

Supplementary material for manuscript:

Chloro-carbonyl disorder determination in Vaska-type complexes

Alfred Muller

Department of Chemical Sciences, University of Johannesburg, P.O. Box 524, Auckland Park, 2006, South Africa. Email: mullera@uj.ac.za

1. Synthesis

1.1. Synthesis of starting materials

1.1.1. bis(μ -Chloro)tetracarbonyl-di-rhodium(I)

NOTE: This reaction should be conducted in a well-ventilated fume hood as a copious amount of CO gas is used in the reaction.

RhCl₃.xH₂O (5g) is introduced in a 20x2 cm round glass tube containing a fritted disk of medium porosity and an inlet for CO gas at the bottom. The setup is partially submerged in an oil bath regulated at 96 °C. Care should be taken as anhydrous RhCl₃ is formed at temperatures above 100 °C that does not sublime. Condensed water is formed initially which is removed periodically with cotton wool. With a steady stream of CO gas, [RhCl(CO)₂]₂ is collected intermittently until most of the RhCl₃.xH₂O is converted. The resulting bright orange compound is recrystallized from dry hexane to remove traces of RhCl₃.xH₂O.

Yield: 2g; ~54 % based on RhCl₃.3H₂O

IR : $\nu(\text{CO}) = 1986, 1992, 2056, 2069 \text{ cm}^{-1}$

1.1.2. bis-[η^4 -Cycloocta-1,5-diene- μ -chloroiridium(I)]

A vigorous stream of nitrogen was bubbled through a mixture of ethanol and water (2:1, 180 ml) for 30 minutes. This removes oxygen that can lead to various byproducts. H₂IrCl₆.6H₂O (5g, 0.01mol) and hydroquinone (3.2g, 0.03mol) was dissolved in this solution and refluxed for 1 hour under a nitrogen atmosphere. Cod (5 ml, 0.04mol) was then added to the mixture and refluxed for an additional 4 hours under nitrogen. Distillation of 100cm³ of the solvent resulted

in the formation of the orange product. The mixture was then cooled to room temperature and water (10 ml) was added to the solution. The precipitate was filtered and washed with cold methanol (3x10 ml) after which it was dried overnight in a vacuum desiccator over P₂O₅.

Yield: 2.76 g; 81 %

¹H NMR : δ 4.22(s, 4H); 2.26(s, 4H); 1.53(s, 4H) p.p.m.

IR_{KBr}: ν(C=C) = 1476, 1449 cm⁻¹

1.2.Synthesis of trans-[M(CO)Cl(PPh_{3-n}Cy_n)₂] (n = 1 or 2) complexes

1.2.1. *trans*-Carbonylchloro-bis(cyclohexyldiphenyl phosphine)rhodium(I) (1)

[RhCl(CO)₂]₂ (10 mg, 0.0258 mmol) was dissolved in acetone (5 ml) and PPh₂Cy (28 mg, 0.104 mmol) dissolved in acetone (5 mL) added dropwise. A slight effervescence of CO gas is observed. The mixture is slowly evaporated to give crystals of diffraction quality in quantitative yield, *i.e.* >95 %.

¹H NMR : δ 7.78-7.48(m, 10H); 2.08-0.98(m, 11H) p.p.m.

³¹P NMR {H} : δ 36.92 (d, ¹J_{Rh-P} = 123 Hz) p.p.m.

IR : ν(CO) = 1964 cm⁻¹

1.2.2. *trans*-Carbonylchloro-bis(dicyclohexylphenyl phosphine)rhodium(I) (2)

Trans-[RhCl(CO)(PPhCy₂)₂] was prepared similar to the procedure of **1** in quantitative yield using PPhCy₂ (29 mg, 0.106 mmol).

¹H NMR : δ 7.75-7.41(m, 5H); 2.69-1.1(m, 22H) p.p.m.

³¹P NMR {H} : δ 36.94 (d, ¹J_{Rh-P} = 124 Hz) p.p.m.

IR : ν(CO) = 1966 cm⁻¹

1.2.3. *trans*-Carbonylchloro-bis(cyclohexyldiphenyl phosphine)iridium(I) (3)

The reaction was conducted under a nitrogen atmosphere in a ventilated fume hood. [IrCl(cod)]₂ (10 mg, 0.0149 mmol) was dissolved in a deoxygenated 1:1 mixture of dichloromethane and hexane (10 ml) and PPh₂Cy (16 mg, 0.0596 mmol) dissolved in the same solvent mixture (5 ml) added dropwise. The mixture was stirred for 5 min after which CO gas was bubbled through the mixture until precipitation occurs or all solvents evaporated. The precipitate was dried over P₂O₅

and slow crystallization from acetone yield crystals suitable for X-ray diffraction in quantitative yield.

$^1\text{H NMR}$: δ 7.78-7.38(m, 10H); 2.92-1.28(m, 11H) p.p.m.

IR : $\nu(\text{CO}) = 1962 \text{ cm}^{-1}$

1.2.4. *trans*-Carbonylchloro-bis(dicyclohexyl phenylphosphine)iridium(I) (4)

Trans-[IrCl(CO)(PPhCy₂)₂] was prepared similar to the procedure of **3** in quantitative yield using PPhCy₂ (16.5 mg, 0.0601 mmol).

$^1\text{H NMR}$: δ 7.79-7.41(m, 5H); 2.78-1.16(m, 22H) p.p.m.

IR : $\nu(\text{CO}) = 1952 \text{ cm}^{-1}$

2. Single crystal X-ray crystallography

Table S1: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *trans*-[RhCl(CO)(PPh₂Cy)₂] (**1**). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Rh	5000	5000	5000	38(1)
P	3042(1)	4772(1)	3054(1)	40(1)
Cl	3378(4)	4034(5)	5855(4)	60(1)
C	6224(17)	5670(20)	4370(15)	53(3)
O	7060(17)	6130(20)	3953(17)	85(4)
C(11)	2668(6)	6676(6)	3446(5)	58(1)
C(12)	3298(9)	7517(8)	2952(8)	87(2)
C(13)	3082(11)	9008(9)	3348(10)	108(3)
C(14)	2346(10)	9665(8)	4313(8)	94(2)
C(15)	1697(10)	8840(8)	4787(8)	90(2)
C(16)	1930(8)	7355(7)	4436(6)	73(2)
C(21A)	1200(30)	3520(30)	2530(30)	55(6)
C(21B)	1260(20)	3710(20)	2700(20)	38(4)
C(22A)	-140(30)	3930(30)	2220(30)	97(8)
C(22B)	-100(20)	3924(19)	1720(18)	60(3)
C(23A)	-1420(30)	2990(40)	1850(30)	123(10)
C(23B)	-1530(20)	3070(30)	1550(30)	82(5)
C(24A)	-1350(20)	1580(30)	1740(30)	98(7)
C(24B)	-1551(19)	1510(20)	1170(20)	83(5)
C(25A)	0(30)	1200(30)	2090(40)	84(7)
C(25B)	-210(20)	1170(20)	1970(40)	68(5)
C(26A)	1260(20)	2140(30)	2410(40)	65(6)
C(26B)	1269(18)	2030(20)	2230(30)	59(5)
C(31A)	3329(18)	3892(19)	1255(14)	56(5)
C(31B)	3450(20)	4016(16)	1361(16)	49(5)
C(32A)	2591(17)	4194(19)	170(20)	66(4)
C(32B)	2146(16)	3820(20)	50(20)	54(4)
C(33A)	2780(20)	3490(30)	-1160(20)	78(4)
C(33B)	2510(30)	3200(40)	-1330(20)	95(8)
C(34A)	3640(20)	2380(20)	-1419(19)	81(5)
C(34B)	3260(30)	1970(20)	-1635(19)	77(5)
C(35A)	4430(20)	2160(30)	-310(20)	78(6)
C(35B)	4460(30)	2000(30)	-420(20)	64(5)
C(36A)	4230(30)	2890(30)	1010(20)	58(5)
C(36B)	4180(40)	2650(30)	1030(20)	49(5)

Table S2: Bond lengths (Å) and angles (°) for *trans*-[RhCl(CO)(PPh₂Cy)₂] (1)

Rh-C	1.741(15)
Rh-C ⁱ	1.741(15)
Rh-P	2.308(2)
Rh-P ⁱ	2.308(2)
Rh-Cl	2.369(5)
Rh-Cl ⁱ	2.369(5)
P-C(31B)	1.806(17)
P-C(21B)	1.807(16)
P-C(31A)	1.853(11)
P-C(11)	1.856(7)
P-C(21A)	1.89(2)
Cl-O ⁱ	0.560(9)
Cl-C ⁱ	0.631(13)
C-Cl ⁱ	0.631(12)
C-O	1.183(15)
O-Cl ⁱ	0.560(9)
C(11)-C(12)	1.378(8)
C(11)-C(16)	1.382(9)
C(12)-C(13)	1.417(11)
C(12)-H(12)	0.9300
C(13)-C(14)	1.358(13)
C(13)-H(13)	0.9300
C(14)-C(15)	1.357(11)
C(14)-H(14)	0.9300
C(15)-C(16)	1.424(9)
C(15)-H(15)	0.9300
C(16)-H(16)	0.9300
C(21A)-C(22A)	1.35(2)
C(21A)-C(26A)	1.35(3)
C(21B)-C(22B)	1.519(17)
C(21B)-C(26B)	1.55(2)
C(21B)-H(21B)	0.9800
C(22A)-C(23A)	1.36(2)
C(22A)-H(22A)	0.9300
C(22B)-C(23B)	1.491(18)
C(22B)-H(22B)	0.9700
C(22B)-H(22C)	0.9700
C(23A)-C(24A)	1.38(3)
C(23A)-H(23A)	0.9300
C(23B)-C(24B)	1.44(3)
C(23B)-H(23B)	0.9700
C(23B)-H(23C)	0.9700
C(24A)-C(25A)	1.36(2)
C(24A)-H(24A)	0.9300
C(24B)-C(25B)	1.477(19)
C(24B)-H(24B)	0.9700
C(24B)-H(24C)	0.9700
C(25A)-C(26A)	1.35(2)
C(25A)-H(25A)	0.9300
C(25B)-C(26B)	1.504(18)
C(25B)-H(25B)	0.9700
C(25B)-H(25C)	0.9700
C(26A)-H(26A)	0.9300
C(26B)-H(26B)	0.9700
C(26B)-H(26C)	0.9700
C(31A)-C(32A)	1.36(2)
C(31A)-C(36A)	1.34(3)
C(31B)-C(32B)	1.531(19)

