,5 (d,  $J = 4,7$  Hz,  $\underline{\text{CH}_3}$ ) ppm.  $^{31}\text{P}$  TMR (283 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  2,3 ppm.

HRMS (ESI+)  $\text{C}_{47}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{P}^+$ :  $[\text{M}]^+$  arvatud  $m/z$  676,2876, määratud  $m/z$  676,2872.

### 3.3.6 *P*-(difenüülmetüül)tris(bensofenooinimino)fosfooniumbromiidi (7) süntees (skeem 5)

#### 3.3.6.1 Eksperiment 1

Argoonikapis lisati tris(bensofenooinimino)fosfaan (1) (0,108 mmol; 62 mg) ja tolupeen (1 mL) ahjukuiva (140 °C) vialli. Lahusesse lisati bromodifenüülmetaan (0,109 mmol; 30 mg, puhtus 90%) lahus tolupeen (0,5 mL) ja reaktsioonisegu kuumutati argoonikapist väljas 90 °C juures 4 ööpäeva. Peale filtreerimist saadi produktiks 56 mg tahkist, mis sisaldas  $^{31}\text{P}$  TMR spektri järgi 1 ekv *P*-(difenüülmetüül)tris(bensofenooinimino)fosfooniumbromiidi (7) ja 2,1 ekv tetrakis(bensofenooinimino)fosfooniumbromiidi.

#### 3.3.6.2 Eksperiment 2

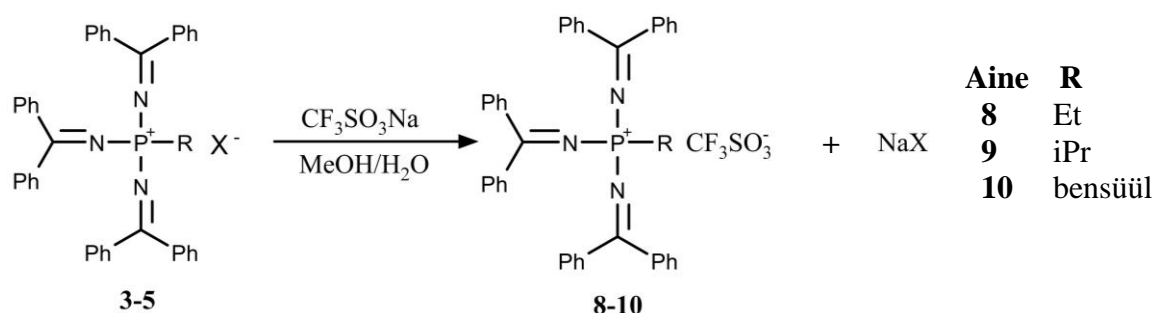
Argoonikapis lahustati tris(bensofenooinimino)fosfaan (1) (0,03 mmol; 17 mg) ja bromodifenüülmetaan (0,03 mmol; 8 mg, puhtus 90%) tolupeen (0,7 mL), mille järel kanti lahus üle ahjukuiva (140 °C) kõrget rõhku kannatavasse ventiiliga TMR torusse. Reaktsioonisegu kuumutati argoonikapist väljas 60 °C juures 2 ööpäeva, seejärel tõsteti temperatuuri 90 °C-ni ning reaktsioonil lasti toimuda veel 7 ööpäeva. Peale filtreerimist saadi produktiks 6 mg *P*-(difenüülmetüül)tris(bensofenooinimino)fosfooniumbromiidi (7) (saagis 24%) helekollase tahkisena.

Produktist mõõdeti  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ja  $^{31}\text{P}$  TMR ning HRMS spektrid (lisa 8).

$^1\text{H}$  TMR (700 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  7,56-7,68 (m, 4H, Ph), 7,38-7,44 (m, 6H, Ph), 7,35 (m, 6H, Ph), 7,24 (m, 12H, Ph), 6,96 (m, 12H, Ph), 5,53 (d,  $J = 25,4$  Hz, 1H,  $\underline{\text{CH}}$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  TMR (176 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  137,7 (d,  $J = 17,3$  Hz, Ph), 133,7 (s, Ph), 131,3 (d,  $J = 7,8$  Hz, Ph), 130,3 (s, Ph), 130,07 (s, Ph), 129,3 (s, Ph) ppm.  $\underline{\text{C=N}}$ ,  $\underline{\text{CH}}$  ja osade Ph süsinikkude puhul ei tuvastatud madala signaali intensiivsuse tõttu selget piigi maksimumi.  $^{31}\text{P}$  TMR (283 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  7,4 ppm.

HRMS (ESI+)  $\text{C}_{52}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{P}^+$ :  $[\text{M}]^+$  arvatud  $m/z$  738,3033, määratud  $m/z$  738,3033.

### 3.4 Fosfooniumkatioonide ioonvahetusreaktsioonid



X = Br, I

**Skeem 6.** Fosfooniumkatioonide ioonvahetusreaktsioonide skeem.

#### 3.4.1 *P*-etüültris(bensofenoonimino)fosfooniumtriflaadi (**8**) süntees (skeem 6)

*P*-etüültris(bensofenoonimino)fosfooniumjodiid (**3**) (0,14 mmol; 105 mg) ja naatriumtriflaat (0,15 mmol; 26 mg) lahustati MeOH/H<sub>2</sub>O 4:1 segus (2,5 mL). Reaktsioonisegu segati toatemperatuuril 2,5 h, mille järel lisati 0,5 mL H<sub>2</sub>O-d ning produktil lasti välja sadeneda 3 °C juures 3 ööpäeva. Peale filtreerimist saadi produktiks 74 mg *P*-etüültris(bensofenoonimino)fosfooniumtriflaati (**8**) (saagis 70%) kollase tahkisenä.

Produktist mõõdeti <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ja <sup>31</sup>P TMR ning HRMS spektrid (lisa 9).

<sup>1</sup>H TMR (700 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ 7,48 (tt, *J* = 7,4, 1,2 Hz, 6H, Ph), 7,37 (m, 12H, Ph), 7,29 (m, 12H, Ph), 2,19 (sekstett, *J* = 7,7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,25 (dt, *J* = 21,1, 7,5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C TMR (176 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ 186,0 (d, *J* = 11,4 Hz, C=N), 138,2 (d, *J* = 17,2 Hz, Ph), 133,8 (s, Ph), 130,7 (s, Ph), 129,4 (s, Ph), 24,8 (d, *J* = 119,1 Hz, CH<sub>2</sub>), 7,0 (d, *J* = 7,5 Hz, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>31</sup>P TMR (283 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ 20,4 ppm.

HRMS (ESI+) C<sub>41</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>P<sup>+</sup>: arvutatud *m/z* 600,2563, määratud *m/z* 600,2568.

#### 3.4.2 *P*-isopropüültris(bensofenoonimino)fosfooniumtriflaadi (**9**) süntees (skeem 6)

*P*-isopropüültris(bensofenoonimino)fosfooniumjodiid (**4**) (0,15 mmol; 114 mg) ja naatriumtriflaat (0,16 mmol; 28 mg) lahustati MeOH/H<sub>2</sub>O 4:1 segus (2,5 mL). Reaktsioonisegu segati toatemperatuuril 2 h, mille järel lisati 2,5 mL H<sub>2</sub>O-d ning produktil lasti välja sadeneda 3 °C juures 3 ööpäeva. Peale filtreerimist saadi produktiks 96 mg *P*-isopropüültris(bensofenoonimino)fosfooniumtriflaati (**9**) (saagis 84%) kollase tahkisenä.

Produktist mõõdeti <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ja <sup>31</sup>P TMR ning HRMS spektrid (lisa 10).

<sup>1</sup>H TMR (700 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ 7,38 (tt, *J* = 7,4, 1,2 Hz, 6H, Ph), 7,30 (m, 12H, Ph), 7,23 (m, 12H, Ph), 2,70 (m, 1H, CH), 1,39 (dd, *J* = 20,4, 7,1 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C TMR (176 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ 185,9 (d, *J* = 13,4 Hz, C=N), 137,9 (d, *J* = 17,0 Hz, Ph), 133,5 (s, Ph), 130,3 (s, Ph),

129,4 (s, Ph), 31,2 (d,  $J = 131,8$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 15,9 (d,  $J = 4,9$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) ppm.  $^{31}\text{P}$  TMR (283 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  18,1 ppm.

HRMS (ESI+)  $\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{P}^+$ : arvutatud  $m/z$  614,2720, määratud  $m/z$  614,2716.

### 3.4.3 *P*-bensüültris(bensofenoönimino)fosfooniumtriflaadi (**10**) süntees (skeem 6)

*P*-bensüültris(bensofenoönimino)fosfooniumbromiid (**5**) (0,13 mmol; 97 mg) ja naatriumtriflaad (0,15 mmol; 26 mg) lahustati MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  4:1 segus (2,5 mL). Reaktsioonisegu segati toatemperatuuril 2 h, mille järel lisati 0,5 mL  $\text{H}_2\text{O}$ -d ning produktil lasti välja sadeneda 3 °C juures 3 ööpäeva. Peale filtreerimist saadi produktiks 78 mg *P*-bensüültris(bensofenoönimino)fosfooniumtriflaati (**10**) (saagis 74%) valge tahkisenä.

#### 3.4.3.1 Korduseksperiment

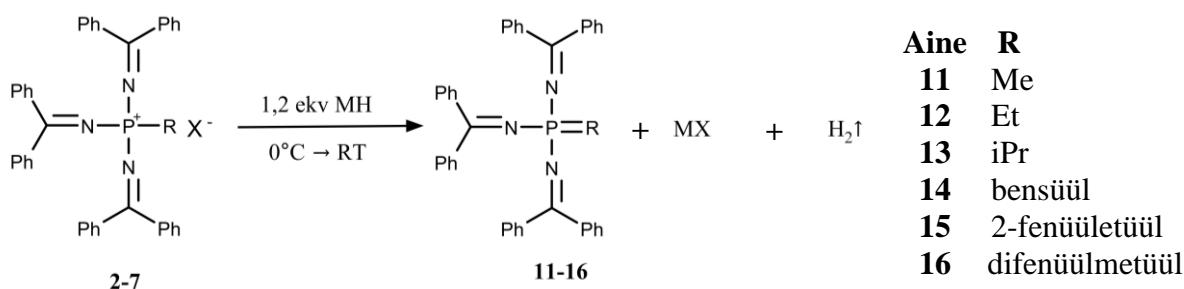
*P*-bensüültris(bensofenoönimino)fosfooniumbromiid (**5**) (0,17 mmol; 125 mg) ja naatriumtriflaad (0,18 mmol; 31 mg) lahustati MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  4:1 segus (3,75 mL). Reaktsioonisegu segati toatemperatuuril 4 h, mille järel lisati 1,5 mL  $\text{H}_2\text{O}$ -d ning produktil lasti välja sadeneda 3 °C juures 18 h. Peale filtreerimist saadi produktiks 91 mg *P*-bensüültris(bensofenoönimino)fosfooniumtriflaati (**10**) (saagis 86%) valge tahkisenä.

Produktist mõõdeti  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ja  $^{31}\text{P}$  TMR ning HRMS spektrid (lisa 11).

$^1\text{H}$  TMR (700 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  7,42 (tt,  $J = 7,5, 1,2$  Hz, 6H, Ph), 7,30-7,35 (m, 15H, Ph), 7,24-7,26 (m, 2H, Ph), 7,13 (m, 12H, Ph), 3,83 (d,  $J = 19,3$  Hz, 2H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  TMR (176 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  185,7 (d,  $J = 12,4$  Hz,  $\underline{\text{C}}=\text{N}$ ), 137,9 (d,  $J = 17,5$  Hz, Ph), 133,7 (s, Ph), 132,1 (d,  $J = 6,2$  Hz, Ph), 130,5 (s, Ph), 129,7 (d,  $J = 3,7$  Hz, Ph), 129,4 (s, Ph), 129,0 (d,  $J = 4,3$  Hz, Ph), 38,5 (d,  $J = 122,4$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{H}$ ) ppm.  $^{31}\text{P}$  TMR (283 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  11,2 ppm.

HRMS (ESI+)  $\text{C}_{46}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{P}^+$ :  $[\text{M}]^+$  arvutatud  $m/z$  662,2720, määratud  $m/z$  662,2714.

## 3.5 Fosfooniumüliidide süntees



X = Br, I  
M = Na, K

**Skeem 7.** Fosfooniumüliidide sünteesi skeem.

Argoonikapis lisati fosfooniumsool (**2-7**) ja solvent (0,5 mL) ahjukuiva (140 °C) viaali, mille järel jahutati lahus 0 °C juurde ning lisati 1,2 ekv metallhüdriidi (MH). Reaktsioonisegul

lasti soojeneda toatemperatuurini ja toimuda 1 ööpäeva. Peale argoonikapis filtreerimist mõõdeti kõigist üliididest  $^{31}\text{P}$  TMR spekter ning vaadeldi üliidide stabiilsust (tabel 3).

**Tabel 3.** Fosfooniumüliidide sünteesid (skeem 7).

Substraat	R	n <sub>substraat</sub> / mmol	MH	n <sub>MH</sub> / mmol	Solvent	Produkt	Stabiilne produkt
2	Me	0,032	NaH	0,038	THF	11	-
		0,07	KH	0,09	benseen		-
3	Et	0,032	NaH	0,038	THF	12	-
		0,06	KH	0,07	benseen		-
4	iPr	0,013	NaH	0,016	THF	13	-
		0,015	KH	0,018	benseen		-
5	bensüül	0,073	NaH	0,087	THF	14	+
		0,08	NaH	0,1	tolueen		+
		0,007	KH	0,008	benseen		+
6	1-fenüületüül	0,056	NaH	0,067	THF	15	-
7	difenüülmetüül	0,006	NaH	0,007	THF	16	-

### 3.5.1 *P*-bensülideentris(bensofenooinimino)fosfooniumüliidi (14) süntees

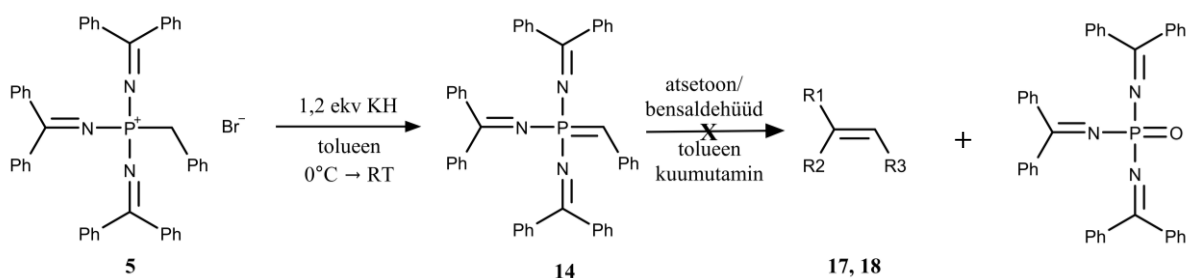
Argoonikapis lisati *P*-bensüültris(bensofenooinimino)fosfooniumbromiid (5) (0,11 mmol; 83 mg) ja tolueen (2 mL) ahjukuiva (140 °C) viaali. Lahus jahutati 0 °C-ni ning lisati KH (0,12 mmol; 6 mg). Reaktsioonisegu kuumutati argoonikapist väljas 70 °C juures 2 ööpäeva. Reaktsioonisegu filtreeriti argoonikapis ja peale tolueeni eemaldamist ekstraheeriti produkt hekseeni (3 x 4 mL). Heksaan eemaldati vaakumi all ning produktiks saadi 23 mg *P*-bensülideentris(bensofenooinimino)fosfooniumüliidi (14) (saagis 32%) tumelilla tahkisena.

Produktist mõõdeti  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ja  $^{31}\text{P}$  TMR ning HRMS spektrid (lisa 12).

$^1\text{H}$  TMR (700 MHz, THF):  $\delta$  7,34 (d,  $J = 7,5$  Hz, 2H), 7,27 (m, 4H), 7,22 (m, 3H), 7,12-7,19 (m, 8H), 7,09 (m, 5H), 7,00-7,04 (m, 6H), 6,96 (m, 2H), 6,83-6,84 (m, 2H), 6,77 (m, 1H), 6,22 (m, 1H), 5,35 (m, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  TMR (176 MHz, THF):  $\delta$  178,1 (d,  $J = 4,4$  Hz,  $\underline{\text{C}}=\text{N}$ ), 168,7 (d,  $J = 4,7$  Hz, Ph), 146,7 (d,  $J = 14,0$  Hz, Ph), 144,3 (d,  $J = 3,3$  Hz, Ph), 143,8 (d,  $J = 7,4$  Hz, Ph), 142,1 (d,  $J = 21,0$  Hz, Ph), 139,1 (d,  $J = 18,0$  Hz, Ph), 138,8 (d,  $J = 5,1$  Hz, Ph), 131,9 (d,  $J = 5,2$  Hz, Ph), 130,7 (s, Ph), 130,1 (s, Ph), 129,7 (s, Ph), 129,0 (s, Ph), 128,7 (s, Ph), 128,1 (s, Ph), 127,9 (s, Ph), 127,7 (s, Ph), 127,5 (s, Ph), 127,4 (s, Ph), 127,3 (s, Ph), 126,7 (s, Ph), 126,0 (d,  $J = 7,0$  Hz, Ph), 124,5 (s, Ph), 123,0 (d,  $J = 15,0$  Hz, Ph), 116,1 (d,  $J = 22,7$  Hz, Ph), 113,6 (s,  $\underline{\text{C}}=\text{P}$ ) ppm.  $^{31}\text{P}$  TMR (283 MHz, THF):  $\delta$  16,7 ppm.

HRMS (ESI+)  $\text{C}_{46}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{P}^+$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  arvutatud  $m/z$  662,2720, määratud  $m/z$  662,2713.

### 3.6 Wittigi reaktsioon



**Skeem 8.** Wittigi reaktsiooni skeem.

#### 3.6.1 2-metüül-1-fenüül-1-propeeni (17) süntees (skeem 8)

Aine	R1	R2	R3
17	Me	Me	Ph
18	H	Ph	Ph

Argoonikapis lisati *P*-bensüültris(bensofenooniimino)fosfooniumbromiid (**5**) (0,25 mmol; 187 mg) ja toluen (10 mL) ahjukuiva (140 °C) viaali. Lahus jahutati 0 °C-ni ning lisati KH (0,3 mmol; 12 mg). Reaktsioonisegul lasti soojeneda toatemperatuurini ja üliidil lasti tekkida 24 h, peale mida lisati atsetoon (0,43 mmol; 31,2 µL). Reaktsioonisegu kuumutati argoonikapist väljas 70 °C juures 23 h, seejärel 90 °C juures 48 h ning lõpuks 140 °C juures 48 h. Reaktsiooni jälgiti <sup>31</sup>P TMR meetodiga. Wittigi reaktsiooni ei toimunud.

#### 3.6.2 (2-fenüületenüül)benseeni (18) süntees (skeem 8)

Argoonikapis lisati *P*-bensüültris(bensofenooniimino)fosfooniumbromiid (**5**) (0,02 mmol; 14 mg) ja toluen (0,5 mL) ahjukuiva (140 °C) viaali. Lahus jahutati 0 °C-ni ning lisati KH (0,023 mmol; 1 mg). Reaktsioonisegul lasti soojeneda toatemperatuurini ja üliidil lasti tekkida 21 h, peale mida lisati bensaldehüüd (0,32 mmol; 3,28 µL). Reaktsioonisegu kuumutati argoonikapist väljas 70 °C juures 3 ööpäeva. Reaktsiooni jälgiti <sup>31</sup>P TMR meetodiga. Wittigi reaktsiooni ei toimunud.

### 3.7 pK<sub>aH</sub> ja pK<sub>ip</sub> väärtuste määramine

Ainete pK<sub>aH</sub>(MeCN) või pK<sub>ip</sub>(THF) väärtuste määramiseks kasutati UV-Vis spektrofotomeetrilist meetodit. Mittevesikeskkondades on keeruline määrata solvendi üldist happelisust (pH), mistõttu määratakse ainete suhtelisi aluselisi. See tähendab, et mõõtmisel kasutatakse referentsina aluseid, mille absoluutsed pK<sub>aH</sub> või pK<sub>ip</sub> väärtused on teada ning tulemuseks saadakse uuritava aine ja referentsi pK<sub>aH</sub> või pK<sub>ip</sub> väärtuste erinevus (ΔpK<sub>aH</sub> või ΔpK<sub>ip</sub>). Nii puhaste ainete kui ka aluste segude kontsentratsioonid olid 10<sup>-5</sup> M suurusjärgus. Üliidide pK<sub>ip</sub> väärtuste määramiseks kasutati vastavaid fosfooniumtriflaate – neid tiitriti kas otse aluselise titrandiga või vabastati need enne mõõtmist KH-ga. Mõõtmismetoodikad ja arvutuskäik on kirjeldatud täpsemalt Saame jt ning Kütt jt artiklites [11,68].

## 4. TULEMUSTE ARUTELU

### 4.1 Tris(bensofenooinimino)fosfaan

Tris(bensofenooinimino)fosfaani (**1**) on varem avaldatud Hall jt poolt, kes kasutasid sünteesiks  $\text{PCl}_3$  ja bensofenooiniminooliitiumit [69]. Antud artiklis pole aga välja toodud konkreetset sünteesi eeskirja ega metallorgaanilist reagenti, mille abil saadi liitiumühend. Samuti ei ole mainitud fosfaani ja soola kompleksi tekkimist ning fosfaani tundlikkust õhule ja niiskusele. Eelnevatel põhjustel oli vajalik uue meetodi väljatöötamine tris(bensofenooinimino)fosfaani (**1**) sünteesiks.

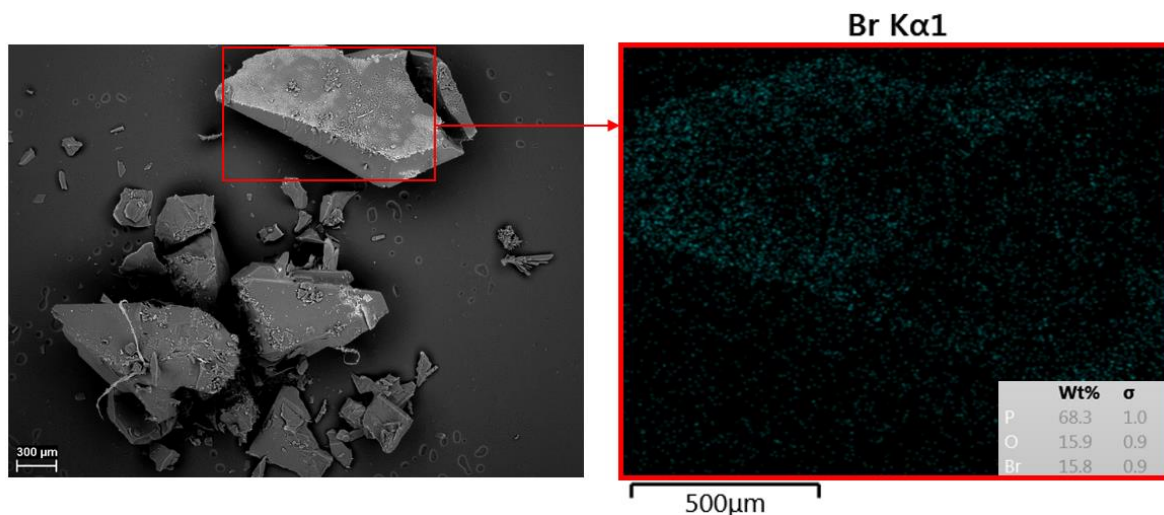
#### 4.1.1 Metallorgaanilise reagenti vaba tris(bensofenooinimino)fosfaani (**1**) süntees

Esmalt üritati tris(bensofenooinimino)fosfaani (**1**) sünteesida lisades kuuele ekvivalentile bensofenooiniiniinile üks ekvivalent  $\text{PBr}_3$ . Osa bensofenooiniiniinist peaks käituma alusena, sidudes endaga prootoni ja kolm bensofenooiniiniin osa seondub fosforiga moodustades fosfaani. Meetodi eeliseks on see, et bensofenooiniiniin ei pea eelnevalt deprotoneerima tugevate metallorgaaniliste alustega. Esimese eksperimendi käigus selgus, et fosfaan **1** ei ole õhu käes stabiilne ning tekib fosfaanoksiid, mida oli näha filtreerimise käigus punast värvi lahuse muutumisest kollaseks. Kollaseks värvunud lahusest mõõdeti TMR ja HRMS spektrid, mis kinnitasid fosfaanoksiidi olemasolu, millest järeldus, et antud ainet tuleb puhastada ning kasutada inertgaasi keskkonnas.

Teise eksperimendi korral käideldi reaktsioonisegu ainult argoonikapis. Reaktsiooni saadusena tekkis lisaks fosfaanile suur hulk kõrvalprodukte, sealhulgas tetrakis(bensofenooinimino)fosfooniumsool ja protoneeritud fosfaan  $\mathbf{1H}^+$ , mistõttu ei peetud antud sünteesiteed kõige sobivamaks ning rohkem seda korrata ei üritatud.

#### 4.1.2 Tris(bensofenooinimino)fosfaani (**1**) süntees kasutades metüüllitiumit

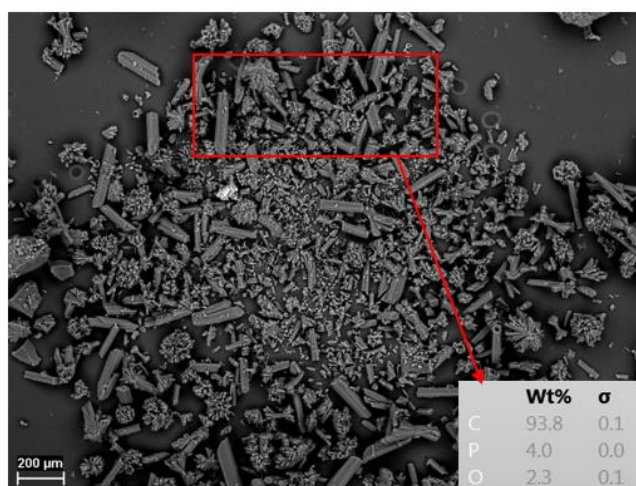
Teisena prooviti kasutada metüüllitiumit tris(bensofenooinimino)fosfaani (**1**) valmistamiseks. Esmalt deprotoneeriti bensofenooiniiniin metüüllitiumiga ja seejärel lisati  $\text{PBr}_3$ . Antud meetodi puhul oli komplikatsiooniks  $\text{LiBr}$  ja fosfaani vahelise tugeva kompleksi tekkimine. Prooviti mitmeid solvente, temperatuure ja puhastamise meetodeid puhta fosfaani **1** saamiseks. Erinevaid lahendusi katsetades avastati, et antud kompleksi on võimalik lagundada atsetonitrili abiga, kuid siiski on probleemiks madalad saagised ning lisaks polnud võimalik  $\text{LiBr}$ -st täielikult lahti saada, mida kinnitas SEM-EDS analüüs (joonis 6). Antud ühendi puhul raskendab puhastamist selle labiilsus hapniku, vee ning ka mõnede teiste solventide suhtes.



**Joonis 6.** SEM kujutis MeLi-ga sünteesitud fosfaani (**1**) kristallidest. Parempoolsel kujutisel näitab roheline värvus Br sisaldust kristalli pinnal.

#### 4.1.3 Tris(bensofenooniimino)fosfaani (**1**) süntees kasutates Grignard'i reagenti

Järgmisena kasutati bensofenooniimiini deprotoneerimiseks Grignard'i reagenti MeMgCl, kuna loodeti, et tekkiv MgBrCl ei moodusta nii kergesti fosfaaniga kompleksi kui LiBr. Sünteesi viidi läbi neljas erinevas lahendis (THF, Et<sub>2</sub>O, diglüm ja 1,4-dioksaan, lisa 13), millest selgus, et kõige sobivam lahend tris(bensofenooniimino)fosfaani (**1**) sünteesimiseks on diglüm, sest selles ei teki MgBrCl ja fosfaani **1** vahelist kompleksi ning lihtsa väljasadestamise teel on võimalik produktiks saada puhas tris(bensofenooniimino)fosfaan (**1**), mis ei sisalda MgBrCl. MgBrCl sisaldumist kontrolliti SEM-EDS instrumendiga – tulemused ei näidanud soola olemasolu (joonis 7).



**Joonis 7.** SEM kujutis MeMgCl-ga sünteesitud fosfaani (**1**) kristallidest.

Deprotoneerimise temperatuuri mõju uurimiseks lisati bensofenooniimiini ja THF lahusele 3 M MeMgCl lahust THF-s viiel erineval temperatuuril (RT, 0 °C, -10 °C, -20 °C

ja -30 °C). Peale 3 ööpäeva analüüsiti kõikide reaktsioonisegude <sup>31</sup>P TMR spektreid (lisa 14). Tulemustest selgus, et temperatuur ei oma erilist mõju vahemikus -30 kuni 0 °C, kuid toatemperatuuril tekib suuremas koguses kõrvalprodukti, mistõttu tuleb antud sünteesi korral viia deprotoneerimine läbi alla 0 °C.

#### 4.1.4 pK<sub>aH</sub> väärtuse määramine

Üritati määrata ka tris(bensofenooniimino)fosfaani (**1**) pK<sub>aH</sub> väärtust atsetonitriilis, kuid antud aine ei olnud kasutatud happe (CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H) suhtes stabiilne. Seetõttu vaadeldi nii metaansulfoonhappe kui ka teiste hapete (HBr, CF<sub>3</sub>COOH, fenüülboroonhape PhB(OH)<sub>2</sub>) mõju fosfaanile <sup>31</sup>P TMR spektri abil, et näha, kas mõnda neist saaks kasutada pK<sub>aH</sub> väärtuse määramiseks. Mõõtmistest selgus, et kõik peale fenüülboroonhappe mitte ei protoneeri, vaid lagundavad fosfaani. Fenüülboroonhape ei oma fosfaanile **1** mingit mõju, sealhulgas ka ei protoneeri seda ainet. Protoneeritud fosfaani **1H**<sup>+</sup> tekkimisest metallorgaanilise reagenti vaba sünteesi käigus võib eeldada, et fosfaan **1** on tugevam alus kui bensofenooniimiin, mille pK<sub>aH</sub> väärtuseks atsetonitriilis saadi 13,92. Mõõtmised viidi läbi kolme referentsaine suhtes (lisa 15).

## 4.2 Fosfooniumkatoonid

Tris(bensofenooniimino)fosfaanist (**1**) sünteesiti edasi fosfooniumsoolad (**2-7**) kasutades alküülhaliide (R-X), kõikidel juhtudel kasutati solvendina tolueni (tabel 4).

**Tabel 4.** Fosfooniumsoolade sünteesid.

Produkt	R	X	Temperatuur	Saagis
<b>2</b>	Me	jodiid	70 °C	81%
<b>3</b>	Et	jodiid	70 °C	85%
<b>4</b>	iPr	jodiid	70 → 90 °C	58%
<b>5</b>	bensüül	bromiid	75 °C	98%
<b>6</b>	1-fenüületüül	bromiid	60 → 75 → 90 °C	45%
<b>7</b>	difenüülmetüül	bromiid	60 → 90 °C	24%

Enamik fosfooniumsoolaid suudeti sünteesida väga heade kuni suurepärase saagistega. Kõigepealt üritati etüül- ja isopropüülalendatud fosfooniumsoolade valmistamiseks kasutada vastavaid alküülbromiide. Kummalgi juhul ei toimunud reaktsiooni isegi kõrgel temperatuuril 1 nädala jooksul, mistõttu tuli nende fosfooniumsoolade sünteesimiseks kasutada etüül- ja isopropüüljodiidi. Arüülrühmadega asendajate puhul seda probleemi ei ilmnunud, kuid 1-fenüületüül- ja difenüülmetüülalendatud fosfooniumsoola sünteesimisel oli raskendavaks

asjaoluks tetrakis(bensofenoonimino)fosfooniumbromiidi tekkimine arvatavasti steeriliste efektide tõttu. Eriti suures koguses tekkis kõrvalprodukti *P*-(difenüülmetüül)tris(bensofenoonimino)fosfooniumbromiidi (**7**) sünteesil, mis on ka eeldatav, sest antud ühend on steeriliselt rohkem koormatud kui *P*-(1-fenüületüül)tris(bensofenoonimino)fosfooniumbromiid (**6**). Tetrakis(bensofenoonimino)fosfooniumbromiidi tekkimist üritati vältida kasutades erinevaid temperatuure, kuid see ei õnnestunud.

#### 4.2.1 Ioonvahetusreaktsioonid

Eelnevalt sünteesitud fosfooniumsooladega (**3-5**) viidi läbi ioonvahetusreaktsioonid (tabel 5), mille käigus vahetati haliidioon triflaataniooni vastu, et saaks määrata fosfooniumsooladele vastavate fosfooniumüliidide  $pK_{ip}$  väärtusi. Triflaatide kasutamine parandab soola lahustuvust ja aitab kooskõlastada saadud väärtusi ülejäänud  $pK_{ip}$  skaalaga, kuna THF-s mõõdetakse otseselt ioonpaaride dissotsiatsioonikonstante ning ioonpaaride olemus mõjutab tulemusi, mistõttu kasutatakse sama aniooni vastasioonina. Kõik ioonvahetusreaktsioonid toimusid heade kuni väga heade saagistega. Triflaadid tekkisid toatemperatuuril umbes 2 h jooksul.

#### 4.2.2 $pK_{ip}$ väärtuste määramine ja teoreetilised arvutused

Sünteesitud fosfooniumtriflaate (**8-10**) kasutati vastavate fosfooniumüliidide  $pK_{ip}$  väärtuste määramiseks (lisa 15). Kõikidele üliididele arvutati teoreetilised  $pK_{aH}$ (THF) väärtused ja gaasifaasilised aluselised (GA). Eksperimentaalsed ning arvutatud väärtused on toodud tabelis 5.

**Tabel 5.** Fosfooniumüliidide eksperimentaalsed  $pK_{ip}$ (THF), arvutatud  $pK_{aH}$ (THF) ja GA väärtused.

Aine	R	$pK_{ip}$ mõõdetud	$pK_{aH}$ arvutatud	GA/(kcal/mol)
<b>15</b>	1-fenüületüül	-	21,9	262,7
<b>14</b>	bensüül	16,2	22,4	267,8
<b>16</b>	difenüülmetüül	-	23,3	269,9
<b>12</b>	Et	~ 24	30,9	274,7
<b>11</b>	Me	-	28,8	281,0
<b>13</b>	iPr	~ 27	30,0	284,9

Etüül- ja isopropüülalendatud üliididele on antud hinnangulised eksperimentaalsed  $pK_{ip}$  väärtused, kuna on kasutatud ainult ühe referentsaluse suhtes mõõdetud  $pK_{ip}$  väärtust.

Mõõtmised sooritati küll mõlema üliidi jaoks kolme referentsaluse vastu, kuid ülejäänud juhtudel toimusid kõrvalprotsessid, mis takistasid adekvaatse  $pK_{ip}$  väärtuse arvutamist. Esines selge trend – kõrvalprotsessid esinesid siis, kui solvendina kasutatud THF oli destilleeritud rohkem kui 24 h tagasi. Seega tuleb antud üliidide korral kasutada eriti kuiva ja peroksiidide vaba THF-i, vastasel juhul esinevad lisaprotsessid, mis takistavad  $pK_{ip}$  väärtuse määramist.

Tulemustest selgub, et alküülasendatud fosfooniumüliidid on tugevamad alused kui arüülasendatud fosfooniumüliidid, mis on ka oodatav. Arüülühendite puhul on karbaniooni negatiivne laeng delokaliseeritud aromaatsesse rühma ning lisaks esineb konjugatsioon karbaniooni ja selle küljes oleva asendusrühma vahel. Need asjaolud muudavad arüülasendatud fosfooniumüliide stabiilsemaks ning seega ei ole protoneerumine nii tugev kui alküülasendatud ühendite puhul. Töös eksperimentaalselt uuritud üliidide  $pK_{ip}(\text{THF})$  väärtused jäid vahemikku 16-27, mis vastab hinnanguliselt  $pK_{aH}(\text{MeCN})$  väärtuste vahemikule 20-33. See tähendab, et tegemist on võrdlemisi tugevate alustega (võrdluseks: püridiin  $pK_{ip}(\text{THF}) = 7,4$  [70]; trietüülamiin  $pK_{ip}(\text{THF}) = 14,1$  [70]; piperidiin  $pK_{ip}(\text{THF}) = 15,0$  [71])

### 4.3 Fosfooniumüliidid

Fosfooniumüliide üritati sünteesida kasutades alustena leelismetallhüdriide (NaH ja KH). Enamik üliide olid ebastabiilsed, mistõttu need lagunesid lühikese aja jooksul. *P*-bensülideentris(bensofenooinimino)fosfooniumüliid (**14**) oli stabiilne isegi tahkena ning sünteesi tulemusel saadi puhas stabiilne üliid (**14**), mida oli peale eraldamist võimalik analüüsida TMR ja HRMS meetoditega. Tahkena stabiilsed üliidid on pigem harvaesinevad ja antud töös saadud stabiilne üliid võimaldab tulevikus selle põhjalikumat uurimist ning rakendamist.

Täiendavalt uuriti *P*-bensülideentris(bensofenooinimino)fosfooniumüliidi (**14**) kasutamist Wittigi reagentidena. Reaktsiooni üritati läbi viia nii atsetooni kui ka bensaldehüüdiga, kuid kummagi reagentiga ei toimunud reaktsiooni isegi kõrgel temperatuuril ning mitme päeva jooksul. Nagu mainitud, siis üliid **14** on teistest stabiilsem, mis võis olla reaktsiooni mittetoimumise põhjuseks, kuid tõenäolisem on, et reaktsioon ei toimuks ka teistel tingimustel ja ebaõnnestumine on tingitud steerilistest efektidest, sest tegu on äärmiselt mahukate kõrvalrühmadega üliidiga.

