

## Disorder and Polymorphism in Cu(II)-polyoxometalate complexes: [Cu<sub>1.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>7.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>2</sub>·4.75H<sub>2</sub>O, *cis*- & *trans*-[Cu<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O

Sneha R. Bajpe<sup>a\*</sup>, Sebastian Henke<sup>b</sup>, Jung-Hoon Lee<sup>a</sup>, Paul D. Bristowe<sup>a</sup> and Anthony K. Cheetham<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge,  
27 Charles Babbage Road, Cambridge, CB3 0FS, United Kingdom.

<sup>b</sup> Lehrstuhl für Anorganische Chemie II, Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum, Germany.  
\*sb974@cam.ac.uk, akc30@cam.ac.uk

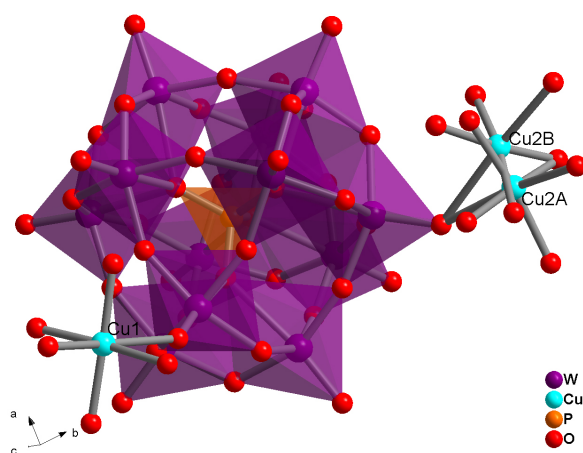


Figure S1: Representation of the structure of [Cu<sub>1.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>7.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>2</sub>·4.75H<sub>2</sub>O (**1**) as determined by single crystal X-ray diffraction. Atoms Cu2A and Cu2B and the oxygen atoms associated to the bound water molecules are occupied by 25%. H atoms and uncoordinated free water molecules are not included in the structural model for visual clarity.

Table S1. Experimental values of the atomic positions for [Cu<sub>1.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>7.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>2</sub>·4.75H<sub>2</sub>O (**1**) along with selected bond distances. **CCDC number: 1420704.**

Atomic positions				Bond distances		
	x	y	z	A	B	A-B [Å]
W1	0.68241(3)	0.39683(2)	0.35608(2)	W1	O2	2.425(6)
W2	0.61078(3)	0.40082(2)	0.58834(2)	W1	O11	1.926(6)
W3	0.78553(3)	0.28013(2)	0.51645(2)	W1	O12	1.900(6)
W4	0.69328(3)	0.16661(2)	0.37679(2)	W1	O13	1.886(6)
W5	0.59203(3)	0.28265(2)	0.21645(2)	W1	O14	1.897(6)
W6	0.42792(3)	0.39322(2)	0.27921(2)	W1	O35	1.696(6)
W7	0.35754(3)	0.40089(2)	0.51169(2)	W2	O1	2.417(5)
W8	0.44716(3)	0.29385(2)	0.66197(2)	W2	O13	1.911(6)
W9	0.62443(3)	0.17252(2)	0.59217(2)	W2	O24	1.905(6)
W10	0.41600(3)	0.16492(2)	0.29812(2)	W2	O26	1.921(6)
W11	0.34807(3)	0.16975(2)	0.51351(2)	W2	O27	1.886(6)
W12	0.25403(3)	0.27628(2)	0.36341(2)	W2	O34	1.700(6)
Cu1	0.45601(8)	0.00656(5)	0.16540(7)	W3	O3	2.419(6)
Cu2A	0.3850(4)	0.5024(2)	0.0709(3)	W3	O12	1.904(6)

Cu2B	0.4624(4)	0.5123(2)	0.1008(3)	W3	O22	1.908(6)
P1	0.51999(16)	0.28346(9)	0.43971(13)	W3	O27	1.905(6)
O1	0.4954(4)	0.3260(2)	0.5164(4)	W3	O28	1.917(6)
O2	0.5448(5)	0.3217(3)	0.3595(4)	W3	O36	1.691(6)
O3	0.6141(5)	0.2436(3)	0.4684(4)	W4	O3	2.446(6)
O4	0.4268(4)	0.2425(3)	0.4143(4)	W4	O5	1.903(6)
O5	0.5524(5)	0.1457(3)	0.3461(4)	W4	O9	1.897(6)
O6	0.3643(5)	0.1296(3)	0.4014(4)	W4	O21	1.913(6)
O7	0.2914(5)	0.2119(3)	0.2860(4)	W4	O28	1.907(6)
O8	0.4832(5)	0.2265(3)	0.2348(4)	W4	O37	1.693(6)
O9	0.6752(5)	0.2277(3)	0.2874(4)	W5	O2	2.436(6)
O10	0.4898(5)	0.3453(3)	0.1929(4)	W5	O8	1.903(6)
O11	0.6872(5)	0.3463(3)	0.2517(4)	W5	O9	1.891(6)
O12	0.7613(5)	0.3354(3)	0.4193(4)	W5	O10	1.919(6)
O13	0.6386(5)	0.4193(3)	0.4683(4)	W5	O11	1.906(6)
O14	0.5609(5)	0.4330(3)	0.3008(4)	W5	O30	1.687(6)
O15	0.4001(5)	0.4171(3)	0.3969(4)	W6	O2	2.433(6)
O16	0.3286(5)	0.3317(3)	0.2937(4)	W6	O10	1.891(6)
O17	0.2807(4)	0.3345(3)	0.4563(4)	W6	O14	1.934(6)
O18	0.2389(5)	0.2154(3)	0.4512(4)	W6	O15	1.907(6)
O19	0.3644(5)	0.2346(3)	0.5964(4)	W6	O16	1.883(6)
O20	0.4875(5)	0.1503(3)	0.5457(4)	W6	O31	1.699(6)
O21	0.6776(5)	0.1319(3)	0.4917(4)	W7	O1	2.418(5)
O22	0.7477(5)	0.2190(3)	0.5987(4)	W7	O15	1.885(6)
O23	0.5572(5)	0.2371(3)	0.6490(4)	W7	O17	1.915(6)
O24	0.5494(4)	0.3562(3)	0.6797(4)	W7	O25	1.914(6)
O25	0.3525(5)	0.3557(3)	0.6203(4)	W7	O26	1.892(6)
O26	0.4779(5)	0.4391(3)	0.5649(4)	W7	O33	1.697(6)
O27	0.7097(5)	0.3380(3)	0.5804(4)	W8	O1	2.426(5)
O28	0.8018(5)	0.2148(3)	0.4336(4)	W8	O19	1.908(6)
O29	0.3933(5)	0.1076(3)	0.2230(4)	W8	O23	1.909(6)
O30	0.6243(5)	0.2668(3)	0.1123(4)	W8	O24	1.905(6)
O31	0.3629(5)	0.4466(3)	0.2149(4)	W8	O25	1.900(6)
O32	0.1288(5)	0.2903(3)	0.3305(4)	W8	O40	1.693(6)
O33	0.2639(5)	0.4542(3)	0.5225(4)	W9	O3	2.422(6)
O34	0.6758(5)	0.4560(3)	0.6492(4)	W9	O20	1.919(6)
O35	0.7722(5)	0.4508(3)	0.3366(4)	W9	O21	1.924(6)
O36	0.9106(5)	0.2951(3)	0.5497(4)	W9	O22	1.888(6)
O37	0.7600(5)	0.1111(3)	0.3273(4)	W9	O23	1.894(6)
O38	0.2817(5)	0.1161(3)	0.5685(4)	W9	O39	1.693(6)
O39	0.6486(5)	0.1207(3)	0.6747(4)	W10	O4	2.431(6)
O40	0.4168(5)	0.2819(3)	0.7681(4)	W10	O5	1.905(6)
O41	0.5229(6)	-0.0274(4)	0.2773(5)	W10	O6	1.902(6)
O42	0.5848(5)	0.0491(3)	0.1500(5)	W10	O7	1.908(6)
O43	0.3844(5)	0.0360(3)	0.0531(4)	W10	O8	1.896(6)
O44	0.3289(5)	-0.0362(3)	0.1882(4)	W10	O29	1.698(6)
O45	0.5103(5)	-0.0785(3)	0.0846(4)	W11	O4	2.452(6)

O46	0.3844(9)	0.5828(5)	0.1400(8)	W11	O6	1.927(6)
O47A	0.2278(13)	0.5049(11)	0.0571(16)	W11	O18	1.917(6)
O47B	0.3488(16)	0.4781(11)	0.0256(15)	W11	O19	1.890(6)
O48A	0.3745(19)	0.4195(8)	0.0184(15)	W11	O20	1.883(6)
O48B	0.5555(19)	0.4448(10)	0.0714(16)	W11	O38	1.703(6)
O49A	0.5339(13)	0.4866(11)	0.0806(16)	W12	O4	2.425(6)
O49B	0.5527(15)	0.5398(10)	0.2048(10)	W12	O7	1.911(6)
O50A	0.389(3)	0.5399(13)	-0.0746(14)	W12	O16	1.909(6)
O50B	0.540(2)	0.5714(12)	-0.0058(18)	W12	O17	1.903(6)
O51W	0.5740(17)	0.0160(8)	0.4440(10)	W12	O18	1.896(6)
O52W	0.497(3)	0.0202(16)	0.438(2)	W12	O32	1.688(6)
O53W	0.684(3)	-0.0076(17)	0.352(3)	Cu1	O41	1.982(7)
O54W	1.0188(8)	0.1669(5)	0.4544(10)	Cu1	O42	1.937(7)
O55W	0.0950(5)	0.3542(3)	0.5457(5)	Cu1	O43	1.976(6)
O56W	0.4258(6)	0.1466(3)	0.7694(5)	Cu1	O44	1.944(6)
O57W	0.567(2)	0.5029(13)	0.1325(19)	Cu1	O45	2.357(6)
O58W	0.285(2)	0.5075(14)	0.023(2)	Cu2A	O31	2.523(8)
O59W	0.155(2)	0.5023(14)	0.076(2)	Cu2A	O46	2.040(10)
				Cu2A	O47A	2.031(16)
				Cu2A	O48A	1.976(16)
				Cu2A	O49A	1.952(16)
				Cu2A	O50A	2.343(17)
				Cu2B	O31	2.645(8)
				Cu2B	O46	1.955(10)
				Cu2B	O47B	1.938(16)
				Cu2B	O48B	1.975(16)
				Cu2B	O49B	1.9779(10)
				Cu2B	O50B	2.343(17)
				P1	O1	1.534(6)
				P1	O2	1.522(6)
				P1	O3	1.534(6)
				P1	O4	1.529(6)
				O48B	O50B	1.57(4)
				O49A	O50A	1.16(4)
				O50A	O49A	1.16(4)
				O50B	Cu2B	2.32(3)
				O50B	O48B	1.57(4)

Table S2: Experimental values of selected bond angles at the Cu (Cu1 and disordered Cu2A and Cu2B), P, W and O sites and bond distances for  $[\text{Cu}_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{7.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 4.75\text{H}_2\text{O}$ . **CCDC number: 1420704.**

Bond angles at the W site				Bond angles at the O site				Bond angles at the Cu site			
A	B	C	A-B-C [deg]	A	B	C	A-B-C [deg]	A	B	C	A-B-C [deg]
O11	W1	O2	72.3(2)	W2	O1	W8	88.97(18)	O41	Cu1	O45	90.9(3)
O12	W1	O2	83.1(2)	W7	O1	W8	89.12(19)	O42	Cu1	O41	87.4(3)
O12	W1	O11	87.5(2)	P1	O1	W2	126.3(3)	O42	Cu1	O43	95.5(3)
O13	W1	O2	83.5(2)	P1	O1	W7	125.5(3)	O42	Cu1	O44	176.7(3)
O13	W1	O11	155.5(2)	P1	O1	W8	125.9(3)	O42	Cu1	O45	91.4(3)
O13	W1	O12	85.4(3)	W1	O2	W5	89.20(19)	O43	Cu1	O41	176.6(3)
O13	W1	O14	89.5(3)	W1	O2	W6	89.20(19)	O43	Cu1	O45	87.4(2)
O14	W1	O2	72.8(2)	W6	O2	W5	88.44(18)	O44	Cu1	O41	89.6(3)
O14	W1	O11	87.5(3)	P1	O2	W1	125.9(3)	O44	Cu1	O43	87.6(3)
O14	W1	O12	155.8(2)	P1	O2	W5	126.2(3)	O44	Cu1	O45	90.0(2)
O35	W1	O2	171.0(2)	P1	O2	W6	126.0(3)	O46	Cu2A	O31	88.4(4)
O35	W1	O11	101.2(3)	W3	O3	W4	89.01(19)	O46	Cu2A	O50A	100.2(8)
O35	W1	O12	103.2(3)	W3	O3	W9	89.05(18)	O47A	Cu2A	O31	85.7(7)
O35	W1	O13	103.3(3)	W9	O3	W4	89.52(18)	O47A	Cu2A	O46	89.3(8)
O35	W1	O14	101.0(3)	P1	O3	W3	126.1(3)	O47A	Cu2A	O50A	89.3(11)
O13	W2	O1	82.6(2)	P1	O3	W4	126.0(3)	O48A	Cu2A	O31	83.8(7)
O13	W2	O26	87.9(3)	P1	O3	W9	125.4(3)	O48A	Cu2A	O46	171.6(9)
O24	W2	O1	72.6(2)	W10	O4	W11	89.00(19)	O48A	Cu2A	O47A	86.8(10)
O24	W2	O13	155.2(2)	W12	O4	W10	88.97(18)	O48A	Cu2A	O50A	87.2(10)
O24	W2	O26	86.6(2)	W12	O4	W11	88.60(19)	O49A	Cu2A	O31	91.3(7)
O26	W2	O1	72.3(2)	P1	O4	W10	126.2(3)	O49A	Cu2A	O46	98.9(8)
O27	W2	O1	83.1(2)	P1	O4	W11	125.6(3)	O49A	Cu2A	O47A	171.2(10)
O27	W2	O13	85.3(3)	P1	O4	W12	126.4(3)	O49A	Cu2A	O48A	84.7(10)
O27	W2	O24	89.7(3)	W4	O5	W10	152.1(4)	O49A	Cu2A	O50A	92.3(11)
O27	W2	O26	155.1(2)	W10	O6	W11	126.8(3)	O50A	Cu2A	O31	170.0(8)
O34	W2	O1	170.8(3)	W10	O7	W12	126.0(3)	O46	Cu2B	O31	86.8(4)
O34	W2	O13	103.9(3)	W10	O8	W5	154.4(3)	O46	Cu2B	O48B	172.8(9)
O34	W2	O24	100.9(3)	W5	O9	W4	152.0(3)	O46	Cu2B	O49B	79.1(8)
O34	W2	O26	101.1(3)	W6	O10	W5	126.0(3)	O46	Cu2B	O50B	91.7(8)
O34	W2	O27	103.8(3)	W5	O11	W1	125.9(3)	O47B	Cu2B	O31	77.6(7)
O12	W3	O3	83.3(2)	W1	O12	W3	152.2(3)	O47B	Cu2B	O46	95.4(8)
O12	W3	O22	154.9(3)	W1	O13	W2	151.9(3)	O47B	Cu2B	O48B	91.8(11)
O12	W3	O27	84.6(2)	W1	O14	W6	125.9(3)	O47B	Cu2B	O49B	163.4(10)
O12	W3	O28	89.5(2)	W7	O15	W6	152.7(3)	O47B	Cu2B	O50B	99.1(11)
O22	W3	O3	71.9(2)	W6	O16	W12	153.2(3)	O48B	Cu2B	O31	94.3(8)
O22	W3	O28	87.0(3)	W12	O17	W7	152.4(3)	O48B	Cu2B	O49B	93.9(10)
O27	W3	O3	82.8(2)	W12	O18	W11	126.6(3)	O48B	Cu2B	O50B	87.7(11)
O27	W3	O22	88.3(2)	W11	O19	W8	151.8(3)	O49B	Cu2B	O31	86.4(7)
O27	W3	O28	155.3(3)	W11	O20	W9	151.5(3)	O49B	Cu2B	O50B	96.7(10)
O28	W3	O3	72.6(2)	W4	O21	W9	126.6(3)	O50B	Cu2B	O31	176.2(8)
O36	W3	O3	171.8(2)	W9	O22	W3	126.8(3)	O41	Cu1	O45	90.9(3)
O36	W3	O12	101.8(3)	W9	O23	W8	154.2(3)	O42	Cu1	O41	87.4(3)
O36	W3	O22	103.2(3)	W8	O24	W2	125.9(3)	O42	Cu1	O43	95.5(3)
O36	W3	O27	103.8(3)	W8	O25	W7	126.0(3)	O42	Cu1	O44	176.7(3)

