

Supporting information

Synthesis and Molecular Structure of Zirconocene Derivative with α -Keggin Mono-Aluminum-Substituted Polyoxotungstate

Chika Nozaki Kato, Yuki Makino, Wataru Unno, and Hidemitsu Uno

Contents

Fig. S1. ^{19}F NMR spectrum in CDCl_3 of the product which was obtained by a reaction of $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\alpha\text{-PW}_{11}\{\text{Al}(\text{OH}_2)\}\text{O}_{39}]$ with $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OTf})_2\cdot\text{THF}$ in acetonitrile, followed by evaporation to dryness.

Fig. S2. Solid-state packing of **TBA-1** ($Z = 4$). The W, O, P, Al, Zr, C, and N atoms are represented by black, red, yellow, blue, pink, white, and pale-blue balls, respectively.

Fig. S3. TG/DTA data of **TBA-1**.

Fig. S4. (a) ^{31}P NMR, (b) ^1H NMR and (c) ^{13}C NMR spectra in CD_3CN of **TBA-1** after 24-h exposure to 50 equiv. of water, followed by a precipitation from water.

Fig. S5. FTIR spectrum in the polyoxoanion region ($1800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$), as acquired from KBr disk of **TBA-1** after 24-h exposure to 50 equiv. of water in acetonitrile, followed by a precipitation from water.

Fig. S6. (a) ^1H NMR and (b) ^{13}C NMR spectra in CD_3CN of $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OTf})_2 \cdot \text{THF}$.

Table S1. Bond lengths ($\text{\AA}$) and angles ($^\circ$) for **TBA-1**.

Table S2. Bond valence sum (BVS) for **TBA-1**.

