

Synthese und Struktur neuer Übergangsmetallsubstituierter Polyoxomonoorganozinnverbindungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

der

Universität Osnabrück

Fachbereich Biologie/Chemie

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Maher Izaaryene

Osnabrück

2005

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2002 bis Juli 2005 im Fachbereich Biologie/Chemie der Universität Osnabrück unter der Leitung von Prof. Dr. Hans Reuter durchgeführt.

Referent: Prof. Dr. H. Reuter

Korreferent: Prof. Dr. M. Haase

Tag der Abgabe: 05.11.2005

Tag der mündlichen Prüfung: 01.12. 2005

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und keine anderen Hilfsmittel als die angegebenen verwendet habe. Diejenigen Stellen der Arbeit, die anderen Werken oder dem Sinn nach entnommen wurden, sind in jedem einzelnen Fall unter Abgabe der Quelle kenntlich gemacht.

Ein früherer Promotionsversuch an einer deutschen Hochschule hat nicht stattgefunden.

Für meine Eltern,
für Hakima & Anas.

Dank

Herrn Prof. Dr. H. Reuter danke ich für die interessante Themenstellung, seine stete Diskussionsbereitschaft und die vorbehaltlose Unterstützung dieser Arbeit.

Ebenso gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. M. Haase für die Übernahme des Korreferats.

Meinen Laborkollegen Henning Eickmeier und Otmane Zerzouf danke ich für zahlreiche Diskussionen und Anregungen, sowie Frau Claudia Ratermann für ihre Unterstützung bei den komplizierten Bürokratiefragen.

Den Kollegen der gesamten Arbeitsgruppe Anorganische Chemie I danke ich für die gute Zusammenarbeit bei der Betreuung von Praktika.

Mein Dank gilt auch an Herrn appl. Prof. Dr. J. Schnack und Frau Guss vom Fachbereich Physik.

Dem Land Niedersachsen und der Lichtenberg Stiftung danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

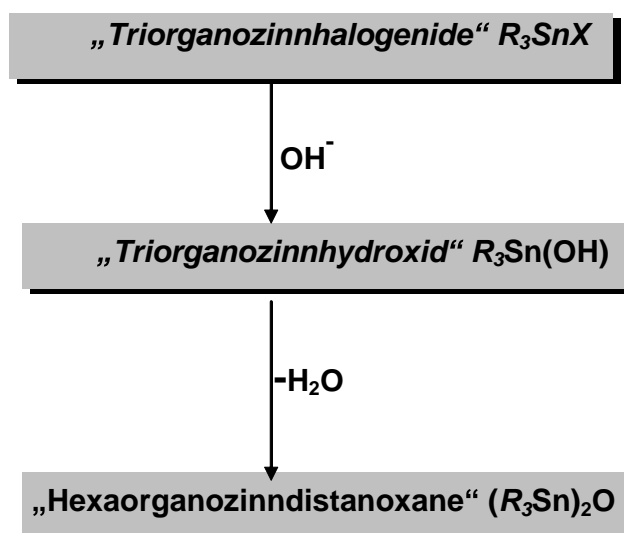
1	Einleitung	7
1.1	Monorganozinn-Sauerstoff-Verbindungen	7
1.2	Polyoxometallate	9
1.3	Strukturelle Ähnlichkeiten	12
1.4	Problemstellung	17
2	Monoorganozinn-Polyoxometal-Verbindungen	18
2.1	Oxovanadiumhaltige Organozinnverbindungen	21
2.1.1	Synthese des Oxometallderivate des $[(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Grundkörpers	22
2.1.2	$[(^i\text{PrSn})_{11}(\text{VO})\text{O}_{14}(\text{OH})_6(\text{ac})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 5 \text{DMSO}$ (1)	24
2.1.3	$[(^i\text{BuSn})_9(\text{V}^{\text{VO}})_3\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2(\text{dmf})] \cdot 4 \text{DMF}$ (2)	30
2.1.4	$[(^n\text{BuSn})_9(\text{V}^{\text{VO}})_3\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2(\text{dmsO})_2] \cdot 3 \text{DMSO}$ (3)	36
2.1.5	$[(^i\text{PrSn})_9(\text{OV})_2\text{O}_{15}(\text{OH})_9] \cdot 4.5 \text{H}_2\text{O}$ (4)	42
2.1.6	$[(^i\text{PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6][(^i\text{PrSn})_3(\text{OV})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_3] \cdot 4 \text{DMSO}$ (5)	48
2.2	Molybdänhaltige Monoorganozinnverbindungen	53
2.2.1	$[(^i\text{PrSn})_8(\text{MoO}_4)_4(\text{SnO}_6)(\text{OH})_8] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 6 \text{DMF}$ (6)	55
2.2.2	$[(^i\text{PrSn})_6(\text{MoO}_4)_4\text{O}_2(\text{OH})_6] \cdot 4 \text{DMSO}$ (7)	61
3	Weitere Monoorganozinn-Komplexverbindungen und Vanadiumverbindungen	66
3.1	$\text{Na}[(^i\text{PrSn})_{12}\text{O}_6(\text{OH})_{22}](\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 5 \text{DMSO}$ (8)	66
3.2	$\text{Na}_3\text{VO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (9)	73
4	Zusammenfassung	78
5	Ausblick	80
6	Experimenteller Teil	81
6.1	Messmethoden	81
6.2	Synthese der Edukte	82
7	Literatur	85
8	Anhang	87
8.1	$[(^i\text{PrSn})_{11}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})\text{O}_{14}(\text{OH})_6(\text{ac})] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 5 \text{DMSO}$ (1)	87
8.2	$[(^i\text{BuSn})_9(\text{V}^{\text{VO}})_3\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2(\text{dmf})] \cdot 4 \text{DMF}$ (2)	100
8.3	$[(^n\text{BuSn})_9(\text{V}^{\text{VO}})_3\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2(\text{dmsO})_2] \cdot 3 \text{DMSO}$ (3)	112
8.4	$[(^i\text{PrSn})_9(\text{OV})_2\text{O}_{15}(\text{OH})_9] \cdot 4.5 \text{H}_2\text{O}$ (4)	125
8.5	$[(^i\text{PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6][(^i\text{PrSn})_3(\text{OV})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_3] \cdot 4 \text{DMSO}$ (5)	130
8.6	$[(^i\text{PrSn})_8(\text{MoO}_4)_4(\text{SnO}_6)(\text{OH})_8] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 6 \text{DMF}$ (6)	144
8.7	$[(^i\text{PrSn})_6(\text{MoO}_4)_4\text{O}_2(\text{OH})_6] \cdot 4 \text{DMSO}$ (7)	151
8.8	$\text{Na}[(^i\text{PrSn})_{12}\text{O}_6(\text{OH})_{22}](\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 5 \text{DMSO}$ (8)	156
8.9	$\text{Na}_3\text{VO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (9)	175
9	Veröffentlichungen	182

1 Einleitung

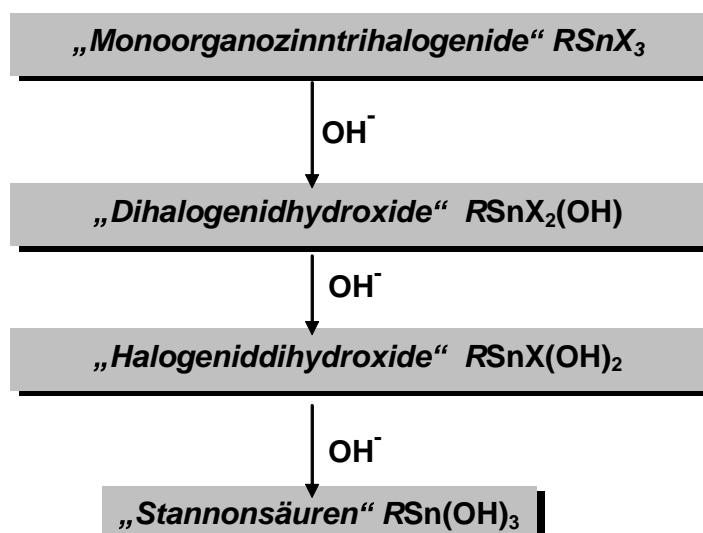
Neben den natürlich vorkommenden Oxiden und Sulfiden des Elementes Zinns sind auch die Halogenide schon lange bekannt. So gelang *Libavius* bereits um 1600 aus amalgamiertem Zinn und Quecksilber(II)Chlorid die Herstellung von Zinn(IV)-Chlorid, SnCl_4 , das daraufhin auch "Spiritus fumans Libavii", rauchender Geist des Libavius, genannt wurde [1]. Auch bei einer der ersten metallorganischen Verbindungen handelt es sich um eine Zinnverbindung, das 1849 von *Frankland* [2] synthetisierte Diethylzinndiiodid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnI}_2$. Diese Verbindung ist auch das erste Beispiel für die Verbindungsklasse der Organozinn(IV)-Halogenide $\text{R}_y\text{SnX}_{4-y}$ (R = organischer Rest, X = Halogen, $y = 1-3$) überhaupt. Verbindungen dieser Art zeigen interessante Eigenschaften. So besitzen sie neben sehr stabilen Zinn-Kohlenstoff-Bindungen auch hydrolyseempfindliche Zinn-Halogen-Bindungen.

1.1 Monorganozinn-Sauerstoff-Verbindungen

Bei der vollständigen bzw. teilweisen Hydrolyse dieser Bindungen kommt es zur Bildung von Organozinnhydroxiden bzw. Organozinnhydroxidhalogeniden, die unter geeigneten Reaktionsbedingungen zu größeren Einheiten kondensieren können. Ausgehend von den Triorganozinnhalogeniden R_3SnX erhält man so durch Hydrolyse der Zinn-Halogen-Bindung zunächst die Triorganozinnhydroxide R_3SnOH , die in einem nachfolgenden Reaktionsschritt unter Abspaltung von H_2O zu Hexaorganodistannoxanen $(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{O}$ kondensieren können (Schema 1).

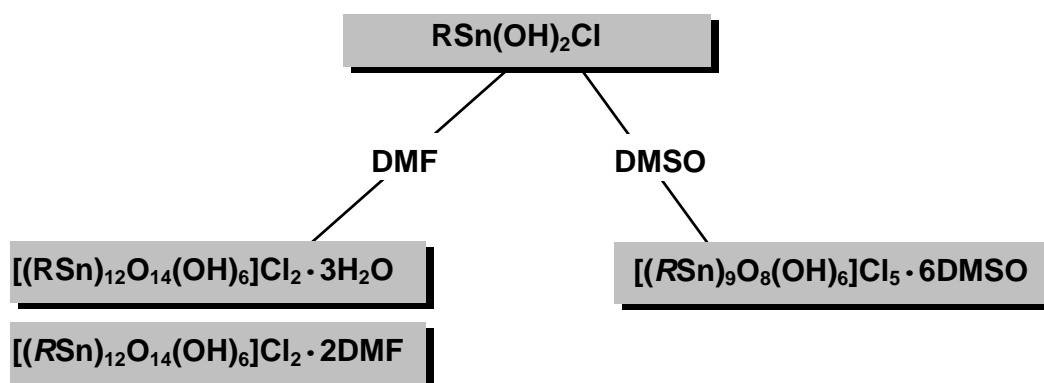


Schema 1: Hydrolysestufen von Triorganozinnhalogeniden



Schema 2 : Hydrolyse der Monoorganozinntrihalogenide

Im Falle der Monoorganozinntrihalogenide $RSnCl_3$ verläuft die Hydrolyse formal über die Hydrolysestufen der "Dihalogenidhydroxide", $RSn(OH)X_2$, "Halogeniddihydroxide" $RSn(OH)_2X$ bis hin zu den "Stannonsäuren" $RSnO(OH)_3$, die sämtlich - mit Ausnahme der Dichloridhydroxidhydrate $RSn(OH)_2Cl \cdot H_2O$ ($R = ^iPr, ^iBu$) [3] - bisher strukturell nicht charakterisiert werden konnten (Schema 2).



$R = ^iPr, ^iBu$

DMF : Dimethylformamid

DMSO: Dimethylsulfoxid

Schema 3: Kristalline Reaktionsprodukte von Monoorganozinnhydroxidhalogeniden

Unter bestimmten Reaktionsbedingungen sind jedoch auch Monoorganozinnverbindungen mit vollständig oder partiell hydrolysierten Zinn-Halogen-Bindungen als kristalline Verbindungen synthetisierbar. Diese weisen dann aber eine andere

Zusammensetzung als die formalen Hydrolysestufen auf. So beschrieben *Reuter* und *Puff* 1989 die Synthese der Verbindungen $(^i\text{PrSn})_9\text{O}_8(\text{OH})_6\text{Cl}_5 \cdot 6 \text{ DMSO}$ [4] und $[(^i\text{PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]\text{Cl}_2 \cdot \text{L}$ ($\text{L} = 2\text{DMF}$ oder $3\text{H}_2\text{O}$) [5] durch Hydrolyse-, Aggregations- und Kondensationsreaktionen von $^i\text{PrSn}(\text{OH})_2\text{Cl}$ in organischen Lösungsmitteln (DMF oder DMSO) (siehe Schema 3). Verbindungen mit prinzipiell identisch aufgebauten Kationen werden in der Folgezeit auch mit Butylgruppen als organischem Rest bekannt [6, 7, 8].

1.2 Polyoxometallate

In der Literatur werden viele Begriffe benutzt, um die Polyoxometallate zu definieren. Manchmal werden sie als Isopolyanionen, Heteropolyanionen, Heteropolysalze, Isopolysäuren, Heteropolysäuren, Polyoxoanionen, Polyanionen, Polyverbindungen und nicht zuletzt als Metall-Sauerstoff-Cluster bezeichnet, aber im Allgemeinen versteht man unter Polyoxometallaten nur die Polyanionenverbindungen von Vanadium, Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram [9-11].

Die ersten Versuche, den strukturellen Aufbau von Polyoxometallaten zu verstehen, basierten auf der von A. Werner entwickelten Koordinationstheorie. Auf deren Grundlage entstand Anfang des letzten Jahrhunderts die so genannte Miolati-Rosenheim-Theorie. Die $[\text{W}_2\text{O}_7]^{2-}$ -Einheiten sind dabei aus zwei über Ecken verknüpften WO_4 -Tetraedern aufgebaut [12] [13].

L. Pauling merkte 1929, dass die Ionenradien von Mo^{6+} und W^{6+} auch eine oktaedrische Koordination von sechs O^{2-} -Ionen ermöglichen würden. Er entwickelte daraufhin einen entsprechenden Strukturvorschlag, indem er die Strukturen der Heteropolysäuren des Molybdäns und des Wolframs, die aus 12 Metallzentren und einem Heteroelement X wie Silicium oder Phosphor bestehen, als aus einem zentralen XO_4 -Tetraeder und 12 MoO_6 - bzw. WO_6 -Oktaedern aufgebaut beschrieb. Er nahm dabei eine generelle Eckenverknüpfung aller Koordinationspolyeder an [14].

1933 gelang J.K. Keggin anhand von Pulveraufnahmen die Strukturaufklärung der Verbindung $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (siehe Abb. 1). Dabei wurde L. Paulings Annahme, dass das Anion aus WO_6 -Oktaedern aufgebaut ist, bestätigt. Es zeigte sich aber, dass die Metall-Sauerstoff-Polyeder sowohl über Ecken als auch über Kanten verknüpft sind [15]. Das Keggin-Anion besteht aus einem zentralen Phosphat-Tetraeder, das von zwölf sowohl über Ecken als auch über Kanten verknüpften Wolfram-Sauerstoff-Oktaedern umgeben ist.

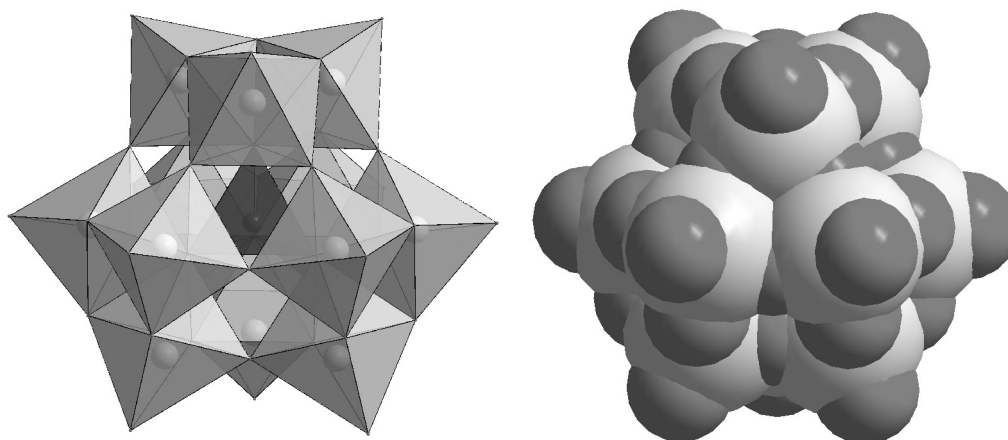


Abbildung 1: Struktur des Keggin-Anions als Polyedermodell (links) und als Kalottenmodell (rechts).

Nachdem Evans 1948 die Struktur des $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ -Anions aufklärte [16], entwickelte sich die Röntgenstrukturanalyse zu einer immer wichtigeren Methode in der Polyanionenchemie.

Diese grundlegenden Strukturprinzipien und die Weiterentwicklung der Röntgenkristallographie führten im Lauf der Jahre zur Strukturaufklärung weiterer Polyoxometallat-Cluster. Die verbesserte Detektionstechnik und die Entwicklungen im Bereich der Datenverarbeitung ermöglichen immer kürzere Mess- und Rechenzeiten und es gelingt daher zunehmend auch die Röntgenstrukturanalyse großer, komplex aufgebauter Polyoxometallate zu beschreiben.

Heute klassifiziert man die Polyoxometallate bzw. Polyoxoanionen in zwei Gruppen: Isopolyanionen und Heteropolyanionen. Beispiele sind das Heteropolyanion $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ und das Isopolyanion $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$. Beide sind in Abb. 2 dargestellt. Die Klasse der Heteropolyanionen, bei denen ein oder mehrere Heteroatome in der Struktur vorliegen, wird durch drei Strukturtypen repräsentiert. Der von Abb. 1 bekannte Keggin Strukturtyp und seine verschiedenen Isomeren, der Dawson Strukturtyp [17] (siehe Abb. 3) und der Anderson Strukturtyp. Zurzeit sind über 70 Elemente aus allen Gruppen des Periodensystems mit Ausnahme der Edelgase als Heteroatome in Polyoxometallaten bekannt.

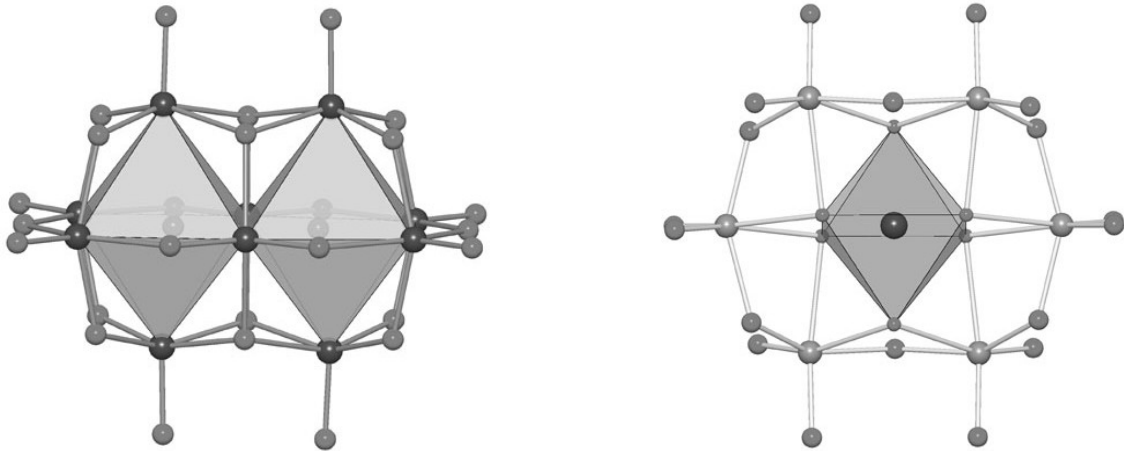


Abbildung 2: Das Isopolyanion: $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ rechts und links das Heteropolyanion $[Te Mo_6 O_{24}]$.

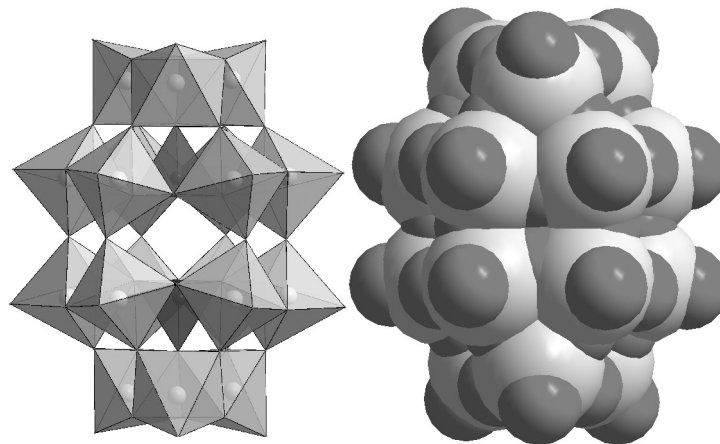


Abbildung 3: Der Dawson Strukturtyp als Polyederdarstellung links und als Kalottenmodell rechts.

Die erste Verbindung der Polyoxometallate mit einem organischen Rest wurde in 1977 von Klemperer [18] synthetisiert. In den letzten Jahren hat sich die Chemie der Polyoxometallate mit organischen Resten sehr rasch entwickelt. Es gibt zwei unterschiedliche Typen von organometallischen Strukturen; entweder ist die RM-Gruppe ein Teil des Polyoxoanions oder sie ist terminal an ein Sauerstoffatom des Grundgerüsts gebunden. Beispiele für beide Fälle zeigen die Abb. 4 und 5.

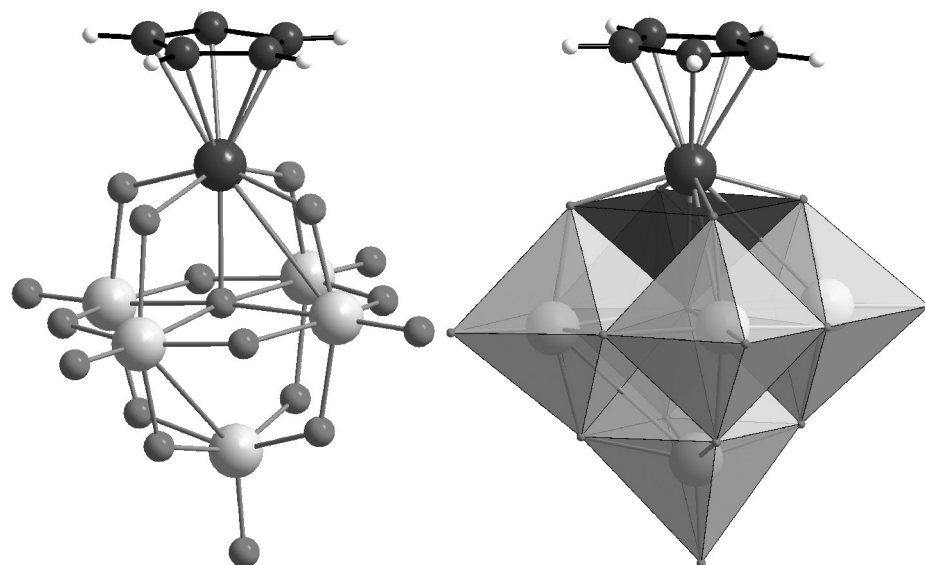


Abbildung 4: Das $[\text{CpTiW}_5\text{O}_{18}]^{3-}$ Polyoxoanion mit seinem organischen Rest als Teil des Grundgerüsts [18].