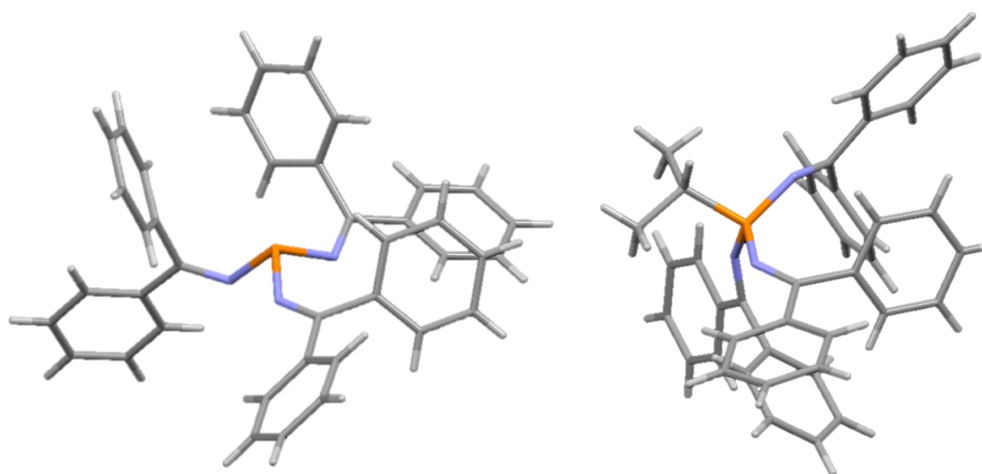
### 4.4 Monokristallide XRD analüüs

Käesoleva töö raames teostati kahe aine – tris(bensofenooinimino)fosfaani (**1**) ja *P*-isopropüültris(bensofenooinimino)fosfooniumjodiidi (**4**) (joonis 8, lisad 16 ja 17) – mono-

kristallide XRD analüüs. Kõige huvipakkuvam antud ühendite struktuuri juures on nende steeriliste omaduste uurimine.

Kristallstruktuuri uuringust selgus, et fosfaani **1** N-P-N nurk on  $99,1^\circ$  (aritmeetiline keskmine), jäädes vahemikku  $96,7^\circ$  kuni  $103,2^\circ$ . Samuti on üks C-N-P nurkadest tunduvalt suurem ( $130,1^\circ$ ) kui teised kaks ( $119,4^\circ$  ja  $119,6^\circ$ ). Suuremasse nurka kaasatud bensofenooniminorühm on seotud fosfori külge lühema N-P sidemega kui teised (sidemete pikkused:  $1,694 \text{ \AA}$ ;  $1,733 \text{ \AA}$ ;  $1,739 \text{ \AA}$ ) – sinna delokaliseerub elektronpaar kõige ulatuslikumalt.

Aine **4** asümmeetriline ühik koosneb neljast fosfooniumkatioonist koos anioonidega: N-P-N nurga suurus on keskmiselt  $113,8^\circ$  ( $110,7^\circ$ - $116,5^\circ$ ) ja C-N-P nurk keskmiselt  $104,7^\circ$  ( $103,6^\circ$ - $105,9^\circ$ ). Võiks oodata, et steeriliselt mahukamas fosfooniumkatioonis on bensofenooniminorühmad märgatavalt rohkem kokku surutud ning N-P-N nurk väiksem kui fosfaanis, kuid tegelikkuses ilmneb hoopis vastupidine. Fosfaani suurem N-P-N nurk on tingitud sellest, et formaalselt fosforil asetsev elektronpaar nõuab palju ruumi, surudes bensofenooniminorühmi rohkem kokku. Lisaks ei ole fosfaani **1** asendajad võrreldes steeriliselt väikese trimetüülfosfaaniga (C-P-C nurk  $98,6^\circ$ ) oluliselt rohkem laiali surutud – see tuleneb asjaolust, et P-N side saab vabalt pöörelda ja seega ei ole steerilised mõjud nii piiravad sobiva asendi leidmisel. Konfiguratsioon peab võimaldama elektronpaari delokalisatsiooni ning olema energeetiliselt kõige optimaalsem – jäikade sidemete korral oleks potentsiaalsete asendite variatsioon tunduvalt väiksem, mistõttu põhjustavad jäigad sidemed steeriliselt mahukamate ühendite teket.



**Joonis 8.** Vasakul: Tris(bensofenoonimino)fosfaani (**1**) kristallstruktuur. Paremal: *P*-isopropüültris(bensofenoonimino)fosfooniumjodiidi (**4**) asümmeetrilisest ühikust võetud ühe katiooni struktuur. Aatomid: oranž – fosfor, sinine – lämmastik, tumehall – süsinik, helehall – vesinik.

## 5. KOKKUVÕTE

Käesoleva magistritöö eesmärgiks oli leida meetod steeriliselt mahuka tris(bensofenoonimino)fosfaani valmistamiseks ja sünteesida saadud fosfaanist erinevate asendajatega fosfooniumkatioone. Lisaks uuriti fosfooniumkatioonidele vastavate fosfooniumüliidide stabiilsust, aluselisust ja nende potentsiaali Wittigi reagentidena.

Esmalt üritati sünteesida fosfaani ilma metallorgaanilise reagentideta, misjärel viidi bensofenoonimiini deprotoneerime läbi metüüllitiumiga ja kolmandaks kasutati deprotoneerimiseks MeMgCl-i. Katsetati ka erinevaid temperatuure, solvente ning reaktsiooniaegu saavutamaks parimat tulemust. Tulemustest selgus, et tris(bensofenoonimino)fosfaan on tundlik õhule ja niiskusele ning lisaks moodustab ta tugeva kompleksi LiBr-ga, kui kasutada deprotoneerimiseks metüüllitiumit. Kõige puhtamalt ja suurima saagisega tekkis fosfaan diglüümis kasutades MeMgCl-i. Lisaks leiti, et deprotoneerimise temperatuur ei oma suurt mõju alla 0 °C, kuid toatemperatuuril tekkis juba suuremas koguses kõrvalprodukti.

Fosfaanist õnnestus sünteesida erinevaid fosfooniumkatioone, milleks kasutati vastavaid alküülhaliide ning enamjaolt kulgesid reaktsioonid puhtalt ja suurte saagistega. Erandiks olid 1-fenüületüül- ja difenüülmetüülasendatud fosfooniumsoolad, mille sünteesimisel tekkis kõrvalproduktina ka tetrakis(bensofenoonimino)fosfooniumsool, mis oli eeldatavasti tingitud steerilistest efektidest. Aluselisuse määramiseks läbiviidud ionivahetusreaktsioonid toimusid kõik heade saagistega ja  $pK_{ip}$  väärtuste määramisest selgus, et sünteesitud fosfooniumsooladele vastavate mõõdetud üliidide  $pK_{ip}(THF)$  väärtused jäävad vahemikku 16-27.

Sünteesitud fosfooniumüliididest oli ainsana stabiilne *P*-bensülideentris(bensofenoonimino)fosfooniumüliid, mida üritati kasutada ka Wittigi reagentidena. Antud aine ei reageerinud ei atsetooni ega bensaldehüüdiga isegi kõrgel temperatuuril ning mitme päeva jooksul, mis võib viidata steerilistele piirangutele.

Tulevikus on plaan sünteesida veel tris(bensofenoonimino)fosfaanist erinevaid metallikomplekse ja bensofenooninimorühmadega asendatud fosfaseene ning uurida nende omadusi. Lisaks on eesmärgiks sünteesida erinevaid sümmeetrilisi tetraarüülfosfooniumkatioone ja kasutada neid reaktiivsete anioonide stabiliseerimiseks, mida saaks seejärel kasutada keemilisteks modifitseerimisteks nukleofiilsetes asendusreaktsioonides. Näiteks oleks potentsiaalselt võimalik fluoriidaniooni abil fluoreerida ravimikandidaate nende biosaadavuse parandamise eesmärgil.

## 6. KASUTATUD KIRJANDUS

1. Atkins, P.; Overton, T. *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*; OUP Oxford, **2010**.
2. Hartley, F. R. Introduction. In *Organophosphorus Compounds*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, U.K, **1990**; pp 1–8.
3. Elie, B. T.; Levine, C.; Ubarretxena-Belandia, I.; Varela-Ramírez, A.; Aguilera, R. J.; Ovalle, R.; Contel, M. Water-Soluble (Phosphane)Gold(I) Complexes – Applications as Recyclable Catalysts in a Three-Component Coupling Reaction and as Antimicrobial and Anticancer Agents. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009 (23), 3421–3430.
4. Broggi, J.; Urbina-Blanco, C. A.; Clavier, H.; Leitgeb, A.; Slugovc, C.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P. The Influence of Phosphane Ligands on the Versatility of Ruthenium–Indenylidene Complexes in Metathesis. *Chem. A Eur. J.* **2010**, 16 (30), 9215–9225.
5. Amoroso, D.; Snelgrove, J. L.; Conrad, J. C.; Drouin, S. D.; Yap, G. P. A.; Fogg, D. E. An Attractive Route to Olefin Metathesis Catalysts: Facile Synthesis of a Ruthenium Alkylidene Complex Containing Labile Phosphane Donors. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344 (6-7), 757–763.
6. Findeis, R. A.; Gade, L. H. Tripodal Phosphane Ligands with Novel Linker Units and Their Rhodium Complexes as Building Blocks for Dendrimer Catalysts. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003 (1), 99–110.
7. Nguyen, S. T.; Trnka, T. M. The Discovery and Development of Well- Defined, Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts. In *Handbook of Metathesis*; Grubbs, R. H., Ed.; Weinheim, **2003**; pp 61–85.
8. Stephan, D. W. Catalysis, FLPs, and Beyond. *Chem* **2020**, 6 (7), 1520–1526.
9. Moritz, R.; Wagner, M.; Schollmeyer, D.; Baumgarten, M.; Müllen, K. Hydrophobic Encapsulated Phosphonium Salts—Synthesis of Weakly Coordinating Cations and Their Application in Wittig Reactions. *Chem. A Eur. J.* **2015**, 21 (25), 9119–9125.
10. Byrne, P. A.; Gilheany, D. G. The Modern Interpretation of the Wittig Reaction Mechanism. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (16), 6670–6696.
11. Saame, J.; Rodima, T.; Tshepelevitsh, S.; Kütt, A.; Kaljurand, I.; Haljasorg, T.; Koppel, I. A.; Leito, I. Experimental Basicities of Superbasic Phosphonium Ylides and Phosphazenes. *J. Org. Chem.* **2016**, 81 (17), 7349–7361.
12. The Editors of Encyclopaedia Britannica. Phosphorus. *Encyclopædia Britannica*; **2019**.
13. Kornblum, Z. C. Phosphorus Compounds. *Encyclopedia Americana*; **2010**.
14. Greenwood, N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, 2nd ed.; Elsevier Science & Technology Books, **1997**.
15. McNaught, A. D.; Wilkinson, A. *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed.; Blackwell Scientific Publications: Oxford, **1997**.
16. Wiberg, E.; Holleman, A. F.; Wiberg, N.; Eagleson, M.; Brewer, W. *Inorganic Chemistry*; Academic Press, **2001**.
17. Hudson, H. R. Nucleophilic Reactions of Phosphines. In *Organophosphorus Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, U.K, **1990**; pp 385–471.
18. Hudson, H. R. Acid–Base and Hydrogen-Bonding Properties of Phosphines. In *Organophosphorus Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, U.K, **1990**; pp 473–487.
19. Haav, K.; Saame, J.; Kütt, A.; Leito, I. Basicity of Phosphanes and Diphosphanes in Acetonitrile. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2012 (11), 2167–2172.
20. Hiney, R. M.; Ficks, A.; Müller-Bunz, H.; Gilheany, D. G.; Higham, L. J. Air-Stable Chiral Primary Phosphines Part (I) Synthesis, Stability and Applications. In *Organometallic Chemistry: Volume 37*; The Royal Society of Chemistry, **2011**; Vol. 37,

- pp 27–45.
21. Crabtree, R. H. Carbonyls, Phosphine Complexes, and Ligand Substitution Reactions. In *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*; John Wiley & Sons, Ltd, **2005**; pp 87–124.
  22. Tolman, C. A. Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **1977**, *77* (3), 313–348.
  23. Barnard, T. S.; Mason, M. R. Hindered Axial–Equatorial Carbonyl Exchange in an Fe(CO)<sub>4</sub>(PR<sub>3</sub>) Complex of a Rigid Bicyclic Phosphine. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (19), 5001–5009.
  24. Gilheany, D. G. Structure and Bonding in Organophosphorus(III) Compounds. In *Organophosphorus Compounds (1990)*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, U.K, **1990**; pp 9–49.
  25. Levason, W. Phosphine Complexes of Transition Metals. In *Organophosphorus Compounds (1990)*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, U.K, **1990**; pp 567–641.
  26. Methot, J. L.; Roush, W. R. Nucleophilic Phosphine Organocatalysis. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346* (9-10), 1035–1050.
  27. Gilheany, D. G.; Mitchell, C. M. Preparation of Phosphines. In *Organophosphorus Compounds (1990)*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, U.K, **1990**; pp 151–190.
  28. Wauters, I.; Debrouwer, W.; Stevens, C. V. Preparation of Phosphines through C-P Bond Formation. *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 1064–1096.
  29. Mehlmann, P.; Mück-Lichtenfeld, C.; Tan, T. T. Y.; Dielmann, F. Tris(Imidazolin-2-Ylidenamino)Phosphine: A Crystalline Phosphorus(III) Superbase That Splits Carbon Dioxide. *Chem. A Eur. J.* **2017**, *23* (25), 5929–5933.
  30. Musina, E. I.; Shamsieva, A. V.; Balueva, A. S.; Karasik, A. A. Tertiary Phosphines: Preparation and Reactivity. In *Organophosphorus Chemistry: Volume 49*; The Royal Society of Chemistry, **2020**; Vol. 49, pp 1–63.
  31. Misra, A.; Dwivedi, J.; Kishore, D. Role of the Transition Metal Complexes of 2,2'-Bis(Diphenylphosphino)-1,1'-Binaphthyl (BINAP) in Asymmetric Catalysis. *Synth. Commun.* **2017**, *47* (6), 497–535.
  32. Welch, G. C.; Juan, R. R. S.; Masuda, J. D.; Stephan, D. W. Reversible, Metal-Free Hydrogen Activation. *Science*. **2006**, *314*, 1124–1127.
  33. Greb, L.; Tussing, S.; Schirmer, B.; Oña-Burgos, P.; Kaupmees, K.; Lõkov, M.; Leito, I.; Grimme, S.; Paradies, J. Electronic Effects of Triarylphosphines in Metal-Free Hydrogen Activation: A Kinetic and Computational Study. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (7), 2788–2796.
  34. Münchenberg, J.; Thönnessen, H.; Jones, P. G.; Schmutzler, R. Synthesis and Structure of Tetraorganoguanidiny-Substituted Phosphorous-Halogen Compounds and of Tris-N-(N',N',N'',N''-Tetramethyl) Guanidiny-Phosphonium Salts. *Phosphorus. Sulfur.* **1997**, *123* (1), 57–74.
  35. Schwesinger, R.; Schlemper, H.; Hasenfratz, C.; Willaredt, J.; Dambacher, T.; Breuer, T.; Ottaway, C.; Fletschinger, M.; Boele, J.; Fritz, H.; et al. Extremely Strong, Uncharged Auxiliary Bases; Monomeric and Polymer-Supported Polyaminophosphazenes (P2-P5). *Liebigs Ann.* **1996**, No. 7, 1055–1081.
  36. Kovačević, B.; Maksić, Z. B. High Basicity of Phosphorus–Proton Affinity of Tris-(Tetramethylguanidiny)Phosphine and Tris-(Hexamethyltriaminophosphazeny)Phosphine by DFT Calculations. *Chem. Commun.* **2006**, No. 14, 1524–1526.
  37. Ullrich, S.; Kovačević, B.; Xie, X.; Sundermeyer, J. Phosphazeny Phosphines: The Most Electron-Rich Uncharged Phosphorus Brønsted and Lewis Bases. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (30), 10335–10339.

38. Kaljurand, I.; Saame, J.; Rodima, T.; Koppel, I.; Koppel, I. A.; Kögel, J. F.; Sundermeyer, J.; Köhn, U.; Coles, M. P.; Leito, I. Experimental Basicities of Phosphazene, Guanidinophosphazene, and Proton Sponge Superbases in the Gas Phase and Solution. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (16), 2591–2604.
39. Laramay, M. A. H.; Verkade, J. G. The “Anomalous” Basicity of P(NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N Relative to P(NMeCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N and p(NBzCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N: A Chemical Consequence of Orbital Charge Balance? *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (25), 9421–9422.
40. Kolomeitsev, A. A.; Koppel, I. A.; Rodima, T.; Barten, J.; Lork, E.; Röschenthaler, G.-V.; Kaljurand, I.; Kütt, A.; Koppel, I.; Mäemets, V.; et al. Guanidinophosphazenes: Design, Synthesis, and Basicity in THF and in the Gas Phase. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (50), 17656–17666.
41. Marcoux, D.; Charette, A. B. Palladium-Catalyzed Synthesis of Functionalized Tetraarylphosphonium Salts. *J. Org. Chem.* **2008**, *73* (2), 590–593.
42. Yamamoto, T.; Miyata, H. Preparation of Solution of Basic Tetrakis(Guanidino)Phosphazanium Salts. JP2013112646, 2013.
43. Krimmer, H.-P.; Riermeier, T.; Gomez, M.; Almena, J.; Kolomeitsev, A.; Barten, J.; Roeschenthaler, G.-V. New Nitrogen Containing Phosphonium Salt Useful e.g. as a Non-Metal Containing Catalyst Preferably for Halogen Exchange Reaction and Phase Transfer Catalyst Reaction. DE20061010034, 2007.
44. Inoue, Y.; Yamamoto, T. A Catalyst for Producing a Polyalkylene Glycol, and a Method for Producing a Polyalkylene Glycol Using the Catalyst. WO2010038868A1, 2010.
45. Kosolapoff, G. M. *Organophosphorus Compounds*; John Wiley & Sons, Ltd: New York, **1950**.
46. Corbridge, D. E. C. *Phosphorus: An Outline of Its Chemistry, Biochemistry and Technology*, 5th ed.; Elsevier: Amsterdam, **1995**.
47. Marcoux, D.; Charette, A. B. Nickel-Catalyzed Synthesis of Phosphonium Salts from Aryl Halides and Triphenylphosphine. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350* (18), 2967–2974.
48. Sefkow, M.; Borsuk, N.; Wolff, M. O. Tetraphenylphosphonium Halides (TPPX) - A Survey of Properties and Applications. Part 2. *Chim. Oggi* **2001**, *19*, 35–38.
49. Fraser, K. J.; MacFarlane, D. R. Phosphonium-Based Ionic Liquids: An Overview. *Aust. J. Chem.* **2009**, *62* (4), 309–321.
50. Akutsu, H.; Yamada, J.; Nakatsuji, S. New BEDT-TTF-Based Organic Conductor Including an Organic Anion Derived from the TEMPO Radical,  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>3</sub>(TEMPO-NHCOCH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. *Chem. Lett.* **2003**, *32* (12), 1118–1119.
51. Ross, M. F.; Kelso, G. F.; Blaikie, F. H.; James, A. M.; Cochemé, H. M. Filipovska, A.; Da Ros, T.; Hurd, T. R.; Smith, R. A.; Murphy, M. P. Lipophilic Triphenylphosphonium Cations as Tools in Mitochondrial Bioenergetics and Free Radical Biology. *Biochemistry* **2005**, *70* (2), 222–230.
52. Smith, R. A. J.; Porteous, C. M.; Gane, A. M.; Murphy, M. P. Delivery of Bioactive Molecules to Mitochondria in Vivo. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2003**, *100* (9), 5407–5412.
53. Mukaiyama, T.; Matsui, S.; Kashiwagi, K. Effective Activation of Carbonyl and Related Compounds with Phosphonium Salts. The Aldol and Michael Reactions of Carbonyl Compounds with Silyl Nucleophiles and Alkyl Enol Ethers. *Chem. Lett.* **1989**, *18* (6), 993–996.
54. Krossing, I.; Raabe, I. Noncoordinating Anions—Fact or Fiction? A Survey of Likely Candidates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (16), 2066–2090.
55. Schwesinger, R.; Link, R.; Wenzl, P.; Kossek, S. Anhydrous Phosphazanium Fluorides as Sources for Extremely Reactive Fluoride Ions in Solution. *Chem. A Eur. J.* **2006**, *12* (2), 438–445.
56. Shah, P.; Westwell, A. D. The Role of Fluorine in Medicinal Chemistry. *J. Enzyme Inhib.*

- Med. Chem.* **2007**, *22* (5), 527–540.
57. Schimler, S. D.; Ryan, S. J.; Bland, D. C.; Anderson, J. E.; Sanford, M. S. Anhydrous Tetramethylammonium Fluoride for Room-Temperature S<sub>N</sub>Ar Fluorination. *J. Org. Chem.* **2015**, *80* (24), 12137–12145.
  58. Weitkamp, R. F.; Neumann, B.; Stammer, H.-G.; Hoge, B. Generation and Applications of the Hydroxide Trihydrate Anion, [OH(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, Stabilized by a Weakly Coordinating Cation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (41), 14633–14638.
  59. Chiarotto, I.; Mattiello, L.; Feroci, M. The Electrogenerated Cyanomethyl Anion: An Old Base Still Smart. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52* (12), 3297–3308.
  60. Lishchynskiy, A.; Miloserdov, F. M.; Martin, E.; Benet-Buchholz, J.; Escudero-Adán, E. C.; Konovalov, A. I.; Grushin, V. V. The Trifluoromethyl Anion. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (50), 15289–15293.
  61. Mann, L.; Hornberger, E.; Steinhauer, S.; Riedel, S. Further Development of Weakly Coordinating Cations: Fluorinated Bis(Triarylphosphoranylidene)Iminium Salts. *Chem. A Eur. J.* **2018**, *24* (15), 3902–3908.
  62. Bachrach, S. M.; Nitsche, C. I. Structure, Bonding and Spectroscopic Properties of Phosphonium Ylides. In *Organophosphorus Compounds (1993)*; John Wiley & Sons, Ltd, **1993**; pp 273–302.
  63. Gilheany, D. G. Structure and Bonding in Phosphonium Ylides, Salts and Phosphoranes. In *Organophosphorus Compounds*; John Wiley & Sons, Ltd, **1993**; pp 1–44.
  64. Bestmann, H. J.; Zimmerman, R. 1.6 - Synthesis of Phosphonium Ylides; Trost, B. M., Fleming, I. B. T.-C. O. S., Eds.; Pergamon: Oxford, **1991**; pp 171–202.
  65. Goumri-Magnet, S.; Guerret, O.; Gornitzka, H.; Cazaux, J. B.; Bigg, D.; Palacios, F.; Bertrand, G. Free and Supported Phosphorus Ylides as Strong Neutral Brønsted Bases. *J. Org. Chem.* **1999**, *64* (10), 3741–3744.
  66. Maryanoff, B. E.; Reitz, A. B. The Wittig Olefination Reaction and Modifications Involving Phosphoryl-Stabilized Carbanions. Stereochemistry, Mechanism, and Selected Synthetic Aspects. *Chem. Rev.* **1989**, *89* (4), 863–927.
  67. Chamorro, E.; Duque-Noreña, M.; Gutierrez-Sánchez, N.; Rincón, E.; Domingo, L. R. A Close Look to the Oxaphosphetane Formation along the Wittig Reaction: A [2+2] Cycloaddition? *J. Org. Chem.* **2020**, *85* (10), 6675–6686.
  68. Kütt, A.; Leito, I.; Kaljurand, I.; Sooväli, L.; Vlasov, V. M.; Yagupolskii, L. M.; Koppel, I. A. A Comprehensive Self-Consistent Spectrophotometric Acidity Scale of Neutral Brønsted Acids in Acetonitrile. *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (7), 2829–2838.
  69. Hall, B.; Keable, J.; Snaith, R.; Wade, K. Azomethine Derivatives. Part 18. Diphenyl-, Di-p-Tolyl-, and Di-t-Butyl-Methyleneamino-Derivatives of Phosphorus. *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1978**, No. 8, 986–989.
  70. Rodima, T.; Kaljurand, I.; Pihl, A.; Mäemets, V.; Leito, I.; Koppel, I. A. Acid–Base Equilibria in Nonpolar Media. 2.1 Self-Consistent Basicity Scale in THF Solution Ranging from 2-Methoxy-pyridine to EtP1(Pyrr) Phosphazene. *J. Org. Chem.* **2002**, *67* (6), 1873–1881.
  71. Rõõm, E.-I.; Kütt, A.; Kaljurand, I.; Koppel, I.; Leito, I.; Koppel, I. A.; Mishima, M.; Goto, K.; Miyahara, Y. Brønsted Basicities of Diamines in the Gas Phase, Acetonitrile, and Tetrahydrofuran. *Chem. A Eur. J.* **2007**, *13* (27), 7631–7643.
  72. *Sigma-Aldrich*; <https://www.sigmaaldrich.com> viimati alla laetud 02.05.2021
  73. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 52nd ed.; Weast, R. C., Ed.; The Chemical Rubber Company, **1971**.

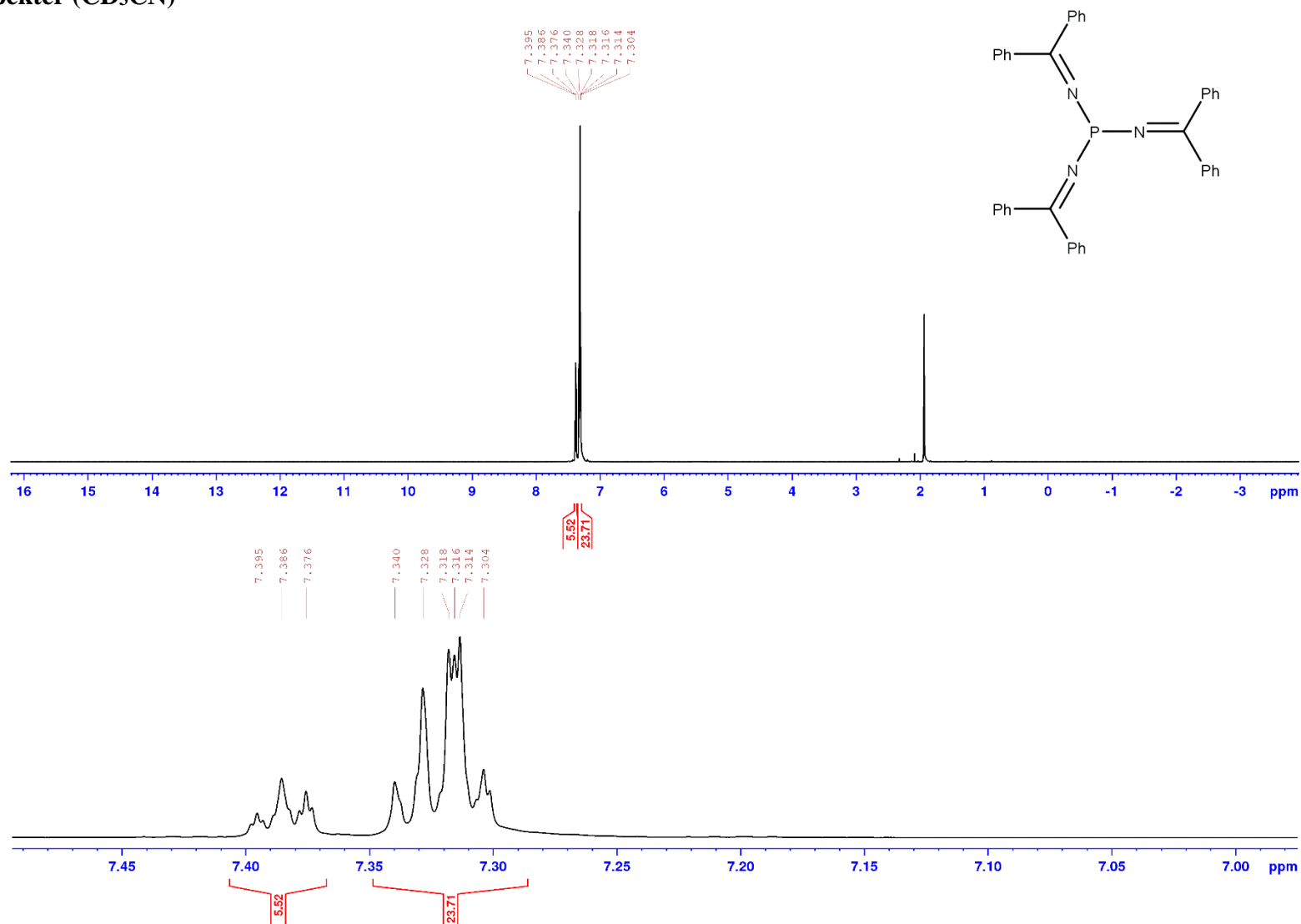
## 7. LISAD

LISA 1. Kasutatud reagentide ja solventide füüsikalised konstandid [72,73]

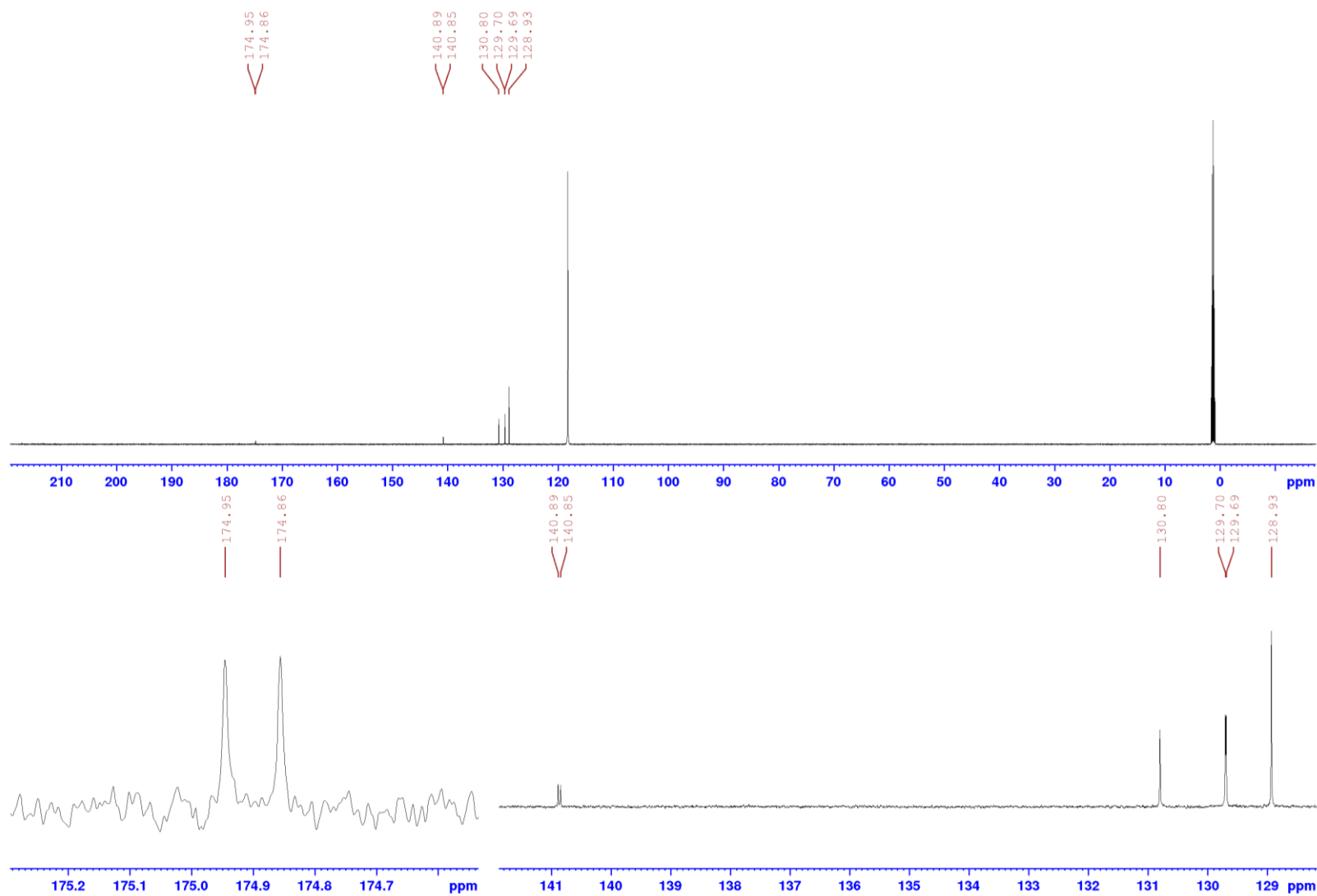
Aine valem/nimetus	M/ (g/mol)	St/°C	Kt/ (°C/mmHg)	$d^{25^\circ\text{C}}/(\text{g}/\text{cm}^3)$	$n_D^{20^\circ\text{C}}$
(1-bromoetüül)benseen	185,06	-	94	1,356	1,56
1,4-dioksaan	88,11	10-12	100-102	1,034	1,422
Atsetonitriil	41,05	-45	81-82	0,786	1,344
Benseen	78,11	5,5	80	0,874	1,501
Bensofenooniimiin	181,23	-	151-153	1,08	1,618
Bensüülbromiid	171,03	-3-(-1)	198-199	1,438	1,575
Bromodifenüülmetaan	247,13	35-39	184	-	-
Diglüüm	134,17	-64	162	0,944	1,408
Et <sub>2</sub> O	74,12	-116	34,6	0,706	1,353
Etüülbromiid	108,97	-119	37-40	1,46	1,425
Etüüljodiid	155,97	-108	69-73	1,94	1,513
H <sub>2</sub> O	18,02	0	100	0,998	1,333
Heksaan	86,18	-95	69	0,659	1,375
Isopropüülbromiid	122,99	-89	59	1,31	1,425
Isopropüüljodiid	169,99	-90	88-90	1,703	1,498
KH (mineraalõlis)	40,11	-	-	-	-
MeLi (1,6 M Et <sub>2</sub> O-s)	21,98	-	-	0,732	-
MeMgCl (3 M THF-s)	74,79	-	-	1,013	-
MeOH	32,04	-98	64,7	0,791	1,329
Metüüljodiid	141,94	-64	41-43	2,28	1,531
Naatriumtriflaad	172,06	253-255	-	-	-
NaH	24,00	800	-	-	-
PBr <sub>3</sub>	270,69	-41,5	175	2,88	1,697
Pentaan	72,15	-130	35-36	0,626	1,358
THF	72,11	-108	65-67	0,889	1,407
Tolueen	92,14	-93	110-111	0,865	1,496

## LISA 2. Tris(bensofenoanimino)fosfaani (1) TMR spektrid

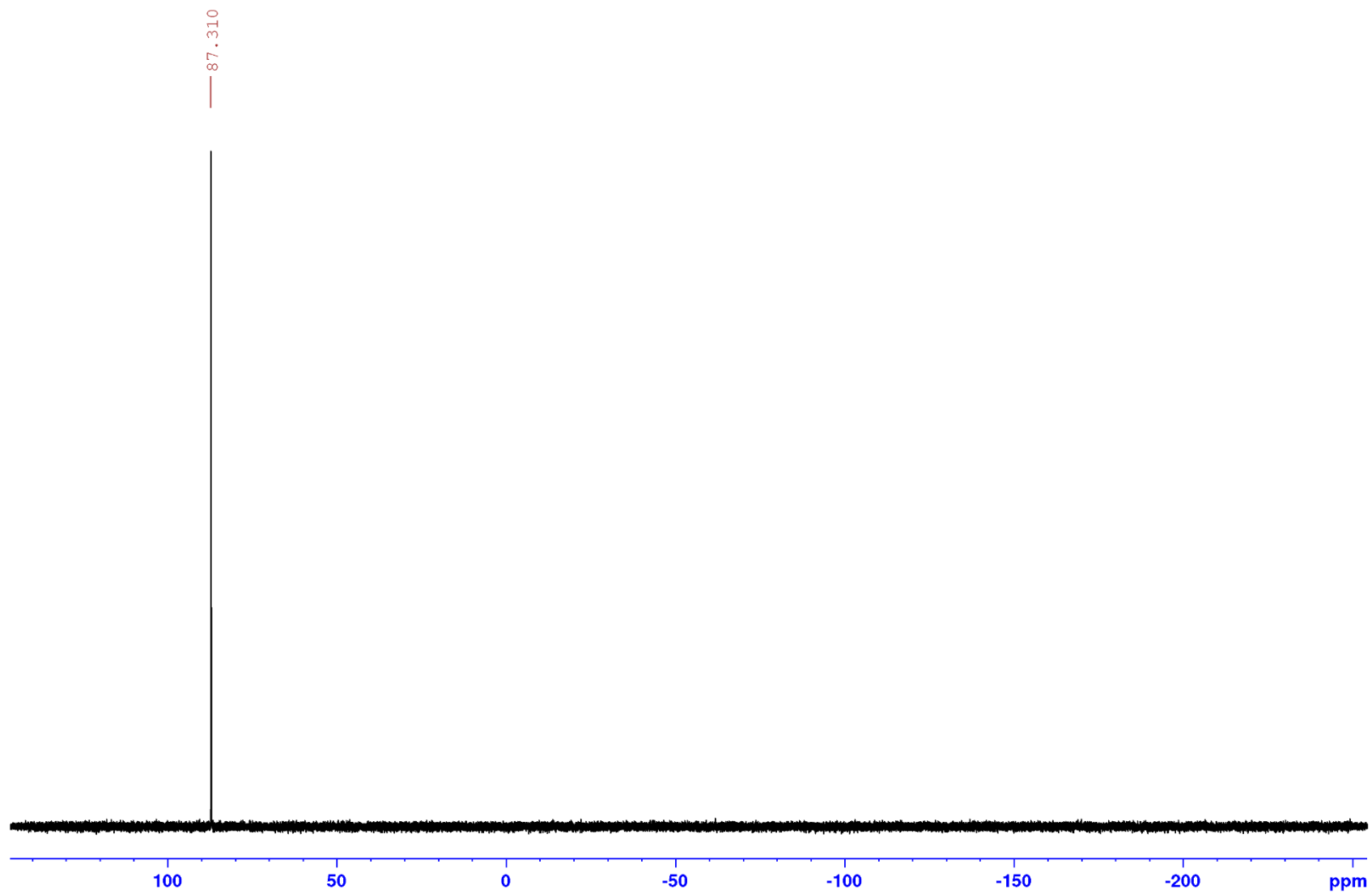
<sup>1</sup>H TMR spekter (CD<sub>3</sub>CN)