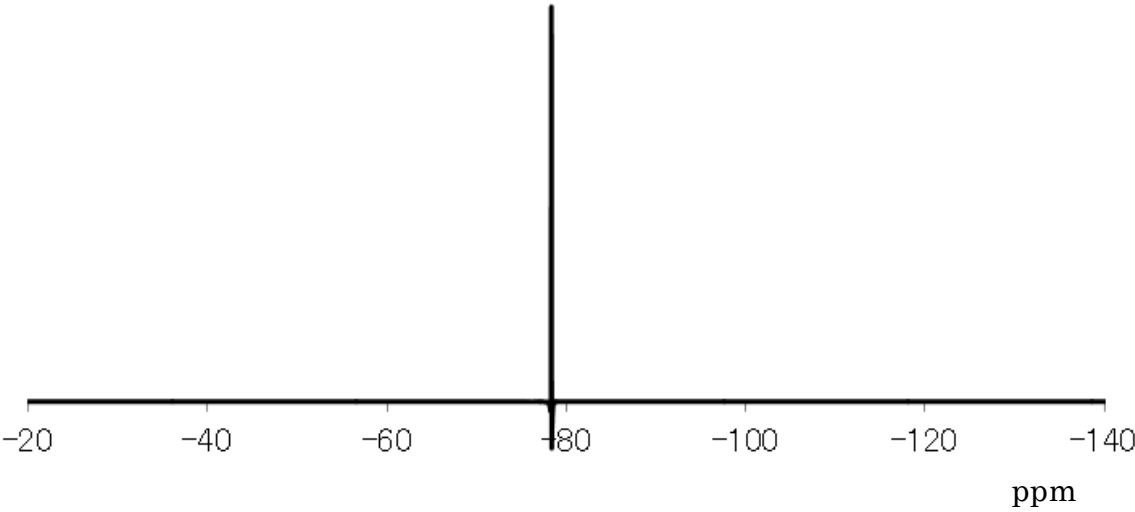


Fig. S1

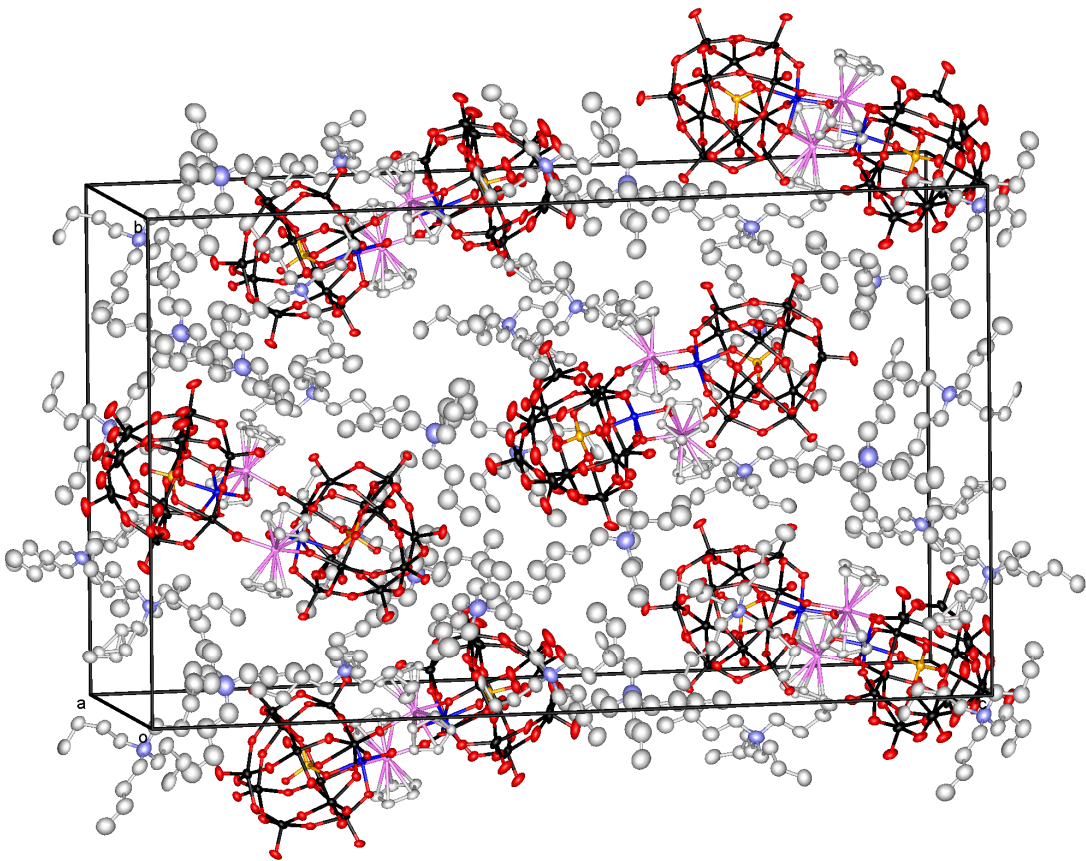


Fig. S2

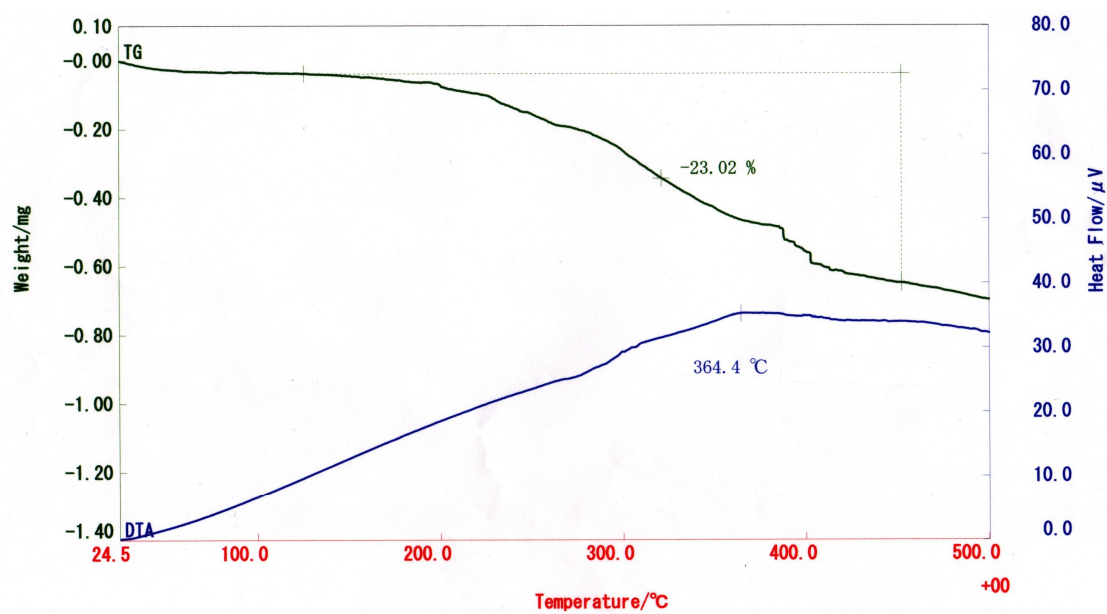


Fig. S3

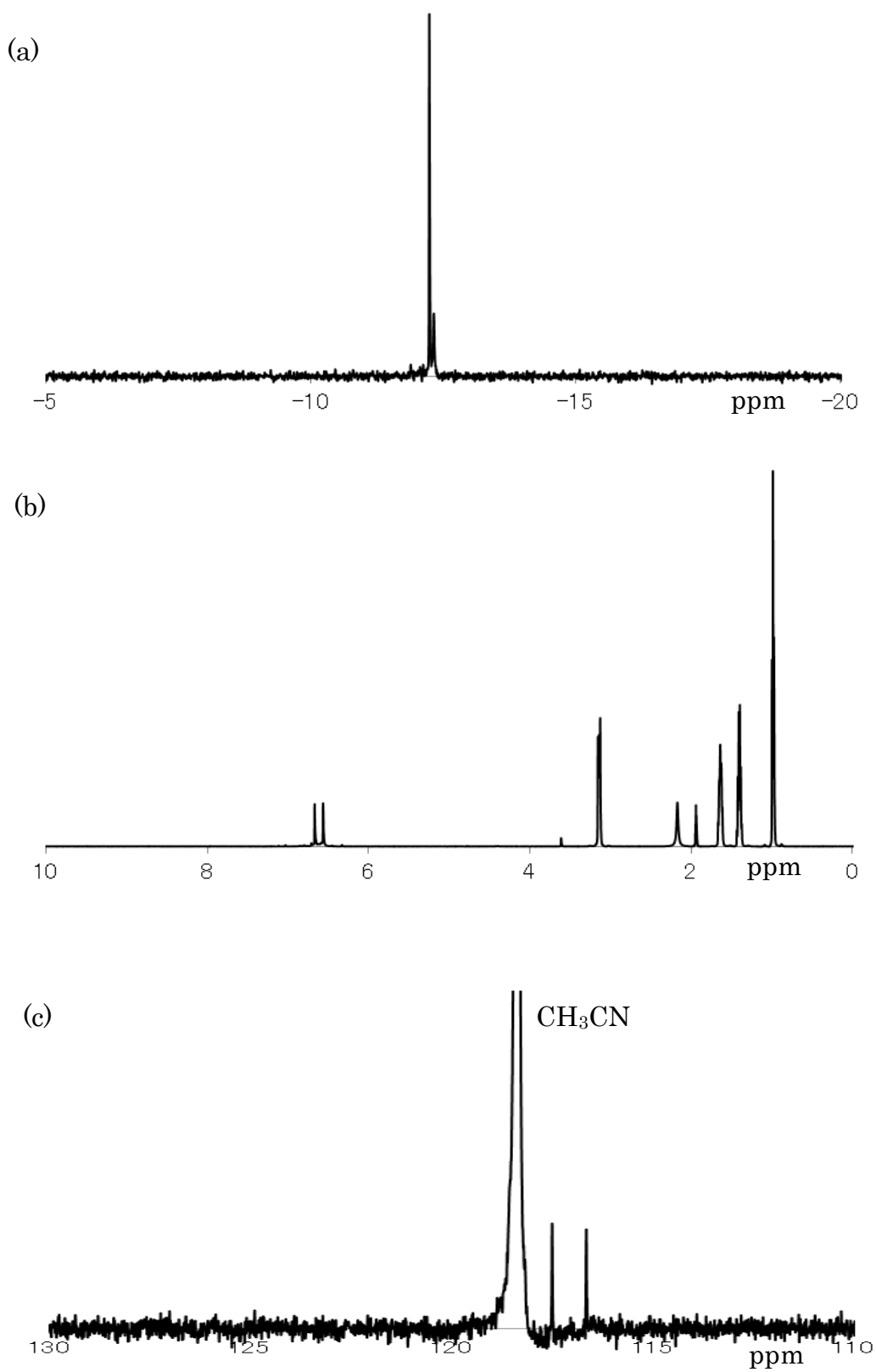