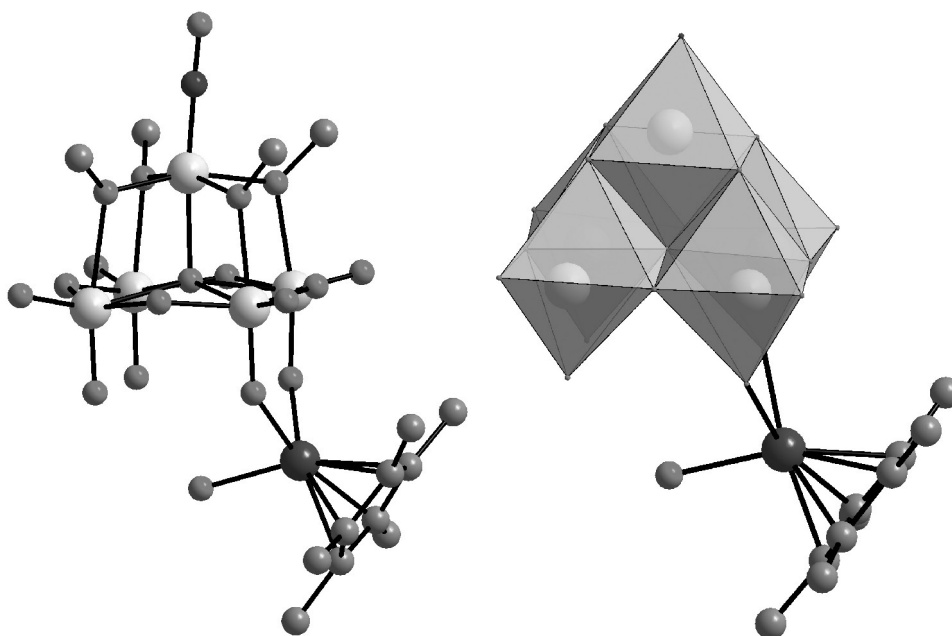


Abbildung 5: Das $[\text{CpRhMo}_5\text{O}_{19}]^-$ Polyoxoanion mit dem terminalen organischen Rest [19]

1.3 Strukturelle Ähnlichkeiten

- Das $[(^i\text{PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Kation

Das im $[(^i\text{PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ gefundene Metall-Sauerstoff-Gerüst ist in Abb. 6 als Kugel-Stab-Modell dargestellt. Im Idealfall weist es die Symmetrie D_{3d} auf: es enthält eine dreizählige Achse, die durch die Atome O(9) und O(19) verläuft, drei parallel zu dieser Achse verlaufende Spiegelebenen [definiert z. B. durch Sn(1), Sn(2), O(9), O(10), O(19), O(20), Sn(7) und Sn(8)] sowie drei zweizählige Achsen, die durch die Mittelpunkte zweier sich

gegenüberliegender Zinn-Sauerstoff-Vierringe [z. B. Sn(1)-O(1)-Sn(3)-O(2) und Sn(7)-O(11)-Sn(9)-O(12)] verlaufen und die den Winkel zwischen je zwei zweizähligen Achsen halbieren. Aus der Kombination dieser Symmetrieelemente ergibt sich ein Inversionszentrum in der Mitte des Käfigmoleküls. Häufig reduziert sich die Symmetrie allerdings auf C_{2h} , (eine zweizählige Achse und eine senkrecht dazu liegende Spiegelebene, beide zusammen erzeugen ein Inversionszentrum) wie in $[(^i\text{PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{DMF}$ oder C_i (ein Inversionszentrum), wie in der Verbindung $[(^i\text{PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

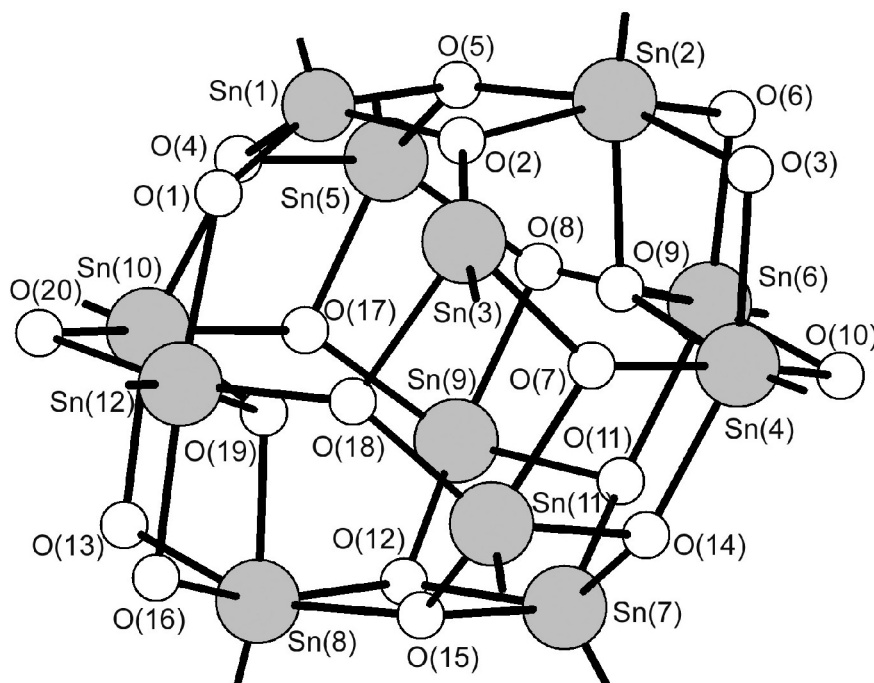


Abbildung 6: Perspektivische Darstellung des Zinn-Sauerstoff-Gerüsts des $[(^i\text{PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Ions mit der Bezeichnung der Atome.

Das Käfigion enthält als primäre Baueinheiten sechs quadratisch-pyramidal aufgebaute $\{\text{RSnO}_4\}$ -Gruppen, die über gemeinsame Kanten zu einem zentralen Ring verbunden sind sowie sechs oktaedrische $\{\text{RSnO}_5\}$ -Gruppen, von denen je drei über gemeinsame Kanten zu trimeren Einheiten verknüpft sind (siehe Abb. 7). Diese trimeren Einheiten sind an beiden Seiten an den zentralen Ring ankondensiert. Die Verknüpfung der Oktaeder mit dem zentralen Ring erfolgt sowohl über gemeinsame Ecken als auch über gemeinsame Kanten.

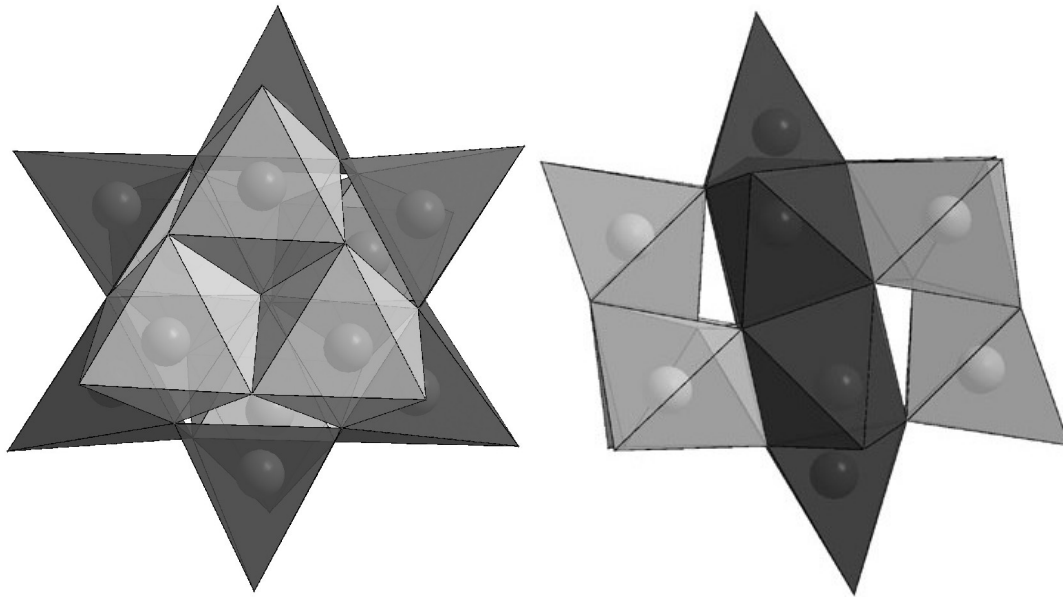


Abbildung 7: Polyederdarstellung des zentralen Rings aus quadratisch-pyramidalen $\{\text{RSnO}_4\}$ -Einheiten und in der Mitte der trimeren oktaedrischen $\{\text{RSnO}_5\}$ -Einheiten.

Von den zwanzig Sauerstoffatomen des $[(^i\text{PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Ions verbrücken zwölf als μ_3 -O-Atome jeweils zwei quadratisch-pyramidal koordinierte Zinnatome sowie ein Zinnatom, das oktaedrisch koordiniert ist. Zwei weitere μ_3 -Sauerstoffatome befinden sich im Käfiginneren und verknüpfen je drei oktaedrisch koordinierte Zinnatome. Die restlichen sechs Sauerstoffatome sind Bestandteil von μ_2 -Hydroxylgruppen und verbinden jeweils zwei oktaedrisch koordinierte Zinnatome.

- **Das $[(\text{OV})_{12}\text{O}_{12}\text{F}_2(\text{OH})_6]^{6-}$ -Anion**

Das im $[(^i\text{PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Ion auftretende Verknüpfungsmuster von Metall- und Sauerstoffatomen ist nicht ausschließlich auf zinnorganische Verbindungen beschränkt. Müller *et al.* publizierten 1993 die Struktur des $[(\text{OV})_{12}\text{O}_{12}\text{F}_2(\text{OH})_6]^{6-}$ -Anions [19] das prinzipiell den gleichen Aufbau wie das $[(^i\text{PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Käfigkation zeigt (siehe Abb.9). An Stelle der Zinnatome treten hier die Vanadiumatome als Zentralatome in den quadratisch-pyramidalen $\{\text{OVO}_4\}$ - und oktaedrischen $\{\text{OVO}_4\text{F}\}$ -Einheiten auf.

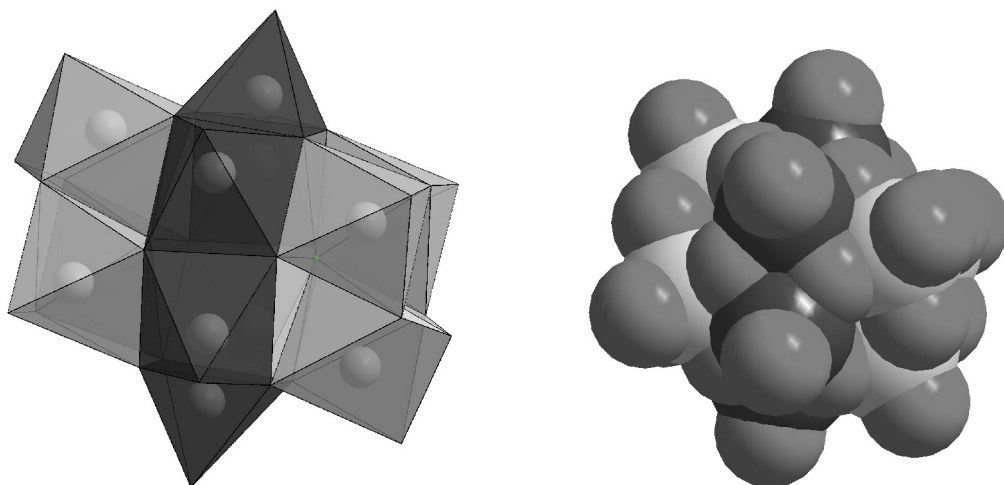


Abbildung 8: Polyederdarstellung des $[(OV)_6O_{12}F_2(OH)_6]^{6-}$ -Ions; die oktaedrischen Baueinheiten sind dunkelgrau, die quadratisch-pyramidalen Baueinheiten sind als hellgraue Polyeder dargestellt, rechts dargestellt ist das Kalottenmodell [20].

- **Das $[Na\subset(iPrSn_{12})O_4(OH)_{24}]^{5+}$ -Kation**

Der Aufbau des $[(iPrSn)_{12}O_{14}(OH)_6]^{2+}$ -Ion ähnelt stark dem Aufbau von Polyoxometallaten des Vanadiums, Molybdäns oder Wolframs. Insbesondere trimere kantenverknüpfte Baueinheiten, wie die oben beschriebenen, finden sich in allen Varianten des Keggin-Strukturtyps, die von zahlreichen Heteropolysäuren des Molybdäns und Wolframs eingenommen werden [15]. Interessanterweise wird die Ausbildung einer γ -Keggin-Struktur auch im Kation der in Abb. 10 dargestellten, von *Reuter* [21] beschriebenen Verbindung $[Na\subset(iPrSn_{12})O_4(OH)_{24}][Ag_7I_{11}]Cl \cdot H_2O_{10} \cdot DMSO$, beobachtet.

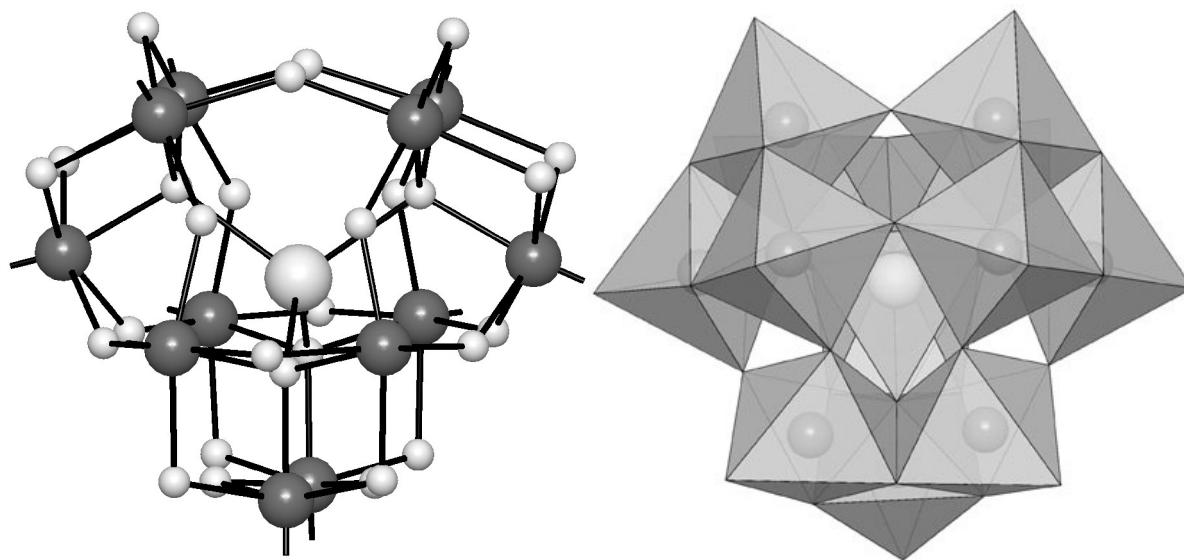


Abbildung 9: Kugel-Stab und Polyederdarstellung des γ -Keggin-Ions $[Na\subset(iPrSn_{12})O_4(OH)_{24}]^{5+}$ [21].

Die Beispiele sowohl des $[(^i\text{PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Kations und des $[(\text{OV})_6\text{O}_{12}\text{F}_2(\text{OH})_6]^{6-}$ -Anions als auch des $[\text{Na} \subset (^i\text{PrSn}_{12})\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{5+}$ -Kations und der Heteropolysäuren zeigen, dass es möglich ist, durch den so genannten Selbstorganisationprozess¹, eine bestimmte Struktur für ein Molekül oder Ion auszubilden, auch wenn die konstituierenden Bausteine eine deutlich unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen.

¹ Selbstorganisationprozess ist eine Bezeichnung für die Erscheinung, dass aus den niedermolekularen Komponenten eines Systems spontan definierte höhermolekulare Verbindungen entstehen.

1.4 Problemstellung

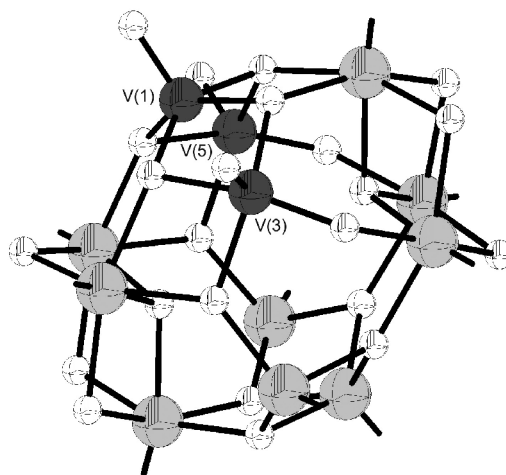
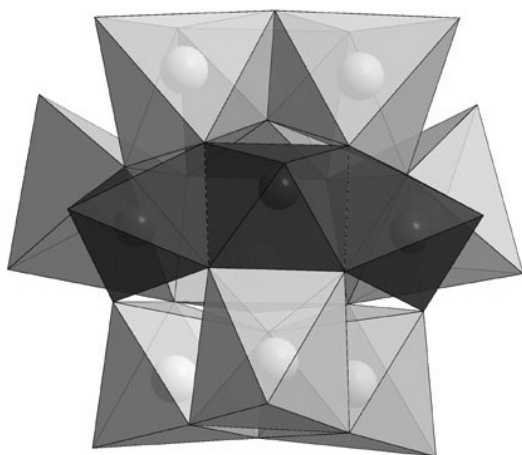
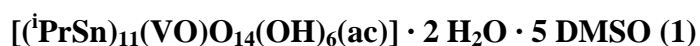
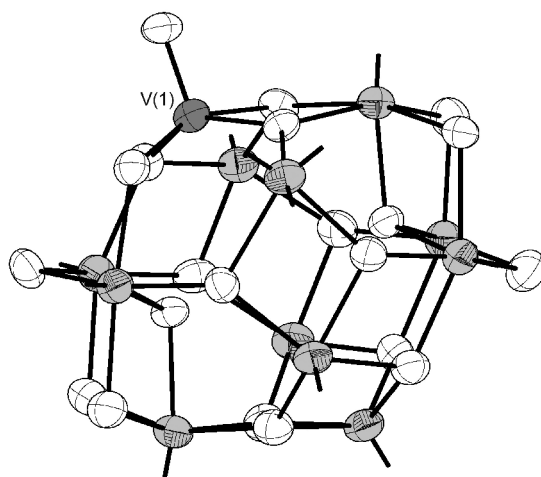
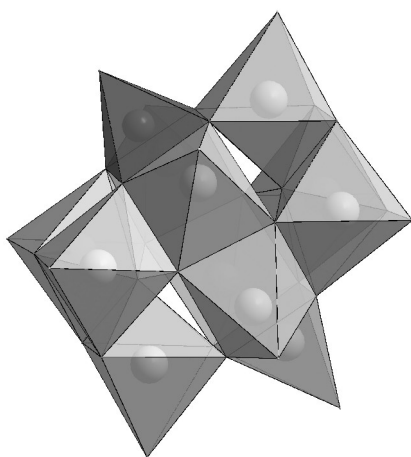
Das Auftreten so ähnlicher Strukturen und Strukturtypen in Polyoxometallaten auf der einen Seite und metallorganischen Monoorganozinn-Sauerstoff-Verbindungen auf der anderen Seite ließ vermuten, dass es möglich sein sollte, in Monoorganozinn-Sauerstoff-Verbindungen wie dem $[(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Kation, einzelne Zinnpositionen durch andere übergangsmetallhaltige Baugruppen zu ersetzen. In der vorliegenden Arbeit wird versucht eine oder mehrere der Monoorganozinn-Baueinheiten im Grundgerüst des Zinn-Sauerstoff-Käfigs durch baugleiche oder andersartige Polyoxo-Übergangsmetall-Baueinheiten zu ersetzen. Der Schwerpunkt der experimentellen Arbeit liegt hierbei im Bereich der Übergangsmetalle Vanadium und Molybdän.

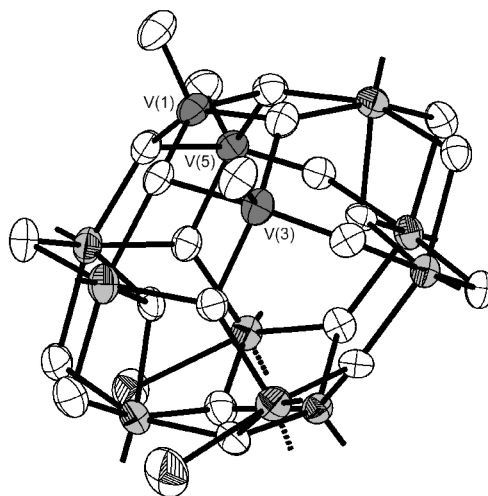
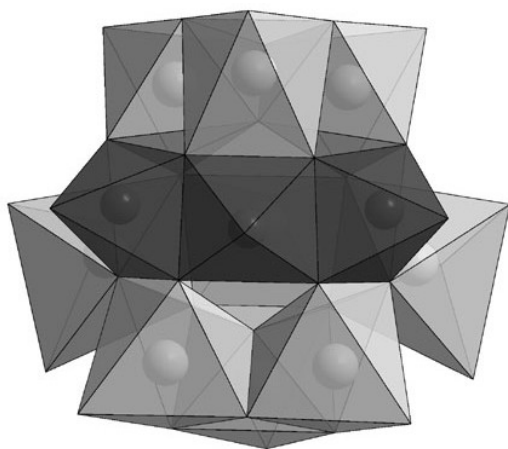
2 Monoorganozinn-Polyoxometal-Verbindungen

• Ergebnisse und Übersicht

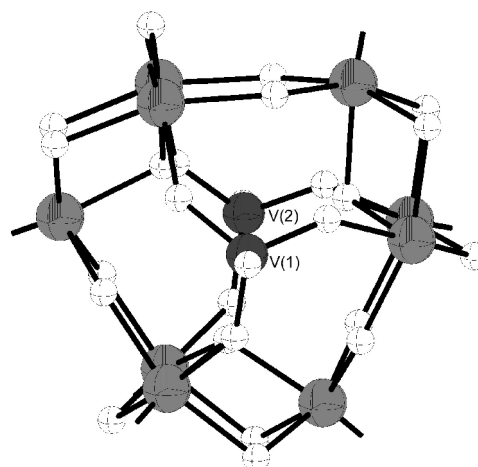
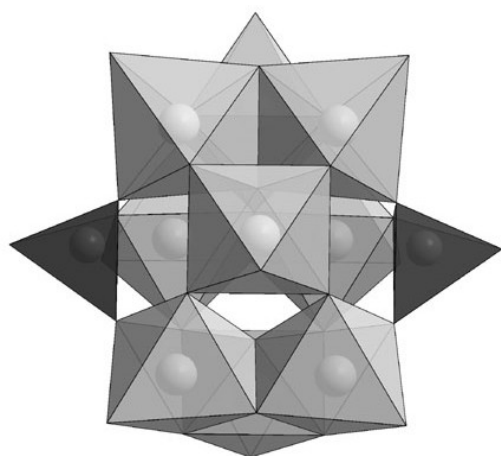
Insgesamt wurden fünf Oxovanadium- und zwei Molybdänhaltige-Organozinnverbindungen sowie eine Natriumhaltige Organozinnverbindung neu hergestellt.