# $^{13}\text{C}$ TMR spekter ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )

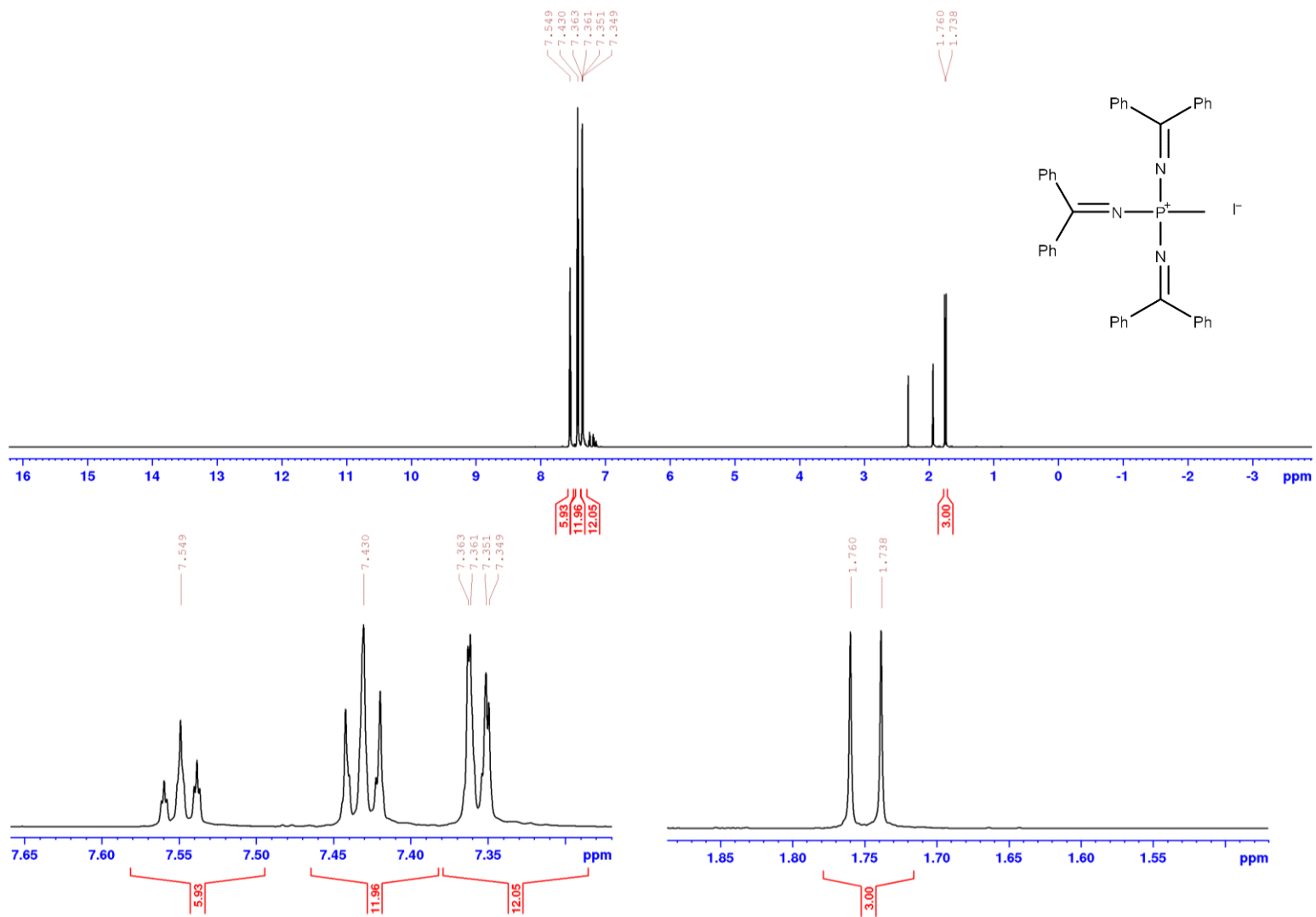


**$^{31}\text{P}$  TMR spekter ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )**

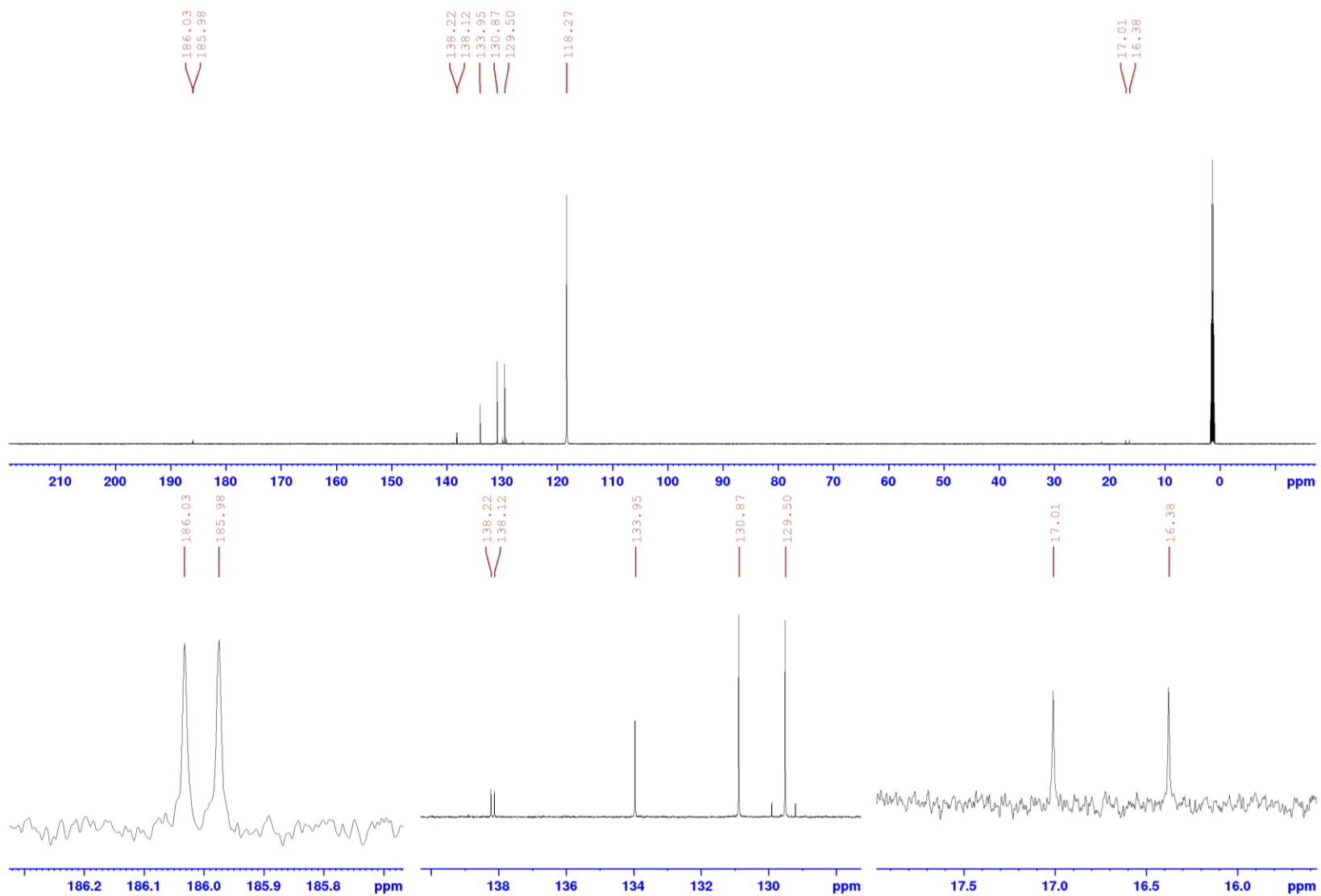


### LISA 3. *P*-metüültris(bensofenooinimino)fosfooniumjodiidi (2) TMR spektrid

#### <sup>1</sup>H TMR spekter (CD<sub>3</sub>CN)



# <sup>13</sup>C TMR spekter (CD<sub>3</sub>CN)

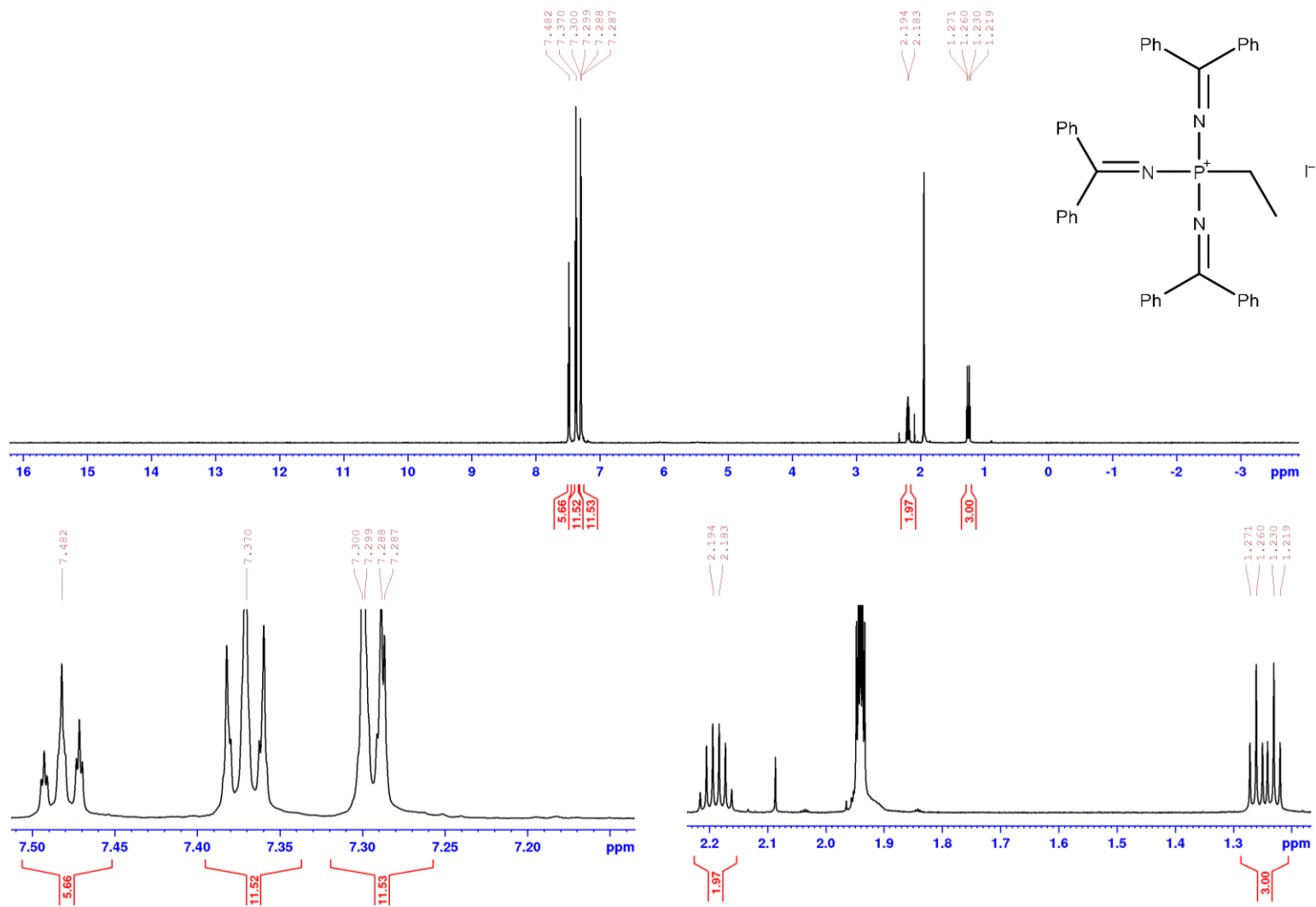


**$^{31}\text{P}$  TMR spekter ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )**

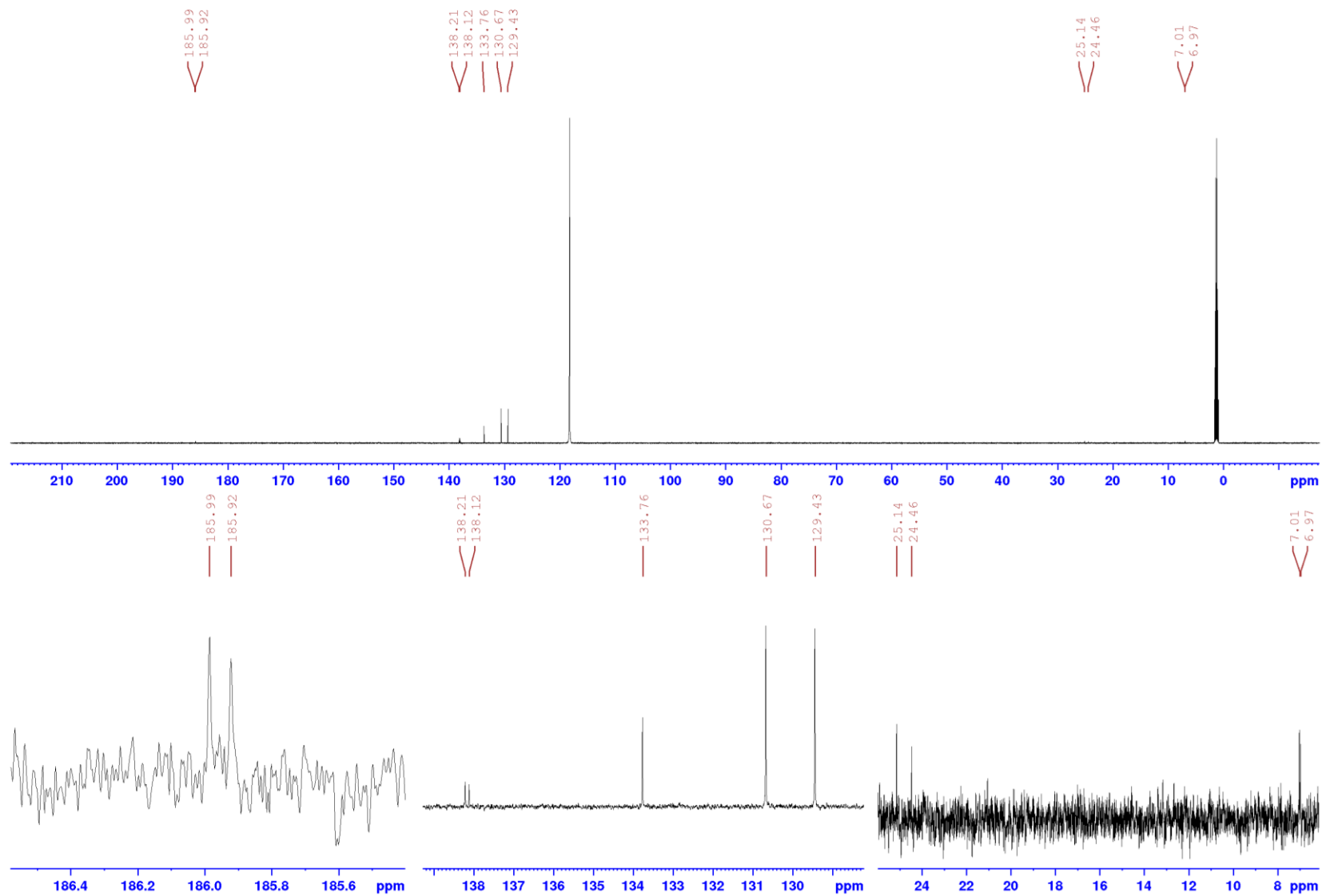


# LISA 4. *P*-etüültris(bensofenooinimino)fosfooniumjodiidi (3) TMR spektrid

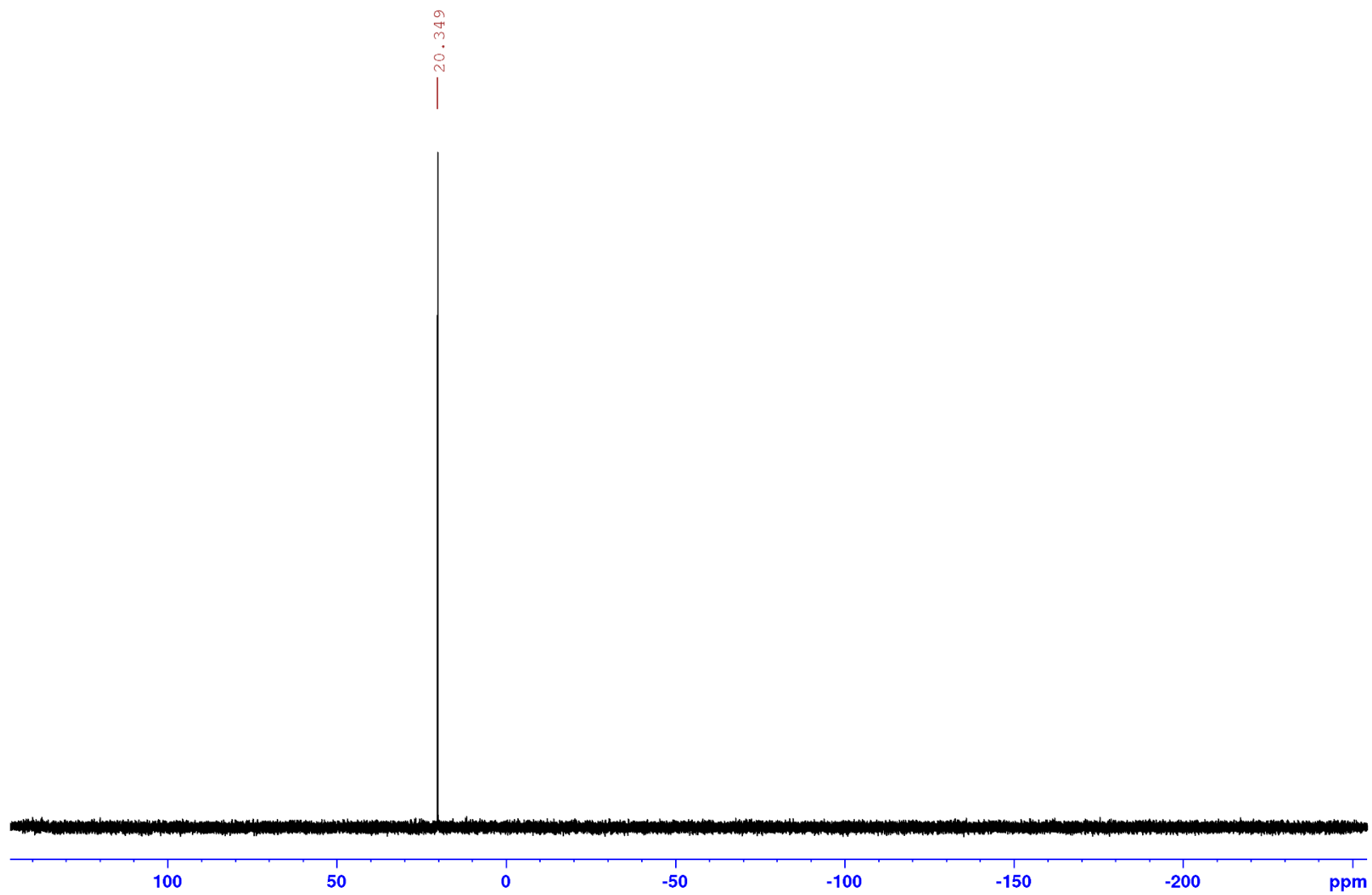
## <sup>1</sup>H TMR spekter (CD<sub>3</sub>CN)



# <sup>13</sup>C TMR spekter (CD<sub>3</sub>CN)

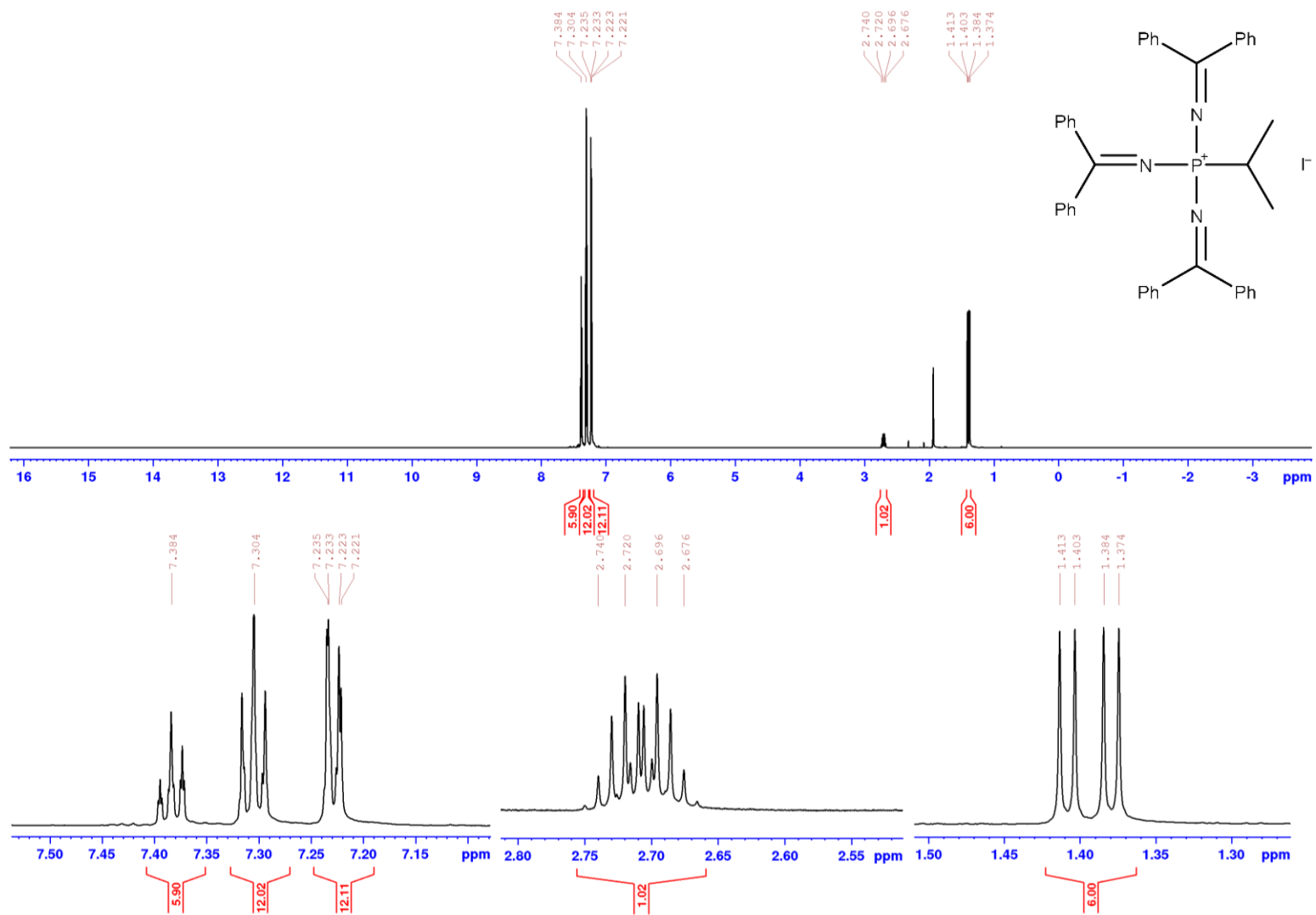


**$^{31}\text{P}$  TMR spekter ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )**

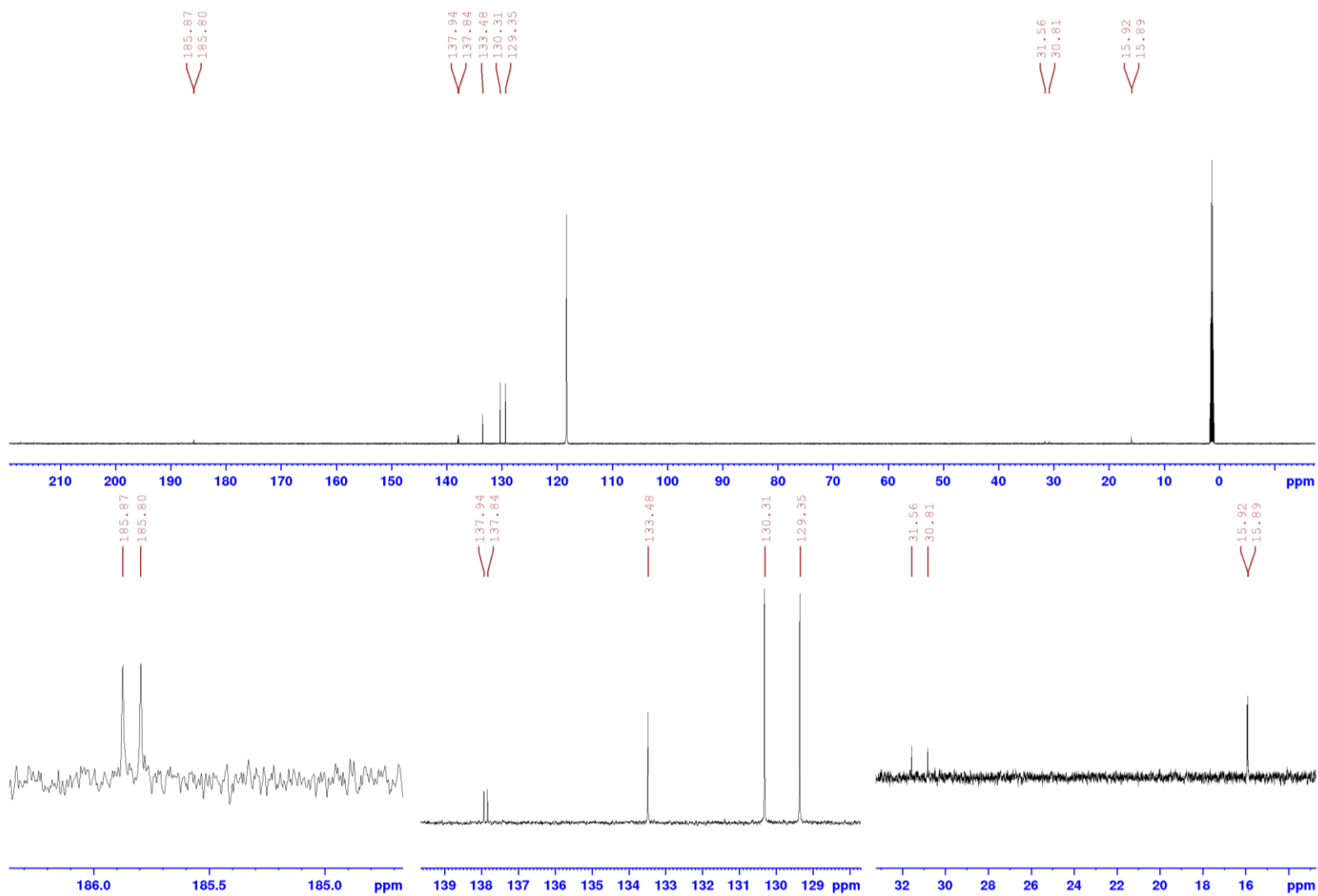


LISA 5. *P*-isopropüültris(bensofenoönimino)fosfooniumjodiidi (**4**) TMR spektrid

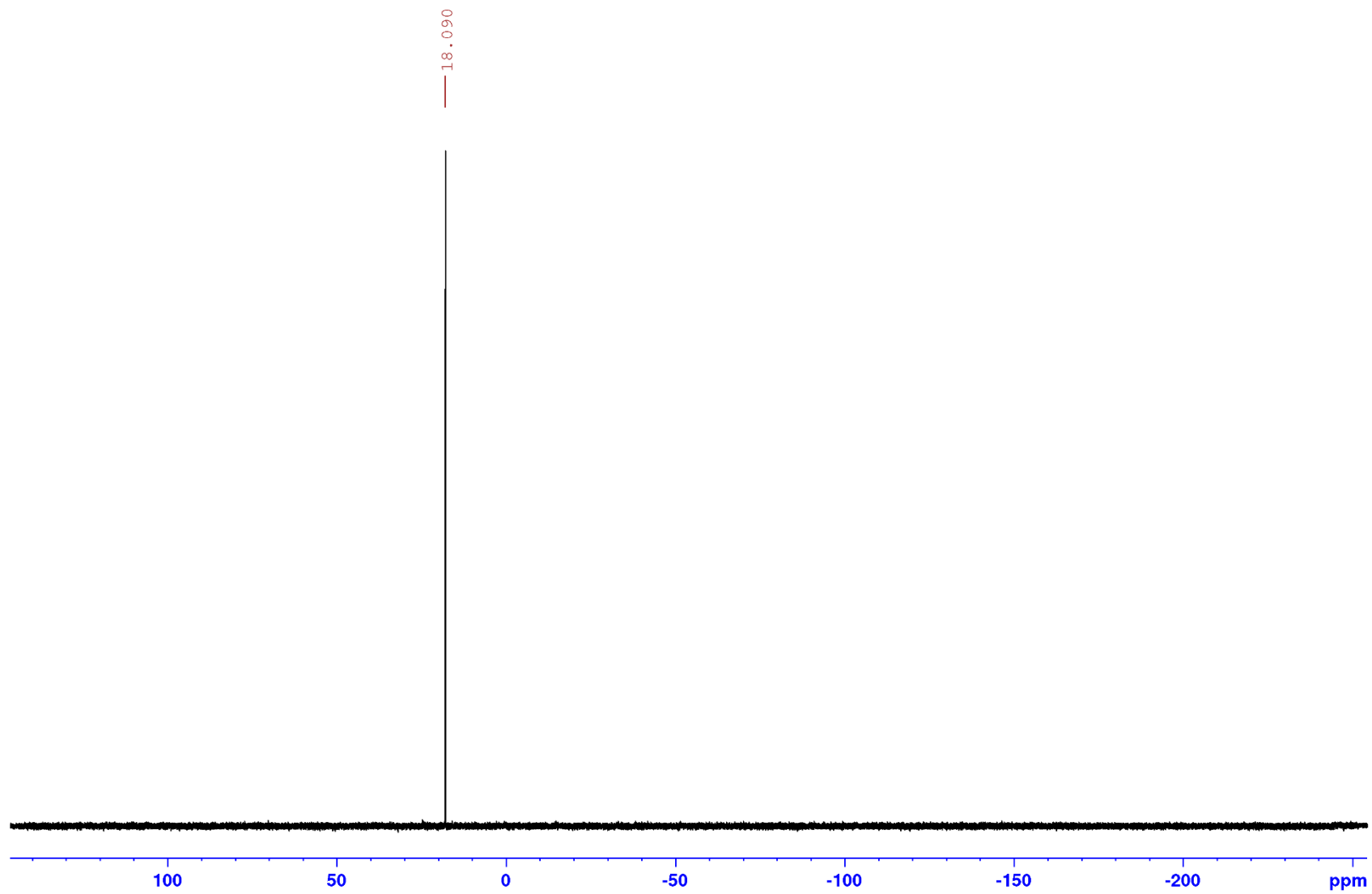
<sup>1</sup>H TMR spekter (CD<sub>3</sub>CN)



# <sup>13</sup>C TMR spekter (CD<sub>3</sub>CN)

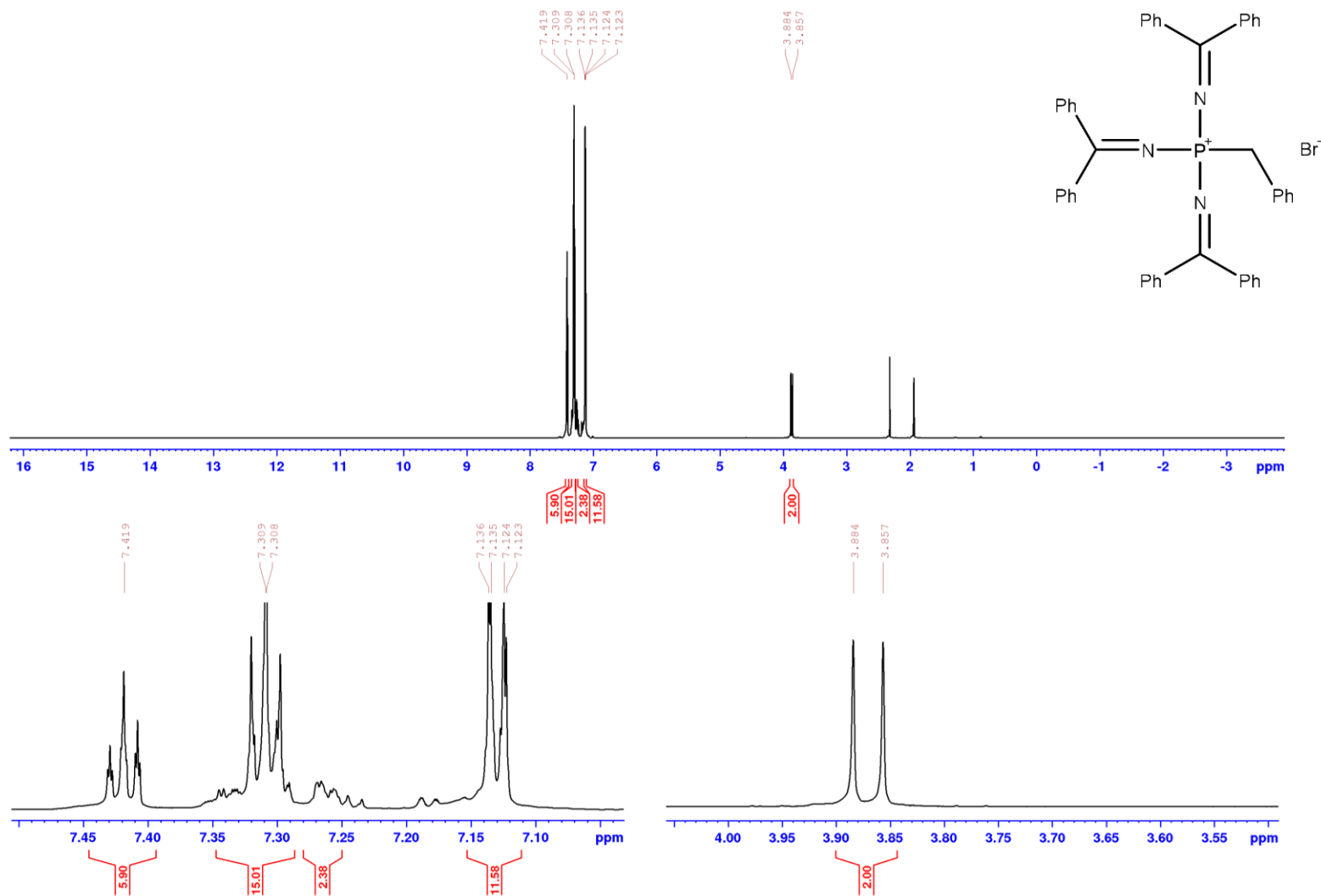


**$^{31}\text{P}$  TMR spekter ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )**

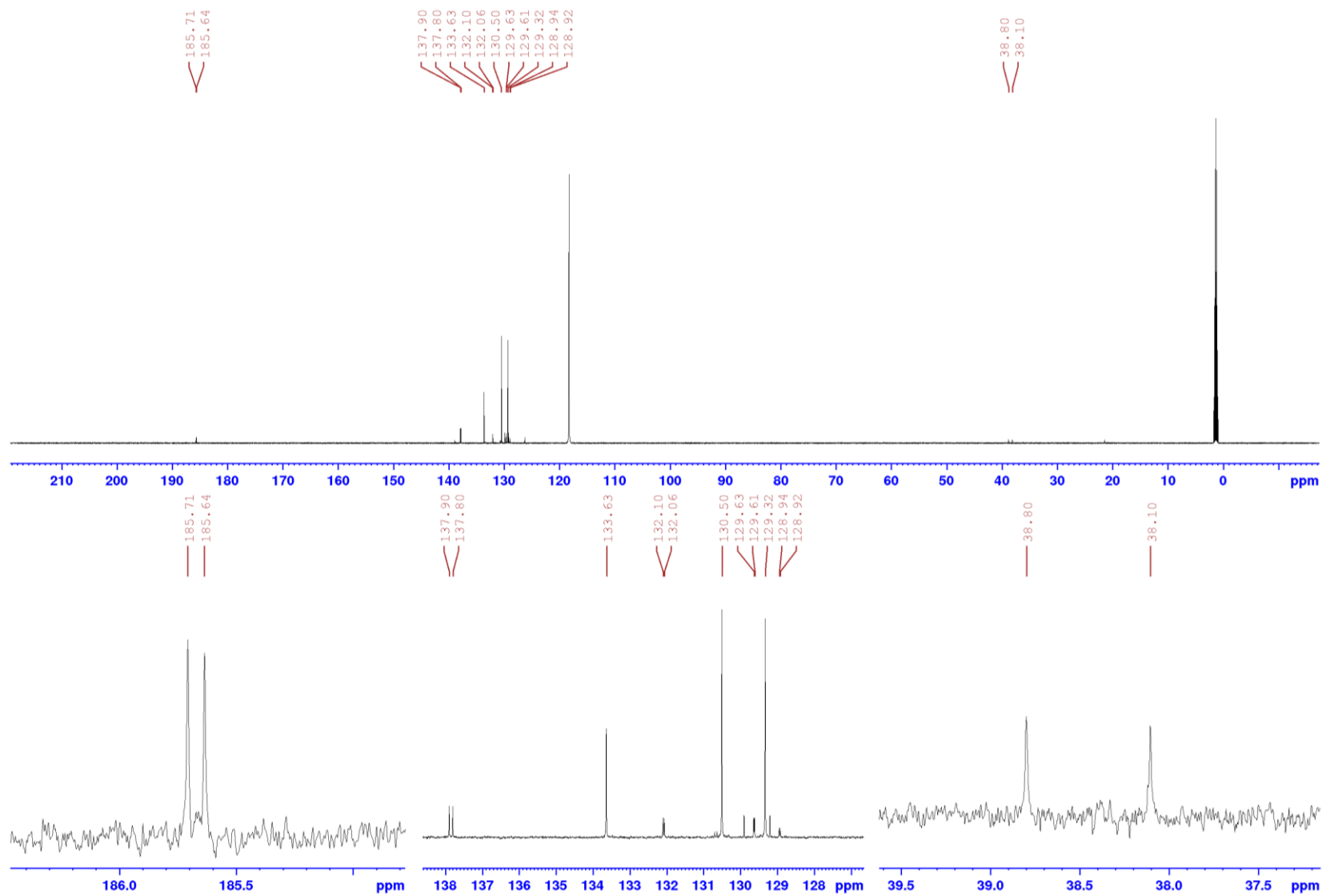


LISA 6. *P*-bensüültris(bensofenooinimino)fosfooniumjodiidi (5) TMR spektrid

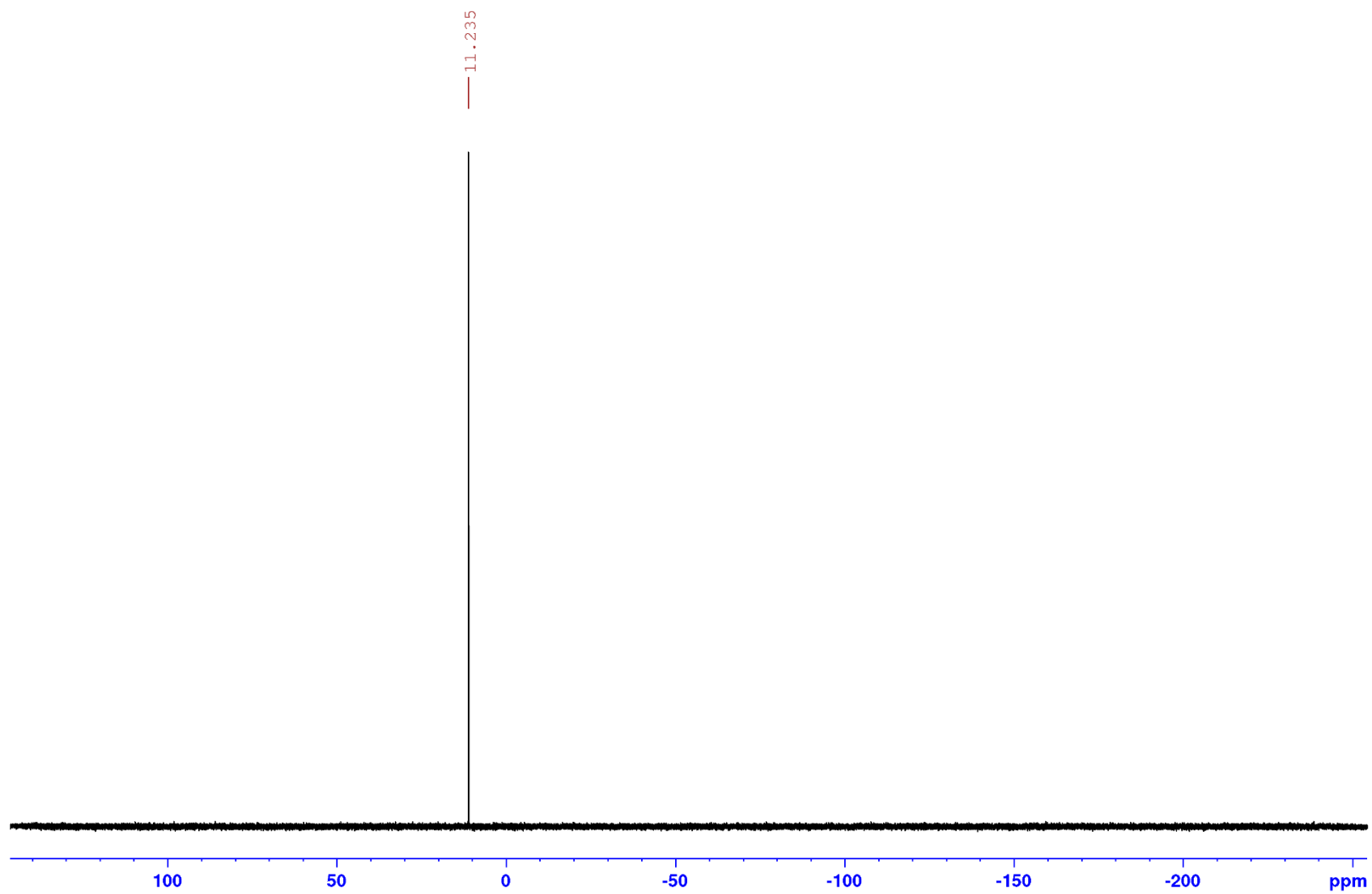
<sup>1</sup>H TMR spekter (CD<sub>3</sub>CN)