Fig. S4

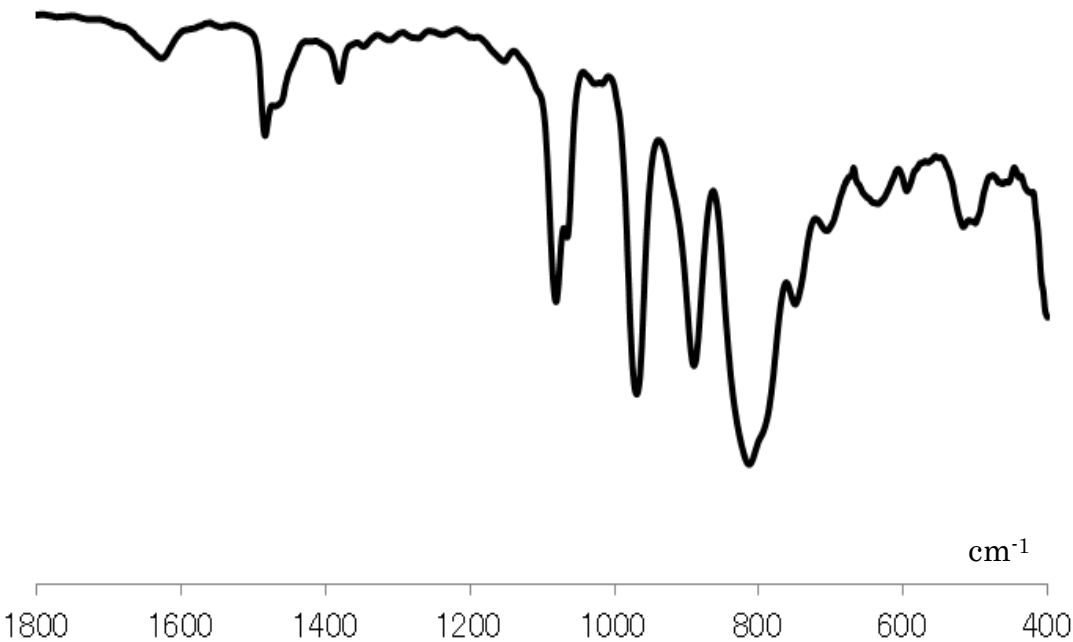


Fig. S5

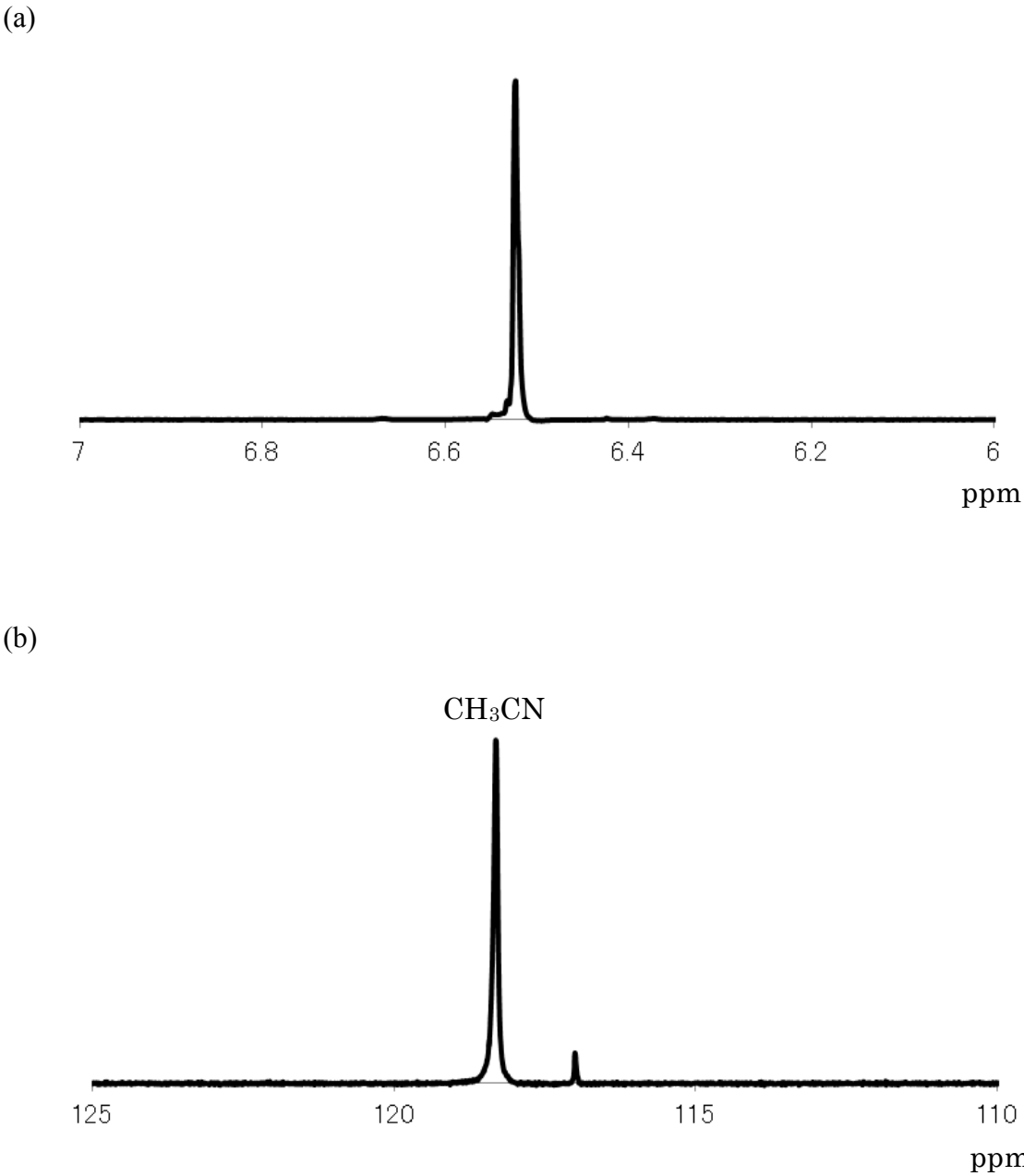


Fig. S6

Table S1. Bond lengths (Å) and angles (°) for **TBA-1**.