In der Abbildungsübersicht sind die Zinn-Atome hellgrau und die Heterometall-Atome dunkelgrau dargestellt, links ist jeweils das Polyeder- und rechts das Kugelstabmodell abgebildet.

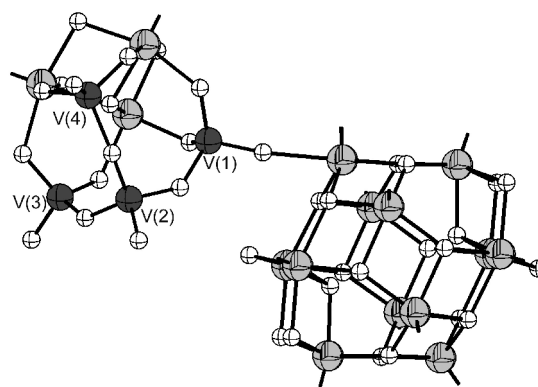
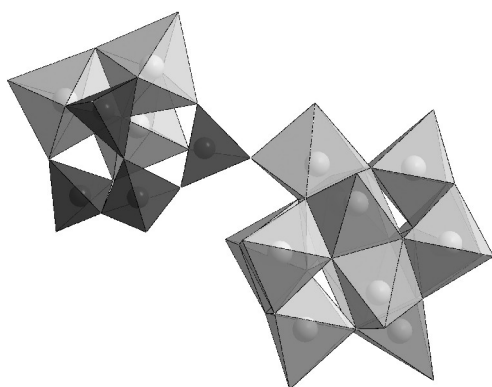




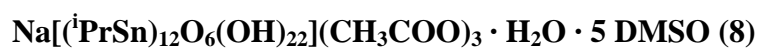
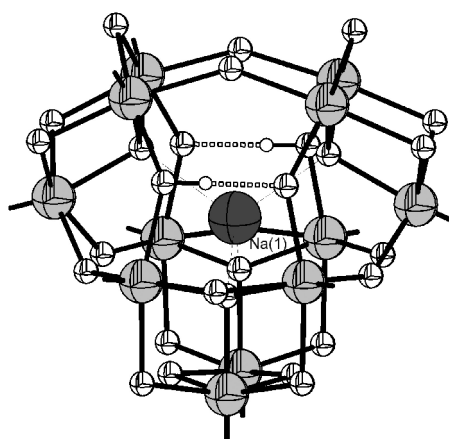
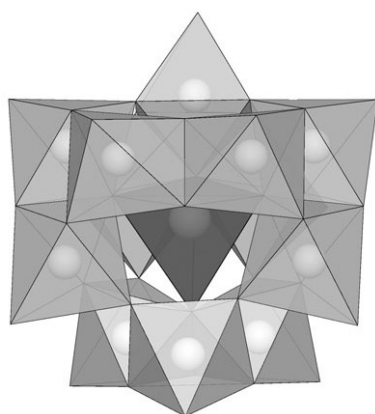
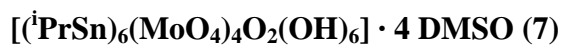
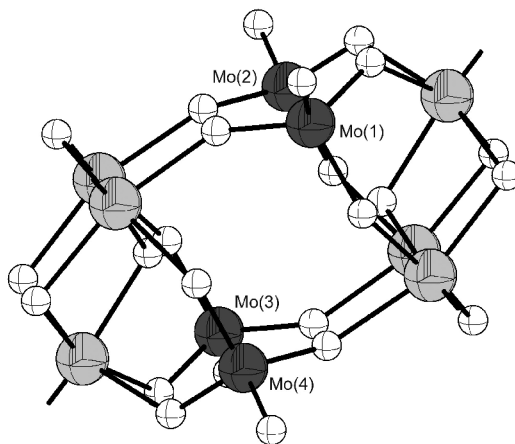
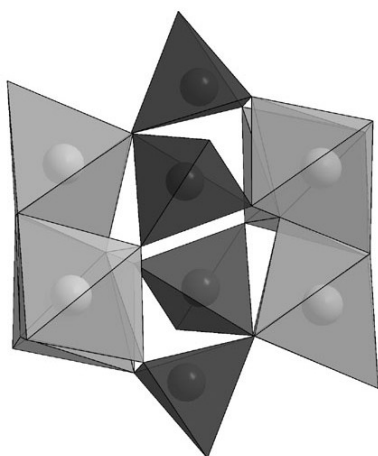
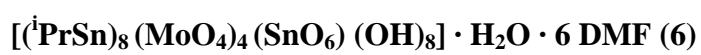
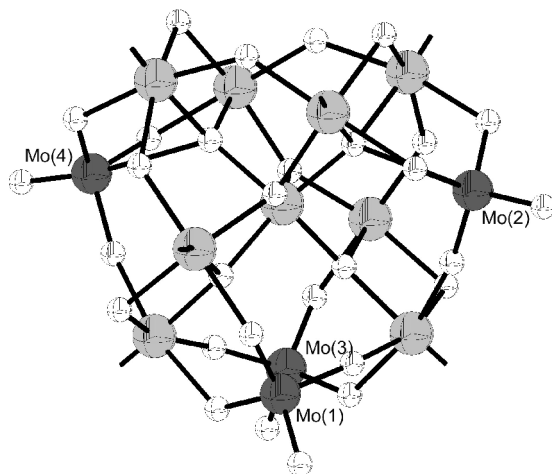
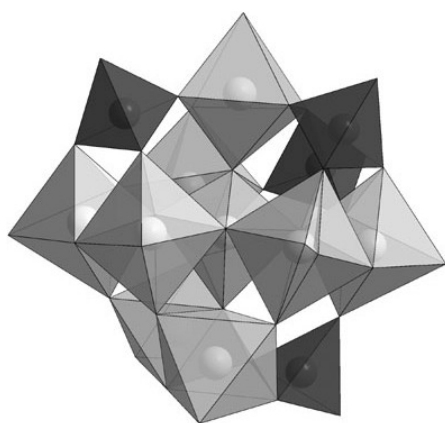
$[(^n\text{BuSn})_9(\text{V}^{\text{V}}\text{O})_3\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2(\text{dmsO})_2] \cdot 3 \text{ DMSO}$ (3)



$[(^i\text{PrSn})_9(\text{OV})_2\text{O}_{15}(\text{OH})_9] \cdot 4.5 \text{ H}_2\text{O}$ (4)



$[(^i\text{PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6][(^i\text{PrSn})_3(\text{OV})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_3] \cdot 4 \text{ DMSO}$ (5)



2.1 Oxovanadiumhaltige Organozinnverbindungen

Die erste Verbindung dieser Art wurde durch *Reuter* und *Kastner* synthetisiert und beschrieben [22]. Es handelt sich um die Verbindung $[(^i\text{PrSn})_{11}(\text{VO})\text{O}_{14}(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Struktur der hier gefundenen Käfigverbindung leitet sich vom $[(^i\text{PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Kation ab und weist eine ikosaedrische Anordnung der Metallatome auf. Der Einbau der quadratisch-pyramidal koordinierten Vanadiumatome mit einem doppelt gebundenen apikalen Sauerstoffatom und vier einfach gebundenen basalen Sauerstoffatomen erfolgt anstelle von quadratisch-pyramidal koordinierten Zinnatomen (siehe Abb. 11).

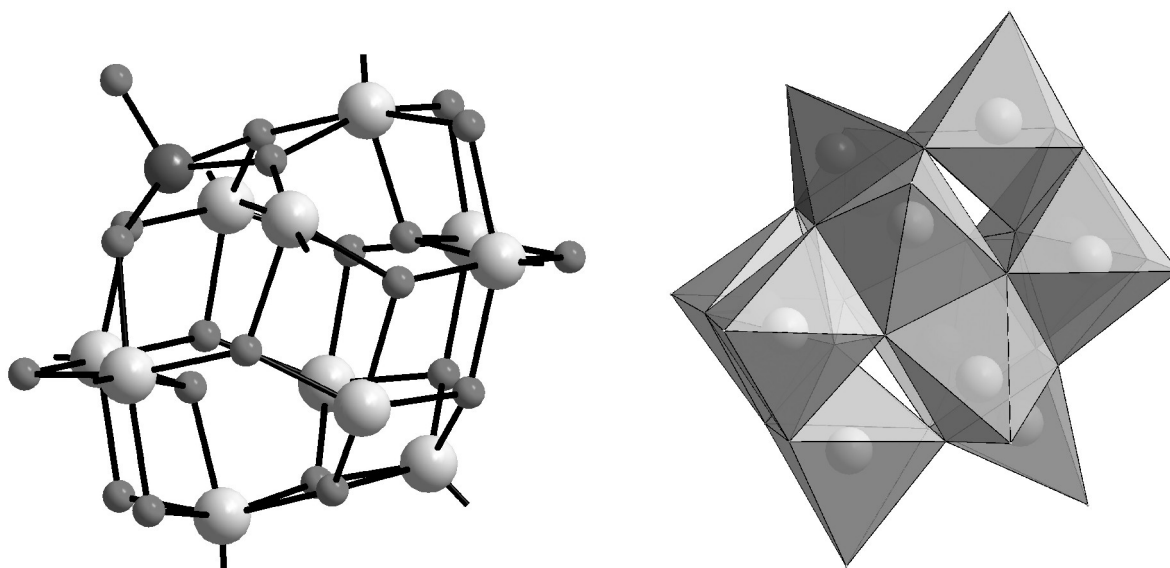


Abbildung 10: Kugel-Stab- und Polyedermodell des $[(^i\text{PrSn})_{11}(\text{VO})\text{O}_{18}(\text{OH})_6]$ -Moleküls: aufgrund der Übersichtlichkeit werden die Positionen der organischen Gruppen durch die Sn-C-Bindung angedeutet.

Andere Oxovanadiumhaltige Organozinnverbindungen sind in der Literatur zwar bekannt, allerdings fand man bisher nur koordinative Bindungen des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms der Vanadylgruppe an das Zinnatom [23]. Organozinnverbindungen, in denen das Vanadium in quadratisch-pyramidalen $\{\text{OVO}_4\}$ - oder oktaedrischen $\{\text{OVO}_5\}$ -Umgebung vorkommt, sind bisher nicht beschrieben worden.

2.1.1 Synthese des Oxometallderivate des $[(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Grundkörpers

Allgemeines

Die Synthesen der einzelnen Verbindungen erfolgten im Allgemeinen durch Reaktion von $\text{RSn}(\text{OH})_2\text{Cl}$ [1, 2, 3] mit Vanadin(IV)-oxidacetylacetonat in DMF oder DMSO. Details zu den Synthesen sind bei den einzelnen Verbindungen beschrieben.

Die Substitution von $\{\text{RSnO}_4\}$ - durch $\{\text{OVO}_4\}$ -Gruppen im $[(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Käfig führt beim Ersatz einer $[\text{RSn}]$ -Gruppe durch eine $[\text{VO}]^{2+}$ -Gruppe mit vierwertigem Vanadium das die Ladung des Käfigs um 1 verringert.

Zum anderen kann durch die im Vergleich zur Sn-O-Bindungen kürzeren V-O-Bindungen in Verbindungen mit quadratisch-pyramidalen $\{\text{OVO}_4\}$ -Gruppierungen eine Verzerrung des Grundgerüsts erfolgen.

Beschreibung und Nomenklatur des ikosaedrischen Grundgerüsts

Die Oxometallderivate des $[(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Grundkörpers weisen - wie der Grundkörper selber - alle eine ikosaedrische Anordnung der Metallatome auf (siehe Abb. 12). Um zu verdeutlichen, an welchen Positionen des ikosaedrischen Grundgerüsts die Substitution von Zinn durch Vanadium (als Beispiel für ein Metallatom) stattfindet, soll hier die Ikosaedernomenklatur benutzt werden, die auch in anderen ikosaedrisch aufgebauten Verbindungen angewendet wird.

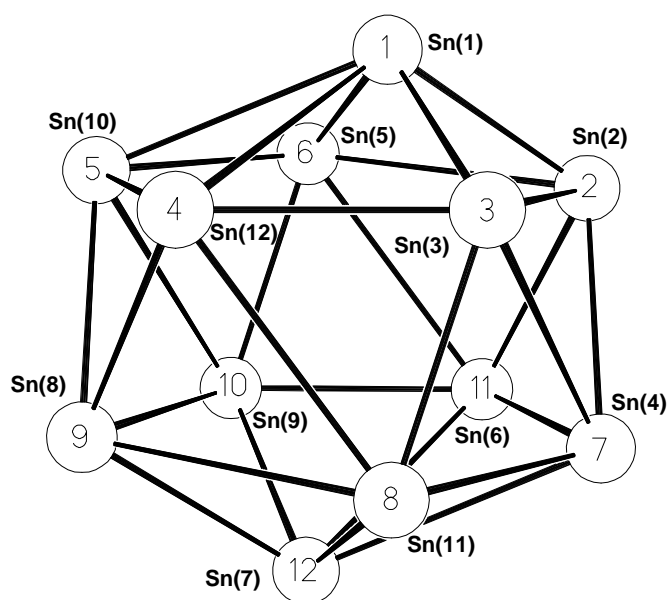


Abbildung 11: Numerierung der Ikosaederpositionen am Beispiel eines $[(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Ions. Die Beschriftung innerhalb der Atome entspricht der Ikosaedernumerierung, neben den Atomen die Numerierung im $[(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Ion.

Die Nummerierung der Atome wurde dabei so gewählt, dass die Positionen der Atome 1 und 2 der Ikosaedernomenklatur den Positionen der Atome V(1) und Sn(2) in den Derivaten des $[(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Ions entsprechen (siehe Abb. 13.).

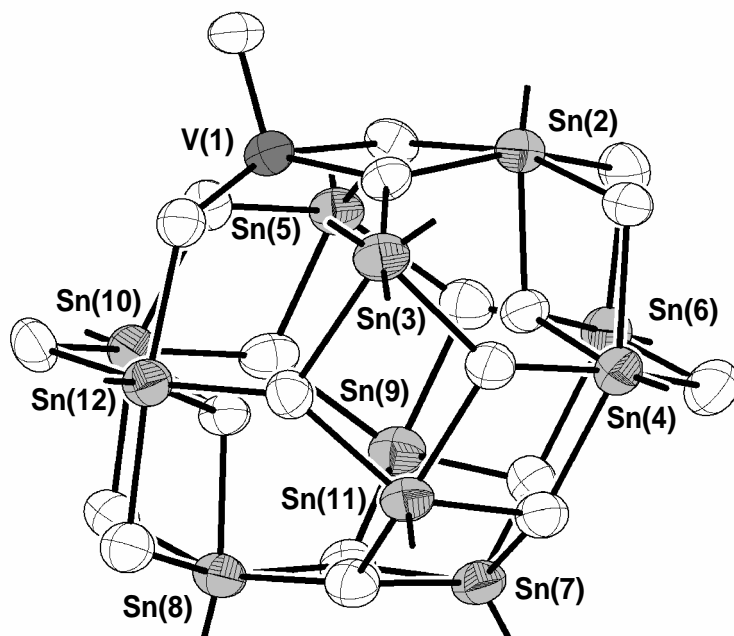


Abbildung 12: Beispiel eines Oxovanadiumderivate des $[(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ Grundkörpers mit einem Vanadiumatom.

In einem idealen Ikosaeder sind alle Positionen äquivalent und somit ununterscheidbar. Diese hohe Symmetrie wird bereits im $[(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Ion durch die vorhandenen Sauerstoffatome erniedrigt, der Ikosaeder selbst wird verzerrt. Der Einbau von Vanadiumatomen an einigen Stellen des verzerrten Ikosaeders führt zu einer weiteren Erniedrigung der Symmetrie.

2.1.2 $[(^i\text{PrSn})_{11}(\text{VO})\text{O}_{14}(\text{OH})_6(\text{ac})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 5 \text{DMSO} (\mathbf{1})$

Synthese

In einer 100 ml Kristallisierschale wurde 0.5 g $^i\text{PrSn}(\text{OH})_2\text{Cl}$ (2 mmol) mit 0,25 g (1.35 mmol) Natriumorthovanadat $\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und 5 ml 1M Natriumacetat in 50 ml DMSO 5 min unter Rühren erhitzt und weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe klare Lösung wurde in der Kristallisierschale bei Raumtemperatur eingeengt. Nach 4 Wochen kristallisierte **1** in Form grüner Blöcke. Diese Kristalle sind in Mutterlauge stabil, verwittern allerdings außerhalb dieser Mutterlauge innerhalb ein paar Minuten durch Lösungsmittelabgabe.

Struktur

Die Strukturlösung erfolgte mit den direkten Methoden des Programms SHELXS-97, die Verfeinerung nach dem Least-Squares-Verfahren gegen F^2 des Programms SHELXL-97. Alle Metallatome, sowie die Sauerstoffatome des Käfigkations konnten anisotrop, die übrigen Atome isotrop verfeinert werden. Für alle Wasserstoffatome wurde ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor verfeinert.

Weitere Details zur Strukturverfeinerung sind in Tab. 1 wiedergegeben, die Atomkoordinaten finden sich in Anhang 1.

Die Elementarzelle von **1** enthält zwei Formeleinheiten. Da alle Atome auf allgemeinen Lagen liegen, deren Zähligkeit in der Raumgruppe $P\bar{1}$ zwei ist, besteht die asymmetrische Einheit aus einem $[(^i\text{PrSn})_{11}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^+$ -Ion, **1a**, einem Acetat-Ion, fünf DMSO-Molekülen und zwei Molekülen Wasser.

Die charakteristische Baueinheit der Kristallstruktur ist das in Abb. 13 dargestellte Käfigion **1a**. Es besteht wie, das $[(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Ion aus zwei trimeren, kantenverknüpften $\{^i\text{PrSnO}_5\}$ -Oktaedern, die über einen Ring von fünf quadratisch-pyramidalen $\{\text{RSnO}_4\}$ -Gruppen und einer quadratisch-pyramidalen $\{\text{OVO}_4\}$ -Gruppe miteinander verbunden sind.

Tabelle 1: Experimentelle Daten zur Strukturverfeinerung an **1**.

Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Summenformel	C ₄₅ H ₁₂₀ O ₃₀ S ₅ Sn ₁₁ V
Molare Masse	2658.24
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1 (no 2)
Elementarzelle	a = 14.452(7) Å b = 14.901(2) Å c = 20.898(3) Å $\alpha = 91.80(1)^\circ$ $\beta = 92.81(2)^\circ$ $\gamma = 97.29(2)^\circ$
Volumen	4456(2) Å ³
Z	2
Dichte	1.981 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	3.305 mm ⁻¹
F(000)	2566
Kristalldimensionen	0.5 x 0.4 x 0.3 mm
Kristallbeschreibung	Nadeln
Kristallfarbe	Gelb-Grün
Gemessener θ -Bereich	1.77 - 22.00°
Indexgrenzen	-1 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -22 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe/ Unabhängige Reflexe	11958 / 10375 [R(int) = 0.0343]
Completeness to $\theta = 22.00^\circ$	94.8 %
Absorptionskorrektur	Empirical
max./min. Transmission	1.0000 und 0.8749
Verfeinungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	10375 / 67 / 674
Goodness-of-fit on F ²	1.036
R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0582, wR ₂ = 0.1433
R-Werte [alle Daten]	R ₁ = 0.0818, wR ₂ = 0.1632
Extinctionkoeffizient	0.00021(4)
Max. und Min. der letzte Verfeinerung	1.048 und -1.709 eÅ ⁻³

^a $R1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$

^b $wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$

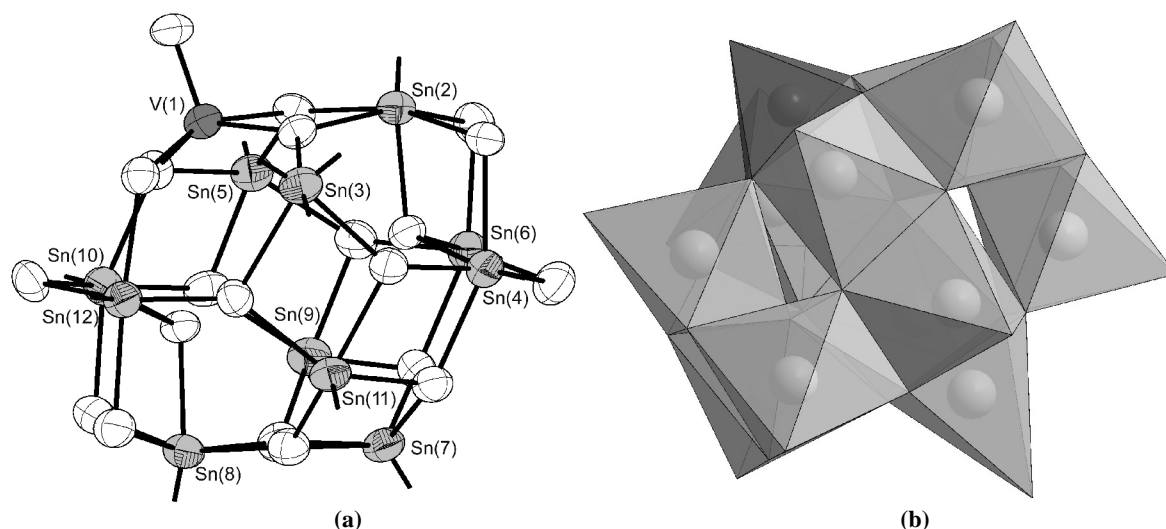


Abbildung 13: (a) Thermische Schwingungsellipsoide von **1a**. Die Zinnatome sind hellgrau, das Vanadiumatom dunkelgrau und die Sauerstoffatome sind weiß dargestellt. Die Positionen der organischen Gruppen sind durch die Sn-C-Bindung angedeutet, (b) Dieselbe Struktur als Polyedermodell, Polyeder um Zinn sind grau, um Vanadium dunkel grau dargestellt.

Die Metallatome sind verzerrt ikosaedrisch angeordnet, die V-Sn-Abstände liegen im Bereich von 3.093 - 3.757 Å, Sn-Sn Abstände bei 3.191 - 3.842 Å. Im Vergleich zum $[(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Ion ist eine der quadratisch-pyramidalen $\{\text{RSnO}_4\}$ -Gruppen durch eine ebenfalls quadratisch-pyramidale $\{\text{OVO}_4\}$ -Gruppe ersetzt. Der Einbau des Vanadiumatoms erfolgt an der Position, die der des Zinnatoms Sn(1) im $[(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Ion, d.h. der Position 1 im Ikosaeder, entspricht. Da eine $[\text{PrSn}]^{3+}$ -Gruppe durch eine $[\text{OV}]^{2+}$ -Gruppe ersetzt wird, sinkt die Ladung des Kations von +2 auf +1, es wird ein Acetat-Anion in der Kristallstruktur beobachtet (Siehe Abb. 16). Die Berechnung der Bindungswertsummen um die Vanadiumatome ergibt eine Ladung von +3.956 für V(1) in guter Übereinstimmung mit der Oxidationszahl von +4 für Vanadium.

