

Supporting information for “Synthesis and large crystal growth of a family of mixed-anionic methanesulfonate salts by anionic site-substitution: $\text{Na}_5(\text{SO}_3\text{CH}_3)_4(\text{X})$ ($\text{X} = \text{BF}_4^-$, ClO_4^- , PF_6^- , I^-)”

Eric A. Gabilondo, P. Shiv Halasyamani*

University of Houston, Department of Chemistry, Houston, TX 77204-5003, United States

psh@uh.edu

Contents

Table S1. Fractional atomic positions, equivalent isotropic displacement parameters, and bond valence sum (BVS) calculations for compounds **I-IV**. U_{eq} is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Table S2. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for compounds **I-IV**. The Anisotropic displacement factor exponent takes the form $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+\dots]$.

Table S3. Important bond lengths ($\text{\AA}$) for compounds **I-IV**.

Table S4. Selected bond angles ($^\circ$) for compounds **I-IV**.

Table S5. Torsion angles ($^\circ$) for compounds **I-IV**.

Table S6. FT-IR peaks and assignments for compounds **I-V** and literature NaSO_3CH_3 for comparison.

Figure S1. Energy dispersive spectroscopy (EDS) spectral data for $\text{Na}_5(\text{SO}_3\text{CH}_3)_4(\text{SO}_3\text{CH}_3)$ internal standard and compounds **I-IV** and atomic percentages

Figure S2. Scanning electron microscopy (SEM) image and EDS elemental mapping for $\text{Na}_5(\text{SO}_3\text{CH}_3)_4(\text{SO}_3\text{CH}_3)$ internal standard.

Figure S3. SEM image and EDS elemental mapping for compound (**I**) $\text{Na}_5(\text{SO}_3\text{CH}_3)_4(\text{BF}_4)$.

Figure S4. SEM image and EDS elemental mapping for compound (**II**) $\text{Na}_5(\text{SO}_3\text{CH}_3)_4(\text{ClO}_4)$.

Figure S5. SEM image and EDS elemental mapping for compound (**III**) $\text{Na}_5(\text{SO}_3\text{CH}_3)_4(\text{PF}_6)$.

Figure S6. SEM image and EDS elemental mapping for compound (**IV**) $\text{Na}_5(\text{SO}_3\text{CH}_3)_4(\text{I})$.

Figure S7. PXRD of crystal faces for compounds (A) **I**, (B) **II**, (C) **III**, and (D) **V** before and after rotation clockwise by 90° and 270° .

Figure S8. (A) TGA for compound **V** from 50-600 $^\circ\text{C}$ under N_2 flow and (B) PXRD of residue after annealing under static vacuum at 600 $^\circ\text{C}$ for 2 h.

Figure S9. PXRD of decomposed residues of compounds **I-IV** (A-D, respectively) after annealing in static vacuum at 600 $^\circ\text{C}$ for 2 h and calculated XRD patterns for assigned phases present.

Figure S10. (A) UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy and (B) FT-IR spectroscopy for compound **V**. (A, inset) Kubelka-Munk transformed remission function.

Figure S11. PXRD data of Compounds **I-IV** (A-D) after annealing crystals under static vacuum at 300 $^\circ\text{C}$ for 2 h compared to their calculated diffraction patterns. Crystals of **I** appeared cloudy

while **II** and **III** remained clear and colorless with no visual imperfections after annealing. **IV** has undergone a phase transition.

Table S1. Fractional atomic positions, equivalent isotropic displacement parameters, and bond valence sum (BVS) calculations for compounds **I-IV**. U_{eq} is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

(I) $\text{Na}_5(\text{SO}_3\text{CH}_3)_4(\text{BF}_4)$

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)	BVS
S1	0.14543(3)	0.27392(7)	0.49229(3)	17.9(1)	5.874
S2	0.39552(3)	0.75691(6)	0.70076(3)	18.5(1)	5.918
Na1	0.25	1.27906(17)	0.75	27.4(3)	0.995
Na2	0.11336(6)	0.78341(12)	0.59202(5)	27.9(2)	1.093
Na3	0.03175(6)	0.75370(11)	0.34008(5)	28.6(2)	1.137
F1_2	0.2993(13)	0.759(4)	0.3554(11)	72(2)	0.808
F2_2	0.1501(9)	0.749(2)	0.2368(9)	71(2)	0.808
F3_2	0.2732(11)	0.9991(16)	0.2342(8)	80(3)	0.780
F4_2	0.3182(11)	0.611(2)	0.2220(10)	82(3)	0.828
F1_1	0.2343(10)	0.4798(9)	0.2623(8)	80(3)	0.786
F2_1	0.1853(6)	0.8643(14)	0.2818(7)	71(2)	0.850
F3_1	0.3418(6)	0.7388(18)	0.3604(5)	72(2)	0.719
F4_1	0.3285(7)	0.7602(15)	0.2146(7)	83(3)	0.860
O1	0.39566(10)	0.9890(2)	0.74659(9)	29.9(4)	2.031
O2	0.29991(12)	0.7246(2)	0.62781(10)	39.5(4)	1.896
O3	0.40953(11)	0.5593(2)	0.76655(9)	34.7(4)	2.057
O4	0.15105(11)	0.2295(2)	0.58921(8)	29.6(4)	1.947
O5	0.10994(10)	0.5189(2)	0.46645(8)	29.0(4)	2.045
O6	0.07671(10)	0.0946(2)	0.43596(9)	31.8(4)	2.048
C1	0.27769(15)	0.2411(4)	0.47383(15)	36.8(6)	4.148
C2	0.50968(19)	0.7536(4)	0.65134(17)	45.1(8)	4.142
B1_2	0.2613(12)	0.767(2)	0.2629(11)	46(2)	3.189
B1_1	0.2678(8)	0.7153(14)	0.2756(6)	46(2)	2.969
H1A	0.27645	0.26896	0.41044	55	-
H1B	0.30357	0.08031	0.49026	55	-
H1C	0.32565	0.35585	0.51065	55	-
H2A	0.51240	0.60252	0.62048	68	-
H2B	0.57516	0.77281	0.69823	68	-
H2C	0.50405	0.88370	0.60820	68	-

(II) $\text{Na}_5(\text{SO}_3\text{CH}_3)_4(\text{ClO}_4)$

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)	BVS
Cl1	0.7664(3)	0.7203(6)	0.7696(3)	39.3(7)	6.911
Cl1A	0.7620(8)	0.7613(14)	0.7700(8)	48.4(19)	7.067
S1	0.60693(3)	0.75708(5)	0.29990(2)	18.4(1)	5.892
S2	0.85655(3)	0.27398(6)	0.50757(2)	17.5(1)	5.861
Na1	0.75	1.27959(15)	0.25	27.3(2)	0.989
Na2	0.88675(5)	0.78331(11)	0.40782(4)	27.2(2)	1.102
Na3	0.97361(5)	0.75345(9)	0.65863(4)	26.1(2)	0.933
O1	0.59186(10)	0.5604(2)	0.23360(8)	34.9(3)	2.059
O2	0.60628(9)	0.98944(18)	0.25412(8)	30.1(3)	2.026
O3	0.70278(10)	0.7230(2)	0.375253(9)	39.4(4)	1.886

O4	0.85087(10)	0.22934(18)	0.41053(7)	28.4(3)	1.958
O5	0.92512(8)	0.0950(2)	0.56416(7)	31.2(3)	2.043
O6	0.89152(9)	0.51905(18)	0.53343(7)	28.6(3)	2.045
O7	0.8175(4)	0.0.8644(11)	0.7130(4)	65.5(13)	1.957
O7A	0.7998(7)	0.736(3)	0.6889(8)	65.5(13)	2.035
O8	0.8206(6)	0.7473(19)	0.8646(4)	72(2)	1.704
O8A	0.8457(14)	0.739(4)	0.8515(10)	72(2)	1.756
O9	0.6540(4)	0.7750(12)	0.7556(5)	65.5(13)	2.029
O9A	0.6717(8)	0.617(2)	0.7764(9)	65.5(13)	1.990
O10	0.7676(7)	0.4727(7)	0.7430(9)	71(2)	1.748
O10A	0.7297(10)	1.0089(15)	0.7631(10)	67(4)	1.756
C1	0.49566(17)	0.7534(3)	0.35092(16)	44.9(6)	4.148
C2	0.72559(13)	0.2397(3)	0.52509(13)	34.5(5)	4.142
H1A	0.42849	0.77013	0.30353	67.0	-
H1B	0.50174	0.88765	0.39434	67.0	-
H1C	0.49448	0.60038	0.38344	67.0	-
H2A	0.67739	0.35965	0.48864	52.0	-
H2B	0.72706	0.26295	0.59011	52.0	-
H2C	0.69890	0.07714	0.50633	52.0	-

(III) Na₅(SO₃CH₃)₄(PF₆)

Atom	x	y	z	U_{eq} (Å ² ×10 ³)	BVS
S1	0.35965(6)	1.0	0.54931(5)	21.5(2)	6.086
S2	0.10894(6)	0.0	0.25543(5)	26.2(3)	5.811
P1	0.0	0.5	0.5	31.5(4)	4.728
Na1	0.22422(10)	0.5	0.40716(8)	31.7(4)	1.147
Na2	0.0	0.0	0.0	35.8(6)	0.933
Na3	0.63900(10)	1.0	0.65681(9)	41.7(5)	1.111
F1A	0.0803(5)	0.5	0.5973(3)	63.2(16)	0.880
F1B	0.058(3)	0.5	0.6052(11)	63.2(16)	0.867
F1C	0.0050(16)	0.5	0.6038(8)	63.2(16)	0.941
F2A	-0.0709(2)	0.6990(6)	0.53222(19)	70.7(11)	1.013
F2B	0.0	0.784(2)	0.5	71(3)	0.910
F2C	0.0	0.784(2)	0.5	71(3)	0.910
F3B	-0.1141(10)	0.5	0.5217(12)	70.7(11)	1.107
F3C	-0.1281(10)	0.5	0.4755(14)	70.7(11)	0.980
O1	0.1433(3)	0.2689(6)	0.2817(2)	28.0(11)	2.013
O2	0.1757(3)	0.1547(7)	0.3123(2)	32.8(11)	2.013
O3	0.10394(18)	0.0	0.15957(14)	35.7(8)	2.033
O4	0.34830(15)	0.7854(4)	0.49426(13)	54.6(7)	2.093
O5	0.45782(19)	1.0	0.61778(17)	49.7(9)	1.963
C1	0.2558(3)	1.0	0.6057(3)	42.1(11)	3.968
C2	-0.0209(2)	0.0	0.2704(2)	34.7(10)	4.006
H1A	0.18847	0.95763	0.5673	51.0	-
H1B	0.24945	1.16075	0.63068	51.0	-
H1C	0.27128	0.88162	0.65499	51.0	-
H2A	-0.1970	-0.04814	0.33266	42.0	-
H2B	-0.06458	-0.11408	0.22781	42.0	-
H2C	-0.05126	0.16222	0.25892	42.0	-

(IV) Na₅(SO₃CH₃)₄(I)

Atom	x	y	z	U_{eq} (Å ² ×10 ³)	BVS
I1	0.75	0.74550(5)	0.75	45.33(11)	1.00
S1	0.60271(5)	0.75710(10)	0.29935(4)	18.88(12)	5.91
S2	0.85329(5)	0.27388(10)	0.50850(4)	17.74(13)	5.86
Na1	0.75	1.2801(2)	0.25	27.4(3)	1.00
Na2	0.96309(9)	0.75342(16)	0.66202(7)	28.2(2)	1.09
Na3	0.88668(9)	0.78379(17)	0.40819(7)	28.3(2)	1.11
O1	0.60291(14)	0.9907(3)	0.25399(13)	29.2(4)	2.03
O2	0.88951(15)	0.5199(3)	0.53389(12)	28.6(4)	2.05
O3	0.92183(15)	0.0939(3)	0.56525(13)	31.1(4)	2.00
O4	0.84752(16)	0.2269(3)	0.41159(12)	29.1(4)	1.96
O5	0.58891(16)	0.5605(3)	0.23267(13)	34.1(5)	2.06
O6	0.69853(16)	0.7223(3)	0.37263(14)	39.2(5)	1.88
C1	0.4877(3)	0.7526(5)	0.3498(2)	41.7(7)	4.14
H1A	0.484978	0.600544	0.380493	62	-
H1B	0.421667	0.772262	0.303059	62	-
H1C	0.493314	0.882506	0.393326	62	-
C2	0.7195(2)	0.2432(5)	0.5286(2)	37.1(7)	4.12
H2A	0.671568	0.360136	0.492498	56	-
H2B	0.721425	0.270008	0.592479	56	-
H2C	0.692511	0.082841	0.511805	56	-

^aBVS R_o parameters used ($b = 0.37$ unless otherwise specified): B(III)-F⁻, 1.281; F⁻-B(III), 1.389; Cl(VII)-O²⁻, 1.567; P(V)-F⁻, 1.54; Na(I)-I⁻, 2.56; I⁻-Na(I), 2.942; Na(I)-O²⁻, 1.803; S(VI)-O²⁻, 1.624; C(IV)-S²⁻, 1.80; C(IV)-H(I) assumed to be 0.96.

Table S2. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for compounds **I-IV**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+\dots]$.

(I) $\text{Na}_5(\text{SO}_3\text{CH}_3)_4(\text{BF}_4)$						
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S1	17.3(2)	16.2(2)	19.9(2)	-0.5(1)	3.8(1)	0.1(1)
S2	16.5(2)	17.0(2)	21.8(2)	-1.8(1)	3.7(2)	0.0(1)
Na1	22.9(5)	24.6(5)	31.5(5)	0	-0.5(4)	0
Na2	26.4(4)	28.1(4)	28.3(4)	-1.1(3)	4.3(3)	2.9(3)
Na3	33.9(4)	20.5(4)	27.5(4)	-0.3(3)	-1.7(3)	0.7(3)
F1_2	0.069(6)	0.071(3)	0.071(2)	-0.0035(19)	0.003(4)	0.009(4)
F2_2	0.055(3)	0.076(5)	0.099(4)	0.002(3)	0.051(3)	0.006(3)
F3_2	0.097(7)	0.060(2)	0.075(6)	0.014(4)	0.004(4)	-39(4)
F4_2	0.072(3)	0.099(6)	0.098(4)	0.008(6)	0.070(3)	11(5)
F1_1	0.097(7)	0.060(2)	0.075(6)	0.014(4)	0.004(4)	-39(4)
F2_1	0.055(3)	0.076(5)	0.099(4)	0.002(3)	0.051(3)	6(3)
F3_1	0.069(6)	0.071(3)	0.071(2)	-0.0035(19)	0.003(4)	9(4)
F4_1	0.072(3)	0.099(6)	0.098(4)	0.008(6)	0.070(3)	0.011(5)
O1	0.0310(7)	0.0198(6)	0.0371(7)	-0.0083(5)	0.0035(5)	1.0(5)
O2	0.0259(7)	0.0458(8)	0.0400(8)	-0.0149(6)	-0.0073(6)	2.6(6)
O3	0.0424(8)	0.0235(6)	0.0392(7)	0.0095(5)	0.0114(6)	3.5(5)
O4	0.0341(7)	0.0326(7)	0.0218(6)	0.0049(5)	0.0059(5)	1.2(5)
O5	0.0346(7)	0.0204(6)	0.0307(7)	0.0047(5)	0.0048(5)	6.3(5)
O6	0.0289(7)	0.0279(7)	0.0386(7)	-0.0140(6)	0.0078(5)	-8.0(5)
C1	0.0213(9)	0.0445(12)	0.0471(12)	-0.0027(9)	0.0133(8)	2.5(8)
C2	0.0361(12)	0.0488(13)	0.0590(15)	0.0007(10)	0.0288(10)	1.8(9)
B1_2	0.048(4)	0.046(4)	0.053(4)	0.014(3)	0.028(3)	7(3)
B1_1	0.048(4)	0.046(4)	0.053(4)	0.014(3)	0.028(3)	7(3)

(II) $\text{Na}_5(\text{SO}_3\text{CH}_3)_4(\text{ClO}_4)$						
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cl1	32.0(13)	41.9(9)	49.9(16)	31(8)	21.3(10)	5.6(8)
Cl1A	36(3)	58(3)	58(4)	-5(2)	25(3)	1(3)
S1	16.8(2)	16.9(2)	20.7(2)	1.7(1)	3.1(1)	0.0(1)
S2	17.0(2)	16.1(2)	18.9(2)	0.4(1)	3.3(1)	-0.1(1)
Na1	22.5(4)	24.9(4)	31.3(4)	0	-0.6(3)	0
Na2	25.4(3)	27.6(3)	27.3(3)	1.2(2)	3.6(2)	-2.7(2)
Na3	29.6(3)	20.2(3)	25.7(3)	0.3(2)	0.6(2)	-0.5(2)
O1	43.1(6)	23.7(5)	38.7(6)	-10.1(4)	11.2(5)	-4.1(5)
O2	31.1(5)	20.1(5)	36.5(6)	8.7(4)	2.6(4)	-1.5(4)
O3	25.2(6)	46.3(7)	39.1(7)	15.0(5)	-8.2(5)	-2.0(5)
O4	32.7(6)	31.3(6)	20.9(5)	-4.1(4)	5.6(4)	-0.8(4)
O5	27.5(5)	28.5(5)	37.1(6)	13.8(4)	6.3(4)	7.6(4)
O6	34.3(5)	20.2(5)	30.0(5)	-4.3(4)	4.9(4)	-6.0(4)
O7	39.8(17)	8.3(3)	8.2(2)	15.7(17)	31.2(16)	-2.8(15)
O7A	39.8(17)	8.3(3)	8.2(2)	15.7(17)	31.2(16)	-2.8(15)
O8	96(5)	68(3)	53(3)	-8(2)	20(3)	-4(3)
O8A	96(5)	68(3)	53(3)	-8(2)	20(3)	-4(3)
O9	39.8(17)	8.3(3)	8.2(2)	15.7(17)	31.2(16)	-2.8(15)
O9A	39.8(17)	8.3(3)	8.2(2)	15.7(17)	31.2(16)	-2.8(15)