C(31B)-C(36B)	1.52(2)
C(31B)-H(31B)	0.9800
C(32A)-C(33A)	1.36(2)
C(32A)-H(32A)	0.9300
C(32B)-C(33B)	1.49(2)
C(32B)-H(32B)	0.9700
C(32B)-H(32C)	0.9700
C(33A)-C(34A)	1.39(3)
C(33A)-H(33A)	0.9300
C(33B)-C(34B)	1.42(3)
C(33B)-H(33B)	0.9700
C(33B)-H(33C)	0.9700
C(34A)-C(35A)	1.35(2)
C(34A)-H(34A)	0.9300
C(34B)-C(35B)	1.47(2)
C(34B)-H(34B)	0.9700
C(34B)-H(34C)	0.9700
C(35A)-C(36A)	1.35(2)
C(35A)-H(35A)	0.9300
C(35B)-C(36B)	1.51(2)
C(35B)-H(35B)	0.9700
C(35B)-H(35C)	0.9700
C(36A)-H(36A)	0.9300
C(36B)-H(36B)	0.9700
C(36B)-H(36C)	0.9700
C-Rh-C ⁱ	180.0(11)
C-Rh-P	88.8(4)
C ⁱ -Rh-P	91.2(4)
C-Rh-P ⁱ	91.2(4)
C ⁱ -Rh-P ⁱ	88.8(4)
P-Rh-P ⁱ	180.0
C-Rh-Cl	178.3(5)
C ⁱ -Rh-Cl	1.7(5)
P-Rh-Cl	92.22(14)
P ⁱ -Rh-Cl	87.78(14)
C-Rh-Cl ⁱ	1.7(5)
C ⁱ -Rh-Cl ⁱ	178.3(5)
P-Rh-Cl ⁱ	87.78(14)
P ⁱ -Rh-Cl ⁱ	92.22(14)
Cl-Rh-Cl ⁱ	180.000(1)
C ⁱ -Cl-Rh	4.8(15)
Cl ⁱ -C-O	6.4(11)
Cl ⁱ -C-Rh	173(2)
Cl ⁱ -O-C	7.2(12)
O-C-Rh	180(2)
O ⁱ -Cl-C ⁱ	166(2)
O ⁱ -Cl-Rh	171(2)
C(11)-C(12)-C(13)	120.7(7)
C(11)-C(12)-H(12)	119.6
C(11)-C(16)-C(15)	119.2(6)
C(11)-C(16)-H(16)	120.4
C(11)-P-C(21A)	107.6(10)
C(11)-P-Rh	108.10(15)
C(12)-C(11)-C(16)	118.6(6)
C(12)-C(11)-P	121.6(5)
C(12)-C(13)-H(13)	119.9
C(13)-C(12)-H(12)	119.6
C(13)-C(14)-H(14)	120.3
C(14)-C(13)-C(12)	120.1(7)

C(14)-C(13)-H(13)	119.9
C(14)-C(15)-C(16)	121.1(8)
C(14)-C(15)-H(15)	119.5
C(15)-C(14)-C(13)	119.5(7)
C(15)-C(14)-H(14)	120.3
C(15)-C(16)-H(16)	120.4
C(16)-C(11)-P	119.0(4)
C(16)-C(15)-H(15)	119.5
C(21A)-C(22A)-C(23A)	120.2(12)
C(21A)-C(22A)-H(22A)	119.9
C(21A)-C(26A)-H(26A)	119.5
C(21A)-P-Rh	118.1(9)
C(21B)-C(22B)-H(22B)	109.1
C(21B)-C(22B)-H(22C)	109.1
C(21B)-C(26B)-H(26B)	109.0
C(21B)-C(26B)-H(26C)	109.0
C(21B)-P-C(11)	104.0(7)
C(21B)-P-C(21A)	5.3(14)
C(21B)-P-C(31A)	103.0(8)
C(21B)-P-Rh	116.7(6)
C(22A)-C(21A)-P	123(2)
C(22A)-C(23A)-C(24A)	119.4(12)
C(22A)-C(23A)-H(23A)	120.3
C(22B)-C(21B)-C(26B)	111.7(11)
C(22B)-C(21B)-H(21B)	104.7
C(22B)-C(21B)-P	116.4(11)
C(22B)-C(23B)-H(23B)	108.3
C(22B)-C(23B)-H(23C)	108.3
C(23A)-C(22A)-H(22A)	119.9
C(23A)-C(24A)-H(24A)	120.3
C(23B)-C(22B)-C(21B)	112.3(9)
C(23B)-C(22B)-H(22B)	109.1
C(23B)-C(22B)-H(22C)	109.1
C(23B)-C(24B)-C(25B)	116.1(11)
C(23B)-C(24B)-H(24B)	108.3
C(23B)-C(24B)-H(24C)	108.3
C(24A)-C(23A)-H(23A)	120.3
C(24A)-C(25A)-H(25A)	120.1
C(24B)-C(23B)-C(22B)	115.8(12)
C(24B)-C(23B)-H(23B)	108.3
C(24B)-C(23B)-H(23C)	108.3
C(24B)-C(25B)-C(26B)	115.9(11)
C(24B)-C(25B)-H(25B)	108.3
C(24B)-C(25B)-H(25C)	108.3
C(25A)-C(24A)-C(23A)	119.4(12)
C(25A)-C(24A)-H(24A)	120.3
C(25A)-C(26A)-C(21A)	120.9(12)
C(25A)-C(26A)-H(26A)	119.5
C(25B)-C(24B)-H(24B)	108.3
C(25B)-C(24B)-H(24C)	108.3
C(25B)-C(26B)-C(21B)	112.8(11)
C(25B)-C(26B)-H(26B)	109.0
C(25B)-C(26B)-H(26C)	109.0
C(26A)-C(21A)-C(22A)	119.8(12)
C(26A)-C(21A)-P	117.3(18)
C(26A)-C(25A)-C(24A)	119.9(11)
C(26A)-C(25A)-H(25A)	120.1
C(26B)-C(21B)-H(21B)	104.7
C(26B)-C(21B)-P	113.3(12)
C(26B)-C(25B)-H(25B)	108.3

C(26B)-C(25B)-H(25C)	108.3
C(31A)-C(32A)-H(32A)	119.9
C(31A)-C(36A)-C(35A)	121.8(11)
C(31A)-C(36A)-H(36A)	119.1
C(31A)-P-C(11)	108.2(6)
C(31A)-P-C(21A)	98.1(9)
C(31A)-P-Rh	116.0(6)
C(31B)-C(32B)-H(32B)	109.0
C(31B)-C(32B)-H(32C)	109.0
C(31B)-C(36B)-H(36B)	108.7
C(31B)-C(36B)-H(36C)	108.7
C(31B)-P-C(11)	106.5(5)
C(31B)-P-C(21A)	102.3(9)
C(31B)-P-C(21B)	107.3(9)
C(31B)-P-C(31A)	4.2(9)
C(31B)-P-Rh	113.4(6)
C(32A)-C(31A)-P	121.3(12)
C(32A)-C(33A)-C(34A)	118.9(10)
C(32A)-C(33A)-H(33A)	120.6
C(32B)-C(31B)-H(31B)	104.4
C(32B)-C(31B)-P	114.0(13)
C(32B)-C(33B)-H(33B)	108.0
C(32B)-C(33B)-H(33C)	108.0
C(33A)-C(32A)-C(31A)	120.1(10)
C(33A)-C(32A)-H(32A)	119.9
C(33A)-C(34A)-H(34A)	120.1
C(33B)-C(32B)-C(31B)	113.0(11)
C(33B)-C(32B)-H(32B)	109.0
C(33B)-C(32B)-H(32C)	109.0
C(33B)-C(34B)-C(35B)	117.7(11)
C(33B)-C(34B)-H(34B)	107.9
C(33B)-C(34B)-H(34C)	107.9
C(34A)-C(33A)-H(33A)	120.6
C(34A)-C(35A)-C(36A)	119.2(10)
C(34A)-C(35A)-H(35A)	120.4
C(34B)-C(33B)-C(32B)	117.1(13)
C(34B)-C(33B)-H(33B)	108.0
C(34B)-C(33B)-H(33C)	108.0
C(34B)-C(35B)-C(36B)	115.5(11)
C(34B)-C(35B)-H(35B)	108.4
C(34B)-C(35B)-H(35C)	108.4
C(35A)-C(34A)-C(33A)	119.7(10)
C(35A)-C(34A)-H(34A)	120.1
C(35A)-C(36A)-H(36A)	119.1
C(35B)-C(34B)-H(34B)	107.9
C(35B)-C(34B)-H(34C)	107.9
C(35B)-C(36B)-C(31B)	114.3(12)
C(35B)-C(36B)-H(36B)	108.7
C(35B)-C(36B)-H(36C)	108.7
C(36A)-C(31A)-C(32A)	119.6(10)
C(36A)-C(31A)-P	118.9(11)
C(36A)-C(35A)-H(35A)	120.4
C(36B)-C(31B)-C(32B)	112.8(11)
C(36B)-C(31B)-H(31B)	104.4
C(36B)-C(31B)-P	115.2(11)
C(36B)-C(35B)-H(35B)	108.4
C(36B)-C(35B)-H(35C)	108.4
H(22B)-C(22B)-H(22C)	107.9
H(23B)-C(23B)-H(23C)	107.4

H(24C)-C(24B)-H(24B)	107.4
H(25C)-C(25B)-H(25B)	107.4
H(26C)-C(26B)-H(26B)	107.8
H(32C)-C(32B)-H(32B)	107.8
H(33C)-C(33B)-H(33B)	107.3
H(34B)-C(34B)-H(34C)	107.2
H(35B)-C(35B)-H(35C)	107.5
H(36B)-C(36B)-H(36C)	107.6
P-C(21B)-H(21B)	104.7
P-C(31B)-H(31B)	104.4

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: $i = -x+1, -y+1, -z+1$

Table S3: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *trans*-[RhCl(CO)(PPh₂Cy)₂] (**1**). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^*U11 + \dots + 2hka^*b^*U12]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh	38(1)	44(1)	32(1)	22(1)	7(1)	3(1)
P	39(1)	49(1)	35(1)	24(1)	7(1)	6(1)
Cl	52(2)	88(3)	44(2)	39(2)	11(2)	-4(2)
C	49(7)	83(10)	36(5)	37(5)	12(5)	13(6)
O	82(9)	123(9)	58(5)	51(5)	27(6)	-10(7)
C(11)	55(3)	68(3)	54(2)	37(2)	9(2)	6(2)
C(12)	121(6)	70(4)	102(5)	58(4)	54(4)	23(4)
C(13)	153(8)	70(4)	123(6)	63(4)	46(5)	13(5)
C(14)	127(6)	58(4)	78(4)	34(3)	7(4)	11(4)
C(15)	119(6)	67(4)	82(4)	27(3)	39(4)	35(4)
C(16)	107(5)	53(3)	64(3)	27(3)	35(3)	12(3)
C(21A)	46(8)	70(12)	38(9)	20(9)	9(7)	4(8)
C(21B)	37(6)	27(5)	34(6)	11(4)	-3(5)	-4(4)
C(22A)	66(9)	77(10)	130(18)	50(12)	6(13)	20(7)
C(22B)	39(5)	67(7)	77(8)	48(6)	2(5)	4(4)
C(23A)	44(7)	103(14)	170(20)	32(16)	14(13)	22(9)
C(23B)	46(7)	94(9)	102(10)	59(9)	-1(7)	-6(7)
C(24A)	53(8)	106(11)	96(15)	39(12)	-10(9)	-35(8)
C(24B)	52(7)	79(8)	105(13)	48(9)	4(8)	-10(6)
C(25A)	88(12)	87(14)	78(13)	49(12)	13(13)	1(9)
C(25B)	50(8)	53(8)	84(13)	29(8)	11(7)	-19(5)
C(26A)	47(8)	86(13)	68(11)	41(10)	18(8)	32(8)
C(26B)	50(7)	42(7)	80(12)	32(7)	12(7)	-10(6)
C(31A)	48(8)	100(12)	28(5)	31(6)	21(5)	15(7)
C(31B)	46(9)	24(6)	56(9)	18(6)	-12(6)	-5(5)
C(32A)	64(10)	94(10)	61(7)	54(8)	21(7)	15(7)
C(32B)	41(8)	74(10)	41(5)	30(6)	2(6)	9(7)
C(33A)	74(9)	114(11)	43(6)	47(7)	4(6)	-16(7)
C(33B)	88(14)	139(17)	38(7)	31(9)	13(8)	15(12)
C(34A)	82(10)	99(13)	47(7)	22(8)	27(6)	-16(8)
C(34B)	97(13)	72(10)	36(6)	5(6)	27(7)	-21(8)
C(35A)	42(8)	98(14)	57(7)	9(8)	11(6)	8(8)
C(35B)	86(13)	40(7)	51(8)	3(6)	34(7)	-5(7)
C(36A)	52(8)	69(11)	45(6)	27(6)	5(6)	5(6)
C(36B)	62(11)	52(9)	52(7)	32(7)	32(8)	30(8)

Table S4: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *trans*-[RhCl(CO)(PPh₂Cy)₂] (**1**).

	x	y	z	U(eq)
H(12)	3871	7103	2352	104
H(13)	3444	9537	2947	130
H(14)	2287	10672	4646	112
H(15)	1090	9252	5350	108

H(16)	1590	6848	4867	88
H(21B)	1106	4119	3650	45
H(22A)	-176	4865	2257	116
H(22B)	-147	4982	2126	71
H(22C)	1	3596	766	71
H(23A)	-2336	3280	1666	148
H(23B)	-1737	3557	2465	99
H(23C)	-2331	3125	812	99
H(24A)	-2224	893	1419	118
H(24B)	-2415	1138	1326	100
H(24C)	-1688	954	139	100
H(25A)	65	303	2119	101
H(25B)	-292	1364	2911	81
H(25C)	-216	108	1437	81
H(26A)	2171	1835	2547	78
H(26B)	2034	1950	2987	71
H(26C)	1530	1585	1348	71
H(31B)	4215	4801	1504	59
H(32A)	1956	4881	330	80
H(32B)	1869	4789	252	64
H(32C)	1289	3157	-71	64
H(33A)	2346	3752	-1881	94
H(33B)	3122	4006	-1316	114
H(33C)	1581	2895	-2132	114
H(34A)	3669	1793	-2355	97
H(34B)	3688	1879	-2381	92
H(34C)	2517	1061	-2050	92
H(35A)	5105	1512	-438	94
H(35B)	5379	2579	-292	77
H(35C)	4613	982	-677	77
H(36A)	4726	2692	1755	70
H(36B)	5128	2923	1803	59
H(36C)	3546	1876	1045	59

Table S5: Selected torsion angles ($^{\circ}$) for *trans*-[RhCl(CO)(PPh₂Cy)₂] (**1**).