Tabelle 2: Atom- und Winkel- Abstände für die $\{\text{OVO}_4\}$ -Gruppe und die $\{\text{PrSnO}_4\}$ -Gruppe:

V(1) – O(1)	173.1(9)	O(1) – V(1) – O(2)	94.5(4)
V(1) – O(2)	191.8(8)	O(1) – V(1) – O(4)	92.9(4)
V(1) – O(4)	196.6(9)	O(1) – V(1) – O(5)	153.3(4)
V(1) – O(5)	204.3(9)	O(2) – V(1) – O(4)	140.3(4)
		O(2) – V(1) – O(5)	78.7(4)
		O(4) – V(1) – O(5)	77.5(4)
Sn(5) – O(4)	208.6(9)	O(4) – Sn(5) – O(5)	75.8(3)
Sn(5) – O(5)	199.5(8)	O(4) – Sn(5) – O(8)	139.3(4)
Sn(5) – O(8)	207.2(9)	O(4) – Sn(5) – O(17)	78.9(4)
Sn(5) – O(17)	206.6(9)	O(5) – Sn(5) – O(8)	96.4(4)
		O(5) – Sn(5) – O(17)	132.7(3)
		O(8) – Sn(5) – O(17)	78.1(4)

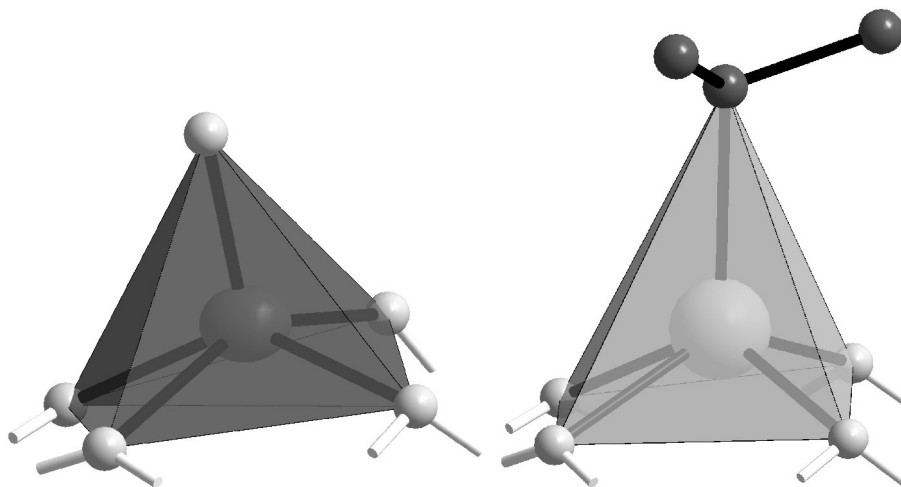


Abbildung 14: Die quadratisch-pyramidale Koordinationpolyeder um Vanadium und Zinnatom: links V(1), rechts Sn(7)

Abb. 14 zeigt die Ähnlichkeit zwischen der quadratisch-pyramidalen $\{OVO_4\}$ -Gruppe und einer quadratisch-pyramidalen $\{R\text{SnO}_4\}$ -Gruppe am Beispiel des Zinnatoms Sn(7). Insgesamt zeigt die $\{OVO_4\}$ -Gruppe kürzere Metall-Sauerstoff_{basal}-Bindungslängen als die $\{^i\text{PrSnO}_4\}$ -Gruppen ($d_{\text{V-O}} = 1.918\text{--}2.043 \text{ \AA}$, gemittelt 1.980 \AA ; $d_{\text{Sn-O}} = 1.992\text{--}2.135 \text{ \AA}$, gemittelt 2.049 \AA), der V-O_{apikal} Abstand beträgt $1.731(9) \text{ \AA}$

Die hier beobachtete Bindungslängenverkürzung durch die Substitution eines Zinnatoms durch ein Vanadiumatom bleibt strukturell ohne weiteren Einfluss auf den Rest des Moleküls. Weder kommt es zu Veränderungen in den Koordinationssphären anderer Zinnatome, noch werden extreme Unterschiede in den V-O-Bindungslängen um das Vanadiumatom selbst beobachtet.

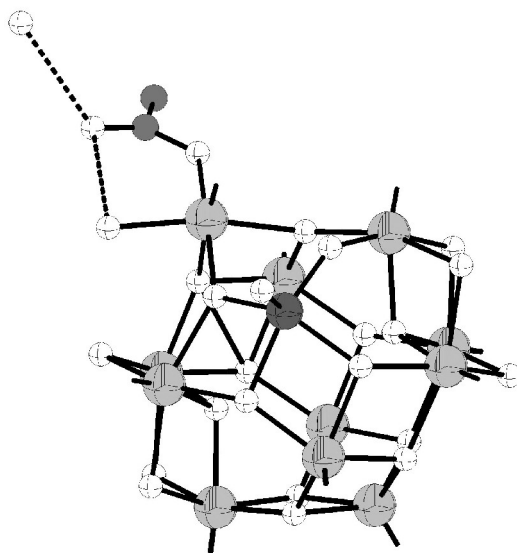


Abbildung 15: Der Käfigion von **1** mit dem Acetat-Ion und Wasser Moleküle, die Zinnatome sind grau, das Vanadiumatom dunkelgrau die Sauerstoffatome weiss dunkelgraue Kugeln und Wasserstoffbrückenbindung zu den Acetat-Ion sind gestrichelt.

Die Isopropyl-Gruppe zeigt eine Fehlordnung an drei Zinn Atomen Sn (2), Sn(6) und Sn(9), die Kohlenstoffatome können zwei Positionen auf zwei Ebenen einnehmen mit der Besetzungsfaktoren 65% / 35 % für Sn(2), 75% / 25% für Sn(6) und 70% / 30% für Sn(9).

Die Kristallstruktur wird stabilisiert durch ein System von Wasserstoffbrückenbindungen. Da die Lokalisierung von Wasserstoffatomen in dieser Verbindung und auch in den weiteren hier beschriebenen Strukturen äußerst schwierig und die Verfeinerung ihrer tatsächlichen Positionen nicht zuverlässig ist, werden im Text nur die Donor-Akzeptor-Abstände, nicht aber die Wasserstoff-Akzeptor-Abstände bzw. die Donor-Wasserstoff-Akzeptor-Winkel diskutiert.

Das erste und das zweite DMSO-Molekül sind im Gegensatz zum anderen DMSO Molekül nicht fehlgeordnet. Es bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zu μ_2 -OH-Gruppe des Sauerstoffatoms O(20) bzw. O(16), der O(20)···O(1A) Abstand beträgt 2.720 Å und der O(16)···O(2A) Abstand beträgt 2.793 Å. Das dritte DMSO-Molekül ist fehlgeordnet, da das Sauerstoffatom als Wasserstoffbrückenakzeptor für zwei unterschiedliche μ_2 -OH-Gruppen dienen kann. Das Sauerstoffatom kann zwei verschiedene Positionen auf beiden Seiten der S-C-C-Ebene einnehmen, die Besetzungsfaktoren für diese Positionen liegen bei 40% / 60%.

Das vierte und fünfte DMSO-Molekül sind genauso wie das dritte DMSO-Molekül fehlgeordnet, die Besetzungsfaktoren für die Positionen der Sauerstoffatome liegen bei 64% / 36% für das vierte DMSO-Molekül, 51% / 49% für das fünfte DMSO-Molekül.

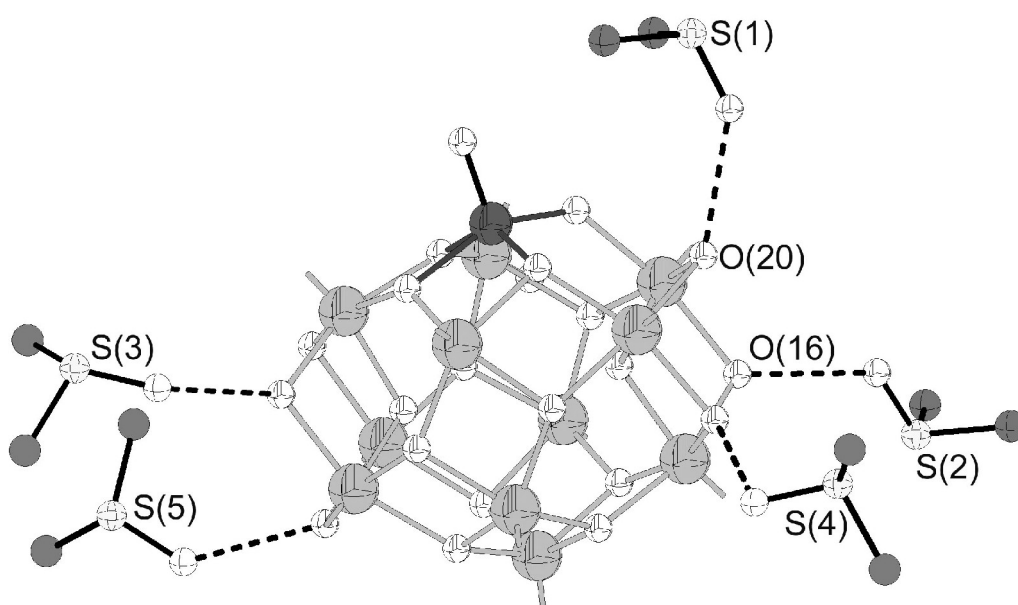


Abbildung 16: Das Kristallstrukturmolekül von **1** mit der fehlgeordneten Lösungsmittelmoleküle als Kugelstab dargestellt.

Die Abb. 17 zeigt die Elementarzelle von $[(^i\text{PrSn})_{11}(\text{VO})\text{O}_{14}(\text{OH})_6(\text{ac})]\cdot\text{Kation}$

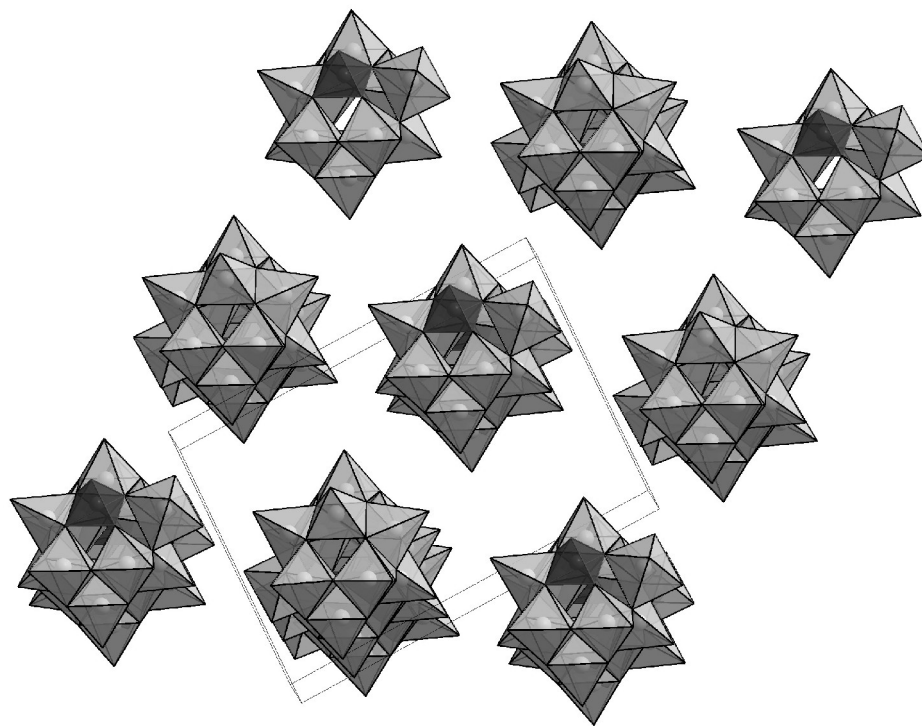


Abbildung 17: (a) Polyederdarstellung der Elementarzelle in **1**, die Polyeder um Zinn sind hellgrau, die um Vanadium dunkelgrau dargestellt.

2.1.3 $[(^i\text{BuSn})_9(\text{V}^{\text{V}}\text{O})_3\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2(\text{dmf})] \cdot 4 \text{ DMF}$ (**2**)

Synthese

In einem 100 ml Einhalskolben wurden 1 g $^i\text{BuSn}(\text{OH})_2\text{Cl}$ mit 0,5 g Vanadin(IV)Oxidacetylacetonat in 25 ml DMF unter Rühren bei Raumtemperatur gemischt. Die grüne klare Lösung wurde in den Einhalskolben bei Raumtemperatur eingengt. Nach zwei Wochen kristallisierte das Produkt in Form gelber Blöcke. Diese Kristalle sind in Mutterlauge stabil, verwittern allerdings außerhalb dieser Mutterlauge innerhalb weniger Minuten durch Lösungsmittelabgabe.

Struktur

Die Strukturlösung erfolgte mit den direkten Methoden des Programms SHELXS-97, die Verfeinerung nach dem Least-Squares-Verfahren gegen F^2 des Programms SHELXL-97. Alle Metallatome, die Chloratome sowie die Sauerstoffatome des Käfigkations konnten anisotrop, die übrigen Atome isotrop verfeinert werden. Für alle Wasserstoffatome wurde ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor verfeinert.

Weitere Details zur Strukturverfeinerung sind in Tab. 3 wiedergegeben, die Atomkoordinaten finden sich in Anhang 2.

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **2** besteht aus einem neutralen $[(^i\text{BuSn})_9(\text{V}^{\text{V}}\text{O})_3\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2(\text{dmf})]$ -Käfigmolekül, **2a**, und 4 DMF-Molekülen die durch Wasserstoffbrückenbindung an den Käfig gebunden sind. Da alle Atome auf allgemeinen Lagen liegen, besitzt das Molekül C_1 -Symmetrie. Eine mögliche Spiegelebene durch V(1)-Sn(2)-Sn(7)-Sn(8) ist zwar angedeutet, wird aber aufgrund der unterschiedlichen Koordinationspolyeder um Sn(9) und Sn(11) nicht gefunden

Tabelle 3: Experimentelle Daten zur Strukturverfeinerung an **2**.

Summenformel	C ₅₁ H ₅₉ Cl ₂ O ₂₈ N ₅ Sn ₉ V ₃
Molare Masse	2243.95
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1 (no. 2)
Elementarzelle	a = 14.248(5) Å b = 14.366(8) Å c = 25.006(9) Å α = 105.62(4) β = 90.87(3) Å γ = 110.08(3)
Volumen	4597(3) Å ³
Z	4
Dichte	1.621 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	2.797 mm ⁻¹
F(000)	5000
Kristalldimensionen	0.3 × 0.2 × 0.3 mm ³
Kristallbeschreibung	Nadeln
Kristallfarbe	Gelb
Gemessener θ-Bereich	1.76 - 18°.
Indexgrenzen	-1 ≤ h ≤ 12, -11 ≤ k ≤ 11, -21 ≤ l ≤ 21
Gemessene Reflexe/ Unabhängige Reflexe	12874/7307 [R(int) = 0.0813]
Completeness	97.2 %
Verfeinerungsmethode	full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	6500 / 0 / 514
Goodness-of-fit on F ²	1.053
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.1074 , wR2 = 0.2937
R-Werte [alle Daten]	R1 ^a = 0.1371, wR2 ^b = 0.3251
Max. und Min. der letzte Verfeinerung	2.853 und -1.244 eÅ ⁻³

^a R1 = $\Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$ ^b wR2 = $[\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$

Die charakteristische Baueinheit der Kristallstruktur ist das Käfigmolekül (siehe Abb. 18). Ähnlich wie das $[(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Ion enthält es zwei trimere kantenverknüpfte $\{\text{}^i\text{BuSnO}_5\}$ -Oktaeder, die hier allerdings über einen Ring von drei quadratisch-pyramidalen $\{\text{OVO}_4\}$ -Gruppen $[\text{V}(1), \text{V}(3), \text{V}(5)]$, einer trigonal-bipyramidalen $\{\text{RSnO}_3\text{Cl}\}$ -Gruppe $[\text{Sn}(11)]$, einer oktaedrischen $\{\text{}^i\text{BuSnO}_4\text{Cl}\}$ -Gruppe $[\text{Sn}(9)]$ und nur noch einer quadratisch-pyramidalen $\{\text{RSnO}_4\}$ -Gruppe $[\text{Sn}(7)]$ miteinander verbunden sind (siehe Abb. 19).

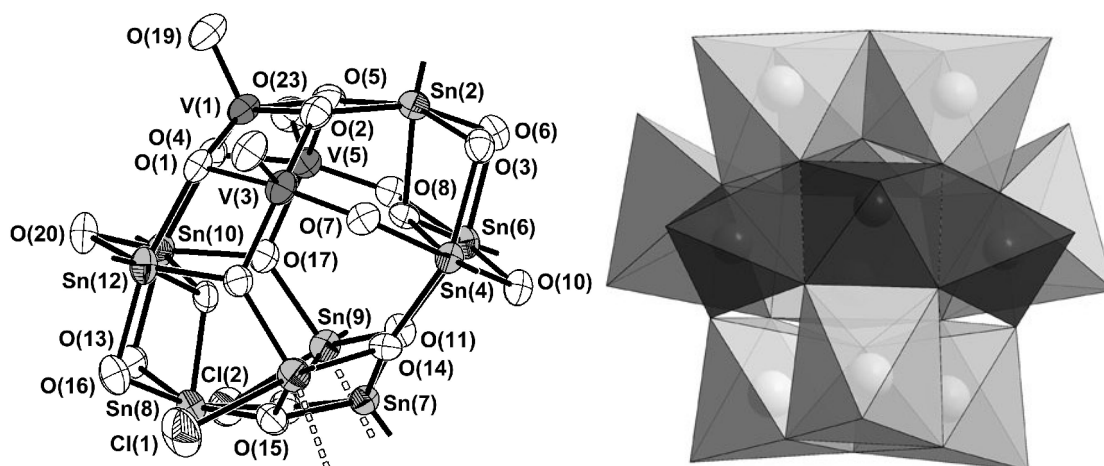


Abbildung 18: Thermische Schwingungsellipsoide von **2** ohne das an Sn(9) koordinierte DMF-Molekül mit Atombezeichnung. Die Zinnatome sind grau, die Vanadiumatome dunkelgrau und die Sauerstoffatome sind weiss dargestellt. Die Positionen der organischen Gruppen sind durch die Sn-C-Bindung angedeutet. Rechts Dieselbe Struktur als Polyedermodell. Polyeder um Zinn sind grau, um Vanadium schwarz dargestellt.

Trotz der veränderten Koordinationssphären einiger Zinnatome findet sich immer noch die verzerrt ikosaedrische Anordnung der Metallatome. Im Vergleich zum $[(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Ion wurden drei quadratisch-pyramidalen $\{\text{RSnO}_4\}$ -Gruppen durch drei ebenfalls quadratisch-pyramidale $\{\text{OVO}_4\}$ -Gruppen ersetzt. Der Einbau der Vanadiumatome erfolgte an den Positionen, die denen der Zinnatome Sn(1), Sn(3) und Sn(5) (Positionen 1, 3 und 6 im Ikosaeder) im $[(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Ion entsprechen. Die V...V Abstände betragen 2.992Å [$d_{\text{V}(1)-\text{V}(3)}$] und 2.957Å [$d_{\text{V}(1)-\text{V}(5)}$]. Die V...Sn Abstände liegen im Bereich von 3.208 bis 3.685Å , die Sn...Sn Abstände zwischen 3.235 und 3.298Å .

Die Veränderungen in den Koordinationssphären von Sn(9) und Sn(11), die hier nicht mehr quadratisch-pyramidal, sondern trigonal-bipyramidal bzw. oktaedrisch koordiniert sind, führt noch zu weiteren Veränderungen des Metall-Sauerstoff-Gerüsts. Zwei der bisher dreifach verknüpfenden Sauerstoffatome [O(7), O(8)] sind nur noch an zwei Zinnatome koordiniert.

An Sn(9) und Sn(11) ist nun zusätzlich jeweils ein Chloratom koordiniert, [$d_{\text{Sn}(9)-\text{Cl}(2)} = 2.569(5)\text{Å}$, $d_{\text{Sn}(11)-\text{Cl}(1)} = 2.537(5)\text{Å}$]. Vergleichbare Bindungslängen werden auch in anderen

Verbindungen mit oktaedrisch koordinierten Monoorganozinn-Baueinheiten wie $[(^i\text{PrSn})_9\text{O}_8(\text{OH})_6\text{Cl}_5] \cdot 6 \text{ DMSO}$ [24], $d_{\text{Sn-Cl}} = 2.504 - 2.554 \text{ \AA}$, beobachtet.

Im Fall des Atoms Sn(9) resultiert die oktaedrische Koordinationssphäre durch zusätzliche Anlagerung eines DMF-Moleküls über das doppelt gebundene Sauerstoffatom.

Sn (7) hat die quadratisch-pyramidale Koordination behalten und V(1) hat Sn(1) ersetzt und dieselbe quadratisch-pyramidale Koordination des Zinns übernommen. Die beobachteten Werte für die basalen Metall-Sauerstoff-Bindungen um die Vanadiumatome liegen im Bereich von $1.590 - 2.05 \text{ \AA}$, um die einzelnen Vanadiumatome findet man im Mittel sehr ähnliche Bindungslängen von $\bar{d}_{\text{V(1)-O}} = 1.816 \text{ \AA}$, $\bar{d}_{\text{V(3)-O}} = 1.842 \text{ \AA}$, $\bar{d}_{\text{V(5)-O}} = 1.846 \text{ \AA}$. Um das quadratisch-pyramidal koordinierte Zinnatom Sn(7) findet man basale Zinn-Sauerstoff-Bindungslängen von $d_{\text{Sn-O}} = 2.038 - 2.068 \text{ \AA}$, $\bar{d}_{\text{Sn-O}} = 2.053 \text{ \AA}$.

Tabelle 4: Vanadium-Sauerstoff Bindungsabstände in [\AA].

V(1)-O(1)	1.81(2)	V(3)-O(7)	1.74(2)
V(1)-O(4)	1.83(2)	V(3)-O(2)	1.91(2)
V(1)-O(2)	1.92(2)	V(3)-O(18)	1.96(2)
V(1)-O(5)	1.93(2)	V(3)-O(1)	2.05(2)
V(1)-O(19)	1.59(2)	V(3)-O(22)	1.55(2)
V(5)-O(23)	1.56(2)		
V(5)-O(8)	1.69(2)		
V(5)-O(17)	1.96(2)		
V(5)-O(5)	1.98(2)		
V(5)-O(4)	2.04(2)		

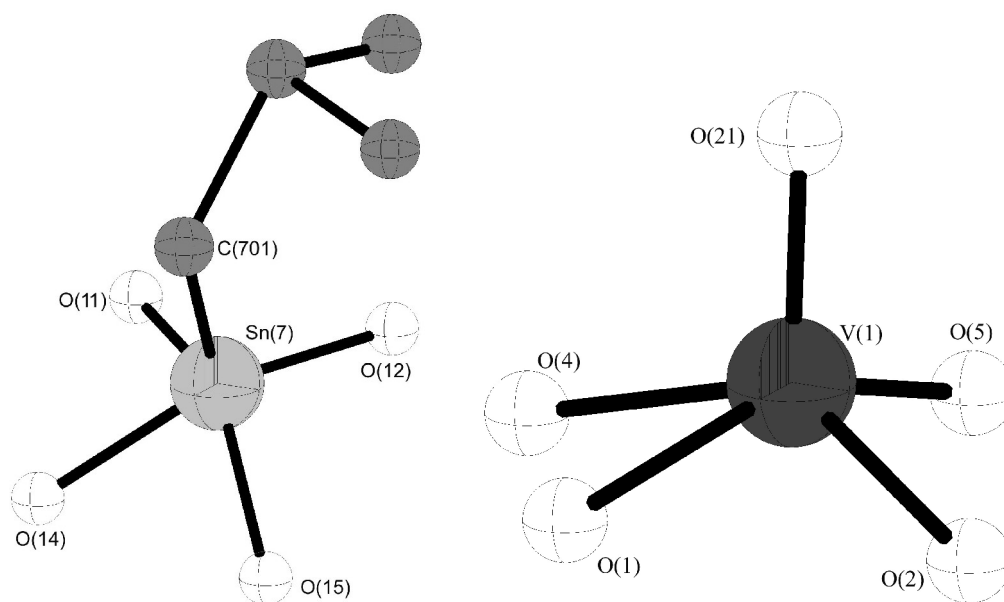


Abbildung 19: Perspektivische Darstellung der Koordinationssphäre um Sn(7) und V(1) mit der Bezeichnung der Atome.