(II) Na ₅ (SO ₃ CH ₃) ₄ (ClO ₄)						
Atom	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
O10	66(6)	50(2)	85(4)	-18(4)	-10(4)	26(3)
O10A	61(7)	59(2)	76(7)	-21(5)	3(5)	23(5)
C1	36.3(9)	47.6(11)	59.2(12)	-0.5(8)	28.1(9)	-1.6(7)
C2	21.7(7)	41.7(9)	41.9(9)	1.6(6)	11.0(6)	-2.5(6)

(III) Na ₅ (SO ₃ CH ₃) ₄ (PF ₆)						
Atom	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
S1	20.2(4)	20.3(4)	23.1(4)	0	3.7(3)	0
S2	20.0(4)	36.7(5)	21.8(4)	0	4.9(3)	0
P1	30.2(6)	32.1(7)	35.9(7)	0	15.3(5)	0
Na1	38.4(7)	22.7(6)	29.2(7)	0	-1.2(5)	0
Na2	20.1(9)	55.4(12)	28.1(9)	0	-1.4(7)	0
Na3	26.7(7)	67.5(10)	29.3(7)	0	3.8(5)	0
F1A	58(4)	79(2)	44.8(18)	0	-3(2)	0
F1B	58(4)	79(2)	44.8(18)	0	-3(2)	0
F1C	58(4)	79(2)	44.8(18)	0	-3(2)	0
F2A	75(2)	71(2)	70.9(18)	-12.6(16)	27.0(16)	33.6(18)
F2B	72(6)	21(4)	111(7)	0	7(5)	0
F2C	72(6)	21(4)	111(7)	0	7(5)	0
F3B	75(2)	71(2)	70.9(18)	-12.6(16)	27.0(16)	33.6(18)
F3C	75(2)	71(2)	70.9(18)	-12.6(16)	27.0(16)	33.6(18)
O1	34.0(19)	18.6(19)	31.1(18)	-4.8(14)	7.1(15)	-6.9(14)
O2	29.0(19)	28(2)	42(2)	-11.4(16)	9.6(16)	-7.3(15)
O3	34.3(13)	49.0(15)	24.0(11)	0	7.6(9)	0
O4	51.9(12)	48.8(12)	68.8(13)	-36.1(10)	26.0(10)	-18.2(9)
O5	26.1(13)	75(2)	41.5(14)	0	-4.6(11)	0
C1	35.0(19)	47(2)	50(2)	0	21.4(17)	0
C2	23.6(16)	40.2(19)	41.6(19)	0	10.6(14)	0

(IV) Na ₅ (SO ₃ CH ₃) ₄ (I)						
Atom	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
I1	37.19(17)	45.08(18)	59.5(2)	0	23.13(14)	0
S1	16.6(3)	17.9(3)	21.9(3)	1.5(2)	3.7(2)	0.1(2)
S2	17.7(3)	17.6(3)	20.6(3)	0.3(2)	3.2(2)	-0.1(2)
Na1	22.1(7)	25.3(7)	32.1(8)	0	0.0(6)	0
Na2	33.1(6)	20.5(5)	27.6(5)	0.9(4)	-0.8(4)	-0.8(4)
Na3	26.4(5)	28.7(6)	28.5(5)	-0.1(4)	3.3(4)	-2.9(4)
O1	28.5(10)	21.7(9)	35.7(11)	7.5(8)	3.4(8)	-1.5(8)
O2	34.8(11)	21.2(9)	29.2(10)	-3.9(8)	5.4(8)	-4.9(8)
O3	28.6(10)	27.6(10)	36.7(11)	13.4(8)	6.0(9)	6.5(8)
O4	33.2(10)	32.1(10)	21.6(9)	-6.0(8)	5.0(8)	-0.8(8)
O5	41.8(12)	24.7(9)	37.0(11)	-8.5(8)	11.0(9)	-3.6(8)
O6	28.7(11)	45.4(12)	37.3(11)	14.7(10)	-7.0(9)	-2.4(9)
C1	34.2(16)	44.1(18)	53.8(19)	-2.1(15)	25.1(15)	-1.9(14)
C2	20.6(13)	48.8(18)	43.8(17)	4.3(15)	11.3(12)	-2.9(13)

Table S3. Important bond lengths (Å) for compounds I-IV.

(I) Na ₅ (SO ₃ CH ₃) ₄ (BF ₄)					
Atom1	Atom2	Length (Å)	Atom1	Atom 2	Length (Å)
Na1	O1	2.4390(16)	F2_2	B1_2	1.36(2)
Na1	O3 ²	2.4975(16)	F3_2	B1_2	1.373(15)
Na1	O4 ²	2.4691(14)	F4_2	B1_2	1.351(19)
Na1	O1 ⁵	2.4390(16)	F1_1	B1_1	1.370(10)
Na1	O3 ⁶	2.4975(16)	F2_1	B1_1	1.341(12)
Na1	O4 ⁶	2.4691(14)	F3_1	B1_1	1.403(12)
Na2	O2	2.3008(19)	F4_1	B1_1	1.337(14)
Na2	O5	2.3784(15)	C1	H1A	0.96
Na2	O4 ²	2.5156(15)	C1	H1B	0.96
Na2	O1 ⁵	2.7001(17)	C1	H1C	0.96
Na2	O3 ⁵	2.5284(17)	C2	H2A	0.96
Na2	O6 ⁷	2.4193(17)	C2	H2B	0.96
Na3	O5	2.3267(15)	C2	H2C	0.96
Na3	F2_2	2.371(12)	Na3	F2_1	2.364(8)
S1	O4	1.4607(13)	Na3	O6 ²	2.3631(16)
S1	O5	1.4523(13)	Na3	F4_2 ⁴	2.409(14)
S1	O6	1.4545(14)	Na3	F4_1 ⁴	2.092(9)
S1	C1	1.749(2)	Na3	O4 ⁷	2.7309(18)
S2	O1	1.4567(13)	Na3	O3 ⁸	2.4099(16)
S2	O2	1.4420(16)	Na3	O1 ⁹	2.4154(16)
S2	O3	1.4573(13)	F1_2	B1_2	1.36(2)
S2	C2	1.751(3)			

¹+X,-1+Y,+Z; ²1/2-X,+Y,3/2-Z; ³1/2+X,2-Y,1/2+Z; ⁴1/2+X,1-Y,1/2+Z; ⁵-X,1-Y,1-Z; ⁶1/2-x,1+y,3/2-z; ⁷-x,1-y,1-z; ⁸-1/2+x,1-y,-1/2+z; ⁹-1/2+x,2-y,-1/2+z; ¹⁰1/2+x,1-y,1/2+z; ¹¹1/2+x,2-y,1/2+z

(II) Na ₅ (SO ₃ CH ₃) ₄ (ClO ₄)					
Atom1	Atom2	Length (Å)	Atom1	Atom 2	Length (Å)
Cl1	O9	1.423(7)	Na2	O3	2.2924(15)
Cl1	O7	1.425(7)	Na2	O6	2.3762(12)
Cl1	O8	1.441(7)	Na2	O4 ²	2.5145(12)
Cl1	O10	1.430(6)	Na2	O1 ⁴	2.5228(13)
Cl1A	O10A	1.428(12)	Na2	O2 ⁴	2.7044(13)
Cl1A	O7A	1.413(16)	Na2	O2 ⁴	2.7044(13)
Cl1A	O8A	1.428(19)	Na3	O6	2.3237(12)
Cl1A	O9A	1.417(14)	Na3	O7	2.386(5)
S1	O2	1.4582(11)	Na3	O7A	2.350(9)
S1	O3	1.4456(14)	Na3	O5 ²	2.3595(12)
S1	C1	1.751(2)	Na3	O9 ⁵	2.288(6)
S1	O1	1.4581(12)	Na3	O9A ⁵	2.394(11)
S2	O4	1.4622(11)	Na3	O4 ⁷	2.6620(14)
S2	O6	1.4530(11)	Na3	O1 ¹⁰	2.3997(13)
S2	C2	1.7482(18)	Na3	O2 ¹¹	2.4084(13)

(II) Na₅(SO₃CH₃)₄(ClO₄)

Atom1	Atom2	Length (Å)	Atom1	Atom 2	Length (Å)
S2	O5	1.4560(11)	C1	H1A	0.9800
Na1	O2	2.4398(12)	C1	H1B	0.9800
Na1	O1 ²	2.5032(13)	C1	H1C	0.9800
Na1	O4 ²	2.4696(11)	C2	H2A	0.9800
Na1	O2 ⁴	2.4398(12)	C2	H2B	0.9800
Na1	O1 ⁶	2.5032(13)	C2	H2C	0.9800
Na1	O4 ⁶	2.4696(11)			

¹3/2-X,+Y,3/2-Z; ²3/2-X,+Y,1/2-Z; ³+X,-1+Y,+Z; ⁴2-X,1-Y,1-Z; ⁵3/2-X,1+Y,1/2-Z; ⁶+X,1+Y,+Z;
⁷2-X,2-Y,1-Z; ⁸-1/2+X,2-Y,-1/2+Z; ⁹1/2+X,1-Y,1/2+Z; ¹⁰1/2+X,2 Y,1/2+Z; ¹¹-1/2+X,1-Y,-1/2+Z

(III) Na₅(SO₃CH₃)₄(PF₆)

Atom1	Atom2	Length (Å)	Atom1	Atom 2	Length (Å)
S2	O1	1.579(3)	P1	F3B ⁷	1.584(14)
S2	O2	1.366(4)	P1	F3C ⁷	1.604(14)
S2	O3	1.442(2)	P1	F1A ¹¹	1.587(5)
S2	C2	1.744(3)	P1	F2A ¹¹	1.584(3)
S2	O1 ¹⁰	1.579(3)	P1	F1B ¹¹	1.593(18)
S2	O2 ¹⁰	1.366(4)	P1	F1C ¹¹	1.562(12)
S1	O4	1.441(2)	P1	F1B ⁷	1.593(18)
S1	O5	1.432(3)	P1	F1C ⁷	1.562(12)
S1	C1	1.756(4)	P1	F2B ⁷	1.575(11)
S1	O4 ¹²	1.441(2)	P1	F2C ⁷	1.575(11)
P1	F1A	1.587(5)	P1	F2B ¹¹	1.575(11)
P1	F2A	1.584(3)	P1	F2C ¹¹	1.575(11)
P1	F1B	1.593(18)	P1	F3B ¹¹	1.584(14)
P1	F1C	1.562(12)	P1	F3C ¹¹	1.604(14)
P1	F2B	1.575(11)	Na1	O1	2.325(3)
P1	F2C	1.575(11)	Na1	O2	2.387(4)
P1	F3B	1.584(14)	Na1	O4	2.408(2)
P1	F3C	1.604(14)	Na1	F2A ²	2.619(3)
P1	F1A ²	1.587(5)	Na1	F3B ²	1.982(15)
P1	F2A ²	1.584(3)	Na1	F3C ²	2.404(18)
P1	F1B ²	1.593(18)	Na1	F2A ⁷	2.619(3)
P1	F1C ²	1.562(12)	Na1	F3B ⁷	1.982(15)
P1	F2B ²	1.575(11)	Na1	F3C ⁷	2.404(18)
P1	F2C ²	1.575(11)	Na1	O1 ¹¹	2.325(3)
P1	F3B ²	1.584(14)	Na1	O2 ¹¹	2.387(4)
P1	F3C ²	1.604(14)	Na1	O4 ¹¹	2.408(2)
P1	F1A ⁷	1.587(5)	Na1	O3 ¹⁶	2.651(3)
P1	F2A ⁷	1.584(3)	Na2	O3	2.471(2)
Na3	O5	2.269(3)	C1	H1C ¹²	0.98
Na3	O4 ⁴	2.625(2)	C2	H2A	0.98
Na3	O2 ⁵	2.476(4)	C2	H2B	0.98
Na3	O2 ⁸	2.476(4)	C2	H2C	0.98

(III) Na₅(SO₃CH₃)₄(PF₆)

Atom1	Atom2	Length (Å)	Atom1	Atom 2	Length (Å)
Na3	O4 ⁹	2.625(2)	C2	H2A ¹⁰	0.98
Na3	O1 ¹⁴	2.279(3)	C2	H2B ¹⁰	0.98
Na3	O1 ²¹	2.279(3)	C2	H2C ¹⁰	0.98
Na2	O3 ¹	2.471(2)	C1	H1A	0.98
Na2	O4 ¹³	2.502(2)	C1	H1B	0.98
Na2	O4 ¹⁵	2.502(2)	C1	H1C	0.98
Na2	O4 ¹⁷	2.502(2)	C1	H1A ¹²	0.98
Na2	O4 ¹⁸	2.502(2)	C1	H1B ¹²	0.98

¹3/2-X,+Y,3/2-Z; ²3/2-X,+Y,1/2-Z; ³+X,-1+Y,+Z; ⁴2-X,1-Y,1-Z; ⁵3/2-X,1+Y,1/2-Z; ⁶+X,1+Y,+Z;
⁷2-X,2-Y,1-Z; ⁸-1/2+X,2-Y,-1/2+Z; ⁹1/2+X,1-Y,1/2+Z; ¹⁰1/2+X,2 Y,1/2+Z; ¹¹-1/2+X,1-Y,-1/2+Z;
¹²x,2-y,z; ¹³-1/2+x,-1/2+y,-1/2+; ¹⁴1/2+x,1/2+y,1/2+z; ¹⁵1/2-x,-1/2+y,1/2-z; ¹⁶1/2-x,1/2+y,1/2-z;
¹⁷1/2-x,1/2-y,1/2-z; ¹⁸-1/2+x,1/2-y,-1/2+z; ¹⁹-1/2+x,3/2-y,-1/2+z; ²⁰1/2+x,1/2-y,1/2+z;
²¹1/2+x,3/2-y,1/2+z

(IV) Na₅(SO₃CH₃)₄(I)

Atom1	Atom2	Length (Å)	Atom1	Atom 2	Length (Å)
I1	Na2	3.1975(11)	Na1	O4 ⁷	2.4710(18)
I1	Na2 ¹	3.1975(11)	Na1	O4 ⁸	2.4710(18)
S1	Na1 ²	3.3746(12)	Na1	O5 ⁸	2.496(2)
S1	Na3 ³	3.1324(12)	Na1	O5 ⁷	2.496(2)
S1	O1	1.4559(18)	Na2	O1 ⁹	2.420(2)
S1	O5	1.4570(19)	Na2	O2	2.323(2)
S1	O6	1.444(2)	Na2	O3 ⁸	2.357(2)
S1	C1	1.752(3)	Na2	O4 ⁴	2.804(2)
S2	Na3 ²	3.1606(12)	Na2	O5 ¹⁰	2.416(2)
S2	Na3 ⁴	3.2137(12)	Na3	O1 ³	2.705(2)
S2	Na3	3.2545(11)	Na3	O2	2.369(2)
S2	O2	1.4538(17)	Na3	O3 ⁴	2.419(2)
S2	O3	1.4542(18)	Na3	O3 ⁸	2.858(2)
S2	O4	1.4559(18)	Na3	O4 ⁸	2.4949(19)
S2	C2	1.758(3)	Na3	O5 ³	2.511(2)
Na1	O1 ³	2.4356(19)	Na3	O6	2.305(2)
Na1	O1	2.4356(19)	Na3	O4 ⁸	2.4949(19)
Na1	O4 ⁷	2.4710(18)	Na3	O4 ⁸	2.4949(19)

¹3/2-X,+Y,3/2-Z; ²+X,-1+Y,+Z; ³3/2-X,+Y,1/2-Z; ⁴2-X,1-Y,1-Z; ⁵-1/2+X,2-Y,-1/2+Z; ⁶2-X,2-Y,1-Z;
⁷3/2-X,1+Y,1/2-Z; ⁸+X,1+Y,+Z; ⁹1/2+X,2-Y,1/2+Z; ¹⁰1/2+X,1 Y,1/2+Z

Table S4. Selected bond angles ($^{\circ}$) for compounds I-IV.