O36	W3	O28	100.9(3)	W7	O26	W2	125.8(3)	O42	Cu1	O45	91.4(3)
O5	W4	O3	82.5(2)	W2	O27	W3	153.1(3)	O43	Cu1	O41	176.6(3)
O5	W4	O21	87.8(3)	W4	O28	W3	126.2(3)	O43	Cu1	O45	87.4(2)
O5	W4	O28	154.5(3)	W6	O31	Cu2A	137.6(4)	O44	Cu1	O41	89.6(3)
O9	W4	O3	83.2(2)	W6	O31	Cu2B	119.9(3)	O44	Cu1	O43	87.6(3)
O9	W4	O5	86.0(3)	O50B	O48B	Cu2B	81.0(14)	O44	Cu1	O45	90.0(2)
O9	W4	O21	154.7(3)	O50A	O49A	Cu2A	158(2)	O46	Cu2A	O31	88.4(4)
O9	W4	O28	88.8(3)	O49A	O50A	Cu2A	88.7(16)	O46	Cu2A	O50A	100.2(8)
O21	W4	O3	71.7(2)	Cu2B	O50B	Cu2B	90.0(9)	O47A	Cu2A	O31	85.7(7)
O28	W4	O3	72.1(2)	O48B	O50B	Cu2B	87.0(13)	O47A	Cu2A	O46	89.3(8)
O28	W4	O21	86.4(3)	O48B	O50B	Cu2B	57.2(11)	O47A	Cu2A	O50A	89.3(11)
O37	W4	O3	171.3(3)	W2	O1	W8	88.97(18)	O48A	Cu2A	O31	83.8(7)
O37	W4	O5	103.4(3)	W7	O1	W8	89.12(19)	O48A	Cu2A	O46	171.6(9)
O37	W4	O9	103.4(3)	P1	O1	W2	126.3(3)	O48A	Cu2A	O47A	86.8(10)
O37	W4	O21	101.8(3)	P1	O1	W7	125.5(3)	O48A	Cu2A	O50A	87.2(10)
O37	W4	O28	102.1(3)	P1	O1	W8	125.9(3)	O49A	Cu2A	O31	91.3(7)
O8	W5	O2	82.0(2)	W1	O2	W5	89.20(19)	O49A	Cu2A	O46	98.9(8)
O8	W5	O10	88.8(3)	W1	O2	W6	89.20(19)	O49A	Cu2A	O47A	171.2(10)
O8	W5	O11	154.1(2)	W6	O2	W5	88.44(18)	O49A	Cu2A	O48A	84.7(10)
O9	W5	O2	83.8(2)	P1	O2	W1	125.9(3)	O49A	Cu2A	O50A	92.3(11)
O9	W5	O8	84.6(3)	P1	O2	W5	126.2(3)	O50A	Cu2A	O31	170.0(8)
O9	W5	O10	156.1(3)	P1	O2	W6	126.0(3)	O46	Cu2B	O31	86.8(4)
O9	W5	O11	88.6(2)	W3	O3	W4	89.01(19)	O46	Cu2B	O48B	172.8(9)
O10	W5	O2	72.5(2)	W3	O3	W9	89.05(18)	O46	Cu2B	O49B	79.1(8)
O11	W5	O2	72.4(2)	W9	O3	W4	89.52(18)	O46	Cu2B	O50B	91.7(8)
O11	W5	O10	87.4(3)	P1	O3	W3	126.1(3)	O47B	Cu2B	O31	77.6(7)
O30	W5	O2	171.3(3)	P1	O3	W4	126.0(3)	O47B	Cu2B	O46	95.4(8)
O30	W5	O8	103.8(3)	P1	O3	W9	125.4(3)	O47B	Cu2B	O48B	91.8(11)
O30	W5	O9	103.0(3)	W10	O4	W11	89.00(19)	O47B	Cu2B	O49B	163.4(10)
O30	W5	O10	100.9(3)	W12	O4	W10	88.97(18)	O47B	Cu2B	O50B	99.1(11)
O30	W5	O11	102.1(3)	W12	O4	W11	88.60(19)	O48B	Cu2B	O31	94.3(8)
O10	W6	O2	73.0(2)	P1	O4	W10	126.2(3)	O48B	Cu2B	O49B	93.9(10)
O10	W6	O14	87.0(3)	P1	O4	W11	125.6(3)	O48B	Cu2B	O50B	87.7(11)
O10	W6	O15	155.2(2)	P1	O4	W12	126.4(3)	O49B	Cu2B	O31	86.4(7)
O14	W6	O2	72.0(2)	W4	O5	W10	152.1(4)	O49B	Cu2B	O50B	96.7(10)
O15	W6	O2	82.3(2)	W10	O6	W11	126.8(3)	O50B	Cu2B	O31	176.2(8)
O15	W6	O14	87.0(3)	W10	O7	W12	126.0(3)				
O16	W6	O2	83.6(2)	W10	O8	W5	154.4(3)				
O16	W6	O10	90.6(3)	W5	O9	W4	152.0(3)				
O16	W6	O14	155.2(2)	W6	O10	W5	126.0(3)				
O16	W6	O15	84.9(2)	W5	O11	W1	125.9(3)				
O31	W6	O2	171.0(3)	W1	O12	W3	152.2(3)	<b>Bond angles at the P site</b>			
O31	W6	O10	101.9(3)	W1	O13	W2	151.9(3)	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>A-B-C[deg]</b>
O31	W6	O14	100.7(3)	W1	O14	W6	125.9(3)	O1	P1	O3	109.7(3)
O31	W6	O15	102.8(3)	W7	O15	W6	152.7(3)	O2	P1	O1	109.4(3)
O31	W6	O16	104.0(3)	W6	O16	W12	153.2(3)	O2	P1	O3	109.1(3)
O15	W7	O1	83.7(2)	W12	O17	W7	152.4(3)	O2	P1	O4	109.3(3)
O15	W7	O17	85.4(2)	W12	O18	W11	126.6(3)	O4	P1	O1	109.9(3)

O15	W7	O25	155.5(2)	W11	O19	W8	151.8(3)	O4	P1	O3	109.5(3)
O15	W7	O26	91.1(3)	W11	O20	W9	151.5(3)				
O17	W7	O1	81.9(2)	W4	O21	W9	126.6(3)				
O25	W7	O1	72.4(2)	W9	O22	W3	126.8(3)				
O25	W7	O17	86.1(2)	W9	O23	W8	154.2(3)				
O26	W7	O1	72.7(2)	W8	O24	W2	125.9(3)				
O26	W7	O17	154.6(2)	W8	O25	W7	126.0(3)				
O26	W7	O25	86.7(3)	W7	O26	W2	125.8(3)				
O33	W7	O1	172.8(2)	W2	O27	W3	153.1(3)				
O33	W7	O15	102.5(3)	W4	O28	W3	126.2(3)				
O33	W7	O17	102.1(3)	W6	O31	Cu2A	137.6(4)				
O33	W7	O25	101.7(3)	W6	O31	Cu2B	119.9(3)				
O33	W7	O26	103.2(3)	O50B	O48B	Cu2B	81.0(14)				
O19	W8	O1	84.3(2)	O50A	O49A	Cu2A	158(2)				
O19	W8	O23	84.3(2)	O49A	O50A	Cu2A	88.7(16)				
O23	W8	O1	81.6(2)	Cu2B	O50B	Cu2B	90.0(9)				
O24	W8	O1	72.4(2)	O48B	O50B	Cu2B	87.0(13)				
O24	W8	O19	156.3(2)	O48B	O50B	Cu2B	57.2(11)				
O24	W8	O23	87.9(2)								
O25	W8	O1	72.4(2)								
O25	W8	O19	89.3(2)								
O25	W8	O23	153.7(2)								
O25	W8	O24	87.8(2)								
O40	W8	O1	171.8(2)								
O40	W8	O19	102.9(3)								
O40	W8	O23	102.9(3)								
O40	W8	O24	100.6(3)								
O40	W8	O25	103.5(3)								
O20	W9	O3	83.3(2)								
O20	W9	O21	88.3(3)								
O21	W9	O3	72.1(2)								
O22	W9	O3	72.2(2)								
O22	W9	O20	155.4(2)								
O22	W9	O21	86.5(3)								
O22	W9	O23	89.4(3)								
O23	W9	O3	82.5(2)								
O23	W9	O20	84.9(3)								
O23	W9	O21	154.3(2)								
O39	W9	O3	172.0(3)								
O39	W9	O20	102.4(3)								
O39	W9	O21	102.2(3)								
O39	W9	O22	102.2(3)								
O39	W9	O23	103.5(3)								
O5	W10	O4	83.0(2)								
O5	W10	O7	155.2(2)								
O6	W10	O4	72.5(2)								
O6	W10	O5	88.4(3)								
O6	W10	O7	87.2(3)								
O7	W10	O4	72.4(2)								

O8	W10	O4	82.1(2)								
O8	W10	O5	84.3(3)								
O8	W10	O6	154.3(2)								
O8	W10	O7	89.2(3)								
O29	W10	O4	172.2(3)								
O29	W10	O5	101.5(3)								
O29	W10	O6	101.1(3)								
O29	W10	O7	103.2(3)								
O29	W10	O8	104.5(3)								
O6	W11	O4	71.6(2)								
O18	W11	O4	71.9(2)								
O18	W11	O6	86.1(3)								
O19	W11	O4	83.4(2)								
O19	W11	O6	154.9(3)								
O19	W11	O18	88.6(2)								
O20	W11	O4	82.5(2)								
O20	W11	O6	87.7(2)								
O20	W11	O18	154.4(2)								
O20	W11	O19	86.6(2)								
O38	W11	O4	171.3(2)								
O38	W11	O6	101.7(3)								
O38	W11	O18	102.5(3)								
O38	W11	O19	103.4(3)								
O38	W11	O20	103.1(3)								
O7	W12	O4	72.5(2)								
O16	W12	O4	82.9(2)								
O16	W12	O7	88.3(2)								
O17	W12	O4	81.8(2)								
O17	W12	O7	154.1(3)								
O17	W12	O16	84.8(2)								
O18	W12	O4	72.9(2)								
O18	W12	O7	87.3(3)								
O18	W12	O16	155.5(2)								
O18	W12	O17	88.8(2)								
O32	W12	O4	172.4(3)								
O32	W12	O7	103.6(3)								
O32	W12	O16	103.7(3)								
O32	W12	O17	102.4(3)								
O32	W12	O18	100.7(3)								

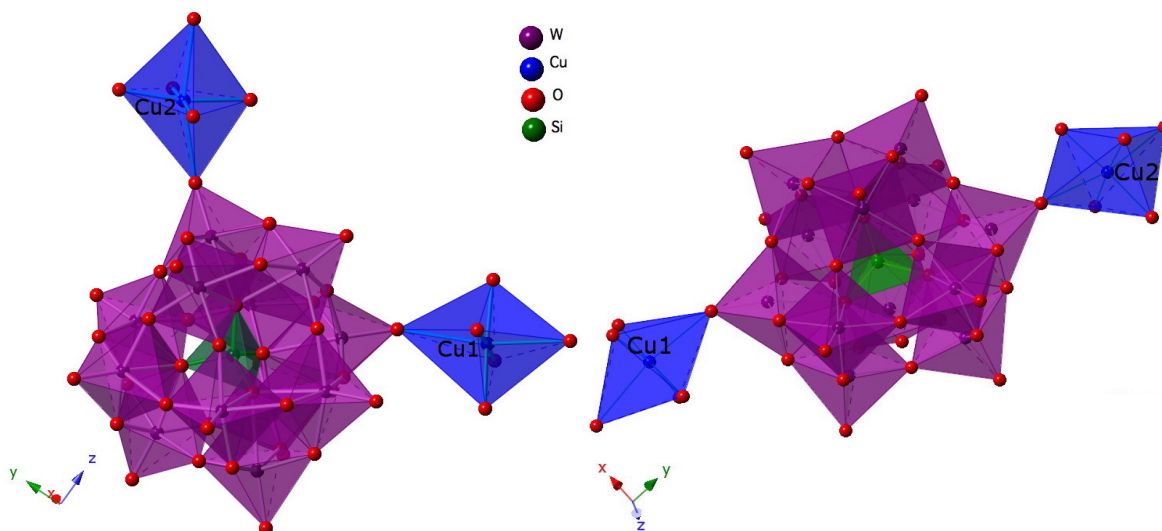


Figure S2: Representation of the structures of the two polymorphs of  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  as determined by single crystal X-ray diffraction: the monoclinic polymorph **2c** and the triclinic polymorph **2f**. H atoms have not been included in the model. Uncoordinated, free water molecules are not shown for the sake of clarity.