Die hier beobachtete Verzerrung des Metall-Sauerstoff-Gerüsts ist auf kürzere basale V-O-Bindungslängen in den quadratisch-pyramidalen $\{OVO_4\}$ -Baueinheiten im Vergleich zu den Sn-O-Bindungslängen in den $\{^i\text{BuSnO}_4\}$ -Einheiten zurückzuführen. Die um die Vanadiumatome auftretenden Bindungslängen zeigen somit bereits eine deutlich größere Variationsbreite als die in **1a** gefundenen. Die V-O_{apikal} Abstände betragen 1.59, 1.55 und 1.56 Å für V(1), V(3) und V(5). Die Berechnung der V-O-Valenzsummen für diese Vanadiumatome ergibt +5.127, +5.075 und +5.091 in guter Übereinstimmung mit V^V.

In der Kristallstruktur finden sich sowohl intra- als auch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (siehe Abb.21). Die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen werden von den μ_2 -OH-Gruppen der Sauerstoffatome ausgebildet und binden an die Chloratome Cl(2) und Cl(1) mit O...Cl-Abständen von 3.117 Å.

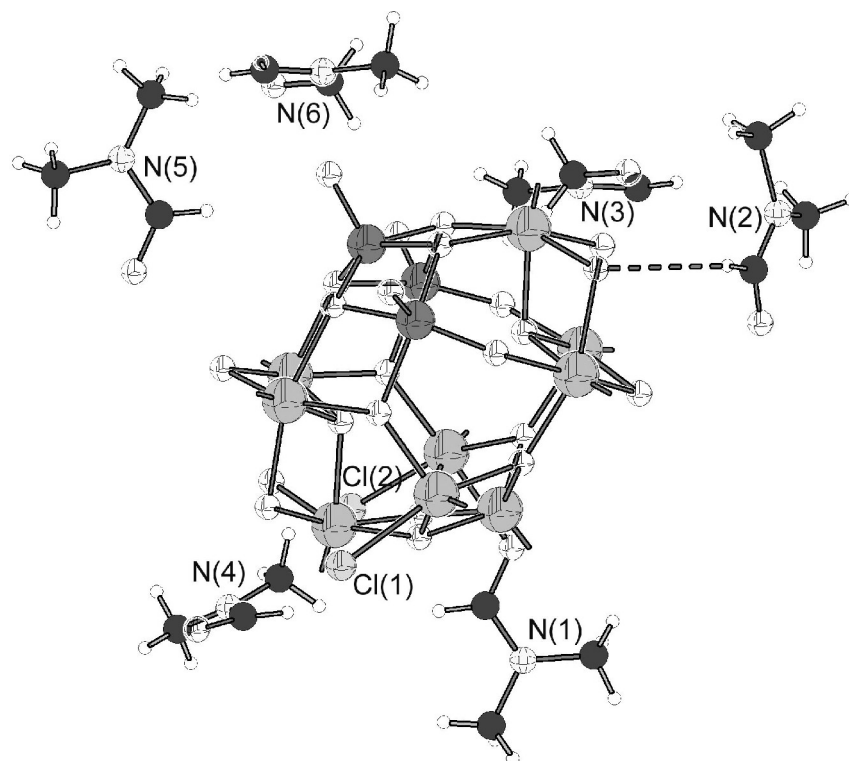


Abbildung 20: Die Anordnung der DMF-Moleküle mit Wasserstoffbrückebindungen und die Chloratome in **2** mit Bezeichnung der Atome.

Das erste der fünf in der Kristallstruktur enthaltenen Lösungsmittelmoleküle fungiert als Akzeptor für eine Wasserstoffbrückenbindung, die von der μ_2 -OH-Gruppe des Sauerstoffatoms O(3) ausgeht.

Das zweite DMF-Molekül erhält eine Wasserstoffbrückenbindung von der μ_2 -OH-Gruppe des Sauerstoffatoms. Der O...O Abstand beträgt 2.769 Å.

Die Elementarzelle der Kristallstruktur von $[(^i\text{BuSn})_9(\text{V}^{\text{V}}\text{O})_3\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2(\text{dmf})]$ -Käfigion wird in Abb. 21 dargestellt.

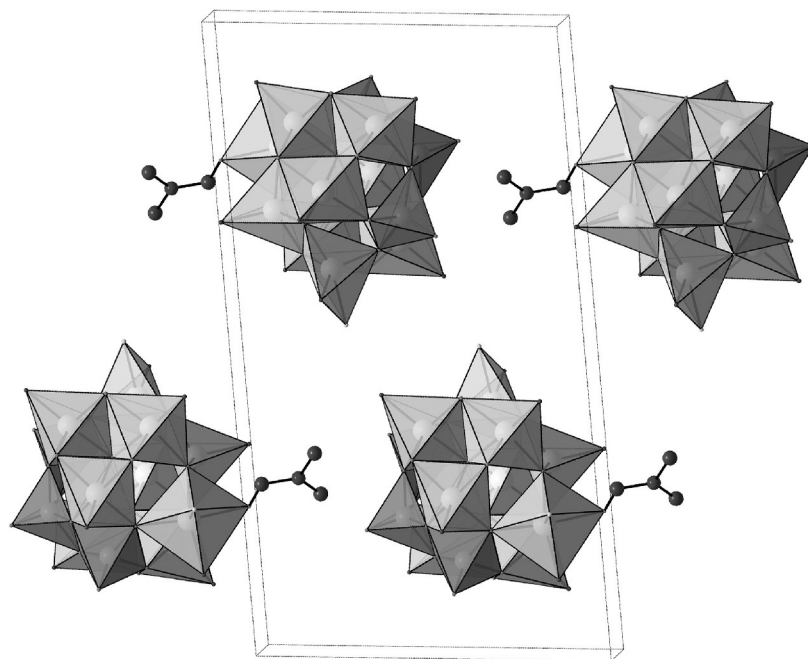


Abbildung 21: Die Polyederdarstellung der Elementarzelle von **2a** als Parallelprojektion auf die ab-Ebene.

2.1.4 $[(^n\text{BuSn})_9(\text{V}^{\text{VO}})_3\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2(\text{dmsO})_2] \cdot 3 \text{ DMSO (3)}$

Synthese

In einen 250ml Erlenmeyerkolben wurden 1 g (4.34 mmol) $^n\text{BuSn}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ($M_r = 230.2 \text{ g/mol}$) 0.18 g (0.5 mmol) Vanadylacetylacetonat (99%) 25 ml DMSO auf einer Heizplatte mit Magnetrührer 10 Minuten lang auf 50°C erwärmt und weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die klare Lösung wurde anschließend bei Raumtemperatur bis die Hälfte eingengt. Nach zirka 6 Wochen kristallisierte die “Vandiumzinnverbindung” in Form schwach gelber Kristalle. Diese sind in Mutterlauge stabil, verwittern allerdings außerhalb dieser Mutterlauge innerhalb wenigen Minuten durch Lösungsmittelabgabe.

Struktur

Die Strukturlösung erfolgte mit den direkten Methoden des Programms SHELXS-97, die Verfeinerung nach dem Least-Squares-Verfahren gegen F^2 des Programms SHELXL-97. Alle Metallatome, die Chloratome sowie die Sauerstoffatome des Käfigkations konnten anisotrop, die übrigen Atome isotrop verfeinert werden. Für alle Wasserstoffatome wurde ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor verfeinert.

Weitere Details zur Strukturverfeinerung sind in Tab. 6 wiedergegeben, die Atomkoordinaten finden sich in Anhang 3.

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **3** besteht aus einem neutralen $[(^n\text{BuSn})_9(\text{V}^{\text{VO}})_3\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2(\text{dmsO})_2]$ -Käfigmolekül **3a** und drei DMSO-Molekülen, die durch intramolekulare Wasserstoffverbindungen an das Käfigmolekül gebunden sind. Diese Verbindung unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung von **2** durch den organischen Rest. Statt eines Isobutyl- ist ein n-Butyl-Rest an die Zinnatome gebunden, und statt DMF wird DMSO als Lösungsmittel in der Kristallstruktur eingebaut.

Die charakteristische Baueinheit der Kristallstruktur ist das in Abb. 22 dargestellte Käfigmolekül **3a**. Es unterscheidet sich kaum von **2a**, vor Allem bei der koordinativen V-O Bindungslängen ist kein Unterschied zusehen. Alle Atome liegen auf eine allgemeine Position und wie bei **2a** besitzt das Molekül C_1 -Symmetrie. Aufgrund der unterschiedlichen Koordinationpolyeder um Sn(9) und Sn(11) ist die potentielle Spiegelebene durch V(1)-Sn(2)-Sn(7)-Sn(8) nicht deutlich ausgeprägt. Die Sn(9)-O_{dmsO}-Bindung ist deutlich stärker als Sn(9)-O_{dmf}-Bindung in **2a**.

Tabelle 5: Experimentelle Daten zur Strukturverfeinerung an **3**.

Summenformel	$C_{46}H_{117}Cl_2O_{28}S_5Sn_9V_3$
Molare Masse	2136.01
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71069 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n (no. 14)
Elementarzelle	$a = 17.961(5)$ Å $b = 19.222(4)$ Å $c = 26.748(6)$ Å $\beta = 106.776(2)^\circ$
Volumen	$8842(4)$ Å ³
Z	4
Dichte	1.931 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	3.036 mm ⁻¹
F(000)	5000
Kristalldimensionen	$0.5 \times 0.5 \times 0.6$ mm ³
Kristallbeschreibung	Nadeln
Kristallfarbe	Gelb
Gemessener θ -Bereich	$1.91 - 22^\circ$.
Indexgrenzen	$-18 \leq h \leq 1, -1 \leq k \leq 20, -27 \leq l \leq 28$
Absorptionskorrektur	empirical from psi-Scans
max./min. Transmission	0.9928/0.4906
Gemessene Reflexe	12874
Unabhängige Reflexe	10733 [R(int) = 0.0365]
Verfeinerungsmethode	full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	10733 / 99 / 585
Goodness-of-fit / F2	1.027
R-Werte [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0622, wR2 = 0.1632
R-Werte [alle Daten]	R1 ^a = 0.0734, wR2 ^b = 0.1712
Max. und Min. der letzte Verfeinerung	1.209 und -1.452 eÅ ⁻³

$$^a R1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o| \quad ^b wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

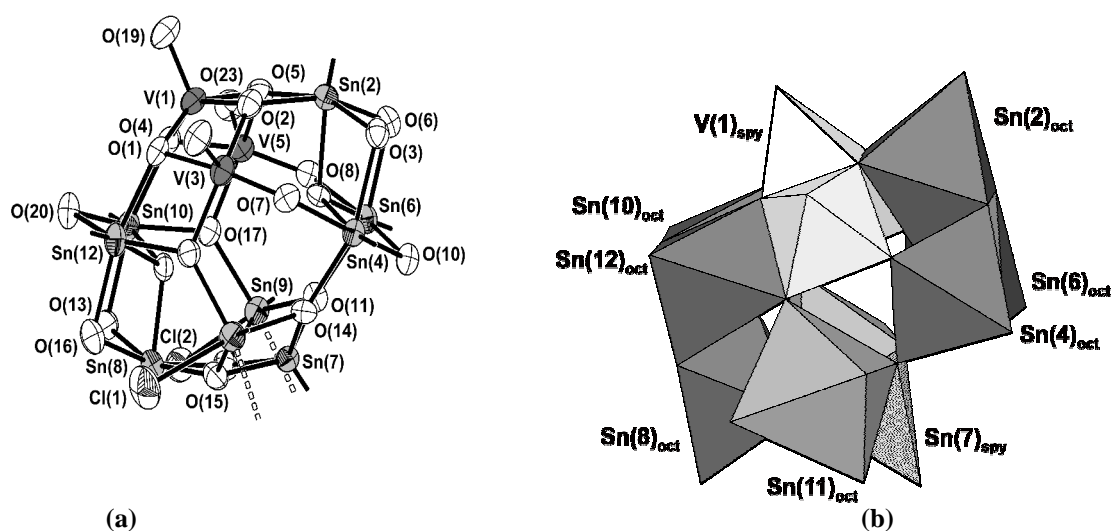


Abbildung 22: (a) Thermische Schwingungsellipsoide von **3a** ohne DMSO-Molekül. Die Zinnatome sind hellgrau, die Vanadiumatome dunkelgrau und die Sauerstoffatome sind weiss dargestellt. Die Positionen der organischen Gruppen sind durch die Sn-C-Bindung angedeutet. (b) Dieselbe Struktur als Polyedermodell.

Die Art, Anordnung und Verknüpfung der Koordinationspolyeder um Zinn- und Vanadiumatome entspricht ansonsten den in **2a** gefundenen. Der Einbau der Vanadiumatome erfolgte an den Positionen, die denen der Zinnatome Sn(1), Sn(3) und Sn(5) im $[(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Ion (Positionen 1, 3 und 6 im Ikosaeder) entsprechen. Außer Sn(7), das quadratisch pyramidal koordiniert ist, wie in die Abb. 23 zu sehen ist, sind alle Zinnatome oktaedrisch koordiniert. Die V...V Abstände betragen 2.990 Å [$d_{\text{V}(1)-\text{V}(3)}$] und 2.978 Å [$d_{\text{V}(1)-\text{V}(5)}$].

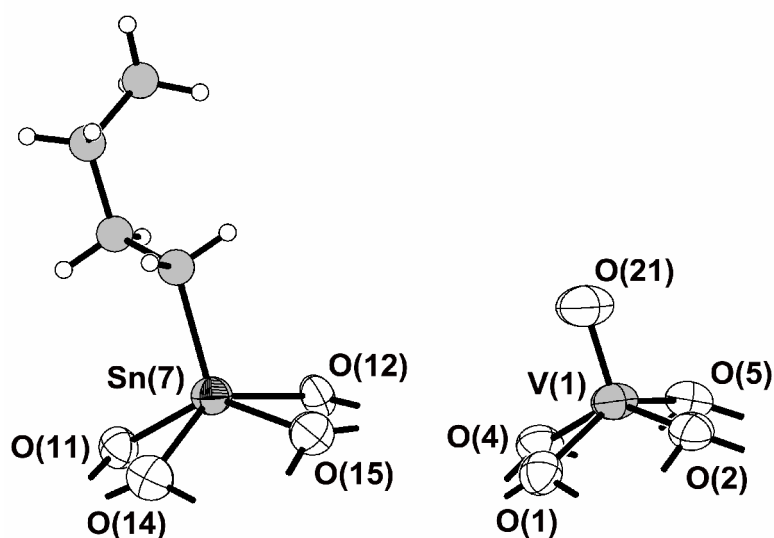


Abbildung 23: Perspektivische Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide um Sn(7) und V(1) und Bezeichnung der Atome.

Die beobachteten Werte für die basalen Metall-Sauerstoff-Bindungen in den quadratisch-pyramidalen Koordinationspolyeder der Vanadiumatome liegen im Bereich von 1.597 - 2.040 Å. Um die einzelnen Vanadiumatome findet man im Mittel sehr ähnliche Bindungslängen von $\bar{d}_{V(1)-O} = 1.817$ Å, $\bar{d}_{V(3)-O} = 1.842$ Å, $\bar{d}_{V(5)-O} = 1.841$ Å. Um das quadratisch-pyramidal koordinierte Zinnatom Sn(7) beobachtet man Werte von $d_{Sn-O} = 2.037 - 2.089$ Å, $\bar{d}_{Sn-O} = 2.065$ Å. Die basalen V-O-Bindungslängen unterscheiden sich somit nur unwesentlich von den in **2a** gefundenen. Die V-O_{apikal} Abstände betragen 1.59, 1.58 und 1.59 Å für V(1), V(3) und V(5). Die V...Sn Abstände liegen im Bereich von 3.193 bis 3.684 Å, die Sn...Sn Abstände zwischen 3.249 und 3.290 Å.

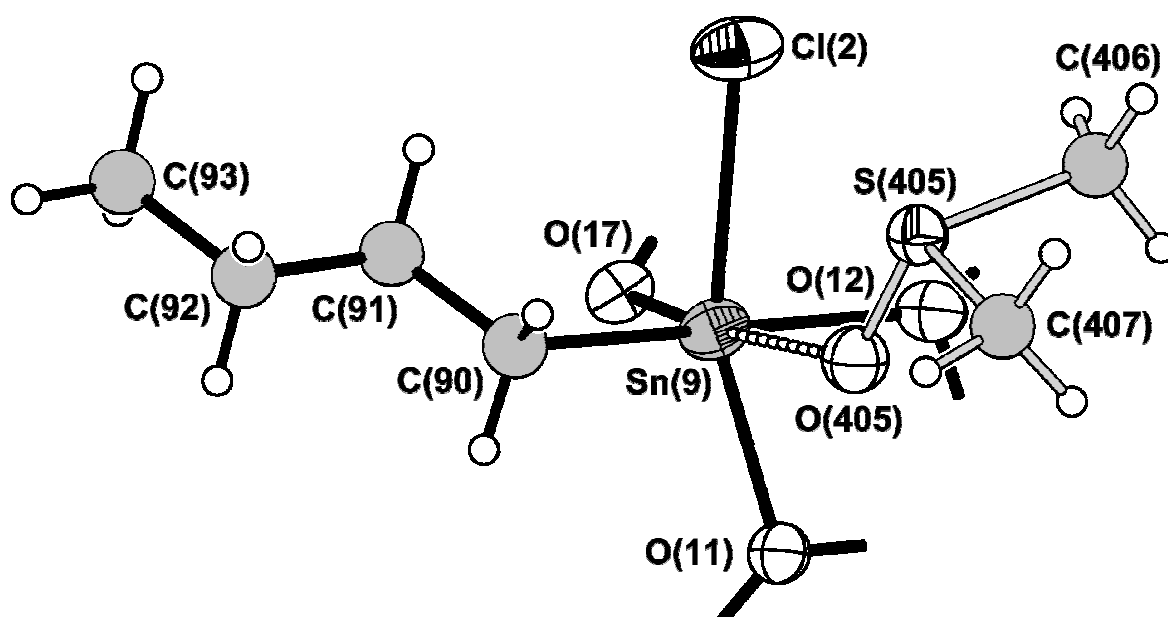


Abbildung 24: Perspektivische Darstellung des Koordinationspolyeder am Sn(9).

Der große Unterschied in dem Sn...Sn Abstände kommt von den unterschiedlichen Koordinationsphären an den Zinnatomen, besonders an Sn(9) und Sn(11). Die deutlich kürzere Bindungslänge der Sn(9)-O_{dms}-Bindung in **3a** führt noch zu weiteren Unterschieden in der oktaedrischen Koordinationssphäre von Sn(9). Die Sn-Cl Abstände sind genauso lang wie bei **2a** und betragen: Sn(9)-Cl(1) 2.517; Sn(11)-Cl(2) 2.587.

Die Unterschiede der trigonal-bipyramidalen Umgebungen der Zinnatome Sn(11) in **3a** und **2a** sind weit weniger deutlich als die Unterschiede der Koordinationssphären der Sn(9)-Atome. Details zu Bindungslängen und -winkeln um Sn(9) und Sn(11) sind in Abb. 25 und Tab. 6 wiedergegeben.

Tabelle 6: Bindungswinkel um Sn(9) und Sn(11); O₁ ist als Sauerstoffatom *trans* zum organischen Rest [O(12)/O(15)], O₂ *trans* zum Chloratom [O(11)/O(14)], O₃ das dritte Sauerstoffatom [O(17)/O(18)].

Winkel	Sn(9)	Sn(11)
C-Sn-Cl	91.0(4)	96.0(5)
C-Sn-O ₁	163.9(4)	160.8(5)
C-Sn-O ₂	104.7(4)	97.6(5)
C-Sn-O ₃	99.6(4)	103.3(5)
C-Sn-O _{dms}	80.5(6)	83.1(8)
Cl-Sn-O ₁	84.8(2)	88.3(3)
Cl-Sn-O ₂	159.4(2)	163.9(3)
Cl-Sn-O ₃	93.4(2)	89.6(3)
Cl-Sn-O _{dms}	90.0(4)	90.0(4)
O ₁ -Sn-O ₂	76.4(3)	76.1(3)
O ₁ -Sn-O ₃	96.2(3)	95.4(3)
O ₁ -Sn-O _{dms}	83.9(6)	78.2(6)
O ₂ -Sn-O ₃	96.8(3)	95.7(3)
O ₂ -Sn-O _{dms}	79.9(5)	83.0(4)
O ₃ -Sn-O _{dms}	176.5(5)	173.6(6)

Die Kristallstruktur wird stabilisiert durch ein System von Wasserstoffbrückenbindungen. Da die Lokalisierung von Wasserstoffatomen in dieser Verbindung wie in den vorherigen beschriebenen Strukturen schwierig und die Verfeinerung ihrer tatsächlichen Positionen nicht zuverlässig ist, werden im Text nur die Donor-Akzeptor-Abstände, nicht aber die Wasserstoff-Akzeptor-Abstände bzw. die Donor-Wasserstoff-Akzeptor-Winkel diskutiert.

Die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (siehe Abb. 26 und Tab. 7) in **3a** ähneln stark denen in **2a**. Ausgehend von den μ_2 -Gruppen der Sauerstoffatome O(13) und O(16) binden sie die Chloratome Cl(2) und Cl(1) mit O...Cl-Abständen von 3.117 und 3.172 Å. Die vier übrigen μ_2 -OH-Gruppen bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu drei zusätzlichen DMSO-Molekülen aus. Das erste DMSO-Molekül fungiert als Akzeptor von der μ_2 -OH-Gruppe O(3)...O(300)/O(305) die O...O-Abstände liegen zwischen 2.623 und 2.711 Å. Dieses DMSO-Molekül ist fehlgeordnet und hat eine Besetzung von 50%/50% bezüglich der O-C-O Ebene. Das zweite DMSO-Molekül ist im Gegensatz zu Erstem nicht fehlgeordnet und dient als Akzeptor für eine Wasserstoffbrückenbindung, die von der μ_2 -OH-Gruppe an O(6) ausgeht. Der Abstand O(6)...O(200) beträgt 2.740 Å. Das dritte DMSO-Molekül ist wiederum fehlgeordnet mit einer 50%/50% Besetzung bzgl. der O-C-O-Ebene.