(I) $\text{Na}_5(\text{SO}_3\text{CH}_3)_4(\text{BF}_4)$							
Atom1	Atom2	Atom3	Angle ($^{\circ}$)	Atom1	Atom2	Atom3	Angle ($^{\circ}$)
F1_2	B1_2	F3_2	108.2(14)	S2	C2	H2C	109
F1_2	B1_2	F4_2	110.0(14)	F3_1	B1_1	F4_1	104.0(8)
F2_1	Na3	F4_1 ⁴	14.0(3)	S2	O2	Na2	141.99(9)
F2_1	Na3	O4 ⁷	163.04(19)	S2	O3	Na2 ⁵	100.43(6)
F2_1	Na3	O3 ⁸	120.2(2)	S2	O3	Na3 ¹⁰	144.86(9)
F2_1	Na3	O1 ⁹	99.2(2)	S2	O3	Na1 ¹	115.20(8)
F3_2	B1_2	F4_2	110.5(13)	F2_1	B1_1	F3_1	104.1(8)
F4_1 ⁴	Na3	O6 ²	96.8(2)	Na1 ¹	O3	Na2 ⁵	98.64(5)
F4_1 ⁴	Na3	O4 ⁷	177.1(2)	Na2 ¹	O4	Na3 ⁷	81.39(4)
F4_1 ⁴	Na3	O3 ⁸	109.5(3)	S1	O5	Na2	114.38(7)
F4_1 ⁴	Na3	O1 ⁹	107.8(3)	S1	O5	Na3	141.91(7)
F4_2 ⁴	Na3	O6 ²	113.4(3)	Na2 ⁵	O3	Na3 ¹⁰	98.50(5)
F4_2 ⁴	Na3	O4 ⁷	162.8(3)	Na1 ¹	O4	Na2 ¹	98.50(5)
F4_2 ⁴	Na3	O3 ⁸	93.3(3)	Na1 ¹	O4	Na3 ⁷	84.17(4)
F4_2 ⁴	Na3	O1 ⁹	118.6(3)	S1	O4	Na1 ¹	148.87(8)
H2A	C2	H2B	109	F1_1	B1_1	F2_1	112.3(9)
H2A	C2	H2C	109	F1_1	B1_1	F3_1	109.8(8)
H2B	C2	H2C	109	F1_1	B1_1	F4_1	106.2(9)
Na1	O1	Na2 ⁵	94.45(5)	F2_2	B1_2	F3_2	98.8(12)
Na1	O1	Na3 ¹¹	91.96(5)	F2_2	B1_2	F4_2	115.6(13)
Na2 ⁵	O1	Na3 ¹¹	83.85(5)	F1_2	B1_2	F2_2	113.1(14)
Na3	F2_2	B1_2	124.0(10)	S1	O6	Na3 ¹	158.16(8)
Na3	F2_1	B1_1	124.7(6)	H1A	C1	H1C	109
Na3 ⁴	F4_2	B1_2	120.1(9)	H1A	C1	H1B	109
Na3 ⁴	F4_1	B1_1	156.7(8)	H1B	C1	H1C	109
O1	S2	O2	112.39(7)	O3 ⁵	Na2	O5	112.16(5)
O1	S2	O3	110.78(8)	O5	Na2	O6 ⁷	101.01(5)
O1	S2	C2	107.09(9)	O1 ⁵	Na2	O4 ²	69.33(4)
O1	Na1	O3 ²	79.94(5)	O1 ⁵	Na2	O6 ⁷	78.57(5)
O1	Na1	O4 ²	96.97(5)	O3 ⁵	Na2	O6 ⁷	89.50(5)
O1	Na1	O1 ⁵	97.68(6)	F2_2	Na3	O5	108.4(3)
O1	Na1	O3 ⁶	172.80(4)	F2_1	Na3	O5	102.5(2)
O1	Na1	O4 ⁶	74.48(5)	O5	Na3	O6 ²	87.14(5)
O1 ⁵	Na1	O3 ²	172.80(4)	F4_1 ⁴	Na3	O5	95.3(3)
O1 ⁵	Na1	O4 ²	74.48(5)	O1 ⁹	Na3	O5	156.45(6)
O1 ⁵	Na1	O3 ⁶	79.94(5)	F2_2	Na3	O4 ⁷	162.7(3)
O1 ⁵	Na1	O4 ⁶	96.97(5)	F2_2	Na3	O3 ⁸	96.8(3)
O1 ⁹	Na3	O6 ²	85.66(5)	S1	O4	Na3 ⁷	121.49(8)
O1 ⁹	Na3	O4 ⁷	70.20(5)	S1	O6	Na2 ⁷	110.02(7)
O1 ⁹	Na3	O3 ⁸	82.18(5)	Na2 ⁷	O6	Na3 ¹	91.46(5)
O2	S2	O3	112.04(8)	O3 ⁵	Na2	O4 ²	123.52(5)
O2	S2	C2	107.20(11)	O4 ²	Na2	O6 ⁷	84.51(5)
O2	Na2	O5	86.32(5)	F2_1	Na3	O6 ²	85.1(2)
O3	S2	C2	107.00(10)	O1 ⁵	Na2	O3 ⁵	54.49(4)
O3 ²	Na1	O4 ²	112.48(5)	F4_2 ⁴	Na3	O5	84.8(3)
O3 ²	Na1	O3 ⁶	103.23(6)	O4 ⁷	Na3	O5	86.54(5)
O3 ²	Na1	O4 ⁶	75.86(4)	O3 ⁸	Na3	O5	94.62(5)

(I) Na₅(SO₃CH₃)₄(BF₄)

Atom1	Atom2	Atom3	Angle (°)	Atom1	Atom2	Atom3	Angle (°)
O3 ⁶	Na1	O4 ²	75.86(4)	F2_2	Na3	O6 ²	107.9(3)
O3 ⁶	Na1	O4 ⁶	112.48(5)	F2_2	Na3	O1 ⁹	95.2(3)
O3 ⁸	Na3	O6 ²	153.30(6)	S1	O4	Na2 ¹	102.37(6)
O3 ⁸	Na3	O4 ⁷	72.56(5)	Na2	O5	Na3	103.39(5)
O4	S1	O5	111.52(7)	O2	Na2	O4 ²	87.60(5)
O4	S1	O6	110.76(7)	O1 ⁵	Na2	O2	95.37(5)
O4	S1	C1	107.63(9)	O2	Na2	O3 ⁵	91.95(5)
O4 ²	Na1	O4 ⁶	167.24(6)	F2_2	Na3	F4_2 ⁴	24.3(4)
O4 ⁷	Na3	O6 ²	80.97(5)	Na1 ¹	O3	Na3 ¹⁰	90.66(5)
O5	S1	O6	112.06(7)	O2	Na2	O6 ⁷	171.37(5)
O5	S1	C1	107.40(9)	O4 ²	Na2	O5	124.13(5)
O6	S1	C1	107.21(9)	O1 ⁵	Na2	O5	166.53(5)
S2	O1	Na2 ⁵	93.20(6)	S1	C1	H1B	109
S2	O1	Na3 ¹¹	136.08(8)	S1	C1	H1C	109
S2	O1	Na1	131.91(8)	S1	C1	H1A	109
S2	C2	H2A	109	F2_1	B1_1	F4_1	119.8(8)
S2	C2	H2B	109				

¹+X,-1+Y,+Z; ²1/2-X,+Y,3/2-Z; ³1/2+X,2-Y,1/2+Z; ⁴1/2+X,1-Y,1/2+Z; ⁵-X,1-Y,1-Z; ⁶1/2-x,1+y,3/2-z;
⁷-x,1-y,1-z; ⁸-1/2+x,1-y,-1/2+z; ⁹-1/2+x,2-y,-1/2+z; ¹⁰1/2+x,1-y,1/2+z; ¹¹1/2+x,2-y,1/2+z

(II) Na₅(SO₃CH₃)₄(ClO₄)

Atom1	Atom2	Atom3	Angle (°)	Atom1	Atom2	Atom3	Angle (°)
O1	S1	C1	107.28(8)	O1 ⁴	Na2	O3	91.95(5)
O1	S1	O2	110.65(7)	O3	Na2	O5 ⁷	171.67(5)
O1	S1	O3	111.87(7)	O3	Na2	O4 ²	88.23(5)
O1 ²	Na1	O2	80.05(4)	O1 ⁴	Na2	O5 ⁷	89.49(4)
O1 ⁶	Na1	O2	172.63(4)	O6	Na3	O7A	82.4(3)
O1 ¹⁰	Na3	O4 ⁷	73.83(4)	Cl1	O7	Na3	125.8(4)
O1 ¹⁰	Na3	O5 ²	155.66(5)	Na1 ¹	O4	Na3 ⁷	84.68(4)
O1 ¹⁰	Na3	O6	95.13(4)	S1	O1	Na3 ⁸	146.22(8)
O1 ¹⁰	Na3	O7	120.23(15)	S1	O2	Na2 ⁴	93.02(5)
O1 ¹⁰	Na3	O7A	113.0(4)	S1	O3	Na2	142.03(8)
O1 ¹⁰	Na3	O9 ⁵	102.68(17)	S2	O5	Na2 ⁷	110.10(6)
O1 ¹⁰	Na3	O9A ⁵	92.1(3)	S2	O6	Na3	142.23(6)
O2	Na1	O2 ⁴	97.58(5)	O6	Na3	O7	99.68(14)
O2	Na1	O4 ²	97.07(4)	O2 ⁴	Na2	O5 ⁷	78.73(4)
O2	S1	C1	107.34(8)	O4 ²	Na2	O6	124.36(4)
O2	S1	O3	112.54(7)	O2 ⁴	Na2	O3	95.45(5)
O2 ¹¹	Na3	O5 ²	86.16(4)	Na2 ¹	O4	Na3 ⁷	81.88(4)
O2 ¹¹	Na3	O6	158.92(5)	Na1 ¹	O1	Na2 ⁴	98.57(5)
O2 ¹¹	Na3	O7	99.44(14)	S1	O2	Na3 ⁹	136.89(7)
O2 ¹¹	Na3	O7A	117.8(3)	S2	O4	Na1 ¹	148.03(8)
O2 ¹¹	Na3	O9 ⁵	96.95(17)	Na2 ⁷	O5	Na3 ¹	90.51(4)
O2 ¹¹	Na3	O9A ⁵	116.2(3)	Na2	O6	Na3	102.83(4)
O3	S1	C1	106.84(9)	O1 ⁴	Na2	O6	112.17(4)
O4	S2	C2	107.44(8)	O1 ⁴	Na2	O2 ⁴	54.49(4)
O4	S2	O5	110.61(6)	O2 ⁴	Na2	O4 ²	69.07(4)
O4	S2	O6	111.49(6)	O4 ²	Na2	O5 ⁷	84.13(4)

(II) Na₅(SO₃CH₃)₄(ClO₄)

Atom1	Atom2	Atom3	Angle (°)	Atom1	Atom2	Atom3	Angle (°)
O4 ⁷	Na3	O5 ²	82.11(4)	Na1 ¹	O4	Na2 ¹	98.63(4)
O4 ⁷	Na3	O6	87.92(4)	S1	O1	Na2 ⁴	100.69(6)
O4 ⁷	Na3	O7	162.88(15)	S1	O2	Na1	132.06(7)
O4 ⁷	Na3	O7A	168.6(3)	Na2 ⁴	O2	Na3 ⁹	82.96(4)
O4 ⁷	Na3	O9 ⁵	167.97(17)	S2	O5	Na3 ¹	159.17(7)
O4 ⁷	Na3	O9A ⁵	163.5(3)	S2	O6	Na2	114.41(6)
O5	S2	C2	107.33(7)	O1 ⁴	Na2	O4 ²	123.32(4)
O5	S2	O6	112.09(6)	O5 ⁷	Na2	O6	100.90(4)
O5 ²	Na3	O6	87.48(4)	O2 ¹¹	Na3	O4 ⁷	71.32(4)
O5 ²	Na3	O7	82.93(15)	Na1 ¹	O1	Na3 ⁸	89.72(4)
O5 ²	Na3	O7A	91.3(4)	Na1	O2	Na2 ⁴	94.42(4)
O5 ²	Na3	O9 ⁵	100.13(17)	S2	O4	Na2 ¹	102.39(5)
O5 ²	Na3	O9A ⁵	112.3(3)	S2	O4	Na3 ⁷	121.83(7)
O6	Na3	O9 ⁵	103.95(17)	O1 ¹⁰	Na3	O2 ¹¹	82.79(4)
O6	Na3	O9A ⁵	84.8(3)	S1	O1	Na1 ¹	114.89(7)
O6	S2	C2	107.64(7)	O2 ⁴	Na2	O6	166.55(4)
O7	Cl1	O10	109.6(6)	O1 ²	Na1	O4 ⁶	75.58(4)
O7	Cl1	O8	110.7(5)	O2 ⁴	Na1	O4 ²	74.24(4)
O7	Cl1	O9	111.6(4)	O1 ²	Na1	O1 ⁶	103.15(5)
O7	Na3	O9 ⁵	17.6(2)	Na2 ⁴	O1	Na3 ⁸	97.84(5)
O7A	Cl1A	O10A	100.4(11)	O2 ⁴	Na1	O4 ⁶	97.07(4)
O7A	Cl1A	O8A	113.4(11)	O1 ⁶	Na1	O4 ²	75.58(4)
O7A	Cl1A	O9A	116.2(10)	O4 ²	Na1	O4 ⁶	167.06(5)
O7A	Na3	O9A ⁵	21.0(5)	Na1	O2	Na3 ⁹	91.03(4)
O8	Cl1	O10	110.0(7)	O1 ²	Na1	O4 ²	112.90(4)
O8A	Cl1A	O10A	106.8(12)	O3	Na2	O6	86.16(5)
O8A	Cl1A	O9A	110.2(12)	O1 ⁶	Na1	O4 ⁶	112.90(4)
O9	Cl1	O10	103.7(5)	O1 ²	Na1	O2 ⁴	172.63(4)
O9A	Cl1A	O10A	108.9(10)	O1 ⁶	Na1	O2 ⁴	80.05(4)
S1	C1	H1A	109	S2	C2	H2C	109
S1	C1	H1B	109	H2A	C2	H2B	109
S1	C1	H1C	109	H2A	C2	H2C	109
O8	Cl1	O9	110.9(5)	O2	Na1	O4 ⁶	74.24(4)
Cl1	O9	Na3 ⁵	135.9(5)	S2	C2	H2A	109
Cl1A	O7A	Na3	132.8(8)	H1B	C1	H1C	109
Cl1A	O9A	Na3 ⁵	123.9(8)	S2	C2	H2B	109
H1A	C1	H1B	109	H2B	C2	H2C	109
H1A	C1	H1C	109				

¹3/2-X,+Y,3/2-Z; ²3/2-X,+Y,1/2-Z; ³+X,-1+Y,+Z; ⁴2-X,1-Y,1-Z; ⁵3/2-X,1+Y,1/2-Z; ⁶+X,1+Y,+Z; ⁷2-X,2-Y,1-Z; ⁸-1/2+X,2-Y,-1/2+Z; ⁹1/2+X,1-Y,1/2+Z; ¹⁰1/2+X,2 Y,1/2+Z; ¹¹-1/2+X,1-Y,-1/2+Z

(III) Na₅(SO₃CH₃)₄(PF₆)

Atom1	Atom2	Atom3	Angle (°)	Atom1	Atom2	Atom3	Angle (°)
S2	O1	Na1	140.43(18)	H1A ¹²	C1	H1B	84
S2	O1	Na3 ¹³	111.81(16)	H1B	C1	H1C _I	28
S2	O2	Na3 ³	109.6(2)	H1A ¹²	C1	H1C	131
S2	O2	Na1	156.8(3)	H1C	C1	H1C _I	84
S2	C2	H2A	110	H2A ¹⁰	C2	H2B	133

(III) Na₅(SO₃CH₃)₄(PF₆)