Table S3. Computed atomic positions of monoclinic **2c** compared with experimental values determined by single crystal X-ray diffraction measured at 293 K. The table also shows experimental values of selected bond distances. **CCDC number: 1420705**.

Atomic positions							Bond distances		
	Experiment			DFT			A	B	A-B [Å]
	x	y	z	x	y	z			
W1	0.94053(3)	0.83483(2)	0.31009(3)	0.9352	0.8360	0.3089	W1	O1	2.374(7)
W2	0.10775(3)	0.71539(2)	0.22998(3)	0.1097	0.7163	0.2282	W1	O5	1.919(7)
W3	0.94129(3)	0.61032(2)	0.28715(3)	0.9424	0.6083	0.2877	W1	O6	1.938(7)
W4	0.7731(3)	0.72945(2)	0.36640(3)	0.7674	0.7276	0.3683	W1	O7	1.928(7)
W5	0.86866(3)	0.82826(2)	0.51560(3)	0.8614	0.8289	0.5180	W1	O8	1.917(8)
W6	0.14226(3)	0.82044(2)	0.60046(3)	0.1403	0.8255	0.6021	W1	O29	1.703(8)
W7	0.21496(3)	0.82350(2)	0.39416(3)	0.2138	0.8282	0.3937	W2	O3	2.357(7)
W8	0.29526(3)	0.71327(2)	0.53187(3)	0.2985	0.7170	0.5354	W2	O8	1.893(8)
W9	0.95653(3)	0.70394(2)	0.66061(3)	0.9561	0.7047	0.6665	W2	O9	1.923(7)
W10	0.8615(3)	0.60386(2)	0.51068(3)	0.8613	0.6012	0.5153	W2	O10	1.915(8)
W11	0.10973(3)	0.59639(2)	0.58815(3)	0.1138	0.5960	0.5938	W2	O11	1.909(8)
W12	0.19103(3)	0.60503(2)	0.36525(3)	0.1971	0.6063	0.3673	W2	O30	1.719(7)
Cu1	0.95284(11)	0.99881(8)	0.16201(9)	0.9526	0.9973	0.1610	W3	O3	2.369(7)
Cu2	0.87072(11)	0.48121(8)	0.10401(9)	0.8746	0.4794	0.1004	W3	O11	1.920(8)
Si1	0.03406(19)	0.71559(13)	0.44736(16)	0.0339	0.7160	0.4501	W3	O12	1.928(7)
O1	0.9385(5)	0.7607(3)	0.4202(4)	0.9348	0.7612	0.4224	W3	O13	1.923(7)
O2	0.1354(5)	0.7541(4)	0.4808(4)	0.1364	0.7572	0.4833	W3	O14	1.908(8)
O3	0.06(5)	0.6763(3)	0.3627(4)	0.0619	0.6755	0.3645	W3	O31	1.718(7)
O4	0.0028(5)	0.6716(3)	0.5238(4)	0.0035	0.6703	0.5297	W4	O1	2.346(7)
O5	0.0769(5)	0.8500(3)	0.3627(5)	0.0738	0.8529	0.3593	W4	O7	1.897(8)
O6	0.8856(5)	0.8736(4)	0.4087(4)	0.8779	0.8733	0.4099	W4	O14	1.901(8)
O7	0.8111(5)	0.7923(4)	0.2926(4)	0.8044	0.7917	0.2923	W4	O15	1.940(7)
O8	0.004(5)	0.7731(4)	0.2461(4)	0.0016	0.7736	0.2455	W4	O16	1.917(7)
O9	0.1953(6)	0.7666(4)	0.3039(4)	0.1955	0.7687	0.3039	W4	O32	1.706(7)



O10	0.203(5)	0.6520(4)	0.2618(4)	0.2086	0.6519	0.2609	W5	O1	2.339(8)
O11	0.0052(6)	0.6558(4)	0.2005(4)	0.0069	0.6548	0.1999	W5	O6	1.964(7)
O12	0.0704(5)	0.5679(4)	0.3076(4)	0.0750	0.5662	0.3100	W5	O15	1.908(7)
O13	0.9089(5)	0.5863(3)	0.4013(4)	0.9102	0.5846	0.4045	W5	O19	1.877(8)
O14	0.8446(5)	0.6736(4)	0.3000(4)	0.8430	0.6712	0.3010	W5	O22	1.904(7)
O15	0.7538(5)	0.7897(3)	0.4543(4)	0.7458	0.7881	0.4566	W5	O33	1.696(8)
O16	0.7904(5)	0.6708(4)	0.4571(4)	0.7898	0.6688	0.4612	W6	O2	2.364(7)
O17	0.8545(5)	0.6455(4)	0.6218(4)	0.8533	0.6430	0.6289	W6	O20	1.900(8)
O18	0.9767(5)	0.5606(4)	0.5668(4)	0.9791	0.5580	0.5719	W6	O22	1.922(7)
O19	0.8795(5)	0.7650(4)	0.5960(5)	0.8752	0.7636	0.5984	W6	O23	1.935(7)
O20	0.0699(5)	0.7578(4)	0.6530(4)	0.0690	0.7606	0.6559	W6	O24	1.916(7)
O21	0.0538(5)	0.6397(3)	0.6829(4)	0.0549	0.6393	0.6908	W6	O34	1.720(8)
O22	0.0097(5)	0.8459(3)	0.5493(4)	0.0034	0.8477	0.5533	W7	O2	2.339(7)
O23	0.2031(5)	0.8627(4)	0.5078(4)	0.2021	0.8677	0.5078	W7	O5	1.912(7)
O24	0.2668(5)	0.7740(3)	0.6137(4)	0.2677	0.7788	0.6173	W7	O9	1.888(7)
O25	0.3242(5)	0.7763(4)	0.4510(5)	0.3271	0.7812	0.4532	W7	O23	1.980(7)
O26	0.2696(5)	0.6623(4)	0.4315(4)	0.2752	0.6649	0.4336	W7	O25	1.922(7)
O27	0.2143(5)	0.6575(4)	0.5880(4)	0.2173	0.6597	0.5929	W7	O35	1.698(9)
O28	0.1404(5)	0.5803(4)	0.4740(4)	0.1467	0.5806	0.4776	W8	O2	2.345(6)
O29	0.9242(6)	0.8922(4)	0.2375(5)	0.9146	0.8936	0.2335	W8	O24	1.909(7)
O30	0.1439(6)	0.7322(4)	0.1282(5)	0.1460	0.7350	0.1247	W8	O25	1.937(8)
O31	0.8735(6)	0.5587(4)	0.2228(4)	0.8757	0.5547	0.2235	W8	O26	1.932(7)
O32	0.6468(6)	0.7185(4)	0.3306(5)	0.6382	0.7131	0.3335	W8	O27	1.883(8)
O33	0.8061(6)	0.8813(4)	0.5702(5)	0.7960	0.8833	0.5767	W8	O36	1.701(7)
O34	0.1627(5)	0.8726(4)	0.6820(4)	0.1604	0.8784	0.6849	W9	O4	2.358(7)
O35	0.2872(6)	0.8776(4)	0.3506(5)	0.2897	0.8820	0.3478	W9	O17	1.919(7)
O36	0.419(5)	0.6954(4)	0.5668(5)	0.4263	0.6988	0.5694	W9	O19	1.921(7)
O37	0.2802(5)	0.5505(4)	0.3511(5)	0.2896	0.5504	0.3537	W9	O20	1.909(8)
O38	0.1708(6)	0.5415(4)	0.6487(5)	0.1792	0.5401	0.6550	W9	O21	1.921(7)
O39	0.7648(5)	0.5530(4)	0.5180(5)	0.7620	0.5484	0.5219	W9	O40	1.712(8)
O40	0.9243(6)	0.7175(4)	0.7640(5)	0.9212	0.7201	0.7708	W10	O4	2.371(7)
O41	0.02(7)	0.0392(5)	0.2644(5)	0.0180	0.0382	0.2660	W10	O13	1.887(7)
O42	0.0828(6)	0.9598(4)	0.1425(6)	0.0856	0.9557	0.1549	W10	O16	1.908(7)
O43	0.88(6)	0.9637(4)	0.0575(5)	0.8790	0.9614	0.0566	W10	O17	1.961(7)
O44	0.8232(6)	0.0379(4)	0.1904(5)	0.8252	0.0420	0.1806	W10	O18	1.927(7)
O45	0.9968(7)	0.0825(5)	0.0649(5)	0.9998	0.0807	0.0577	W10	O39	1.701(8)
O46	0.722(6)	0.4788(4)	0.1058(6)	0.7227	0.4807	0.1062	W11	O4	2.347(7)
O47	0.8776(7)	0.4000(4)	0.1556(5)	0.8759	0.3949	0.1456	W11	O18	1.907(7)
O48	0.0202(6)	0.4846(4)	0.1088(5)	0.0299	0.4794	0.1067	W11	O21	1.943(7)
O49	0.8631(7)	0.5549(4)	0.0311(5)	0.8734	0.5560	0.0322	W11	O27	1.923(7)
O50	0.8901(6)	0.4244(5)	0.9607(6)	0.8983	0.4238	0.9521	W11	O28	1.875(7)
O51W	0.09(8)	0.9720(5)	0.4832(7)	0.0963	0.9874	0.4716	W11	O38	1.697(8)
O52W	0.1231(7)	0.4562(4)	0.2578(5)	0.1330	0.4606	0.2565	W12	O3	2.325(7)
O53W	0.1108(7)	0.8540(5)	0.0783(7)	0.1055	0.8554	0.0700	W12	O10	1.929(8)
O54W	0.451(8)	0.6552(5)	0.2918(7)	0.4600	0.6507	0.2989	W12	O12	1.925(7)
O55W	0.2048(8)	0.0036(6)	0.3399(7)	0.2056	0.0054	0.3303	W12	O26	1.884(7)
O56W	0.0323(7)	0.6772(5)	0.9566(6)	0.0256	0.6748	0.9649	W12	O28	1.934(7)
H1				0.5866	0.4782	0.5403	W12	O37	1.704(8)
H2				0.7208	0.5153	0.5820	Cu1	O29	2.686(9)

H3				0.8083	0.0074	0.7046	Cu1	O41	1.964(8)
H4				0.8532	0.0793	0.7116	Cu1	O42	1.942(9)
H5				-0.0370	0.6699	-0.0765	Cu1	O43	1.970(8)
H6				0.0844	0.6723	-0.0823	Cu1	O44	1.975(8)
H7				0.1113	0.8210	0.7118	Cu1	O45	2.489(10)
H8				0.2193	0.8229	0.6939	Cu2	O31	2.519(8)
H9				0.8826	0.4522	0.6543	Cu2	O46	1.933(8)
H10				-0.0341	0.5148	0.7051	Cu2	O47	1.976(9)
H11				-0.0029	0.8072	0.0445	Cu2	O48	1.937(8)
H12				0.0848	0.7931	0.0103	Cu2	O49	1.989(9)
H13				-0.0009	-0.0137	0.3573	Cu2	O50	2.581(9)
H14				-0.0259	-0.0845	0.3783	Si1	O1	1.626(7)
H15				0.7776	0.0830	0.2493	Si1	O2	1.621(7)
H16				0.8093	0.0207	0.2178	Si1	O3	1.633(7)
H17				0.5842	0.0120	0.3200	Si1	O4	1.612(8)
H18				0.5908	0.0652	0.2618			
H19				-0.0826	-0.0552	0.4908			
H20				0.8031	-0.0070	0.4723			
H21				-0.0803	0.1038	0.4773			
H22				-0.0758	0.1100	0.3951			
H23				0.2194	0.4191	0.5261			
H24				0.0693	0.4502	0.4721			
H25				0.3767	0.5034	0.5526			
H26				0.4164	0.5623	0.6134			
H27				0.1122	0.5933	0.4379			
H28				0.0240	0.6120	0.4694			
H29				0.0344	0.4768	0.5916			
H30				0.1018	0.5334	0.6671			
H31				0.1902	0.6336	0.6081			
H32				0.3094	0.6142	0.7091			

Table S4: Experimental values of selected bond angles at the Cu (Cu1 and Cu2), Si, W and O sites for the monoclinic  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  structure (**2c**) measured at 293 K. **CCDC number: 1420705.**