Lengths (Å)					
P(1)	O(10)	1.546(14)	P(1)	O(35)	1.488(14)
P(1)	O(63)	1.543(15)	P(2)	O(44)	1.561(16)
P(2)	O(45)	1.541(16)	P(2)	O(52)	1.583(16)
W(2)	O(1)	1.963(15)	W(2)	O(4)	1.935(14)
W(2)	O(53)	1.910(15)	W(2)	O(54)	1.686(15)
W(2)	O(57)	1.894(14)	W(2)	O(63)	2.490(13)
W(4)	O(10)	2.488(12)	W(4)	O(12)	1.723(14)
W(4)	O(20)	1.928(14)	W(4)	O(58)	1.787(13)
W(4)	O(60)	1.968(14)	W(4)	O(62)	2.028(14)
W(5)	O(33)	1.871(13)	W(5)	O(34)	1.700(16)
W(5)	O(44)	2.481(14)	W(5)	O(66)	1.932(16)
W(5)	O(67)	1.933(16)	W(5)	O(70)	1.929(16)
W(6)	O(3)	1.874(14)	W(6)	O(7)	1.899(15)
W(6)	O(35)	2.520(14)	W(6)	O(38)	1.907(15)
W(6)	O(39)	1.954(16)	W(6)	O(61)	1.722(14)
W(7)	O(2)	1.876(14)	W(7)	O(3)	1.962(14)
W(7)	O(5)	1.706(15)	W(7)	O(36)	1.907(14)
W(7)	O(53)	1.948(15)	W(7)	O(63)	2.524(13)
W(9)	O(7)	1.957(14)	W(9)	O(10)	2.405(12)
W(9)	O(21)	1.693(15)	W(9)	O(36)	1.949(14)
W(9)	O(37)	1.950(15)	W(9)	O(62)	1.859(14)
W(10)	O(16)	1.882(14)	W(10)	O(18)	1.964(13)
W(10)	O(19)	1.698(15)	W(10)	O(35)	2.525(13)
W(10)	O(38)	1.947(14)	W(10)	O(40)	1.873(15)
W(11)	O(8)	2.013(15)	W(11)	O(9)	2.481(13)
W(11)	O(13)	1.807(13)	W(11)	O(15)	1.947(15)
W(11)	O(56)	1.648(14)	W(11)	O(57)	1.981(15)
W(12)	O(30)	1.715(18)	W(12)	O(31)	1.870(15)
W(12)	O(32)	2.534(13)	W(12)	O(46)	1.927(16)
W(12)	O(71)	1.949(16)	W(12)	O(78)	2.037(15)
W(14)	O(4)	1.909(14)	W(14)	O(6)	1.711(16)
W(14)	O(8)	1.856(15)			cm ⁻¹

Lengths (Å)					
W(14)	O(35)	2.440(13)	W(14)	O(39)	1.909(15)
W(14)	O(40)	1.973(15)	W(15)	O(10)	2.436(13)
W(15)	O(17)	1.928(13)	W(15)	O(18)	1.898(13)
W(15)	O(20)	1.922(13)	W(15)	O(37)	1.919(14)
W(15)	O(41)	1.720(15)	W(16)	O(43)	1.952(14)
W(16)	O(48)	1.812(14)	W(16)	O(52)	2.440(14)
W(16)	O(59)	1.674(15)	W(16)	O(68)	2.033(16)
W(16)	O(69)	1.959(15)	W(17)	O(42)	1.941(15)
W(17)	O(44)	2.461(15)	W(17)	O(49)	1.968(17)
W(17)	O(51)	1.680(19)	W(17)	O(67)	1.961(15)
W(17)	O(71)	1.928(16)	W(18)	O(52)	2.411(15)
W(18)	O(68)	1.839(17)	W(18)	O(70)	1.927(16)
W(18)	O(72)	1.944(17)	W(18)	O(75)	1.718(19)
W(18)	O(77)	1.966(17)	W(19)	O(29)	1.924(16)
W(19)	O(45)	2.457(17)	W(19)	O(50)	1.88(3)
W(19)	O(64)	1.904(18)	W(19)	O(74)	1.936(19)
W(19)	O(76)	1.77(2)	W(20)	O(45)	2.439(16)
W(20)	O(49)	1.880(19)	W(20)	O(50)	1.96(3)
W(20)	O(65)	1.94(2)	W(20)	O(78)	1.835(15)
W(20)	O(79)	1.65(2)	W(21)	O(45)	2.516(15)
W(21)	O(65)	1.92(2)	W(21)	O(66)	1.916(18)
W(21)	O(74)	1.94(2)	W(21)	O(77)	1.905(18)
W(21)	O(80)	1.682(19)	W(22)	O(47)	2.001(15)
W(22)	O(52)	2.411(15)	W(22)	O(64)	1.915(18)
W(22)	O(69)	1.924(15)	W(22)	O(72)	1.923(18)
W(22)	O(73)	1.681(18)			

Table S1-continued.

Angles (°)							
O(24)	W(1)	O(33)	98.8(6)	O(24)	W(1)	O(42)	101.0(7)
O(24)	W(1)	O(43)	100.8(7)	O(24)	W(1)	O(44)	169.9(6)
O(25)	W(1)	O(33)	159.8(6)	O(25)	W(1)	O(42)	91.6(6)
O(25)	W(1)	O(43)	91.4(6)	O(25)	W(1)	O(44)	87.4(6)
O(33)	W(1)	O(42)	84.4(6)	O(33)	W(1)	O(43)	84.9(6)
O(33)	W(1)	O(44)	72.5(5)	O(42)	W(1)	O(43)	156.9(6)
O(42)	W(1)	O(44)	73.5(6)	O(43)	W(1)	O(44)	83.8(6)
O(1)	W(2)	O(4)	155.0(6)	O(1)	W(2)	O(53)	87.6(6)
O(1)	W(2)	O(54)	102.1(7)	O(1)	W(2)	O(57)	88.5(6)
O(1)	W(2)	O(63)	71.0(5)	O(4)	W(2)	O(53)	85.3(6)
O(4)	W(2)	O(54)	102.8(7)	O(4)	W(2)	O(57)	88.0(6)
O(4)	W(2)	O(63)	83.9(5)	O(53)	W(2)	O(54)	102.0(7)
O(53)	W(2)	O(57)	155.5(7)	O(53)	W(2)	O(63)	73.0(6)
O(54)	W(2)	O(57)	102.5(7)	O(54)	W(2)	O(63)	171.4(6)
O(57)	W(2)	O(63)	82.9(6)	O(1)	W(3)	O(2)	83.5(6)
O(1)	W(3)	O(11)	92.0(6)	O(1)	W(3)	O(22)	98.4(7)
O(1)	W(3)	O(60)	159.2(6)	O(1)	W(3)	O(63)	74.3(6)
O(2)	W(3)	O(11)	158.3(6)	O(2)	W(3)	O(22)	100.9(6)
O(2)	W(3)	O(60)	87.4(6)	O(2)	W(3)	O(63)	73.2(5)
O(11)	W(3)	O(60)	89.7(6)	O(11)	W(3)	O(63)	85.1(5)
O(22)	W(3)	O(60)	101.7(6)	O(22)	W(3)	O(63)	170.8(6)
O(60)	W(3)	O(63)	85.3(5)	O(10)	W(4)	O(12)	168.2(6)
O(10)	W(4)	O(20)	71.6(5)	O(10)	W(4)	O(58)	83.6(5)
O(10)	W(4)	O(60)	83.8(5)	O(10)	W(4)	O(62)	69.2(5)
O(12)	W(4)	O(20)	101.0(7)	O(12)	W(4)	O(58)	106.2(7)
O(12)	W(4)	O(60)	102.8(6)	O(12)	W(4)	O(62)	101.4(6)
O(20)	W(4)	O(58)	92.5(6)	O(20)	W(4)	O(60)	155.1(6)
O(20)	W(4)	O(62)	84.5(6)	O(58)	W(4)	O(60)	87.7(6)
O(58)	W(4)	O(62)	152.3(6)	O(60)	W(4)	O(62)	83.8(6)
O(33)	W(5)	O(34)	102.0(7)	O(33)	W(5)	O(44)	71.5(6)
O(33)	W(5)	O(66)	154.3(7)	O(33)	W(5)	O(67)	87.9(6)
O(33)	W(5)	O(70)	90.0(6)	O(34)	W(5)	O(44)	172.5(7)
O(34)	W(5)	O(66)	103.7(7)	O(34)	W(5)	O(67)	103.5(8)