Atom1	Atom2	Atom3	Angle (°)	Atom1	Atom2	Atom3	Angle (°)
S2	C2	H2B	109	H2B	C2	H2B ¹⁰	80
S2	C2	H2C	109	H2B	C2	H2C ¹⁰	32
S2	C2	H2A ¹⁰	110	H2A ¹⁰	C2	H2C	80
S2	C2	H2B ¹⁰	109	H2B ¹⁰	C2	H2C	32
S2	C2	H2C ¹⁰	109	H2C	C2	H2C ¹⁰	133
P1	F2A	Na1 ²	110.89(16)	H1A	C1	H1B ¹²	84
P1	F3B	Na1 ²	159.7(11)	H1A	C1	H1C ¹²	131
P1	F3C	Na1 ²	121.0(11)	H1B	C1	H1C	110
O5	S1	C1	106.93(18)	F1A ¹¹	P1	F2A	90.48(19)
O4 ¹²	S1	O5	111.70(10)	F2A	P1	F2A ¹¹	88.30(16)
O4 ¹²	S1	C1	107.47(11)	F1B	P1	F2B	90.00(1)
O4 ⁹	Na3	O5	92.81(8)	S2	O3	Na2	150.70(15)
O4 ⁴	Na3	O4 ⁹	53.92(7)	Na2 ¹⁴	O4	Na3 ⁴	95.97(7)
O4	S1	O5	111.70(10)	F2A	P1	F2A ²	91.70(16)
O4	S1	C1	107.47(11)	F1A ⁷	P1	F2A	89.52(19)
O4	S1	O4 ¹²	111.29(12)	F2A	P1	F2A ⁷	180
O4	Na1	O4 ¹¹	82.19(8)	O3 ¹	Na2	O4 ¹⁷	105.62(6)
O3 ¹⁶	Na1	O4	72.75(7)	O3 ¹	Na2	O4 ¹⁸	74.38(6)
O3	S2	C2	108.73(14)	F1C	P1	F2C	90.00(1)
O2 ¹¹	Na1	O4	81.22(10)	O3 ¹	Na2	O4 ¹⁵	105.62(6)
O2 ¹⁰	S2	O3	120.44(16)	F1C	P1	F1C ²	180
O2 ¹⁰	S2	C2	113.38(18)	F1C	P1	F3C ²	88.6(10)
O2 ⁸	Na3	O5	159.46(9)	Na1 ¹⁵	O3	Na2	86.06(7)
O2 ⁸	Na3	O4 ⁴	75.39(9)	Na1	O4	Na2 ¹⁴	90.83(8)
O2 ⁸	Na3	O4 ⁹	93.55(10)	S1	C1	H1A ¹²	109
O2 ⁵	Na3	O4 ⁴	93.55(10)	Na1	O4	Na3 ⁴	89.48(7)
O2 ⁵	Na3	O2 ⁸	40.54(13)	S1	O5	Na3	149.88(16)
O2 ⁵	Na3	O4 ⁹	75.39(9)	S1	C1	H1A	109
O2	S2	O3	120.44(16)	F1B	P1	F2B ⁷	90.00(1)
O2	S2	C2	113.38(18)	F1B	P1	F3B ⁷	88.5(15)
O2	S2	O2 ¹⁰	77.8(2)	F1B	P1	F3B ¹¹	91.5(15)
O2	Na1	O4	154.39(12)	O1 ¹¹	Na1	O2 ¹¹	20.37(12)
O2	Na1	O2 ¹¹	106.65(12)	O1 ¹¹	Na1	O3 ¹⁶	86.47(11)
O2	Na1	O4 ¹¹	81.22(10)	O2 ¹¹	Na1	O4 ¹¹	154.39(12)
O2	Na1	O3 ¹⁶	83.75(10)	O2 ¹¹	Na1	O3 ¹⁶	83.75(10)
O1 ²¹	Na3	O5	91.97(12)	S1	O4	Na2 ¹⁴	122.19(11)
O1 ²¹	Na3	O4 ⁴	171.32(11)	S1	O4	Na3 ⁴	96.54(11)
O1 ²¹	Na3	O2 ⁵	79.56(13)	S1	C1	H1C	110
O1 ²¹	Na3	O2 ⁸	102.03(13)	S1	C1	H1C ¹²	110
O1 ²¹	Na3	O4 ⁹	118.60(9)	H1A	C1	H1C	109
O1 ¹⁴	Na3	O5	91.97(12)	S2	O3	Na1 ¹⁵	123.24(13)
O1 ¹⁴	Na3	O4 ⁴	118.60(9)	S1	O4	Na1	145.34(13)
O1 ¹⁴	Na3	O2 ⁵	102.03(13)	S1	C1	H1B	109
O1 ¹⁴	Na3	O2 ⁸	79.56(13)	S1	C1	H1B ¹²	109
O1 ¹⁴	Na3	O4 ⁹	171.32(11)	H1A	C1	H1B	109
O1 ¹⁴	Na3	O1 ²¹	68.43(12)	H1A	C1	H1A ¹²	28
O1 ¹¹	Na1	O2	86.95(12)	O1 ¹¹	Na1	O4 ¹¹	157.00(12)
O1 ¹¹	Na1	O4	101.30(10)	O3 ¹	Na2	O4 ¹³	74.38(6)
O1 ¹⁰	S2	O2	109.7(2)	F1B	P1	F2B ¹¹	90.00(1)

(III) Na₅(SO₃CH₃)₄(PF₆)

Atom1	Atom2	Atom3	Angle (°)	Atom1	Atom2	Atom3	Angle (°)
O1 ¹⁰	S2	O3	101.34(12)	F1C	P1	F3C	91.4(11)
O1 ¹⁰	S2	C2	100.78(15)	F1C	P1	F2C ²	90.00(1)
O1 ¹⁰	S2	O2 ¹⁰	31.9(2)	F1C	P1	F1C ⁷	180
O1	S2	O2	31.9(2)	F1B	P1	F3B	91.5(15)
O1	S2	O3	101.34(12)	F1B	P1	F1B ²	180
O1	S2	C2	100.78(15)	F1B	P1	F2B ²	90.00(1)
O1	S2	O1 ¹⁰	141.54(18)	F1B	P1	F3B ²	88.5(15)
O1	S2	O2 ¹⁰	109.7(2)	F1B	P1	F1B ⁷	180
O1	Na1	O4	157.00(12)	F2A ⁷	Na1	O3 ¹⁶	155.08(7)
O1	Na1	O1 ¹¹	66.90(12)	F3B ⁷	Na1	O4 ¹¹	99.8(4)
O1	Na1	O2 ¹¹	86.95(12)	F3B ⁷	Na1	O3 ¹⁶	169.8(5)
O1	Na1	O4 ¹¹	101.30(10)	F3C ⁷	Na1	O4 ¹¹	89.2(3)
O1	Na1	O3 ¹⁶	86.47(11)	F3C ⁷	Na1	O3 ¹⁶	155.8(4)
Na1	O1	Na3 ¹³	106.76(14)	H1B	C1	H1B ¹²	131
Na1	O2	Na3 ³	93.59(13)	H1B ¹²	C1	H1C	28
H2A	C2	H2B	110	H2A ¹⁰	C2	H2B ¹⁰	110
H2A	C2	H2C	110	H2A ¹⁰	C2	H2C ¹⁰	110
H2A	C2	H2A ¹⁰	32	H2B ¹⁰	C2	H2C ¹⁰	109
H1B ¹²	C1	H1C ¹²	110	H2B	C2	H2C	109
H1A ¹²	C1	H1B ¹²	109	H2A	C2	H2B ¹⁰	133
H1A ¹²	C1	H1C ¹²	109	H2A	C2	H2C ¹⁰	80
F3C ⁷	Na1	O4	89.2(3)	O3	Na2	O4 ¹⁸	105.62(6)
F3C ²	P1	F3C ¹¹	180	F1A ¹¹	P1	F2A ¹¹	90.48(19)
F3C ²	Na1	O4	89.2(3)	O3	Na2	O4 ¹³	105.62(6)
F3C ²	Na1	O4 ¹¹	89.2(3)	O4 ¹⁷	Na2	O4 ¹⁸	101.54(7)
F3C ²	Na1	O3 ¹⁶	155.8(4)	O4 ¹⁴	Na3	O5	92.81(8)
F3C	P1	F3C ²	180	F2B ²	P1	F3B ²	90.00(1)
F3B ⁷	Na1	O4	99.8(4)	O3	Na2	O4 ¹⁷	74.38(6)
F3B ²	P1	F3B ¹¹	180	F2B ¹¹	P1	F3B ⁷	90.00(1)
F3B ²	Na1	O4	99.8(4)	O3	Na2	O3 ¹	180
F3B ²	Na1	O4 ¹¹	99.8(4)	O4 ¹⁵	Na2	O4 ¹⁷	78.46(7)
F3B ²	Na1	O3 ¹⁶	169.8(5)	O4 ¹⁵	Na2	O4 ¹⁸	180
F3B	P1	F3B ²	180	F1B ²	P1	F3B ¹¹	88.5(15)
F3B	P1	F3B ⁵	180	F1C ²	P1	F2C ⁷	90.00(1)
F2C ¹¹	P1	F3C ²	90.00(1)	F3C ⁷	P1	F3C ¹¹	180
F2C ⁷	P1	F3C	90.00(1)	F2B ²	P1	F2B ⁷	180
F2C ⁷	P1	F3C ²	90.00(1)	F1C ¹¹	P1	F3C ⁷	88.6(10)
F2C ²	P1	F3C	90.00(1)	F1C ²	P1	F3C ¹¹	88.6(10)
F2C ²	P1	F3C ²	90.00(1)	F1C ⁷	P1	F3C ⁷	91.4(10)
F2C ²	P1	F2C ⁷	180	F1C ⁷	P1	F2C ¹¹	90.00(1)
F2C ²	P1	F3C ⁷	90.00(1)	F1C ⁷	P1	F3C ¹¹	88.6(10)
F2C ²	P1	F2C ¹¹	180	F1B ¹¹	P1	F2B ⁷	90.00(1)
F2C ²	P1	F3C ¹¹	90.00(1)	F2B ⁷	P1	F3B ¹¹	90.00(1)
F2C	P1	F3C	90.00(1)	F1A ²	P1	F2A ¹¹	89.52(19)
F2C	P1	F3C ²	90.00(1)	F2A ²	P1	F2A ⁷	88.30(16)
F2C	P1	F2C ⁷	180	F2A ²	P1	F2A ¹¹	180
F2C	P1	F3C ⁷	90.00(1)	F1B ²	P1	F2B ²	90.00(1)
F2C	P1	F2C ¹¹	180	F1B ²	P1	F2B ⁷	90.00(1)
F2C	P1	F3C ¹¹	90.00(1)	F1B ²	P1	F3B ⁷	91.5(15)

(III) Na₅(SO₃CH₃)₄(PF₆)

Atom1	Atom2	Atom3	Angle (°)	Atom1	Atom2	Atom3	Angle (°)
F2B ¹¹	P1	F3B	90.00(1)	F1C ²	P1	F1C ¹¹	180
F2B ¹¹	P1	F3B ²	90.00(1)	F1B ¹¹	P1	F3B ⁷	88.5(15)
F2B ⁷	P1	F3B	90.00(1)	F1C ²	P1	F3C ²	91.4(10)
F2B ⁷	P1	F3B ²	90.00(1)	F1C ¹¹	P1	F2C ⁷	90.00(1)
F2B ²	P1	F3B	90.00(1)	F1B ²	P1	F2B ¹¹	90.00(1)
F2B ²	P1	F3B ⁷	90.00(1)	F1B ⁷	P1	F1B ¹¹	180
F2B ²	P1	F2B ¹¹	180	F1B ⁷	P1	F3B ¹¹	88.5(15)
F2B ²	P1	F3B ¹¹	90.00(1)	F1C ⁷	P1	F2C ⁷	90.00(1)
F2B	P1	F2B ⁷	180	F1C ¹¹	P1	F3C	91.4(11)
F2B	P1	F3B ⁷	90.00(1)	F2C ¹¹	P1	F3C	90.00(1)
F2B	P1	F2B ¹¹	180	F1A ²	P1	F2A ⁷	90.48(19)
F2B	P1	F3B ¹¹	90.00(1)	F1A ²	P1	F1A ¹¹	180
F2A ⁷	P1	F2A ¹¹	91.70(16)	F2B ¹¹	P1	F3B ¹¹	90.00(1)
F2A ⁷	Na1	O4	122.85(9)	O3	Na2	O4 ¹⁵	74.38(6)
F2A ⁷	Na1	O4 ¹¹	89.34(9)	O2 ⁵	Na3	O5	159.46(9)
F2A ²	Na1	O4	89.34(9)	O3 ¹⁶	Na1	O4 ¹¹	72.75(7)
F2A ²	Na1	F2A ⁷	49.84(10)	O4 ¹³	Na2	O4 ¹⁵	101.54(7)
F2A ²	Na1	O4 ¹¹	122.85(9)	O4 ¹³	Na2	O4 ¹⁷	180
F2A ²	Na1	O3 ¹⁶	155.08(7)	O4 ¹³	Na2	O4 ¹⁸	78.46(7)
F1C ¹¹	P1	F2C	90.00(1)	F1B ²	P1	F3B ²	91.5(15)
F1C ¹¹	P1	F2C ²	90.00(1)	F2B ⁵	P1	F3B ⁷	90.00(1)
F1C ¹¹	P1	F3C ²	88.6(10)	F2C ¹¹	P1	F3C ⁷	90.00(1)
F1C ⁷	P1	F2C	90.00(1)	F1A ¹¹	P1	F2A ²	89.52(19)
F1C ⁷	P1	F3C	88.6(10)	F1B ⁷	P1	F2B ²	90.00(1)
F1C ⁷	P1	F2C ²	90.00(1)	F1C ⁷	P1	F1C ¹¹	180
F1C ⁷	P1	F3C ²	91.4(10)	F3B ⁷	P1	F3B ¹¹	180
F1C ²	P1	F2C	90.00(1)	F1A ⁷	P1	F2A ²	90.48(19)
F1C ²	P1	F3C	88.6(10)	F1C ²	P1	F2C ¹¹	90.00(1)
F1B ¹¹	P1	F2B	90.00(1)	F1A ²	P1	F2A ²	90.48(19)
F1B ¹¹	P1	F3B	91.5(15)	F1C ²	P1	F3C ⁷	91.4(10)
F1B ¹¹	P1	F2B ²	90.00(1)	F1B ⁷	P1	F2B ¹¹	90.00(1)
F1B ¹¹	P1	F3B ²	88.5(15)	F2C ⁷	P1	F3C ¹¹	90.00(1)
F1B ⁷	P1	F2B	90.00(1)	F3C	P1	F3C ⁷	180
F1B ⁷	P1	F3B	88.5(15)	F1C ²	P1	F2C ²	90.00(1)
F1B ⁷	P1	F3B ²	91.5(15)	F2C ⁷	P1	F3C ⁷	90.00(1)
F1B ⁷	P1	F2B ⁷	90.00(1)	F2C ¹¹	P1	F3C ¹¹	90.00(1)
F1B ⁷	P1	F3B ⁷	91.5(15)	O1	Na1	O2	20.37(12)
F1B ²	P1	F3B	88.5(15)	F1B ²	P1	F1B ¹¹	180
F1A ¹¹	P1	F2A ⁷	89.52(19)	F1C ¹¹	P1	F3C ¹¹	91.4(11)
F1A ⁷	P1	F2A ⁷	90.48(19)	F1B ¹¹	P1	F2B ¹¹	90.00(1)
F1A ⁷	P1	F1A ¹¹	180	F1B ¹¹	P1	F3B ¹¹	91.5(15)
F1A ⁷	P1	F2A ¹¹	89.52(19)	F1C ¹¹	P1	F2C ¹¹	90.00(1)
F1A ²	P1	F2A	89.52(19)	F2B	P1	F3B ²	90.00(1)
F1A	P1	F2A	90.48(19)	F1C	P1	F2C ⁷	90.00(1)
F1A	P1	F1A_b	180	F1C	P1	F3C ⁷	88.6(10)
F1A	P1	F2A_b	89.52(19)	F1C	P1	F2C ¹¹	90.00(1)
F1A	P1	F1A_g	180	F1C	P1	F3C ¹¹	91.4(11)
F1A	P1	F2A ⁷	89.52(19)	F2B	P1	F3B	90.00(1)
F1A	P1	F2A ¹¹	90.48(19)	F1B ²	P1	F2B	90.00(1)

(III) Na₅(SO₃CH₃)₄(PF₆)

Atom1	Atom2	Atom3	Angle (°)	Atom1	Atom2	Atom3	Angle (°)
¹ 1-X,1-Y,-Z; ² -1/2+X,-1/2+Y,+Z; ³ -1/2+X,-3/2+Y,+Z; ⁴ +X,-Y,+Z; ⁵ +X,2-Y,+Z; ⁶ 1-X,2-Y,-Z; ⁷ 1-X,1-Y,1-Z; ⁸ +X,1-Y,+Z; ⁹ 1-X,+Y,1-Z; ¹⁰ 1/2-X,1/2-Y,-Z; ¹¹ 1/2-X,3/2-Y, Z; ¹² -X,-Y,-Z; ¹³ -1/2+X,1/2-Y,+Z; ¹⁴ 1/2-X,-1/2+Y,-Z; ¹⁵ 1/2+X,1/2+Y,+Z; ¹⁶ 1/2+X,3/2+Y,+Z; ¹⁷ 1/2+X,3/2-Y,+Z; ¹⁸ 1-X,1+Y,-Z; ¹⁹ 1-X,+Y,-Z; ²⁰ 1/2+x,1/2-y,1/2+z; ²¹ 1/2+x,3/2-y,1/2+z							

(IV) Na₅(SO₃CH₃)₄(I)