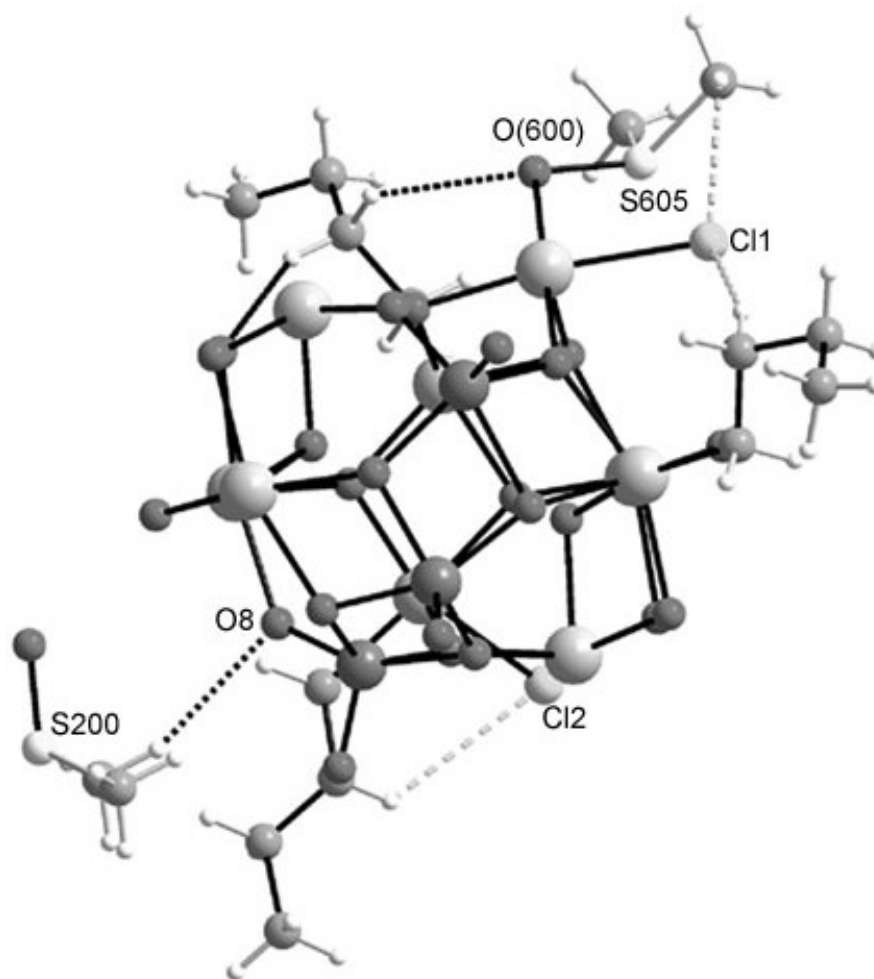


Abbildung 25: Wasserstoffbrückenbindungen in **3**.

Im Gegensatz zu den anderen Gruppen fungiert die μ_2 -OH-Gruppe an O(10) nicht als Donor oder Akzeptor von Wasserstoffbrückenbindungen.

Tabelle 7: Wasserstoffbrückenbindungen in **3** [Å und °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(3)-H(3)...O(305)	0.85	1.88	2.71(3)	167.3
O(6)-H(6)...O(200)	0.85	1.79	2.74(3)	175.4
O(16)-H(16)...Cl(1)	0.85	2.70	3.11(3)	121.7
O(13)-H(13)...Cl(2)	0.85	2.35	3.17(3)	179.7
O(20)-H(20)...O(500)	0.85	1.80	2.56(4)	174.9

Abb. 26 zeigt eine Polyederdarstellung der Elementarzelle von **3**.

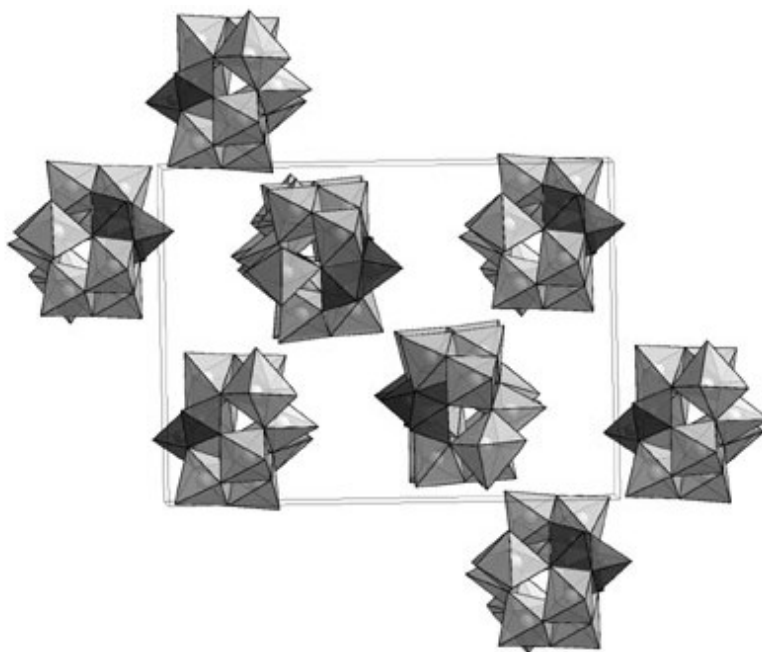


Abbildung 26: Polyederdarstellung der Elementarzelle von **3** als Parallelprojektion auf die ac-Ebene.

2.1.5 $[(^i\text{PrSn})_9(\text{OV})_2\text{O}_{15}(\text{OH})_9] \cdot 4.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**4**)

Synthese

In einen 250 ml Erlenmeyerkolben wurden 0.5 g (2 mmol) $^i\text{PrSn}(\text{OH})_2\text{Cl} \cdot 3/4(\text{H}_2\text{O})$, 0.25 g (1 mmol) Vanadylacetylacetonat (99%), 5 ml DMF und 20 ml Wasser auf eine Heizplatte mit Magnetrührer 10 Minuten lang auf 50°C erwärmt und weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die klare Lösung wurde anschließend bei Raumtemperatur bis die Hälfte eingeeengt. Nach zirka 6 Wochen kristallisierte die “Vandiumzinnverbindung“ in Form schwach gelber Kristalle aus. Diese sind in Mutterlauge stabil, verwittern allerdings außerhalb dieser Mutterlauge innerhalb weniger Minuten durch Lösungsmittelabgabe.

Struktur

Die Strukturlösung erfolgte mit den direkten Methoden des Programms SHELXS-97, die Verfeinerung nach dem Least-Squares-Verfahren gegen F^2 des Programms SHELXL-97. Alle Metallatome sowie die Sauerstoffatome des Käfigkations konnten anisotrop, die übrigen Atome isotrop verfeinert werden. Für alle Wasserstoffatome wurde ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor verfeinert.

Weitere Details zur Strukturverfeinerung sind in Tab. 8 wiedergegeben, die Atomkoordinaten finden sich in Anhang 4.

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **4** besteht aus einem Sechstel des neutralen $[(\text{iPrSn})_9(\text{VO})_2\text{O}_{15}(\text{OH})_9]$ Käfigmoleküls **4a** und 1 1/2 Wasser-Molekülen, die durch Wasserstoffbrückenbindung an das Käfigmolekül gebunden sind.

Die charakteristische Baueinheit der Kristallstruktur ist das in Abb. 27 wiedergegebene Käfigmolekül 4a. Ähnlich wie das $[(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Ion enthält es zwei Gruppen trimerer kantenverknüpfter $\{\text{iPrSnO}_5\}$ -Oktaeder. Im Unterschied zur Grundstruktur fehlen hier allerdings alle quadratisch-pyramidalen $\{\text{RSnO}_4\}$ -Gruppen. Die Zinnatome sind alle oktaedrisch koordiniert, die Vanadiumatome sind nicht wie in den vorherigen Strukturen (**1**, **2** und **3**) quadratisch-pyramidal, sondern tetraedrisch koordiniert.

Tabelle 8: Experimentelle Daten zur Strukturverfeinerung an **4**.

Summenformel	$\text{C}_{27}\text{H}_{81}\text{O}_{35}\text{Sn}_9\text{V}_2$
Molare Masse	2136.01
Kristallsystem	Hexagonal
Raumgruppe	P-3
Elementarzelle	$a = 14.702(3) \text{ \AA}$ $c = 18.245(4) \text{ \AA}$
Volumen	$3415.4(12) \text{ \AA}^3$
Z	2
Dichte	2.077 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	3.566 mm^{-1}
F(000)	2038
Kristalldimensionen	0.7 mm x 0.5 mm x 0.6 mm
Kritallbeschreibung	Nadeln
Kristallfarbe	Gelb
Gemessener θ -Bereich	$1.95 - 23.99^\circ$.
Indexgrenzen	$0 \leq h \leq 15, -16 \leq k \leq 0, -20 \leq l \leq 0$
Gemessene Reflexe	3741
Unabhängige Reflexe	1849 [R(int) = 0.0437]
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	1849 / 15 / 128
Goodness-of-fit / F^2	1.071
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0484, wR2 = 0.1271$
R-Werte [alle Daten]	$R1 = 0.0557, wR2 = 0.1319$
Max. und Min. der letzte Verfeinerung	0.848 und -0.588 e\AA^{-3}

$$^a R1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o| \quad ^b wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

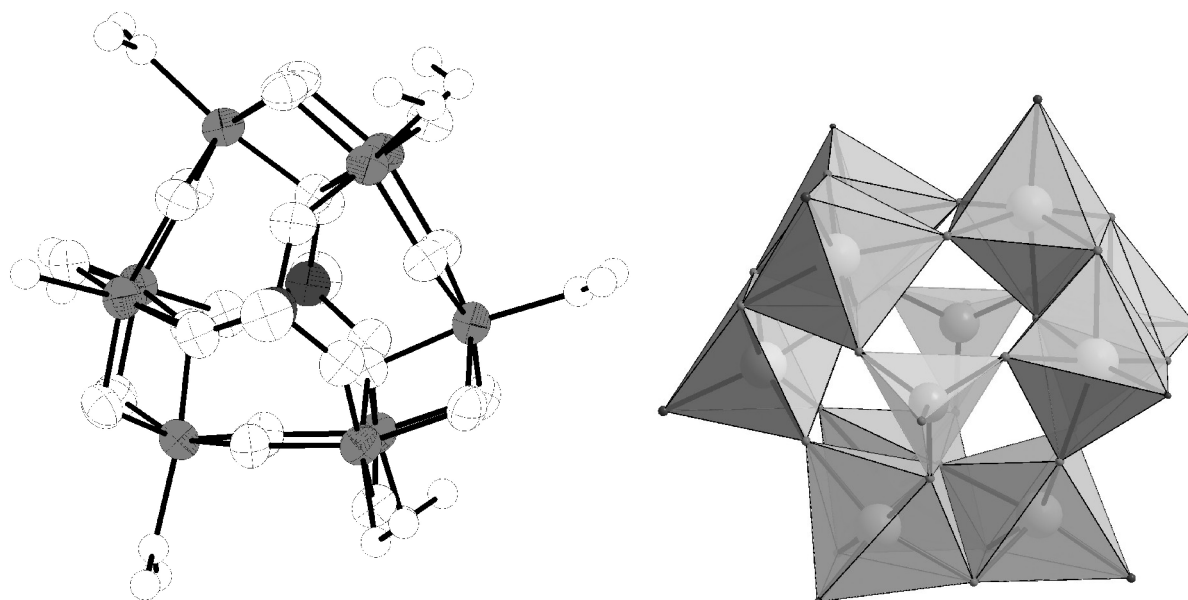


Abbildung 27: Kugel-Stab-Modell von **4a** der asymmetrischen Einheit. Die Zinnatome sind grau, die Vanadiumatome dunkelgrau und die Sauerstoffatome sind weiß dargestellt, rechts dieselbe Struktur als Polyedermodell.

Die Vanadium-Tetraeder sind über Ecken verknüpft, die $\{iPrSnO_5\}$ -Oktaeder sowohl über Ecken als auch über Kanten. Das Polyeder der elf Metallatome (siehe Abb. 28) ist eine dreifach überkappte trigonale Pyramide, die aus sechs Zinnatomen besteht, mit drei zusätzlichen Zinnatomen über den quadratischen Flächen und zwei Vanadiumatomen über deren Dreiecksflächen.

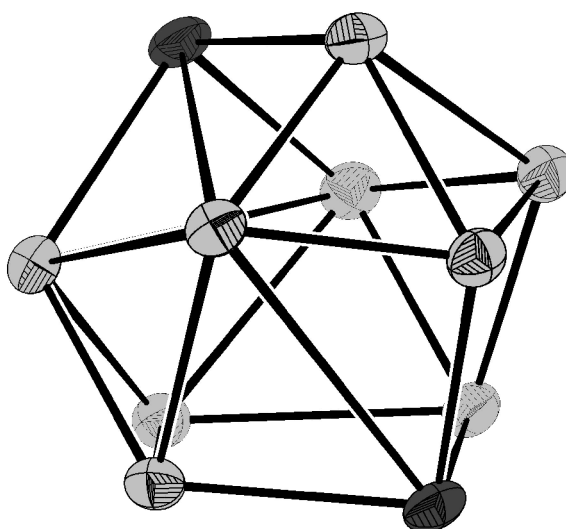


Abbildung 28: Das Polyeder der Metallatome in **4a**; die Vanadiumatome sind dunkelgrau, die Zinnatome grau dargestellt.

Die Sn...Sn-Abstände liegen im Bereich von 3.4 Å, die Sn...V-Abstände bei 3.6 - 4.91 Å, der Abstand zwischen V(1) und V(1)' beträgt 7.2 Å.

Die V-O-Bindungslängen zeigen mit 1.663 – 1.731 Å einen normalen Vanadium-Sauerstoff-Abstand und eine Spannweite, die gegenüber den in **2** und **3** beobachteten Werten deutlich kleiner ist. Die Mittelwerte der Metall-Sauerstoff-Bindungen um die einzelnen Zinnatome unterscheiden sich nicht wesentlich von den Zinn-Sauerstoff-Abständen in **1**, **2a** oder **3**. Die Tabelle 9 zeigt die Zinn bzw. Vanadium –Sauerstoff Abstände und ausgewählte Winkel an Sn(1) und V(1).

Tabelle 9: M-O-Abstände [pm] und Winkeln [°] an Zinn und Vanadium.

Sn(1)-O(1)	217	O(1)-Sn(1)-O(2)	75.1(3)
Sn(1)-O(2)	212	O(1)-Sn(1)-O(3)	74.0(3)
Sn(1)-O(3)	212	O(1)-Sn(1)-O(4)	89.2(2)
Sn(1)-O(4)	209	O(1)-Sn(1)-O(5)'	86.6(2)
Sn(1)-O(5)'	213	O(2)-Sn(1)-O(3)	94.4(3)
		O(2)-Sn(1)-O(4)	163.8(3)
		O(3)-Sn(1)-O(4)	84.8(3)
V(1)-O(6)	167	O(6)-V(1)-O(4)	111.4(2)
V(1)-O(4)'	173	O(4)-V(1)-O(4)'	107.5(2)
V(1)-O(4)	173		

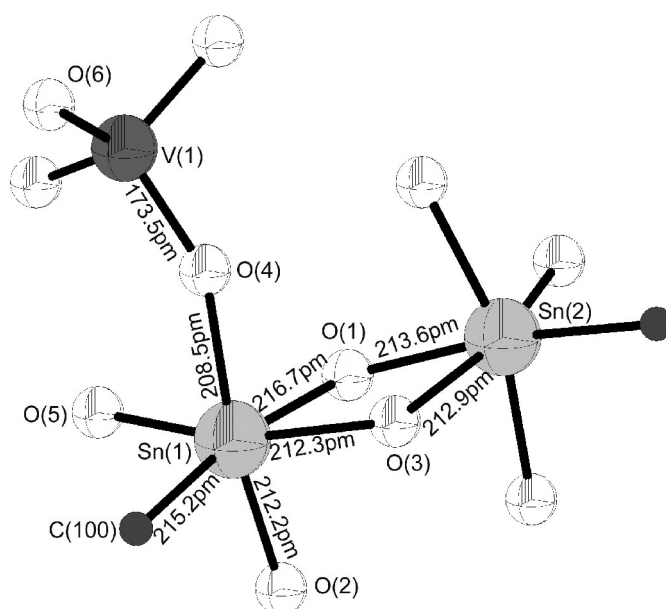


Abbildung 29: Die Koordinationssphäre um das Vanadium- und Zinn-Atom mit der Bezeichnung der Atome und einige Atomabständen.

Die Koordinationssphären an V(1) und Sn(1) sind in Abb. 29 dargestellt. Die 216.7 pm und 212.2 pm langen Bindungen zu O(1) und O(2) führen zu einer Verzerrung des Zinn-Oktaeders im Metall-Sauerstoff-Gerüst. Der Sn(1) Oktaeder ist eckenverknüpft über O(4) mit dem Vanadium-Tetraeder und kantenverknüpft über O(1) und O(3) mit dem nächsten Sn(2)-Oktaeder.

Wie in Abb. 30 zu sehen ist, enthält die Kristallstruktur von **4** neun Wasser-Moleküle. Sie fungieren sowohl als Akzeptor als auch als Donor von Wasserstoffbrückenbindungen. Da die Lokalisierung von Wasserstoffatomen äußerst schwierig und die Verfeinerung ihrer tatsächlichen Positionen nicht zuverlässig ist, werden die Donor-Akzeptor-Abstände nicht richtig gerechnet, aber trotzdem festgestellt und der Kristallstruktur eingefügt. Das Wassermolekül ist durch Wasserstoffbrückenbindung an der μ_2 -OH Gruppe gebunden.

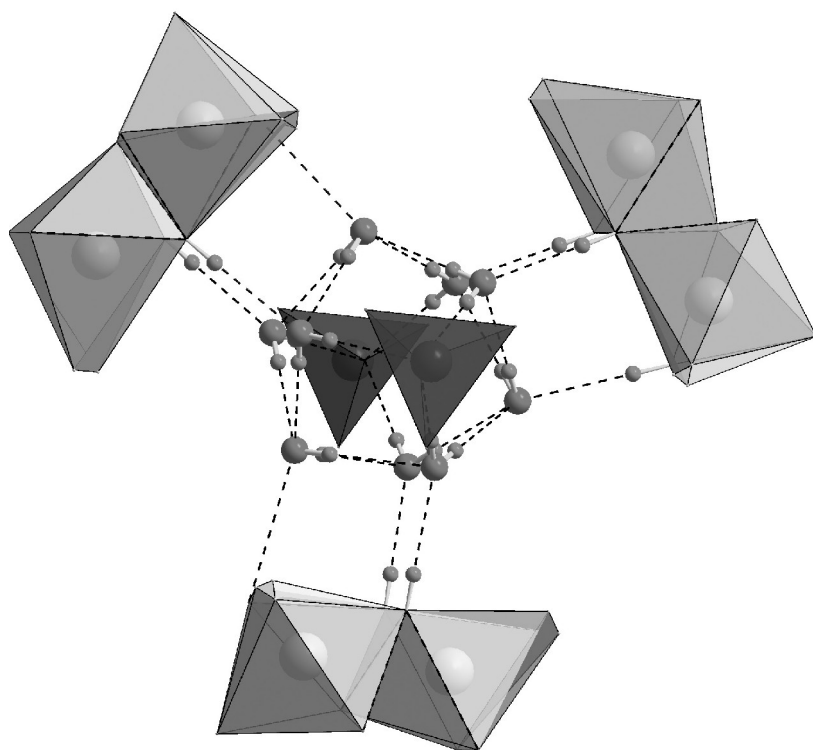


Abbildung 30: Die Wassermoleküle des Wasserstoffbrückensystems in **4**

Abb. 31 zeigt eine Elementarzelle von **4**.

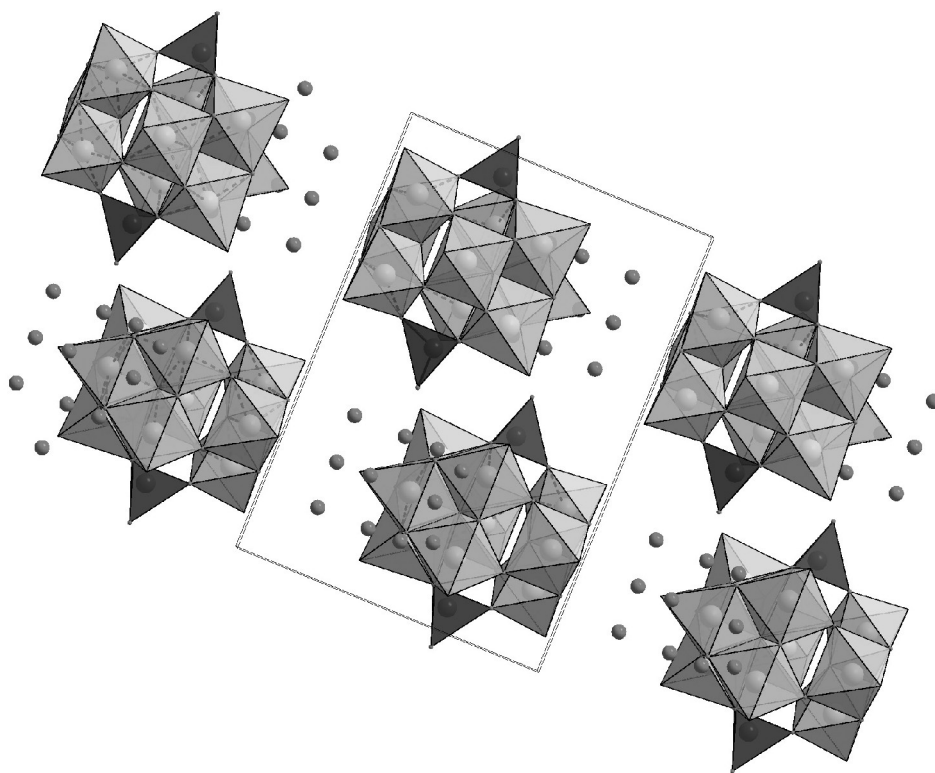


Abbildung 31: Polyederdarstellung der Elementarzelle von **4** mit den Wasser-Molekülen in Parallelprojektion auf die ac-Ebene.

2.1.6 $[(^i\text{PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6][(^i\text{PrSn})_3(\text{OV})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_3] \cdot 4 \text{ DMSO (5)}$

Synthese

In einem 250 ml Erlenmeyerkolben wurden 0.5 g (2 mmol) $^i\text{PrSn}(\text{OH})_2\text{Cl}$ 0.4 g (2 mmol) Vanadylacetylacetonat (99%), 40 ml DMSO, 0.25 μl Hydrazin und 10 ml Wasser auf einer Heizplatte mit Magnetrührer 10 Minuten lang auf 50°C erwärmt und weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die klare gelbe Lösung wurde anschließend bei Raumtemperatur eingeeengt. Nach zirka 7 Wochen kristallisierte die "Vandiumzinnverbindung" in Form schwach gelblicher Kristalle. Diese sind in Mutterlauge stabil, verwitern allerdings außerhalb dieser Mutterlauge innerhalb weniger Minuten durch Lösungsmittelabgabe.

Struktur

Die Strukturlösung erfolgte mit den direkten Methoden des Programms SHELXS-97, die Verfeinerung nach dem Least-Squares-Verfahren gegen F^2 des Programms SHELXL-97. Alle Metallatome sowie die Sauerstoffatome des Käfigkations konnten anisotrop, die übrigen Atome isotrop verfeinert werden. Für alle Wasserstoffatome wurde ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor verfeinert.

Weitere Details zur Strukturverfeinerung sind in Tab. 10 wiedergegeben, die Atomkoordinaten finden sich in Anhang 4.

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **5** besteht aus einem neutralen $[(^i\text{PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6][(^i\text{PrSn})_3(\text{OV})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_3]$ -Molekül **5a** und vier DMSO-Molekülen.

Die charakteristische Baueinheit der Kristallstruktur ist das in Abb. 32 wiedergegebene neutrale Molekül **5a**. Es besteht aus einem $[(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Kation und einem bisher unbekannten $[(^i\text{PrSn})_3(\text{OV})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_3]^{2-}$ -Anion. Das verzerrte Ikosaeder des Kations hat seine Grundstruktur behalten, es enthält sechs kantenverknüpfte $\{\text{RSnO}_5\}$ -Oktaeder und sechs quadratisch-pyramidale $\{\text{RSnO}_4\}$ -Gruppen. Eine Ausnahme ist das $\{\text{RSnO}_4\}$ -Polyeder, das mit dem Anion verknüpft ist. Das neue Vanadiumhaltige Anion enthält vier $\{\text{VO}\}_4$ -Tetraeder, die durch Ecken verknüpft sind und drei kantenverknüpfte $\{\text{RSnO}_5\}$ -Oktaeder. Kation und Anion sind über ein gemeinsames Sauerstoffatom miteinander verknüpft, das gesamte Molekül ist neutral.

Tabelle 10: Experimentelle Daten zur Strukturverfeinerung an **5**.