C-Rh-P-C11	-76.0(6)	Rh-P-C21A-C22A	135.2(16)
C-Rh-P-C21A	161.7(12)	Rh-P-C21B-C22B	163.5(12)
C-Rh-P-C21B	167.4(10)	Rh-P-C21A-C26A	-48(2)
C-Rh-P-C31A	45.7(8)	Rh-P-C21B-C26B	-65.1(16)
C-Rh-P-C31B	41.9(8)	Rh-P-C31A-C32A	-154.2(10)
		Rh-P-C31B-C32B	178.6(10)
Rh-P-C11-C12	94.4(5)	Rh-P-C31A-C36A	28.8(17)
Rh-P-C11-C16	-75.6(5)	Rh-P-C31B-C36B	45.8(19)

Table S6: Hydrogen bonding interactions (\AA , $^{\circ}$) for *trans*-[RhCl(CO)(PPh₂Cy)₂] (**1**)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle (DHA)
C21B-H21B...Cl	0.98	2.78	3.321(19)	115.4
C31B-H31B...Cl ⁱ	0.98	2.82	3.355(17)	114.9
C26A-H26A...Cl	0.93	3.09	3.29(3)	94.2
C26B-H26B...Cl	0.97	2.74	3.43(3)	128.9
C36A-H36A...Cl ⁱ	0.93	3.20	3.49(2)	100.3
C36B-H36B...Cl ⁱ	0.97	2.94	3.61(3)	126.6
C33A-H33A...O ⁱⁱ	0.93	2.50	3.25(2)	137.4
C33B-H33B...O ⁱⁱ	0.97	2.75	3.31(3)	117.5

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: $i = 1-x, 1-y, 1-z$; $ii = 1-x, 1-y, -z$.

Table S7: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *trans*-[RhCl(CO)(PPhCy₂)₂] (**2**). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Rh	5000	5000	5000	31(1)
P	2990(1)	4745(1)	3012(1)	32(1)
Cl	3352(2)	4340(3)	6005(2)	54(1)
C	6258(9)	5487(10)	4305(8)	49(2)
O	7140(7)	5799(11)	3874(9)	71(2)
C(11)	2405(2)	6502(2)	3163(2)	38(1)
C(12)	3603(3)	7521(3)	3155(3)	54(1)
C(13)	3038(4)	8937(3)	3228(3)	67(1)
C(14)	2584(4)	9663(3)	4528(3)	67(1)
C(15)	1432(4)	8671(3)	4587(3)	66(1)
C(16)	1953(3)	7240(3)	4491(3)	53(1)
C(21A)	1299(17)	3549(18)	2557(18)	42(3)
C(21B)	1213(13)	3615(12)	2688(15)	32(2)
C(22A)	-169(14)	3841(14)	2106(13)	62(3)
C(22B)	-115(11)	3730(11)	1585(9)	50(2)
C(23A)	-1396(16)	2850(20)	1740(20)	87(5)
C(23B)	-1544(13)	2894(15)	1473(18)	69(3)
C(24A)	-1259(17)	1497(17)	1716(13)	69(3)
C(24B)	-1405(13)	1336(13)	1137(10)	65(3)
C(25A)	160(20)	1240(20)	2220(30)	72(5)
C(25B)	-37(17)	1175(17)	2150(20)	59(3)
C(26A)	1436(18)	2228(19)	2600(20)	42(3)
C(26B)	1361(15)	1998(15)	2263(18)	47(3)
C(31A)	3326(14)	3868(14)	1352(11)	37(3)
C(31B)	3373(17)	4071(16)	1269(12)	27(2)
C(32A)	2651(9)	4222(11)	195(10)	52(2)
C(32B)	2099(9)	3979(13)	5(11)	44(2)
C(33A)	2862(15)	3488(16)	-1085(12)	70(3)
C(33B)	2562(16)	3504(15)	-1325(12)	46(2)
C(34A)	3686(11)	2384(13)	-1284(10)	74(3)
C(34B)	3153(11)	2102(12)	-1629(10)	53(2)
C(35A)	4366(18)	2030(20)	-176(15)	63(3)
C(35B)	4370(20)	2130(20)	-369(16)	51(3)
C(36A)	4207(16)	2809(16)	1160(13)	44(3)
C(36B)	3892(19)	2580(17)	917(14)	40(3)

Table S8: Bond lengths (\AA) and angles ($^\circ$) for *trans*-[RhCl(CO)(PPhCy₂)₂] (**2**).

Rh-C	1.749(7)
Rh-C ⁱ	1.749(7)
Rh-P ⁱ	2.3375(11)
Rh-P	2.3375(11)
Rh-Cl ⁱ	2.379(2)
Rh-Cl	2.379(2)
P-C(31A)	1.796(12)
P-C(21A)	1.806(16)
P-C(11)	1.849(2)
P-C(21B)	1.879(11)
P-C(31B)	1.892(12)
Cl-O ⁱ	0.551(4)
Cl-C ⁱ	0.634(5)
C-Cl ⁱ	0.634(5)
C-O	1.168(7)
O-Cl ⁱ	0.551(4)
C(11)-C(12)	1.527(3)
C(11)-C(16)	1.533(3)
C(11)-H(11)	0.9800
C(12)-C(13)	1.535(3)

C(12)-H(12A)	0.9700
C(12)-H(12B)	0.9700
C(13)-C(14)	1.508(4)
C(13)-H(13A)	0.9700
C(13)-H(13B)	0.9700
C(14)-C(15)	1.506(4)
C(14)-H(14A)	0.9700
C(14)-H(14B)	0.9700
C(15)-C(16)	1.528(3)
C(15)-H(15A)	0.9700
C(15)-H(15B)	0.9700
C(16)-H(16A)	0.9700
C(16)-H(16B)	0.9700
C(21A)-C(22A)	1.416(14)
C(21A)-C(26A)	1.376(18)
C(21B)-C(22B)	1.506(11)
C(21B)-C(26B)	1.548(14)
C(21B)-H(21B)	0.9800
C(22A)-C(23A)	1.374(15)
C(22A)-H(22A)	0.9300
C(22B)-C(23B)	1.531(12)
C(22B)-H(22B)	0.9700
C(22B)-H(22C)	0.9700
C(23A)-C(24A)	1.378(17)
C(23A)-H(23A)	0.9300
C(23B)-C(24B)	1.500(13)
C(23B)-H(23B)	0.9700
C(23B)-H(23C)	0.9700
C(24A)-C(25A)	1.377(15)
C(24A)-H(24A)	0.9300
C(24B)-C(25B)	1.495(12)
C(24B)-H(24B)	0.9700
C(24B)-H(24C)	0.9700
C(25A)-C(26A)	1.402(15)
C(25A)-H(25A)	0.9300
C(25B)-C(26B)	1.498(12)
C(25B)-H(25B)	0.9700
C(25B)-H(25C)	0.9700
C(26A)-H(26A)	0.9300
C(26B)-H(26B)	0.9700
C(26B)-H(26C)	0.9700
C(31A)-C(32A)	1.423(12)
C(31A)-C(36A)	1.371(16)
C(31B)-C(32B)	1.506(12)
C(31B)-C(36B)	1.545(15)
C(31B)-H(31B)	0.9800
C(32A)-C(33A)	1.370(12)
C(32A)-H(32A)	0.9300
C(32B)-C(33B)	1.531(12)
C(32B)-H(32B)	0.9700
C(32B)-H(32C)	0.9700
C(33A)-C(34A)	1.371(14)
C(33A)-H(33A)	0.9300
C(33B)-C(34B)	1.498(13)
C(33B)-H(33B)	0.9700
C(33B)-H(33C)	0.9700
C(34A)-C(35A)	1.378(13)
C(34A)-H(34A)	0.9300
C(34B)-C(35B)	1.498(13)
C(34B)-H(34B)	0.9700

C(34B)-H(34C)	0.9700
C(35A)-C(36A)	1.407(13)
C(35A)-H(35A)	0.9300
C(35B)-C(36B)	1.501(14)
C(35B)-H(35B)	0.9700
C(35B)-H(35C)	0.9700
C(36A)-H(36A)	0.9300
C(36B)-H(36B)	0.9700
C(36B)-H(36C)	0.9700
C-Rh-C ⁱ	180.000(2)
C-Rh-P ⁱ	89.3(3)
C ⁱ -Rh-P ⁱ	90.7(3)
C-Rh-P	90.7(3)
C ⁱ -Rh-P	89.3(3)
P ⁱ -Rh-P	180.0
C-Rh-Cl ⁱ	1.8(3)
C ⁱ -Rh-Cl ⁱ	178.2(3)
P ⁱ -Rh-Cl ⁱ	91.08(6)
P-Rh-Cl ⁱ	88.92(6)
C-Rh-Cl	178.2(3)
C ⁱ -Rh-Cl	1.8(3)
P ⁱ -Rh-Cl	88.92(6)
P-Rh-Cl	91.08(6)
Cl ⁱ -Rh-Cl	180.00(13)
C(11)-P-Rh	112.17(8)
C(21A)-P-Rh	117.7(5)
C(21B)-P-Rh	115.6(4)
C(31A)-P-Rh	114.0(4)
C(31B)-P-Rh	115.8(4)
O ⁱ -Cl-C ⁱ	160.4(11)
O ⁱ -Cl-Rh	165.2(10)
C ⁱ -Cl-Rh	4.9(8)
Cl ⁱ -C-O	9.1(5)
Cl ⁱ -C-Rh	173.4(10)
O-C-Rh	177.4(10)
Cl ⁱ -O-C	10.5(6)
C(11)-C(12)-C(13)	110.2(2)
C(11)-C(12)-H(12A)	109.6
C(11)-C(12)-H(12B)	109.6
C(11)-C(16)-H(16A)	109.5
C(11)-C(16)-H(16B)	109.5
C(11)-P-C(21B)	102.9(4)
C(11)-P-C(31B)	101.4(5)
C(12)-C(11)-C(16)	110.5(2)
C(12)-C(11)-H(11)	107.5
C(12)-C(11)-P	112.43(16)
C(12)-C(13)-H(13A)	109.4
C(12)-C(13)-H(13B)	109.4
C(13)-C(12)-H(12A)	109.6
C(13)-C(12)-H(12B)	109.6
C(13)-C(14)-H(14A)	109.2
C(13)-C(14)-H(14B)	109.2
C(14)-C(13)-C(12)	111.0(2)
C(14)-C(13)-H(13A)	109.4
C(14)-C(13)-H(13B)	109.4
C(14)-C(15)-C(16)	111.9(2)
C(14)-C(15)-H(15A)	109.2
C(14)-C(15)-H(15B)	109.2
C(15)-C(14)-C(13)	111.8(2)