# <sup>13</sup>C TMR spekter (CD<sub>3</sub>CN)

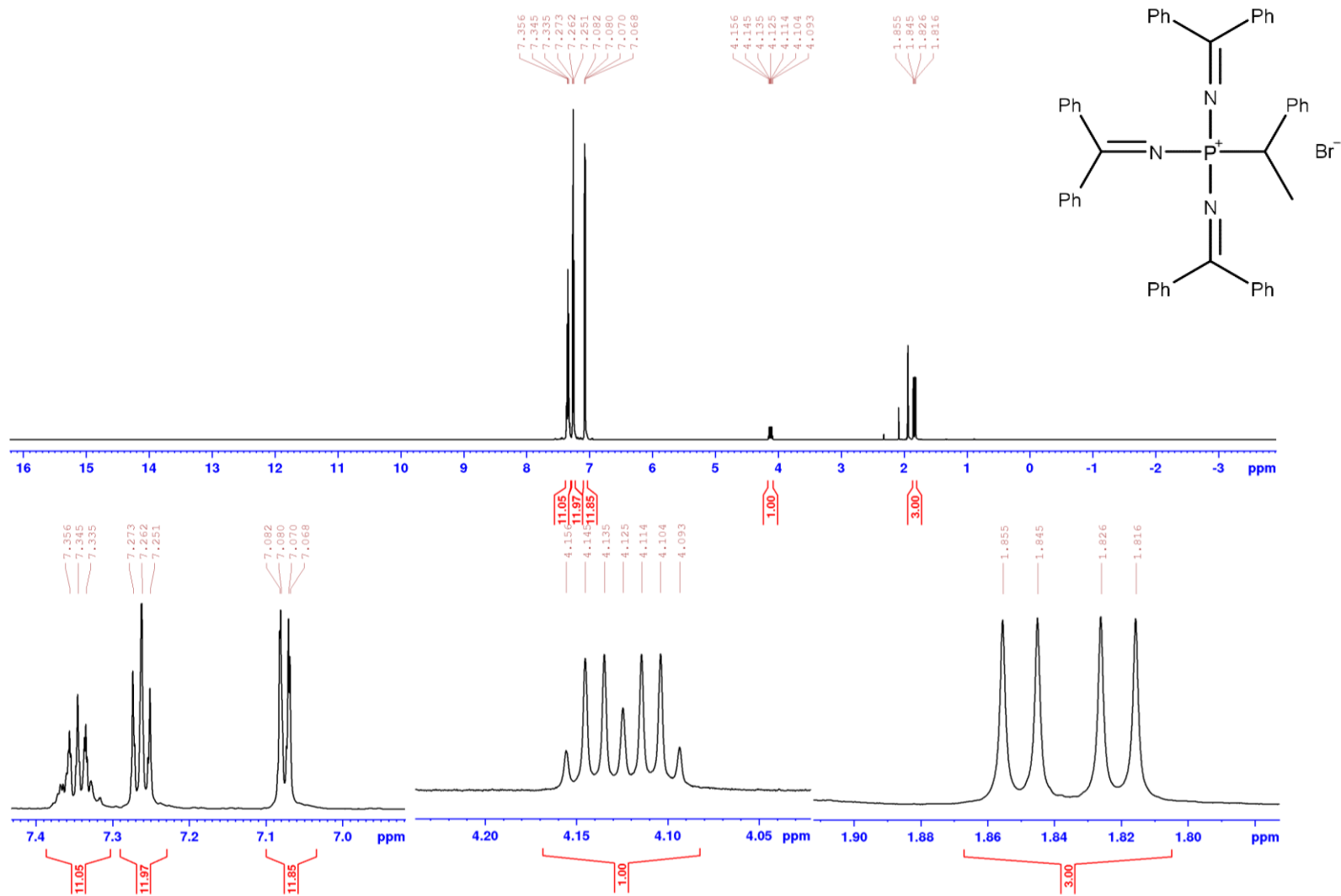


**$^{31}\text{P}$  TMR spekter ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )**

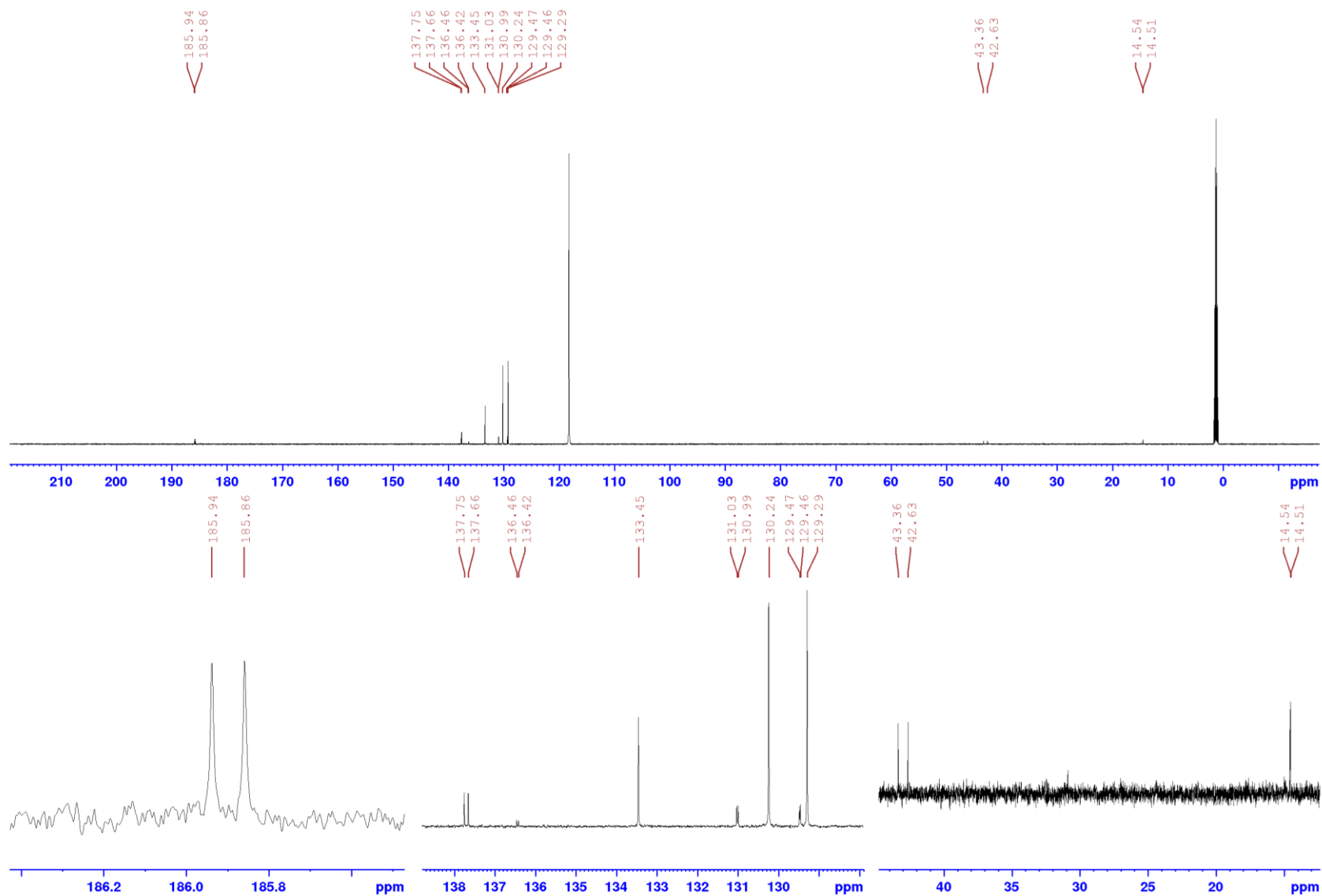


LISA 7. *P*-(1-fenüületüül)ltris(bensofenoonimino)fosfooniumjodiidi (6) TMR spektrid

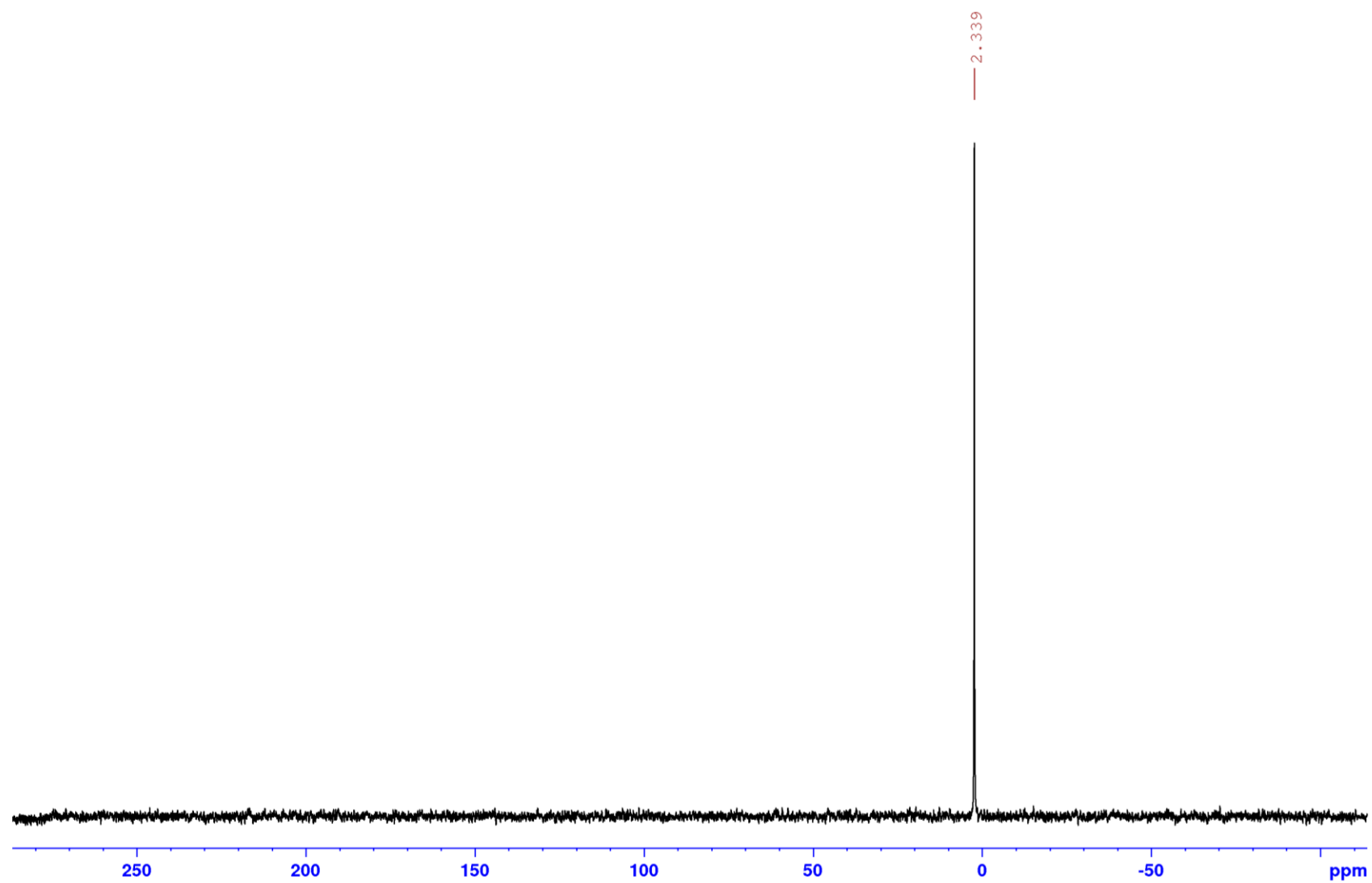
<sup>1</sup>H TMR spekter (CD<sub>3</sub>CN)



# <sup>13</sup>C TMR spekter (CD<sub>3</sub>CN)

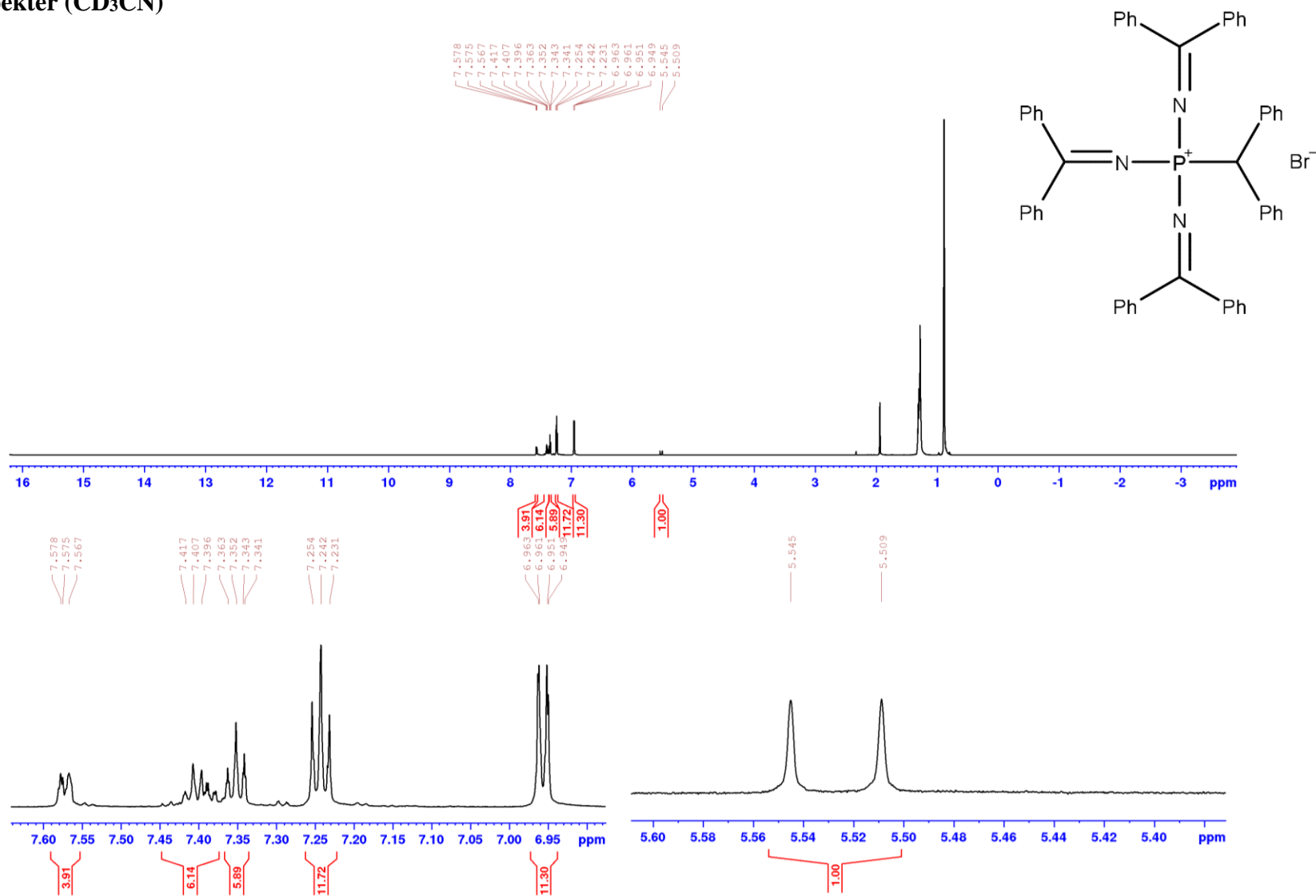


**$^{31}\text{P}$  TMR spekter ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )**

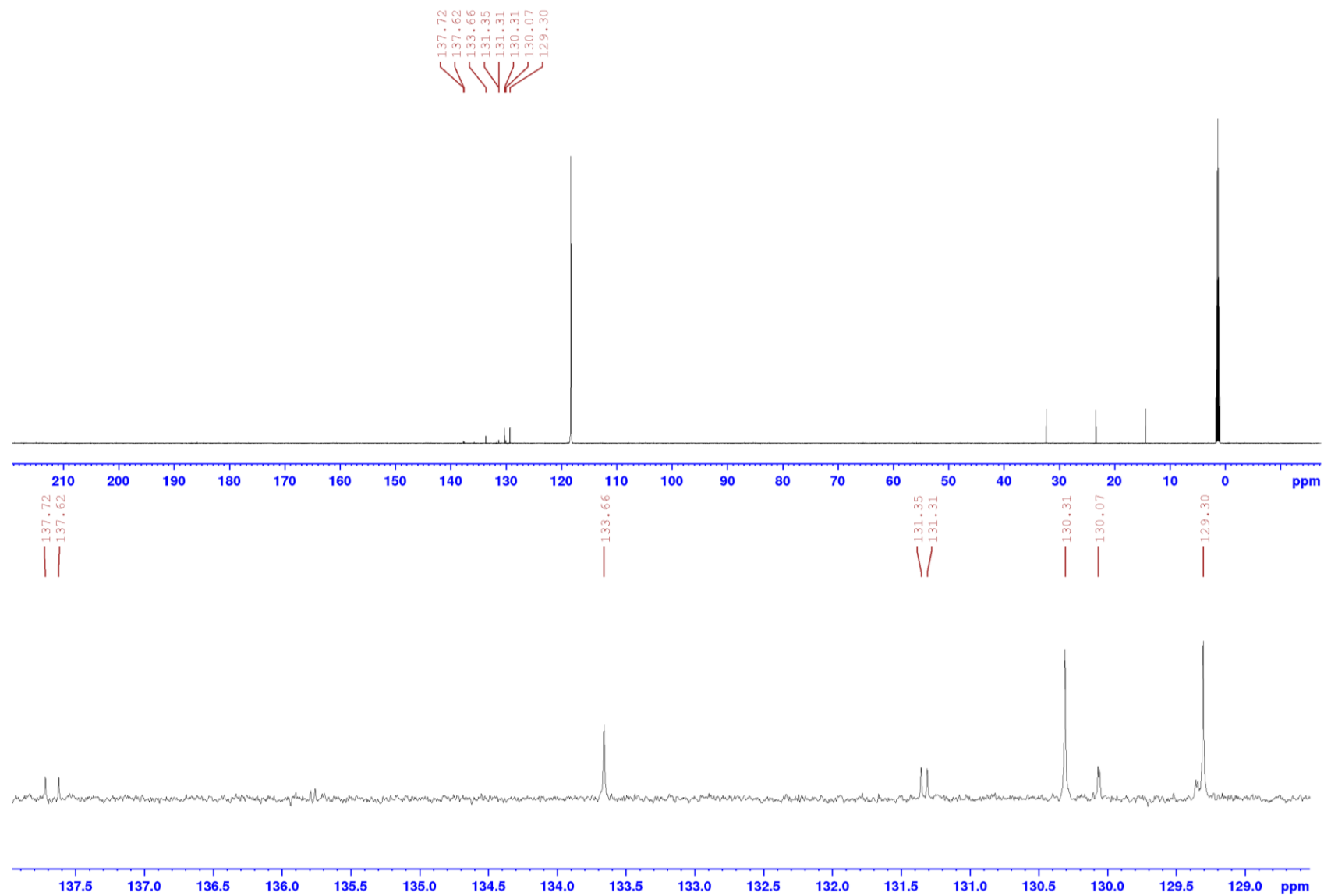


**LISA 8. P-difenüülmetüültris(bensofenoönimino)fosfooniumjodiidi (7) TMR spektrid**

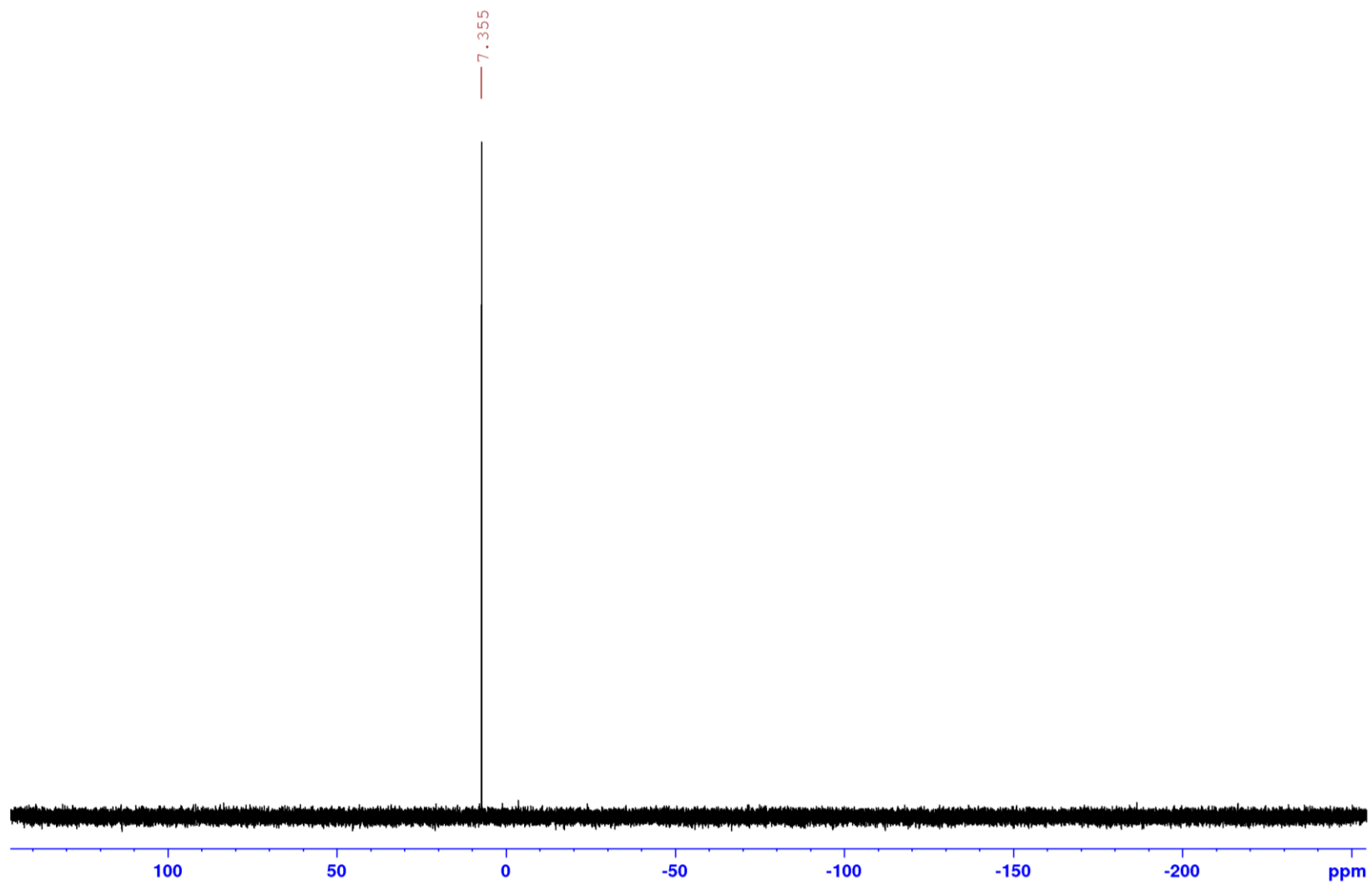
**<sup>1</sup>H TMR spekter (CD<sub>3</sub>CN)**



# <sup>13</sup>C TMR spekter (CD<sub>3</sub>CN)

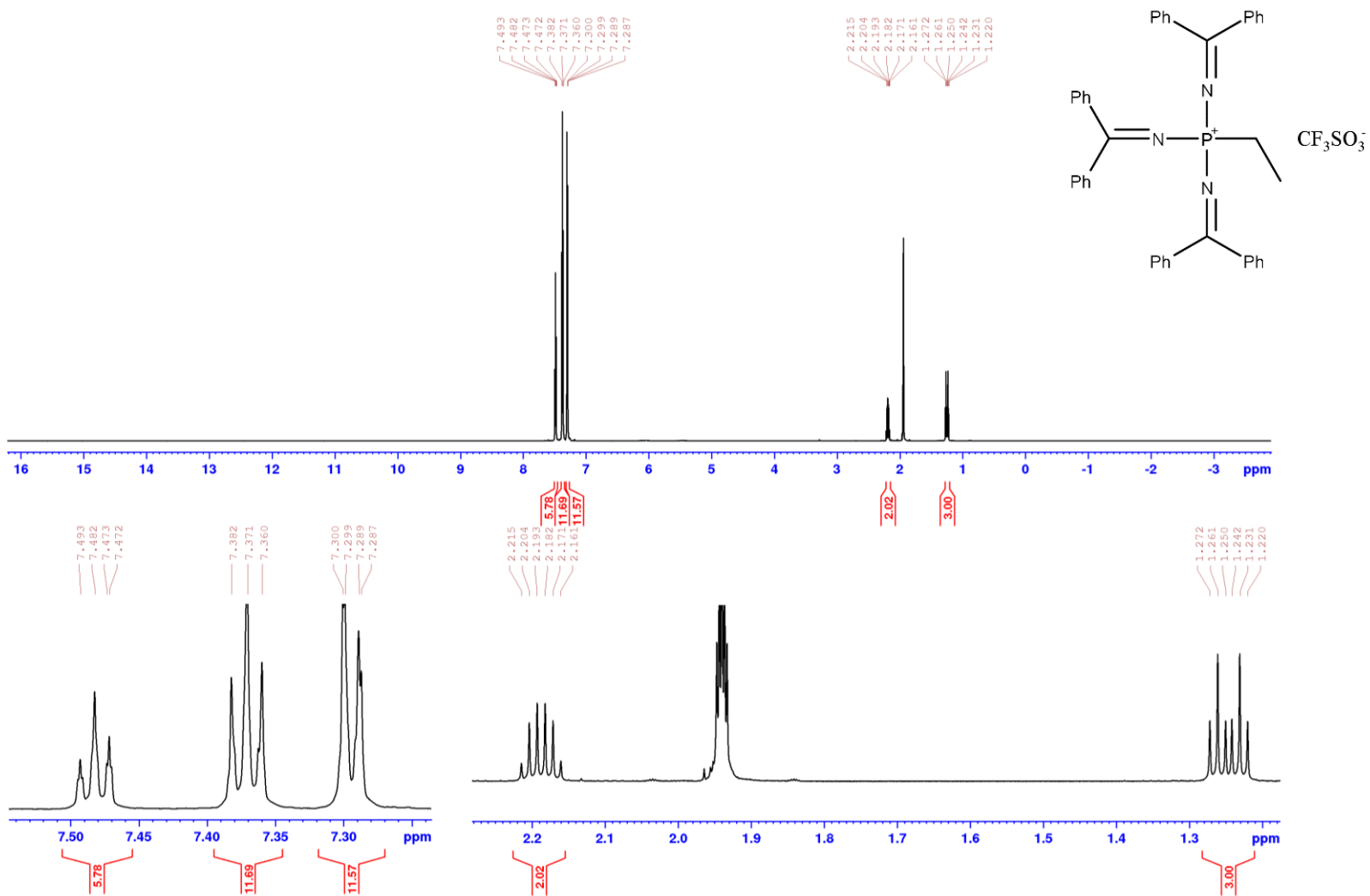


**$^{31}\text{P}$  TMR spekter ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )**

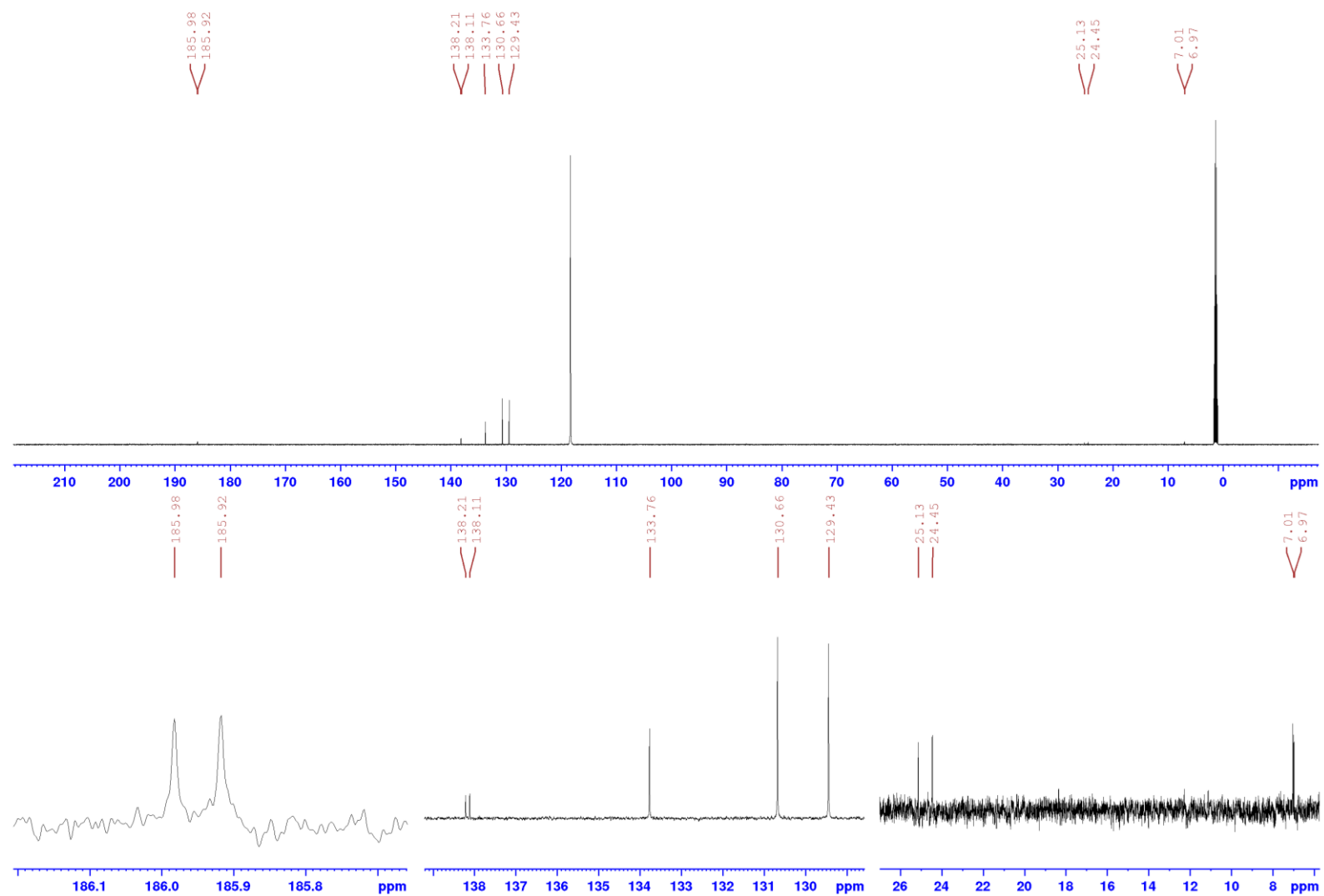


LISA 9. *P*-etüültris(bensofenooinimino)fosfooniumtriflaadi (8) TMR spektrid

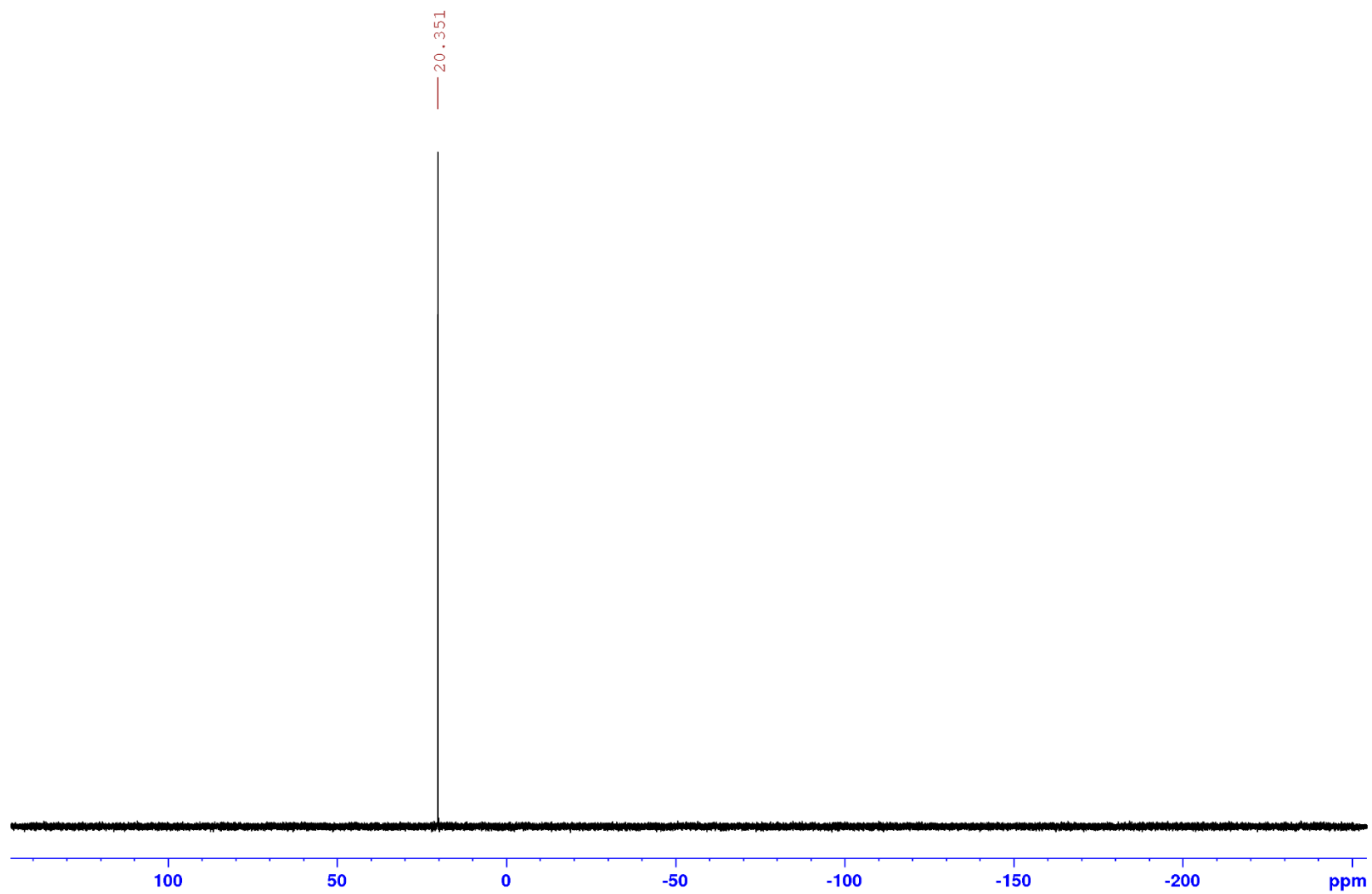
<sup>1</sup>H TMR spekter (CD<sub>3</sub>CN)



