

# Understanding the structural properties of *p*-xylylenebis(triphenylphosphonium) cation under influence of different pH and anions

Irene Ling\*, Alexandre N. Sobolev, Brian W. Skelton and Colin L. Raston

## Supporting Information (SI)

### Structural analysis

Table S1. *p*-Sulfonated calix[4]arene dihedral angles for compounds **3** to **5**.

Compound	Dihedral angles
Compound <b>3</b>	<i>Calixarene 1</i> : 67.1(7)°, 51.9(4)°, 69.1(8)°, 43.4(6)°
	<i>Calixarene 2</i> : 57.8(5)°, 44.6(8)°, 74.7(6)°, 41.2(7)°
Compound <b>4</b>	<i>Calixarene 1</i> : 59.7(2)°, 57.3(1)°, 53.3(1)°, 49.3(1)°
	<i>Calixarene 2</i> : 56.0(2)°, 72.2(1)°, 48.1(1)°, 50.6(2)°
Compound <b>5</b>	<i>Calixarene 1</i> : 72.0 (6)°, 43.5(5)°, 55.4(5)°, 43.8(6)°
	<i>Calixarene 2</i> : 57.1(7)°, 39.2(6)°, 72.2 (5)°, 43.5(8)°

## Hirshfeld surface analysis

Table S2. Summary of percentages of contribution for key intermolecular interactions pertaining to *p*-sulfonated calix[4]arene for compounds **3** to **5**.

<b>Contacts</b>	<b>Compound 3</b>	<b>Compound 4</b>	<b>Compound 5</b>
H...H (%)	23.9	34.8	19.6
H... $\pi$ / $\pi$ ...H (%)	20.5	17.2	17.2
H...O/O...H (%)	48.4	44.0	33.1
$\pi$ ... $\pi$ (%)	2.0	1.6	1.9

Table S3. Selected hydrogen-bond parameters and short intermolecular contacts (Å, °) for compound **3**.

$D-H\cdots A$	$d(D-H)$	$d(H\cdots A)$	$d(D\cdots A)$	$\angle(D-H\cdots A)$
O1A-H1A $\cdots$ O2A	0.84	1.75	2.59(3)	173
O2A-H2A $\cdots$ O3A	0.84	2.16	2.92(3)	150
O2A-H2A $\cdots$ O4A	0.84	2.65	3.27(2)	131
O3A-H3A $\cdots$ O4A	0.84	1.95	2.78(3)	169
O4A-H4A $\cdots$ O1A	0.84	1.76	2.56(3)	161
O1B-H1B $\cdots$ O2B	0.84	1.61	2.45(3)	177
O2B-H2B $\cdots$ O3B	0.84	2.15	2.94(3)	157
O3B-H3B $\cdots$ O4B	0.84	2.03	2.85(3)	165
O4B-H4B $\cdots$ O1B	0.84	1.89	2.73(3)	171
C101-H10B $\cdots$ O31A	0.99	2.65	3.31(3)	124
C102-H10D $\cdots$ O32B <sup>i</sup>	0.99	2.34	3.23(4)	148
C201-H20A $\cdots$ O12B	0.99	2.52	3.16(3)	122
C202-H20D $\cdots$ O21B <sup>i</sup>	0.99	2.20	3.16(4)	165
C301-H30A $\cdots$ O33A <sup>ii</sup>	0.99	2.26	3.23(3)	165
C301-H30B $\cdots$ O13B <sup>iii</sup>	0.99	2.36	3.35(3)	174
C302-H30C $\cdots$ O13A <sup>iv</sup>	0.99	2.22	3.16(3)	158
C302-H30D $\cdots$ O42B	0.99	2.40	3.35(3)	160
C401-H40B $\cdots$ O13A <sup>v</sup>	0.99	2.49	3.47(3)	172
C402-H40C $\cdots$ O13B <sup>iv</sup>	0.99	2.27	3.22(3)	160
C402-H40D $\cdots$ O33A	0.99	2.32	3.29(3)	167

Symmetry codes: (i)  $x-1, y, z$ ; (ii)  $x, y, z-1$ ; (iii)  $-x+1, y+1/2, -z$ ; (iv)  $-x+1, y+1/2, -z+1$ ; (v)  $-x+1, y+1/2, -z+2$ .

Table S4. Selected hydrogen-bond parameters and short intermolecular contacts (Å, °) for compound 4.