Bond angle at the W site				Bond angle at the O site				Bond angle at the Cu site			
A	B	C	A-B-C [deg]	A	B	C	A-B-C [deg]	A	B	C	A-B-C [deg]
O5	W1	O1	83.1(3)	W4	O1	W1	90.8(2)	O41	Cu1	O29	97.0(4)
O5	W1	O6	88.4(3)	W5	O1	W1	91.9(3)	O41	Cu1	O43	175.9(4)
O5	W1	O7	155.5(3)	W5	O1	W4	91.5(3)	O41	Cu1	O44	87.2(4)
O6	W1	O1	73.7(3)	Si1	O1	W1	124.3(4)	O41	Cu1	O45	92.0(4)
O7	W1	O1	72.6(3)	Si1	O1	W4	124.4(4)	O42	Cu1	O29	79.8(3)
O7	W1	O6	87.6(3)	Si1	O1	W5	124.1(3)	O42	Cu1	O41	89.7(4)
O8	W1	O1	84.3(3)	W7	O2	W6	92.6(3)	O42	Cu1	O43	93.5(4)
O8	W1	O5	85.7(3)	W7	O2	W8	91.7(2)	O42	Cu1	O44	176.1(4)
O8	W1	O6	157.8(3)	W8	O2	W6	90.1(2)	O42	Cu1	O45	89.9(4)
O8	W1	O7	88.9(3)	Si1	O2	W6	124.1(4)	O43	Cu1	O29	86.1(3)
O29	W1	O1	170.7(3)	Si1	O2	W7	123.4(3)	O43	Cu1	O44	89.7(3)
O29	W1	O5	102.2(4)	Si1	O2	W8	125.2(4)	O43	Cu1	O45	85.4(3)







O28	W11	O21	157.7(3)								
O28	W11	O27	86.1(3)								
O38	W11	O4	169.4(3)								
O38	W11	O18	99.9(4)								
O38	W11	O21	97.3(3)								
O38	W11	O27	102.2(3)								
O38	W11	O28	104.9(4)								
O10	W12	O3	73.8(3)								
O10	W12	O28	158.7(3)								
O12	W12	O3	73.6(3)								
O12	W12	O10	88.0(3)								
O12	W12	O28	87.7(3)								
O26	W12	O3	84.9(3)								
O26	W12	O10	90.5(3)								
O26	W12	O12	158.0(3)								
O26	W12	O28	85.8(3)								
O28	W12	O3	84.9(3)								
O37	W12	O3	171.2(3)								
O37	W12	O10	100.4(3)								
O37	W12	O12	99.8(4)								
O37	W12	O26	102.0(3)								
O37	W12	O28	100.9(4)								

Table S5. Computed atomic positions of monoclinic **2c** compared with experimental values determined by single crystal X-ray diffraction measured at 123 K. The table also shows experimental values of selected bond distances. **CCDC number: 1466493.**

	Atomic positions						Bond distances		
	Experiment			DFT			A	B	A-B [Å]
	x	y	z	x	y	z			
W1	0.93967(3)	0.83543(2)	0.31103(2)	0.9352	0.8360	0.3089	W1	O1	2.364(5)
W2	0.10777(3)	0.71607(2)	0.22926(2)	0.1097	0.7163	0.2282	W1	O5	1.903(6)
W3	0.94175(2)	0.61015(2)	0.28684(2)	0.9424	0.6083	0.2877	W1	O6	1.923(5)
W4	0.77198(2)	0.72928(2)	0.36715(2)	0.7674	0.7276	0.3683	W1	O7	1.913(6)
W5	0.86711(2)	0.82797(2)	0.51763(2)	0.8614	0.8289	0.5180	W1	O8	1.905(5)
W6	0.14199(2)	0.82072(2)	0.60215(2)	0.1403	0.8255	0.6021	W1	O29	1.705(5)
W7	0.21567(3)	0.82405(2)	0.39487(2)	0.2138	0.8282	0.3937	W2	O3	2.364(5)
W8	0.29596(3)	0.71355(2)	0.53347(2)	0.2985	0.7170	0.5354	W2	O8	1.893(5)
W9	0.95637(3)	0.70318(2)	0.66286(2)	0.9561	0.7047	0.6665	W2	O9	1.923(5)
W10	0.8611(2)	0.60315(2)	0.51161(2)	0.8613	0.6012	0.5153	W2	O10	1.923(6)
W11	0.11031(2)	0.59581(2)	0.58898(2)	0.1138	0.5960	0.5938	W2	O11	1.894(5)
W12	0.19272(2)	0.60568(2)	0.36483(2)	0.1971	0.6063	0.3673	W2	O30	1.706(5)
Cu1	0.95282(8)	0.99911(5)	0.16140(7)	0.9526	0.9973	0.1610	W3	O3	2.356(5)
Cu2	0.87164(8)	0.48016(5)	0.10238(7)	0.8746	0.4794	0.1004	W3	O11	1.912(5)
Si1	0.03377(17)	0.71535(9)	0.44822(13)	0.0339	0.7160	0.4501	W3	O12	1.907(6)
O1	0.938(4)	0.7612(2)	0.4214(3)	0.9348	0.7612	0.4224	W3	O13	1.929(5)
O2	0.1359(4)	0.7549(2)	0.4812(3)	0.1364	0.7572	0.4833	W3	O14	1.902(5)
O3	0.06(4)	0.6760(2)	0.3631(3)	0.0619	0.6755	0.3645	W3	O31	1.716(5)
O4	0.0028(4)	0.6702(2)	0.5255(3)	0.0035	0.6703	0.5297	W4	O1	2.347(5)

O5	0.076(4)	0.8502(3)	0.3631(4)	0.0738	0.8529	0.3593	W4	O7	1.900(6)
O6	0.8846(4)	0.8731(2)	0.4104(3)	0.8779	0.8733	0.4099	W4	O14	1.905(6)
O7	0.811(4)	0.7926(2)	0.2931(3)	0.8044	0.7917	0.2923	W4	O15	1.922(6)
O8	0.004(4)	0.7742(2)	0.2470(3)	0.0016	0.7736	0.2455	W4	O16	1.909(5)
O9	0.1958(4)	0.7675(2)	0.3038(3)	0.1955	0.7687	0.3039	W4	O32	1.705(6)
O10	0.2046(4)	0.6524(2)	0.2608(4)	0.2086	0.6519	0.2609	W5	O1	2.328(5)
O11	0.0056(4)	0.6565(2)	0.2006(3)	0.0069	0.6548	0.1999	W5	O6	1.954(5)
O12	0.07(4)	0.5680(2)	0.3080(3)	0.0750	0.5662	0.3100	W5	O15	1.911(5)
O13	0.9082(4)	0.5858(2)	0.4020(3)	0.9102	0.5846	0.4045	W5	O19	1.890(5)
O14	0.8448(4)	0.6734(2)	0.3001(3)	0.8430	0.6712	0.3010	W5	O22	1.897(6)
O15	0.7521(4)	0.7886(2)	0.4556(3)	0.7458	0.7881	0.4566	W5	O33	1.706(6)
O16	0.7904(4)	0.6704(2)	0.4576(3)	0.7898	0.6688	0.4612	W6	O2	2.359(5)
O17	0.854(4)	0.6452(2)	0.6238(3)	0.8533	0.6430	0.6289	W6	O20	1.895(5)
O18	0.9766(4)	0.5594(2)	0.5676(3)	0.9791	0.5580	0.5719	W6	O22	1.916(5)
O19	0.8789(4)	0.7637(2)	0.5985(3)	0.8752	0.7636	0.5984	W6	O23	1.927(5)
O20	0.0695(4)	0.7578(2)	0.6546(3)	0.0690	0.7606	0.6559	W6	O24	1.920(5)
O21	0.054(4)	0.6391(2)	0.6849(3)	0.0549	0.6393	0.6908	W6	O34	1.703(5)
O22	0.0084(4)	0.8455(2)	0.5513(3)	0.0034	0.8477	0.5533	W7	O2	2.320(5)
O23	0.2038(4)	0.8626(2)	0.5091(3)	0.2021	0.8677	0.5078	W7	O5	1.920(6)
O24	0.2671(4)	0.7737(2)	0.6154(3)	0.2677	0.7788	0.6173	W7	O9	1.882(5)
O25	0.3247(4)	0.7766(2)	0.4524(4)	0.3271	0.7812	0.4532	W7	O23	1.968(5)
O26	0.2706(4)	0.6622(2)	0.4318(3)	0.2752	0.6649	0.4336	W7	O25	1.917(5)
O27	0.2144(4)	0.6571(3)	0.5888(3)	0.2173	0.6597	0.5929	W7	O35	1.691(6)
O28	0.1409(4)	0.5804(2)	0.4736(3)	0.1467	0.5806	0.4776	W8	O2	2.344(5)
O29	0.9226(4)	0.8931(3)	0.2379(3)	0.9146	0.8936	0.2335	W8	O24	1.890(5)
O30	0.1431(4)	0.7334(2)	0.1274(3)	0.1460	0.7350	0.1247	W8	O25	1.928(6)
O31	0.8736(4)	0.5587(3)	0.2216(3)	0.8757	0.5547	0.2235	W8	O26	1.939(5)
O32	0.6453(4)	0.7169(3)	0.3315(4)	0.6382	0.7131	0.3335	W8	O27	1.881(6)
O33	0.8043(4)	0.8813(2)	0.5739(3)	0.7960	0.8833	0.5767	W8	O36	1.711(6)
O34	0.1624(4)	0.8724(2)	0.6837(3)	0.1604	0.8784	0.6849	W9	O4	2.352(5)
O35	0.2877(5)	0.8786(3)	0.3520(4)	0.2897	0.8820	0.3478	W9	O17	1.907(5)
O36	0.4209(4)	0.6946(3)	0.5682(4)	0.4263	0.6988	0.5694	W9	O19	1.904(5)
O37	0.282(4)	0.5507(3)	0.3503(4)	0.2896	0.5504	0.3537	W9	O20	1.908(5)
O38	0.1732(4)	0.5402(3)	0.6490(4)	0.1792	0.5401	0.6550	W9	O21	1.913(5)
O39	0.7634(4)	0.5517(2)	0.5189(4)	0.7620	0.5484	0.5219	W9	O40	1.693(5)
O40	0.924(4)	0.7159(2)	0.7661(3)	0.9212	0.7201	0.7708	W10	O4	2.354(5)
O41	0.0192(5)	0.0389(3)	0.2652(4)	0.0180	0.0382	0.2660	W10	O13	1.872(5)
O42	0.0837(4)	0.9587(3)	0.1451(4)	0.0856	0.9557	0.1549	W10	O16	1.904(5)
O43	0.8792(4)	0.9634(3)	0.0560(4)	0.8790	0.9614	0.0566	W10	O17	1.966(5)
O44	0.8243(4)	0.0395(3)	0.1873(4)	0.8252	0.0420	0.1806	W10	O18	1.925(5)
O45	0.999(5)	0.0818(3)	0.0651(4)	0.9998	0.0807	0.0577	W10	O39	1.711(5)
O46	0.7223(5)	0.4788(3)	0.1063(4)	0.7227	0.4807	0.1062	W11	O4	2.322(5)
O47	0.877(5)	0.3988(3)	0.1529(4)	0.8759	0.3949	0.1456	W11	O18	1.909(5)
O48	0.0239(4)	0.4826(3)	0.1096(4)	0.0299	0.4794	0.1067	W11	O21	1.945(5)
O49	0.8666(5)	0.5558(3)	0.0325(4)	0.8734	0.5560	0.0322	W11	O27	1.911(6)
O50	0.8901(5)	0.4257(3)	0.9604(4)	0.8983	0.4238	0.9521	W11	O28	1.875(5)
O51W	0.0898(5)	0.9712(3)	0.4824(5)	0.0963	0.9874	0.4716	W11	O38	1.708(6)
O52W	0.1269(5)	0.4571(3)	0.2585(4)	0.1330	0.4606	0.2565	W12	O3	2.315(5)
O53W	0.1099(5)	0.8547(3)	0.0720(4)	0.1055	0.8554	0.0700	W12	O10	1.919(6)

O54W	0.4514(5)	0.6550(3)	0.2928(4)	0.4600	0.6507	0.2989	W12	O12	1.937(5)
O55W	0.2027(5)	0.0038(3)	0.3398(4)	0.2056	0.0054	0.3303	W12	O26	1.866(5)
O56W	0.0326(5)	0.6773(3)	0.9594(4)	0.0256	0.6748	0.9649	W12	O28	1.930(5)
H1				0.5866	0.4782	0.5403	W12	O37	1.705(6)
H2				0.7208	0.5153	0.5820	Cu1	O29	2.672(6)
H3				0.8083	0.0074	0.7046	Cu1	O41	1.960(6)
H4				0.8532	0.0793	0.7116	Cu1	O42	1.944(6)
H5				-0.0370	0.6699	-0.0765	Cu1	O43	1.978(6)
H6				0.0844	0.6723	-0.0823	Cu1	O44	1.953(6)
H7				0.1113	0.8210	0.7118	Cu1	O45	2.458(6)
H8				0.2193	0.8229	0.6939	Cu2	O31	2.526(5)
H9				0.8826	0.4522	0.6543	Cu2	O46	1.933(6)
H10				-0.0341	0.5148	0.7051	Cu2	O47	1.965(6)
H11				-0.0029	0.8072	0.0445	Cu2	O48	1.960(6)
H12				0.0848	0.7931	0.0103	Cu2	O49	1.991(6)
H13				-0.0009	-0.0137	0.3573	Cu2	O50	2.519(6)
H14				-0.0259	-0.0845	0.3783	Si1	O1	1.629(5)
H15				0.7776	0.0830	0.2493	Si1	O2	1.631(5)
H16				0.8093	0.0207	0.2178	Si1	O3	1.629(5)
H17				0.5842	0.0120	0.3200	Si1	O4	1.626(6)
H18				0.5908	0.0652	0.2618			
H19				-0.0826	-0.0552	0.4908			
H20				0.8031	-0.0070	0.4723			
H21				-0.0803	0.1038	0.4773			
H22				-0.0758	0.1100	0.3951			
H23				0.2194	0.4191	0.5261			
H24				0.0693	0.4502	0.4721			
H25				0.3767	0.5034	0.5526			
H26				0.4164	0.5623	0.6134			
H27				0.1122	0.5933	0.4379			
H28				0.0240	0.6120	0.4694			
H29				0.0344	0.4768	0.5916			
H30				0.1018	0.5334	0.6671			
H31				0.1902	0.6336	0.6081			
H32				0.3094	0.6142	0.7091			

Table S6: Experimental values of selected bond angles at the Cu (Cu1 and Cu2), Si, W and O sites for the monoclinic  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  structure (**2c**) measured at 123 K. **CCDC number: 1466493.**