Table S1-continued.

Angles (°)							
O(34)	W(5)	O(70)	99.8(8)	O(44)	W(5)	O(66)	82.9(6)
O(44)	W(5)	O(67)	72.9(6)	O(44)	W(5)	O(70)	84.3(6)
O(66)	W(5)	O(67)	87.5(7)	O(66)	W(5)	O(70)	84.2(7)
O(67)	W(5)	O(70)	156.5(7)	O(3)	W(6)	O(7)	86.0(6)
O(3)	W(6)	O(38)	155.7(6)	O(3)	W(6)	O(39)	89.8(6)
O(3)	W(6)	O(61)	104.2(7)	O(7)	W(6)	O(38)	89.0(7)
O(7)	W(6)	O(39)	155.2(6)	O(7)	W(6)	O(61)	102.9(8)
O(38)	W(6)	O(39)	84.9(6)	O(38)	W(6)	O(61)	100.1(7)
O(39)	W(6)	O(61)	101.8(8)	O(35)	W(6)	O(3)	82.7(5)
O(35)	W(6)	O(7)	84.0(5)	O(35)	W(6)	O(38)	73.2(5)
O(35)	W(6)	O(39)	71.3(4)	O(35)	W(6)	O(61)	170.4(7)
O(2)	W(7)	O(3)	155.2(6)	O(2)	W(7)	O(5)	101.4(7)
O(2)	W(7)	O(36)	90.8(6)	O(2)	W(7)	O(53)	87.4(6)
O(3)	W(7)	O(5)	103.5(6)	O(3)	W(7)	O(36)	84.4(6)
O(3)	W(7)	O(53)	87.2(6)	O(5)	W(7)	O(36)	101.7(7)
O(5)	W(7)	O(53)	102.3(7)	O(36)	W(7)	O(53)	155.9(6)
O(63)	W(7)	O(2)	71.6(5)	O(63)	W(7)	O(3)	83.7(5)
O(63)	W(7)	O(36)	85.1(5)	O(63)	W(7)	O(53)	71.5(5)
O(63)	W(7)	O(5)	170.6(5)	O(9)	W(8)	O(15)	72.8(5)
O(9)	W(8)	O(14)	72.6(5)	O(9)	W(8)	O(17)	82.7(5)
O(9)	W(8)	O(16)	84.0(5)	O(14)	W(8)	O(15)	87.8(6)
O(9)	W(8)	O(55)	173.5(6)	O(14)	W(8)	O(17)	90.1(6)
O(14)	W(8)	O(16)	156.4(6)	O(15)	W(8)	O(16)	87.8(6)
O(14)	W(8)	O(55)	102.6(6)	O(15)	W(8)	O(55)	102.9(7)
O(15)	W(8)	O(17)	154.9(6)	O(16)	W(8)	O(55)	101.0(6)
O(16)	W(8)	O(17)	84.2(6)	O(7)	W(9)	O(10)	82.0(5)
O(17)	W(8)	O(55)	101.9(7)	O(7)	W(9)	O(36)	84.4(6)
O(7)	W(9)	O(21)	101.7(7)	O(7)	W(9)	O(62)	155.3(6)
O(7)	W(9)	O(37)	86.5(6)	O(10)	W(9)	O(36)	85.7(5)
O(10)	W(9)	O(21)	171.1(7)	O(10)	W(9)	O(62)	73.7(5)
O(10)	W(9)	O(37)	72.3(6)	O(21)	W(9)	O(37)	99.7(7)
O(21)	W(9)	O(36)	102.6(7)	O(36)	W(9)	O(37)	157.1(6)
O(21)	W(9)	O(62)	103.0(7)	O(36)	W(9)	O(62)	89.6(6)

Table S1-continued.