Summenformel	C ₅₃ H ₁₃₈ O ₄₁ S ₄ Sn ₁₅ V ₄
Molare Masse	3543.98
Kristallsystem	Hexagonal
Raumgruppe	P-6(5)
Elementarzelle	a = 13.7632(3) Å c = 95.061(4) Å
Volumen	15594.6(8) Å ³
Z	6
Dichte	2.264 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	4.025 mm ⁻¹
F(000)	10140
Kristalldimensionen	0.1 mm x 0.1 mm x 0.08 mm
Kristallbeschreibung	Nadeln
Kristallfarbe	Gelb
Gemessener θ -Bereich	2.27 - 28.33°.
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 17, -18 ≤ k ≤ 12, -125 ≤ l ≤ 126
Gemessene Reflexe	106913
Unabhängige Reflexe	24715 [R(int) = 0.0489]
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	24727 / 25 / 817
Goodness-of-fit / F ²	1.118
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0454, wR2 = 0.0859
R-Werte [alle Daten]	R1 = 0.0496, wR2 = 0.0873
Max. und Min. der letzte Verfeinerung	1.430 und -1.474 eÅ ⁻³

$$^a R1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o| \quad ^b wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

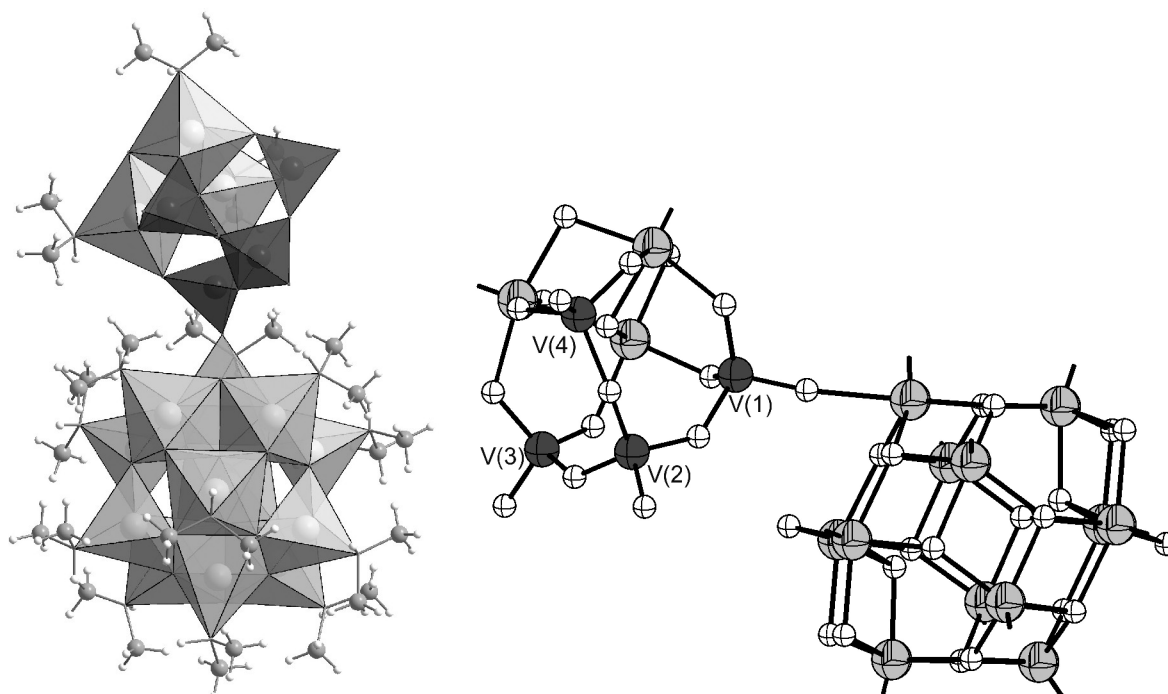


Abbildung 32: Rechts die Polyederdarstellung des [(ⁱPrSn)₁₂O₁₄(OH)₆][(ⁱPrSn)₃(OV)₄O₁₀(OH)₃]-Molekül, links das Kugestabmodell, die Zinnatome sind hellgrau, die Vanadiumatome dunkelgrau, die Sauerstoffatome grau, die Kohlenstoffatome weissgrau und die Wasserstoffatome weiß dargestellt.

Die Koordination an den Zinnatomen ist beim Kation außer bei Sn(1) gleich geblieben. Die Sn-Sn Atomabstände haben ein Mittelwert von 3.254 Å und die Sn-O Abstand beträgt ein Mittelwert von 2.058 Å. Sn (1) hat durch die Verknüpfung mit dem $[(^i\text{PrSn})_3(\text{OV})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_3]$ -Anion seine quadratisch-pyramidale Koordination durch eine trigonal-bipyramidale Koordination ersetzt. Mit einer Bindungslänge von 2.342 Å ist die Sn(1)-O(34) Bindung deutlich länger als eine normale Zinn-Sauerstoff Bindung (siehe Abb. 33).

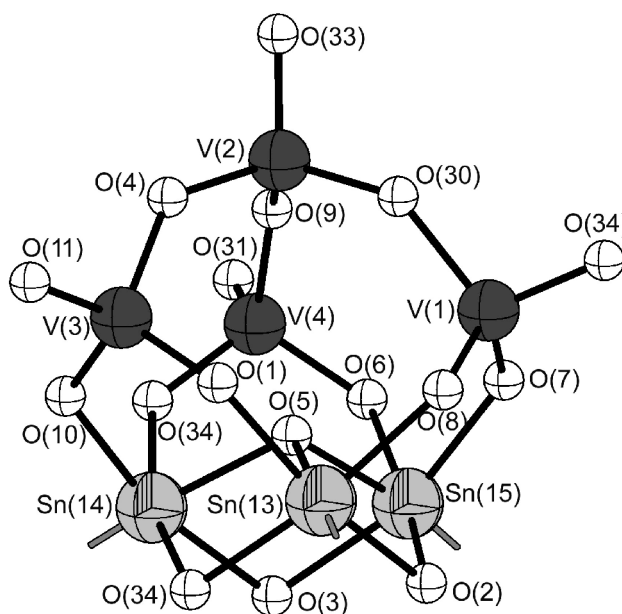


Abbildung 33: Kugel-Stab-Modell des neuen $[(^i\text{PrSn})_3(\text{OV})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_3]$ -Anions.

Dieses Anion enthält im Gegensatz zu den Verbindungen **1** - **4** keine quadratisch-pyramidalen Baueinheiten. Es werden nur oktaedrische $\{\text{RSnO}_5\}$ - und tetraedrische $\{\text{VO}_4\}$ -Gruppen beobachtet. Die V-O Abstände liegen im Bereich von 1.685 Å und 1.825 Å, die Sn-O Bindungslängen im Bereich 2.085 Å und 2.220 Å, Sn-Sn Atomabstände liegen zwischen 3.311 Å und 3.317 Å und die V-V Abstände liegen zwischen 3.350 und 4.680. Einen Überblick über ausgewählte Metall-O-Abstände und Winkel für V(1) und Sn(1) sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

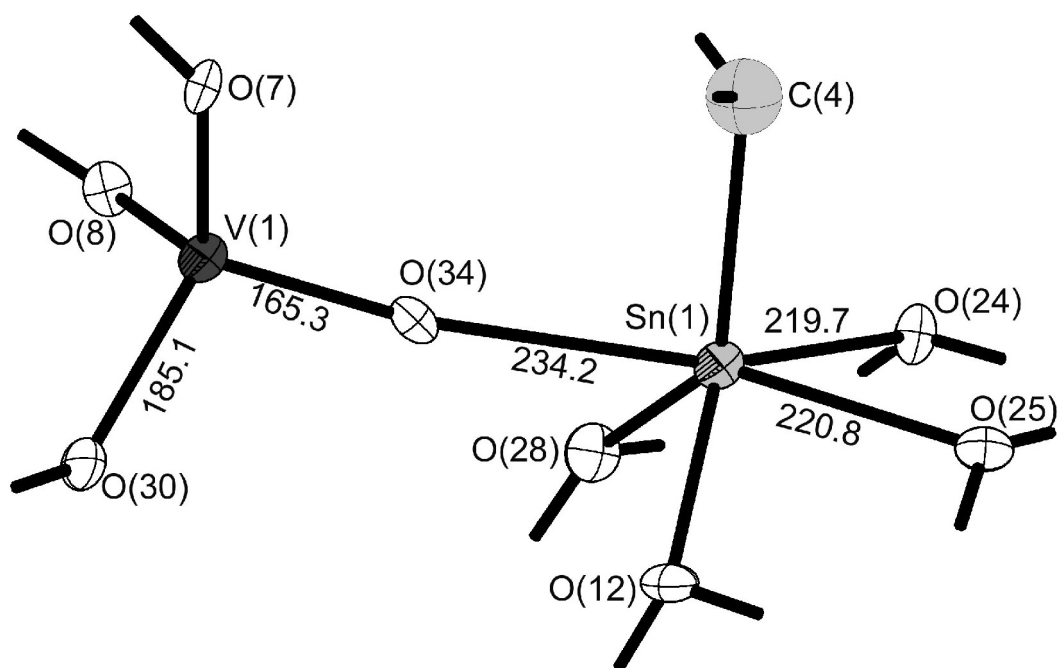


Abbildung 34: Thermische Schwingungsellipsoide von Sn(1) und V(1) mit Sn-O- und V-O-Abstände (in pm) und Bezeichnung der Atome.

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und –winkel [°] für Sn(1) und V(1) mit den Standardabweichungen der letzten Stellen in Klammern.

V(1)-O(7)	171.4(7)	O(7)-V(1)-O(8)	110.8(3)
V(1)-O(8)	170.5(7)	O(7)-V(1)-O(30)	114.7(3)
V(1)-O(30)	185.1(7)	O(7)-V(1)-O(34)	108.3(3)
V(1)-O(34)	165.3(7)	O(8)-V(1)-O(30)	107.4(3)
		O(34)-V(1)-O(8)	110.1(4)
		O(34)-V(1)-O(30)	105.4(3)
Sn(1)-O(12)	202.8(7)	O(12)-Sn(1)-O(24)	129.1(3)
Sn(1)-O(24)	219.7(7)	O(12)-Sn(1)-O(25)	74.3(3)
Sn(1)-O(25)	220.8(7)	O(12)-Sn(1)-O(28)	97.7(3)
Sn(1)-O(28)	201.0(7)	O(12)-Sn(1)-O(34)	79.4(3)
Sn(1)-O(34)	234.2(7)	O(12)-Sn(1)-C(4)	122.4(4)
Sn(1)-C(4)	215.7(11)	O(24)-Sn(1)-O(34)	141.6(3)
		O(25)-Sn(1)-O(34)	145.6(3)
		O(28)-Sn(1)-O(34)	76.7(3)
		O(34)-Sn(1)-C(4)	82.6(3)

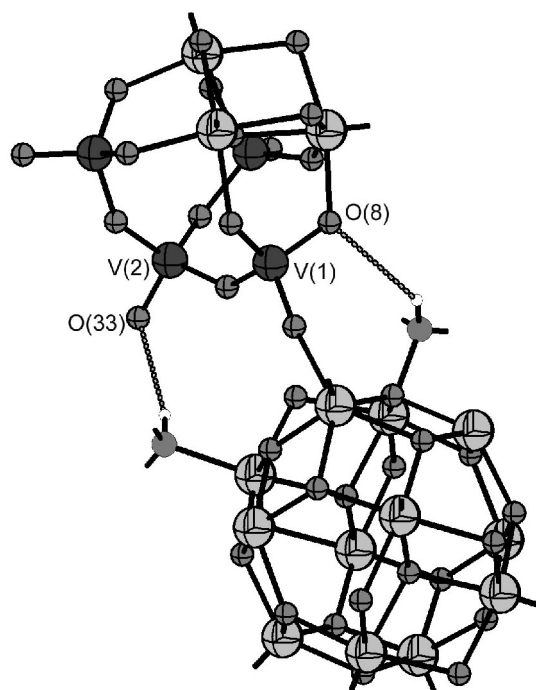


Abbildung 35: Wasserstoffbrücken in **5** mit Beschriftung der beteiligten Atome in dem Käfig.

Tabelle 12: Wasserstoffbrückenbindungen in **5** [\AA und $^\circ$].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
C(14)-H(14)...O(8)	0.98	2.85	3.64	138.5
C(9)-H(9)...O(30)	0.96	2.87	3.59	132.9
C(8)-H(8)...O(33)	0.98	2.52	3.43	154.6

Abb. 36 zeigt eine Polyederdarstellung der Moleküle entlang der außergewöhnlich (95 \AA) langen c-Achse in der Elementarzelle. Beim Kalottenmodell sieht man deutlich die Schrauben-Achse.

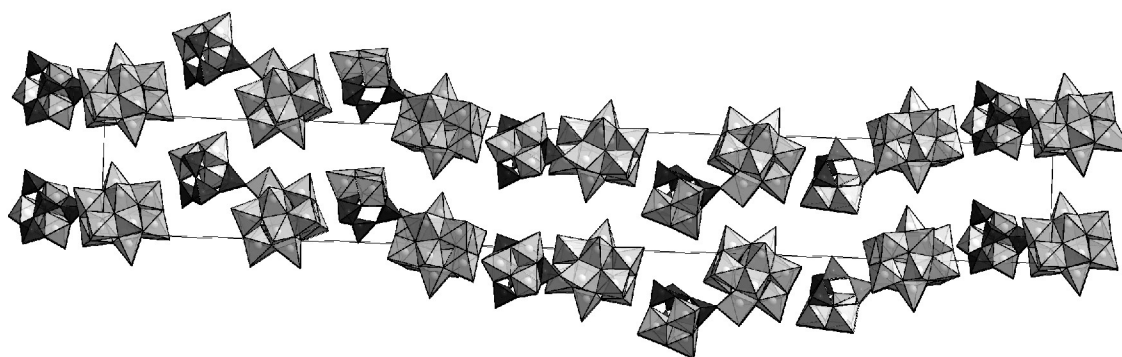


Abbildung 36: Elementarzelle von **5** als Parallelprojektion auf die ac-Ebene, die Polyeder um die Zinnatome sind hellgrau und die um die Vanadiumatome dunkelgrau dargestellt.

2.2 Molybdänhaltige Monoorganozinnverbindungen

• Allgemeines

Organozinnverbindungen mit Molybdän als Übergangsmetall wurden bisher selten beschrieben. Von den bisher drei bekannten Verbindungen weisen $\text{Me}_2\text{SnMoO}_4$ [25] und $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4$ [26] polymere Strukturen auf, in denen oktaedrisch aufgebaute Organozinn-Sauerstoff-Einheiten über $\{\text{MoO}_4\}$ -Tetraeder zu zwei- bzw. dreidimensionalen Strukturen verknüpft sind. *Krebs et al.* beschreiben 1991 mit dem in Abb. 37 dargestellten Organozinnmolybdat $[(^n\text{Bu})_4\text{N}]_2[(\text{Ph}_2\text{Sn})_2(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [27] erstmals eine Verbindung, in der nicht die Ausbildung eines polymeren Netzwerkes sondern von isolierten oligomeren Organozinn-Molybdat-Anionen, untereinander verknüpft über Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet wurde.

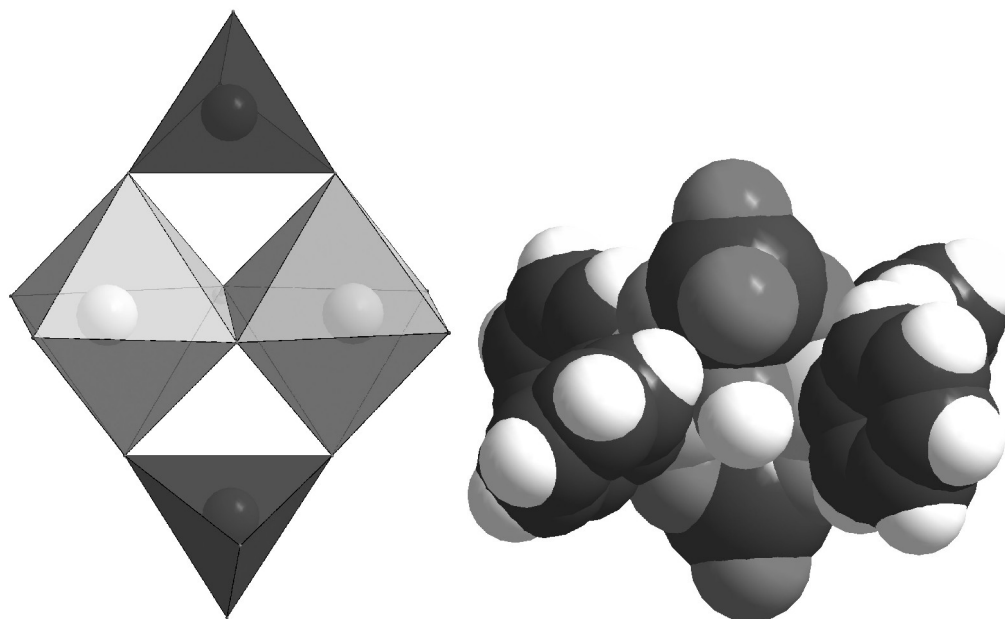


Abbildung 37: Polyederdarstellung und Kalottenmodell des $[(\text{Ph}_2\text{Sn})_2(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)_2]$ -Anions [27].

In dem in dieser Verbindung enthaltenen $[(\text{Ph}_2\text{Sn})_2(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)_2]^{2-}$ -Anion finden sich zwei $\{\text{Ph}_2\text{SnO}_4\}$ -Oktaeder, die über je 2 μ_2 - $\{\text{MoO}_4\}$ -Tetraeder und 2 μ_2 -OH-Gruppen miteinander verknüpft sind. Ein organozinnfreies Polyoxometallat mit entsprechendem Aufbau ist nicht bekannt.

Pope et al. synthetisierten sowohl verschiedene Wolframatostannate(II) mit Keggin- bzw. Dawson-Strukturen [28] als auch eine Anzahl von Tris(organotin)-Keggin-Wolframat-silicaten mit den Anionen $[(\text{PhSn})_3(\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{37})]^{7-}$ oder $[(\text{PhSnOH})_3(\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34})_2]^{15-}$ [29].

Reuter und Kastner gelang die Synthese einer Verbindung der Zusammensetzung $[(^i\text{PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6][(^i\text{PrSn})_4(\text{MoO}_4)_4\text{O}(\text{OH})_3]_2 \cdot 6 \text{ DMSO}$ mit dem bis daher unbekannten $[(^i\text{PrSn})_4(\text{MoO}_4)_4\text{O}(\text{OH})_3]^-$ Anion [30].

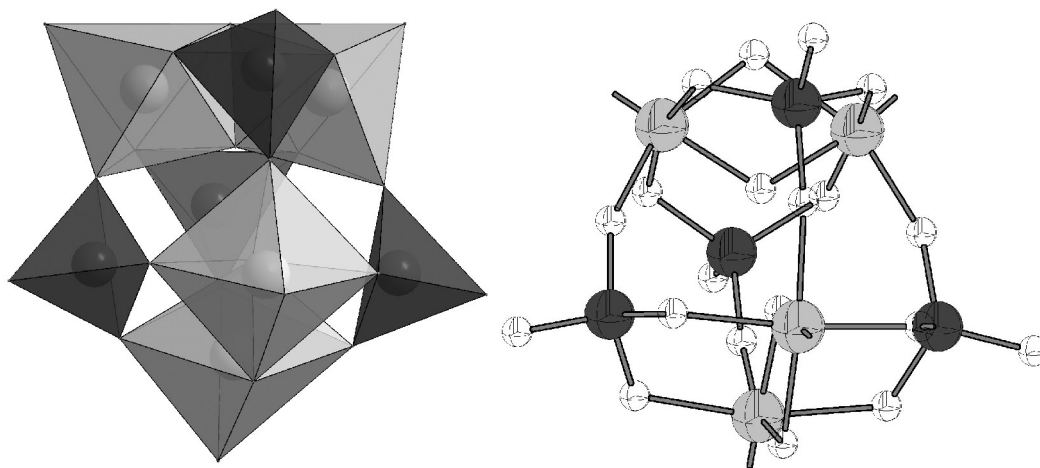


Abbildung 38: Links die Polyederdarstellung, rechts das Kugelstab-Modell des $[(^i\text{PrSn})_4(\text{MoO}_4)_4\text{O}(\text{OH})_3]^-$ Anion [30].

Dieses Anion enthält wie die Vanadium-Monoorganozinnverbindung **5** keine quadratisch-pyramidalen Baueinheiten. Es werden nur oktaedrische $\{\text{RSnO}_5\}$ - und tetraedrische $\{\text{MoO}_4\}$ -Gruppen beobachtet. Die Synthese erfolgte durch Reaktion von Ammoniummolybdat mit Isopropylzinndihydroxidchlorid in DMSO.

2.2.1 [(ⁱPrSn)₈(MoO₄)₄(SnO₆)(OH)₈] · H₂O · 6 DMF(6)

Synthese

In einem 250 ml Erlenmeyerkolben wurden 1 g (4 mmol) ⁱPrSn(OH)₂Cl_{3/4}(H₂O) [1] und 0.5 g (1 mmol) Molybdenylacetylacetonat (99%) in 40 ml DMF auf eine Heizplatte mit Magnetrührer 30 Minuten lang auf 80°C erwärmt und weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die klare Lösung wurde anschließend bei Raumtemperatur eingeeengt. Nach 7 Wochen kristallisierte die “Molybdänzinnverbindung“ in Form farbloser durchsichtiger Kristalle aus. Diese sind in Mutterlauge stabil, verwitern allerdings außerhalb dieser Mutterlauge innerhalb wenigen Stunden durch Lösungsmittelabgabe.

Struktur

Die Strukturlösung erfolgte mit den direkten Methoden des Programms SHELXS-97, die Verfeinerung nach dem Least-Squares-Verfahren gegen F² des Programms SHELXL-97. Alle Metallatome sowie die Sauerstoffatome der Käfigionen konnten anisotrop, die übrigen Atome isotrop verfeinert werden. Für alle Wasserstoffatome wurde ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor verfeinert.

Weitere Details zur Strukturverfeinerung sind in Tab. 13 wiedergegeben, die Atomkoordinaten finden sich in Anhang 5.

Die asymmetrische Einheit von **6** besteht aus einem halben neutralen [(ⁱPrSn)₈(MoO₄)₄(SnO₆)(OH)₈]-Käfig-Molekül in dessen Mitte ein Inversionszentrum liegt, einem halben Wassermolekül und drei DMF-Molekülen. Diese sind über Wasserstoffbrücken mit dem Käfig verbunden.

Das in Abb. 39 dargestellte Käfig-Molekül **6a** besteht aus kantenverknüpften {RSnO₅}-Oktaedern, die über vier isolierte μ₃-{MoO₄}-Tetraeder verknüpft sind. Die Molybdän-Atome liegen alle auf einer allgemeinen Lage. Das zentrale Zinnatom befindet sich in einem {RSn(μ₃-O)₆} Oktaeder, der über Ecken als auch über Kanten verknüpft ist. Ein solcher Strukturtyp mit einem zentralen Metallatom in einem Käfig-Molekül ist nach meinen Kenntnissen bisher nicht bekannt. Für das zentrale Zinnatom wird eine Sn-Valenz von 3.904 berechnet. Das ist in guter Übereinstimmung mit Sn^{IV} als Oxidationszahl.

Tabelle 13: Experimentelle Daten zur Strukturverfeinerung an **6**.