Bond angle at the W site				Bond angle at the O site				Bond angle at the Cu site			
A	B	C	A-B-C [deg]	A	B	C	A-B-C [deg]	A	B	C	A-B-C [deg]
O5	W1	O1	83.1(3)	W4	O1	W1	90.83(17)	O41	Cu1	O29	96.3(2)
O5	W1	O6	88.4(3)	W5	O1	W1	92.11(18)	O41	Cu1	O43	176.2(3)
O5	W1	O7	155.5(3)	W5	O1	W4	91.40(18)	O41	Cu1	O44	92.3(2)
O6	W1	O1	73.7(3)	Si1	O1	W1	124.6(3)	O41	Cu1	O45	79.0(2)
O7	W1	O1	72.6(3)	Si1	O1	W4	123.7(3)	O42	Cu1	O29	89.0(3)
O7	W1	O6	87.6(3)	Si1	O1	W5	124.4(3)	O42	Cu1	O41	94.4(2)
O8	W1	O1	84.3(3)	W7	O2	W6	92.87(18)	O42	Cu1	O43	175.7(3)





O32	W4	O1	170.6(4)								
O32	W4	O7	101.5(3)								
O32	W4	O14	103.2(4)								
O32	W4	O15	98.7(3)								
O32	W4	O16	101.2(3)								
O6	W5	O1	74.0(3)								
O15	W5	O1	73.9(3)								
O15	W5	O6	87.1(3)								
O19	W5	O1	85.6(3)								
O19	W5	O6	159.4(3)								
O19	W5	O15	90.3(3)								
O19	W5	O22	87.4(3)								
O22	W5	O1	83.9(3)								
O22	W5	O6	87.4(3)								
O22	W5	O15	157.8(3)								
O33	W5	O1	170.6(3)								
O33	W5	O6	98.7(4)								
O33	W5	O15	100.1(3)								
O33	W5	O19	101.9(4)								
O33	W5	O22	101.9(3)								
O20	W6	O2	83.5(3)								
O20	W6	O22	86.4(3)								
O20	W6	O23	156.8(3)								
O20	W6	O24	90.0(3)								
O22	W6	O2	83.4(3)								
O22	W6	O23	87.4(3)								
O23	W6	O2	73.5(3)								
O24	W6	O2	74.1(2)								
O24	W6	O22	157.4(3)								
O24	W6	O23	87.2(3)								
O34	W6	O2	172.0(3)								
O34	W6	O20	103.6(3)								
O34	W6	O22	100.6(3)								
O34	W6	O23	99.6(3)								
O34	W6	O24	101.9(3)								
O5	W7	O2	84.4(3)								
O5	W7	O23	87.3(3)								
O5	W7	O25	158.1(3)								
O9	W7	O2	86.6(3)								
O9	W7	O5	87.1(3)								
O9	W7	O23	159.6(3)								
O9	W7	O25	91.3(3)								
O23	W7	O2	73.4(3)								
O25	W7	O2	73.7(3)								
O25	W7	O23	86.7(3)								
O35	W7	O2	168.1(3)								
O35	W7	O5	102.5(4)								
O35	W7	O9	103.3(4)								
O35	W7	O23	97.1(4)								

O35	W7	O25	99.2(4)								
O24	W8	O2	74.7(3)								
O24	W8	O25	88.4(3)								
O24	W8	O26	156.9(3)								
O25	W8	O2	73.3(3)								
O26	W8	O2	82.3(3)								
O26	W8	O25	86.4(3)								
O27	W8	O2	84.3(3)								
O27	W8	O24	91.0(3)								
O27	W8	O25	156.9(3)								
O27	W8	O26	85.2(3)								
O36	W8	O2	170.4(4)								
O36	W8	O24	100.5(3)								
O36	W8	O25	98.5(4)								
O36	W8	O26	102.5(3)								
O36	W8	O27	104.3(4)								
O17	W9	O4	74.3(3)								
O17	W9	O19	90.0(3)								
O17	W9	O21	88.8(3)								
O19	W9	O4	84.7(3)								
O19	W9	O21	158.2(3)								
O20	W9	O4	83.4(3)								
O20	W9	O17	157.4(3)								
O20	W9	O19	84.0(3)								
O20	W9	O21	88.9(3)								
O21	W9	O4	73.9(3)								
O40	W9	O4	172.3(3)								
O40	W9	O17	101.5(4)								
O40	W9	O19	101.8(4)								
O40	W9	O20	101.1(4)								
O40	W9	O21	99.8(3)								
O13	W10	O4	84.5(3)								
O13	W10	O16	87.3(3)								
O13	W10	O17	157.6(3)								
O13	W10	O18	90.2(3)								
O16	W10	O4	83.3(3)								
O16	W10	O17	87.5(3)								
O16	W10	O18	156.6(3)								
O17	W10	O4	73.3(3)								
O18	W10	O4	73.3(3)								
O18	W10	O17	86.0(3)								
O39	W10	O4	171.1(3)								
O39	W10	O13	102.5(3)								
O39	W10	O16	102.4(3)								
O39	W10	O17	99.9(3)								
O39	W10	O18	100.8(4)								
O18	W11	O4	74.2(3)								
O18	W11	O21	87.2(3)								
O18	W11	O27	157.7(3)								

O21	W11	O4	73.8(3)								
O27	W11	O4	83.5(3)								
O27	W11	O21	87.4(3)								
O28	W11	O4	84.2(3)								
O28	W11	O18	90.8(3)								
O28	W11	O21	157.7(3)								
O28	W11	O27	86.1(3)								
O38	W11	O4	169.4(3)								
O38	W11	O18	99.9(4)								
O38	W11	O21	97.3(3)								
O38	W11	O27	102.2(3)								
O38	W11	O28	104.9(4)								
O10	W12	O3	73.8(3)								
O10	W12	O28	158.7(3)								
O12	W12	O3	73.6(3)								
O12	W12	O10	88.0(3)								
O12	W12	O28	87.7(3)								
O26	W12	O3	84.9(3)								
O26	W12	O10	90.5(3)								
O26	W12	O12	158.0(3)								
O26	W12	O28	85.8(3)								
O28	W12	O3	84.9(3)								
O37	W12	O3	171.2(3)								
O37	W12	O10	100.4(3)								
O37	W12	O12	99.8(4)								
O37	W12	O26	102.0(3)								
O37	W12	O28	100.9(4)								

Table S7. Computed atomic positions of triclinic  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**2f**) compared with experimental values determined by single crystal X-ray diffraction. The table also shows experimental values of selected bond distances. **CCDC number: 1420706.**

	Atomic positions						Bond distances		
	Experiment			DFT			A	B	A-B [Å]
	x	y	z	x	y	z			
W1	0.47090(3)	0.41458(2)	0.28571(2)	0.4690	0.4132	0.2908	W1	O1	2.350(5)
W2	0.22074(3)	0.47854(2)	0.43850(2)	0.2141	0.4802	0.4463	W1	O5	1.912(5)
W3	0.30360(3)	0.68905(2)	0.45835(2)	0.2966	0.6964	0.4600	W1	O6	1.908(5)
W4	0.55388(3)	0.62439(2)	0.30547(2)	0.5523	0.6273	0.3054	W1	O7	1.889(5)
W5	0.54819(3)	0.63955(2)	0.06014(2)	0.5540	0.6362	0.0576	W1	O8	1.921(5)
W6	0.21193(3)	0.50021(2)	0.21477(2)	0.2076	0.4974	0.2207	W1	O29	1.720(5)
W7	0.29248(3)	0.72174(2)	-0.01037(2)	0.2971	0.7178	-0.0130	W2	O1	2.354(5)
W8	0.36539(3)	0.91451(2)	0.00620(2)	0.3682	0.9152	-0.0009	W2	O8	1.902(5)
W9	0.01398(3)	0.80189(2)	0.15480(2)	0.0095	0.8019	0.1544	W2	O9	1.910(5)
W10	0.02187(3)	0.77900(2)	0.37998(2)	0.0138	0.7836	0.3820	W2	O10	1.921(5)
W11	0.37253(3)	0.89673(2)	0.25108(2)	0.3677	0.9032	0.2475	W2	O11	1.923(5)
W12	0.08836(3)	0.99039(2)	0.17564(2)	0.0837	0.9953	0.1686	W2	O36	1.703(5)
Cu1	0.64647(8)	0.07946(8)	0.37995(7)	0.6463	0.0754	0.3779	W3	O2	2.342(5)
Cu2	-0.04195(8)	1.33200(8)	0.15613(7)	-0.0463	0.3292	0.1641	W3	O11	1.877(5)
Si1	0.28824(16)	0.70452(15)	0.22671(14)	0.2860	0.7060	0.2259	W3	O12	1.904(5)
O1	0.2952(4)	0.5719(4)	0.2743(4)	0.2926	0.5719	0.2766	W3	O13	1.940(5)
O2	0.3558(4)	0.7229(4)	0.2886(4)	0.3516	0.7269	0.2879	W3	O14	1.919(5)
O3	0.3507(4)	0.7339(4)	0.1119(3)	0.3516	0.7347	0.1078	W3	O31	1.707(5)

O4	0.1524(4)	0.7874(4)	0.2334(4)	0.1473	0.7905	0.2318	W4	O2	2.343(5)
O5	0.5195(4)	0.5045(4)	0.1535(4)	0.5199	0.5048	0.1544	W4	O7	1.910(5)
O6	0.3694(4)	0.3930(4)	0.2348(4)	0.3681	0.3902	0.2388	W4	O12	1.914(5)
O7	0.5215(4)	0.4949(4)	0.3250(4)	0.5213	0.4965	0.3268	W4	O27	1.917(5)
O8	0.3744(4)	0.3770(4)	0.4125(4)	0.3713	0.3781	0.4199	W4	O28	1.920(5)
O9	0.1688(4)	0.4436(4)	0.3568(4)	0.1672	0.4400	0.3645	W4	O30	1.706(5)
O10	0.0899(4)	0.6197(4)	0.4157(4)	0.0825	0.6227	0.4200	W5	O3	2.350(5)
O11	0.2852(4)	0.5584(4)	0.4688(4)	0.2786	0.5628	0.4731	W5	O5	1.896(5)
O12	0.4694(4)	0.6198(4)	0.4347(4)	0.4652	0.6247	0.4367	W5	O21	1.943(5)
O13	0.3268(4)	0.8349(4)	0.3939(4)	0.3216	0.8427	0.3926	W5	O26	1.918(5)
O14	0.1481(4)	0.7697(4)	0.4260(4)	0.1389	0.7759	0.4284	W5	O27	1.893(5)
O15	-0.0576(4)	0.7886(4)	0.2891(4)	-0.0643	0.7917	0.2900	W5	O39	1.702(5)
O16	-0.0002(4)	0.9407(4)	0.3047(4)	-0.0072	0.9459	0.3008	W6	O1	2.325(5)
O17	-0.0052(4)	0.9543(4)	0.1277(4)	-0.0088	0.9563	0.1217	W6	O6	1.941(5)
O18	0.2075(4)	0.9731(4)	0.0659(4)	0.2070	0.9728	0.0591	W6	O9	1.931(5)
O19	0.2108(4)	0.9609(4)	0.2389(4)	0.2065	0.9690	0.2310	W6	O24	1.873(5)
O20	0.4058(4)	0.9086(4)	0.1182(4)	0.4056	0.9105	0.1120	W6	O25	1.907(5)
O21	0.5174(4)	0.8022(4)	-0.0108(4)	0.5232	0.8009	-0.0205	W6	O37	1.704(5)
O22	0.3142(4)	0.8676(4)	-0.0674(4)	0.3175	0.8659	-0.0752	W7	O3	2.328(5)
O23	0.1380(4)	0.7923(4)	0.0485(4)	0.1379	0.7904	0.0454	W7	O22	1.936(5)
O24	0.0837(4)	0.6363(4)	0.2048(4)	0.0787	0.6351	0.2076	W7	O23	1.913(5)
O25	0.2785(4)	0.5821(4)	0.0871(4)	0.2788	0.5804	0.0896	W7	O25	1.895(5)
O26	0.4596(4)	0.6516(4)	-0.0258(4)	0.4656	0.6469	-0.0294	W7	O26	1.916(5)
O27	0.5732(4)	0.6555(4)	0.1671(4)	0.5739	0.6579	0.1642	W7	O38	1.705(5)
O28	0.5252(4)	0.7825(4)	0.2726(4)	0.5233	0.7875	0.2696	W8	O3	2.363(5)
O29	0.5827(4)	0.2848(4)	0.3024(4)	0.5814	0.2823	0.3061	W8	O18	1.911(5)
O30	0.6959(5)	0.5689(4)	0.3236(4)	0.6961	0.5724	0.3234	W8	O20	1.908(5)
O31	0.2776(5)	0.6792(4)	0.5780(4)	0.2692	0.6859	0.5827	W8	O21	1.924(5)
O32	0.3982(5)	1.0088(5)	0.2446(4)	0.3955	0.0173	0.2366	W8	O22	1.917(5)
O33	0.0206(5)	1.1344(4)	0.1442(4)	0.0137	0.1425	0.1295	W8	O40	1.701(5)
O34	-0.0885(5)	0.7922(4)	0.4772(4)	0.8962	0.7979	0.4803	W9	O4	2.353(5)
O35	-0.1012(5)	0.8222(4)	0.1091(4)	0.8943	0.8188	0.1079	W9	O15	1.924(5)
O36	0.1726(4)	0.3959(4)	0.5530(4)	0.1679	0.3947	0.5652	W9	O17	1.895(5)
O37	0.1648(5)	0.4243(4)	0.1848(4)	0.1633	0.4189	0.1893	W9	O23	1.884(5)
O38	0.2671(5)	0.7237(4)	-0.1137(4)	0.2683	0.7162	0.8845	W9	O24	1.944(5)
O39	0.6880(4)	0.5862(4)	0.0060(4)	0.6996	0.5764	0.0061	W9	O35	1.703(5)
O40	0.3858(5)	1.0355(4)	-0.0839(4)	0.3860	0.0398	-0.0933	W10	O4	2.319(5)
O41	0.5827(5)	0.1027(5)	0.5089(4)	0.5819	0.0985	0.5087	W10	O10	1.879(5)
O42	0.7985(5)	0.0809(5)	0.3758(5)	0.7925	0.0897	0.3672	W10	O14	1.907(5)
O43	0.7142(5)	0.0288(4)	0.2658(4)	0.7209	0.0141	0.2677	W10	O15	1.910(5)
O44	0.4924(5)	0.0852(4)	0.3779(4)	0.4924	0.0773	0.3786	W10	O16	1.956(5)
O45	0.6762(5)	-0.1289(5)	0.4802(4)	0.6664	0.8583	0.4888	W10	O34	1.710(5)
O46	-0.2062(4)	1.3526(5)	0.2141(4)	0.7859	0.3602	0.2185	W11	O2	2.329(5)
O47	-0.0866(5)	1.4006(4)	0.0237(4)	-0.0905	0.3961	0.0237	W11	O13	1.949(5)
O48	0.1249(5)	1.3041(5)	0.1044(4)	0.1234	0.2935	0.1166	W11	O19	1.907(5)
O49	-0.0076(5)	1.2688(5)	0.2901(4)	-0.0160	0.2511	0.3012	W11	O20	1.886(5)
O50	-0.0711(5)	1.5274(5)	0.1354(4)	-0.0742	0.5231	0.1348	W11	O28	1.926(5)
O51W	0.4162(6)	0.2024(5)	0.2092(4)	0.4040	0.2053	0.2176	W11	O32	1.696(5)
O52W	0.7682(5)	0.7492(5)	0.0553(4)	0.7771	0.7450	0.0530	W12	O4	2.383(5)
O53W	0.6891(5)	0.8293(5)	0.3167(4)	0.6802	0.8211	0.3269	W12	O16	1.923(5)
O54W	0.1161(6)	0.9876(6)	0.4590(6)	0.1153	1.0014	0.4765	W12	O17	1.924(5)
O55W	0.2049(6)	1.1638(6)	0.3403(5)	0.2022	0.1647	0.3383	W12	O18	1.901(5)
O56W	0.0641(5)	0.5497(5)	0.6624(4)	0.0690	0.5690	0.6673	W12	O19	1.913(5)
H1				0.6266	0.1175	0.5381	W12	O33	1.704(5)
H2				0.8593	0.0429	0.3281	Cu1	O29	2.413(5)
H3				0.7047	0.0651	0.1967	Cu1	O41	1.996(6)
H4				0.7540	0.8262	0.4895	Cu1	O42	1.949(5)
H5				-0.0999	0.3303	0.0209	Cu1	O43	1.978(6)
H6				0.1555	0.3402	0.1277	Cu1	O44	1.962(5)
H7				0.0732	0.2161	0.3003	Cu1	O45	2.524(5)
H8				-0.0099	0.5489	0.0809	Cu2	O33	2.596(5)