Angles (°)							
O(16)	W(10)	O(18)	85.2(6)	O(37)	W(9)	O(62)	90.0(7)
O(16)	W(10)	O(38)	153.9(6)	O(16)	W(10)	O(19)	104.7(7)
O(18)	W(10)	O(19)	101.6(7)	O(16)	W(10)	O(40)	88.9(6)
O(18)	W(10)	O(40)	155.8(6)	O(18)	W(10)	O(38)	87.8(6)
O(19)	W(10)	O(40)	102.6(7)	O(19)	W(10)	O(38)	101.4(7)
O(35)	W(10)	O(16)	81.8(5)	O(38)	W(10)	O(40)	87.3(7)
O(35)	W(10)	O(19)	172.0(5)	O(35)	W(10)	O(18)	83.6(4)
O(35)	W(10)	O(40)	72.3(5)	O(35)	W(10)	O(38)	72.5(5)
O(8)	W(11)	O(13)	152.6(6)	O(8)	W(11)	O(9)	81.7(5)
O(8)	W(11)	O(56)	104.0(7)	O(8)	W(11)	O(15)	86.0(6)
O(9)	W(11)	O(13)	71.4(5)	O(8)	W(11)	O(57)	82.9(6)
O(9)	W(11)	O(56)	172.5(6)	O(9)	W(11)	O(15)	71.9(5)
O(13)	W(11)	O(15)	90.6(6)	O(9)	W(11)	O(57)	84.6(6)
O(13)	W(11)	O(57)	89.2(6)	O(13)	W(11)	O(56)	103.2(7)
O(15)	W(11)	O(57)	155.1(6)	O(15)	W(11)	O(56)	103.4(7)
O(30)	W(12)	O(31)	106.3(8)	O(56)	W(11)	O(57)	100.9(7)
O(30)	W(12)	O(71)	101.1(8)	O(30)	W(12)	O(46)	102.7(8)
O(31)	W(12)	O(46)	92.3(6)	O(30)	W(12)	O(78)	101.6(8)
O(31)	W(12)	O(78)	151.8(7)	O(31)	W(12)	O(71)	88.4(7)
O(46)	W(12)	O(78)	85.7(7)	O(46)	W(12)	O(71)	155.0(7)
O(32)	W(12)	O(30)	173.6(6)	O(71)	W(12)	O(78)	82.1(7)
O(32)	W(12)	O(46)	72.1(5)	O(32)	W(12)	O(31)	70.7(5)
O(32)	W(12)	O(78)	82.0(5)	O(32)	W(12)	O(71)	84.6(5)
O(27)	W(13)	O(29)	157.1(7)	O(27)	W(13)	O(28)	98.4(7)
O(27)	W(13)	O(46)	87.8(6)	O(27)	W(13)	O(32)	73.1(5)
O(28)	W(13)	O(29)	104.5(8)	O(27)	W(13)	O(47)	90.2(6)
O(28)	W(13)	O(46)	101.3(7)	O(28)	W(13)	O(32)	170.3(7)
O(29)	W(13)	O(32)	84.1(6)	O(28)	W(13)	O(47)	102.1(7)
O(29)	W(13)	O(47)	85.7(7)	O(29)	W(13)	O(46)	87.1(7)
O(32)	W(13)	O(47)	82.9(6)	O(32)	W(13)	O(46)	74.2(6)
O(4)	W(14)	O(6)	102.0(7)	O(46)	W(13)	O(47)	156.5(6)
O(4)	W(14)	O(35)	83.9(6)	O(4)	W(14)	O(8)	87.7(6)
O(4)	W(14)	O(40)	156.8(6)	O(4)	W(14)	O(39)	88.9(6)

Table S1-continued.

Angles (°)							
O(6)	W(14)	O(35)	172.0(7)	O(6)	W(14)	O(8)	103.4(7)
O(6)	W(14)	O(40)	101.1(7)	O(6)	W(14)	O(39)	100.6(7)
O(8)	W(14)	O(39)	155.9(6)	O(8)	W(14)	O(35)	82.0(5)
O(35)	W(14)	O(39)	73.9(6)	O(8)	W(14)	O(40)	88.9(7)
O(39)	W(14)	O(40)	85.0(6)	O(35)	W(14)	O(40)	72.9(6)
O(10)	W(15)	O(18)	84.0(5)	O(10)	W(15)	O(17)	84.3(5)
O(10)	W(15)	O(37)	72.1(5)	O(10)	W(15)	O(20)	72.9(5)
O(17)	W(15)	O(18)	85.7(6)	O(10)	W(15)	O(41)	171.1(6)
O(17)	W(15)	O(37)	156.1(6)	O(17)	W(15)	O(20)	88.7(6)
O(18)	W(15)	O(20)	156.7(6)	O(17)	W(15)	O(41)	102.4(7)
O(18)	W(15)	O(41)	102.2(6)	O(18)	W(15)	O(37)	88.4(6)
O(20)	W(15)	O(41)	101.1(7)	O(20)	W(15)	O(37)	87.6(6)
O(43)	W(16)	O(48)	88.8(6)	O(37)	W(15)	O(41)	101.5(7)
O(43)	W(16)	O(59)	101.4(7)	O(43)	W(16)	O(52)	83.1(6)
O(43)	W(16)	O(69)	155.0(6)	O(43)	W(16)	O(68)	84.0(6)
O(48)	W(16)	O(59)	107.1(7)	O(48)	W(16)	O(52)	83.5(6)
O(48)	W(16)	O(69)	91.7(6)	O(48)	W(16)	O(68)	152.8(6)
O(52)	W(16)	O(68)	69.7(6)	O(52)	W(16)	O(59)	168.4(7)
O(59)	W(16)	O(68)	100.0(7)	O(52)	W(16)	O(69)	72.1(6)
O(68)	W(16)	O(69)	84.2(6)	O(59)	W(16)	O(69)	102.3(7)
O(42)	W(17)	O(44)	71.3(6)	O(42)	W(17)	O(49)	156.6(7)
O(42)	W(17)	O(51)	100.5(8)	O(42)	W(17)	O(67)	86.0(6)
O(42)	W(17)	O(71)	89.4(7)	O(44)	W(17)	O(49)	85.3(7)
O(44)	W(17)	O(51)	169.5(7)	O(44)	W(17)	O(67)	72.9(6)
O(44)	W(17)	O(71)	85.0(6)	O(49)	W(17)	O(51)	102.9(9)
O(49)	W(17)	O(67)	88.8(7)	O(49)	W(17)	O(71)	86.8(7)
O(51)	W(17)	O(67)	100.4(8)	O(51)	W(17)	O(71)	101.8(8)
O(67)	W(17)	O(71)	157.8(7)	O(52)	W(18)	O(68)	73.3(6)
O(52)	W(18)	O(70)	86.1(6)	O(52)	W(18)	O(72)	71.5(6)
O(52)	W(18)	O(75)	170.2(8)	O(52)	W(18)	O(77)	84.2(6)
O(68)	W(18)	O(70)	91.4(7)	O(68)	W(18)	O(72)	88.2(8)
O(68)	W(18)	O(75)	101.7(9)	O(68)	W(18)	O(77)	157.3(7)

Table S1-continued.