C(15)-C(14)-H(14A)	109.2
C(15)-C(14)-H(14B)	109.2
C(15)-C(16)-C(11)	110.8(2)
C(15)-C(16)-H(16A)	109.5
C(15)-C(16)-H(16B)	109.5
C(16)-C(11)-H(11)	107.5
C(16)-C(11)-P	111.19(15)
C(16)-C(15)-H(15A)	109.2
C(16)-C(15)-H(15B)	109.2
C(21A)-C(22A)-H(22A)	119.5
C(21A)-C(26A)-C(25A)	120.7(11)
C(21A)-C(26A)-H(26A)	119.7
C(21A)-P-C(11)	105.5(6)
C(21A)-P-C(21B)	5.0(10)
C(21A)-P-C(31B)	102.5(7)
C(21B)-C(22B)-C(23B)	110.3(8)
C(21B)-C(22B)-H(22B)	109.6
C(21B)-C(22B)-H(22C)	109.6
C(21B)-C(26B)-H(26B)	109.7
C(21B)-C(26B)-H(26C)	109.7
C(21B)-P-C(31B)	107.3(7)
C(22A)-C(21A)-P	125.0(12)
C(22A)-C(23A)-C(24A)	121.7(11)
C(22A)-C(23A)-H(23A)	119.1
C(22B)-C(21B)-C(26B)	109.1(9)
C(22B)-C(21B)-H(21B)	107.3
C(22B)-C(21B)-P	113.2(8)
C(22B)-C(23B)-H(23B)	109.4
C(22B)-C(23B)-H(23C)	109.4
C(23A)-C(22A)-C(21A)	121.1(11)
C(23A)-C(22A)-H(22A)	119.5
C(23A)-C(24A)-H(24A)	121.4
C(23B)-C(22B)-H(22B)	109.6
C(23B)-C(22B)-H(22C)	109.6
C(23B)-C(24B)-H(24B)	109.1
C(23B)-C(24B)-H(24C)	109.1
C(24A)-C(23A)-H(23A)	119.1
C(24A)-C(25A)-C(26A)	121.8(12)
C(24A)-C(25A)-H(25A)	119.1
C(24B)-C(23B)-C(22B)	111.1(8)
C(24B)-C(23B)-H(23B)	109.4
C(24B)-C(23B)-H(23C)	109.4
C(24B)-C(25B)-C(26B)	112.5(10)
C(24B)-C(25B)-H(25B)	109.1
C(24B)-C(25B)-H(25C)	109.1
C(25A)-C(24A)-C(23A)	117.2(11)
C(25A)-C(24A)-H(24A)	121.4
C(25A)-C(26A)-H(26A)	119.7
C(25B)-C(24B)-C(23B)	112.5(9)
C(25B)-C(24B)-H(24B)	109.1
C(25B)-C(24B)-H(24C)	109.1
C(25B)-C(26B)-C(21B)	110.0(9)
C(25B)-C(26B)-H(26B)	109.7
C(25B)-C(26B)-H(26C)	109.7
C(26A)-C(21A)-C(22A)	117.1(11)
C(26A)-C(21A)-P	117.9(11)
C(26A)-C(25A)-H(25A)	119.1
C(26B)-C(21B)-H(21B)	107.3
C(26B)-C(21B)-P	112.2(9)
C(26B)-C(25B)-H(25B)	109.1

C(26B)-C(25B)-H(25C)	109.1
C(31A)-C(32A)-H(32A)	120.0
C(31A)-C(36A)-C(35A)	120.6(9)
C(31A)-C(36A)-H(36A)	119.7
C(31A)-P-C(11)	108.6(4)
C(31A)-P-C(21A)	97.6(7)
C(31A)-P-C(21B)	102.5(6)
C(31A)-P-C(31B)	7.7(9)
C(31B)-C(32B)-C(33B)	111.1(8)
C(31B)-C(32B)-H(32B)	109.4
C(31B)-C(32B)-H(32C)	109.4
C(31B)-C(36B)-H(36B)	109.6
C(31B)-C(36B)-H(36C)	109.6
C(32A)-C(31A)-P	121.0(9)
C(32A)-C(33A)-C(34A)	120.9(8)
C(32A)-C(33A)-H(33A)	119.5
C(32B)-C(31B)-C(36B)	109.1(9)
C(32B)-C(31B)-H(31B)	107.0
C(32B)-C(31B)-P	115.6(9)
C(32B)-C(33B)-H(33B)	109.4
C(32B)-C(33B)-H(33C)	109.4
C(33A)-C(32A)-C(31A)	120.0(9)
C(33A)-C(32A)-H(32A)	120.0
C(33A)-C(34A)-C(35A)	120.2(9)
C(33A)-C(34A)-H(34A)	119.9
C(33B)-C(32B)-H(32B)	109.4
C(33B)-C(32B)-H(32C)	109.4
C(33B)-C(34B)-H(34B)	109.0
C(33B)-C(34B)-H(34C)	109.0
C(34A)-C(33A)-H(33A)	119.5
C(34A)-C(35A)-C(36A)	119.6(10)
C(34A)-C(35A)-H(35A)	120.2
C(34B)-C(33B)-C(32B)	111.2(8)
C(34B)-C(33B)-H(33B)	109.4
C(34B)-C(33B)-H(33C)	109.4
C(34B)-C(35B)-C(36B)	111.7(11)
C(34B)-C(35B)-H(35B)	109.3
C(34B)-C(35B)-H(35C)	109.3
C(35A)-C(34A)-H(34A)	119.9
C(35A)-C(36A)-H(36A)	119.7
C(35B)-C(34B)-C(33B)	112.8(9)
C(35B)-C(34B)-H(34B)	109.0
C(35B)-C(34B)-H(34C)	109.0
C(35B)-C(36B)-C(31B)	110.4(10)
C(35B)-C(36B)-H(36B)	109.6
C(35B)-C(36B)-H(36C)	109.6
C(36A)-C(31A)-C(32A)	118.6(9)
C(36A)-C(31A)-P	120.4(8)
C(36A)-C(35A)-H(35A)	120.2
C(36B)-C(31B)-H(31B)	107.0
C(36B)-C(31B)-P	110.6(9)
C(36B)-C(35B)-H(35B)	109.3
C(36B)-C(35B)-H(35C)	109.3
H(12A)-C(12)-H(12B)	108.1
H(13A)-C(13)-H(13B)	108.0
H(14A)-C(14)-H(14B)	107.9
H(15A)-C(15)-H(15B)	107.9
H(16A)-C(16)-H(16B)	108.1
H(22B)-C(22B)-H(22C)	108.1
H(23B)-C(23B)-H(23C)	108.0

H(24B)-C(24B)-H(24C)	107.8
H(25B)-C(25B)-H(25C)	107.8
H(26B)-C(26B)-H(26C)	108.2
H(32B)-C(32B)-H(32C)	108.0
H(33B)-C(33B)-H(33C)	108.0
H(34B)-C(34B)-H(34C)	107.8
H(35B)-C(35B)-H(35C)	107.9
H(36B)-C(36B)-H(36C)	108.1
P-C(11)-H(11)	107.5
P-C(21B)-H(21B)	107.3
P-C(31B)-H(31B)	107.0

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: $i = -x+1, -y+1, -z+1$

Table S9: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *trans*-[RhCl(CO)(PPhCy₂)₂] (**2**). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^*U11 + \dots + 2hka^*b^*U12]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh	30(1)	40(1)	26(1)	17(1)	7(1)	6(1)
P	32(1)	36(1)	27(1)	16(1)	6(1)	7(1)
Cl	36(2)	91(1)	40(1)	36(1)	11(1)	0(1)
C	34(4)	79(4)	37(4)	30(3)	12(2)	3(3)
O	51(4)	122(5)	59(3)	51(3)	26(3)	4(4)
C(11)	40(1)	37(1)	36(1)	17(1)	9(1)	9(1)
C(12)	60(2)	42(1)	66(2)	28(1)	25(1)	9(1)
C(13)	81(2)	46(2)	80(2)	36(2)	25(2)	11(1)
C(14)	81(2)	40(1)	70(2)	20(1)	15(2)	17(1)
C(15)	84(2)	53(2)	68(2)	24(2)	36(2)	32(2)
C(16)	69(2)	45(1)	53(2)	20(1)	31(1)	19(1)
C(21A)	40(5)	60(7)	35(6)	29(5)	12(4)	14(5)
C(21B)	30(4)	29(4)	36(4)	13(3)	10(3)	0(3)
C(22A)	42(4)	58(5)	97(9)	46(6)	21(6)	16(3)
C(22B)	34(3)	54(3)	59(5)	32(4)	1(3)	-4(2)
C(23A)	30(4)	83(8)	145(13)	59(8)	12(6)	8(4)
C(23B)	41(4)	64(5)	98(6)	46(5)	3(4)	4(4)
C(24A)	48(5)	65(6)	87(9)	38(7)	7(6)	-15(4)
C(24B)	47(4)	59(4)	75(6)	28(5)	5(5)	-6(3)
C(25A)	55(7)	63(8)	97(11)	45(8)	10(7)	1(5)
C(25B)	53(6)	47(5)	87(9)	37(6)	23(5)	-1(4)
C(26A)	37(4)	41(6)	38(6)	14(5)	7(3)	3(3)
C(26B)	49(4)	32(4)	58(8)	20(5)	13(4)	4(3)
C(31A)	32(3)	46(5)	32(4)	23(3)	0(3)	-5(3)
C(31B)	39(4)	28(4)	20(3)	12(3)	15(3)	11(3)
C(32A)	51(5)	67(4)	36(4)	23(3)	8(4)	9(4)
C(32B)	39(5)	62(5)	26(3)	19(3)	4(4)	15(4)
C(33A)	69(6)	103(6)	30(4)	32(4)	2(4)	-3(4)
C(33B)	49(5)	65(5)	20(4)	19(3)	7(3)	14(4)
C(34A)	66(6)	97(6)	37(4)	3(4)	25(4)	-11(5)
C(34B)	53(6)	61(5)	28(4)	6(4)	11(4)	0(4)
C(35A)	47(5)	68(6)	54(6)	5(5)	17(5)	1(4)
C(35B)	56(7)	54(6)	41(5)	12(4)	24(5)	22(5)
C(36A)	34(5)	52(5)	32(4)	9(4)	5(4)	3(4)
C(36B)	40(7)	38(5)	30(5)	9(4)	2(4)	10(5)

Table S10: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *trans*-[RhCl(CO)(PPhCy₂)₂] (**2**).

	x	y	z	U(eq)
H(11)	1521	6303	2330	45
H(12A)	3853	7054	2294	64
H(12B)	4501	7733	3964	64

H(13A)	3821	9587	3256	80
H(13B)	2189	8730	2380	80
H(14A)	3459	9964	5375	80
H(14B)	2181	10525	4519	80
H(15A)	510	8473	3806	80
H(15B)	1226	9152	5470	80
H(16A)	1153	6601	4454	64
H(16B)	2799	7422	5335	64
H(21B)	1003	3978	3586	39
H(22A)	-305	4719	2055	74
H(22B)	34	3338	669	60
H(22C)	-214	4741	1844	60
H(23A)	-2344	3094	1509	104
H(23B)	-1737	3340	2367	83
H(23C)	-2383	2943	733	83
H(24A)	-2093	791	1368	83
H(24B)	-2281	862	1171	78
H(24C)	-1376	854	176	78
H(25A)	285	379	2323	87
H(25B)	49	156	1830	71
H(25C)	-140	1518	3082	71
H(26A)	2381	1990	2878	50
H(26B)	1532	1591	1357	57
H(26C)	2209	1914	2973	57
H(31B)	4207	4756	1402	33
H(32A)	2067	4952	308	63
H(32B)	1785	4918	212	53
H(32C)	1258	3290	-175	53
H(33A)	2441	3743	-1828	84
H(33B)	1705	3391	-2135	55
H(33C)	3325	4249	-1185	55
H(34A)	3787	1870	-2170	89
H(34B)	2341	1329	-1924	63
H(34C)	3534	1886	-2412	63
H(35A)	4927	1283	-311	76
H(35B)	5243	2809	-154	62
H(35C)	4655	1180	-598	62
H(36A)	4704	2603	1921	53
H(36B)	4720	2634	1724	48
H(36C)	3080	1860	738	48

Table S11: Selected torsion angles ($^{\circ}$) for *trans*-[RhCl(CO)(PPhCy₂)₂] (**2**).