$D-H\cdots A$	$d(D-H)$	$d(H\cdots A)$	$d(D\cdots A)$	$\angle(D-H\cdots A)$
O1A-H1A <sup>i</sup> ···O4A	0.85	1.71	2.557(6)	177
O2A-H2A···O3A	0.85	1.67	2.523(6)	178
O4A-H4A···O3A	0.85	1.65	2.500(5)	172
O1B-H1B···O4B	0.85	1.71	2.558(6)	174
O2B-H2B···O3B	0.85	1.91	2.725(6)	160
O4B-H4B···O1B	0.85	1.72	2.558(6)	169
O01W-H01Y···O12A	0.85	1.90	2.708(4)	157
O01W-H01Y···O11A	0.85	2.32	2.894(4)	125
O01W-H01Z···O11B	0.85	1.98	2.801(5)	163
O02W-H02Y···O43A <sup>i</sup>	0.85	1.90	2.721(4)	163
O02W-H02Z···O34W	0.85	1.89	2.634(13)	146
O02W-H02Z···O40W	0.85	2.00	2.822(13)	164
O03W-H03Y···O11B	0.85	1.96	2.774(6)	161
O03W-H03Z···O21B	0.85	1.88	2.698(6)	160
O04W-H04Y···C11	0.85	2.42	3.2421(16)	164
O04W-H04Z···O21B	0.85	1.88	2.719(5)	168
O05W-H05Y···C11	0.85	2.39	3.2358(18)	177
O05W-H05Z···O22A	0.85	1.88	2.732(4)	177
O06W-H06Y···O21A	0.85	1.88	2.730(4)	178
O06W-H06Z···O43A <sup>i</sup>	0.85	1.88	2.731(5)	178
O07W-H07Y···O23W	0.85	1.82	2.665(8)	171
O07W-H07Z···O42W	0.85	1.87	2.711(14)	170
O07W-H07Z···O33W	0.85	2.14	2.879(11)	145
O08W-H08Y···O23A <sup>ii</sup>	0.85	2.10	2.945(4)	179
O08W-H08Z···O09W <sup>ii</sup>	0.85	1.97	2.822(6)	178
O09W-H09Y···O32A <sup>i</sup>	0.85	2.02	2.855(4)	166
O09W-H09Z···O41A <sup>i</sup>	0.85	1.98	2.809(4)	165
O11W-H11Y···O41B <sup>iii</sup>	0.85	1.92	2.766(4)	176
O11W-H11Z···O21W	0.85	1.92	2.764(6)	175
O12W-H12Y···O11W	0.85	2.06	2.895(6)	166
O12W-H12Z···O24W	0.85	1.90	2.728(7)	166
O13W-H13Y···O36B	0.85	2.00	2.828(11)	163
O13W-H13Y···O31B	0.85	2.07	2.893(6)	162
O13W-H13Z···O32W	0.85	1.93	2.754(10)	164
O13W-H13Z···O43W	0.85	2.15	2.90(2)	147
O14W-H14Y···O23A <sup>ii</sup>	0.85	2.02	2.867(4)	177
O14W-H14Z···O22W <sup>iv</sup>	0.85	1.92	2.769(3)	178
O15W-H15Y···O4B	0.85	2.08	2.925(4)	173
O15W-H15Z···O12W	0.85	1.92	2.765(6)	173
O16W-H16Y···O21A <sup>v</sup>	0.85	2.08	2.911(4)	167
O16W-H16Z···O09W <sup>v</sup>	0.85	2.02	2.856(3)	167
O17W-H17Y···O33A <sup>vi</sup>	0.85	1.99	2.831(5)	172
O17W-H17Z···O08W	0.85	2.07	2.910(7)	172
O18W-H18Y···O11W	0.85	1.95	2.796(7)	180
O18W-H18Z···O20W	0.85	1.92	2.772(8)	179
O19W-H19Y···O1A <sup>vii</sup>	0.85	1.91	2.761(4)	174
O19W-H19Z···O12B <sup>iii</sup>	0.85	1.88	2.731(5)	174
O20W-H20Y···O13B <sup>iii</sup>	0.85	2.06	2.862(5)	158
O20W-H20Z···O19W	0.85	1.98	2.785(8)	158
O21W-H21Y···O2A <sup>vii</sup>	0.85	2.08	2.917(4)	170
O21W-H21Z···O19W	0.85	1.87	2.713(8)	169
O22W-H22Y···O16W	0.85	1.99	2.813(7)	164
O22W-H22Z···O17W <sup>iv</sup>	0.85	2.02	2.850(3)	164
O23W-H23Y···O42A <sup>i</sup>	0.85	1.91	2.754(4)	175
O23W-H23Z···O40W	0.85	2.45	2.886(12)	113
O23W-H23Z···O37W	0.85	2.25	2.951(16)	140
O23W-H23Z···O34W	0.85	2.88	3.342(14)	116
O24W-H24Y···O2B	0.85	2.23	3.059(5)	165
O24W-H24Y···O1B	0.85	2.45	2.920(4)	116
O24W-H24Z···O18W	0.85	1.97	2.796(8)	165
O25W-H25Y···O33A <sup>vi</sup>	0.85	1.96	2.781(5)	164
O25W-H25Z···O13W	0.85	1.93	2.762(7)	164
O26W-H26Y···O14W	0.85	1.90	2.736(8)	168