Atom1	Atom2	Atom3	Angle (°)	Atom1	Atom2	Atom3	Angle (°)
Na2	I1	Na2 ¹	178.43(3)	O2	Na2	Na3 ⁴	57.66(5)
Na3 ²	S1	Na1 ³	71.35(2)	O2	Na2	Na3	38.28(5)
O1	S1	Na1 ³	122.21(8)	O2	Na2	Na3 ⁷	107.57(6)
O1	S1	Na3 ²	59.59(8)	O2	Na2	O1 ⁹	153.69(8)
O1	S1	O5	110.67(11)	O2	Na2	O3 ⁶	86.72(7)
O1	S1	C1	107.20(13)	O2	Na2	O4 ⁴	84.98(7)
O5	S1	Na1 ³	42.24(8)	O2	Na2	O5 ¹⁰	93.66(7)
O5	S1	Na3 ²	51.92(8)	O3 ⁶	Na2	I1	99.97(6)
O5	S1	C1	107.25(13)	O3 ⁶	Na2	Na1 ⁷	109.78(6)
O6	S1	Na1 ³	70.45(9)	O3 ⁶	Na2	Na3 ⁴	120.74(6)
O6	S1	Na3 ²	123.46(10)	O3 ⁶	Na2	Na3	50.49(5)
O6	S1	O1	112.70(11)	O3 ⁶	Na2	Na3 ⁷	44.39(5)
O6	S1	O5	111.98(12)	O3 ⁶	Na2	O1 ⁹	85.24(7)
O6	S1	C1	106.69(15)	O3 ⁶	Na2	O4 ⁴	79.55(6)
C1	S1	Na1 ³	127.80(10)	O3 ⁶	Na2	O5 ¹⁰	150.78(8)
C1	S1	Na3 ²	129.62(12)	O4 ⁴	Na2	I1	178.18(5)
Na3 ³	S2	Na3	118.59(4)	O4 ⁴	Na2	Na1 ⁷	44.17(4)
Na3 ³	S2	Na3 ⁴	82.82(3)	O4 ⁴	Na2	Na3	69.42(5)
Na3 ⁴	S2	Na3	92.66(3)	O4 ⁴	Na2	Na3 ⁷	45.53(4)
O2	S2	Na3 ⁴	76.32(8)	O4 ⁴	Na2	Na3 ⁴	54.14(4)
O2	S2	Na3	41.44(8)	O5 ¹⁰	Na2	I1	108.97(6)
O2	S2	Na3 ³	148.99(8)	O5 ¹⁰	Na2	Na1 ⁷	45.08(5)
O2	S2	O3	112.10(11)	O5 ¹⁰	Na2	Na3	118.50(6)
O2	S2	O4	111.78(11)	O5 ¹⁰	Na2	Na3 ⁴	41.04(5)
O2	S2	C2	107.18(13)	O5 ¹⁰	Na2	Na3 ⁷	108.76(6)
O3	S2	Na3	137.83(8)	O5 ¹⁰	Na2	O1 ⁹	81.59(7)
O3	S2	Na3 ⁴	45.17(8)	O5 ¹⁰	Na2	O4 ⁴	71.40(6)
O3	S2	Na3 ³	64.66(8)	S1 ²	Na3	S2 ⁶	123.13(3)
O3	S2	O4	110.75(11)	S1 ²	Na3	S2	116.81(3)
O3	S2	C2	106.86(13)	S1 ²	Na3	S2 ⁴	97.15(3)
O4	S2	Na3 ⁴	101.32(8)	S1 ²	Na3	Na2 ⁷	66.04(3)
O4	S2	Na3 ³	50.25(7)	S2 ⁴	Na3	S2	87.34(3)
O4	S2	Na3	71.36(7)	S2 ⁶	Na3	S2 ⁴	97.18(3)
O4	S2	C2	107.88(13)	S2 ⁶	Na3	S2	118.59(4)
C2	S2	Na3 ³	102.95(10)	S2	Na3	Na2 ⁷	155.34(4)
C2	S2	Na3 ⁴	146.19(11)	S2 ⁶	Na3	Na2 ⁷	69.29(3)
C2	S2	Na3	112.36(10)	S2 ⁴	Na3	Na2 ⁷	68.15(3)
S1 ⁵	Na1	S1 ⁶	77.56(3)	O1 ²	Na3	S1 ²	27.66(4)
S1 ⁶	Na1	Na2 ⁷	120.74(3)	O1 ²	Na3	S2 ⁴	98.61(5)
S1 ⁵	Na1	Na2 ⁷	64.58(2)	O1 ²	Na3	S2	144.29(5)
S1 ⁵	Na1	Na2 ⁸	120.74(3)	O1 ²	Na3	S2 ⁶	95.71(5)

(IV) Na₅(SO₃CH₃)₄(I)

Atom1	Atom2	Atom3	Angle (°)	Atom1	Atom2	Atom3	Angle (°)
S1 ⁶	Na1	Na2 ⁸	64.58(2)	O1 ²	Na3	Na2 ⁷	44.22(4)
S1 ⁵	Na1	Na3 ²	128.390(19)	O1 ²	Na3	O3 ⁶	116.94(6)
S1 ⁶	Na1	Na3	128.389(19)	O2	Na3	S1 ²	139.27(6)
S1 ⁵	Na1	Na3	120.740(19)	O2	Na3	S2	23.96(4)
S1 ⁶	Na1	Na3 ²	120.739(19)	O2	Na3	S2 ⁴	77.94(5)
Na2 ⁸	Na1	Na2 ⁷	173.98(5)	O2	Na3	S2 ⁶	97.55(5)
Na2 ⁸	Na1	Na3	118.48(3)	O2	Na3	Na2 ⁷	141.05(6)
Na2 ⁷	Na1	Na3 ²	118.48(3)	O2	Na3	O1 ²	166.61(7)
Na2 ⁷	Na1	Na3	56.42(2)	O2	Na3	O3 ⁶	75.21(6)
Na2 ⁸	Na1	Na3 ²	56.42(2)	O2	Na3	O3 ⁴	101.29(7)
Na3 ²	Na1	Na3	86.88(4)	O2	Na3	O4 ⁶	123.75(7)
O1 ²	Na1	S1 ⁵	93.52(4)	O2	Na3	O5 ²	112.20(7)
O1 ²	Na1	S1 ⁶	163.87(5)	O3 ⁶	Na3	S1 ²	143.86(5)
O1	Na1	S1 ⁶	93.52(4)	O3 ⁴	Na3	S1 ²	85.71(6)
O1	Na1	S1 ⁵	163.87(5)	O3 ⁴	Na3	S2 ⁴	25.23(4)
O1	Na1	Na2 ⁷	131.21(6)	O3 ⁴	Na3	S2	112.57(5)
O1 ²	Na1	Na2 ⁸	131.21(6)	O3 ⁶	Na3	S2 ⁴	77.26(4)
O1	Na1	Na2 ⁸	43.30(4)	O3 ⁶	Na3	S2 ⁶	27.37(4)
O1 ²	Na1	Na2 ⁷	43.30(4)	O3 ⁶	Na3	S2	98.74(5)
O1	Na1	Na3	75.34(5)	O3 ⁴	Na3	S2 ⁶	84.77(5)
O1 ²	Na1	Na3 ²	75.34(5)	O3 ⁶	Na3	Na2 ⁷	79.04(5)
O1	Na1	Na3 ²	45.67(5)	O3 ⁴	Na3	Na2 ⁷	42.96(5)
O1 ²	Na1	Na3	45.67(5)	O3 ⁴	Na3	O1 ²	78.09(6)
O1 ²	Na1	O1	98.09(10)	O3 ⁴	Na3	O3 ⁶	74.24(7)
O1	Na1	O4 ⁶	96.31(7)	O3 ⁴	Na3	O4 ⁶	84.97(7)
O1 ²	Na1	O4 ⁶	74.60(6)	O3 ⁴	Na3	O5 ²	88.96(7)
O1	Na1	O4 ⁵	74.60(6)	O4 ⁶	Na3	S1 ²	96.67(5)
O1 ²	Na1	O4 ⁵	96.31(7)	O4 ⁶	Na3	S2	142.43(6)
O1 ²	Na1	O5 ⁶	172.41(6)	O4 ⁶	Na3	S2 ⁴	105.84(6)
O1	Na1	O5 ⁵	172.41(6)	O4 ⁶	Na3	S2 ⁶	26.66(4)
O1 ²	Na1	O5 ⁵	79.67(6)	O4 ⁶	Na3	Na2 ⁷	53.31(5)
O1	Na1	O5 ⁶	79.67(6)	O4 ⁶	Na3	O1 ²	69.63(6)
O4 ⁶	Na1	S1 ⁵	97.56(5)	O4 ⁶	Na3	O3 ⁶	52.61(6)
O4 ⁵	Na1	S1 ⁵	93.08(5)	O4 ⁶	Na3	O5 ²	123.85(7)
O4 ⁶	Na1	S1 ⁶	93.08(5)	O5 ²	Na3	S1 ²	27.18(4)
O4 ⁵	Na1	S1 ⁶	97.56(5)	O5 ²	Na3	S2	90.67(5)
O4 ⁵	Na1	Na2 ⁷	126.85(5)	O5 ²	Na3	S2 ⁶	150.24(6)
O4 ⁶	Na1	Na2 ⁸	126.85(5)	O5 ²	Na3	S2 ⁴	89.00(5)
O4 ⁵	Na1	Na2 ⁸	52.25(5)	O5 ²	Na3	Na2 ⁷	86.43(5)
O4 ⁶	Na1	Na2 ⁷	52.25(5)	O5 ²	Na3	O1 ²	54.54(6)
O4 ⁶	Na1	Na3 ²	125.74(6)	O5 ²	Na3	O3 ⁶	162.88(7)
O4 ⁶	Na1	Na3	40.84(4)	O6	Na3	S1 ²	91.29(6)
O4 ⁵	Na1	Na3	125.74(6)	O6	Na3	S2 ⁶	90.28(6)
O4 ⁵	Na1	Na3 ²	40.84(4)	O6	Na3	S2	75.84(5)
O4 ⁵	Na1	O4 ⁶	166.36(10)	O6	Na3	S2 ⁴	163.16(6)
O4 ⁵	Na1	O5 ⁵	112.77(6)	O6	Na3	Na2 ⁷	128.69(6)
O4 ⁵	Na1	O5 ⁶	76.12(6)	O6	Na3	O1 ²	95.63(7)
O4 ⁶	Na1	O5 ⁵	76.12(6)	O6	Na3	O2	86.15(7)
O4 ⁶	Na1	O5 ⁶	112.77(6)	O6	Na3	O3 ⁶	104.14(7)

(IV) Na₅(SO₃CH₃)₄(I)

Atom1	Atom2	Atom3	Angle (°)	Atom1	Atom2	Atom3	Angle (°)
O5 ⁵	Na1	S1 ⁵	23.10(4)	O6	Na3	O3 ⁴	171.53(8)
O5 ⁶	Na1	S1 ⁶	23.10(4)	O6	Na3	O4 ⁶	87.52(7)
O5 ⁵	Na1	S1 ⁶	87.37(6)	O6	Na3	O5 ²	91.98(8)
O5 ⁶	Na1	S1 ⁵	87.37(6)	S1	O1	Na1	131.92(11)
O5 ⁵	Na1	Na2 ⁸	142.50(6)	S1	O1	Na2 ⁸	134.98(11)
O5 ⁶	Na1	Na2 ⁸	43.26(4)	S1	O1	Na3 ²	92.75(9)
O5 ⁵	Na1	Na2 ⁷	43.26(4)	Na1	O1	Na3 ²	94.22(6)
O5 ⁶	Na1	Na2 ⁷	142.50(6)	Na2 ⁸	O1	Na1	93.05(7)
O5 ⁵	Na1	Na3 ²	139.16(5)	Na2 ⁸	O1	Na3 ²	84.58(6)
O5 ⁶	Na1	Na3 ²	98.22(5)	S2	O2	Na2	140.96(11)
O5 ⁵	Na1	Na3	98.22(5)	S2	O2	Na3	114.60(10)
O5 ⁶	Na1	Na3	139.16(5)	Na2	O2	Na3	104.31(7)
O5 ⁵	Na1	O5 ⁶	103.45(10)	S2	O3	Na2 ³	157.37(12)
I1	Na2	Na1 ⁷	134.85(3)	S2	O3	Na3 ⁴	109.60(10)
I1	Na2	Na3	111.66(3)	S2	O3	Na3 ³	87.96(9)
I1	Na2	Na3 ⁴	127.33(3)	Na2 ³	O3	Na3 ³	90.00(7)
I1	Na2	Na3 ⁷	133.10(3)	Na2 ³	O3	Na3 ⁴	92.65(7)
Na1 ⁷	Na2	Na3 ⁴	62.70(3)	Na3 ⁴	O3	Na3 ³	105.75(7)
Na1 ⁷	Na2	Na3	113.46(3)	S2	O4	Na1 ³	148.99(11)
Na3 ⁷	Na2	Na1 ⁷	65.40(3)	S2	O4	Na2 ⁴	121.14(10)
Na3 ⁷	Na2	Na3 ⁴	99.48(4)	S2	O4	Na3 ³	103.09(9)
Na3	Na2	Na3 ⁴	77.52(3)	Na1 ³	O4	Na2 ⁴	83.58(6)
Na3 ⁷	Na2	Na3	72.06(3)	Na1 ³	O4	Na3 ³	98.80(7)
O1 ⁹	Na2	I1	109.29(6)	Na3 ³	O4	Na2 ⁴	81.16(6)
O1 ⁹	Na2	Na1 ⁷	43.65(5)	S1	O5	Na1 ³	114.65(11)
O1 ⁹	Na2	Na3 ⁴	106.20(5)	S1	O5	Na2 ¹¹	143.23(12)
O1 ⁹	Na2	Na3 ⁷	51.20(5)	S1	O5	Na3 ²	100.90(10)
O1 ⁹	Na2	Na3	123.18(6)	Na1 ³	O5	Na3 ²	98.73(7)
O1 ⁹	Na2	O4 ⁴	68.94(6)	Na2 ¹¹	O5	Na1 ³	91.66(7)
O2	Na2	I1	96.76(6)	Na2 ¹¹	O5	Na3 ²	99.77(8)
O2	Na2	Na1 ⁷	117.61(6)	S1	O6	Na3	141.48(13)

¹3/2-X,+Y,3/2-Z; ²3/2-X,+Y,1/2-Z; ³+X,-1+Y,+Z; ⁴2-X,1-Y,1-Z; ⁵3/2-X,1+Y,1/2-Z; ⁶+X,1+Y,+Z; ⁷2-X,2-Y,1-Z; ⁸-1/2+X,2-Y,-1/2+Z; ⁹1/2+X,2-Y,1/2+Z; ¹⁰1/2+X,1 Y,1/2+Z; ¹¹-1/2+X,1-Y,-1/2+Z

Table S5. Torsion angles ($^{\circ}$) for compounds I-IV.

(I) $\text{Na}_5(\text{SO}_3\text{CH}_3)_4(\text{BF}_4)$									
A	B	C	D	Angle ($^{\circ}$)	A	B	C	D	Angle ($^{\circ}$)
C1	S1	O4	Na1 ¹	39.53(17)	O3 ²	Na1	O1	S2	148.99(11)
C1	S1	O4	Na2 ¹	91.46(9)	O3 ⁵	Na2	O2	S2	52.76(12)
C1	S1	O4	Na3 ⁷	178.85(9)	O3 ⁵	Na2	O5	S1	26.88(10)
C1	S1	O5	Na2	104.35(10)	O3 ⁵	Na2	O5	Na3	148.05(5)
C1	S1	O5	Na3	83.67(15)	O3 ⁸	Na3	O5	S1	37.65(14)
C1	S1	O6	Na3 ¹	11.4(2)	O3 ⁸	Na3	O5	Na2	134.84(6)
C1	S1	O6	Na2 ⁷	157.69(9)	O4	S1	O5	Na2	13.35(10)
C2	S2	O1	Na1	135.18(11)	O4	S1	O5	Na3	158.63(12)
C2	S2	O1	Na2 ⁵	125.93(9)	O4	S1	O6	Na3 ¹	105.8(2)
C2	S2	O1	Na3 ¹¹	41.48(14)	O4	S1	O6	Na2 ⁷	85.14(8)
C2	S2	O2	Na2	159.81(13)	O4 ²	Na1	O1	S2	37.30(11)
C2	S2	O3	Na1 ¹	128.40(10)	O4 ²	Na2	O2	S2	70.72(12)
C2	S2	O3	Na2 ⁵	126.80(9)	O4 ²	Na2	O5	S1	148.32(7)
C2	S2	O3	Na3 ¹⁰	5.29(17)	O4 ²	Na2	O5	Na3	36.76(8)
O1	S2	O2	Na2	42.41(15)	O4 ⁶	Na1	O1	S2	133.04(11)
O1	S2	O3	Na1 ¹	115.20(8)	O4 ⁷	Na3	O5	S1	109.83(13)
O1	S2	O3	Na2 ⁵	10.40(9)	O4 ⁷	Na3	O5	Na2	62.66(5)
O1	S2	O3	Na3 ¹⁰	111.11(13)	O5	S1	O4	Na1 ¹	78.02(16)
O1	Na1	O4 ²	Na2	58.05(5)	O5	S1	O4	Na2 ¹	150.98(7)
O1	Na1	O1 ⁵	Na2	60.44(5)	O5	S1	O4	Na3 ⁷	63.59(9)
O1 ⁵	Na1	O1	S2	37.90(10)	O5	S1	O6	Na3 ¹	129.0(2)
O1 ⁵	Na2	O2	S2	1.75(13)	O5	S1	O6	Na2 ⁷	40.09(9)
O1 ⁹	Na3	O5	S1	118.67(15)	O5	Na2	O2	S2	164.85(12)
O1 ⁹	Na3	O5	Na2	53.82(14)	O5	Na2	O4 ²	Na1	145.61(5)
O2	S2	O1	Na1	17.71(13)	O5	Na2	O4 ²	S1 ²	11.15(10)
O2	S2	O1	Na2 ⁵	116.60(7)	O5	Na2	O3 ⁵	S2 ⁵	175.61(7)
O2	S2	O1	Na3 ¹¹	158.94(10)	O5	Na2	O3 ⁵	Na3 ⁷	34.14(7)
O2	S2	O3	Na1 ¹	11.18(10)	O5	Na2	O6 ⁷	S1 ⁷	22.94(8)
O2	S2	O3	Na2 ⁵	115.99(8)	O5	Na3	O6 ²	S1 ²	69.0(2)
O2	S2	O3	Na3 ¹⁰	122.51(13)	O5	Na3	O4 ⁷	S1 ⁷	21.58(8)
O2	Na2	O5	S1	63.73(8)	O5	Na3	O3 ⁸	Na2 ⁷	28.82(6)
O2	Na2	O5	Na3	121.35(6)	O5	Na3	O3 ⁸	S2 ⁸	93.21(14)
O2	Na2	O4 ²	Na1	61.70(6)	O5	Na3	O1 ⁹	S2 ⁹	128.54(13)
O2	Na2	O4 ²	S1 ²	95.07(8)	O6	S1	O4	Na1 ¹	156.44(13)
O2	Na2	O1 ⁵	Na1	50.26(5)	O6	S1	O4	Na2 ¹	25.45(9)
O2	Na2	O1 ⁵	S2 ⁵	82.23(7)	O6	S1	O4	Na3 ⁷	61.95(9)
O2	Na2	O3 ⁵	S2 ⁵	88.79(7)	O6	S1	O5	Na2	138.16(8)
O2	Na2	O3 ⁵	Na3 ⁷	120.96(5)	O6	S1	O5	Na3	33.82(15)
O3	S2	O1	Na1	108.47(10)	O6 ²	Na3	O5	S1	169.06(13)
O3	S2	O1	Na2 ⁵	9.58(8)	O6 ²	Na3	O5	Na2	18.46(6)
O3	S2	O1	Na3 ¹¹	74.87(12)	O6 ⁷	Na2	O5	S1	120.87(8)
O3	S2	O2	Na2	83.09(13)	O6 ⁷	Na2	O5	Na3	54.05(6)