C-Rh-P-C11	-82.3(3)	Rh-P-C21A-C22A	138.7(12)
C-Rh-P-C21A	155.1(7)	Rh-P-C21B-C22B	168.5(7)
C-Rh-P-C21B	160.2(6)	Rh-P-C21A-C26A	-43.9(16)
C-Rh-P-C31A	41.7(6)	Rh-P-C21B-C26B	-67.4(11)
C-Rh-P-C31B	33.4(6)	Rh-P-C31A-C32A	-148.7(8)
		Rh-P-C31B-C32B	-177.1(8)
Rh-P-C11-C12	65.82(18)	Rh-P-C31A-C36A	33.1(12)
Rh-P-C11-C16	-58.63(18)	Rh-P-C31B-C36B	58.3(12)

Table S12: Hydrogen bonding interactions (\AA , $^{\circ}$) for *trans*-[RhCl(CO)(PPhCy₂)₂] (**2**).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle (DHA)
C12-H12B...Cl ⁱ	0.97	2.98	3.592(4)	122.4
C21B-H21B...Cl	0.98	2.78	3.337(14)	116.6
C31B-H31B...Cl ⁱ	0.98	2.85	3.393(14)	116.0
C26A-H26A...Cl	0.93	3.11	3.330(19)	95.6
C26B-H26C...Cl	0.97	3.06	3.642(16)	119.7

C36A-H36A...Cl ⁱ	0.93	3.13	3.402(14)	98.7
C36B-H36B...Cl ⁱ	0.97	3.15	3.727(16)	119.8
C33A-H33A...O ⁱⁱ	0.93	2.59	3.394(14)	145.5
C33B-H33C...O ⁱⁱ	0.97	2.81	3.214(14)	106.1

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: $i = 1-x, 1-y, 1-z$; $ii = 1-x, 1-y, -z$.

Table S13: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *trans*-[IrCl(CO)(PPh₂Cy)₂] (**3**). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ir	5000	5000	5000	40(1)
P	3014(2)	4787(2)	3051(1)	44(1)
Cl	3389(6)	4061(6)	5829(5)	65(1)
C	6070(30)	5820(30)	4470(20)	97(7)
O	7100(20)	6120(30)	3970(20)	89(5)
C(11)	2627(7)	6663(7)	3417(6)	59(2)
C(12)	3289(9)	7510(8)	2942(8)	88(2)
C(13)	3062(12)	8984(10)	3323(11)	121(3)
C(14)	2345(11)	9676(9)	4300(10)	102(3)
C(15)	1657(10)	8857(8)	4766(9)	96(2)
C(16)	1916(9)	7375(8)	4422(9)	84(2)
C(21A)	1200(20)	3490(30)	2570(30)	54(8)
C(21B)	1236(18)	3719(18)	2679(17)	52(4)
C(22A)	-100(30)	4060(30)	2450(30)	101(10)
C(22B)	-134(17)	3903(16)	1727(16)	73(4)
C(23A)	-1450(20)	3130(40)	2100(40)	113(12)
C(23B)	-1543(18)	3020(20)	1500(20)	97(5)
C(24A)	-1450(30)	1710(40)	1870(30)	96(9)
C(24B)	-1520(20)	1480(20)	1210(20)	95(5)
C(25A)	-100(40)	1180(40)	2030(50)	83(11)
C(25B)	-190(30)	1200(20)	2050(30)	89(6)
C(26A)	1200(30)	2150(40)	2390(40)	58(7)
C(26B)	1270(20)	2040(20)	2240(30)	77(6)
C(31A)	3270(20)	3890(20)	1277(19)	69(6)
C(31B)	3360(40)	4000(30)	1290(30)	44(7)
C(32A)	2499(19)	4180(19)	160(20)	82(5)
C(32B)	2020(30)	3670(30)	-10(30)	75(8)
C(33A)	2700(20)	3450(30)	-1198(19)	92(5)
C(33B)	2260(40)	3000(40)	-1410(30)	103(11)
C(34A)	3560(30)	2410(30)	-1426(19)	96(7)
C(34B)	3240(40)	1970(40)	-1670(30)	80(8)
C(35A)	4390(30)	2180(30)	-280(30)	96(7)
C(35B)	4430(40)	2030(40)	-460(40)	68(8)
C(36A)	4170(30)	2970(30)	1060(20)	91(7)
C(36B)	4180(30)	2650(30)	970(30)	43(5)

Table S14: Bond lengths (\AA) and angles ($^\circ$) for *trans*-[IrCl(CO)(PPh₂Cy)₂] (**3**).

Ir-C	1.65(2)
Ir-C ⁱ	1.65(2)
Ir-Cl ⁱ	2.330(6)
Ir-Cl	2.330(6)
Ir-P	2.3327(16)
Ir-P ⁱ	2.3327(16)
P-C(11)	1.823(6)
P-C(21A)	1.90(2)
P-C(21B)	1.797(16)
P-C(31A)	1.821(19)
P-C(31B)	1.85(3)
Cl-O ⁱ	0.614(11)

Cl-C ⁱ	0.710(16)
C-C ⁱ	0.710(16)
C-O	1.321(19)
O-Cl ⁱ	0.614(11)
C(11)-C(12)	1.383(9)
C(11)-C(16)	1.381(9)
C(12)-C(13)	1.394(11)
C(12)-H(12)	0.9300
C(13)-C(14)	1.360(13)
C(13)-H(13)	0.9300
C(14)-C(15)	1.367(12)
C(14)-H(14)	0.9300
C(15)-C(16)	1.417(10)
C(15)-H(15)	0.9300
C(16)-H(16)	0.9300
C(21A)-C(22A)	1.38(2)
C(21A)-C(26A)	1.27(3)
C(21B)-C(22B)	1.498(18)
C(21B)-C(26B)	1.54(2)
C(21B)-H(21B)	0.9800
C(22A)-C(23A)	1.40(2)
C(22A)-H(22A)	0.9300
C(22B)-C(23B)	1.469(19)
C(22B)-H(22B)	0.9700
C(22B)-H(22C)	0.9700
C(23A)-C(24A)	1.34(3)
C(23A)-H(23A)	0.9300
C(23B)-C(24B)	1.43(2)
C(23B)-H(23B)	0.9700
C(23B)-H(23C)	0.9700
C(24A)-C(25A)	1.40(2)
C(24A)-H(24A)	0.9300
C(24B)-C(25B)	1.46(2)
C(24B)-H(24B)	0.9700
C(24B)-H(24C)	0.9700
C(25A)-C(26A)	1.39(2)
C(25A)-H(25A)	0.9300
C(25B)-C(26B)	1.50(2)
C(25B)-H(25B)	0.9700
C(25B)-H(25C)	0.9700
C(26A)-H(26A)	0.9300
C(26B)-H(26B)	0.9700
C(26B)-H(26C)	0.9700
C(31A)-C(32A)	1.39(2)
C(31A)-C(36A)	1.27(3)
C(31B)-C(32B)	1.51(2)
C(31B)-C(36B)	1.55(3)
C(31B)-H(31B)	0.9800
C(32A)-C(33A)	1.402(18)
C(32A)-H(32A)	0.9300
C(32B)-C(33B)	1.46(2)
C(32B)-H(32B)	0.9700
C(32B)-H(32C)	0.9700
C(33A)-C(34A)	1.33(3)
C(33A)-H(33A)	0.9300
C(33B)-C(34B)	1.41(3)
C(33B)-H(33B)	0.9700
C(33B)-H(33C)	0.9700
C(34A)-C(35A)	1.40(2)
C(34A)-H(34A)	0.9300

C(34B)-C(35B)	1.45(2)
C(34B)-H(34B)	0.9700
C(34B)-H(34C)	0.9700
C(35A)-C(36A)	1.39(2)
C(35A)-H(35A)	0.9300
C(35B)-C(36B)	1.49(2)
C(35B)-H(35B)	0.9700
C(35B)-H(35C)	0.9700
C(36A)-H(36A)	0.9300
C(36B)-H(36B)	0.9700
C(36B)-H(36C)	0.9700
C-Ir-C ⁱ	180.0(17)
C-Ir-Cl ⁱ	5.7(10)
C ⁱ -Ir-Cl ⁱ	174.3(10)
C-Ir-Cl	174.3(10)
C ⁱ -Ir-Cl	5.7(10)
Cl ⁱ -Ir-Cl	180.0(3)
C-Ir-P	86.5(8)
C ⁱ -Ir-P	93.5(8)
Cl ⁱ -Ir-P	88.25(12)
Cl-Ir-P	91.75(12)
C-Ir-P ⁱ	93.5(8)
C ⁱ -Ir-P ⁱ	86.5(8)
Cl ⁱ -Ir-P ⁱ	91.75(12)
Cl-Ir-P ⁱ	88.25(12)
P-Ir-P ⁱ	180.0
C(11)-P-Ir	109.4(2)
C(21A)-P-Ir	115.8(8)
C(21B)-P-Ir	116.9(5)
C(31A)-P-Ir	115.9(8)
C(31B)-P-Ir	115.1(9)
O ⁱ -Cl-C ⁱ	173(3)
O ⁱ -Cl-Ir	171(3)
C ⁱ -Cl-Ir	13(2)
Cl ⁱ -C-O	3.1(12)
Cl ⁱ -C-Ir	161(3)
O-C-Ir	163(3)
Cl ⁱ -O-C	3.6(14)
C(11)-C(12)-C(13)	120.1(8)
C(11)-C(12)-H(12)	120.0
C(11)-C(16)-C(15)	120.3(7)
C(11)-C(16)-H(16)	119.9
C(11)-P-C(21A)	108.8(9)
C(11)-P-C(31B)	105.1(8)
C(12)-C(11)-P	121.0(5)
C(12)-C(13)-H(13)	119.5
C(13)-C(12)-H(12)	120.0
C(13)-C(14)-C(15)	119.7(8)
C(13)-C(14)-H(14)	120.1
C(14)-C(13)-C(12)	120.9(8)
C(14)-C(13)-H(13)	119.5
C(14)-C(15)-C(16)	119.2(8)
C(14)-C(15)-H(15)	120.4
C(15)-C(14)-H(14)	120.1
C(15)-C(16)-H(16)	119.9
C(16)-C(11)-C(12)	118.3(6)
C(16)-C(11)-P	119.4(5)
C(16)-C(15)-H(15)	120.4
C(21A)-C(22A)-C(23A)	118.7(11)