# $^{13}\text{C}$ TMR spekter ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )

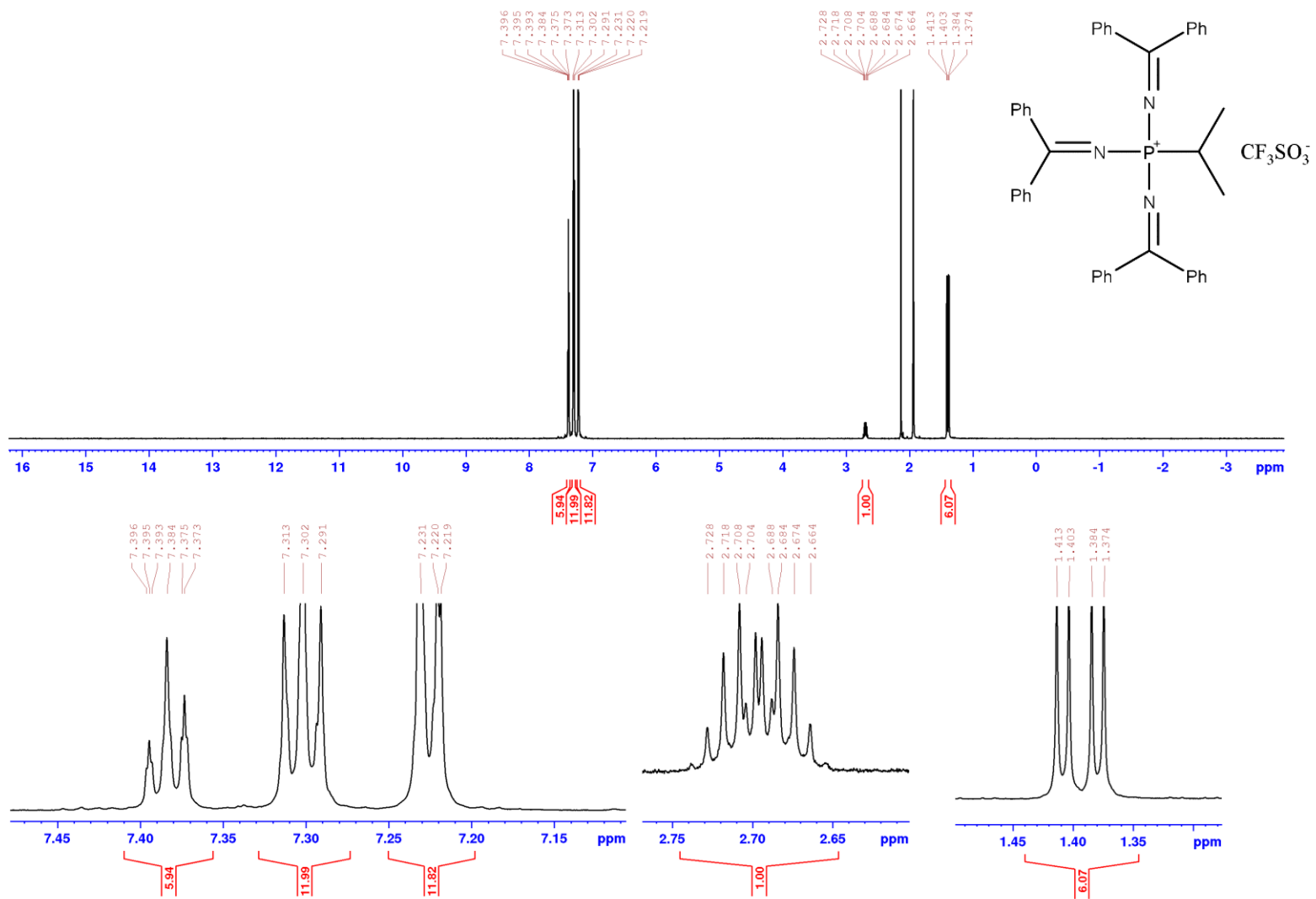


**$^{31}\text{P}$  TMR spekter ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )**

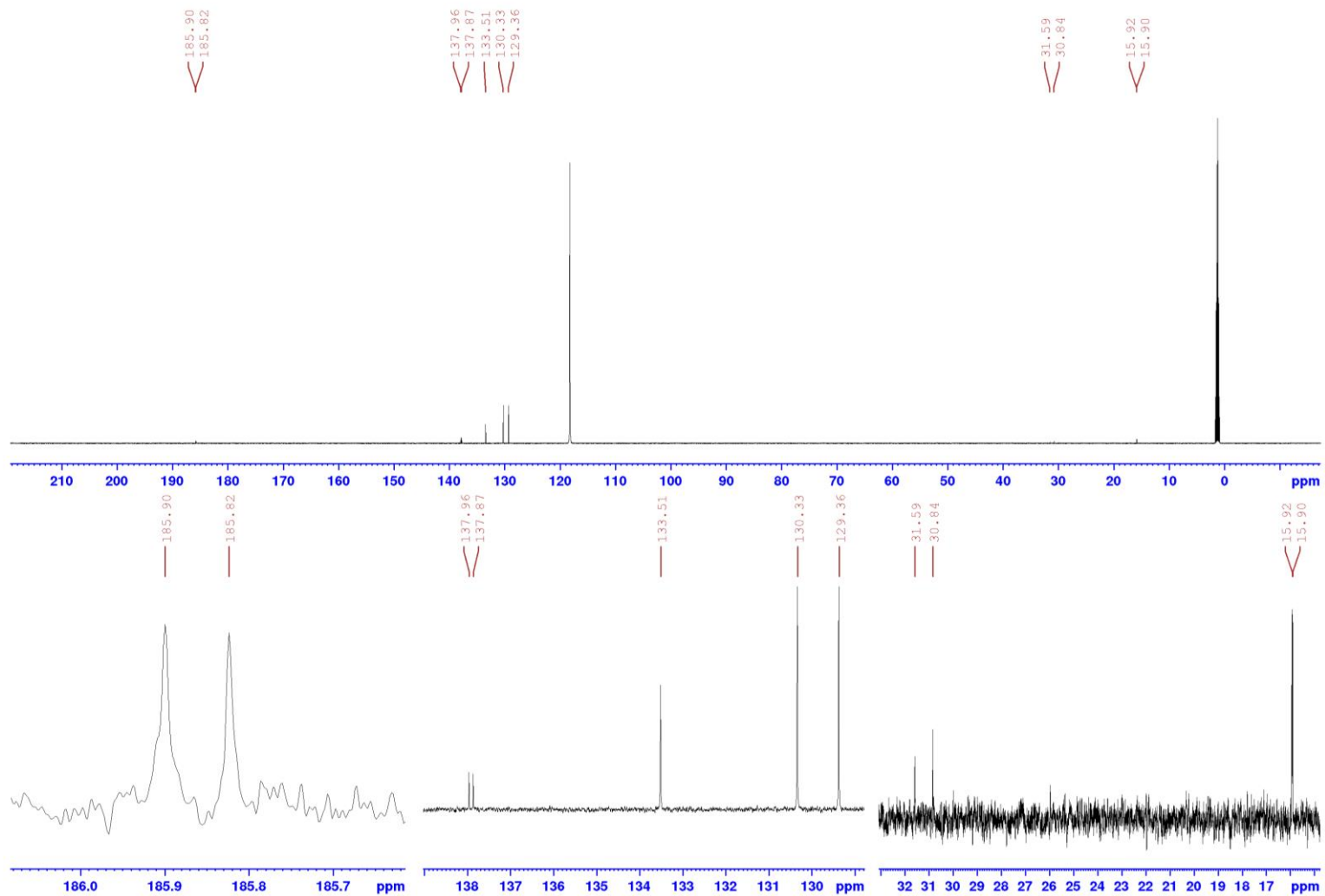


LISA 10. *P*-isopropülltris(bensofenoönimino)fosfooniumtriflaadi (9) TMR spektrid

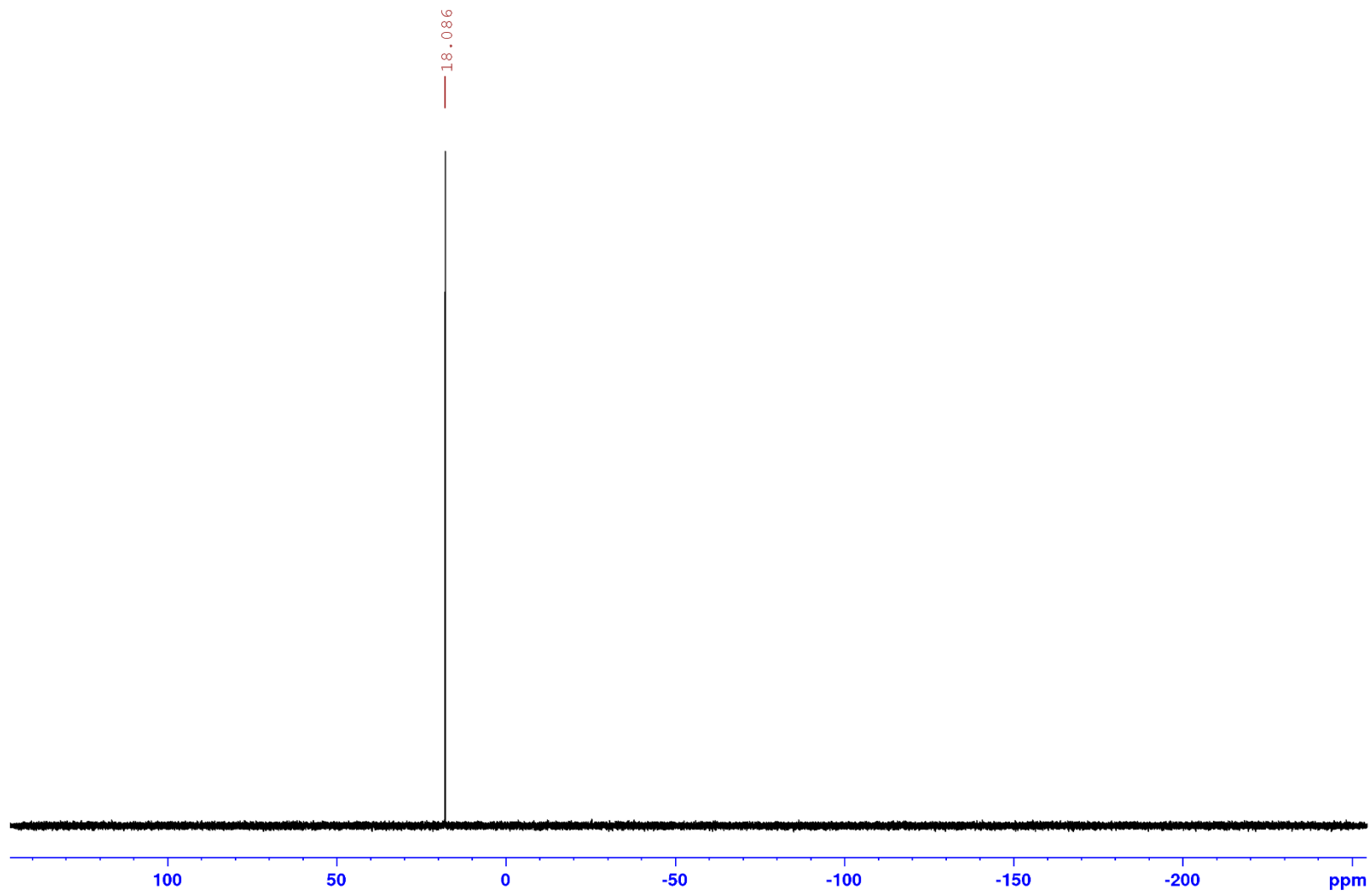
<sup>1</sup>H TMR spekter (CD<sub>3</sub>CN)



# <sup>13</sup>C TMR spekter (CD<sub>3</sub>CN)

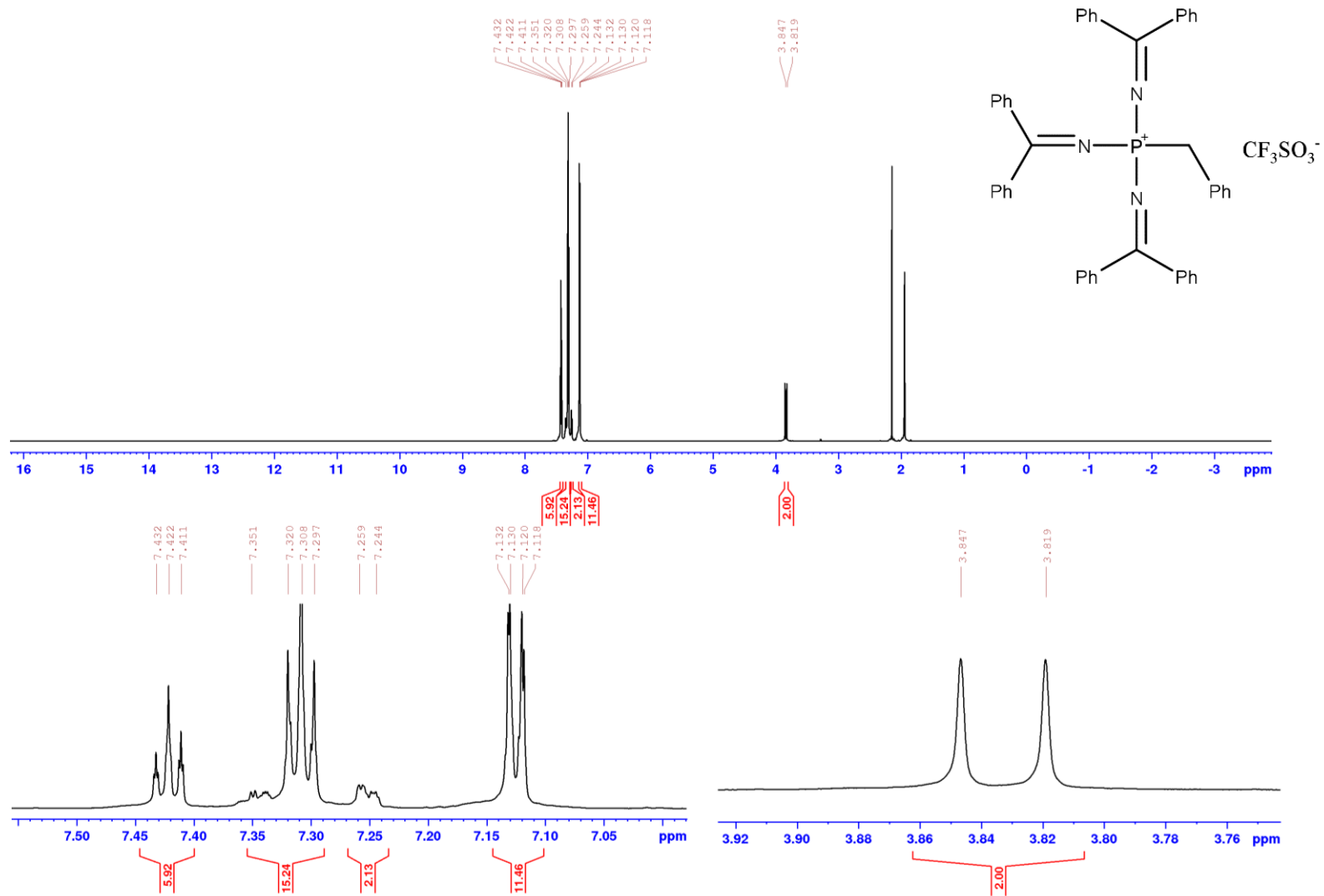


**$^{31}\text{P}$  TMR spekter ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )**

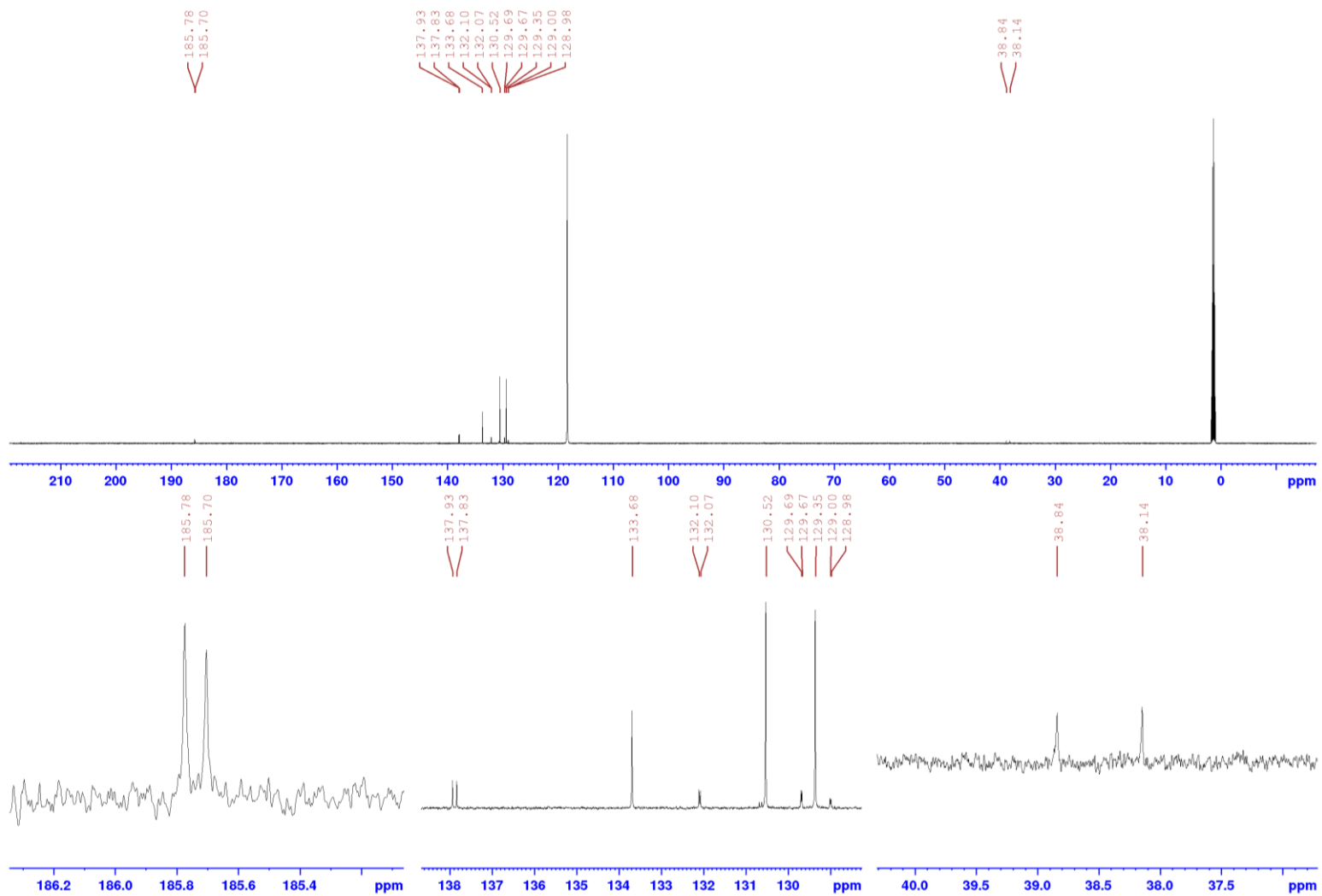


LISA 11. *P*-bensüülltris(bensofenooinimino)fosfooniumtriflaadi (**10**) TMR spektrid

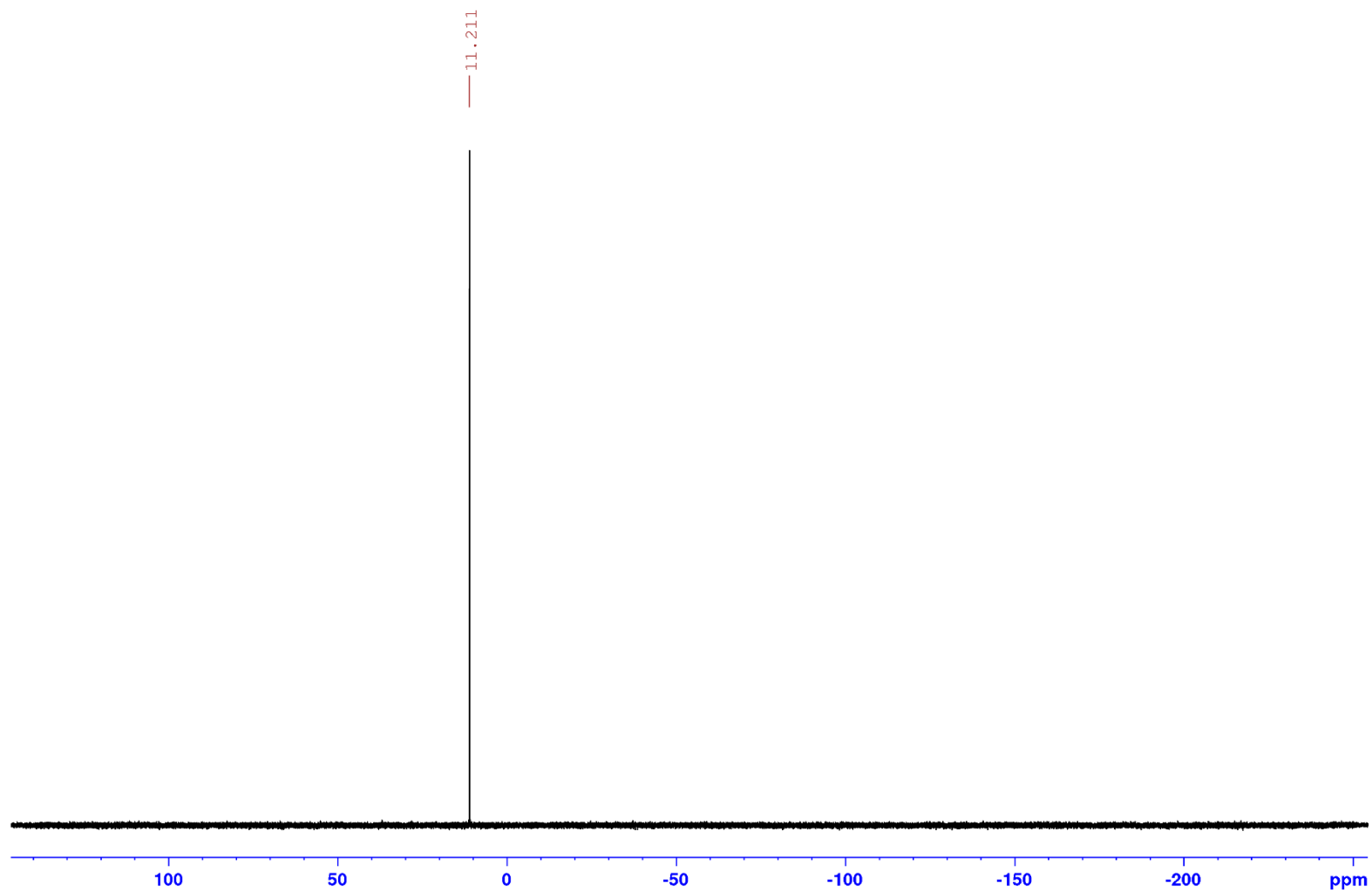
<sup>1</sup>H TMR spekter (CD<sub>3</sub>CN)



# <sup>13</sup>C TMR spekter (CD<sub>3</sub>CN)

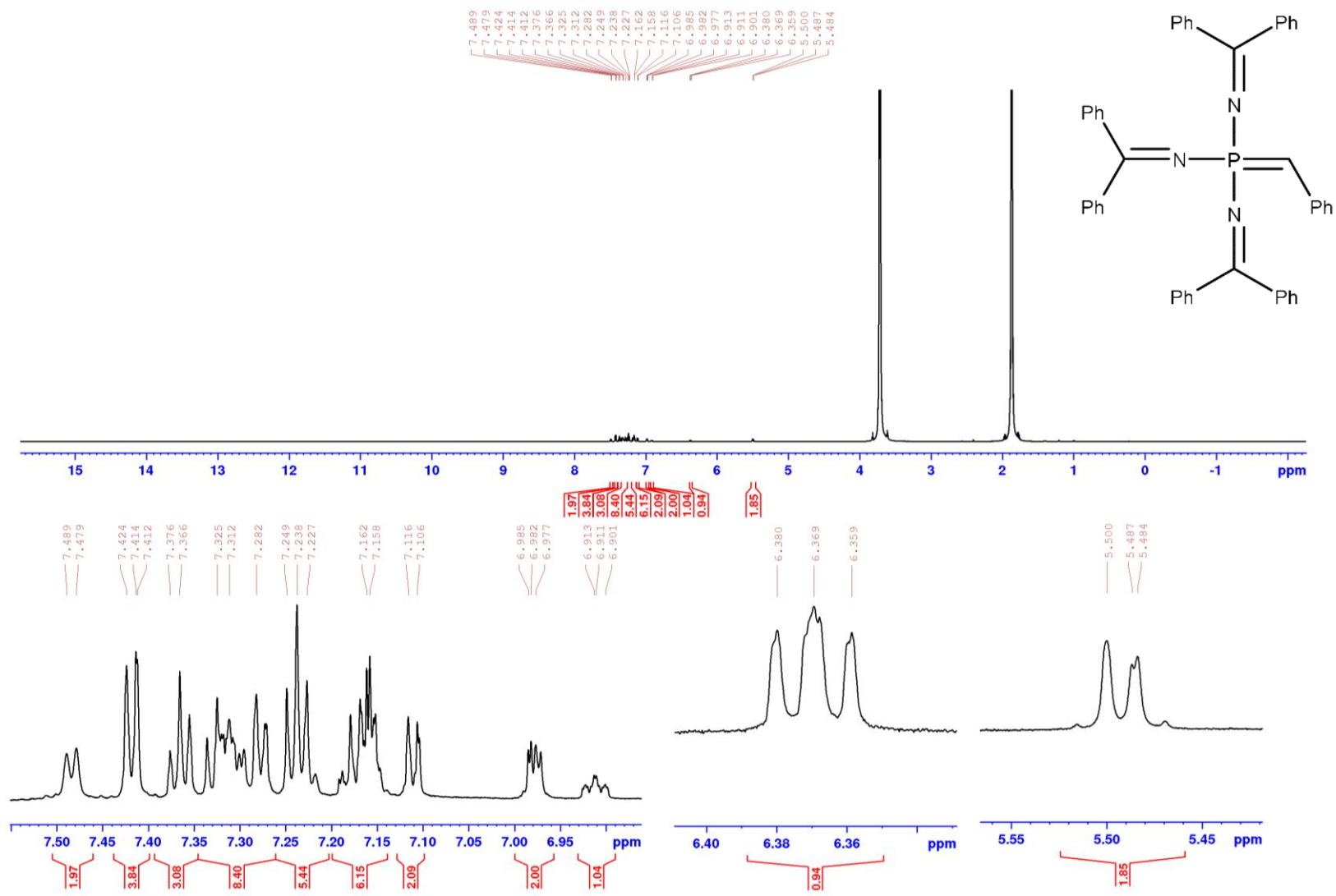


**$^{31}\text{P}$  TMR spekter ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )**

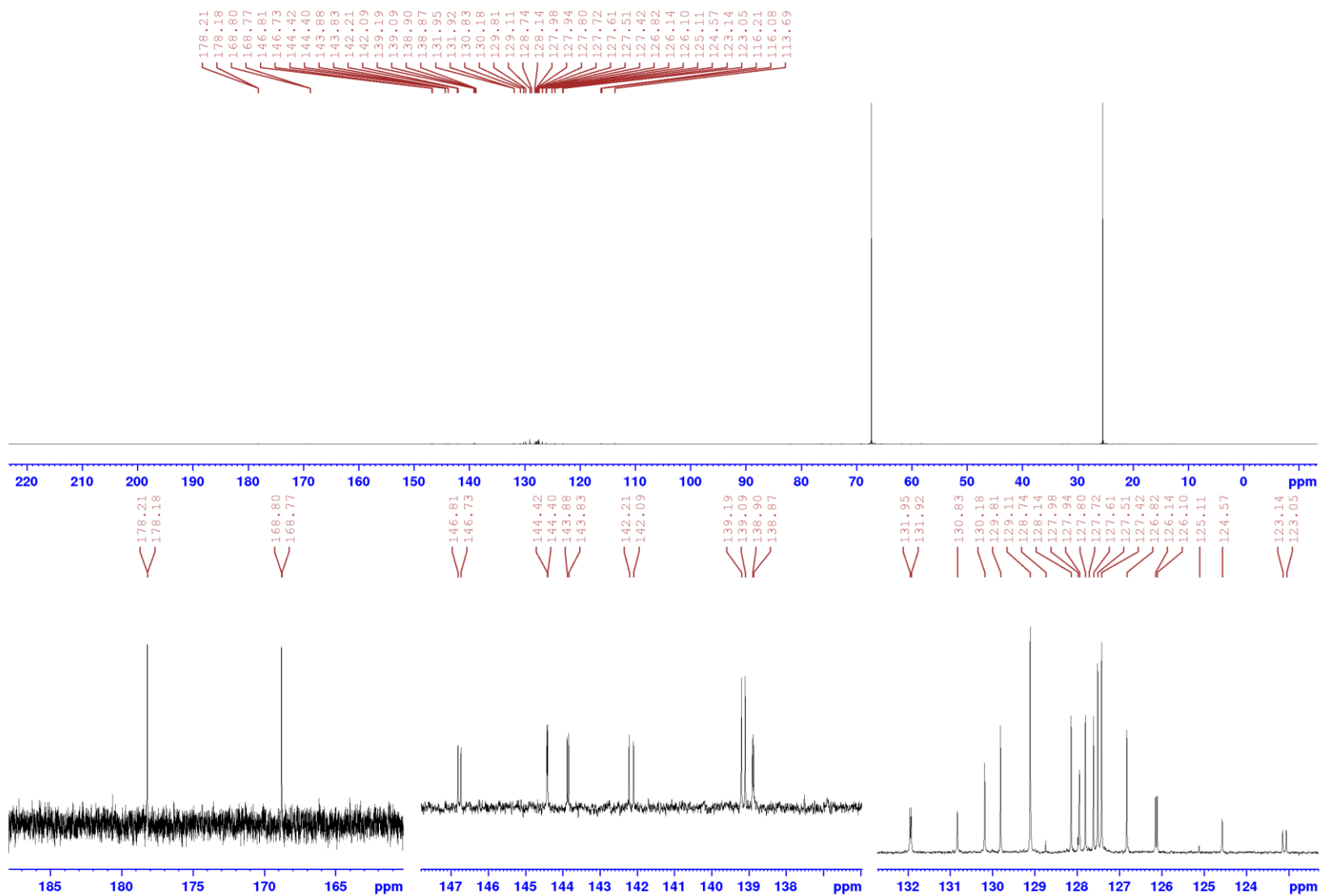


LISA 12. *P*-bensülideentris(bensofenooinimino)fosfaani (**14**) TMR spektrid

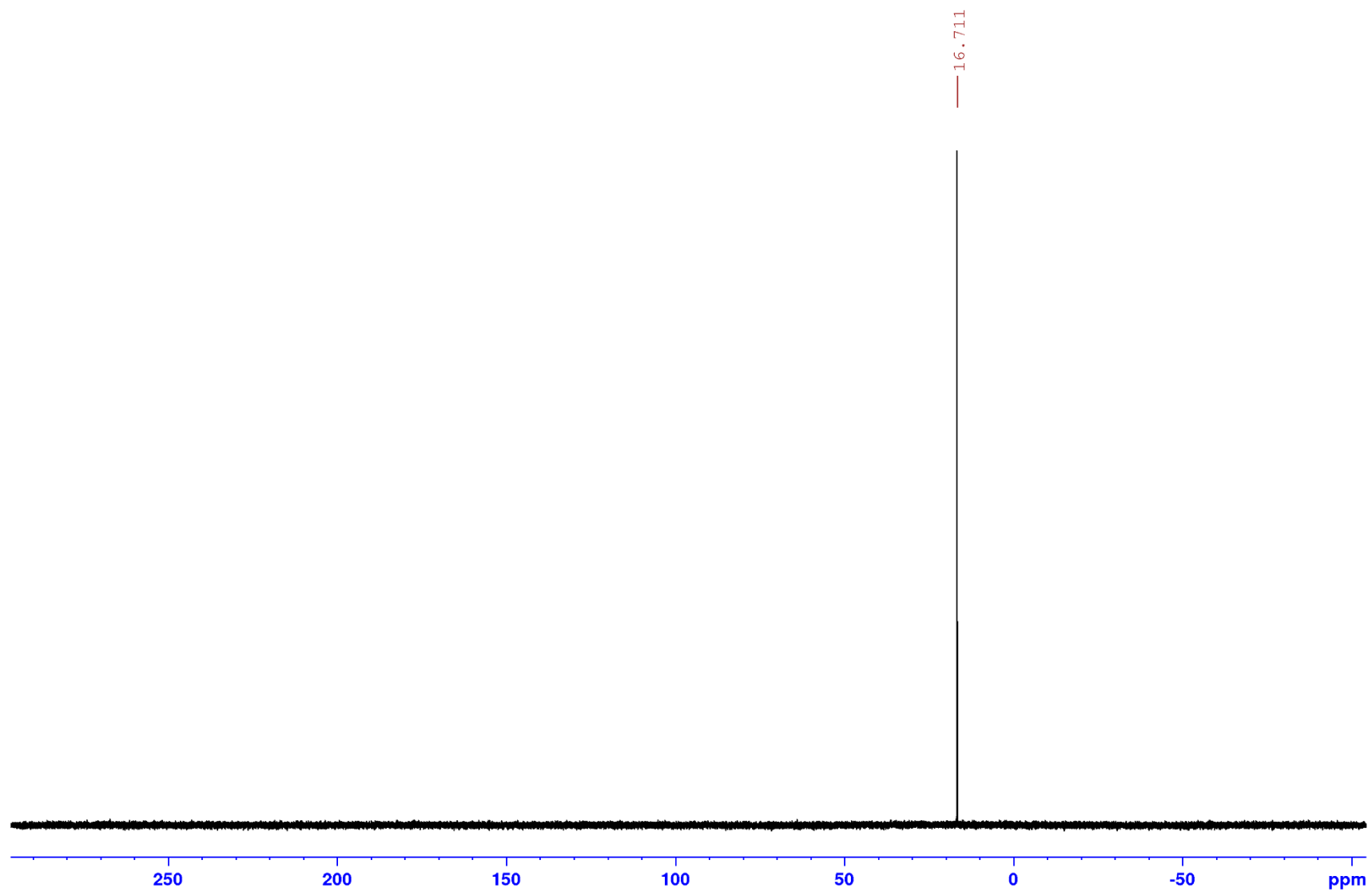
<sup>1</sup>H TMR spekter (CD<sub>3</sub>CN)



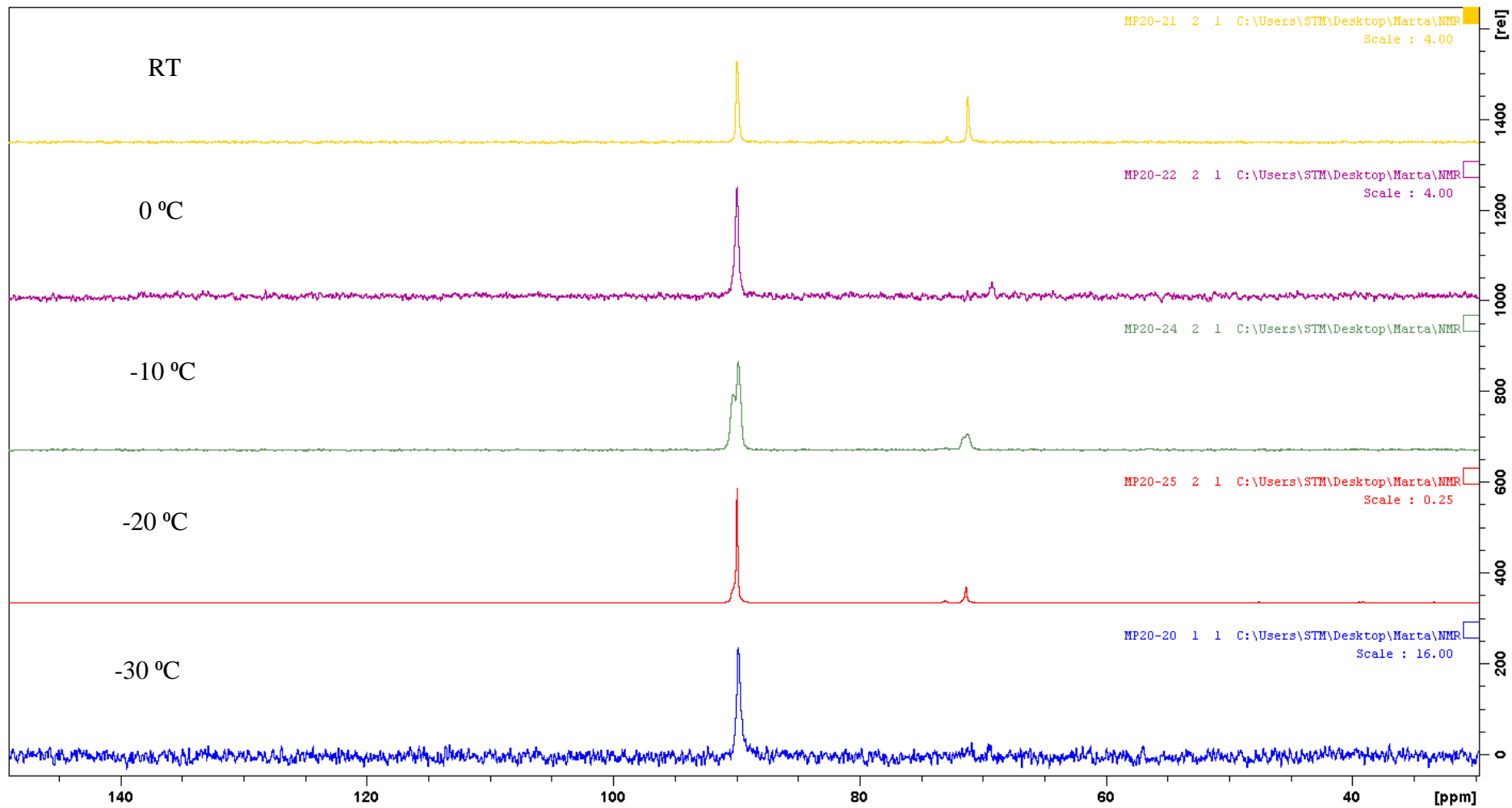
**<sup>13</sup>C TMR spekter (CD<sub>3</sub>CN)**



**$^{31}\text{P}$  TMR spekter ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )**



LISA 13. Deprotoneerimise temperatuurisõltuvus kasutades MeMgCl-i.