¹+X,-1+Y,+Z; ²1/2-X,+Y,3/2-Z; ³1/2+X,2-Y,1/2+Z; ⁴1/2+X,1-Y,1/2+Z; ⁵-X,1-Y,1-Z; ⁶1/2-x,1+y,3/2-

(I) Na₅(SO₃CH₃)₄(BF₄)z; ⁷-x, 1-y, 1-z; ⁸-1/2+x, 1-y, -1/2+z; ⁹-1/2+x, 2-y, -1/2+z; ¹⁰1/2+x, 1-y, 1/2+z; ¹¹1/2+x, 2-y, 1/2+z(II) Na₅(SO₃CH₃)₄(ClO₄)

A	B	C	D	Angle (°)	A	B	C	D	Angle (°)
C1	S1	O1	Na1 ¹	127.79(9)	O3	Na2	O4 ²	Na1	61.26(5)
C1	S1	O1	Na2 ⁴	127.46(8)	O3	Na2	O4 ²	S2 ²	94.49(7)
C1	S1	O1	Na3 ⁸	5.34(15)	O3	Na2	O1 ⁴	S1 ⁴	88.72(7)
C1	S1	O2	Na1	134.75(10)	O3	Na2	O1 ⁴	Na3 ⁷	119.67(5)
C1	S1	O2	Na2 ⁴	126.54(8)	O3	Na2	O2 ⁴	Na1	50.59(5)
C1	S1	O2	Na3 ⁹	43.62(13)	O3	Na2	O2 ⁴	S1 ⁴	82.02(6)
C1	S1	O3	Na2	158.93(11)	O4	S2	O5	Na3 ¹	103.93(19)
C2	S2	O4	Na1 ¹	39.16(14)	O4	S2	O5	Na2 ⁷	84.83(7)
C2	S2	O4	Na2 ¹	90.78(8)	O4	S2	O6	Na2	13.68(9)
C2	S2	O4	Na3 ⁷	178.83(7)	O4	S2	O6	Na3	155.98(11)
C2	S2	O5	Na3 ¹	13.0(2)	O4 ²	Na1	O2	S1	37.17(10)
C2	S2	O5	Na2 ⁷	158.25(7)	O4 ²	Na2	O3	S1	69.50(12)
C2	S2	O6	Na2	103.91(8)	O4 ²	Na2	O6	S2	148.98(6)
C2	S2	O6	Na3	86.43(13)	O4 ²	Na2	O6	Na3	37.49(7)
O1	S1	O2	Na1	108.50(9)	O4 ⁶	Na1	O2	S1	133.03(9)
O1	S1	O2	Na2 ⁴	9.79(8)	O4 ⁷	Na3	O6	S2	107.96(12)
O1	S1	O2	Na3 ⁹	73.13(11)	O4 ⁷	Na3	O6	Na2	62.39(5)
O1	S1	O3	Na2	83.95(12)	O5	S2	O4	Na1 ¹	156.01(11)
O1 ²	Na1	O2	S1	149.28(9)	O5	S2	O4	Na2 ¹	26.08(8)
O1 ⁴	Na2	O3	S1	53.79(12)	O5	S2	O4	Na3 ⁷	61.98(8)
O1 ⁴	Na2	O6	S2	26.77(9)	O5	S2	O6	Na2	138.29(6)
O1 ⁴	Na2	O6	Na3	146.76(5)	O5	S2	O6	Na3	31.37(14)
O1 ¹⁰	Na3	O6	S2	34.41(12)	O5 ²	Na3	O6	S2	169.85(12)
O1 ¹⁰	Na3	O6	Na2	135.94(5)	O5 ²	Na3	O6	Na2	19.80(5)
O2	S1	O1	Na1 ¹	115.43(7)	O5 ⁷	Na2	O6	S2	120.70(7)
O2	S1	O1	Na2 ⁴	10.67(8)	O5 ⁷	Na2	O6	Na3	52.82(5)
O2	S1	O1	Na3 ⁸	111.45(13)	O6	S2	O4	Na1 ¹	78.55(14)
O2	S1	O3	Na2	41.36(14)	O6	S2	O4	Na2 ¹	151.52(6)
O2	Na1	O4 ²	Na2	57.52(5)	O6	S2	O4	Na3 ⁷	63.47(8)
O2	Na1	O2 ⁴	Na2	60.31(4)	O6	S2	O5	Na3 ¹	130.97(18)
O2 ⁴	Na1	O2	S1	37.78(9)	O6	S2	O5	Na2 ⁷	40.27(8)
O2 ⁴	Na2	O3	S1	0.71(12)	O6	Na2	O3	S1	165.89(12)
O2 ¹¹	Na3	O6	S2	117.65(14)	O6	Na2	O4 ²	Na1	145.38(5)
O2 ¹¹	Na3	O6	Na2	52.70(14)	O6	Na2	O4 ²	S2 ²	10.37(9)
O3	S1	O1	Na1 ¹	10.93(9)	O6	Na2	O1 ⁴	S1 ⁴	175.36(6)
O3	S1	O1	Na2 ⁴	115.68(7)	O6	Na2	O1 ⁴	Na3 ⁷	33.02(6)
O3	S1	O1	Na3 ⁸	122.20(13)	O6	Na2	O5 ⁷	S2 ⁷	22.78(7)
O3	S1	O2	Na1	17.47(11)	O6	Na3	O5 ²	S2 ²	65.71(19)
O3	S1	O2	Na2 ⁴	116.19(6)	O6	Na3	O4 ⁷	S2 ⁷	21.32(7)
O3	S1	O2	Na3 ⁹	160.90(9)	O6	Na3	O1 ¹⁰	Na ⁷	30.38(5)
O3	Na2	O6	S2	63.77(7)	O6	Na3	O1 ¹⁰	S1 ¹⁰	92.47(13)

(II) Na₅(SO₃CH₃)₄(ClO₄)

O3	Na2	O6	Na3	122.70(5)	O6	Na3	O2 ¹¹	S1 ¹¹	126.45(13)
¹ 3/2-X,+Y,3/2-Z; ² +X,-1+Y,+Z; ³ 3/2-X,+Y,1/2-Z; ⁴ -1/2+X,1-Y,-1/2+Z; ⁵ -1/2+X,2-Y,-1/2+Z; ⁶ 2-X,1-Y,1-Z									

(III) Na₅(SO₃CH₃)₄(PF₆)

A	B	C	D	Angle (°)	A	B	C	D	Angle (°)
O5	S1	O4	Na1	148.3(2)	O2	Na1	F2A ⁷	P1	144.85(17)
O4 ¹²	S1	O4	Na1	86.1(2)	O1 ¹¹	Na1	O1	S2	167.7(4)
O4 ¹¹	Na1	O1	S2	33.0(4)	O1 ¹¹	Na1	O2	S2	57.1(6)
O4 ¹¹	Na1	O2	S2	142.7(6)	O1 ¹¹	Na1	O4	S1	71.4(2)
O4 ¹¹	Na1	O4	S1	131.7(2)	O1 ¹²	S2	O1	Na1	32.7(5)
O4	S1	O5	Na3	62.69(10)	O1 ¹²	S2	O2	Na1	138.5(5)
O4	Na1	O1	S2	129.7(3)	O1	S2	O2	Na1	45.3(5)
O4	Na1	O1	Na3 ¹³	37.2(4)	O1	S2	O2	Na3 ³	137.0(4)
O4	Na1	O2	S2	167.2(4)	O1	S2	O3	Na2	105.63(15)
O4	Na1	O2	Na3 ³	15.0(3)	O1	Na1	O2	S2	47.2(5)
O4	Na1	F2A ²	P1	134.02(14)	O1	Na1	O2	Na3 ³	135.0(4)
O4	Na1	F2A ⁷	P1	53.77(18)	O1	Na1	O4	S1	127.8(3)
O3	S2	O1	Na1	157.8(3)	O1	Na1	O4	Na3 ⁴	27.0(3)
O3	S2	O2	Na1	104.5(5)	O1	Na1	O4	Na2 ¹⁴	69.0(3)
O2 ¹¹	Na1	O1	S2	171.5(4)	O1	Na1	F2A ²	P1	62.42(17)
O2 ¹¹	Na1	O2	S2	62.4(6)	O1	Na1	F2A ⁷	P1	124.39(16)
O2 ¹¹	Na1	O4	S1	67.9(2)	F2A ⁷	Na1	O1	S2	54.3(3)
O2 ¹²	S2	O1	Na1	29.4(4)	F2A ⁷	Na1	O2	S2	51.2(5)
O2 ¹²	S2	O2	Na1	137.2(6)	F2A ⁷	Na1	O4	S1	47.5(3)
O2	S2	O1	Na1	26.8(3)	F2A ²	Na1	O1	S2	96.7(3)
O2	S2	O1	Na3 ¹³	139.6(5)	F2A ²	Na1	O2	S2	20.3(6)
O2	S2	O3	Na2	133.2(2)	F2A ²	Na1	O4	S1	8.4(2)
O2	Na1	O1	S2	23.1(3)	F2A	P1	F2A ²	Na1	177.48(14)
O2	Na1	O1	Na3 ¹³	143.7(5)	C2	S2	O1	Na1	90.4(3)
O2	Na1	O4	S1	178.3(2)	C2	S2	O2	Na1	26.7(6)
O2	Na1	O4	Na3 ⁴	77.5(2)	C2	S2	O3	Na2	0.00(1)
O2	Na1	O4	Na2 ¹⁴	18.4(3)	C1	S1	O4	Na1	31.3(3)
O2	Na1	F2A ²	P1	42.77(18)	C1	S1	O5	Na3	180.00(1)

¹1-X,1-Y,-Z; ²-1/2+X,-1/2+Y,+Z; ³-1/2+X,-3/2+Y,+Z; ⁴+X,-Y,+Z; ⁵+X,2-Y,+Z; ⁶1-X,2-Y,-Z; ⁷1-X,1-Y,1-Z; ⁸+X,1-Y,+Z; ⁹1-X,+Y,1-Z; ¹⁰1/2-X,1/2-Y,-Z; ¹¹1/2-X,3/2-Y, Z; ¹²-X,-Y,-Z; ¹³-1/2+X,1/2-Y,+Z; ¹⁴1/2-X,-1/2+Y,-Z; ¹⁵1/2+X,1/2+Y,+Z; ¹⁶1/2+X,3/2+Y,+Z; ¹⁷1/2+X,3/2-Y,+Z; ¹⁸1-X,1+Y,-Z; ¹⁹1-X,+Y,-Z

(IV) Na₅(SO₃CH₃)₄(I)

A	B	C	D	Angle (°)	A	B	C	D	Angle (°)
Na1 ¹	S1	O1	Na1	-62.08(16)	O2	S2	O4	Na1 ¹	-76.0(2)
Na1 ¹	S1	O1	Na2 ²	121.18(13)	O2	S2	O4	Na25	62.75(13)
Na1 ¹	S1	O1	Na3 ³	36.09(9)	O2	S2	O4	Na3 ¹	150.24(9)

(IV) Na₅(SO₃CH₃)₄(I)

Na1 ¹	S1	O5	Na2 ⁴	131.9(2)	O3	S2	O2	Na2	-36.4(2)
Na1 ¹	S1	O5	Na3 ³	-104.98(12)	O3	S2	O2	Na3	138.48(11)
Na1 ¹	S1	O6	Na3	75.91(19)	O3	S2	O4	Na1 ¹	158.23(19)
Na3 ³	S1	O1	Na1	-98.17(14)	O3	S2	O4	Na2 ⁵	-63.03(13)
Na3 ³	S1	O1	Na2 ²	85.09(15)	O3	S2	O4	Na3 ¹	24.46(12)
Na3 ³	S1	O5	Na1 ¹	104.98(12)	O4	S2	O2	Na2	-161.45(16)
Na3 ³	S1	O5	Na2 ⁴	-123.1	O4	S2	O2	Na3	13.45(15)
Na3 ³	S1	O6	Na3	25.8(2)	O4	S2	O3	Na2 ¹	-105.7(3)
Na3 ¹	S2	O2	Na2	-113.65(18)	O4	S2	O3	Na3 ¹	-20.62(10)
Na3 ⁵	S2	O2	Na2	-64.54(16)	O4	S2	O3	Na3 ⁵	85.38(12)
Na3	S2	O2	Na2	-174.9(2)	O5	S1	O1	Na1	-107.85(15)
Na3 ¹	S2	O2	Na3	61.25(19)	O5	S1	O1	Na2 ²	75.41(18)
Na3 ⁵	S2	O2	Na3	110.36(9)	O5	S1	O1	Na3 ³	-9.68(11)
Na3 ¹	S2	O2	Na2 ¹	-85.1(3)	O5	S1	O6	Na3	83.8(2)
Na3	S2	O3	Na2 ¹	169.5(2)	O6	S1	O1	Na1	18.41(19)
Na3 ⁵	S2	O3	Na2 ¹	168.9(4)	O6	S1	O1	Na2 ²	-158.33(15)
Na3	S2	O3	Na3 ⁵	0.59(18)	O6	S1	O1	Na3 ³	116.58(11)
Na3 ¹	S2	O3	Na3 ⁵	106.01(10)	O6	S1	O5	Na1 ¹	-11.07(15)
Na3	S2	O3	Na3 ¹	-105.42(10)	O6	S1	O5	Na2 ⁴	120.8(2)
Na3 ⁵	S2	O3	Na3 ¹	-106.01(10)	O6	S1	O5	Na3 ³	-116.05(11)
Na3	S2	O3	Na1 ¹	-66.6(2)	C1	S1	O1	Na1	135.50(17)
Na3 ¹	S2	O4	Na1 ¹	133.8(3)	C1	S1	O1	Na2 ²	-41.2(2)
Na3 ⁵	S2	O4	Na1 ¹	-155.63(19)	C1	S1	O1	Na3 ³	-126.33(13)
Na3	S2	O4	Na2 ⁵	72.10(8)	C1	S1	O5	Na1 ¹	-127.79(14)
Na3 ¹	S2	O4	Na2 ⁵	-87.49(11)	C1	S1	O5	Na2 ⁴	4.1(2)
Na3 ⁵	S2	O4	Na2 ⁵	-16.90(10)	C1	S1	O5	Na3 ³	127.23(13)
Na3	S2	O4	Na3 ¹	159.59(10)	C1	S1	O6	Na3	-159.2(2)
Na3 ⁵	S2	O4	Na3 ¹	70.59(8)	C2	S2	O2	Na2	80.5(2)
O1	S1	O5	Na1 ¹	115.59(11)	C2	S2	O2	Na3	-104.57(14)
O1	S1	O5	Na2 ⁴	-112.52(19)	C2	S2	O3	Na2 ¹	11.5(4)
O1	S1	O5	Na3 ³	10.62(13)	C2	S2	O3	Na3 ¹	96.63(12)
O1	S1	O6	Na3	-41.8(2)	C2	S2	O3	Na3 ⁵	-157.36
O2	S2	O3	Na2 ¹	128.7(3)	C2	S2	O4	Na1 ¹	41.6(2)
O2	S2	O3	Na3 ⁵	-40.21(14)	C2	S2	O4	Na2 ⁵	-179.66(12)
O2	S2	O3	Na3 ¹	-146.22(9)	C2	S2	O4	Na3 ¹	-92.17(13)

¹+X,-1+Y,+Z; ²-1/2+X,2-Y,-1/2+Z; ³3/2-X,+Y,1/2-Z; ⁴-1/2+X,1-Y,-1/2+Z; ⁵2-X,1-Y,1-Z

Table S6. FT-IR peaks and assignments for compounds **I-V** and literature NaSO₃CH₃ for comparison.