Angles (°)							
O(70)	W(18)	O(72)	156.7(7)	O(70)	W(18)	O(75)	102.6(8)
O(70)	W(18)	O(77)	84.5(7)	O(72)	W(18)	O(75)	100.3(8)
O(72)	W(18)	O(77)	86.9(8)	O(75)	W(18)	O(77)	101.0(9)
O(29)	W(19)	O(45)	80.9(7)	O(29)	W(19)	O(50)	90.4(8)
O(29)	W(19)	O(64)	83.8(8)	O(29)	W(19)	O(74)	154.3(8)
O(29)	W(19)	O(76)	103.5(8)	O(45)	W(19)	O(50)	72.1(7)
O(45)	W(19)	O(64)	82.5(7)	O(45)	W(19)	O(74)	73.7(7)
O(45)	W(19)	O(76)	172.1(7)	O(50)	W(19)	O(64)	154.6(9)
O(50)	W(19)	O(74)	85.4(8)	O(50)	W(19)	O(76)	101.1(9)
O(64)	W(19)	O(74)	89.3(8)	O(64)	W(19)	O(76)	104.3(9)
O(74)	W(19)	O(76)	102.1(9)	O(45)	W(20)	O(49)	85.1(7)
O(45)	W(20)	O(50)	71.5(7)	O(45)	W(20)	O(65)	72.4(7)
O(45)	W(20)	O(78)	82.3(7)	O(45)	W(20)	O(79)	171.6(9)
O(49)	W(20)	O(50)	156.5(8)	O(49)	W(20)	O(65)	87.5(9)
O(49)	W(20)	O(78)	87.1(7)	O(49)	W(20)	O(79)	100.4(10)
O(50)	W(20)	O(65)	83.8(9)	O(50)	W(20)	O(78)	91.4(8)
O(50)	W(20)	O(79)	102.6(10)	O(65)	W(20)	O(78)	154.5(8)
O(65)	W(20)	O(79)	101.3(9)	O(78)	W(20)	O(79)	104.2(9)
O(45)	W(21)	O(65)	71.0(7)	O(45)	W(21)	O(66)	83.6(6)
O(45)	W(21)	O(74)	72.3(7)	O(45)	W(21)	O(77)	86.1(7)
O(45)	W(21)	O(80)	171.0(7)	O(65)	W(21)	O(66)	88.8(9)
O(65)	W(21)	O(74)	85.2(9)	O(65)	W(21)	O(77)	157.0(8)
O(65)	W(21)	O(80)	101.4(9)	O(66)	W(21)	O(74)	155.9(8)
O(66)	W(21)	O(77)	87.1(8)	O(66)	W(21)	O(80)	101.2(9)
O(74)	W(21)	O(77)	89.3(8)	O(74)	W(21)	O(80)	102.9(9)
O(77)	W(21)	O(80)	101.7(9)	O(47)	W(22)	O(52)	83.5(6)
O(47)	W(22)	O(64)	83.9(7)	O(47)	W(22)	O(69)	87.9(6)
O(47)	W(22)	O(72)	155.1(7)	O(47)	W(22)	O(73)	102.4(8)
O(52)	W(22)	O(64)	81.9(7)	O(52)	W(22)	O(69)	73.3(6)
O(52)	W(22)	O(72)	71.8(6)	O(52)	W(22)	O(73)	172.1(7)
O(64)	W(22)	O(69)	154.7(7)	O(64)	W(22)	O(72)	89.0(8)
O(64)	W(22)	O(73)	103.7(9)	O(69)	W(22)	O(72)	88.4(7)
O(69)	W(22)	O(73)	101.5(8)	O(72)	W(22)	O(73)	102.5(8)

Table S1-continued.

Angles (°)							
O(25)	Al(1)	O(26)	102.4(7)	O(25)	Al(1)	O(27)	174.7(7)
O(25)	Al(1)	O(31)	89.6(7)	O(25)	Al(1)	O(32)	93.2(6)
O(25)	Al(1)	O(48)	86.2(7)	O(26)	Al(1)	O(31)	95.4(7)
O(26)	Al(1)	O(32)	164.1(7)	O(26)	Al(1)	O(48)	96.0(7)
O(27)	Al(1)	O(31)	90.3(7)	O(27)	Al(1)	O(32)	81.5(6)
O(27)	Al(1)	O(48)	92.9(7)	O(31)	Al(1)	O(32)	81.9(7)
O(31)	Al(1)	O(48)	168.5(7)	O(32)	Al(1)	O(48)	87.7(6)
O(9)	Al(2)	O(11)	93.2(6)	O(9)	Al(2)	O(13)	79.2(6)
O(9)	Al(2)	O(14)	80.0(6)	O(9)	Al(2)	O(23)	163.6(7)
O(9)	Al(2)	O(58)	89.3(6)	O(11)	Al(2)	O(13)	91.7(7)
O(11)	Al(2)	O(14)	173.0(7)	O(11)	Al(2)	O(23)	102.1(7)
O(11)	Al(2)	O(58)	85.7(7)	O(13)	Al(2)	O(14)	88.8(6)
O(13)	Al(2)	O(23)	94.3(7)	O(13)	Al(2)	O(58)	168.1(7)
O(14)	Al(2)	O(58)	92.4(7)	O(23)	Al(2)	O(58)	97.6(7)
O(14)	Zr(1)	O(24)	141.9(5)	O(23)	Zr(1)	O(24)	73.0(5)
O(22)	Zr(2)	O(26)	72.1(5)	O(22)	Zr(2)	O(27)	141.3(5)
O(9)	P(1)	O(10)	112.0(8)	O(9)	P(1)	O(35)	110.2(8)
O(9)	P(1)	O(63)	107.1(8)	O(10)	P(1)	O(35)	108.5(8)
O(10)	P(1)	O(63)	110.0(8)	O(35)	P(1)	O(63)	109.0(8)
O(32)	P(2)	O(44)	109.2(9)	O(32)	P(2)	O(45)	108.8(9)
O(32)	P(2)	O(52)	109.1(8)	O(44)	P(2)	O(45)	110.1(9)
O(44)	P(2)	O(52)	111.3(9)	O(45)	P(2)	O(52)	108.3(9)
W(2)	O(1)	W(3)	124.4(8)	W(3)	O(2)	W(7)	125.5(8)
W(6)	O(3)	W(7)	152.2(8)	W(2)	O(4)	W(14)	148.4(8)
W(6)	O(7)	W(9)	151.1(8)	W(11)	O(8)	W(14)	153.3(8)
W(8)	O(9)	W(11)	88.3(5)	W(8)	O(9)	P(1)	125.1(8)
W(8)	O(9)	Al(2)	90.9(5)	W(11)	O(9)	P(1)	126.1(8)
W(11)	O(9)	Al(2)	88.3(5)	P(1)	O(9)	Al(2)	126.3(8)
W(4)	O(10)	W(9)	90.4(4)	W(4)	O(10)	W(15)	88.7(4)
W(4)	O(10)	P(1)	120.4(7)	W(9)	O(10)	W(15)	90.3(5)
W(9)	O(10)	P(1)	129.7(8)	W(15)	O(10)	P(1)	125.7(7)
W(11)	O(13)	Al(2)	121.0(8)	W(8)	O(14)	Zr(1)	142.1(7)
W(8)	O(14)	Al(2)	116.5(7)	Zr(1)	O(14)	Al(2)	101.1(6)

Table S1-continued.