**Lisa 14.** Tris(bensofenooinimino)fosfaani reaktsioonisegude pildid erinevates solventides kasutades MeMgCl-i.



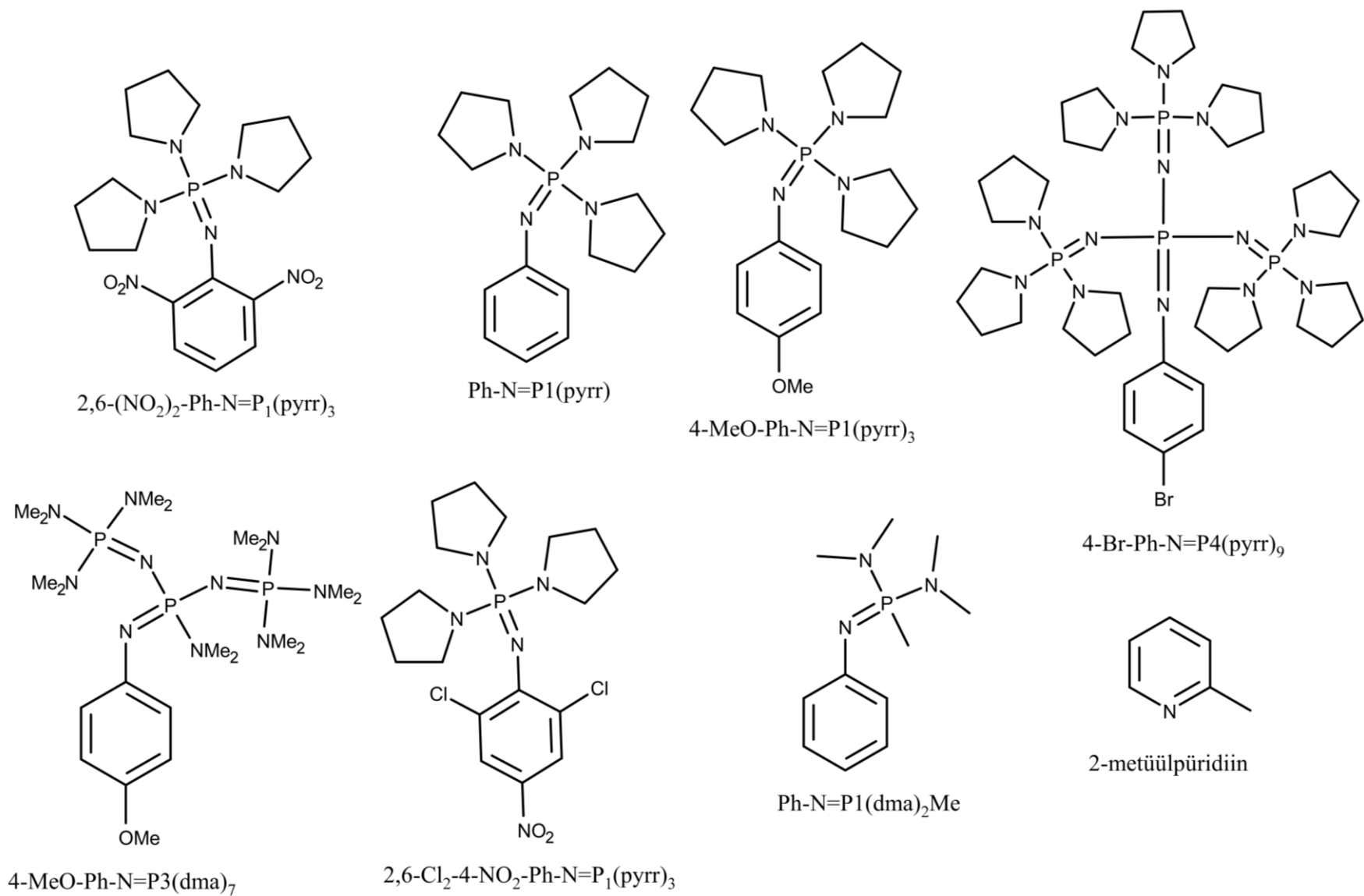
**LISA 15.**  $pK_{aH}(\text{MeCN})$  ja  $pK_{ip}(\text{THF})$  väärtuste määramine (tabelid L1 ja L2).

**Tabel L1.**  $pK_{aH}(\text{MeCN})$  väärtuste määramistulemused, titrandina kasutati metaansulfoonhapet.

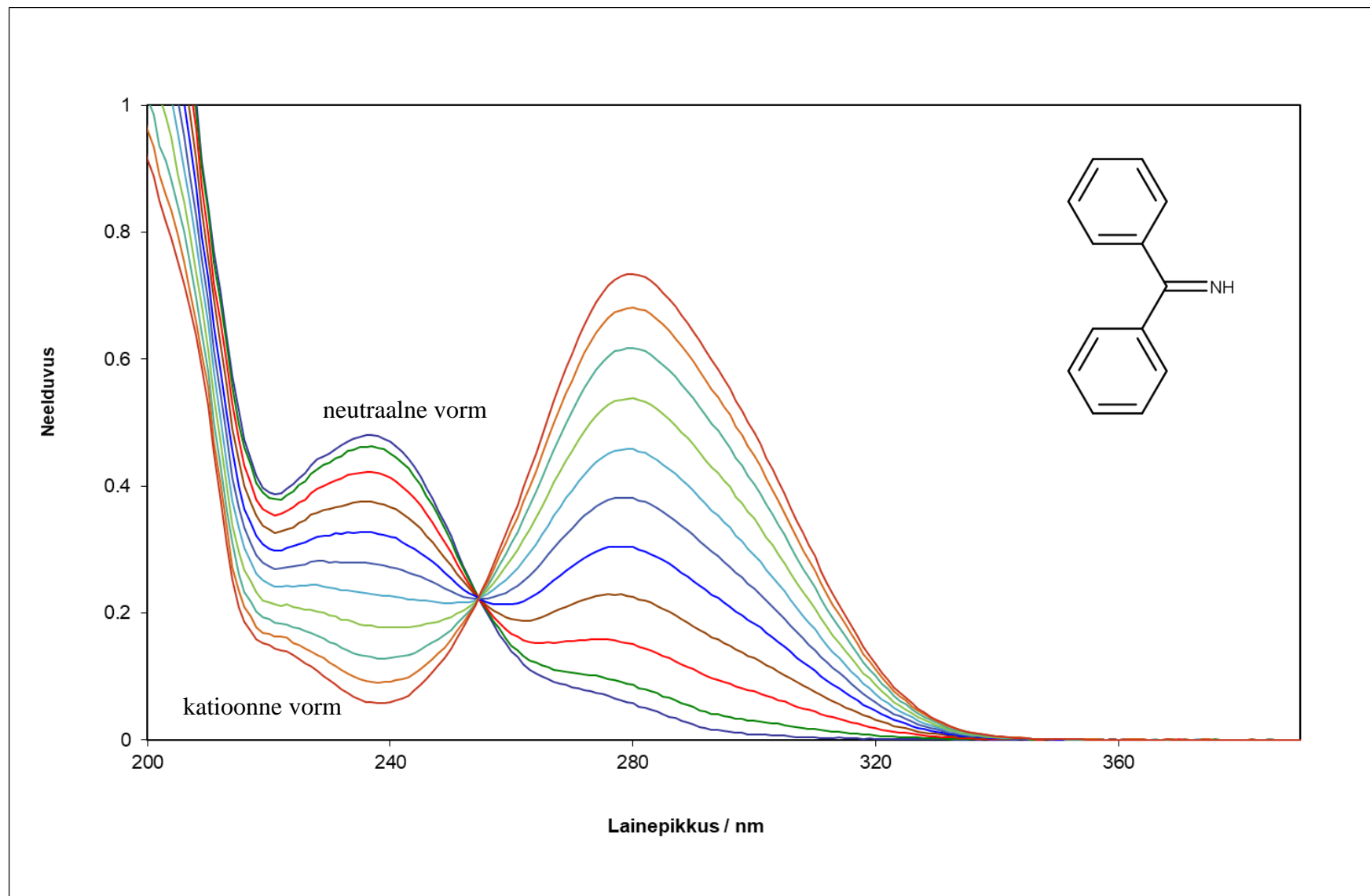
Alus (A)	Referentsalus (Ra) (joonis L1)	$pK_{aH}(\text{Ra})$	$\Delta pK_{aH}$	$pK_{aH}(\text{A})$	Keskmine $pK_{aH}(\text{A})$
Bensofenooniimiin (joonis L2)	2,6-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Ph-N=P1(pyrr) <sub>3</sub>	14,17	0,20	13,97	<b>13,93</b>
	2,6-Cl <sub>2</sub> -4-NO <sub>2</sub> -Ph-N=P1(pyrr) <sub>3</sub>	14,45	0,51	13,94	
	2-Me-püridiin	13,28	-0,58	13,86	

**Tabel L2.**  $pK_{ip}(\text{THF})$  väärtuste määramistulemused. a) titrandina kasutati metaansulfoonhapet b) üliidi aluselisuse määramiseks tiitriti vastavat fosfooniumtriflaati ja titrandina kasutati *t*-BuP<sub>4</sub>(dma)<sub>9</sub> fosfaseeni (joonis 4).

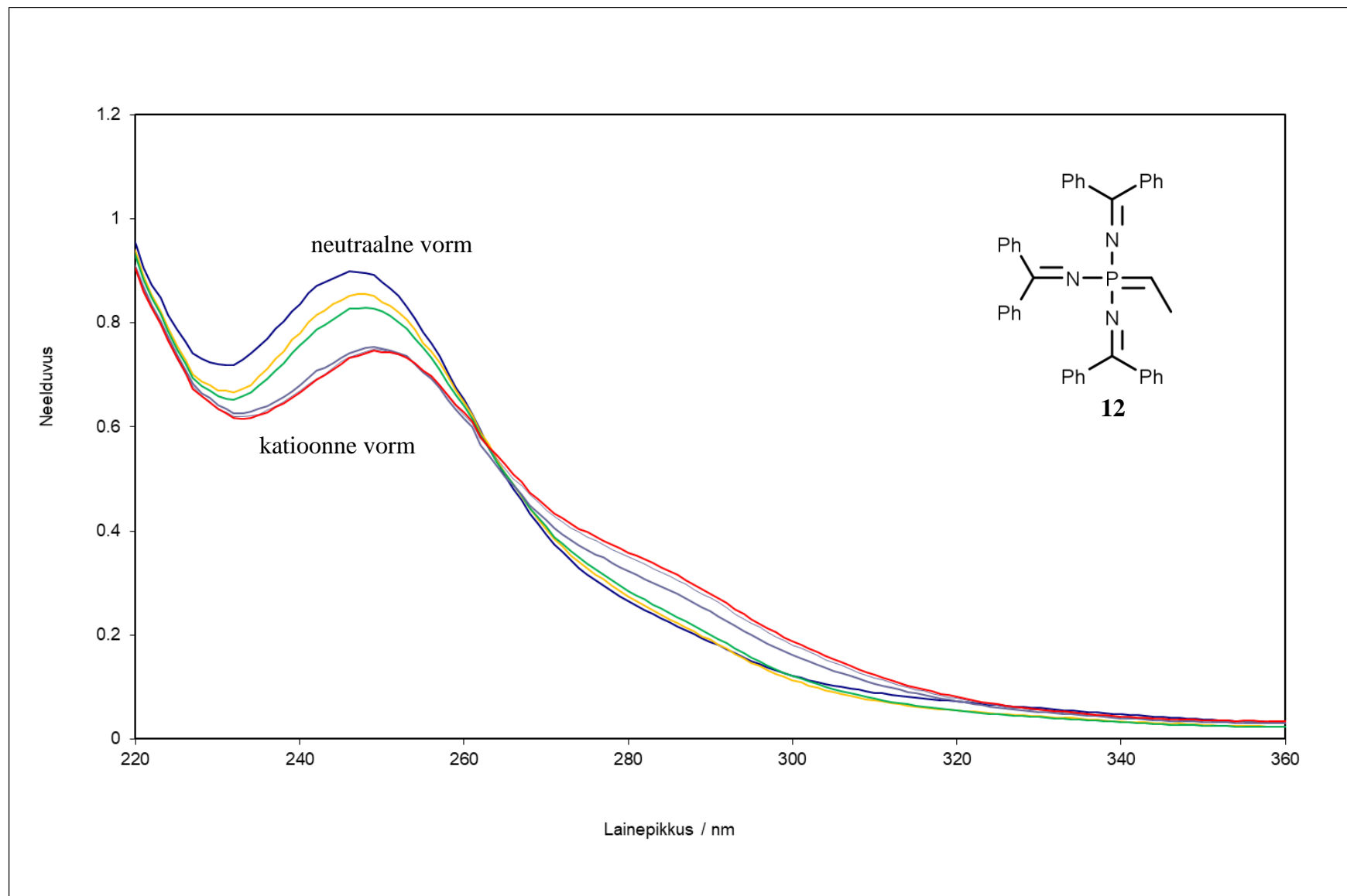
Alus (A)	Referentsalus (Ra) (joonis L1)	$pK_{ip}(\text{Ra})$	$\Delta pK_{ip}$	$pK_{ip}(\text{A})$	Keskmine $pK_{ip}(\text{A})$
<b>12<sup>a</sup></b> (joonis L3)	4-MeO-Ph-N=P3(dma) <sub>7</sub>	23,6	-0,54	24,1	<b>24,1</b>
<b>13<sup>a</sup></b> (joonis L4)	4-Br-Ph-N=P4(pyrr) <sub>9</sub>	25,8	-0,78	26,6	<b>26,6</b>
<b>14<sup>b</sup></b> (joonis L5)	4-MeO-Ph-N=P1(pyrr) <sub>3</sub>	16,80	0,26	16,54	<b>16,2</b>
	Ph-N=P1(pyrr) <sub>3</sub>	16,00	-0,21	16,21	
	Ph-N=P1(dma) <sub>2</sub> Me	15,40	-0,55	15,95	



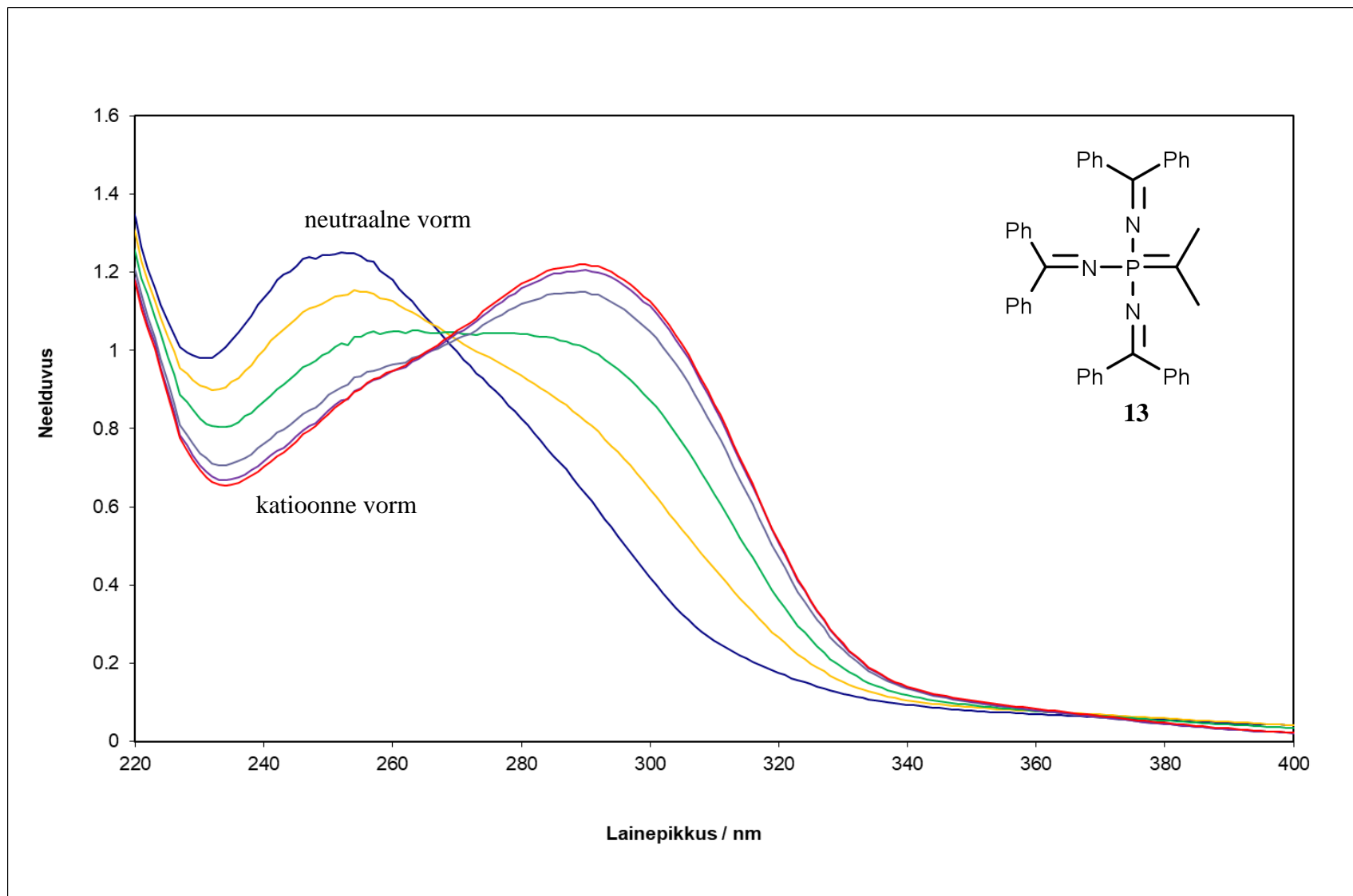
**Joonis L1.** Mõõtmisteks kasutatud referentsaluste struktuurid.



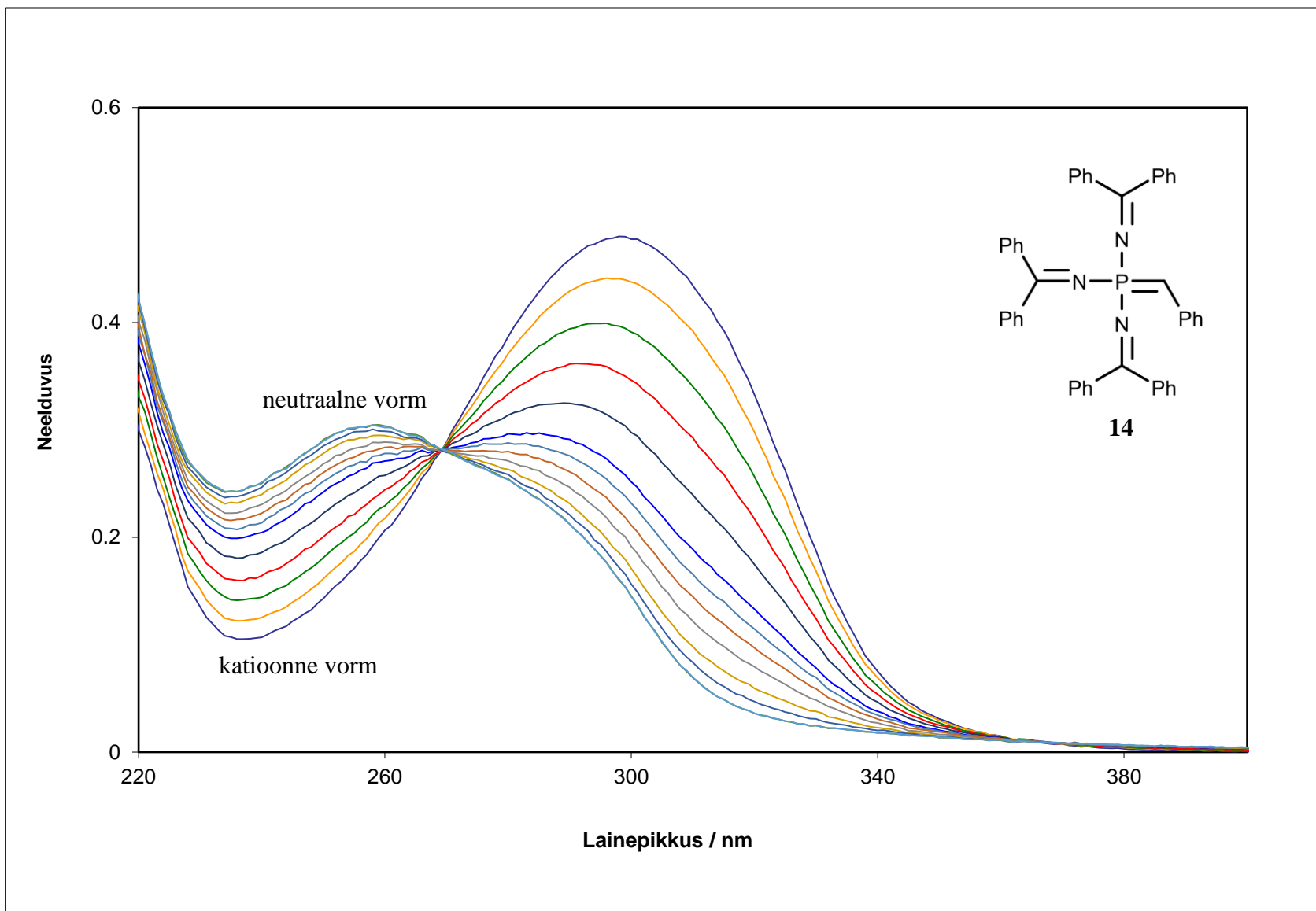
Joonis L2. Bensofenoonimiini tiitrimise UV-Vis spektrid.



**Joonis L3.** *P*-etülideentris(bensofenooniimino)fosfaani (**12**) tiitrimise UV-Vis spektrid.



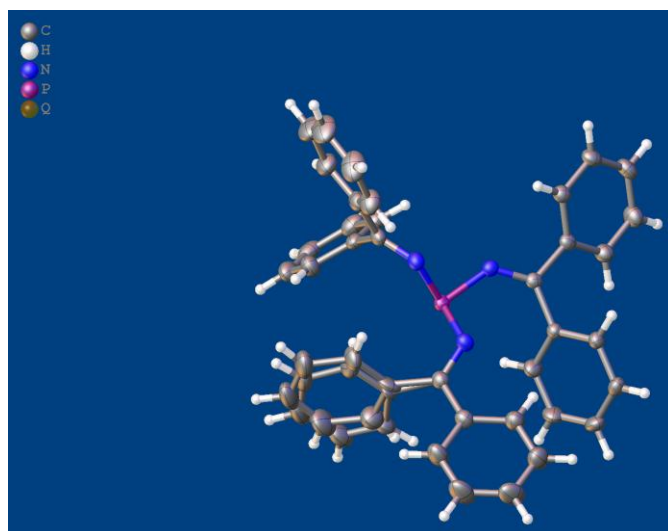
**Joonis L4.** *P*-isopropülideen tris(bensofenooniimino)fosfaani (**13**) tiitrimise UV-Vis spektrid.



**Joonis L5.** *P*-bensülideentris(bensofenoonimino)fosfaani (**14**) tiitrimise UV-Vis spektrid.

$R_1 = 3.68\%$ 

## Crystal Data and Experimental



**Experimental.** A suitable crystal  $0.18 \times 0.12 \times 0.11 \text{ mm}^3$  was selected and mounted on a suitable support on a Rigaku, XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix diffractometer diffractometer. The crystal was kept at a steady  $T = 150.0(1) \text{ K}$  during data collection. The structure was solved with the help of ShelXT [1] structure solution program using the Intrinsic Phasing solution method. The model was refined with version of the program olex2.refine using Levenberg-Marquardt minimisation [2].

**Crystal Data.**  $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{P}$ ,  $M_r = 571.63$ , monoclinic,  $P2_1/c$  (No. 14),  $a = 15.6467(1)$ ,  $b = 13.6318(1)$ ,  $c = 15.1950(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104.357(1)^\circ$ ,  $V = 3139.76(4) \text{ \AA}^3$ ,  $T = 150.0(1) \text{ K}$ ,  $Z = 4$ ,  $Z' = 1$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 1.010$ , 39465 reflections measured, 6618 unique ( $R_{int} = 0.0345$ ) which were used in all calculations. The final  $wR_2$  was 0.0943 (all data) and  $R_1$  was 0.0349 ( $I > 2\sigma(I)$ ).

Compound	MP20_16
Formula	$\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{P}$
$D_{calc.}/\text{g cm}^{-3}$	1.209
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.010
Formula Weight	571.63
Colour	Red
Shape	Block
Size/ $\text{mm}^3$	$0.18 \times 0.12 \times 0.11$
$T/\text{K}$	150.0(1)
Crystal System	monoclinic
Space Group	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	15.6467(1)
$b/\text{\AA}$	13.6318(1)
$c/\text{\AA}$	15.1950(1)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	104.357(1)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	3139.76(4)
$Z$	4
$Z'$	1
Wavelength/ $\text{\AA}$	1.54184
Radiation type	$\text{CuK}\alpha$
$\Theta_{min}/^\circ$	2.9
$2\Theta_{max}/^\circ$	155.0
Measured Refl.	39465
Independent Refl.	6618
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	6378
$R_{int}$	0.0345
Parameters	443
Restraints	0
Largest Peak	0.201
Deepest Hole	-0.416
GooF	1.0448
$wR_2$ (all data)	0.0966
$wR_2$	0.0939
$R_1$ (all data)	0.0377
$R_1$	0.0368

## Structure Quality Indicators

<b>Reflections:</b>	d min (Cu) <b>0.79</b>	I/ $\sigma$ <b>44.9</b>	R <sub>int</sub> <b>3.45%</b>	complete 99% (IUCr) <b>100%</b>
<b>Refinement:</b>	Shift <b>-0.002</b>	Max Peak <b>0.3</b>	Min Peak <b>-0.3</b>	Goof <b>1.061</b>

**Table 1.** Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **MP20\_16**.  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
P1	2310.0(2)	6400.5(2)	3459.3(2)	23.77(9)
N1	3325.6(6)	6817.5(7)	3340.8(6)	28.01(19)
N2	1714.3(5)	6868.4(6)	2462.6(6)	23.54(17)
N3	2438.3(6)	5179.5(7)	3201.7(6)	27.91(19)
C1A	3304.9(7)	8113.9(8)	4471.7(7)	28.5(2)
C2A	3636.9(9)	7987.6(10)	5405.7(8)	39.4(3)
C3A	3262.5(10)	8481.5(10)	6013.9(9)	44.1(3)
C4A	2583.3(9)	9136.1(9)	5706.4(9)	40.9(3)
C5A	2260.4(8)	9282.9(9)	4784.1(9)	40.1(3)
C6A	2610.5(8)	8760.5(9)	4166.0(8)	34.0(2)
C1	3693.2(7)	7551.8(8)	3815.1(7)	27.7(2)
C1B	4562.9(7)	7894.3(9)	3694.0(7)	33.8(2)
C2B	5056.2(8)	7301.1(12)	3258.0(9)	44.9(3)
C3B	5832.7(9)	7655.3(15)	3085.5(11)	60.9(4)
C4B	6113.4(10)	8597.1(15)	3336.6(12)	64.0(5)
C5B	5639.6(10)	9180.2(14)	3782.1(11)	58.1(4)
C6B	4866.4(8)	8832.0(11)	3966.0(9)	43.5(3)
C1C	577.3(6)	7175.7(7)	1130.3(6)	22.88(19)
C2C	1068.9(7)	7841.4(7)	758.5(7)	25.9(2)
C3C	647.9(8)	8471.2(8)	69.1(7)	31.2(2)
C4C	-265.0(8)	8451.6(9)	-245.1(8)	35.4(3)
C5C	-756.9(8)	7789.7(9)	115.5(8)	36.3(3)
C6C	-338.7(7)	7145.8(8)	795.9(7)	29.3(2)
C2	1024.4(6)	6533.9(7)	1905.0(6)	21.57(19)
C1D	586.5(6)	5569.9(7)	1973.3(6)	22.58(19)
C2D	405.7(7)	4918.0(8)	1246.9(7)	26.1(2)
C3D	-30.2(7)	4041.2(8)	1303.9(8)	32.4(2)
C4D	-298.4(8)	3819.3(9)	2082.8(9)	37.8(3)
C5D	-125.0(9)	4464.1(10)	2804.9(8)	40.7(3)
C6D	320.3(8)	5335.9(9)	2754.3(7)	33.1(2)
C1E	2636.8(7)	3493.9(8)	3637.2(7)	29.2(2)
C2E	2062.8(8)	3179.2(8)	2834.2(8)	33.4(2)
C3E	1942.5(10)	2186.4(10)	2644.4(9)	45.0(3)
C4E	2395.0(12)	1499.7(10)	3252.0(10)	52.5(4)
C5E	2967.6(12)	1799.8(10)	4044.0(10)	56.0(4)
C6E	3091.2(10)	2792.4(10)	4243.3(9)	44.1(3)
C1F	2982(5)	4846(7)	4879(5)	24.9(13)
C2F	2375(3)	4700(4)	5380(4)	37.5(9)
C3F	2584(4)	4985(3)	6281(3)	57.1(9)
C4F	3404(5)	5387(4)	6657(3)	66.1(13)
C5F	3990(4)	5546(4)	6144(4)	64.6(14)
C6F	3767(3)	5297(4)	5218(3)	45.9(10)
C3	2710.5(7)	4562.6(8)	3845.3(7)	26.9(2)
C1G	3155(7)	4856(8)	4746(7)	34.7(16)
C2G	2737(3)	4764(5)	5468(4)	52.0(12)
C3G	3118(5)	5067(4)	6352(3)	66.9(13)
C4G	3973(5)	5426(4)	6564(4)	65.4(14)
C5G	4421(3)	5492(3)	5896(3)	60.2(10)
C6G	4030(3)	5214(4)	5004(3)	44.6(9)

**Table 2.** Anisotropic Displacement Parameters ( $\times 10^4$ ) **MP20\_16**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: form:  $-2\pi^2[h^2a^{*2} \times U_{11} + \dots + 2hka^* \times b^* \times U_{12}]$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
P1	26.80(14)	24.49(14)	19.97(13)	-0.75(9)	5.71(10)	-2.87(9)
N1	26.9(4)	33.9(5)	22.5(4)	1.1(3)	4.8(3)	-2.0(3)
N2	25.9(4)	22.3(4)	23.2(4)	-1.3(3)	7.6(3)	-1.2(3)
N3	31.3(4)	27.0(4)	24.7(4)	1.2(3)	5.5(3)	1.8(3)
C1A	30.1(5)	27.8(5)	27.1(5)	-0.6(4)	6.0(4)	-9.5(4)
C2A	47.3(7)	40.4(6)	28.1(6)	1.8(5)	5.2(5)	-0.9(5)
C3A	58.8(8)	47.3(7)	28.4(6)	-2.9(5)	14.6(5)	-14.1(6)
C4A	44.4(7)	38.9(6)	46.5(7)	-12.6(5)	24.7(6)	-19.3(5)
C5A	34.0(6)	35.7(6)	52.0(7)	-7.6(5)	13.4(5)	-6.9(5)
C6A	32.3(5)	34.7(6)	33.6(6)	-0.9(5)	5.7(4)	-5.4(4)
C1	25.8(5)	33.1(5)	21.9(5)	4.7(4)	1.5(4)	-2.2(4)
C1B	25.8(5)	46.5(6)	26.6(5)	4.0(5)	1.9(4)	-5.1(4)
C2B	29.9(6)	61.1(8)	43.5(7)	-4.8(6)	8.7(5)	-4.2(6)
C3B	33.0(7)	96.7(13)	56.0(9)	-10.3(9)	16.5(6)	-6.5(7)
C4B	34.0(7)	99.8(14)	59.8(9)	-3.1(9)	14.5(7)	-25.2(8)
C5B	40.6(7)	71.3(10)	62.2(9)	-2.7(8)	12.4(7)	-25.8(7)
C6B	33.6(6)	52.2(7)	43.5(7)	-1.2(6)	7.3(5)	-13.6(5)
C1C	27.7(5)	22.6(4)	19.6(4)	-2.1(3)	8.3(4)	1.4(4)
C2C	28.7(5)	26.4(5)	24.2(5)	-0.5(4)	9.7(4)	0.6(4)
C3C	39.8(6)	31.5(5)	24.8(5)	4.2(4)	13.1(4)	0.5(4)
C4C	40.7(6)	39.9(6)	25.0(5)	8.6(4)	6.8(4)	7.7(5)
C5C	29.1(5)	45.2(7)	32.7(6)	5.7(5)	4.0(4)	4.1(5)
C6C	28.1(5)	32.3(5)	28.5(5)	2.6(4)	8.8(4)	-0.1(4)
C2	24.5(4)	21.6(4)	20.6(4)	-1.8(3)	9.4(4)	0.4(3)
C1D	23.3(4)	23.6(5)	20.6(4)	1.2(4)	5.2(3)	-1.2(4)
C2D	28.8(5)	27.5(5)	21.4(5)	-0.5(4)	5.4(4)	-2.6(4)
C3D	35.1(6)	26.3(5)	31.6(5)	-2.5(4)	0.3(4)	-5.6(4)
C4D	37.5(6)	31.4(6)	40.9(6)	8.8(5)	2.8(5)	-12.7(5)
C5D	46.6(7)	47.0(7)	31.1(6)	8.5(5)	14.8(5)	-14.6(5)
C6D	41.3(6)	37.1(6)	23.4(5)	-2.4(4)	12.6(4)	-9.3(5)
C1E	31.5(5)	28.8(5)	27.7(5)	3.0(4)	8.0(4)	3.4(4)
C2E	37.6(6)	29.4(5)	31.6(5)	1.1(4)	5.5(4)	1.9(4)
C3E	60.6(8)	34.2(6)	38.0(6)	-5.7(5)	8.2(6)	-2.2(6)
C4E	87.2(11)	27.0(6)	45.8(7)	-1.6(5)	21.1(7)	6.0(6)
C5E	87.1(11)	34.3(7)	43.3(7)	9.2(6)	10.1(7)	19.7(7)
C6E	58.2(8)	36.1(6)	33.0(6)	4.1(5)	1.6(5)	10.5(6)
C1F	43(3)	23.6(14)	8(2)	2.2(14)	6(2)	-5.1(18)
C2F	54(2)	34.7(15)	25.0(15)	1.7(11)	12.9(19)	-5.2(19)
C3F	93(3)	49.7(19)	30.6(16)	1.7(12)	18(2)	0(2)
C4F	114(5)	46(2)	26(2)	0.6(15)	-5(3)	-9(3)
C5F	77(3)	59(2)	40(3)	2(2)	-20(3)	-18(2)
C6F	42(2)	52(2)	36(2)	6.4(17)	-5.0(16)	-8.7(19)
C3	25.0(5)	29.9(5)	25.3(5)	1.8(4)	5.2(4)	-0.1(4)
C1G	56(4)	31.4(16)	22(3)	9.2(16)	20.7(18)	4(2)
C2G	63(3)	55(2)	40(3)	-2.1(15)	17(3)	-11(3)
C3G	105(4)	68(3)	30(2)	-6.1(18)	21(3)	-10(3)
C4G	106(4)	50(2)	28(2)	-4.4(18)	-7(3)	-1(2)
C5G	65(2)	58(2)	42(2)	-1.7(16)	-16.2(18)	-2(2)
C6G	36(2)	59(2)	32(2)	1.1(16)	-5.9(13)	-0.9(17)

**Table 3.** Bond Lengths in Å for **MP20\_16**.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
P1	N2	1.6937(9)	C1A	C1	1.5009(15)
P1	N3	1.7329(9)	C2A	C3A	1.3851(19)
P1	N1	1.7387(9)	C3A	C4A	1.378(2)
N1	C1	1.2831(14)	C4A	C5A	1.3814(19)
N2	C2	1.2798(13)	C5A	C6A	1.3943(17)
N3	C3	1.2799(14)	C1	C1B	1.4926(15)
C1A	C6A	1.3867(17)	C1B	C6B	1.3902(19)
C1A	C2A	1.3957(16)	C1B	C2B	1.3936(19)

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
C2B	C3B	1.3915(19)	C1E	C3	1.4892(15)
C3B	C4B	1.380(3)	C2E	C3E	1.3867(17)
C4B	C5B	1.374(3)	C3E	C4E	1.380(2)
C5B	C6B	1.3910(18)	C4E	C5E	1.372(2)
C1C	C2C	1.3964(14)	C5E	C6E	1.390(2)
C1C	C6C	1.3974(15)	C1F	C6F	1.357(10)
C1C	C2	1.4940(13)	C1F	C2F	1.370(7)
C2C	C3C	1.3878(15)	C1F	C3	1.570(8)
C3C	C4C	1.3895(17)	C2F	C3F	1.382(7)
C4C	C5C	1.3841(17)	C3F	C4F	1.381(7)
C5C	C6C	1.3900(16)	C4F	C5F	1.361(9)
C2	C1D	1.4974(13)	C5F	C6F	1.405(7)
C1D	C6D	1.3889(14)	C3	C1G	1.430(11)
C1D	C2D	1.3904(14)	C1G	C6G	1.413(11)
C2D	C3D	1.3893(15)	C1G	C2G	1.416(7)
C3D	C4D	1.3837(17)	C2G	C3G	1.390(8)
C4D	C5D	1.3794(18)	C3G	C4G	1.385(10)
C5D	C6D	1.3893(16)	C4G	C5G	1.371(8)
C1E	C2E	1.3914(16)	C5G	C6G	1.394(6)
C1E	C6E	1.3941(16)			

**Table 4.** Bond Angles in ° for **MP20\_16**.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
N2	P1	N3	103.22(4)	C6D	C1D	C2	120.01(9)
N2	P1	N1	95.67(4)	C2D	C1D	C2	120.83(9)
N3	P1	N1	97.51(4)	C3D	C2D	C1D	120.45(10)
C1	N1	P1	119.40(8)	C4D	C3D	C2D	119.94(10)
C2	N2	P1	130.14(7)	C5D	C4D	C3D	119.97(10)
C3	N3	P1	119.58(8)	C4D	C5D	C6D	120.23(11)
C6A	C1A	C2A	118.83(11)	C1D	C6D	C5D	120.30(10)
C6A	C1A	C1	120.97(10)	C2E	C1E	C6E	118.71(11)
C2A	C1A	C1	120.20(10)	C2E	C1E	C3	119.14(10)
C3A	C2A	C1A	120.40(12)	C6E	C1E	C3	122.06(10)
C4A	C3A	C2A	120.45(12)	C3E	C2E	C1E	120.53(11)
C3A	C4A	C5A	119.68(12)	C4E	C3E	C2E	120.14(13)
C4A	C5A	C6A	120.23(12)	C5E	C4E	C3E	119.96(13)
C1A	C6A	C5A	120.33(11)	C4E	C5E	C6E	120.44(13)
N1	C1	C1B	118.05(10)	C5E	C6E	C1E	120.22(12)
N1	C1	C1A	124.94(9)	C6F	C1F	C2F	122.8(6)
C1B	C1	C1A	117.00(9)	C6F	C1F	C3	119.1(5)
C6B	C1B	C2B	119.09(11)	C2F	C1F	C3	117.9(6)
C6B	C1B	C1	120.38(11)	C1F	C2F	C3F	118.9(5)
C2B	C1B	C1	120.42(11)	C4F	C3F	C2F	119.3(4)
C3B	C2B	C1B	120.03(14)	C5F	C4F	C3F	121.0(4)
C4B	C3B	C2B	120.25(15)	C4F	C5F	C6F	120.0(4)
C5B	C4B	C3B	120.06(14)	C1F	C6F	C5F	117.8(5)
C4B	C5B	C6B	120.25(15)	N3	C3	C1G	122.6(4)
C1B	C6B	C5B	120.27(14)	N3	C3	C1E	119.14(10)
C2C	C1C	C6C	119.34(9)	C1G	C3	C1E	118.1(4)
C2C	C1C	C2	120.14(9)	N3	C3	C1F	124.0(4)
C6C	C1C	C2	120.47(9)	C1E	C3	C1F	116.1(3)
C3C	C2C	C1C	120.10(10)	C6G	C1G	C2G	114.6(8)
C2C	C3C	C4C	120.17(10)	C6G	C1G	C3	124.8(6)
C5C	C4C	C3C	120.11(10)	C2G	C1G	C3	120.5(8)
C4C	C5C	C6C	120.04(11)	C3G	C2G	C1G	123.5(7)
C5C	C6C	C1C	120.22(10)	C4G	C3G	C2G	119.2(5)
N2	C2	C1C	117.80(9)	C5G	C4G	C3G	119.5(4)
N2	C2	C1D	126.31(9)	C4G	C5G	C6G	121.3(5)
C1C	C2	C1D	115.83(8)	C5G	C6G	C1G	121.7(6)
C6D	C1D	C2D	119.10(9)				