[†] NaSO ₃ CH ₃	V	I	II	III	IV	[†] Assignment
-	3440	3405	3420	-	3449	OH (water)
3018	3017	3037	3030	3052	3011	CH ₃ asymm stretch
3004	3005	-	-	3019	3007	CH ₃ asymm stretch
2941	2941	2946	2941	2949	2929	CH ₃ symm stretch
1451	1451	-	-	-	-	CH ₃ asymm bend
1434	1435	1422	1438	1428	1441	CH ₃ asymm bend
1415	1414	-	-	-	1405	CH ₃ asymm bend
1352	1353	1351	1351	1349	1355	CH ₃ symm bend
1336	1334	1332	1331	1328	1329	CH ₃ symm bend
1247	1248	1256	1255	1254	1255	SO ₃ asymm stretch
1215	-	-	-	-	-	SO ₃ asymm stretch
1183	1181	1200	1192	1181	1186	SO ₃ asymm stretch
-	1171	1174	1173	1173	1173	SO ₃ asymm stretch
1074	1072	-	1090	-	-	SO ₃ symm stretch
1061	1060	1065	1060	1063	1061	SO ₃ symm stretch
1054	1050	1041	-	-	-	SO ₃ symm stretch
-	-	1039	-	-	-	BF ₄ stretch
990	990	983	984	978	985	CH ₃ rock
965	965	970	968	965	965	CH ₃ rock
-	-	-	893	-	899	water libration
-	-	-	864	-	865	water libration
-	-	-	-	858	-	PF ₆ stretch
-	-	-	852	-	851	water libration
-	-	-	-	829	-	PF ₆ stretch
787	787	-	786	784	-	C-S stretch+SO ₃ symm band
781	778	776	-	-	778	C-S stretch+SO ₃ symm band
-	-	-	686	-	-	ClO ₄ asymm bend
574	573	-	-	-	-	SO ₃ symm bend + C-S stretch
559	555	552	557	555	558	SO ₃ symm bend + C-S stretch
544	543	-	543	541	543	SO ₃ asymm bend
534	534	532	535	535	535	SO ₃ asymm bend, (II) BF ₄ stretch
527	527	-	-	-	-	SO ₃ asymm bend

[†]References 1-5.

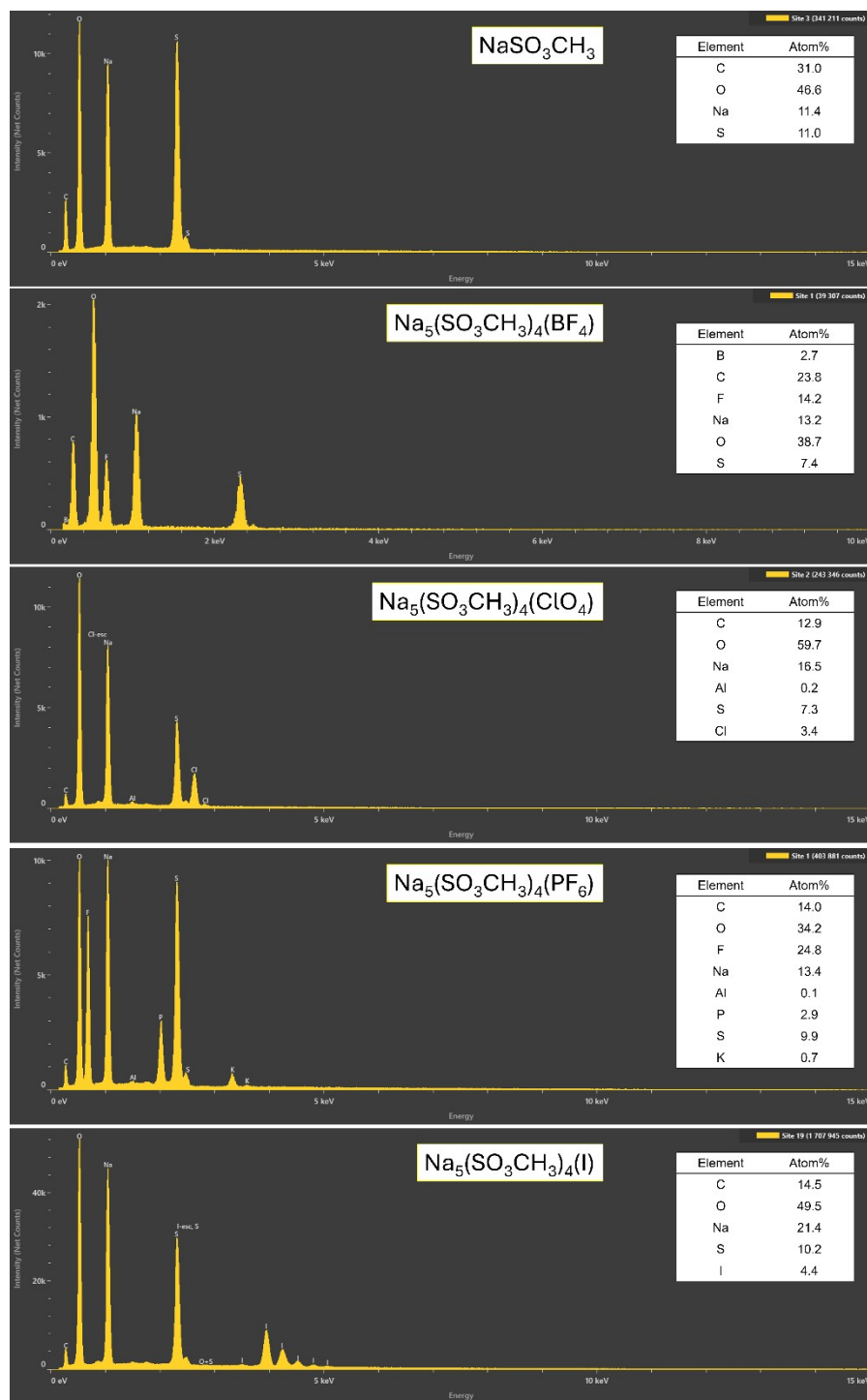


Figure S1. Energy dispersive spectroscopy (EDS) spectral data for NaSO₃CH₃ internal standard and compounds **I-IV** and atomic percentages.

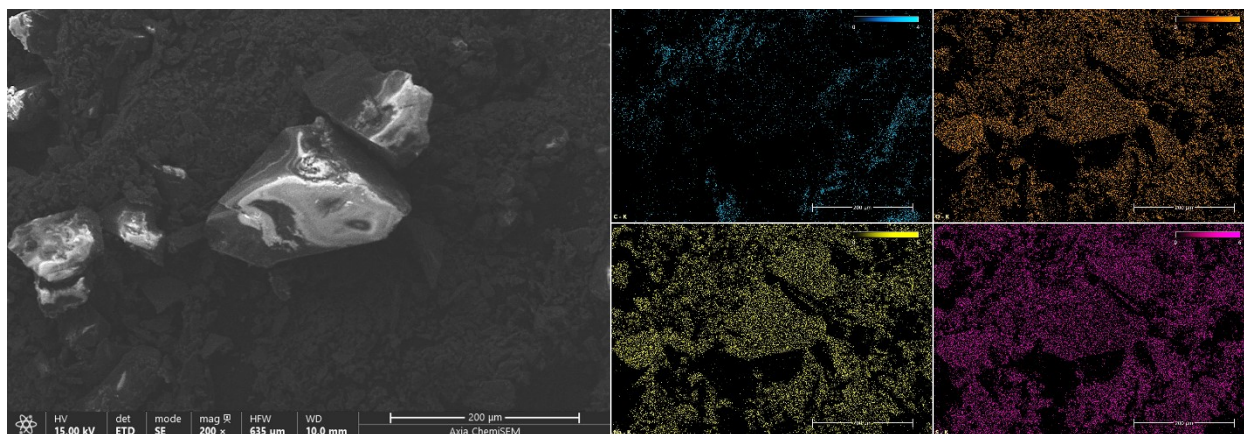


Figure S2. Scanning electron microscopy (SEM) image and EDS elemental mapping for (V) NaSO_3CH_3 internal standard.

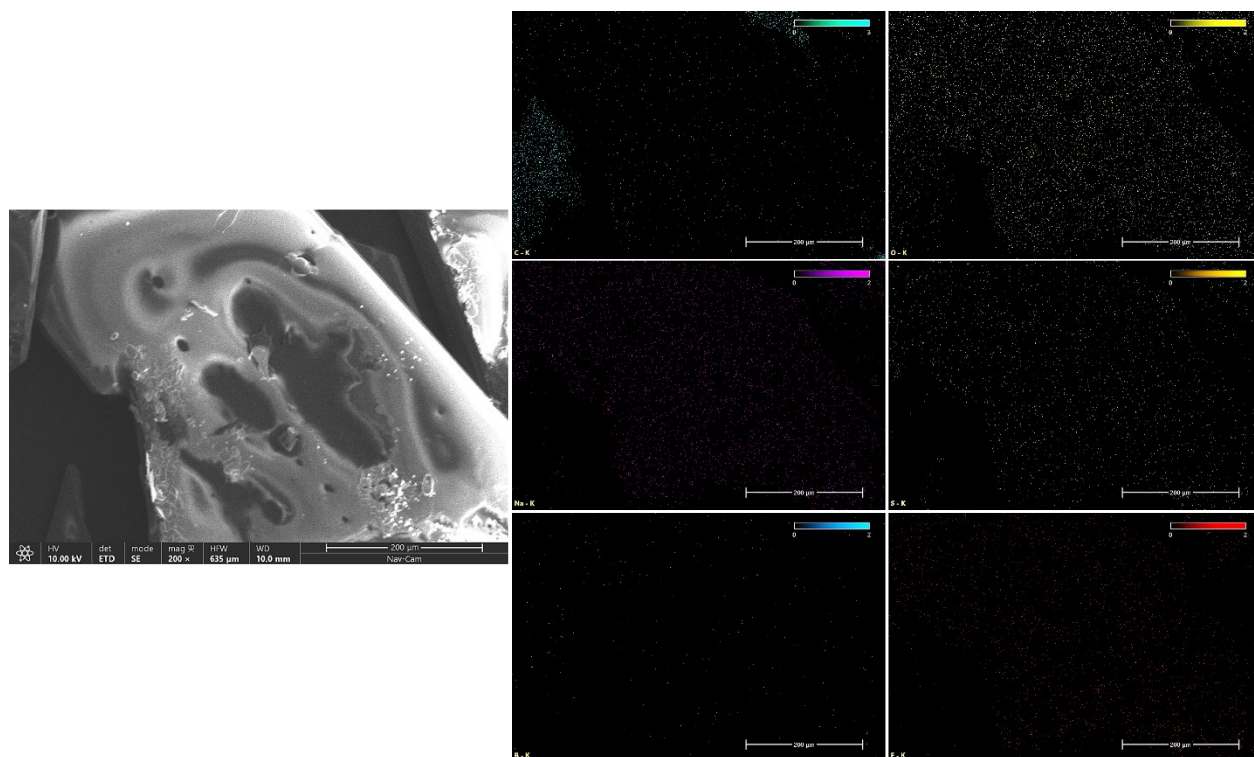


Figure S3. SEM image and EDS elemental mapping for compound (I) $\text{Na}_5(\text{SO}_3\text{CH}_3)_4(\text{BF}_4)$.

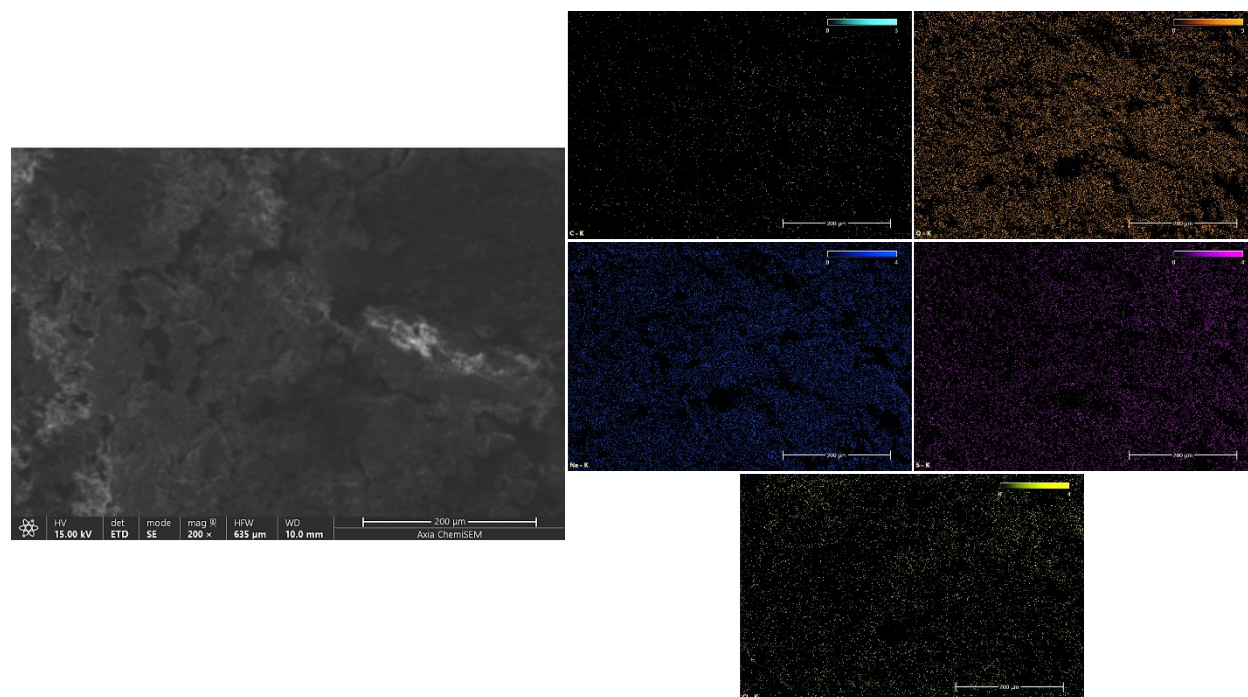


Figure S4. SEM image and EDS elemental mapping for compound (II) $\text{Na}_5(\text{SO}_3\text{CH}_3)_4(\text{ClO}_4)$.

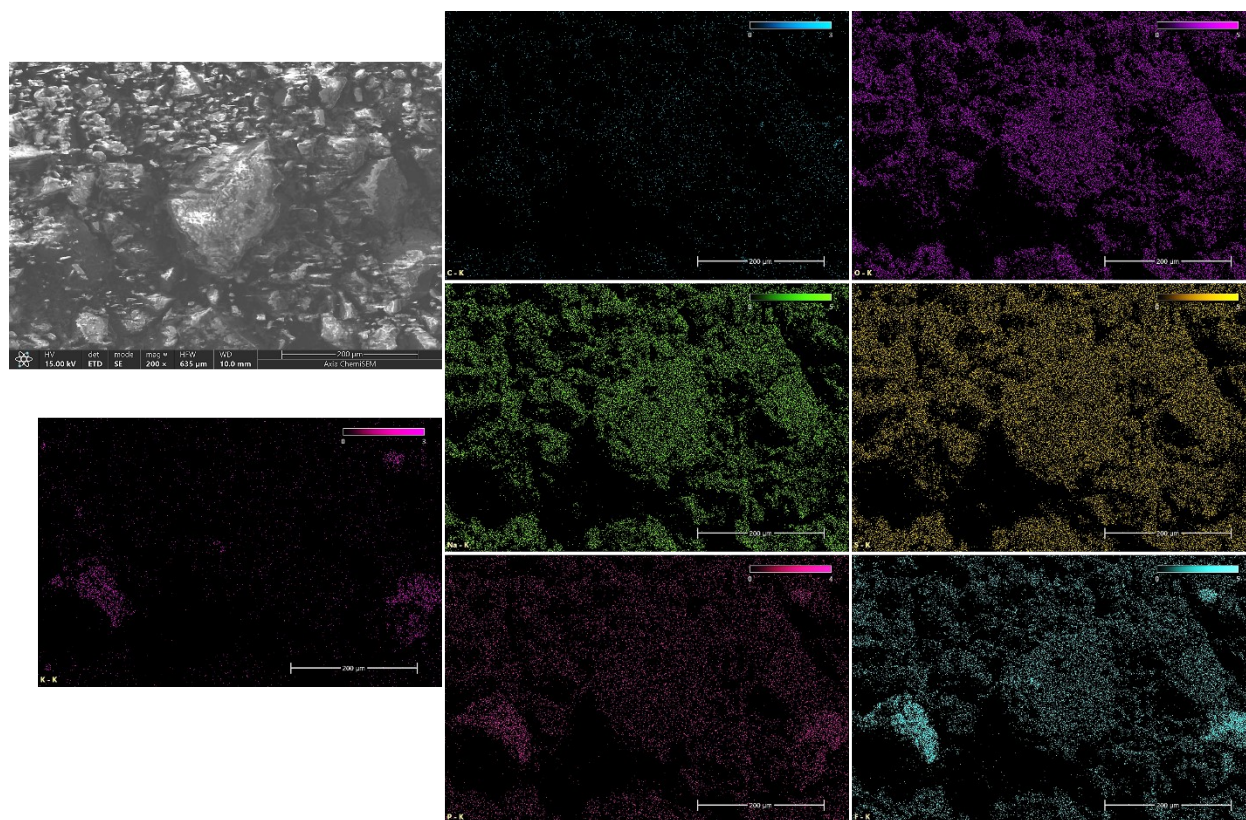


Figure S5. SEM image and EDS elemental mapping for compound (III) $\text{Na}_5(\text{SO}_3\text{CH}_3)_4(\text{PF}_6)$.