C(21A)-C(22A)-H(22A)	120.6
C(21A)-C(26A)-C(25A)	121.9(13)
C(21A)-C(26A)-H(26A)	119.1
C(21B)-C(22B)-H(22B)	108.6
C(21B)-C(22B)-H(22C)	108.6
C(21B)-C(26B)-H(26B)	109.2
C(21B)-C(26B)-H(26C)	109.2
C(21B)-P-C(11)	103.7(6)
C(21B)-P-C(21A)	5.5(13)
C(21B)-P-C(31A)	102.0(8)
C(21B)-P-C(31B)	105.5(11)
C(22A)-C(21A)-P	117.5(19)
C(22A)-C(23A)-H(23A)	120.3
C(22B)-C(21B)-C(26B)	111.7(11)
C(22B)-C(21B)-H(21B)	104.1
C(22B)-C(21B)-P	118.1(10)
C(22B)-C(23B)-H(23B)	108.2
C(22B)-C(23B)-H(23C)	108.3
C(23A)-C(22A)-H(22A)	120.6
C(23A)-C(24A)-C(25A)	119.7(12)
C(23A)-C(24A)-H(24A)	120.1
C(23B)-C(22B)-C(21B)	114.6(9)
C(23B)-C(22B)-H(22B)	108.6
C(23B)-C(22B)-H(22C)	108.6
C(23B)-C(24B)-C(25B)	117.2(11)
C(23B)-C(24B)-H(24B)	108.0
C(23B)-C(24B)-H(24C)	108.0
C(24A)-C(23A)-C(22A)	119.4(12)
C(24A)-C(23A)-H(23A)	120.3
C(24A)-C(25A)-H(25A)	120.7
C(24B)-C(23B)-C(22B)	116.1(11)
C(24B)-C(23B)-H(23B)	108.2
C(24B)-C(23B)-H(23C)	108.2
C(24B)-C(25B)-C(26B)	114.6(12)
C(24B)-C(25B)-H(25B)	108.6
C(24B)-C(25B)-H(25C)	108.6
C(25A)-C(24A)-H(24A)	120.1
C(25A)-C(26A)-H(26A)	119.1
C(25B)-C(24B)-H(24B)	108.0
C(25B)-C(24B)-H(24C)	108.0
C(25B)-C(26B)-C(21B)	112.2(11)
C(25B)-C(26B)-H(26B)	109.2
C(25B)-C(26B)-H(26C)	109.2
C(26A)-C(21A)-C(22A)	121.7(12)
C(26A)-C(21A)-P	120.8(18)
C(26A)-C(25A)-C(24A)	118.5(11)
C(26A)-C(25A)-H(25A)	120.7
C(26B)-C(21B)-H(21B)	104.1
C(26B)-C(21B)-P	113.0(11)
C(26B)-C(25B)-H(25B)	108.6
C(26B)-C(25B)-H(25C)	108.6
C(31A)-C(32A)-C(33A)	120.2(10)
C(31A)-C(32A)-H(32A)	119.9
C(31A)-C(36A)-C(35A)	122.8(11)
C(31A)-C(36A)-H(36A)	118.6
C(31A)-P-C(11)	107.9(8)
C(31A)-P-C(21A)	98.3(10)
C(31A)-P-C(31B)	3.9(14)
C(31B)-C(32B)-H(32B)	108.3
C(31B)-C(32B)-H(32C)	108.3

C(31B)-C(36B)-H(36B)	108.9
C(31B)-C(36B)-H(36C)	108.9
C(31B)-P-C(21A)	101.9(12)
C(32A)-C(31A)-P	121.5(16)
C(32A)-C(33A)-H(33A)	120.8
C(32B)-C(31B)-C(36B)	111.1(13)
C(32B)-C(31B)-H(31B)	104.9
C(32B)-C(31B)-P	115(2)
C(32B)-C(33B)-H(33B)	107.6
C(32B)-C(33B)-H(33C)	107.6
C(33A)-C(32A)-H(32A)	119.9
C(33A)-C(34A)-C(35A)	120.4(10)
C(33A)-C(34A)-H(34A)	119.8
C(33B)-C(32B)-C(31B)	115.8(14)
C(33B)-C(32B)-H(32B)	108.3
C(33B)-C(32B)-H(32C)	108.3
C(33B)-C(34B)-C(35B)	120.2(12)
C(33B)-C(34B)-H(34B)	107.3
C(33B)-C(34B)-H(34C)	107.3
C(34A)-C(33A)-C(32A)	118.5(10)
C(34A)-C(33A)-H(33A)	120.8
C(34A)-C(35A)-H(35A)	121.0
C(34B)-C(33B)-C(32B)	118.8(13)
C(34B)-C(33B)-H(33B)	107.6
C(34B)-C(33B)-H(33C)	107.6
C(34B)-C(35B)-C(36B)	116.9(13)
C(34B)-C(35B)-H(35B)	108.1
C(34B)-C(35B)-H(35C)	108.1
C(35A)-C(34A)-H(34A)	119.8
C(35A)-C(36A)-H(36A)	118.6
C(35B)-C(34B)-H(34B)	107.3
C(35B)-C(34B)-H(34C)	107.3
C(35B)-C(36B)-C(31B)	113.4(13)
C(35B)-C(36B)-H(36B)	108.9
C(35B)-C(36B)-H(36C)	108.9
C(36A)-C(31A)-C(32A)	119.7(11)
C(36A)-C(31A)-P	118.7(14)
C(36A)-C(35A)-C(34A)	118.0(10)
C(36A)-C(35A)-H(35A)	121.0
C(36B)-C(31B)-H(31B)	104.9
C(36B)-C(31B)-P	114.4(15)
C(36B)-C(35B)-H(35B)	108.1
C(36B)-C(35B)-H(35C)	108.1
H(22B)-C(22B)-H(22C)	107.6
H(23B)-C(23B)-H(23C)	107.4
H(24C)-C(24B)-H(24B)	107.2
H(25C)-C(25B)-H(25B)	107.6
H(26C)-C(26B)-H(26B)	107.9
H(32C)-C(32B)-H(32B)	107.4
H(33C)-C(33B)-H(33B)	107.0
H(34B)-C(34B)-H(34C)	106.9
H(35B)-C(35B)-H(35C)	107.3
H(36B)-C(36B)-H(36C)	107.7
P-C(21B)-H(21B)	104.1
P-C(31B)-H(31B)	104.9

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: $i = -x+1, -y+1, -z+1$

Table S15: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *trans*-[IrCl(CO)(PPh₂Cy)₂] (**3**). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^*U11 + \dots + 2hka^*b^*U12]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ir	42(1)	45(1)	40(1)	27(1)	13(1)	11(1)
P	47(1)	48(1)	42(1)	27(1)	13(1)	13(1)
Cl	54(4)	91(3)	48(3)	37(2)	10(2)	-4(3)
C	76(13)	149(15)	63(10)	46(9)	33(8)	-14(11)
O	87(12)	127(11)	78(8)	61(7)	44(7)	9(9)
C(11)	75(4)	58(3)	62(3)	39(3)	25(3)	23(3)
C(12)	128(7)	64(4)	105(6)	55(4)	57(5)	28(4)
C(13)	187(10)	73(5)	152(8)	79(6)	81(7)	43(6)
C(14)	141(8)	57(4)	107(6)	45(4)	30(5)	33(4)
C(15)	122(7)	63(4)	102(6)	33(4)	45(5)	40(4)
C(16)	108(6)	57(4)	98(5)	36(4)	52(4)	23(4)
C(21A)	16(8)	67(15)	63(17)	27(13)	2(10)	-11(9)
C(21B)	63(8)	49(7)	44(8)	25(6)	13(6)	19(6)
C(22A)	44(11)	66(12)	130(20)	16(14)	-13(15)	14(8)
C(22B)	63(7)	66(7)	76(8)	36(7)	3(7)	7(5)
C(23A)	28(9)	106(14)	130(20)	7(18)	10(13)	22(10)
C(23B)	69(8)	103(10)	103(12)	52(10)	6(8)	-2(7)
C(24A)	47(11)	120(14)	91(19)	36(17)	10(13)	-11(11)
C(24B)	70(8)	94(9)	116(14)	48(10)	30(9)	-5(7)
C(25A)	64(16)	77(16)	100(20)	54(18)	-6(17)	-10(11)
C(25B)	94(13)	76(11)	106(15)	49(11)	38(11)	3(8)
C(26A)	41(11)	89(16)	64(14)	54(14)	15(11)	18(11)
C(26B)	71(9)	53(8)	101(14)	32(9)	28(9)	12(7)
C(31A)	72(13)	94(14)	45(7)	34(8)	22(8)	14(9)
C(31B)	57(16)	29(11)	41(10)	18(9)	7(10)	12(9)
C(32A)	91(11)	106(13)	61(8)	50(9)	25(7)	18(8)
C(32B)	104(18)	78(16)	31(8)	29(10)	-1(10)	28(13)
C(33A)	74(10)	152(16)	49(7)	57(9)	8(6)	3(9)
C(33B)	110(20)	120(20)	43(9)	23(13)	4(12)	16(16)
C(34A)	86(12)	118(16)	50(7)	16(8)	23(7)	-12(10)
C(34B)	84(18)	74(15)	52(11)	9(11)	24(10)	-24(12)
C(35A)	54(10)	126(16)	75(10)	20(10)	20(8)	25(9)
C(35B)	75(17)	48(12)	57(13)	-1(10)	34(10)	-3(11)
C(36A)	73(12)	118(16)	59(8)	29(10)	9(8)	22(10)
C(36B)	46(12)	19(7)	58(10)	8(7)	29(9)	6(7)

Table S16: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *trans*-[IrCl(CO)(PPh₂Cy)₂] (**3**).

	x	y	z	U(eq)
H(12)	3885	7096	2368	106
H(13)	3406	9502	2904	145
H(14)	2323	10701	4649	122
H(15)	1027	9268	5302	115
H(16)	1606	6879	4875	101
H(21B)	1092	4131	3631	62
H(22A)	-82	5047	2587	122
H(22B)	-200	4966	2154	87
H(22C)	-21	3609	785	87
H(23A)	-2336	3505	2041	136
H(23B)	-1829	3536	2368	116
H(23C)	-2315	3006	699	116
H(24A)	-2347	1066	1598	115
H(24B)	-2383	1124	1378	114
H(24C)	-1648	873	188	114
H(25A)	-79	206	1898	100
H(25B)	-256	1474	3009	107
H(25C)	-190	121	1575	107
H(26A)	2106	1815	2497	70

H(26B)	2066	1977	2979	93
H(26C)	1483	1567	1331	93
H(31B)	4060	4816	1383	52
H(32A)	1844	4854	322	99
H(32B)	1673	4614	147	90
H(32C)	1218	2995	-61	90
H(33A)	2249	3696	-1926	110
H(33B)	2634	3826	-1547	124
H(33C)	1293	2497	-2163	124
H(34A)	3611	1827	-2355	115
H(34B)	3697	2066	-2326	96
H(34C)	2624	956	-2191	96
H(35A)	5059	1528	-402	115
H(35B)	5331	2643	-337	82
H(35C)	4617	1015	-729	82
H(36A)	4698	2813	1823	109
H(36B)	5138	2974	1737	51
H(36C)	3594	1851	995	51

Table S17: Selected torsion angles ($^{\circ}$) for *trans*-[IrCl(CO)(PPh₂Cy)₂] (**3**).

C-Rh-P-C11	-82.3(3)	Rh-P-C21A-C22A	138.7(12)
C-Rh-P-C21A	155.1(7)	Rh-P-C21B-C22B	168.5(7)
C-Rh-P-C21B	160.2(6)	Rh-P-C21A-C26A	-43.9(16)
C-Rh-P-C31A	41.7(6)	Rh-P-C21B-C26B	-67.4(11)
C-Rh-P-C31B	33.4(6)	Rh-P-C31A-C32A	-148.7(8)
		Rh-P-C31B-C32B	-177.1(8)
Rh-P-C11-C12	65.82(18)	Rh-P-C31A-C36A	33.1(12)
Rh-P-C11-C16	-58.63(18)	Rh-P-C31B-C36B	58.3(12)

Table S18: Hydrogen bonding interactions (\AA , $^{\circ}$) for *trans*-[IrCl(CO)(PPh₂Cy)₂] (**3**).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
C21B-H21B...Cl	0.98	2.79	3.325(15)	115.3
C31B-H31B...Cl ⁱ	0.98	3.00	3.44(3)	108.7
C26A-H26A...Cl	0.93	3.12	3.31(4)	93.5
C26B-H26B...Cl	0.97	2.72	3.41(3)	128.8
C36A-H36A...Cl ⁱ	0.93	3.08	3.43(2)	104.7
C36B-H36B...Cl ⁱ	0.97	2.90	3.60(3)	130.5
C33A-H33A...O ⁱⁱ	0.93	2.55	3.28(2)	136.5
C33B-H33B...O ⁱⁱ	0.97	2.74	3.46(4)	131.3

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: $i = 1-x, 1-y, 1-z$; $ii = 1-x, 1-y, -z$.