**Table 5.** Torsion Angles in ° for **MP20\_16**.

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle/°
N2	P1	N1	C1	105.42(8)
N3	P1	N1	C1	-150.41(8)
N3	P1	N2	C2	46.40(10)
N1	P1	N2	C2	145.50(9)
N2	P1	N3	C3	-166.35(8)
N1	P1	N3	C3	95.99(9)
C6A	C1A	C2A	C3A	1.66(18)
C1	C1A	C2A	C3A	-177.96(11)
C1A	C2A	C3A	C4A	-2.87(19)
C2A	C3A	C4A	C5A	1.53(19)
C3A	C4A	C5A	C6A	0.97(18)
C2A	C1A	C6A	C5A	0.83(17)
C1	C1A	C6A	C5A	-179.55(10)
C4A	C5A	C6A	C1A	-2.16(17)
P1	N1	C1	C1B	-179.72(7)
P1	N1	C1	C1A	-1.27(14)
C6A	C1A	C1	N1	-74.16(14)
C2A	C1A	C1	N1	105.46(13)
C6A	C1A	C1	C1B	104.31(12)
C2A	C1A	C1	C1B	-76.07(13)
N1	C1	C1B	C6B	160.76(11)
C1A	C1	C1B	C6B	-17.82(15)
N1	C1	C1B	C2B	-15.38(16)
C1A	C1	C1B	C2B	166.04(11)
C6B	C1B	C2B	C3B	-1.2(2)
C1	C1B	C2B	C3B	175.03(12)
C1B	C2B	C3B	C4B	-0.6(2)
C2B	C3B	C4B	C5B	1.9(3)
C3B	C4B	C5B	C6B	-1.3(3)
C2B	C1B	C6B	C5B	1.7(2)
C1	C1B	C6B	C5B	-174.45(12)
C4B	C5B	C6B	C1B	-0.5(2)
C6C	C1C	C2C	C3C	0.54(15)
C2	C1C	C2C	C3C	-176.81(9)
C1C	C2C	C3C	C4C	0.91(16)
C2C	C3C	C4C	C5C	-1.33(18)
C3C	C4C	C5C	C6C	0.28(18)
C4C	C5C	C6C	C1C	1.19(18)
C2C	C1C	C6C	C5C	-1.59(16)
C2	C1C	C6C	C5C	175.75(10)
P1	N2	C2	C1C	172.63(7)
P1	N2	C2	C1D	-4.21(15)
C2C	C1C	C2	N2	30.87(13)
C6C	C1C	C2	N2	-146.45(10)
C2C	C1C	C2	C1D	-151.96(9)
C6C	C1C	C2	C1D	30.73(13)
N2	C2	C1D	C6D	55.27(14)
C1C	C2	C1D	C6D	-121.64(10)
N2	C2	C1D	C2D	-127.58(11)
C1C	C2	C1D	C2D	55.51(12)
C6D	C1D	C2D	C3D	-0.42(16)
C2	C1D	C2D	C3D	-177.60(9)
C1D	C2D	C3D	C4D	0.93(16)
C2D	C3D	C4D	C5D	-0.65(18)
C3D	C4D	C5D	C6D	-0.1(2)
C2D	C1D	C6D	C5D	-0.37(17)
C2	C1D	C6D	C5D	176.83(11)
C4D	C5D	C6D	C1D	0.6(2)
C6E	C1E	C2E	C3E	0.35(18)
C3	C1E	C2E	C3E	-176.40(12)
C1E	C2E	C3E	C4E	-0.2(2)
C2E	C3E	C4E	C5E	-0.2(2)

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C3E	C4E	C5E	C6E	0.5(3)
C4E	C5E	C6E	C1E	-0.3(2)
C2E	C1E	C6E	C5E	-0.1(2)
C3	C1E	C6E	C5E	176.54(13)
C6F	C1F	C2F	C3F	-2.9(11)
C3	C1F	C2F	C3F	-177.1(5)
C1F	C2F	C3F	C4F	-1.5(8)
C2F	C3F	C4F	C5F	3.0(7)
C3F	C4F	C5F	C6F	-0.3(8)
C2F	C1F	C6F	C5F	5.6(11)
C3	C1F	C6F	C5F	179.7(5)
C4F	C5F	C6F	C1F	-3.9(9)
P1	N3	C3	C1G	-18.7(4)
P1	N3	C3	C1E	166.98(8)
P1	N3	C3	C1F	-2.7(3)
C2E	C1E	C3	N3	-18.21(16)
C6E	C1E	C3	N3	165.15(11)
C2E	C1E	C3	C1G	167.2(4)
C6E	C1E	C3	C1G	-9.4(4)
C2E	C1E	C3	C1F	152.3(3)
C6E	C1E	C3	C1F	-24.4(3)
C6F	C1F	C3	N3	-75.5(8)
C2F	C1F	C3	N3	98.9(7)
C6F	C1F	C3	C1E	114.5(6)
C2F	C1F	C3	C1E	-71.1(7)
N3	C3	C1G	C6G	-72.7(10)
C1E	C3	C1G	C6G	101.7(9)
N3	C3	C1G	C2G	109.9(8)
C1E	C3	C1G	C2G	-75.8(9)
C6G	C1G	C2G	C3G	4.7(12)
C3	C1G	C2G	C3G	-177.6(6)
C1G	C2G	C3G	C4G	-4.0(10)
C2G	C3G	C4G	C5G	1.2(8)
C3G	C4G	C5G	C6G	0.6(7)
C4G	C5G	C6G	C1G	0.2(9)
C2G	C1G	C6G	C5G	-2.7(11)
C3	C1G	C6G	C5G	179.7(6)

**Table 6.** Hydrogen Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for MP20\_16.

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}$
H2A	4112.38	7569.39	5621.07	47
H3A	3471.14	8370.3	6634.01	53
H4A	2343.37	9477.67	6117.79	49
H5A	1808.02	9731.65	4574.64	48
H6A	2377.09	8846.19	3545.61	41
H2B	4866.2	6668.04	3082.28	54
H3B	6163.8	7255.71	2799.92	73
H4B	6623.67	8837.46	3204.18	77
H5B	5836.7	9810.14	3961.23	70
H6B	4551.23	9227.99	4272.17	52
H2C	1679.29	7862.86	973.18	31
H3C	977.62	8907.4	-183.28	37
H4C	-545.98	8883.9	-698.4	43
H5C	-1367.66	7775.86	-97.53	44
H6C	-669.52	6693.58	1029.31	35
H2D	577.76	5069.77	719.38	31
H3D	-141.51	3603.95	819.04	39
H4D	-595.52	3235.7	2119.3	45
H5D	-306.76	4314.74	3327.52	49
H6D	440.6	5764.75	3245.66	40
H2E	1757.37	3638.31	2421.38	40

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>iso</sub>
H3E	1556.18	1982.86	2106.77	54
H4E	2311.83	834.19	3124.7	63
H5E	3274.93	1335.67	4449.96	67
H6E	3478.36	2989.35	4782.86	53
H2F	1832.18	4414.12	5118.01	45
H3F	2177.67	4906.99	6629.67	69
H4F	3557.04	5550.35	7270.27	79
H5F	4538.27	5820.14	6406.15	78
H6F	4145.54	5437.6	4849.13	55
H2G	2177	4486.44	5344.07	62
H3G	2802.96	5029.46	6795.19	80
H4G	4241.85	5619.99	7154.55	79
H5G	4996.78	5726.89	6040.97	72
H6G	4352.22	5265.94	4568.3	54

**Table 7.** Atomic Occupancies for all atoms that are not fully occupied in **MP20\_16**.

Atom	Occupancy	Atom	Occupancy	Atom	Occupancy	Atom	Occupancy
C1F	0.5	H4F	0.5	C2G	0.5	C5G	0.5
C2F	0.5	C5F	0.5	H2G	0.5	H5G	0.5
H2F	0.5	H5F	0.5	C3G	0.5	C6G	0.5
C3F	0.5	C6F	0.5	H3G	0.5	H6G	0.5
H3F	0.5	H6F	0.5	C4G	0.5		
C4F	0.5	C1G	0.5	H4G	0.5		

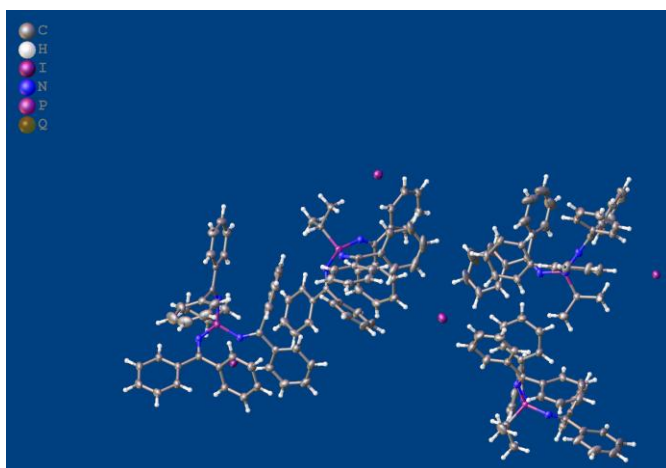
## Citations

[1] Sheldrick, G.M. (2015). Acta Cryst. A71, 3-8.

[2] Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J, Howard, J.A.K. & Puschmann, H. (2009), J. Appl. Cryst. 42, 339-341.

$R_1 = 3.54\%$ 

## Crystal Data and Experimental



**Experimental.** A suitable crystal  $0.19 \times 0.08 \times 0.07 \text{ mm}^3$  was selected and mounted on a suitable support on a Rigaku, XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix diffractometer diffractometer. The crystal was kept at a steady  $T = 150.0(2) \text{ K}$  during data collection. The structure was solved with the help of ShelXT [1] structure solution program using the Intrinsic Phasing solution method and refined with ShelXL [1] refinement package using Least Squares minimisation.

**Crystal Data.**  $\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{IN}_3\text{P}$ ,  $M_r = 741.63$ , triclinic,  $P \bar{1}$  (No. 2),  $a = 10.24441(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 24.65474(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 28.73312(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89.3291(2)^\circ$ ,  $\beta = 85.1102(4)^\circ$ ,  $\gamma = 87.9980(4)^\circ$ ,  $V = 7226.11(5) \text{ \AA}^3$ ,  $T = 150.0(2) \text{ K}$ ,  $Z = 8$ ,  $Z' = 4$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 7.628$ , 185899 reflections measured, 30327 unique ( $R_{int} = 0.0621$ ) which were used in all calculations. The final  $wR_2$  was 0.0950 (all data) and  $R_1$  was 0.0354 ( $I > 2\sigma(I)$ ).

Compound	MP20_47
Formula	$\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{IN}_3\text{P}$
$D_{calc.}/\text{g cm}^{-3}$	1.363
$\mu/\text{mm}^{-1}$	7.628
Formula Weight	741.63
Colour	Yellow
Shape	Parallelepiped
Size/ $\text{mm}^3$	$0.17 \times 0.12 \times 0.09$
$T/\text{K}$	150.0(2)
Crystal System	triclinic
Space Group	$P \bar{1}$
$a/\text{Å}$	10.24441(6)
$b/\text{Å}$	24.65474(8)
$c/\text{Å}$	28.73312(8)
$\alpha/^\circ$	89.3291(2)
$\beta/^\circ$	85.1102(4)
$\gamma/^\circ$	87.9980(4)
$V/\text{Å}^3$	7226.11(5)
$Z$	8
$Z'$	4
Wavelength/Å	1.54184
Radiation type	$\text{CuK}\alpha$
$\Theta_{min}/^\circ$	3.0
$2\Theta_{max}/^\circ$	156.0
Measured Refl.	185899
Independent Refl.	30327
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	29002
$R_{int}$	0.0621
Parameters	1701
Restraints	0
Largest Peak	2.057
Deepest Hole	-1.806
GooF	1.026
$wR_2$ (all data)	0.0950
$wR_2$	0.0941
$R_1$ (all data)	0.0366
$R_1$	0.0354

## Structure Quality Indicators

<b>Reflections:</b>	d min (Cu) <b>0.79</b>	I/ $\sigma$ <b>33.8</b>	R <sub>int</sub> <b>6.21%</b>	complete 99% (IUCr) <b>100%</b>
<b>Refinement:</b>	Shift <b>0.005</b>	Max Peak <b>1.1</b>	Min Peak <b>-1.8</b>	Goof <b>1.026</b>

**Table 1.** Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **MP20\_47**.  $U_{\text{eq}}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
I4	-158.1(2)	11494.1(2)	4491.2(2)	30.27(4)
I2	9343.1(2)	6342.3(2)	508.8(2)	34.35(4)
I3	3848.6(2)	5196.4(2)	3537.0(2)	39.10(5)
I1	4509.7(2)	272.5(2)	1454.5(2)	44.60(5)
P14	2147.7(5)	9210.2(2)	3701.2(2)	22.26(10)
P12	7604.2(5)	4148.0(2)	1259.4(2)	19.68(9)
P13	-2473.8(5)	6410.2(2)	4993.7(2)	23.14(10)
P11	3999.3(5)	1370.3(2)	-76.9(2)	24.22(10)
N12	8365.2(17)	4473.0(7)	1636.7(6)	23.5(3)
N33	-1951.9(18)	6681.9(8)	4491.4(7)	28.2(4)
N23	-1328.7(18)	6078.7(8)	5249.4(7)	25.8(4)
N24	3395.7(18)	9517.5(7)	3877.5(7)	27.4(4)
N22	6382.5(17)	4486.8(7)	1047.5(7)	24.9(4)
N32	7195.5(17)	3529.0(7)	1416.5(6)	23.1(3)
N11	4894.2(18)	1785.3(8)	-405.2(7)	27.4(4)
N21	2976.9(19)	1038.4(8)	-363.7(7)	28.7(4)
N31	3274.2(19)	1620.1(8)	404.8(7)	26.9(4)
N14	1230.7(18)	9590.1(7)	3388.3(6)	25.9(4)
N13	-3387.3(17)	6823.1(7)	5335.6(7)	25.1(4)
N34	2605.6(19)	8607.5(8)	3488.0(7)	29.1(4)
C2K	7401(2)	2437.4(9)	1679.3(7)	24.3(4)
C33	-2277(2)	7114.6(9)	4269.9(8)	25.5(4)
C22	5762(2)	4939.0(8)	1151.2(8)	24.5(4)
C42	8816(2)	4057.6(8)	773.9(7)	22.1(4)
C6H	8201(2)	3565.4(9)	2401.8(8)	26.8(4)
C1G	9400(2)	4920.9(8)	2219.3(7)	23.7(4)
C1E	2482(2)	2119.6(9)	1075.2(7)	24.7(4)
C32	6152(2)	3320.4(8)	1609.5(7)	21.2(4)
C1U	3393(2)	10429.0(9)	3506.1(8)	25.8(4)
C1N	-2284(2)	6792.4(9)	6057.7(7)	24.0(4)
C31	3261(2)	2076.5(9)	618.2(7)	23.5(4)
C6E	2145(2)	2625.4(10)	1271.6(8)	30.4(5)
C1T	129(2)	10152.4(9)	2872.4(8)	24.5(4)
C1A	5911(2)	2355.0(9)	-990.4(8)	27.6(4)
C12	8516(2)	4502.4(8)	2074.4(7)	21.5(4)
C3K	7434(2)	1882.0(9)	1751.5(8)	31.3(5)
C13	-3356(2)	6963.9(8)	5763.2(8)	23.7(4)
C1R	-3112(2)	7570.0(9)	4485.7(8)	27.2(4)
C1D	816(2)	1374.0(9)	-30.5(8)	26.3(4)
C1K	6201(2)	2732.5(8)	1721.2(7)	22.6(4)
C23	-69(2)	6048.9(9)	5203.0(7)	24.5(4)
C24	3876(2)	9991.6(9)	3819.4(8)	25.9(4)
C1L	4895(2)	3629.5(8)	1731.3(8)	24.6(4)
C1H	7925(2)	4123.6(9)	2436.2(7)	23.7(4)
C2P	1620(2)	6195.4(10)	4537.1(8)	28.6(4)
C6S	1972(2)	9422.7(9)	2174.0(8)	29.4(5)
C1I	6088(2)	5304.4(9)	1528.5(8)	27.1(4)
C1Q	-1828(2)	7157.2(10)	3765.2(8)	28.4(4)
C4J	2376(2)	5335.8(10)	434.8(9)	33.3(5)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
C14	918(2)	9655.2(8)	2968.1(7)	23.5(4)
C5J	3157(3)	4881.1(11)	303.7(9)	36.1(5)
C3D	-760(2)	1486.6(10)	633.4(9)	33.8(5)
C1S	1275(2)	9258.8(9)	2588.3(7)	24.5(4)
C6L	4101(2)	3808.6(9)	1388.3(9)	29.9(5)
C1C	1140(2)	611.6(9)	-629.3(8)	27.4(4)
C1F	4022(2)	2550.7(9)	432.9(7)	24.7(4)
C6U	2768(2)	10891.4(10)	3699.5(8)	30.3(5)
C44	1102(2)	9070.0(9)	4219.9(8)	25.9(4)
C1V	5026(2)	10110.1(9)	4077.1(9)	29.1(4)
C21	1716(2)	1015.8(9)	-335.1(8)	27.1(4)
C11	4808(2)	2020.9(8)	-804.4(7)	24.7(4)
C2N	-2347(2)	6292.4(9)	6289.5(8)	28.5(4)
C34	3655(2)	8437.4(9)	3250.6(8)	28.6(4)
C2J	3847(2)	5555.4(9)	1007.5(9)	31.0(5)
C6D	737(2)	1929.8(10)	-113.7(9)	32.5(5)
C6R	-2650(3)	7887.9(10)	4826.9(9)	33.0(5)
C52	9912(2)	3655.2(10)	898.4(9)	31.9(5)
C1O	589(2)	5633.3(9)	5487.9(8)	24.7(4)
C6T	-102(2)	10542.1(10)	3219.3(9)	33.6(5)
C3P	2332(2)	6540.4(11)	4235.0(8)	34.7(5)
C6P	630(2)	6971.7(10)	4951.3(8)	30.9(5)
C2E	2089(2)	1647.9(10)	1314.9(8)	31.7(5)
C5H	7660(2)	3214.7(10)	2740.5(9)	32.2(5)
C2U	3648(3)	10393.6(10)	3023.6(9)	34.5(5)
C1P	746(2)	6412.2(9)	4891.5(8)	24.9(4)
C6Q	-1941(2)	7646.4(10)	3522.3(9)	33.3(5)
C4C	97(3)	-139.7(10)	-1199.4(8)	34.5(5)
C2T	-420(2)	10237.3(10)	2447.7(8)	31.1(5)
C1J	4631(2)	5093.7(9)	884.8(8)	25.5(4)
C2G	9832(2)	4926.3(9)	2666.1(8)	28.6(4)
C5C	-730(3)	220.6(11)	-943.9(9)	34.9(5)
C2D	47(2)	1151.3(10)	341.7(8)	30.6(5)
C4D	-839(2)	2039.9(11)	551.0(9)	34.2(5)
C1M	-4449(2)	7313.1(9)	5975.4(9)	30.7(5)
C2O	-137(2)	5210.9(10)	5695.9(9)	31.3(5)
C2H	7101(2)	4322.4(10)	2813.7(8)	29.4(4)
C3G	10800(3)	5275.3(11)	2772.4(9)	36.2(5)
C4T	-1378(3)	11092.3(12)	2722.4(10)	43.3(6)
C6K	5054(2)	2458.4(10)	1846.6(9)	30.7(5)
C5U	2391(3)	11315.3(10)	3411.5(9)	35.8(5)
C4O	1745(3)	4887.7(10)	6078.6(8)	34.4(5)
C6G	9932(3)	5289.6(9)	1882.8(8)	32.7(5)
C5T	-840(3)	11012.5(11)	3142.8(10)	41.2(6)
C43	-3577(2)	5898.1(10)	4847.5(9)	32.7(5)
C6C	-221(2)	600.3(10)	-661.2(8)	31.7(5)
C5O	2472(2)	5301.4(10)	5871.7(8)	32.5(5)
C62	9373(2)	4600.7(9)	611.9(8)	31.1(5)
C3J	2727(2)	5672.2(10)	781.4(9)	34.5(5)
C5D	-93(3)	2261.8(10)	173.5(10)	35.8(5)
C6X	2646(3)	7540.1(10)	3158.9(9)	35.0(5)
C2S	943(2)	8716.9(9)	2648.5(8)	30.7(5)
C2C	1965(2)	243.6(10)	-889.5(9)	31.9(5)
C4P	2219(3)	7096.1(11)	4298.2(9)	36.1(5)
C2F	5306(2)	2595.1(9)	547.3(9)	30.0(5)
C5S	2340(3)	9046.7(11)	1829.7(9)	36.6(5)
C6N	-1210(2)	7117.1(10)	6093.7(9)	32.6(5)
C2A	7034(3)	2378.9(10)	-746.8(9)	34.3(5)
C3S	1305(3)	8344.7(10)	2300.2(9)	36.2(5)
C4K	6281(3)	1610.1(10)	1861.4(9)	35.9(5)
C6O	1906(2)	5670.7(9)	5574.5(8)	28.7(4)
C3H	6545(2)	3965.3(11)	3145.3(8)	34.8(5)
C6J	4282(2)	4763.4(10)	527.0(9)	32.2(5)
C5L	2949(2)	4106.5(11)	1514.8(12)	41.6(6)
C1W	4805(2)	8777.7(10)	3115.7(10)	33.7(5)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
C3T	-1169(3)	10704.9(12)	2377.2(9)	40.9(6)
C4I	5169(2)	868.4(9)	113.5(9)	29.4(5)
C4R	-4721(3)	8380.8(11)	4914.9(11)	45.8(7)
C4H	6835(3)	3415.2(11)	3112.1(9)	35.1(5)
C6A	5878(3)	2638.0(11)	-1413.7(10)	38.2(5)
C2V	5713(2)	10585.0(10)	3983.7(10)	35.3(5)
C1X	3734(3)	7862.6(10)	3097.6(10)	35.9(5)
C4U	2669(3)	11282.2(11)	2933.6(10)	39.1(6)
C3C	1446(3)	-128.1(10)	-1173.0(9)	35.2(5)
C1B	3673(2)	1974.1(10)	-1092.8(8)	31.4(5)
C5E	1413(2)	2661.5(12)	1699.4(9)	38.4(6)
C5Q	-1567(3)	7669.7(12)	3044.2(10)	41.5(6)
C3N	-1327(3)	6114.0(11)	6545.6(9)	37.2(5)
C2I	5554(3)	5232.7(12)	1984.1(9)	45.7(7)
C5F	4241(3)	3349.6(10)	-49.2(10)	40.9(6)
C5P	1380(3)	7314.1(10)	4657.8(9)	36.5(5)
C2Q	-1323(3)	6696.7(11)	3525.4(9)	39.3(6)
C3U	3290(3)	10823.1(12)	2737.6(9)	41.5(6)
C3O	444(3)	4838.7(10)	5986.6(9)	36.2(5)
C2L	4523(3)	3734.3(13)	2198.5(10)	42.9(6)
C4S	2004(3)	8508.6(11)	1889.5(9)	37.6(5)
C3V	6828(3)	10677.6(11)	4210.1(11)	40.1(6)
C6F	3480(3)	2932.1(10)	135.8(9)	33.7(5)
C4V	7270(3)	10302.6(11)	4524.2(11)	41.5(6)
C4F	5525(3)	3389.7(10)	57.1(10)	39.6(6)
C3E	1368(3)	1685.5(12)	1744.8(9)	40.5(6)
C54	-48(3)	8728.0(12)	4106.2(10)	40.6(6)
C2R	-4377(3)	7666.4(11)	4348.2(10)	37.3(5)
C64	625(3)	9598.3(11)	4459.9(9)	38.0(6)
C5R	-3452(3)	8294.9(10)	5035.1(10)	42.8(6)
C4G	11330(3)	5625.1(11)	2435.7(10)	41.5(6)
C51	6095(3)	1124.5(10)	430.9(10)	36.8(5)
C4E	1024(3)	2192.5(13)	1935.8(9)	42.5(6)
C3F	6056(3)	3016.2(10)	357.8(10)	37.0(5)
C4N	-249(3)	6428.6(13)	6576.6(10)	42.8(6)
C5G	10882(3)	5639.1(11)	1993.9(10)	41.8(6)
C6V	5479(3)	9735.4(11)	4398.1(10)	41.7(6)
C5K	5096(3)	1898.6(10)	1913.8(10)	37.3(6)
C3A	8092(3)	2674.1(11)	-921.0(10)	41.4(6)
C2B	2793(3)	2415.2(13)	-1115.4(10)	42.3(6)
C4Q	-1086(3)	7212.7(14)	2812.3(10)	47.2(7)
C3R	-5182(3)	8066.7(11)	4568.3(12)	45.1(6)
C5N	-193(3)	6927.3(13)	6352.9(10)	43.5(6)
C61	5921(3)	593.9(11)	-305.5(11)	41.5(6)
C4L	2601(3)	4223.4(13)	1975.9(14)	53.3(8)
C63	-4268(3)	5662.7(12)	5296.7(11)	45.4(6)
C2M	-5573(3)	7402.0(12)	5743.0(10)	43.1(6)
C6I	6914(3)	5727.9(11)	1417.9(11)	42.0(6)
C6W	5716(3)	8875.8(12)	3431.4(13)	46.9(7)
C4A	8042(3)	2953.2(11)	-1339.8(11)	45.3(7)
C6M	-4368(3)	7552.3(11)	6408.1(11)	43.7(6)
C5A	6947(3)	2935.9(12)	-1583.8(11)	48.7(7)
C5V	6600(3)	9829.1(12)	4619.4(11)	48.0(7)
C5X	2746(3)	6993.0(11)	3045.8(11)	45.6(6)
C6B	3501(3)	1502.5(13)	-1336.0(10)	44.7(6)
C53	-4558(3)	6114.2(14)	4512.8(12)	52.1(8)
C3L	3383(3)	4040.7(16)	2319.9(13)	59.2(9)
C2W	4946(3)	8998.8(14)	2665.9(12)	53.3(8)
C3M	-6600(3)	7728.8(14)	5939.6(13)	59.3(10)
C5M	-5393(4)	7882.3(12)	6599.5(14)	59.4(9)
C3Q	-961(3)	6723.7(13)	3051.1(10)	48.8(7)
C3B	1714(3)	2384.7(18)	-1370.2(12)	59.3(9)
C4I	6724(4)	5986.5(17)	2222.9(15)	71.9(13)
C3I	5878(4)	5576.8(17)	2330.2(11)	65.6(11)
C4B	1522(4)	1922(2)	-1602.3(13)	68.9(11)

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$
C4M	-6494(4)	7966.6(13)	6367.6(14)	64.0(11)
C5W	6758(3)	9210.6(17)	3291(2)	74.9(13)
C5B	2409(4)	1478.1(19)	-1592.2(13)	69.8(11)
C5I	7235(4)	6067.1(14)	1768.7(16)	63.9(10)
C2X	4913(3)	7642.9(15)	2900(2)	83.9(16)
C3W	5971(4)	9335.9(18)	2539.5(19)	80.0(14)
C4W	6866(4)	9435.3(17)	2849(2)	87.4(17)
C4X	3933(4)	6771.8(14)	2870.7(19)	78.5(14)
C3X	5006(4)	7095.4(19)	2788(3)	123(3)