H9				0.4017	0.2843	0.2041	Cu2	O46	1.956(5)
H10				0.4297	0.1894	0.1540	Cu2	O47	1.972(5)
H11				0.6903	0.7853	0.0673	Cu2	O48	1.960(6)
H12				0.8159	0.7825	0.0700	Cu2	O49	1.950(6)
H13				0.6229	0.8142	0.3000	Cu2	O50	2.473(6)
H14				0.7495	0.7472	0.3390	Si1	O1	1.632(5)
H15				0.1574	0.0509	0.4159	Si1	O2	1.637(5)
H16				0.0904	-0.0416	0.4552	Si1	O3	1.625(5)
H17				0.1762	0.2075	0.3842	Si1	O4	1.619(5)
H18				0.2746	0.1797	0.2879			
H19				0.0599	0.5235	0.7430			
H20				0.1543	0.5290	0.6445			
H21				0.1485	0.4074	0.8800			
H22				0.1712	0.5394	-0.0202			
H23				0.8350	0.7217	-0.0510			
H24				0.2445	0.6794	0.8039			
H25				0.2307	0.6693	0.7051			
H26				0.0441	0.6796	0.6745			
H27				0.6530	0.8336	0.4416			
H28				0.7062	-0.0595	0.2849			
H29				0.8235	0.0599	0.4339			
H30				0.5527	0.0335	0.5629			
H31				0.4263	0.1168	0.4283			
H32				0.4667	0.1235	0.3080			

Table S8: Experimental values of selected bond angles at the Cu (Cu1 and Cu2), Si, W and O sites for the triclinic  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  structure (**2f**). **CCDC number: 1420706**.

Bond angles at the W site				Bond angles at the O site				Bond angles at the Cu site			
A	B	C	A-B-C [deg]	A	B	C	A-B-C [deg]	A	B	C	A-B-C [deg]
O5	W1	O1	84.91(19)	W3	O2	W4	90.96(17)	O41	Cu1	O29	86.6(2)
O5	W1	O8	158.6(2)	W11	O2	W3	92.87(18)	O41	Cu1	O45	86.1(2)
O6	W1	O1	72.34(19)	W11	O2	W4	91.70(17)	O42	Cu1	O29	87.9(2)
O6	W1	O5	88.4(2)	Si1	O2	W3	123.8(3)	O42	Cu1	O41	92.6(2)
O6	W1	O8	87.6(2)	Si1	O2	W4	124.5(3)	O42	Cu1	O43	88.9(3)
O7	W1	O1	84.36(19)	Si1	O2	W11	123.6(3)	O42	Cu1	O44	177.0(2)
O7	W1	O5	85.5(2)	W5	O3	W8	91.76(16)	O42	Cu1	O45	100.0(2)
O7	W1	O6	156.3(2)	W7	O3	W5	91.34(17)	O43	Cu1	O29	103.0(2)
O7	W1	O8	89.8(2)	W7	O3	W8	91.28(16)	O43	Cu1	O41	170.3(2)
O8	W1	O1	73.89(19)	Si1	O3	W5	124.1(3)	O43	Cu1	O45	84.3(2)
O29	W1	O1	169.3(2)	Si1	O3	W7	124.8(3)	O44	Cu1	O29	89.50(19)
O29	W1	O5	102.2(2)	Si1	O3	W8	123.8(3)	O44	Cu1	O41	88.8(2)
O29	W1	O6	99.6(2)	W9	O4	W12	89.86(16)	O44	Cu1	O43	90.3(2)
O29	W1	O7	104.0(2)	W10	O4	W9	91.71(17)	O44	Cu1	O45	82.71(19)
O29	W1	O8	99.2(2)	W10	O4	W12	92.00(17)	O46	Cu2	O33	98.6(2)
O8	W2	O1	74.11(18)	Si1	O4	W9	124.7(3)	O46	Cu2	O47	89.0(2)
O8	W2	O9	89.4(2)	Si1	O4	W10	124.2(3)	O46	Cu2	O48	177.0(2)
O8	W2	O10	157.0(2)	Si1	O4	W12	124.4(3)	O46	Cu2	O50	91.6(2)
O8	W2	O11	89.8(2)	W5	O5	W1	150.9(3)	O47	Cu2	O33	87.15(19)
O9	W2	O1	73.80(18)	W1	O6	W6	122.7(3)	O47	Cu2	O50	86.51(19)
O9	W2	O10	88.4(2)	W1	O7	W4	153.2(3)	O48	Cu2	O33	80.0(2)
O9	W2	O11	156.6(2)	W2	O8	W1	121.6(2)	O48	Cu2	O47	93.6(2)
O10	W2	O1	83.31(19)	W2	O9	W6	120.9(2)	O48	Cu2	O50	90.2(2)

O10	W2	O11	83.3(2)	W10	O10	W2	153.0(3)	O49	Cu2	O33	94.6(2)
O11	W2	O1	83.54(19)	W3	O11	W2	154.3(3)	O49	Cu2	O46	87.8(2)
O36	W2	O1	172.5(2)	W3	O12	W4	122.1(3)	O49	Cu2	O47	176.5(2)
O36	W2	O8	101.0(2)	W3	O13	W11	121.0(3)	O49	Cu2	O48	89.6(2)
O36	W2	O9	100.7(2)	W10	O14	W3	149.8(3)	O49	Cu2	O50	92.3(2)
O36	W2	O10	101.9(2)	W10	O15	W9	122.0(2)	O50	Cu2	O33	167.92(18)
O36	W2	O11	102.3(2)	W12	O16	W10	121.4(3)				
O11	W3	O2	85.0(2)	W9	O17	W12	122.3(3)				
O11	W3	O12	90.7(2)	W12	O18	W8	153.5(3)				
O11	W3	O13	157.6(2)	W11	O19	W12	150.1(3)				
O11	W3	O14	86.0(2)	W11	O20	W8	151.7(3)				
O12	W3	O2	73.6(2)	W8	O21	W5	122.1(3)				
O12	W3	O13	87.0(2)	W8	O22	W7	121.0(2)				
O12	W3	O14	156.6(2)	W9	O23	W7	153.8(3)				
O13	W3	O2	72.97(19)	W6	O24	W9	151.9(3)	<b>Bond angles at the Si site</b>			
O14	W3	O2	83.0(2)	W7	O25	W6	149.8(3)	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>A-B-C [deg]</b>
O14	W3	O13	87.3(2)	W7	O26	W5	121.6(3)	O1	Si1	O2	109.4(3)
O31	W3	O2	170.4(2)	W5	O27	W4	151.8(3)	O3	Si1	O1	109.1(3)
O31	W3	O11	103.9(2)	W4	O28	W11	121.3(3)	O3	Si1	O2	109.7(3)
O31	W3	O12	102.6(2)	W1	O29	Cu1	148.7(3)	O4	Si1	O1	109.3(3)
O31	W3	O13	98.3(2)	W12	O33	Cu2	156.4(3)	O4	Si1	O2	109.4(3)
O31	W3	O14	100.7(2)	W3	O2	W4	90.96(17)	O4	Si1	O3	109.9(3)
O7	W4	O2	84.11(19)	W11	O2	W3	92.87(18)				
O7	W4	O12	89.3(2)	W11	O2	W4	91.70(17)				
O7	W4	O27	85.3(2)	Si1	O2	W3	123.8(3)				
O7	W4	O28	157.2(2)	Si1	O2	W4	124.5(3)				
O12	W4	O2	73.38(19)	Si1	O2	W11	123.6(3)				
O12	W4	O27	156.3(2)	W5	O3	W8	91.76(16)				
O12	W4	O28	87.8(2)	W7	O3	W5	91.34(17)				
O27	W4	O2	83.1(2)	W7	O3	W8	91.28(16)				
O27	W4	O28	88.3(2)	Si1	O3	W5	124.1(3)				
O28	W4	O2	73.38(19)	Si1	O3	W7	124.8(3)				
O30	W4	O2	171.0(2)	Si1	O3	W8	123.8(3)				
O30	W4	O7	103.9(2)	W9	O4	W12	89.86(16)				
O30	W4	O12	102.3(2)	W10	O4	W9	91.71(17)				
O30	W4	O27	101.4(2)	W10	O4	W12	92.00(17)				
O30	W4	O28	98.8(2)	Si1	O4	W9	124.7(3)				
O5	W5	O3	85.04(19)	Si1	O4	W10	124.2(3)				
O5	W5	O21	157.9(2)	Si1	O4	W12	124.4(3)				
O5	W5	O26	90.0(2)	W5	O5	W1	150.9(3)				
O21	W5	O3	73.06(19)	W1	O6	W6	122.7(3)				
O26	W5	O3	73.26(19)	W1	O7	W4	153.2(3)				
O26	W5	O21	86.5(2)	W2	O8	W1	121.6(2)				
O27	W5	O3	83.53(19)	W2	O9	W6	120.9(2)				
O27	W5	O5	86.8(2)	W10	O10	W2	153.0(3)				
O27	W5	O21	87.9(2)	W3	O11	W2	154.3(3)				
O27	W5	O26	156.8(2)	W3	O12	W4	122.1(3)				
O39	W5	O3	171.6(2)	W3	O13	W11	121.0(3)				

O39	W5	O5	101.8(2)	W10	O14	W3	149.8(3)				
O39	W5	O21	100.2(2)	W10	O15	W9	122.0(2)				
O39	W5	O26	101.7(2)	W12	O16	W10	121.4(3)				
O39	W5	O27	101.5(2)	W9	O17	W12	122.3(3)				
O6	W6	O1	72.37(19)	W12	O18	W8	153.5(3)				
O9	W6	O1	74.14(19)	W11	O19	W12	150.1(3)				
O9	W6	O6	87.2(2)	W11	O20	W8	151.7(3)				
O24	W6	O1	85.48(19)	W8	O21	W5	122.1(3)				
O24	W6	O6	157.5(2)	W8	O22	W7	121.0(2)				
O24	W6	O9	90.4(2)	W9	O23	W7	153.8(3)				
O24	W6	O25	86.9(2)	W6	O24	W9	151.9(3)				
O25	W6	O1	85.26(19)	W7	O25	W6	149.8(3)				
O25	W6	O6	87.5(2)	W7	O26	W5	121.6(3)				
O25	W6	O9	159.4(2)	W5	O27	W4	151.8(3)				
O37	W6	O1	169.7(2)	W4	O28	W11	121.3(3)				
O37	W6	O6	99.2(2)	W1	O29	Cu1	148.7(3)				
O37	W6	O9	100.0(2)	W12	O33	Cu2	156.4(3)				
O37	W6	O24	103.3(2)								
O37	W6	O25	100.5(2)								
O22	W7	O3	74.10(18)								
O23	W7	O3	84.10(19)								
O23	W7	O22	88.6(2)								
O23	W7	O26	157.8(2)								
O25	W7	O3	84.93(19)								
O25	W7	O22	158.8(2)								
O25	W7	O23	85.8(2)								
O25	W7	O26	89.9(2)								
O26	W7	O3	73.82(19)								
O26	W7	O22	87.5(2)								
O38	W7	O3	170.1(2)								
O38	W7	O22	98.1(2)								
O38	W7	O23	102.1(2)								
O38	W7	O25	103.1(2)								
O38	W7	O26	100.1(2)								
O18	W8	O3	84.59(19)								
O18	W8	O21	157.2(2)								
O18	W8	O22	90.3(2)								
O20	W8	O3	84.06(18)								
O20	W8	O18	84.8(2)								
O20	W8	O21	88.3(2)								
O20	W8	O22	157.5(2)								
O21	W8	O3	73.06(18)								
O22	W8	O3	73.58(18)								
O22	W8	O21	87.8(2)								
O40	W8	O3	171.0(2)								
O40	W8	O18	101.7(2)								
O40	W8	O20	102.8(2)								
O40	W8	O21	101.0(2)								
O40	W8	O22	99.7(2)								