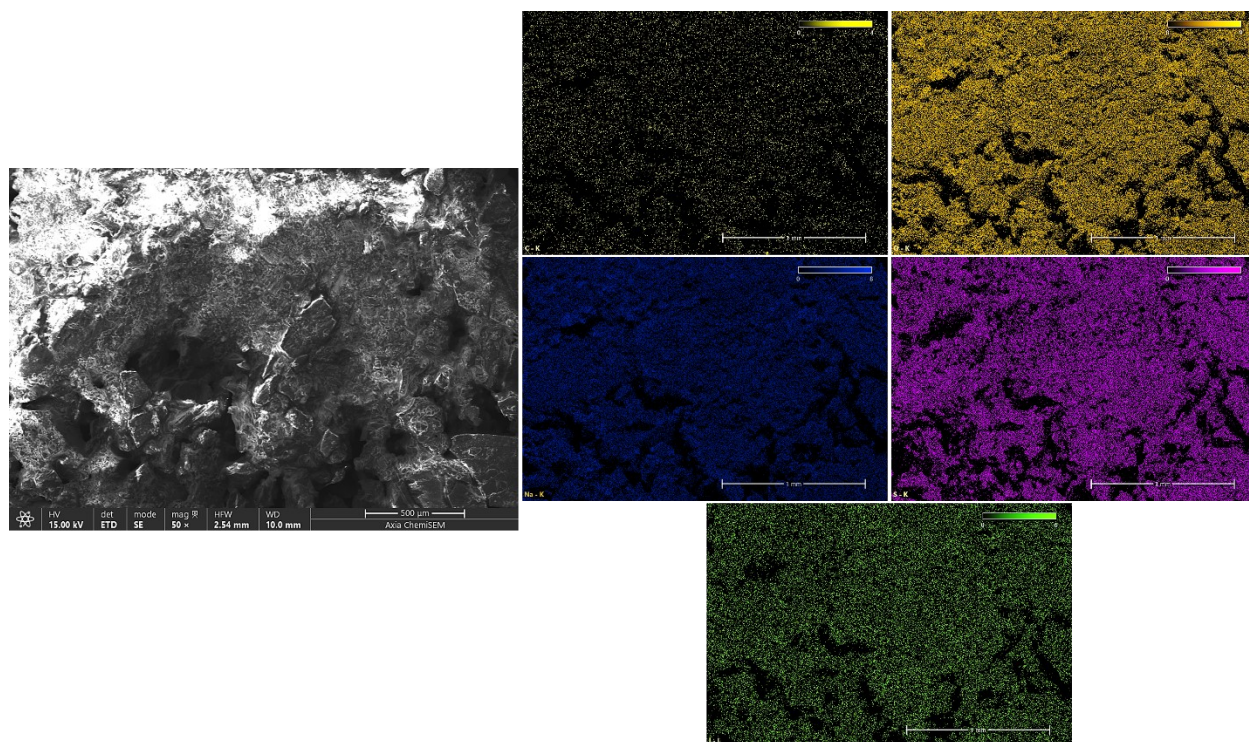


Figure S6. SEM image and EDS elemental mapping for compound (IV) $\text{Na}_5(\text{SO}_3\text{CH}_3)_4(\text{I})$.

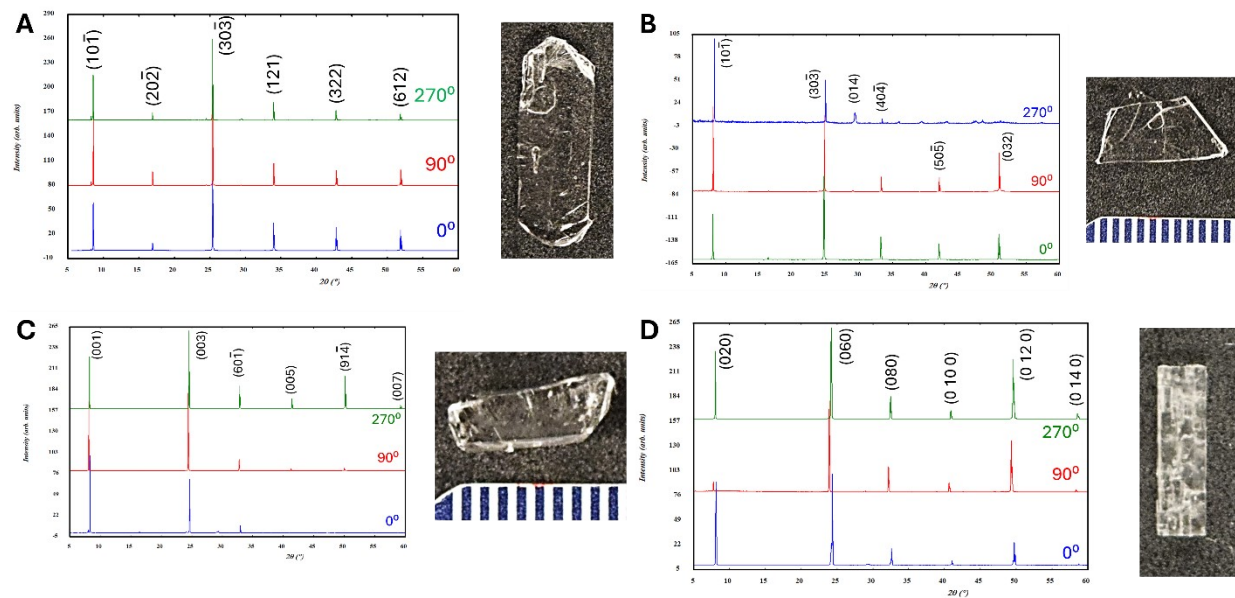


Figure S7. PXRD of crystal faces for compounds (A) I, (B) II, (C) III, and (D) V before and after rotation clockwise by 90° and 270°.

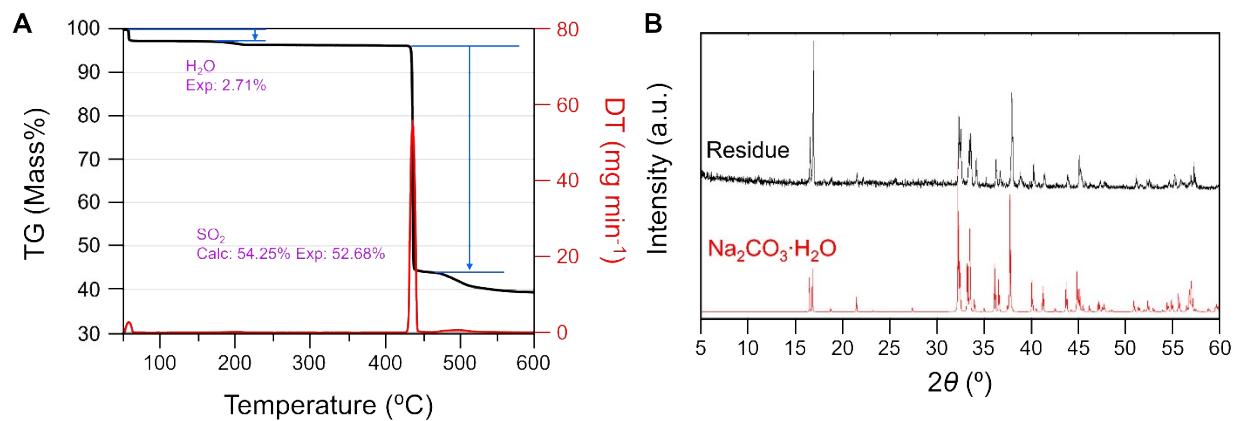


Figure S8. (A) TGA for compound **V** from 50-600 °C under N₂ flow and (B) PXRD of residue after annealing under static vacuum at 600 °C for 2 h.

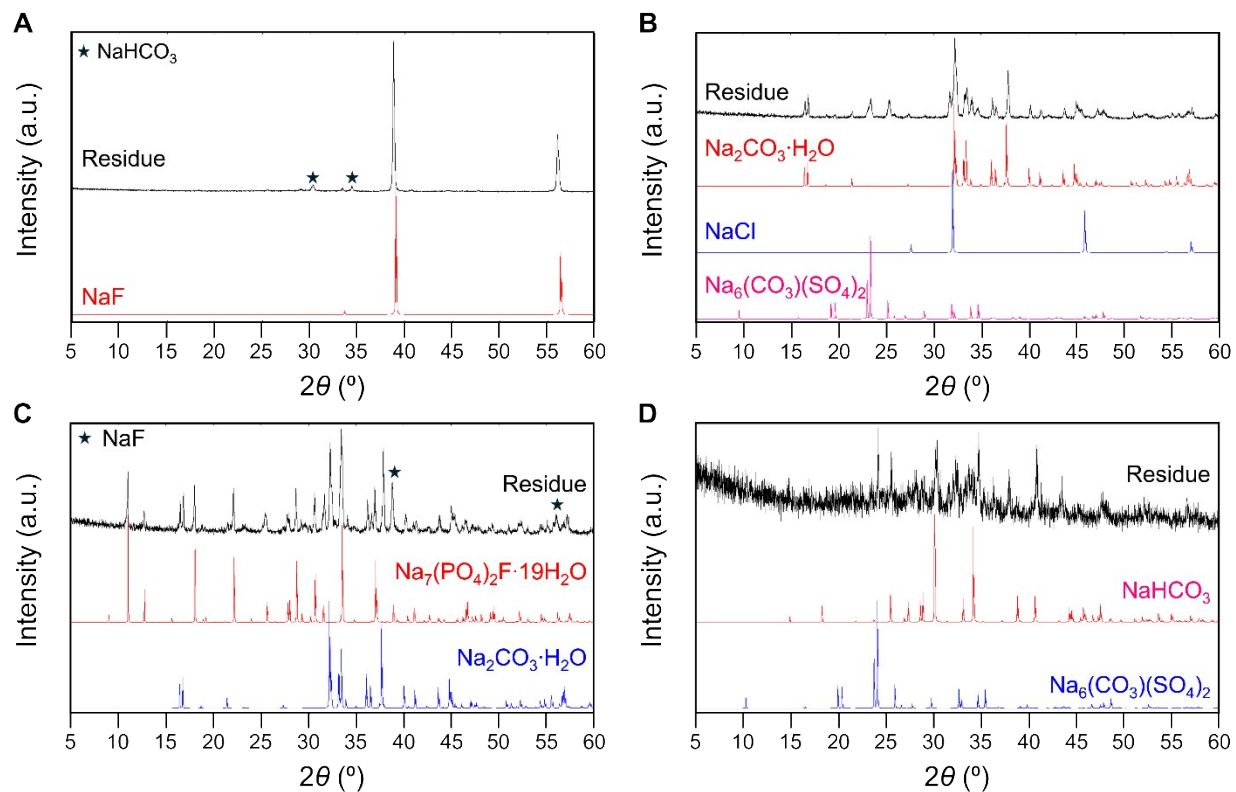


Figure S9. PXRD of decomposed residues of compounds I-IV (A-D, respectively) after annealing in static vacuum at 600 °C for 2 h and calculated XRD patterns for assigned phases present.

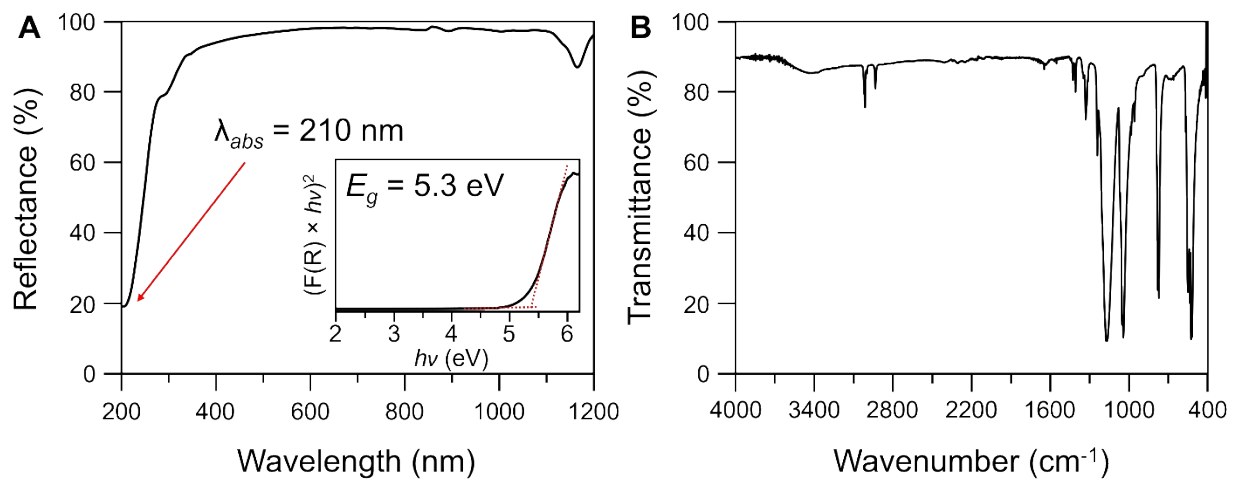


Figure S10. (A) UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy and (B) FT-IR spectroscopy for compound **V**. (A, inset) Kubelka-Munk transformed remission function.

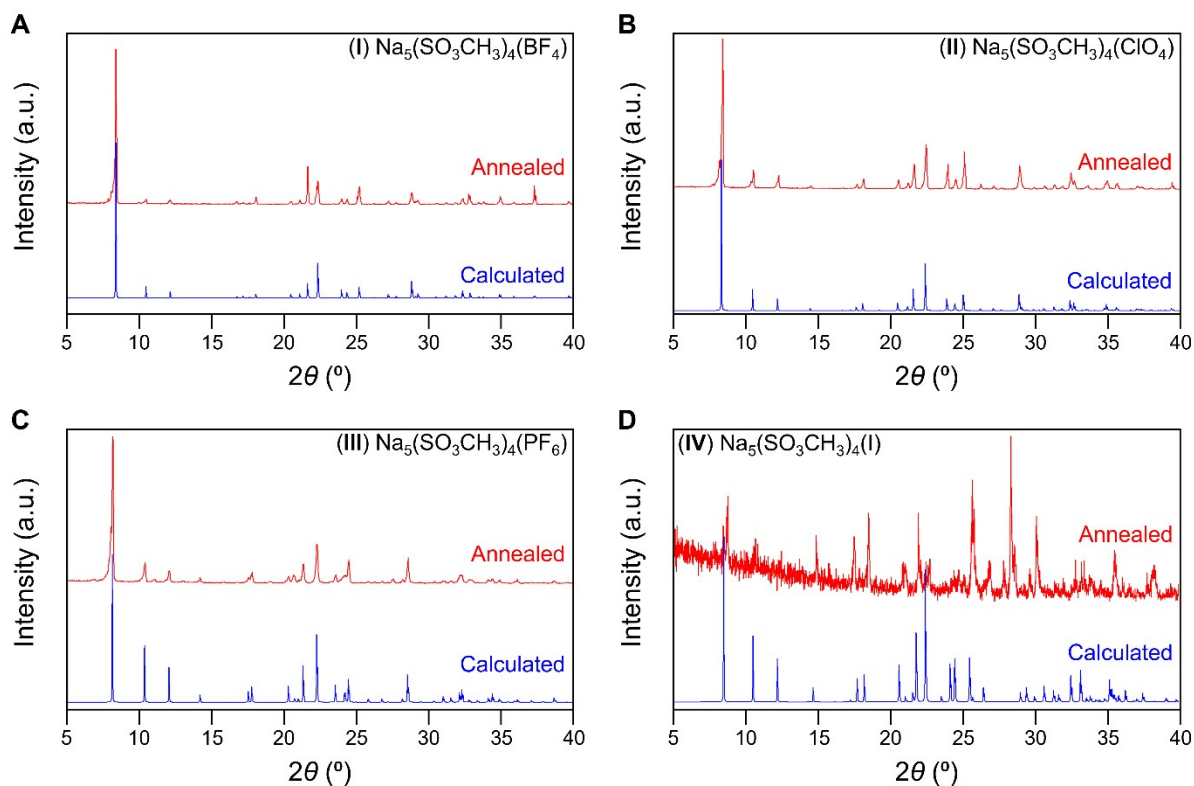


Figure S11. PXRD data of Compounds I-IV (A-D) after annealing crystals under static vacuum at 300 °C for 2 h compared to their calculated diffraction patterns. Crystals of I appeared cloudy while II and III remained clear and colorless with no visual imperfections after annealing. IV has undergone a phase transition.

References

- (1) G. Andreev, N. Budantseva, A. Fedoseev, Crystal structure and spectral properties of Np(VI) and U(VI) methanesulfonates. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2019, **320**, 485–490.
- (2) S.F. Parker, L. Zhong, Vibrational spectroscopy of metal methanesulfonates: M = Na, Cs, Cu, Ag, Cd. *R. Soc. Open Sci.* 2018, **5**, 171574-171573.
- (3) O. Zavorotynska, M. Corno, A. Damin, G. Spoto, P. Ugliengo, M. Baricco, Vibrational properties of MBH₄ and MBF₄ crystals (M = Li, Na, K): a combined DFT, infrared, and raman study. *J. Phys. Chem. C* 2011, **115**, 18890-18900.
- (4) Y. Chen, Y.H. Zhang, L.J. Zhao, ATR-FTIR spectroscopic studies on aqueous LiClO₄, NaClO₄, and Mg(ClO₄)₂ solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004, **6**(3), 537-542.
- (5) A.M. Heyns, The I.R. and raman spectra of sodium hexafluorophosphate monohydrate, NaPF₆·H₂O. *Spectrochim. Acta* 1977, **33**, 315-322.