O27W-H27Y...O13B	0.85	2.07	2.894(5)	163
O27W-H27Z...O22B	0.85	2.05	2.865(6)	162
O28W-H28Y...O22B	0.85	2.11	2.906(6)	157
O28W-H28Z...O33B	0.85	2.09	2.827(7)	145
O28W-H28Z...O35B	0.85	2.23	3.051(13)	163
O29W-H29Y...O23B	0.85	1.92	2.738(6)	160
O29W-H29Z...O35W	0.85	2.21	3.02(2)	160
O29W-H29Z...O38W	0.85	2.17	2.888(15)	142

---

Symmetry codes: (i)  $x-1, y, z$ ; (ii)  $x, y-1, z$ ; (iii)  $x+1, y, z$ ; (iv)  $-x+1, -y, -z$ ; (v)  $-x+1, -y+1, -z$ ; (vi)  $x-1, y-1, z$ ; (vii)  $-x+2, -y+1, -z$ .

Table S5. Selected hydrogen-bond parameters and short intermolecular contacts (Å, °) for compound **5**.

<i>D</i> — <i>H</i> ··· <i>A</i>	<i>d</i> ( <i>D</i> — <i>H</i> )	<i>d</i> ( <i>H</i> ··· <i>A</i> )	<i>d</i> ( <i>D</i> ··· <i>A</i> )	∠( <i>D</i> — <i>H</i> ··· <i>A</i> )
O1A-H1A···O4A	0.84	2.02	2.80(2)	155
O2A-H2A···O1A	0.84	1.93	2.76(2)	167
O3A-H3A···O2A	0.84	1.59	2.428(19)	171
O4A-H4A···O3A	0.84	1.67	2.49(2)	165
O1B-H1B···O4B	0.84	1.61	2.440(18)	171
O2B-H2B···O1B	0.84	1.81	2.55(2)	146
O3B-H3B···O2B	0.84	2.07	2.84(2)	153
O4B-H4B···O3B	0.84	1.99	2.81(2)	165
O1C-H1C···O4C	0.84	1.98	2.78(2)	158
O2C-H2C···O1C	0.84	2.03	2.82(2)	158
O3C-H3C···O2C	0.84	1.74	2.57(2)	168
O4C-H4C···O3C	0.84	1.80	2.54(2)	146
C101-H10A···O33B	0.99	2.36	3.32(4)	164
C101-H10B···O25W	0.99	2.35	3.32(3)	167
C102-H10C···O13A	0.99	2.43	3.34(3)	153
C102-H10D···O29W	0.99	2.36	3.34(3)	168
C201-H20A···O22B <sup>ii</sup>	0.99	2.33	3.24(3)	152
C201-H20B···O30W <sup>iii</sup>	0.99	2.31	3.28(4)	169
C202-H20D···O21C <sup>ii</sup>	0.99	2.45	3.24(3)	136
C301-H30A···O42A <sup>iv</sup>	0.99	2.07	3.01(3)	158
C301-H30B···O17W <sup>i</sup>	0.99	2.51	3.49(3)	172
C302-H30C···O22A	0.99	2.60	3.41(3)	139
C302-H30D···O41C	0.99	2.15	3.11(3)	162
C401-H40A···O41C <sup>i</sup>	0.99	2.20	3.16(3)	162

Symmetry codes: (i) 1-x, -y, -z; (ii) x, 1+y, z; (iii) 1-x, 1-y, 1-z; (iv) x, y-1, z.