Table S19: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *trans*-[IrCl(CO)(PPh₂Cy)₂] (**4**). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ir	5000	5000	5000	32(1)
P	2990(1)	4755(1)	3018(1)	32(1)
Cl	3348(4)	4353(4)	6007(4)	56(1)
C	6283(15)	5500(16)	4291(13)	47(2)
O	7128(12)	5827(16)	3846(13)	77(3)
C(11)	2405(4)	6508(3)	3157(3)	38(1)
C(12)	3611(5)	7536(4)	3176(5)	56(1)
C(13)	3055(5)	8936(4)	3235(5)	66(1)
C(14)	2583(6)	9667(4)	4519(5)	71(1)
C(15)	1425(5)	8675(4)	4569(5)	65(1)
C(16)	1951(5)	7256(4)	4487(4)	54(1)

C(21A)	1300(20)	3500(20)	2510(20)	42(5)
C(21B)	1222(15)	3652(14)	2719(16)	30(2)
C(22A)	-150(20)	3830(20)	2114(19)	66(5)
C(22B)	-134(16)	3725(14)	1586(12)	54(3)
C(23A)	-1410(20)	2860(30)	1750(30)	83(7)
C(23B)	-1525(15)	2865(17)	1450(20)	68(3)
C(24A)	-1290(20)	1530(30)	1730(20)	76(6)
C(24B)	-1369(16)	1332(15)	1158(15)	71(4)
C(25A)	140(30)	1230(30)	2200(30)	72(7)
C(25B)	-3(18)	1193(18)	2180(20)	66(5)
C(26A)	1400(20)	2180(30)	2510(30)	56(5)
C(26B)	1398(15)	2067(16)	2390(20)	53(4)
C(31A)	3358(18)	3878(17)	1309(11)	42(3)
C(31B)	3320(30)	4060(20)	1314(17)	33(4)
C(32A)	2627(13)	4222(14)	181(13)	55(3)
C(32B)	2105(15)	3970(20)	0(19)	47(4)
C(33A)	2800(20)	3496(19)	-1141(14)	71(4)
C(33B)	2600(30)	3500(30)	-1280(20)	64(5)
C(34A)	3638(13)	2414(14)	-1364(12)	64(3)
C(34B)	3097(15)	2064(15)	-1586(14)	53(3)
C(35A)	4390(20)	2100(20)	-228(16)	75(5)
C(35B)	4290(20)	2030(20)	-360(20)	57(5)
C(36A)	4221(16)	2824(17)	1114(14)	46(3)
C(36B)	3860(20)	2570(20)	966(19)	38(4)

Table S20: Bond lengths (Å) and angles (°) for *trans*-[IrCl(CO)(PPhCy₂)₂] (**4**).

Ir-C	1.789(11)
Ir-C ⁱ	1.789(11)
Ir-P ⁱ	2.3377(12)
Ir-P	2.3377(12)
Ir-Cl	2.383(3)
Ir-Cl ⁱ	2.383(3)
P-C(11)	1.854(3)
P-C(21A)	1.83(2)
P-C(21B)	1.869(12)
P-C(31A)	1.858(12)
P-C(31B)	1.828(18)
Cl-O ⁱ	0.572(6)
Cl-C ⁱ	0.597(9)
C-Cl ⁱ	0.597(9)
C-O	1.159(11)
O-Cl ⁱ	0.572(6)
C(11)-C(12)	1.528(5)
C(11)-C(16)	1.538(4)
C(11)-H(11)	0.9800
C(12)-C(13)	1.524(5)
C(12)-H(12A)	0.9700
C(12)-H(12B)	0.9700
C(13)-C(14)	1.505(6)
C(13)-H(13A)	0.9700
C(13)-H(13B)	0.9700
C(14)-C(15)	1.508(6)
C(14)-H(14A)	0.9700
C(14)-H(14B)	0.9700
C(15)-C(16)	1.525(5)
C(15)-H(15A)	0.9700
C(15)-H(15B)	0.9700
C(16)-H(16A)	0.9700
C(16)-H(16B)	0.9700
C(21A)-C(22A)	1.410(17)

C(21A)-C(26A)	1.35(2)
C(21B)-C(22B)	1.525(12)
C(21B)-C(26B)	1.539(14)
C(21B)-H(21B)	0.9800
C(22A)-C(23A)	1.390(17)
C(22A)-H(22A)	0.9300
C(22B)-C(23B)	1.504(13)
C(22B)-H(22B)	0.9700
C(22B)-H(22C)	0.9700
C(23A)-C(24A)	1.36(2)
C(23A)-H(23A)	0.9300
C(23B)-C(24B)	1.492(14)
C(23B)-H(23B)	0.9700
C(23B)-H(23C)	0.9700
C(24A)-C(25A)	1.400(17)
C(24A)-H(24A)	0.9300
C(24B)-C(25B)	1.489(14)
C(24B)-H(24B)	0.9700
C(24B)-H(24C)	0.9700
C(25A)-C(26A)	1.392(17)
C(25A)-H(25A)	0.9300
C(25B)-C(26B)	1.489(11)
C(25B)-H(25B)	0.9700
C(25B)-H(25C)	0.9700
C(26A)-H(26A)	0.9300
C(26B)-H(26B)	0.9700
C(26B)-H(26C)	0.9700
C(31A)-C(32A)	1.405(12)
C(31A)-C(36A)	1.359(17)
C(31B)-C(32B)	1.517(15)
C(31B)-C(36B)	1.556(16)
C(31B)-H(31B)	0.9800
C(32A)-C(33A)	1.393(13)
C(32A)-H(32A)	0.9300
C(32B)-C(33B)	1.505(16)
C(32B)-H(32B)	0.9700
C(32B)-H(32C)	0.9700
C(33A)-C(34A)	1.365(17)
C(33A)-H(33A)	0.9300
C(33B)-C(34B)	1.492(17)
C(33B)-H(33B)	0.9700
C(33B)-H(33C)	0.9700
C(34A)-C(35A)	1.395(14)
C(34A)-H(34A)	0.9300
C(34B)-C(35B)	1.488(15)
C(34B)-H(34B)	0.9700
C(34B)-H(34C)	0.9700
C(35A)-C(36A)	1.408(13)
C(35A)-H(35A)	0.9300
C(35B)-C(36B)	1.510(15)
C(35B)-H(35B)	0.9700
C(35B)-H(35C)	0.9700
C(36A)-H(36A)	0.9300
C(36B)-H(36B)	0.9700
C(36B)-H(36C)	0.9700
C-Ir- C^i	180.000(2)
C-Ir- P^i	89.4(4)
C^i -Ir- P^i	90.6(4)
C-Ir-P	90.6(4)

C^i -Ir-P	89.4(4)
P^i -Ir-P	180.0
C-Ir-Cl	178.4(4)
C^i -Ir-Cl	1.6(4)
P^i -Ir-Cl	88.99(8)
P-Ir-Cl	91.01(8)
C-Ir-Cl ⁱ	1.6(4)
C^i -Ir-Cl ⁱ	178.4(4)
P^i -Ir-Cl ⁱ	91.01(8)
P-Ir-Cl ⁱ	88.99(8)
Cl-Ir-Cl ⁱ	180.0
C(31A)-P-C(21B)	104.4(7)
C(31B)-P-Ir	116.3(6)
C(21A)-P-Ir	117.8(7)
C(11)-P-Ir	112.77(11)
C(31A)-P-Ir	113.5(5)
C(21B)-P-Ir	115.1(4)
O^i -Cl- C^i	164.9(16)
O^i -Cl-Ir	169.8(14)
C^i -Cl-Ir	4.9(14)
Cl ⁱ -C-O	7.4(8)
Cl ⁱ -C-Ir	173.5(18)
O-C-Ir	179.1(15)
Cl ⁱ -O-C	7.7(8)
C(11)-C(12)-H(12A)	109.5
C(11)-C(12)-H(12B)	109.5
C(11)-C(16)-H(16A)	109.5
C(11)-C(16)-H(16B)	109.5
C(11)-P-C(21B)	102.5(5)
C(11)-P-C(31A)	107.5(5)
C(12)-C(11)-C(16)	109.5(3)
C(12)-C(11)-H(11)	107.8
C(12)-C(11)-P	112.6(2)
C(12)-C(13)-H(13A)	109.4
C(12)-C(13)-H(13B)	109.4
C(13)-C(12)-C(11)	110.6(3)
C(13)-C(12)-H(12A)	109.5
C(13)-C(12)-H(12B)	109.5
C(13)-C(14)-C(15)	111.8(4)
C(13)-C(14)-H(14A)	109.2
C(13)-C(14)-H(14B)	109.2
C(14)-C(13)-C(12)	111.1(3)
C(14)-C(13)-H(13A)	109.4
C(14)-C(13)-H(13B)	109.4
C(14)-C(15)-C(16)	111.7(4)
C(14)-C(15)-H(15A)	109.3
C(14)-C(15)-H(15B)	109.3
C(15)-C(14)-H(14A)	109.2
C(15)-C(14)-H(14B)	109.2
C(15)-C(16)-C(11)	110.8(3)
C(15)-C(16)-H(16A)	109.5
C(15)-C(16)-H(16B)	109.5
C(16)-C(11)-H(11)	107.8
C(16)-C(11)-P	111.1(2)
C(16)-C(15)-H(15A)	109.3
C(16)-C(15)-H(15B)	109.3
C(21A)-C(22A)-H(22A)	119.3
C(21A)-C(26A)-C(25A)	121.5(13)
C(21A)-C(26A)-H(26A)	119.3
C(21A)-P-C(11)	106.9(8)