**Table 2.** Anisotropic Displacement Parameters ( $\times 10^4$ ) **MP20\_47**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2[h^2a^{*2} \times U_{11} + \dots + 2hka^* \times b^* \times U_{12}]$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
I4	33.61(8)	26.75(7)	31.01(7)	-1.46(5)	-4.37(5)	-4.73(5)
I2	32.02(8)	28.95(8)	41.60(8)	1.71(6)	-3.14(6)	5.27(6)
I3	44.21(9)	30.86(8)	43.31(9)	-0.12(6)	-8.98(7)	-3.96(6)
I1	55.29(11)	36.30(9)	39.86(9)	-8.08(7)	14.15(7)	-10.16(7)
P14	24.0(2)	16.6(2)	26.3(2)	-2.24(19)	-3.85(19)	1.17(18)
P12	19.2(2)	17.0(2)	22.7(2)	1.31(18)	-1.97(17)	1.69(17)
P13	21.9(2)	23.5(2)	23.9(2)	-1.58(19)	-2.26(18)	3.12(19)
P11	26.4(2)	20.9(2)	25.4(2)	-2.32(19)	-1.15(19)	-2.49(19)
N12	25.0(8)	22.7(8)	22.6(8)	-0.8(7)	-2.3(6)	1.5(7)
N33	25.9(9)	31.6(10)	26.7(9)	0.2(7)	-1.9(7)	4.6(7)
N23	24.7(9)	24.9(9)	27.1(9)	-0.2(7)	-0.6(7)	4.2(7)
N24	26.2(9)	20.7(9)	35.6(10)	-3.2(7)	-5.0(7)	0.7(7)
N22	21.9(8)	20.7(8)	32.3(9)	1.1(7)	-4.7(7)	2.5(6)
N32	22.6(8)	19.6(8)	26.8(9)	1.9(7)	-2.2(7)	1.7(6)
N11	29.1(9)	24.5(9)	28.4(9)	-0.6(7)	-1.0(7)	-1.0(7)
N21	28.5(9)	27.8(9)	29.9(9)	-5.2(7)	-1.9(7)	-2.6(7)
N31	29.8(9)	24.7(9)	26.5(9)	-1.4(7)	-2.3(7)	-4.0(7)
N14	29.3(9)	23.1(9)	25.5(9)	-0.6(7)	-3.5(7)	1.1(7)
N13	21.4(8)	24.5(9)	28.8(9)	0.2(7)	-0.8(7)	3.9(7)
N34	30.0(9)	20.3(9)	37.0(10)	-5.7(8)	-3.6(8)	2.4(7)
C2K	26.1(10)	22.2(10)	24.4(10)	0.5(8)	-2.0(8)	0.6(8)
C33	22.9(10)	26.7(10)	27.5(10)	-1.6(8)	-4.6(8)	-2.3(8)
C22	23.4(10)	20.3(10)	28.9(10)	6.5(8)	1.6(8)	0.7(7)
C42	22.9(9)	21.2(10)	22.2(9)	-0.1(7)	-2.3(7)	-0.2(7)
C6H	32.7(11)	24.0(10)	24.2(10)	1.4(8)	-6.4(8)	3.6(8)
C1G	25.3(10)	19.2(9)	26.4(10)	-2.6(8)	-2.6(8)	3.6(8)
C1E	20.9(9)	29.5(11)	24.5(10)	-0.7(8)	-6.2(8)	0.6(8)
C32	22.2(9)	21.5(10)	20.2(9)	0.4(7)	-4.3(7)	-0.5(7)
C1U	26.8(10)	21.6(10)	29.6(11)	-2.4(8)	-4.3(8)	-2.5(8)
C1N	28.3(10)	20.5(10)	22.7(9)	-3.6(8)	0.4(8)	-0.2(8)
C31	22.6(9)	23.2(10)	25.3(10)	0.3(8)	-5.9(8)	1.1(8)
C6E	26.6(10)	33.5(12)	30.9(11)	-2.9(9)	-3.2(9)	3.5(9)
C1T	23.2(9)	23.5(10)	26.6(10)	1.9(8)	-0.6(8)	0.1(8)
C1A	33.0(11)	20.4(10)	28.3(11)	-2.8(8)	3.6(8)	1.6(8)
C12	22.5(9)	18.8(9)	22.6(9)	-0.1(7)	-0.4(7)	5.5(7)
C3K	37.2(12)	23.6(11)	32.8(11)	1.2(9)	-3.4(9)	5.1(9)
C13	24.9(10)	16.6(9)	28.6(10)	2.4(8)	3.4(8)	-1.2(7)
C1R	32.1(11)	21.1(10)	28.0(10)	-0.6(8)	-0.9(8)	-1.5(8)
C1D	25.6(10)	25.9(11)	27.8(10)	-2.7(8)	-3.3(8)	-1.5(8)
C1K	23.8(10)	21.1(10)	23.3(9)	2.6(8)	-4.4(7)	-1.9(8)
C23	26.0(10)	22.0(10)	25.1(10)	-4.8(8)	-1.9(8)	4.8(8)
C24	26.2(10)	20.3(10)	30.8(11)	-4.2(8)	-0.3(8)	0.4(8)
C1L	21.6(9)	19.4(9)	32.4(11)	-0.4(8)	-0.5(8)	-0.3(7)
C1H	25.0(10)	24.1(10)	22.4(9)	1.8(8)	-3.8(8)	0.4(8)
C2P	28.0(10)	28.5(11)	29.0(11)	-2.4(9)	-3.4(8)	4.4(8)
C6S	30.9(11)	24.0(10)	32.0(11)	1.7(9)	2.7(9)	1.7(8)
C1I	29.9(11)	21.6(10)	28.8(11)	0.6(8)	-1.6(8)	10.5(8)
C1Q	25.2(10)	32.0(12)	28.1(11)	0.8(9)	-3.3(8)	-0.6(8)
C4J	24.7(10)	36.1(12)	38.8(12)	11.1(10)	-4.0(9)	4.7(9)
C14	24.5(10)	20.2(10)	25.7(10)	2.4(8)	-1.0(8)	-4.6(8)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C5J	35.1(12)	38.0(13)	35.4(12)	3.3(10)	-7.7(10)	4.8(10)
C3D	35.9(12)	36.0(13)	29.0(11)	-1.9(10)	2.0(9)	-3.2(10)
C1S	26.6(10)	22.4(10)	24.5(10)	-0.6(8)	-3.2(8)	1.0(8)
C6L	23.0(10)	25.6(11)	41.3(13)	3.5(9)	-4.2(9)	-1.7(8)
C1C	30.3(11)	25.1(10)	27.4(10)	-1.6(8)	-4.2(8)	-3.1(8)
C1F	29.5(10)	21.5(10)	23.0(9)	-4.4(8)	-2.1(8)	-0.1(8)
C6U	34.0(11)	28.5(11)	28.1(11)	-3.2(9)	-2.9(9)	3.7(9)
C44	28.0(10)	24.9(10)	25.2(10)	1.5(8)	-5.2(8)	0.7(8)
C1V	29.2(11)	22.2(10)	36.6(12)	-2.3(9)	-5.6(9)	-1.6(8)
C21	29.5(11)	24.8(10)	27.0(10)	-0.9(8)	-1.7(8)	-2.7(8)
C11	30.1(10)	19.2(9)	23.8(10)	-4.9(8)	1.1(8)	4.7(8)
C2N	30.8(11)	25.3(11)	29.7(11)	2.9(9)	-2.9(9)	-3.0(8)
C34	29.4(11)	23.1(10)	34.0(11)	-4.4(9)	-9.1(9)	7.0(8)
C2J	30.6(11)	24.0(11)	37.8(12)	3.4(9)	-2.9(9)	6.2(9)
C6D	34.8(12)	27.9(11)	34.1(12)	3.6(9)	1.3(9)	-1.8(9)
C6R	42.7(13)	24.9(11)	32.4(12)	1.5(9)	-6.2(10)	-6.5(9)
C52	26.0(10)	34.2(12)	34.0(12)	1.6(9)	2.2(9)	7.8(9)
C1O	27.2(10)	20.7(10)	25.7(10)	-3.3(8)	-1.1(8)	4.8(8)
C6T	34.5(12)	35.3(13)	31.2(11)	-5.0(10)	-7.8(9)	8.5(10)
C3P	31.7(12)	44.4(14)	27.0(11)	-1.5(10)	2.9(9)	2.2(10)
C6P	32.1(11)	26.7(11)	32.7(11)	-2.1(9)	1.5(9)	4.1(9)
C2E	32.3(11)	33.7(12)	29.8(11)	2.7(9)	-4.8(9)	-5.2(9)
C5H	41.1(13)	24.2(11)	32.8(11)	5.8(9)	-11.3(10)	-3.0(9)
C2U	43.3(13)	27.3(11)	31.7(12)	-5.5(9)	5.4(10)	-2.9(10)
C1P	22.2(9)	25.1(10)	27.5(10)	-0.5(8)	-3.4(8)	3.2(8)
C6Q	31.7(11)	33.4(12)	34.9(12)	3.3(10)	-3.9(9)	-2.3(9)
C4C	47.4(14)	33.2(12)	24.3(10)	-2.2(9)	-8.0(10)	-11.2(10)
C2T	38.2(12)	29.8(11)	24.4(10)	0.4(9)	-1.2(9)	6.8(9)
C1J	22.4(10)	23.2(10)	30.0(10)	7.3(8)	-0.6(8)	2.5(8)
C2G	32.1(11)	27.1(11)	26.7(10)	-1.7(8)	-3.4(8)	1.5(9)
C5C	35.7(12)	38.3(13)	32.4(12)	-0.5(10)	-10.2(10)	-8.3(10)
C2D	35.3(12)	25.5(11)	30.5(11)	-0.1(9)	0.6(9)	-2.4(9)
C4D	32.4(12)	35.7(13)	34.3(12)	-7.2(10)	-2.4(9)	5.1(9)
C1M	34.9(12)	18.1(10)	36.3(12)	4.0(9)	10.9(9)	5.8(8)
C2O	29.2(11)	27.7(11)	36.3(12)	2.1(9)	-1.2(9)	2.6(9)
C2H	32.1(11)	29.2(11)	26.5(10)	-3.0(9)	0.7(9)	0.1(9)
C3G	37.9(13)	35.8(13)	36.2(12)	-8.2(10)	-9.2(10)	-3.0(10)
C4T	51.7(16)	41.3(15)	35.0(13)	-0.1(11)	-3.3(11)	24.3(12)
C6K	24.0(10)	29.5(11)	39.6(12)	8.1(9)	-7.9(9)	-3.9(8)
C5U	41.1(13)	26.3(11)	39.3(13)	-1.3(10)	-3.1(10)	7.1(10)
C4O	44.1(13)	30.7(12)	27.8(11)	-0.7(9)	-4.9(10)	13.5(10)
C6G	45.8(13)	23.7(11)	28.4(11)	-0.1(9)	-2.1(10)	-3.3(9)
C5T	46.1(14)	38.7(14)	37.9(13)	-11.8(11)	-5.1(11)	17.7(11)
C43	33.5(12)	30.8(12)	34.5(12)	-6.4(9)	-4.9(9)	-1.9(9)
C6C	32.7(12)	31.4(12)	31.5(11)	-3.9(9)	-4.6(9)	-0.9(9)
C5O	31.5(11)	35.9(12)	30.4(11)	-3.9(9)	-6.7(9)	8.8(9)
C62	35.5(12)	27.0(11)	30.1(11)	2.0(9)	3.0(9)	-7.6(9)
C3J	31.2(11)	28.0(12)	43.1(13)	7.1(10)	-2.5(10)	11.4(9)
C5D	38.5(13)	25.4(11)	42.9(13)	0.6(10)	-2.8(10)	4.3(9)
C6X	47.2(14)	25.8(11)	31.8(12)	-3.8(9)	-4.1(10)	2.3(10)
C2S	41.4(12)	25.4(11)	26.7(11)	1.3(9)	-8.2(9)	-7.4(9)
C2C	33.7(12)	29.3(11)	32.9(11)	-5.1(9)	-2.2(9)	-2.2(9)
C4P	36.3(12)	38.3(13)	33.3(12)	6.2(10)	-0.2(10)	-7.5(10)
C2F	32.2(11)	24.2(11)	34.3(11)	-3.5(9)	-4.9(9)	-3.2(9)
C5S	37.3(13)	39.0(13)	31.8(12)	-3.4(10)	2.7(10)	7.0(10)
C6N	35.8(12)	30.0(12)	32.2(11)	-1.6(9)	-1.1(9)	-8.5(9)
C2A	41.1(13)	30.7(12)	31.0(11)	-2.2(9)	0.2(10)	-5.7(10)
C3S	51.1(15)	24.1(11)	35.7(12)	-3.4(9)	-16.0(11)	-3.8(10)
C4K	45.3(14)	20.7(11)	43.1(13)	7.2(10)	-11.8(11)	-3.5(9)
C6O	27.9(11)	28.2(11)	29.5(11)	-2.6(9)	-1.8(8)	4.4(8)
C3H	34.5(12)	44.0(14)	25.5(11)	0.0(10)	1.8(9)	-5.3(10)
C6J	32.1(11)	29.3(11)	34.6(12)	3.3(9)	-3.4(9)	7.7(9)
C5L	21.1(11)	31.6(13)	71.5(19)	8.7(12)	-3.0(11)	3.4(9)
C1W	25.9(11)	25.7(11)	48.9(14)	-8.8(10)	-3.0(10)	9.0(9)
C3T	50.2(15)	44.1(15)	27.3(11)	2.3(10)	-5.4(10)	18.8(12)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C4I	30.8(11)	21.7(10)	36.0(12)	1.7(9)	-4.7(9)	-2.8(8)
C4R	62.4(18)	23.7(12)	47.1(15)	0.8(11)	14.8(13)	8.9(11)
C4H	40.5(13)	37.7(13)	28.1(11)	8.3(10)	-5.9(9)	-10.8(10)
C6A	39.0(13)	35.1(13)	39.4(13)	7.7(11)	1.1(10)	3.0(10)
C2V	31.8(12)	26.5(11)	48.6(14)	2.4(10)	-8.5(10)	-2.9(9)
C1X	35.5(12)	26.2(12)	46.8(14)	-12.0(10)	-11.8(10)	8.8(9)
C4U	47.3(14)	31.8(13)	38.7(13)	10.3(10)	-7.1(11)	-3.1(11)
C3C	45.7(14)	30.6(12)	29.5(11)	-6.6(9)	-1.3(10)	-4.4(10)
C1B	31.2(11)	37.8(13)	24.8(10)	2.4(9)	-1.0(9)	-1.5(9)
C5E	32.8(12)	46.1(15)	35.3(13)	-7.9(11)	-1.1(10)	11.1(10)
C5Q	39.8(13)	46.5(15)	38.1(14)	14.2(12)	-2.7(11)	-6.4(11)
C3N	41.4(13)	38.9(13)	31.6(12)	7.5(10)	-7.9(10)	1.7(10)
C2I	60.0(17)	42.1(15)	31.1(13)	4.5(11)	10.1(12)	17.6(13)
C5F	59.7(17)	23.9(12)	39.1(13)	4.6(10)	-4.7(12)	-1.3(11)
C5P	40.4(13)	28.0(12)	40.7(13)	1.4(10)	-1.2(10)	-3.1(10)
C2Q	45.2(14)	38.6(14)	32.6(12)	0.8(10)	2.8(10)	5.2(11)
C3U	55.1(16)	40.9(14)	27.7(12)	2.5(10)	3.0(11)	-9.0(12)
C3O	41.1(13)	27.6(12)	38.5(13)	5.0(10)	1.4(10)	3.7(10)
C2L	34.1(13)	58.7(17)	34.7(13)	-7.5(12)	2.5(10)	6.9(12)
C4S	46.1(14)	32.5(12)	34.7(12)	-10.8(10)	-8.5(10)	7.8(10)
C3V	30.3(12)	32.7(13)	59.2(17)	-1.8(12)	-10.8(11)	-8.2(10)
C6F	39.4(13)	25.4(11)	37.0(12)	3.0(9)	-8.5(10)	-0.2(9)
C4V	33.8(13)	40.6(14)	52.3(16)	-7.1(12)	-15.2(11)	-1.8(10)
C4F	51.0(15)	22.8(11)	42.9(14)	-5.0(10)	11.6(11)	-9.2(10)
C3E	38.2(13)	50.1(16)	32.6(12)	7.2(11)	0.5(10)	-4.6(11)
C54	36.3(13)	50.3(16)	36.0(13)	2.0(11)	-3.1(10)	-15.0(11)
C2R	33.2(12)	32.1(12)	46.9(14)	-8.5(11)	-6.2(10)	3.5(10)
C64	49.0(15)	32.8(13)	29.9(12)	-1.3(10)	5.5(10)	9.7(11)
C5R	68.9(19)	23.8(12)	35.4(13)	-3.2(10)	0.5(12)	-6.3(11)
C4G	43.6(14)	32.6(13)	48.8(15)	-12.5(11)	-1.5(11)	-10.7(11)
C51	37.2(13)	31.5(12)	43.3(14)	4.2(10)	-12.7(10)	-2.0(10)
C4E	33.1(12)	63.9(18)	29.2(12)	-0.4(12)	2.9(10)	5.0(12)
C3F	33.3(12)	27.4(12)	50.0(15)	-9.4(10)	2.3(10)	-7.2(9)
C4N	37.2(13)	56.1(17)	36.9(13)	2.5(12)	-14.2(11)	-2.3(12)
C5G	56.4(16)	28.8(12)	40.0(14)	-3.3(10)	3.1(12)	-14.5(11)
C6V	46.8(15)	32.5(13)	49.0(15)	5.4(11)	-19.2(12)	-10.9(11)
C5K	34.2(12)	30.1(12)	49.4(15)	12.3(11)	-10.6(11)	-11.7(10)
C3A	41.9(14)	36.8(14)	45.6(15)	-3.6(11)	-0.4(11)	-10.7(11)
C2B	36.1(13)	52.8(16)	36.8(13)	5.7(12)	-0.9(10)	8.4(11)
C4Q	47.7(15)	64.3(19)	28.1(12)	5.5(12)	5.8(11)	-5.0(13)
C3R	36.3(13)	36.1(14)	61.0(18)	-2.1(13)	2.1(12)	9.7(11)
C5N	36.7(13)	52.3(16)	43.4(14)	-2.9(12)	-9.0(11)	-14.3(12)
C61	39.8(14)	32.0(13)	52.0(16)	-10.3(11)	-2.0(11)	7.0(10)
C4L	28.5(13)	42.6(16)	85(2)	-7.2(15)	12.2(14)	10.7(11)
C63	45.8(15)	43.2(15)	47.9(16)	-4.6(12)	-0.4(12)	-17.2(12)
C2M	38.6(13)	46.5(15)	40.4(14)	15.6(12)	8.8(11)	17.9(11)
C6I	43.2(14)	33.1(13)	49.3(15)	-6.2(11)	0.3(12)	-4.9(11)
C6W	30.3(13)	43.7(15)	67.7(19)	-14.6(14)	-10.2(12)	6.5(11)
C4A	45.0(15)	30.2(13)	57.8(17)	5.7(12)	13.2(13)	-5.9(11)
C6M	44.0(14)	28.4(12)	55.7(17)	-13.1(11)	14.8(12)	-2.8(11)
C5A	52.8(17)	37.6(14)	52.8(17)	18.3(13)	8.7(13)	0.9(12)
C5V	52.5(16)	40.9(15)	54.8(17)	6.2(13)	-27.8(14)	-6.3(12)
C5X	65.3(18)	26.2(12)	46.7(15)	-7.3(11)	-12.3(13)	-1.2(12)
C6B	55.4(17)	46.9(16)	33.6(13)	-2.8(11)	-10.5(12)	-8.3(13)
C53	51.3(17)	51.8(17)	58.1(18)	-2.7(14)	-28.5(14)	-13.1(13)
C3L	43.9(16)	73(2)	56.8(19)	-20.4(17)	16.1(14)	10.8(15)
C2W	39.7(15)	58.2(19)	58.1(18)	9.2(15)	10.2(13)	16.7(13)
C3M	48.6(17)	56.2(19)	66(2)	27.8(16)	18.0(15)	30.4(15)
C5M	64(2)	33.2(15)	75(2)	-20.6(15)	29.0(18)	0.8(14)
C3Q	57.3(17)	51.0(17)	35.4(14)	-3.0(12)	8.3(12)	6.7(14)
C3B	38.1(15)	89(3)	50.3(18)	19.7(18)	-7.3(13)	7.6(16)
C4I	82(3)	64(2)	72(2)	-44(2)	-32(2)	38(2)
C3I	91(3)	70(2)	32.4(14)	-12.5(15)	-4.5(15)	48(2)
C4B	50.4(19)	106(3)	54(2)	23(2)	-25.6(16)	-16(2)
C4M	67(2)	32.7(15)	83(3)	6.3(15)	36.7(19)	22.1(14)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C5W	30.0(15)	65(2)	131(4)	-32(3)	-12.3(19)	0.2(15)
C5B	86(3)	85(3)	44.0(18)	-0.8(17)	-24.2(18)	-33(2)
C5I	62(2)	42.8(17)	89(3)	-35.0(18)	-14.1(18)	2.8(15)
C2X	36.7(16)	44.7(19)	170(5)	-52(2)	-10(2)	12.0(14)
C3W	47(2)	73(3)	112(4)	33(2)	31(2)	15.9(18)
C4W	43(2)	54(2)	157(5)	8(3)	32(3)	-2.5(16)
C4X	70(2)	32.0(16)	136(4)	-42(2)	-31(2)	17.6(16)
C3X	49(2)	63(3)	258(8)	-93(4)	-12(3)	19.9(19)

**Table 3.** Bond Lengths in Å for **MP20\_47**.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
P14	N14	1.6222(19)	C31	C1F	1.495(3)
P14	N24	1.6286(19)	C6E	C5E	1.386(3)
P14	N34	1.6514(19)	C1T	C6T	1.393(3)
P14	C44	1.797(2)	C1T	C2T	1.397(3)
P12	N12	1.6230(19)	C1T	C14	1.481(3)
P12	N22	1.6371(18)	C1A	C6A	1.397(3)
P12	N32	1.6445(18)	C1A	C2A	1.401(4)
P12	C42	1.797(2)	C1A	C11	1.481(3)
P13	N23	1.6277(19)	C12	C1H	1.493(3)
P13	N13	1.6362(19)	C3K	C4K	1.389(4)
P13	N33	1.640(2)	C13	C1M	1.482(3)
P13	C43	1.801(2)	C1R	C6R	1.387(3)
P11	N31	1.631(2)	C1R	C2R	1.399(3)
P11	N21	1.634(2)	C1D	C6D	1.389(3)
P11	N11	1.6347(19)	C1D	C2D	1.392(3)
P11	C41	1.805(2)	C1D	C2I	1.490(3)
N12	C12	1.283(3)	C1K	C6K	1.395(3)
N33	C33	1.284(3)	C23	C1O	1.483(3)
N23	C23	1.286(3)	C23	C1P	1.485(3)
N24	C24	1.287(3)	C24	C1V	1.484(3)
N22	C22	1.289(3)	C1L	C2L	1.389(3)
N32	C32	1.283(3)	C1L	C6L	1.389(3)
N11	C11	1.288(3)	C1H	C2H	1.399(3)
N21	C21	1.290(3)	C2P	C3P	1.388(3)
N31	C31	1.287(3)	C2P	C1P	1.396(3)
N14	C14	1.282(3)	C6S	C5S	1.383(3)
N13	C13	1.284(3)	C6S	C1S	1.398(3)
N34	C34	1.283(3)	C1I	C6I	1.384(4)
C2K	C3K	1.382(3)	C1I	C2I	1.387(3)
C2K	C1K	1.403(3)	C1Q	C6Q	1.393(3)
C33	C1Q	1.487(3)	C1Q	C2Q	1.396(4)
C33	C1R	1.495(3)	C4J	C3J	1.382(4)
C22	C1J	1.479(3)	C4J	C5J	1.391(4)
C22	C1I	1.484(3)	C14	C1S	1.487(3)
C42	C62	1.526(3)	C5J	C6J	1.387(3)
C42	C52	1.535(3)	C3D	C4D	1.383(4)
C6H	C5H	1.387(3)	C3D	C2D	1.385(3)
C6H	C1H	1.398(3)	C1S	C2S	1.396(3)
C1G	C2G	1.393(3)	C6L	C5L	1.392(3)
C1G	C6G	1.408(3)	C1C	C2C	1.397(3)
C1G	C12	1.482(3)	C1C	C6C	1.407(3)
C1E	C6E	1.395(3)	C1C	C21	1.484(3)
C1E	C2E	1.399(3)	C1F	C2F	1.391(3)
C1E	C31	1.480(3)	C1F	C6F	1.395(3)
C32	C1K	1.481(3)	C6U	C5U	1.390(3)
C32	C1L	1.491(3)	C44	C64	1.526(3)
C1U	C6U	1.386(3)	C44	C54	1.532(3)
C1U	C2U	1.392(3)	C1V	C6V	1.394(4)
C1U	C24	1.495(3)	C1V	C2V	1.398(3)
C1N	C6N	1.394(3)	C11	C1B	1.493(3)
C1N	C2N	1.395(3)	C2N	C3N	1.384(3)
C1N	C13	1.489(3)	C34	C1X	1.486(3)

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
C34	C1W	1.492(3)	C1W	C2W	1.395(4)
C2J	C3J	1.387(3)	C41	C61	1.525(4)
C2J	C1J	1.401(3)	C41	C51	1.527(3)
C6D	C5D	1.386(4)	C4R	C5R	1.382(5)
C6R	C5R	1.383(4)	C4R	C3R	1.393(5)
C1O	C6O	1.399(3)	C6A	C5A	1.391(4)
C1O	C2O	1.400(3)	C2V	C3V	1.389(4)
C6T	C5T	1.388(4)	C1X	C2X	1.386(4)
C3P	C4P	1.384(4)	C4U	C3U	1.381(4)
C6P	C5P	1.390(3)	C1B	C6B	1.388(4)
C6P	C1P	1.392(3)	C1B	C2B	1.393(4)
C2E	C3E	1.387(4)	C5E	C4E	1.387(4)
C5H	C4H	1.388(4)	C5Q	C4Q	1.371(5)
C2U	C3U	1.391(4)	C3N	C4N	1.381(4)
C6Q	C5Q	1.395(4)	C2I	C3I	1.384(5)
C4C	C5C	1.380(4)	C5F	C4F	1.383(4)
C4C	C3C	1.391(4)	C5F	C6F	1.387(4)
C2T	C3T	1.385(3)	C2Q	C3Q	1.383(4)
C1J	C6J	1.397(4)	C2L	C3L	1.390(4)
C2G	C3G	1.391(3)	C3V	C4V	1.377(4)
C5C	C6C	1.390(3)	C4V	C5V	1.388(4)
C4D	C5D	1.390(4)	C4F	C3F	1.385(4)
C1M	C2M	1.389(4)	C3E	C4E	1.393(4)
C1M	C6M	1.392(4)	C2R	C3R	1.387(4)
C2O	C3O	1.386(3)	C4G	C5G	1.386(4)
C2H	C3H	1.390(3)	C4N	C5N	1.381(4)
C3G	C4G	1.378(4)	C6V	C5V	1.387(4)
C4T	C5T	1.379(4)	C3A	C4A	1.383(4)
C4T	C3T	1.383(4)	C2B	C3B	1.381(4)
C6K	C5K	1.391(3)	C4Q	C3Q	1.388(4)
C5U	C4U	1.381(4)	C4L	C3L	1.386(5)
C4O	C5O	1.382(4)	C2M	C3M	1.388(4)
C4O	C3O	1.391(4)	C6I	C5I	1.385(4)
C6G	C5G	1.382(4)	C6W	C5W	1.402(5)
C43	C53	1.527(4)	C4A	C5A	1.375(5)
C43	C63	1.536(4)	C6M	C5M	1.385(4)
C5O	C6O	1.387(3)	C5X	C4X	1.373(5)
C6X	C5X	1.390(4)	C6B	C5B	1.394(5)
C6X	C1X	1.390(4)	C2W	C3W	1.383(5)
C2S	C3S	1.384(4)	C3M	C4M	1.382(6)
C2C	C3C	1.383(3)	C5M	C4M	1.367(6)
C4P	C5P	1.387(4)	C3B	C4B	1.357(6)
C2F	C3F	1.391(3)	C4I	C3I	1.370(7)
C5S	C4S	1.387(4)	C4I	C5I	1.379(7)
C6N	C5N	1.397(4)	C4B	C5B	1.400(7)
C2A	C3A	1.381(4)	C5W	C4W	1.376(8)
C3S	C4S	1.391(4)	C2X	C3X	1.389(5)
C4K	C5K	1.384(4)	C3W	C4W	1.362(8)
C3H	C4H	1.381(4)	C4X	C3X	1.384(7)
C5L	C4L	1.374(5)			
C1W	C6W	1.384(4)			

**Table 4.** Bond Angles in ° for **MP20\_47**.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
N14	P14	N24	113.91(10)	N22	P12	N32	111.41(9)
N14	P14	N34	116.50(10)	N12	P12	C42	103.64(10)
N24	P14	N34	110.71(10)	N22	P12	C42	105.23(10)
N14	P14	C44	103.86(10)	N32	P12	C42	104.73(9)
N24	P14	C44	105.73(10)	N23	P13	N13	114.41(10)
N34	P14	C44	104.84(10)	N23	P13	N33	113.40(10)
N12	P12	N22	115.17(9)	N13	P13	N33	113.93(10)
N12	P12	N32	115.21(9)	N23	P13	C43	104.68(11)

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
N13	P13	C43	104.14(11)	C2R	C1R	C33	119.5(2)
N33	P13	C43	104.83(11)	C6D	C1D	C2D	119.5(2)
N31	P11	N21	111.09(10)	C6D	C1D	C21	120.6(2)
N31	P11	N11	116.41(10)	C2D	C1D	C21	119.9(2)
N21	P11	N11	113.50(10)	C6K	C1K	C2K	118.9(2)
N31	P11	C41	104.69(11)	C6K	C1K	C32	120.72(19)
N21	P11	C41	105.91(11)	C2K	C1K	C32	120.27(18)
N11	P11	C41	103.99(10)	N23	C23	C1O	117.2(2)
C12	N12	P12	142.81(17)	N23	C23	C1P	123.71(19)
C33	N33	P13	133.76(17)	C1O	C23	C1P	119.09(18)
C23	N23	P13	135.96(17)	N24	C24	C1V	117.2(2)
C24	N24	P14	135.81(17)	N24	C24	C1U	125.6(2)
C22	N22	P12	134.31(17)	C1V	C24	C1U	117.11(19)
C32	N32	P12	134.32(16)	C2L	C1L	C6L	120.2(2)
C11	N11	P11	135.73(18)	C2L	C1L	C32	118.6(2)
C21	N21	P11	133.57(17)	C6L	C1L	C32	121.2(2)
C31	N31	P11	135.79(17)	C6H	C1H	C2H	119.4(2)
C14	N14	P14	141.50(17)	C6H	C1H	C12	120.06(19)
C13	N13	P13	133.38(16)	C2H	C1H	C12	120.55(19)
C34	N34	P14	131.86(18)	C3P	C2P	C1P	119.7(2)
C3K	C2K	C1K	120.2(2)	C5S	C6S	C1S	119.9(2)
N33	C33	C1Q	118.0(2)	C6I	C1I	C2I	120.1(3)
N33	C33	C1R	123.9(2)	C6I	C1I	C22	119.0(2)
C1Q	C33	C1R	118.12(19)	C2I	C1I	C22	120.9(2)
N22	C22	C1J	117.6(2)	C6Q	C1Q	C2Q	119.1(2)
N22	C22	C1I	124.18(19)	C6Q	C1Q	C33	121.1(2)
C1J	C22	C1I	118.20(19)	C2Q	C1Q	C33	119.7(2)
C62	C42	C52	110.99(18)	C3J	C4J	C5J	120.3(2)
C62	C42	P12	110.82(15)	N14	C14	C1T	116.3(2)
C52	C42	P12	110.91(15)	N14	C14	C1S	123.77(19)
C5H	C6H	C1H	119.9(2)	C1T	C14	C1S	119.87(19)
C2G	C1G	C6G	118.5(2)	C6J	C5J	C4J	119.6(2)
C2G	C1G	C12	122.04(19)	C4D	C3D	C2D	120.6(2)
C6G	C1G	C12	119.1(2)	C2S	C1S	C6S	119.6(2)
C6E	C1E	C2E	119.6(2)	C2S	C1S	C14	120.0(2)
C6E	C1E	C31	120.8(2)	C6S	C1S	C14	120.39(19)
C2E	C1E	C31	119.7(2)	C1L	C6L	C5L	119.6(2)
N32	C32	C1K	117.75(18)	C2C	C1C	C6C	119.2(2)
N32	C32	C1L	124.51(19)	C2C	C1C	C21	119.5(2)
C1K	C32	C1L	117.74(18)	C6C	C1C	C21	121.3(2)
C6U	C1U	C2U	119.7(2)	C2F	C1F	C6F	120.2(2)
C6U	C1U	C24	119.6(2)	C2F	C1F	C31	118.76(19)
C2U	C1U	C24	120.5(2)	C6F	C1F	C31	121.0(2)
C6N	C1N	C2N	120.0(2)	C1U	C6U	C5U	120.0(2)
C6N	C1N	C13	120.9(2)	C64	C44	C54	111.5(2)
C2N	C1N	C13	119.09(19)	C64	C44	P14	110.32(16)
N31	C31	C1E	117.48(19)	C54	C44	P14	110.83(16)
N31	C31	C1F	123.11(19)	C6V	C1V	C2V	119.1(2)
C1E	C31	C1F	119.38(19)	C6V	C1V	C24	120.3(2)
C5E	C6E	C1E	120.3(2)	C2V	C1V	C24	120.5(2)
C6T	C1T	C2T	118.8(2)	N21	C21	C1C	117.4(2)
C6T	C1T	C14	119.2(2)	N21	C21	C1D	123.9(2)
C2T	C1T	C14	122.0(2)	C1C	C21	C1D	118.61(19)
C6A	C1A	C2A	118.6(2)	N11	C11	C1A	117.8(2)
C6A	C1A	C11	121.5(2)	N11	C11	C1B	124.2(2)
C2A	C1A	C11	119.8(2)	C1A	C11	C1B	118.00(19)
N12	C12	C1G	117.02(19)	C3N	C2N	C1N	119.9(2)
N12	C12	C1H	124.16(19)	N34	C34	C1X	118.0(2)
C1G	C12	C1H	118.71(18)	N34	C34	C1W	124.5(2)
C2K	C3K	C4K	120.4(2)	C1X	C34	C1W	117.5(2)
N13	C13	C1M	118.2(2)	C3J	C2J	C1J	119.9(2)
N13	C13	C1N	123.52(19)	C5D	C6D	C1D	120.3(2)
C1M	C13	C1N	118.3(2)	C5R	C6R	C1R	119.7(3)
C6R	C1R	C2R	120.1(2)	C6O	C1O	C2O	119.1(2)
C6R	C1R	C33	120.4(2)	C6O	C1O	C23	121.3(2)

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C2O	C1O	C23	119.5(2)	C2X	C1X	C34	119.6(3)
C5T	C6T	C1T	120.8(2)	C6X	C1X	C34	120.8(2)
C4P	C3P	C2P	120.1(2)	C5U	C4U	C3U	120.4(2)
C5P	C6P	C1P	120.1(2)	C2C	C3C	C4C	120.2(2)
C3E	C2E	C1E	119.9(2)	C6B	C1B	C2B	120.6(3)
C6H	C5H	C4H	120.3(2)	C6B	C1B	C11	120.8(2)
C3U	C2U	C1U	120.1(2)	C2B	C1B	C11	118.6(2)
C6P	C1P	C2P	119.8(2)	C6E	C5E	C4E	119.9(2)
C6P	C1P	C23	119.8(2)	C4Q	C5Q	C6Q	120.3(3)
C2P	C1P	C23	120.3(2)	C4N	C3N	C2N	120.6(2)
C1Q	C6Q	C5Q	120.0(2)	C3I	C2I	C1I	119.8(3)
C5C	C4C	C3C	120.2(2)	C4F	C5F	C6F	120.7(2)
C3T	C2T	C1T	119.9(2)	C4P	C5P	C6P	119.7(2)
C6J	C1J	C2J	119.1(2)	C3Q	C2Q	C1Q	120.4(3)
C6J	C1J	C22	120.4(2)	C4U	C3U	C2U	119.8(2)
C2J	C1J	C22	120.4(2)	C2O	C3O	C4O	120.2(2)
C3G	C2G	C1G	120.7(2)	C1L	C2L	C3L	119.7(3)
C4C	C5C	C6C	120.2(2)	C5S	C4S	C3S	119.8(2)
C3D	C2D	C1D	119.8(2)	C4V	C3V	C2V	120.4(2)
C3D	C4D	C5D	119.6(2)	C5F	C6F	C1F	119.3(2)
C2M	C1M	C6M	119.3(2)	C3V	C4V	C5V	120.2(2)
C2M	C1M	C13	119.9(2)	C5F	C4F	C3F	120.0(2)
C6M	C1M	C13	120.7(2)	C2E	C3E	C4E	120.1(3)
C3O	C2O	C1O	120.2(2)	C3R	C2R	C1R	119.6(3)
C3H	C2H	C1H	120.0(2)	C4R	C5R	C6R	120.8(3)
C4G	C3G	C2G	120.0(2)	C3G	C4G	C5G	120.2(2)
C5T	C4T	C3T	119.8(2)	C5E	C4E	C3E	120.2(2)
C5K	C6K	C1K	120.4(2)	C4F	C3F	C2F	120.1(2)
C4U	C5U	C6U	120.1(2)	C3N	C4N	C5N	119.7(2)
C5O	C4O	C3O	119.9(2)	C6G	C5G	C4G	120.3(2)
C5G	C6G	C1G	120.3(2)	C5V	C6V	C1V	120.6(2)
C4T	C5T	C6T	119.9(2)	C4K	C5K	C6K	120.1(2)
C53	C43	C63	111.8(2)	C2A	C3A	C4A	119.8(3)
C53	C43	P13	112.01(19)	C3B	C2B	C1B	120.5(3)
C63	C43	P13	109.62(18)	C5Q	C4Q	C3Q	120.3(3)
C5C	C6C	C1C	119.9(2)	C2R	C3R	C4R	120.2(3)
C4O	C5O	C6O	120.3(2)	C4N	C5N	C6N	120.8(2)
C4J	C3J	C2J	120.4(2)	C5L	C4L	C3L	120.5(2)
C6D	C5D	C4D	120.0(2)	C3M	C2M	C1M	120.2(3)
C5X	C6X	C1X	120.6(3)	C1I	C6I	C5I	119.4(3)
C3S	C2S	C1S	120.1(2)	C1W	C6W	C5W	118.4(4)
C3C	C2C	C1C	120.2(2)	C5A	C4A	C3A	120.2(3)
C3P	C4P	C5P	120.5(2)	C5M	C6M	C1M	120.1(3)
C1F	C2F	C3F	119.7(2)	C4A	C5A	C6A	120.6(3)
C6S	C5S	C4S	120.4(2)	C6V	C5V	C4V	119.7(3)
C1N	C6N	C5N	119.0(2)	C4X	C5X	C6X	119.4(3)
C3A	C2A	C1A	120.9(2)	C1B	C6B	C5B	118.2(3)
C2S	C3S	C4S	120.2(2)	C4L	C3L	C2L	119.8(3)
C5K	C4K	C3K	119.9(2)	C3W	C2W	C1W	120.0(4)
C5O	C6O	C1O	120.3(2)	C4M	C3M	C2M	119.5(3)
C4H	C3H	C2H	120.2(2)	C4M	C5M	C6M	120.1(3)
C5J	C6J	C1J	120.7(2)	C2Q	C3Q	C4Q	119.9(3)
C4L	C5L	C6L	120.2(3)	C4B	C3B	C2B	119.5(3)
C6W	C1W	C2W	120.4(3)	C3I	C4I	C5I	120.4(3)
C6W	C1W	C34	120.7(3)	C4I	C3I	C2I	120.0(3)
C2W	C1W	C34	118.9(3)	C3B	C4B	C5B	121.0(3)
C4T	C3T	C2T	120.8(2)	C5M	C4M	C3M	120.8(3)
C61	C41	C51	111.5(2)	C4W	C5W	C6W	120.4(4)
C61	C41	P11	110.56(18)	C6B	C5B	C4B	120.2(4)
C51	C41	P11	110.55(16)	C4I	C5I	C6I	120.2(4)
C5R	C4R	C3R	119.6(2)	C1X	C2X	C3X	119.3(4)
C3H	C4H	C5H	120.1(2)	C4W	C3W	C2W	119.8(4)
C5A	C6A	C1A	119.9(3)	C3W	C4W	C5W	120.9(4)
C3V	C2V	C1V	119.9(2)	C5X	C4X	C3X	120.3(3)
C2X	C1X	C6X	119.6(3)	C4X	C3X	C2X	120.5(4)

**Table 5.** Hydrogen Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for MP20\_47.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>iso</sub>
H2K	8175.46	2615.95	1602.73	29
H42	8387.53	3905.63	515.04	27
H6H	8748.01	3429.34	2152.11	32
H6E	2413.05	2939.83	1114.9	36
H3K	8233.07	1689.06	1726.25	38
H2P	1724.22	5821.35	4503.47	34
H6S	2188.69	9783.95	2129.86	35
H4J	1614.65	5413.63	288.67	40
H5J	2926.3	4657.48	67.74	43
H3D	-1252.71	1338	887.2	41
H6L	4338.01	3729.93	1076.04	36
H6U	2602.11	10918.17	4021.81	36
H44	1618.92	8860.01	4435.1	31
H2N	-3071.81	6079.23	6271.9	34
H2J	4078.42	5783.33	1240.46	37
H6D	1243.09	2080	-363.47	39
H6R	-1803.93	7827.67	4915.35	40
H52A	10314.11	3785.99	1163.42	48
H52B	10558.69	3620.27	637.31	48
H52C	9549.73	3307.76	972.38	48
H6T	242.1	10486.4	3505.92	40
H3P	2885.83	6397.89	3989.98	42
H6P	50.51	7116.66	5187.89	37
H2E	2310.4	1309.4	1185.99	38
H5H	7849.42	2843.84	2718.58	39
H2U	4058.44	10082.41	2892.32	41
H6Q	-2265.98	7957.36	3678.55	40
H4C	-247.41	-391.14	-1389.94	41
H2T	-282.22	9980.26	2212.64	37
H2G	9468.86	4694.17	2895.63	34
H5C	-1631.22	209.38	-960.8	42
H2D	74.95	778.35	394.36	37
H4D	-1387.29	2262.29	746.82	41
H2O	-1011.15	5179.86	5639.07	38
H2H	6925.31	4693.71	2842.66	35
H3G	11089.38	5272.43	3070.56	43
H4T	-1879.69	11405.64	2671.12	52
H6K	4256.45	2651.15	1885.56	37
H5U	1950.75	11621.44	3540.68	43
H4O	2126.9	4642.22	6279.27	41
H6G	9642.71	5298	1584.55	39
H5T	-971.05	11273.56	3374.69	49
H43	-3052.09	5603.75	4689.8	39
H6C	-780.07	846.67	-493.32	38
H5O	3343.42	5332.27	5932.1	39
H62A	8665.65	4855.59	563.76	47
H62B	9911.79	4552.24	324.45	47
H62C	9890.1	4736.12	845.57	47
H3J	2207.54	5978.94	863.44	41
H5D	-151.59	2633.04	113.64	43
H6X	1842.84	7691.86	3276.66	42
H2S	477.11	8605.72	2923.01	37
H2C	2867.05	248.54	-872.13	38
H4P	2709.12	7325.22	4098.03	43
H2F	5661.41	2344.39	749.63	36
H5S	2815.75	9155.28	1556.4	44
H6N	-1172.31	7455.26	5947.22	39
H2A	7069.03	2193.6	-464.09	41
H3S	1079.56	7984	2340.95	43

Atom	x	y	z	$U_{iso}$
H4K	6306.44	1234.94	1899.77	43
H6O	2404.75	5944.37	5432.17	34
H3H	5974.96	4097.18	3390.48	42
H6J	4809.73	4461.45	437.57	39
H5L	2413.65	4226.77	1286.47	50
H3T	-1536.4	10758.99	2094.57	49
H4I	4683	590.38	294.79	35
H4R	-5263.1	8646.99	5064.56	55
H4H	6477.2	3178.67	3339.04	42
H6A	5141.79	2627.21	-1581.51	46
H2V	5422.81	10838.62	3770.05	42
H4U	2436.36	11570.83	2742.76	47
H3C	1999.36	-371.23	-1346.66	42
H5E	1182.32	2999.64	1827.56	46
H5Q	-1643.47	7996.53	2882.37	50
H3N	-1369.02	5779.49	6698.07	45
H2I	4980.34	4954.07	2056.73	55
H5F	3883.71	3605.35	-246.96	49
H5P	1320.17	7687.43	4702.42	44
H2Q	-1228.89	6369.64	3685.56	47
H3U	3467.57	10801.01	2415.45	50
H3O	-38.12	4555.48	6120.35	43
H2L	5034.07	3600.06	2429.14	52
H4S	2245.44	8258.2	1655.6	45
H3V	7278.98	10995.06	4149.17	48
H6F	2617.07	2906.56	62.69	40
H4V	8020.61	10366.91	4672.96	50
H4F	6031.6	3667.62	-73.25	47
H3E	1114.04	1371.84	1905.88	49
H54A	-583.43	8651.93	4388.37	61
H54B	283	8393.18	3966.76	61
H54C	-562.73	8924.38	3892.2	61
H2R	-4676.61	7463.38	4110.63	45
H64A	27.84	9790.27	4271.63	57
H64B	1361.59	9818.93	4498.75	57
H64C	187.25	9517.95	4760.21	57
H5R	-3133.54	8513.29	5258.71	51
H4G	11990.65	5852.71	2505.19	50
H51A	6695.72	850.73	534.83	55
H51B	5594.68	1282.19	696.3	55
H51C	6575.11	1401.41	260.98	55
H4E	532.38	2216.73	2222.69	51
H3F	6915.39	3046.71	433.09	44
H4N	435.07	6305.34	6747.24	51
H5G	11222.95	5884.53	1771.19	50
H6V	5025.17	9419.74	4464.48	50
H5K	4325.43	1718.02	1993.99	45
H3A	8834.94	2685.24	-757.13	50
H2B	2932.54	2732.52	-957.82	51
H4Q	-842.2	7230.41	2493.33	57
H3R	-6032.96	8125.47	4484.24	54
H5N	532.23	7139.28	6375.17	52
H61A	6431.27	856.82	-482.07	62
H61B	5312.82	441.38	-499.71	62
H61C	6492.24	310.79	-198.42	62
H4L	1835.94	4426.57	2057.71	64
H63A	-3623.43	5515.86	5491.62	68
H63B	-4830.65	5380.33	5218.47	68
H63C	-4780.2	5944.62	5460.98	68
H2M	-5636.84	7242.05	5454.74	52
H6I	7250.8	5784.28	1110.89	50
H6W	5637.44	8723.22	3729.62	56
H4A	8751.75	3153.25	-1456.86	54
H6M	-3625.59	7490.42	6568.67	52
H5A	6920.5	3125.05	-1864.93	58

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>iso</sub>
H5V	6902.12	9575.54	4830.84	58
H5X	2015.59	6778.49	3088.38	55
H6B	4098.7	1210.42	-1328.26	54
H53A	-5103.42	6396.8	4662.27	78
H53B	-5093.02	5824.79	4429.13	78
H53C	-4092.27	6256.8	4236.51	78
H3L	3145	4122.91	2631.39	71
H2W	4351.9	8919.53	2451.18	64
H3M	-7353.32	7787.52	5784.62	71
H5M	-5331.11	8046.71	6886.11	71
H3Q	-634.67	6414.54	2892.44	59
H3B	1124.85	2679.01	-1382.62	71
H4I	6955.52	6211.71	2457.68	86
H3I	5520.01	5529.93	2635.89	79
H4B	789.64	1899.51	-1770.63	83
H4M	-7180.74	8186.53	6499.29	77
H5W	7380.85	9281.37	3497.92	90
H5B	2269.36	1165.84	-1756.93	84
H5I	7797.68	6350.04	1697.72	77
H2X	5635.26	7859.79	2842.09	101
H3W	6048.09	9494.32	2243.5	96
H4W	7560.29	9658.16	2761.39	105
H4X	4015.65	6402.57	2807.4	94
H3X	5795.73	6945.24	2656.37	148

### Citation

[1] Sheldrick, G.M. (2015). Acta Cryst. A71, 3-8.

## 8. LIHTLITSENTS

### **Lihlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Marta-Lisette Pikma,

1. Annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihlitsentsi) minu loodud teose „Uudsete fosfororgaaniliste ühendite süntees“, mille juhendaja on Agnes Kütt, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates **30.05.2024** kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

*Marta-Lisette Pikma*

**24.05.2021**