O15	W9	O4	72.60(19)								
O15	W9	O24	86.9(2)								
O17	W9	O4	74.54(19)								
O17	W9	O15	88.4(2)								
O17	W9	O24	157.5(2)								
O23	W9	O4	84.5(2)								
O23	W9	O15	156.2(2)								
O23	W9	O17	91.9(2)								
O23	W9	O24	83.9(2)								
O24	W9	O4	83.03(18)								
O35	W9	O4	171.6(2)								
O35	W9	O15	100.2(2)								
O35	W9	O17	101.3(2)								
O35	W9	O23	103.1(2)								
O35	W9	O24	101.2(2)								
O10	W10	O4	85.7(2)								
O10	W10	O14	86.8(2)								
O10	W10	O15	90.7(2)								
O10	W10	O16	159.2(2)								
O14	W10	O4	83.6(2)								
O14	W10	O15	157.2(2)								
O14	W10	O16	87.2(2)								
O15	W10	O4	73.64(19)								
O15	W10	O16	87.2(2)								
O16	W10	O4	73.78(19)								
O34	W10	O4	171.1(2)								
O34	W10	O10	101.8(2)								
O34	W10	O14	101.3(2)								
O34	W10	O15	101.3(2)								
O34	W10	O16	98.9(2)								
O13	W11	O2	73.13(19)								
O19	W11	O2	85.22(19)								
O19	W11	O13	88.2(2)								
O19	W11	O28	158.8(2)								
O20	W11	O2	85.30(19)								
O20	W11	O13	158.3(2)								
O20	W11	O19	87.3(2)								
O20	W11	O28	90.2(2)								
O28	W11	O2	73.60(19)								
O28	W11	O13	86.4(2)								
O32	W11	O2	168.3(2)								
O32	W11	O13	98.0(2)								
O32	W11	O19	102.5(2)								
O32	W11	O20	103.7(2)								
O32	W11	O28	98.6(2)								
O16	W12	O4	72.83(19)								
O16	W12	O17	87.3(2)								
O17	W12	O4	73.32(18)								
O18	W12	O4	83.60(19)								

O18	W12	O16	156.2(2)								
O18	W12	O17	89.2(2)								
O18	W12	O19	85.7(2)								
O19	W12	O4	83.56(19)								
O19	W12	O16	88.3(2)								
O19	W12	O17	156.7(2)								
O33	W12	O4	170.6(2)								
O33	W12	O16	99.4(2)								
O33	W12	O17	101.5(2)								
O33	W12	O18	104.3(2)								
O33	W12	O19	101.8(2)								

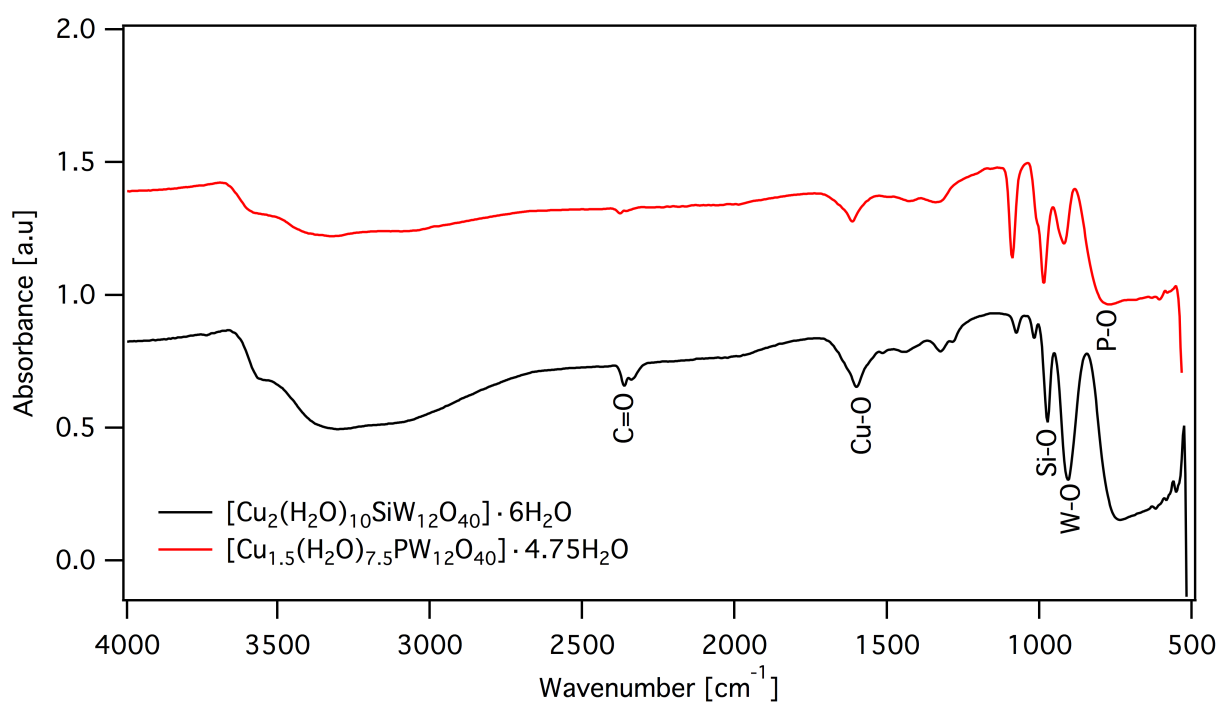


Figure S3: FTIR spectrum of [Cu<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·6H<sub>2</sub>O and [Cu<sub>1.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>7.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·4.75H<sub>2</sub>O compounds showing the characteristic absorption bands for the C=O (3700 - 2700 cm<sup>-1</sup>), Si-O (1000 - 900 cm<sup>-1</sup>), W-O (962 cm<sup>-1</sup>), P-O(1050 - 870 cm<sup>-1</sup>) and Cu-O (1600 cm<sup>-1</sup>) for respective compounds.

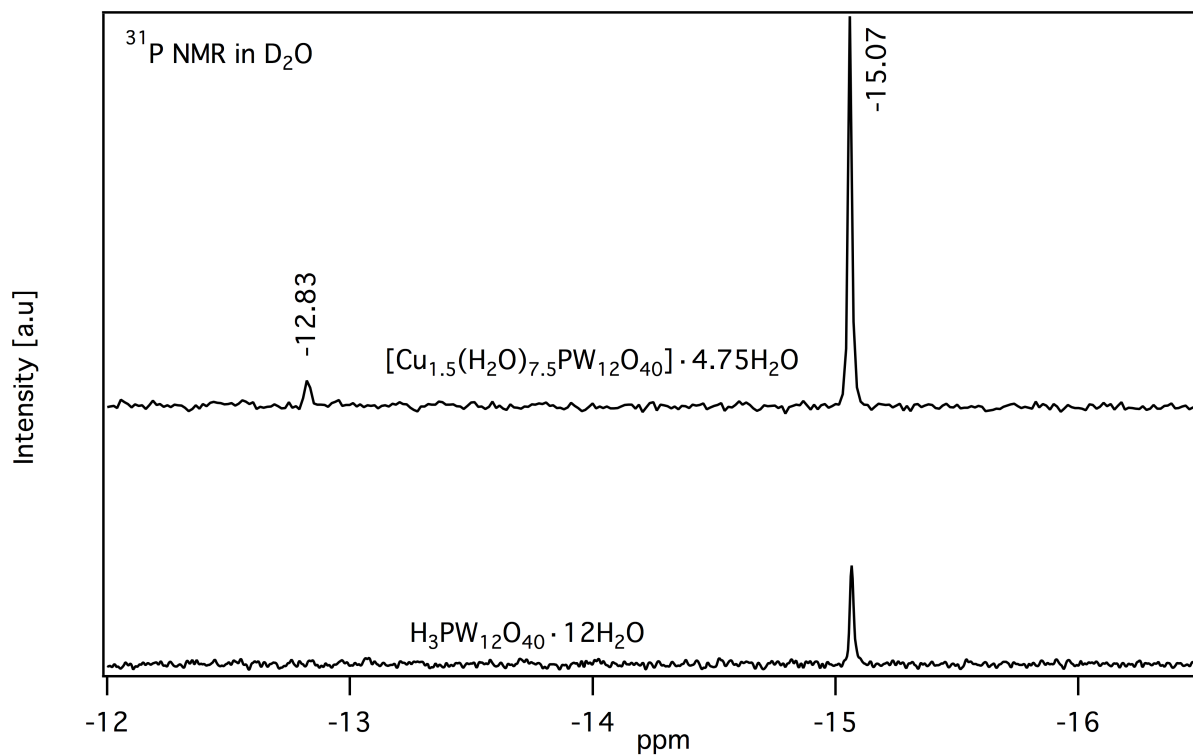


Figure S4: <sup>31</sup>P NMR of the compound [Cu<sub>1.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>7.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·4.75H<sub>2</sub>O in D<sub>2</sub>O shows two signals (-12.83 and -15.0 ppm) indicating the formation of a second species in solution. This second species is the lacunary [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>7-</sup> formed due to the loss of [WO]<sup>4+</sup>.<sup>[1]</sup>

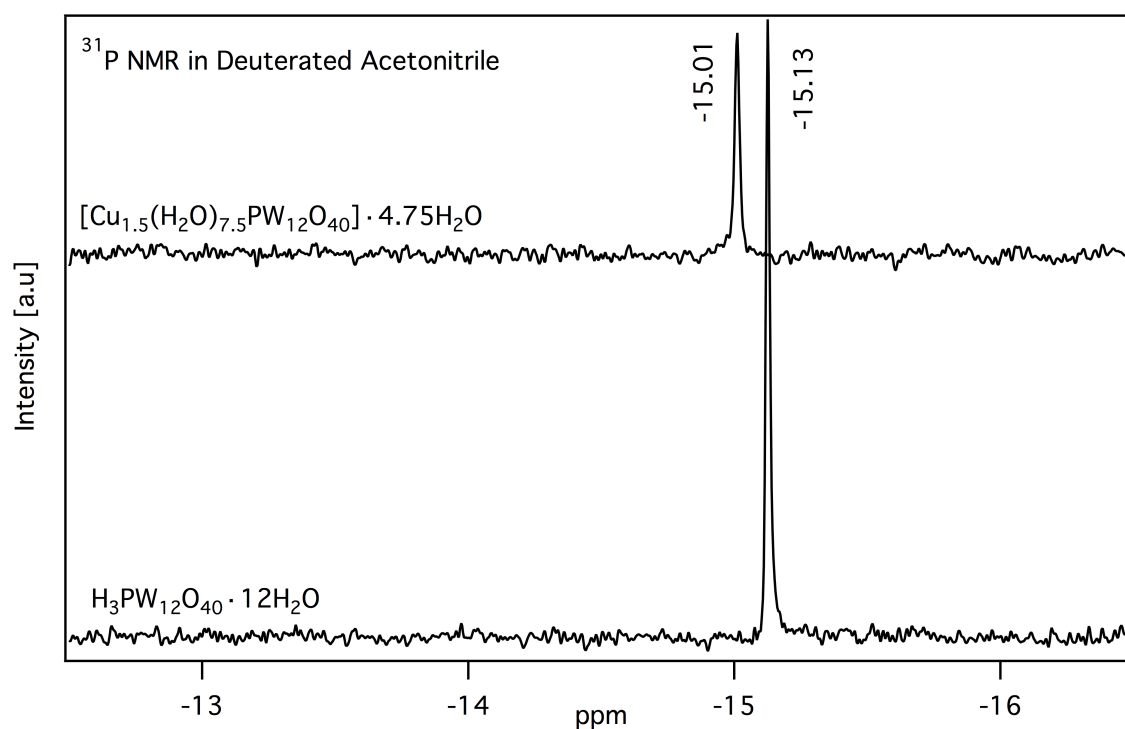


Figure S5: <sup>31</sup>P NMR of the compound [Cu<sub>1.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>7.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·4.75H<sub>2</sub>O in acetonitrile does not show any formation of a second species in solution. The shift of 0.12 ppm clearly indicates the presence of copper in the sample.<sup>[2]</sup>

The TGA was performed in N<sub>2</sub> flow with a heating rate of 5 °C/min.

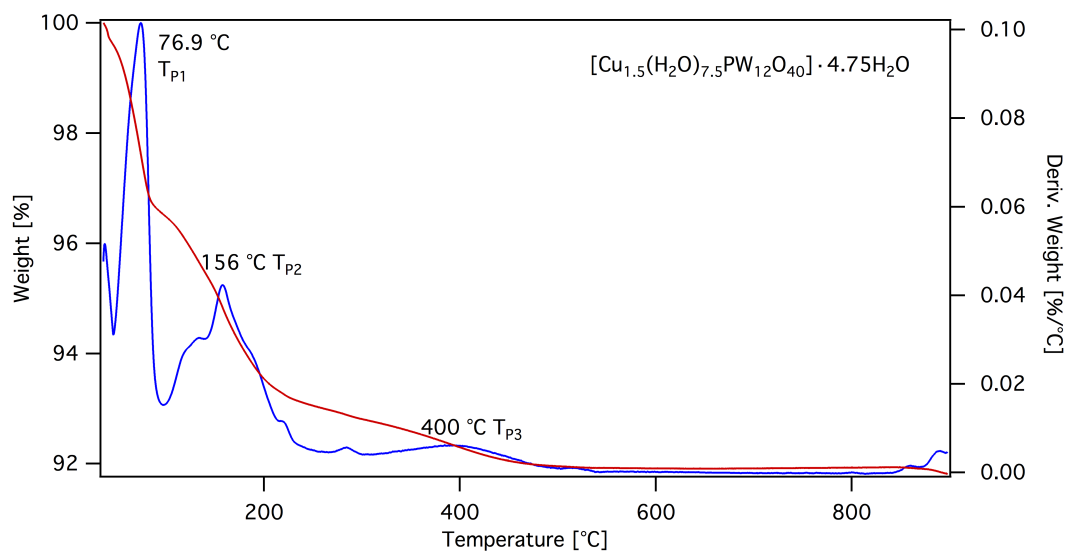


Figure S6-(a): Thermogravimetric analysis of  $[\text{Cu}_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{7.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4.75\text{H}_2\text{O}$ .