C(21A)-P-C(21B)	7.7(11)
C(21A)-P-C(31A)	96.9(8)
C(21B)-C(22B)-H(22B)	109.4
C(21B)-C(22B)-H(22C)	109.4
C(21B)-C(26B)-H(26B)	109.3
C(21B)-C(26B)-H(26C)	109.3
C(22A)-C(21A)-P	122.9(16)
C(22A)-C(23A)-H(23A)	119.6
C(22B)-C(21B)-C(26B)	110.4(9)
C(22B)-C(21B)-H(21B)	106.8
C(22B)-C(21B)-P	114.0(9)
C(22B)-C(23B)-H(23B)	109.1
C(22B)-C(23B)-H(23C)	109.1
C(23A)-C(22A)-C(21A)	121.5(14)
C(23A)-C(22A)-H(22A)	119.3
C(23A)-C(24A)-C(25A)	117.8(13)
C(23A)-C(24A)-H(24A)	121.1
C(23B)-C(22B)-C(21B)	111.0(8)
C(23B)-C(22B)-H(22B)	109.4
C(23B)-C(22B)-H(22C)	109.4
C(23B)-C(24B)-H(24B)	108.9
C(23B)-C(24B)-H(24C)	108.9
C(24A)-C(23A)-C(22A)	120.8(13)
C(24A)-C(23A)-H(23A)	119.6
C(24A)-C(25A)-H(25A)	119.5
C(24B)-C(23B)-C(22B)	112.5(9)
C(24B)-C(23B)-H(23B)	109.1
C(24B)-C(23B)-H(23C)	109.1
C(24B)-C(25B)-C(26B)	114.5(10)
C(24B)-C(25B)-H(25B)	108.6
C(24B)-C(25B)-H(25C)	108.6
C(25A)-C(24A)-H(24A)	121.1
C(25A)-C(26A)-H(26A)	119.3
C(25B)-C(24B)-C(23B)	113.2(9)
C(25B)-C(24B)-H(24B)	108.9
C(25B)-C(24B)-H(24C)	108.9
C(25B)-C(26B)-C(21B)	111.7(9)
C(25B)-C(26B)-H(26B)	109.3
C(25B)-C(26B)-H(26C)	109.3
C(26A)-C(21A)-C(22A)	117.1(13)
C(26A)-C(21A)-P	120.0(14)
C(26A)-C(25A)-C(24A)	120.9(14)
C(26A)-C(25A)-H(25A)	119.5
C(26B)-C(21B)-H(21B)	106.8
C(26B)-C(21B)-P	111.7(9)
C(26B)-C(25B)-H(25B)	108.6
C(26B)-C(25B)-H(25C)	108.6
C(31A)-C(32A)-H(32A)	120.0
C(31A)-C(36A)-C(35A)	118.8(10)
C(31A)-C(36A)-H(36A)	120.6
C(31B)-C(32B)-H(32B)	109.1
C(31B)-C(32B)-H(32C)	109.1
C(31B)-C(36B)-H(36B)	109.0
C(31B)-C(36B)-H(36C)	109.0
C(31B)-P-C(11)	101.9(6)
C(31B)-P-C(21A)	99.2(10)
C(31B)-P-C(21B)	106.6(10)
C(31B)-P-C(31A)	5.7(11)
C(32A)-C(31A)-P	119.3(10)
C(32A)-C(33A)-H(33A)	119.8

C(32B)-C(31B)-C(36B)	108.9(11)
C(32B)-C(31B)-H(31B)	105.3
C(32B)-C(31B)-P	119.4(14)
C(32B)-C(33B)-H(33B)	109.6
C(32B)-C(33B)-H(33C)	109.6
C(33A)-C(32A)-C(31A)	120.1(10)
C(33A)-C(32A)-H(32A)	120.0
C(33A)-C(34A)-C(35A)	119.0(9)
C(33A)-C(34A)-H(34A)	120.5
C(33B)-C(32B)-C(31B)	112.5(12)
C(33B)-C(32B)-H(32B)	109.1
C(33B)-C(32B)-H(32C)	109.1
C(33B)-C(34B)-H(34B)	108.9
C(33B)-C(34B)-H(34C)	108.9
C(34A)-C(33A)-C(32A)	120.4(10)
C(34A)-C(33A)-H(33A)	119.8
C(34A)-C(35A)-C(36A)	121.3(10)
C(34A)-C(35A)-H(35A)	119.4
C(34B)-C(33B)-C(32B)	110.1(12)
C(34B)-C(33B)-H(33B)	109.6
C(34B)-C(33B)-H(33C)	109.6
C(34B)-C(35B)-C(36B)	111.7(11)
C(34B)-C(35B)-H(35B)	109.3
C(34B)-C(35B)-H(35C)	109.3
C(35A)-C(34A)-H(34A)	120.5
C(35A)-C(36A)-H(36A)	120.6
C(35B)-C(34B)-C(33B)	113.6(12)
C(35B)-C(34B)-H(34B)	108.9
C(35B)-C(34B)-H(34C)	108.9
C(35B)-C(36B)-C(31B)	112.7(11)
C(35B)-C(36B)-H(36B)	109.0
C(35B)-C(36B)-H(36C)	109.0
C(36A)-C(31A)-C(32A)	120.3(9)
C(36A)-C(31A)-P	120.1(9)
C(36A)-C(35A)-H(35A)	119.4
C(36B)-C(31B)-H(31B)	105.3
C(36B)-C(31B)-P	111.5(13)
C(36B)-C(35B)-H(35B)	109.3
C(36B)-C(35B)-H(35C)	109.3
H(12A)-C(12)-H(12B)	108.1
H(13A)-C(13)-H(13B)	108.0
H(14A)-C(14)-H(14B)	107.9
H(15A)-C(15)-H(15B)	107.9
H(16A)-C(16)-H(16B)	108.1
H(22B)-C(22B)-H(22C)	108.0
H(23B)-C(23B)-H(23C)	107.8
H(24B)-C(24B)-H(24C)	107.7
H(25B)-C(25B)-H(25C)	107.6
H(26B)-C(26B)-H(26C)	107.9
H(32B)-C(32B)-H(32C)	107.8
H(33B)-C(33B)-H(33C)	108.2
H(34B)-C(34B)-H(34C)	107.7
H(35B)-C(35B)-H(35C)	107.9
H(36B)-C(36B)-H(36C)	107.8
P-C(11)-H(11)	107.8
P-C(21B)-H(21B)	106.8
P-C(31B)-H(31B)	105.3

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: $i = -x+1, -y+1, -z+1$

Table S21: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *trans*-[IrCl(CO)(PPhCy₂)₂] (**4**). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^*U11 + \dots + 2hka^*b^*U12]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ir	30(1)	40(1)	27(1)	18(1)	8(1)	6(1)
P	32(1)	36(1)	29(1)	16(1)	7(1)	7(1)
Cl	40(2)	94(2)	41(2)	37(1)	11(1)	-2(2)
C	45(7)	66(6)	28(5)	22(4)	7(4)	1(5)
O	64(7)	118(7)	68(5)	54(4)	30(5)	-1(6)
C(11)	40(2)	36(2)	36(2)	17(1)	8(1)	10(1)
C(12)	61(3)	46(2)	71(3)	32(2)	26(2)	9(2)
C(13)	74(3)	49(2)	81(3)	36(2)	22(2)	8(2)
C(14)	86(3)	43(2)	76(3)	25(2)	17(3)	19(2)
C(15)	79(3)	46(2)	70(3)	21(2)	29(2)	26(2)
C(16)	70(3)	48(2)	54(2)	23(2)	32(2)	21(2)
C(21A)	35(6)	59(8)	27(6)	15(6)	7(5)	13(6)
C(21B)	31(4)	29(4)	34(5)	16(4)	12(3)	3(3)
C(22A)	40(6)	59(7)	97(13)	37(9)	15(9)	8(5)
C(22B)	43(5)	55(5)	61(6)	34(5)	1(4)	2(3)
C(23A)	35(7)	90(11)	122(15)	56(11)	12(9)	5(7)
C(23B)	37(5)	57(6)	99(8)	38(6)	3(5)	-1(4)
C(24A)	49(7)	81(9)	103(14)	48(11)	23(9)	-12(7)
C(24B)	52(5)	60(5)	98(10)	34(7)	19(6)	2(4)
C(25A)	68(11)	60(12)	76(13)	31(11)	6(11)	3(8)
C(25B)	53(7)	49(7)	117(12)	53(8)	34(7)	2(5)
C(26A)	39(8)	68(10)	55(10)	25(9)	11(8)	18(7)
C(26B)	46(6)	34(6)	91(11)	38(6)	25(7)	3(5)
C(31A)	34(7)	63(9)	23(4)	19(5)	3(4)	-1(5)
C(31B)	33(9)	23(6)	45(8)	15(5)	14(6)	12(5)
C(32A)	64(8)	71(6)	35(4)	27(4)	16(5)	16(6)
C(32B)	38(7)	59(7)	41(6)	25(5)	4(5)	9(6)
C(33A)	89(11)	93(10)	32(5)	26(6)	24(6)	7(7)
C(33B)	54(9)	86(12)	56(8)	35(9)	16(7)	14(9)
C(34A)	56(6)	74(7)	55(5)	10(5)	35(5)	-19(5)
C(34B)	48(8)	51(7)	56(6)	12(5)	31(6)	-23(5)
C(35A)	55(9)	73(10)	53(6)	-7(6)	8(5)	8(7)
C(35B)	52(11)	48(10)	78(10)	18(9)	45(8)	19(8)
C(36A)	31(7)	53(6)	44(4)	16(4)	8(4)	0(5)
C(36B)	27(9)	32(7)	55(7)	17(6)	19(6)	4(6)

Table S22: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *trans*-[IrCl(CO)(PPhCy₂)₂] (**4**).

	x	y	z	U(eq)
H(11)	1526	6308	2320	45
H(12A)	4496	7754	3998	68
H(12B)	3881	7073	2327	68
H(13A)	3842	9585	3271	80
H(13B)	2214	8724	2379	80
H(14A)	2180	10521	4498	85
H(14B)	3451	9977	5375	85
H(15A)	509	8469	3781	78
H(15B)	1210	9157	5447	78
H(16A)	1155	6619	4454	65
H(16B)	2798	7449	5333	65
H(22A)	-261	4723	2095	79
H(23A)	-2352	3118	1519	99
H(24A)	-2135	845	1407	91
H(25A)	259	374	2301	87
H(26A)	2340	1909	2721	67

H(31B)	4167	4727	1457	40
H(32B)	1239	3292	-214	57
H(32C)	1807	4913	197	57
H(33B)	1786	3434	-2097	77
H(33C)	3422	4211	-1100	77
H(34B)	2242	1341	-1866	63
H(34C)	3458	1801	-2384	63
H(35B)	5203	2640	-169	68
H(35C)	4490	1053	-597	68
H(36B)	4710	2650	1766	45
H(36C)	3066	1858	838	45
H(21B)	1015	4056	3617	36
H(22B)	-264	4726	1839	65
H(22C)	32	3346	678	65
H(23B)	-1754	3320	2321	81
H(23C)	-2354	2880	680	81
H(24B)	-2239	867	1205	86
H(24C)	-1342	827	199	86
H(25B)	113	183	1834	79
H(25C)	-143	1484	3089	79
H(26B)	1668	1646	1536	63
H(26C)	2200	2038	3168	63
H(32A)	2026	4934	317	66
H(33A)	2342	3750	-1876	85
H(34A)	3708	1891	-2261	77
H(35A)	5008	1410	-360	89
H(36A)	4692	2581	1854	55

Table S23: Selected torsion angles (°) for *trans*-[IrCl(CO)(PPhCy₂)₂] (**4**).

C-Ir-P-C11	-81.8(5)	Ir-P-C21A-C22A	136.5(13)
C-Ir-P-C21A	152.9(9)	Ir-P-C21B-C22B	169.9(8)
C-Ir-P-C21B	161.0(7)	Ir-P-C21A-C26A	-43.4(19)
C-Ir-P-C31A	40.8(8)	Ir-P-C21B-C26B	-64.1(12)
C-Ir-P-C31B	35.3(10)	Ir-P-C31A-C32A	-151.4(10)
		Ir-P-C31B-C32B	-175.5(13)
Ir-P-C11-C12	64.6(3)	Ir-P-C31A-C36A	34.4(14)
Ir-P-C11-C16	-58.7(3)	Ir-P-C31B-C36B	56.0(17)

Table S24: Hydrogen bonding interactions (Å, °) for *trans*-[IrCl(CO)(PPhCy₂)₂] (**4**).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
C12-H12B...Cl ⁱ	0.97	3.01	3.611(5)	121.1
C21B-H21B...Cl	0.98	2.77	3.315(15)	115.5
C31B-H31B...Cl ⁱ	0.98	2.83	3.41(2)	118.6
C26A-H26A...Cl	0.93	3.26	3.41(3)	91.7
C26B-H26C...Cl	0.97	2.89	3.53(2)	124.7
C36A-H36A...Cl ⁱ	0.93	3.16	3.402(15)	97.2
C36B-H36B...Cl ⁱ	0.97	3.12	3.72(2)	121.5
C33A-H33A...O ⁱⁱ	0.93	2.54	3.310(16)	140.6
C33B-H33C...O ⁱⁱ	0.97	2.75	3.22(2)	110.1

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: *i* = 1-x, 1-y, 1-z; *ii* = 1-x, 1-y, -z.