Angles (°)							
W(8)	O(15)	W(11)	126.5(7)	W(8)	O(16)	W(10)	153.1(8)
W(8)	O(17)	W(15)	152.1(8)	W(10)	O(18)	W(15)	150.5(8)
W(4)	O(20)	W(15)	126.8(7)	W(13)	O(27)	Zr(2)	142.3(8)
W(13)	O(27)	Al(1)	115.1(7)	Zr(2)	O(27)	Al(1)	102.5(6)
W(13)	O(29)	W(19)	153.3(10)	W(12)	O(31)	Al(1)	119.9(9)
W(13)	O(32)	P(2)	126.5(9)	W(13)	O(32)	Al(1)	90.3(5)
P(2)	O(32)	Al(1)	128.0(9)	W(12)	O(32)	P(2)	125.1(7)
W(12)	O(32)	W(13)	87.0(4)	W(12)	O(32)	Al(1)	87.1(5)
W(1)	O(33)	W(5)	125.4(8)	W(14)	O(35)	P(1)	129.2(8)
P(1)	O(35)	W(6)	125.9(6)	P(1)	O(35)	W(10)	125.8(7)
W(6)	O(35)	W(10)	86.6(4)	W(6)	O(35)	W(14)	88.2(4)
W(10)	O(35)	W(14)	87.7(3)	W(7)	O(36)	W(9)	151.2(8)
W(9)	O(37)	W(15)	124.9(8)	W(6)	O(38)	W(10)	127.6(7)
W(6)	O(39)	W(14)	126.7(8)	W(10)	O(40)	W(14)	126.9(8)
W(1)	O(42)	W(17)	124.0(8)	W(1)	O(43)	W(16)	143.7(8)
W(1)	O(44)	W(5)	90.6(5)	W(1)	O(44)	W(17)	91.2(5)
W(1)	O(44)	P(2)	124.5(7)	W(5)	O(44)	W(17)	88.8(5)
W(5)	O(44)	P(2)	125.4(8)	W(17)	O(44)	P(2)	125.5(8)
W(19)	O(45)	W(20)	89.2(5)	W(19)	O(45)	W(21)	87.9(5)
W(19)	O(45)	P(2)	127.5(9)	W(20)	O(45)	W(21)	88.8(5)
W(20)	O(45)	P(2)	128.1(10)	W(21)	O(45)	P(2)	122.9(9)
W(12)	O(46)	W(13)	126.1(7)	W(13)	O(47)	W(22)	150.8(9)
W(16)	O(48)	Al(1)	151.4(9)	W(17)	O(49)	W(20)	148.3(9)
W(19)	O(50)	W(20)	127.1(10)	W(16)	O(52)	W(18)	90.8(5)
W(16)	O(52)	W(22)	90.2(5)	W(16)	O(52)	P(2)	120.3(8)
W(18)	O(52)	W(22)	90.9(5)	W(18)	O(52)	P(2)	126.8(8)
W(22)	O(52)	P(2)	127.1(9)	W(2)	O(53)	W(7)	127.8(8)
W(2)	O(57)	W(11)	151.1(8)	W(4)	O(58)	Al(2)	151.5(8)
W(3)	O(60)	W(4)	144.3(8)	W(4)	O(62)	W(9)	126.6(7)
W(2)	O(63)	W(3)	90.3(5)	W(2)	O(63)	P(1)	126.8(8)
W(3)	O(63)	P(1)	126.6(8)	W(7)	O(63)	W(2)	87.4(4)
W(7)	O(63)	W(3)	89.7(4)	W(7)	O(63)	P(1)	124.1(7)

Table S1-continued.

Angles (°)							
W(19)	O(64)	W(22)	155.3(11)	W(20)	O(65)	W(21)	127.8(9)
W(5)	O(66)	W(21)	151.8(9)	W(5)	O(67)	W(17)	125.3(8)
W(16)	O(68)	W(18)	126.2(8)	W(16)	O(69)	W(22)	124.4(8)
W(5)	O(70)	W(18)	152.8(9)	W(12)	O(71)	W(17)	151.1(10)
W(18)	O(72)	W(22)	125.4(9)	W(19)	O(74)	W(21)	126.1(11)
W(18)	O(77)	W(21)	148.9(11)	W(12)	O(78)	W(20)	154.0(9)

Table S2. Bond valence sum (BVS) calculation for **TBA-1**.

	BVS		BVS
W(1)	5.908	W(2)	5.998
W(3)	6.195	W(4)	5.907
W(5)	6.034	W(6)	5.995
W(7)	5.912	W(8)	6.028
W(9)	5.998	W(10)	6.029
W(11)	5.976	W(12)	5.664
W(13)	6.194	W(14)	6.071
W(15)	5.954	W(16)	6.033
W(17)	5.794	W(18)	5.989
W(19)	5.792	W(20)	6.485
W(21)	6.053	W(22)	5.923
Al(1)	2.740	Al(2)	2.673
P(1)	5.125	P(2)	4.816
O(1)	1.838	O(2)	1.895
O(3)	2.009	O(4)	1.974
O(5)	1.769	O(6)	1.745
O(7)	1.947	O(8)	1.951
O(9)	1.982	O(10)	1.939
O(11)	1.850	O(12)	1.689
O(13)	1.830	O(14)	1.857
O(15)	1.941	O(16)	1.982
O(17)	1.939	O(18)	1.933
O(19)	1.807	O(20)	1.957
O(21)	1.832	O(22)	2.075
O(23)	0.9444	O(24)	2.008
O(25)	1.734	O(26)	1.013
O(27)	1.880	O(28)	1.852
O(29)	2.009	O(30)	1.726
O(31)	1.675	O(32)	2.014
O(33)	1.931	O(34)	1.798
O(35)	2.050	O(36)	1.945
O(37)	1.909	O(38)	1.950
O(39)	1.927	O(40)	1.986

BVS		BVS	
O(41)	1.703	O(42)	1.832
O(43)	1.985	O(44)	1.916
O(45)	1.902	O(46)	1.952
O(47)	1.923	O(48)	1.845
O(49)	1.976	O(50)	1.995
O(51)	1.898	O(52)	1.866
O(53)	1.939	O(54)	1.867
O(55)	1.867	O(56)	1.877
O(57)	1.905	O(58)	1.937
O(59)	1.929	O(60)	2.004
O(61)	1.694	O(62)	1.911
O(63)	1.921	O(64)	2.041
O(65)	1.932	O(66)	1.963
O(67)	1.846	O(68)	1.966
O(69)	1.874	O(70)	1.941
O(71)	1.888	O(72)	1.914
O(73)	1.892	O(74)	1.890
O(75)	1.712	O(76)	1.488
O(77)	1.909	O(78)	1.971
O(79)	2.058	O(80)	1.887