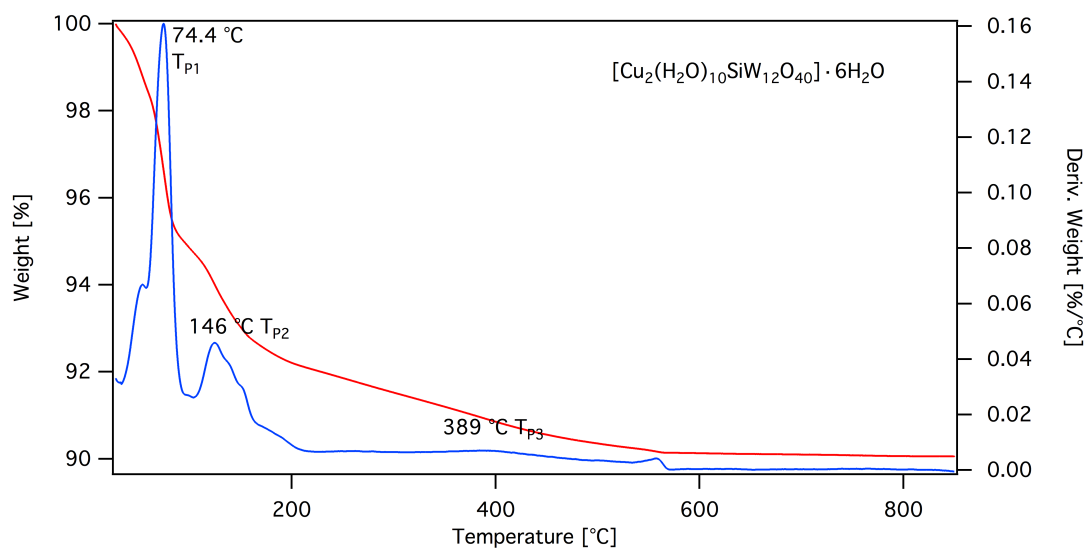


Figure S6-(b): Thermogravimetric analysis of  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Table S9: The weight loss due to the loss of water molecules for **compounds 1 and 2** are summarized in the table below. The values correspond to the TGA peaks obtained for the two compounds.

Compound	Water of hydration	First derivative peak temperature ( $T_{P1}$ °C)	Number of water molecules lost at $T_{P1}$	Second derivative peak temperature ( $T_{P2}$ °C)	Number of water molecules lost at $T_{P2}$	Third derivative peak temperature ( $T_{P3}$ °C)	Number of water molecules lost at $T_{P3}$
$[\text{Cu}_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{7.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4.75\text{H}_2\text{O}$	12.25	76.9	4.25	156	3.63	400	3.87
$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	16	74.4	6	146	6	389	4

PXRD experimental details: The measurements were performed using Bruker D8 Advance theta/theta diffractometer in Bragg-Brentano geometry with CuK $\alpha$  radiation (step size 0.02°, time per step = 5 sec). The data analysis was performed using Igor Pro (version 6.37) and Rietveld analysis on the [Cu<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] $\cdot$ 6H<sub>2</sub>O pattern was performed using EXPO2014.<sup>[3,4]</sup>

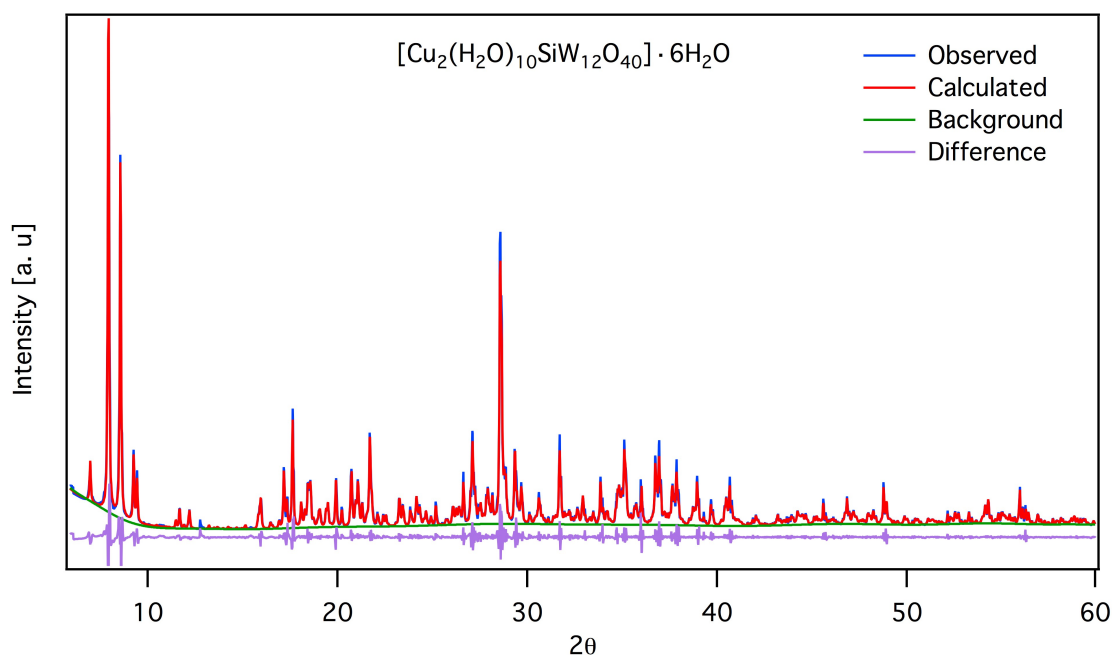


Figure S7: Rietveld refinement of [Cu<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] $\cdot$ 6H<sub>2</sub>O (**2c**) showing the observed, calculated and background plots. The final Rietveld plot corresponds to satisfactory monoclinic crystal structure model with profile factors  $R_p = 5.8\%$ ,  $R_{wp} = 8.27\%$  and  $R_f = 1.778$ . The triclinic phase **2f** is only present as a very minor phase in the bulk material. The PXRD pattern basically indicates the sole presence of the thermodynamically more stable phase **2c**.

Table S10: A comparison of the unit cell parameters of compound **2c** as determined by single crystal and powder X-ray diffraction is listed in the table below.

	<b>H<sub>32</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>56</sub>SiW<sub>12</sub></b> monoclinic ( <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> )	
	Single crystal diffraction	Powder diffraction
<i>a</i> , Å	12.9789(6)	12.9866(8)
<i>b</i> , Å	22.2778(10)	22.2685(5)
<i>c</i> , Å	15.4690(5)	15.4470(2)
$\alpha$ , deg	90	90
$\beta$ , deg	94.527(4)	94.5205(4)
$\gamma$ , deg	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	4458.8(3)	4453.29(2)

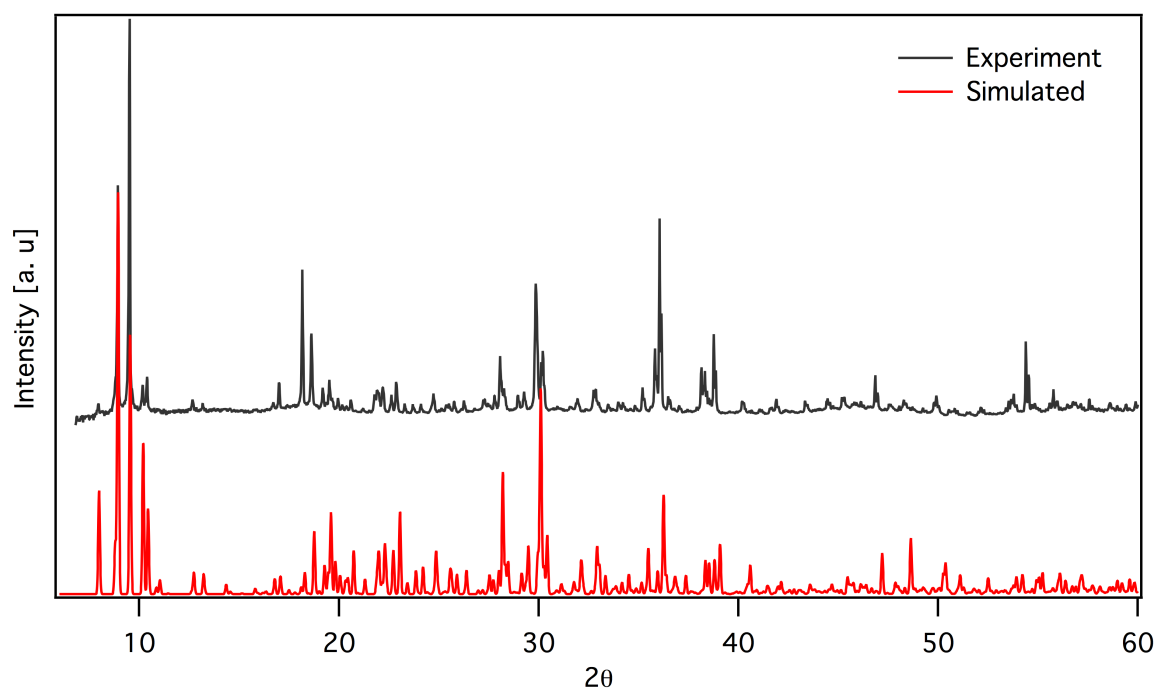


Figure S8: PXRD pattern of  $[\text{Cu}_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{7.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4.75\text{H}_2\text{O}$  compared with simulated pattern of the same obtained from single crystal X-ray diffraction data.

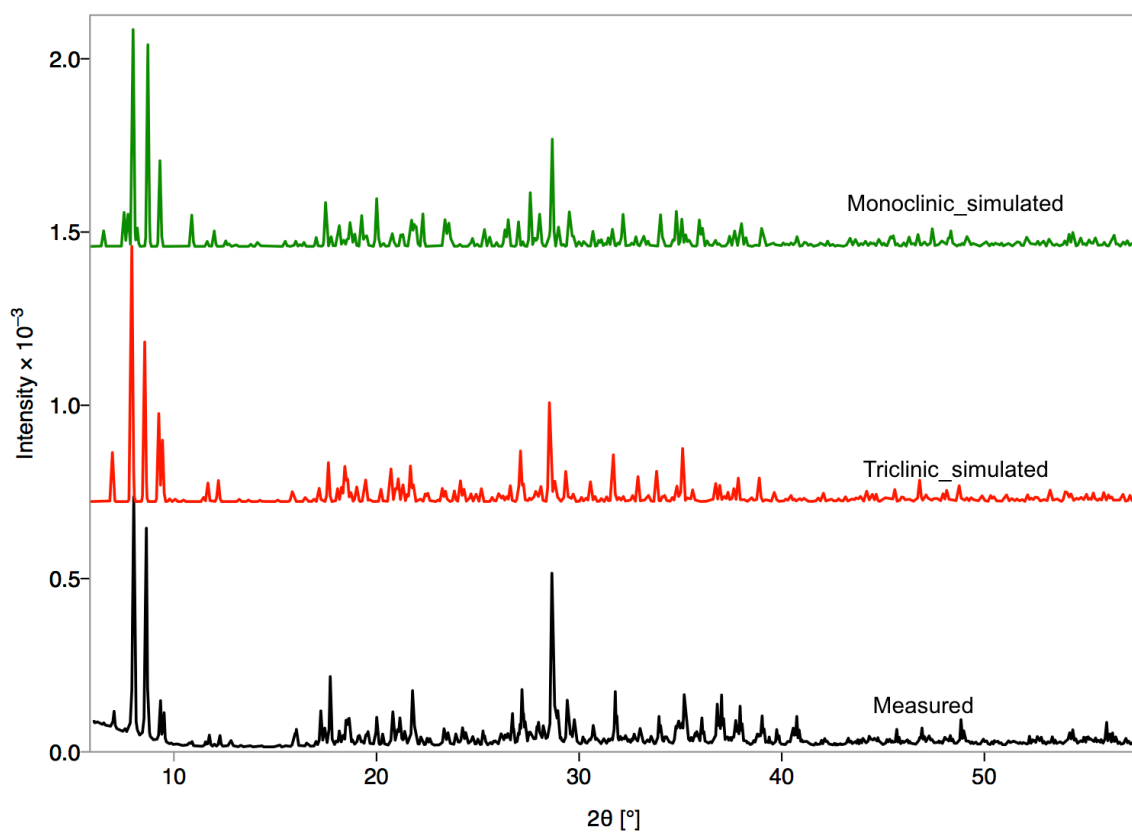


Figure S9: PXRD pattern of  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_6\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  compared with simulated pattern of the same for the monoclinic (**2c**) and triclinic (**2t**) structures obtained from single crystal X-ray diffraction data.

## References:

- [1] S. R. Bajpe, E. Breynaert, K. Robeyns, K. Houthoofd, G. Absillis, D. Mustafa, T. N P-Vogt, A. Maes, J. A. Martens, and C. E. A. Kirschhock, *Eur. J. Inorg. Chem*, **2012**, 24, 3852-3858.
- [2] S. R. Bajpe, C E A Kirschhock, A Aerts, E Breynaert, G Absillis, T N P-Vogt, L Giebeler, and J A Martens, *Chem. A-Eur. J*, **2010**, 16(13), 3926-3932.
- [3] A. Altomare, M Camalli, C. Cuocci, C. Giacobazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, *J Appl Cryst* **2009**, 42, 1197-1202.
- [4] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacobazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, A. Falcicchio, *J Appl Cryst* **2013**, 46, 1231-1235.