Summenformel	C ₄₂ H _{12.50} O ₃₇ N ₆ Sn ₉ Mo ₄
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Molare Masse	2645.05
Kristallsystem	Monoklin,
Raumgruppe	C2/c
Elementarzelle	a = 25.540(9) Å b = 21.936(7) Å c = 15.616(6) Å γ = 101.26(4)°
Volumen	8580(5) Å ³
Z	4
Dichte	2.048 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	3.207 mm ⁻¹
F(000)	4882
Kristalldimensionen	0.3 x 0.2 x 0.1 mm
Kristallbeschreibung	Nadeln
Kristallfarbe	Farblos
Gemessener θ-Bereich	1.93 - 22.00°
Indexgrenzen	-26 ≤ h ≤ 1, -1 ≤ k ≤ 23, -16 ≤ l ≤ 16
Gemessene Reflexe	11958
Unabhängige Reflexe	10375 [R(int) = 0.0343]
Absorptionkorrektur	Empirical
max./min. Transmission	0.1373 und 0.1004
Verfeinungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	5195 / 31 / 320
Goodness-of-fit / F2	1.031
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0619, wR2 = 0.1542
R-Werte [alle Daten]	R1 = 0.0915, wR2 = 0.1746
Max. und Min. der letzte Verfeinerung	1.152 und -0.901 eÅ ⁻³

$$^a R1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o| \quad ^b wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

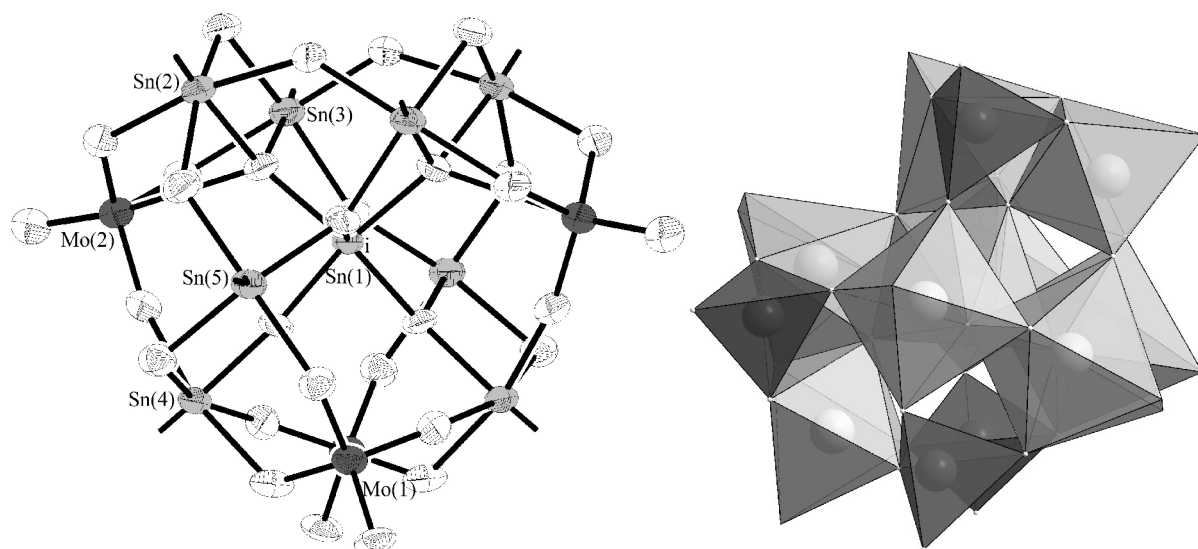


Abbildung 39: (a) Thermische Schwingungsellipsoide von **6a** mit der Bezeichnung der Atome der asymmetrischen Einheit. Die Zinnatome sind hellgrau, die Molybdänatome dunkelgrau und die Sauerstoffatome sind weiß dargestellt. Die Positionen der organischen Gruppen sind durch die Sn-C-Bindung angedeutet. (b) Dieselbe Struktur als Polyedermodell, die Polyeder um Zinn sind hellgrau, um Molybdän dunkelgrau dargestellt.

Die Metall-Atome sind nicht mehr ikosaedrisch angeordnet. Wie in Abb. 40 zu sehen ist, sind zwei Oktaeder untereinander über Kanten verknüpft und weiter über Ecken mit den nächsten zwei verbunden.

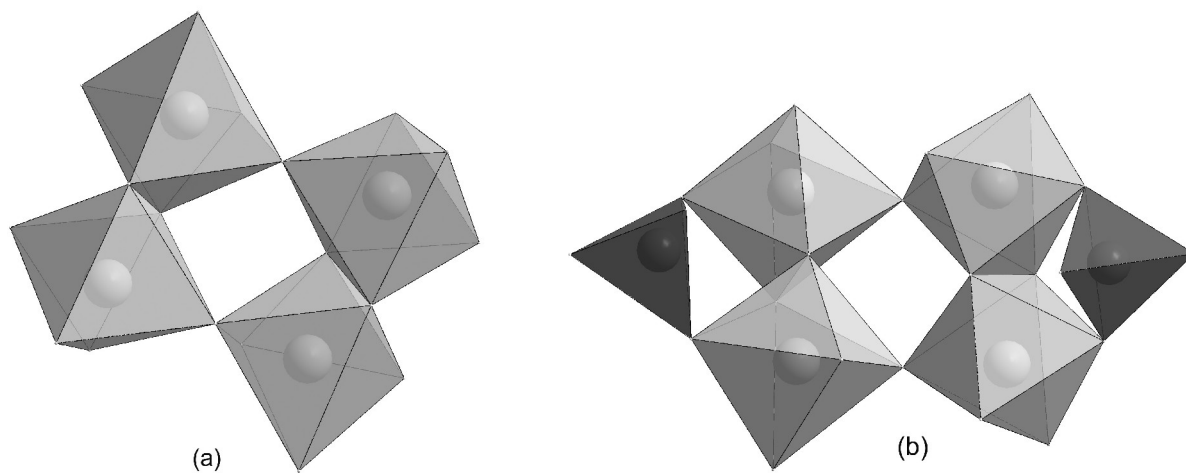


Abbildung 40: (a) Polyeder der Zinnatome in **6** mit Kanten- und Eckenverknüpfung. (b) Darstellung der eckenverknüpften Molybdän-Tetraeder.

Die Sn...Sn Bindungslängen liegen bei 3.29 Å, die Mo...Mo Atomabstände bei 6.3 Å. Die Zinn-Sauerstoff-Abstände liegen zwischen 2.0 Å und 2.16 Å und sind damit in dem normalen Bereich. Die Mo-O Bindungslängen variieren zwischen 1.7 Å und 1.8 Å. Dieses entspricht einer normalen Molybdän-Sauerstoff-Bindung. Das zentrale Zinnatom Sn(1) hat M-M Abstand von 3.8 Å zu Sn und 4.3 Å zu Mo. Mit einem Mittelwert von 2.008 sind die

Sn(1)-O Bindungen kürzer als bei den anderen Zinnatomen. Die Winkel um Sn(1) und die Sn(1)-O Abstände bei diesem zentralen Atom sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

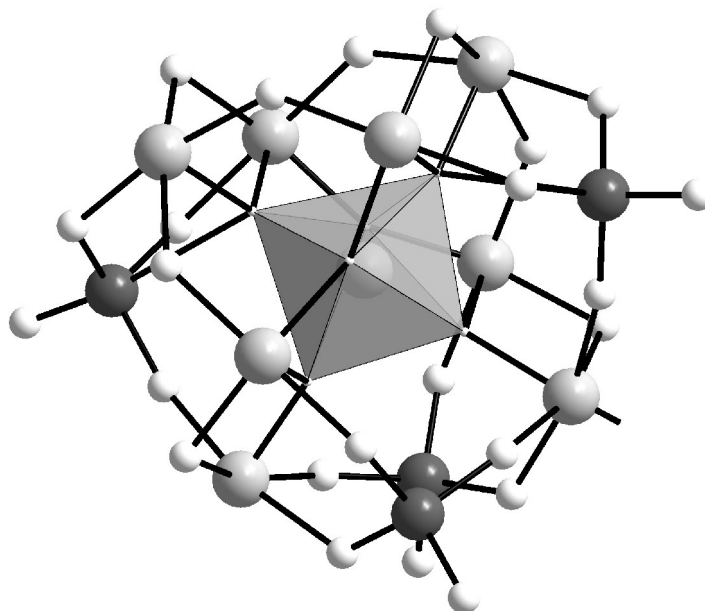


Abbildung 41: Polyederdarstellung des Zinn-Sauerstoff-Oktaeders am zentralen Zinnatom Sn(1).

Tabelle 14: Bindungsabstände [pm] und –winkel [°] mit den Standardabweichungen der letzten Stellen in Klammern.

Sn(1)-O(1)	2.161(9)	O(1)-Sn(1)-O(2)	74.3(4)
Sn(1)-O(2)	2.039(9)	O(1)-Sn(1)-O(3)	92.9(4)
Sn(1)-O(3)	2.009(9)	O(2)-Sn(1)-O(3)	93.6(4)
		O(1)-Sn(1)-O(2)	123.2(4)
		O(2)-Sn(1)-O(3)	143.7(4)
		O(1)-Sn(1)-O(1)	156.7(5)
		O(2)-Sn(1)-O(2)	93.1(5)
		O(3)-Sn(1)-O(3)	101.6(6)

Bindungslängen, Winkel, Valenz und Oktaedrische Koordination des zentralen Atoms in diesem Käfig-Molekül lassen keinen Zweifel daran, dass es sich bei diesem Atom um ein Zinnatom handelt.

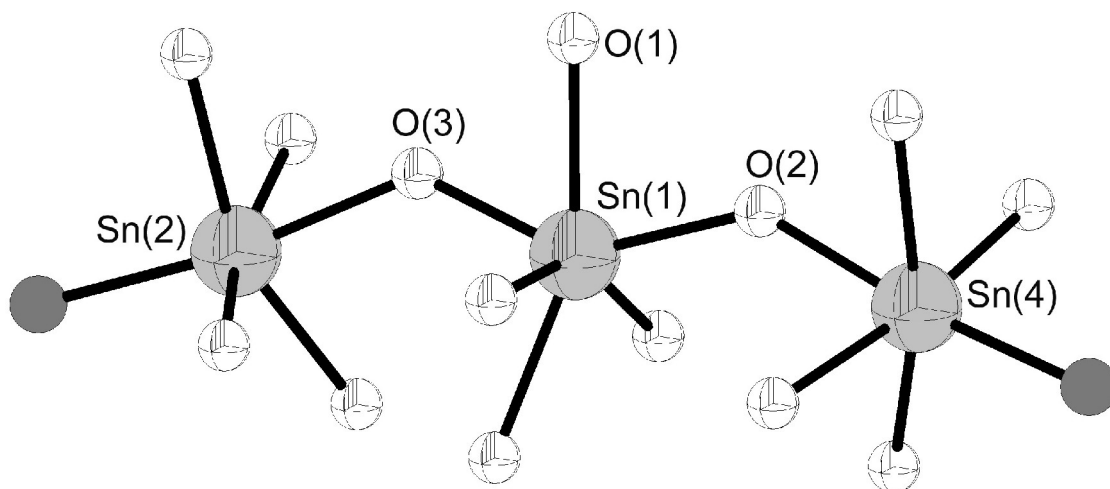


Abbildung 42: Die Koordinationsphäre um Sn (1) und die Bezeichnung der Atome.

Die Isopropyl-Reste sind bei Sn(5) fehlgeordnet. Bei den nach außen gerichteten Sauerstoffatomen handelt es sich um μ_2 -OH-Gruppen, von denen Wasserstoffbrückenbindungen zu Lösungsmittelmolekülen ausgehen. Aber da die Lokalisierung von Wasserstoffatomen in dieser Verbindung äußerst schwierig und die Verfeinerung ihrer tatsächlichen Positionen nicht zuverlässig ist, werden die Lagen der Wasserstoffatome nur positioniert.

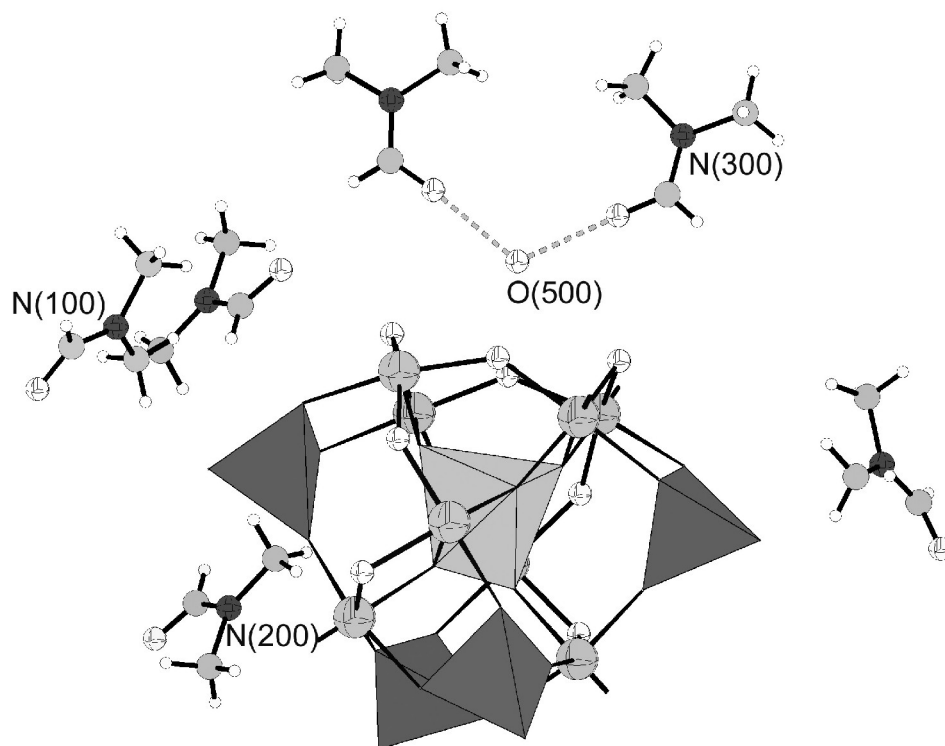


Abbildung 43: Darstellung der Wasser- und DMF-Moleküle in 6.

Die Kristallstruktur ist über Wasserstoffbrücken stabilisiert. Die Einkristalle verwittern langsamer als die Monoorganozinn-Vanadium-Verbindungen.

Abb. 44 zeigt eine Polyederdarstellung der Käfig Moleküle in der Elementarzelle.

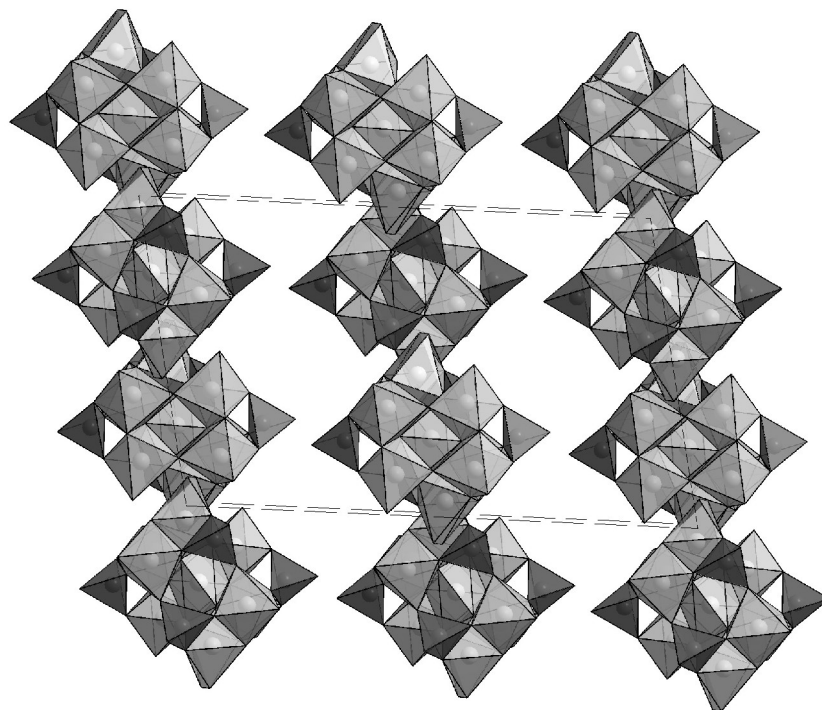


Abbildung 44: Polyederdarstellung der Elementarzelle von **6** als Parallelprojektion auf die ac-Ebene.

2.2.2 $[(^1\text{PrSn})_6(\text{MoO}_4)_4\text{O}_2(\text{OH})_6] \cdot 4 \text{ DMSO}$ (**7**)

Synthese

In einen 250 ml Erlenmeyerkolben wurden 1 g (4 mmol) $^1\text{PrSn}(\text{OH})_2\text{Cl}$ und 0.4 g (1 mmol) Molybdenylacetylacetonate (99%) in 50 ml DMSO auf eine Heizplatte mit Magnetrührer 1 Minute lang auf 50°C erwärmt und weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die klare Lösung wurde anschließend bei Raumtemperatur eingeeengt. Nach 9 Wochen kristallisierte die "Molybdänzinnverbindung" in Form farbloser durchsichtiger Kristalle. Diese sind in Mutterlauge stabil, verwittern allerdings außerhalb dieser Mutterlauge innerhalb wenigen Stunden durch Lösungsmittelabgabe.

Struktur

Die Strukturlösung erfolgte mit den direkten Methoden des Programms SHELXS-97, die Verfeinerung nach dem Least-Squares-Verfahren gegen F^2 des Programms SHELXL-97. Alle Metallatome sowie die Sauerstoffatome der Käfigionen konnten anisotrop, die übrigen Atome isotrop verfeinert werden. Für alle Wasserstoffatome wurde ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor verfeinert.

Weitere Details zur Strukturverfeinerung sind in Tab. 15 wiedergegeben, die Atomkoordinaten finden sich in Anhang 5.

Die asymmetrische Einheit von **7** besteht aus einem halben $[(^1\text{PrSn})_6(\text{MoO}_4)_4\text{O}_2(\text{OH})_6]$ -Molekül und zwei DMSO-Molekülen, die durch Wasserstoffbrücken an den Käfig gebunden sind.

Das in Abb. 45 dargestellte Molekül besteht nur aus Gruppen kantenverknüpfter $\{^1\text{PrSnO}_4(\text{OH})\}$ -Oktaeder die über vier isolierte μ_3 - $\{\text{MoO}_4\}$ -Tetraeder miteinander verknüpft sind. Es gibt keine quadratisch-pyramidale Koordination an den Zinnatomen. Hier auch finden wir keine ikosaedrische Anordnung der Metall-Atome. Der von den Metallatomen gebildete Polyeder kann als ein verzerrtes tetragonales Antiprisma beschrieben werden, bei dem zwei Zinnatome über der Basisfläche sitzen.

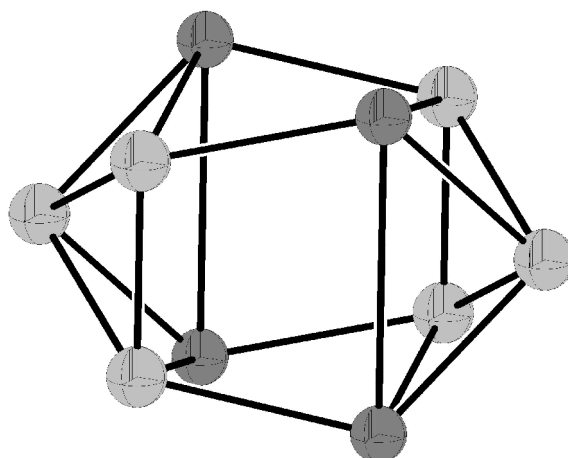


Abbildung 45: Darstellung der Zehn-Metall Polyeder in 7.

Tabelle 15: Experimentelle Daten zur Strukturverfeinerung an (7).

Summenformel	C ₂₆ H ₇₂ Mo ₄ O ₂₈ S ₄ Sn ₆
Molare Masse	2056.98
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n
Elementarzelle	A = 10.467(2) Å B = 21.373(3) Å C = 14.567(2) Å β = 108.97(1)°
Volumen	3081.9(8) Å ³
Z	2
Dichte	2.217 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	3.377 mm ⁻¹
F(000)	1968
Kristalldimensionen	0.5 x 0.3 x 0.2 mm
Kristallbeschreibung	Nadeln
Kristallfarbe	Farblos
Gemessener θ-Bereich	2.11 - 22.00°
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 1, -1 ≤ k ≤ 22, -14 ≤ l ≤ 15
Gemessene Reflexe	4788
Unabhängige Reflexe	3758 [R(int) = 0.0298]
Absorptionskorrektur	Psi-scans
max./min. transmission	0.2428 und 0.1888
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	3758 / 24 / 249
Goodness-of-fit / F2	1.022
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0515, wR2 = 0.1295
R-Werte [alle Daten]	R1 = 0.0558, wR2 = 0.1335
Max. und Min. der letzte Verfeinerung	1.976 und -1.104 eÅ ⁻³

^a $R1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$ ^b $wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)]^{1/2}$

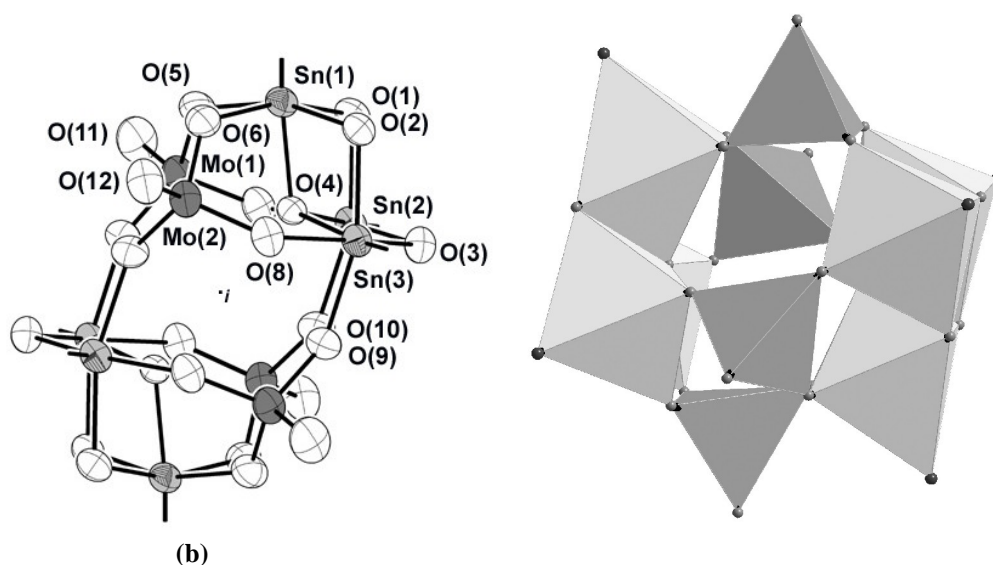


Abbildung 46: (a) Thermische Schwingungsellipsoide von **7a** mit dem Nummerierungsschema der asymmetrischen Einheit. Die Zinnatome sind hellgrau, die Molybdänatome dunkelgrau und die Sauerstoffatome weiß dargestellt. Die Positionen der organischen Gruppen sind durch die Sn-C-Bindung angedeutet. (b) Dieselbe Struktur als Polyedermodell, Polyeder um Zinn hellgrau, um Molybdän dunkelgrau dargestellt.

Die Molybdänatome liegen alle auf einer allgemeinen Lage, sie sind alle tetraedrisch koordiniert und über Ecken verknüpft. Die Valenz zum O beträgt 5.188 bei Mo (1) und 5.987 bei Mo(2), in guter Übereinstimmung mit Mo^{VI} . Die Metall-Metall-Abstände betragen um 4.5 Å. Die Koordinationsphäre um die Molybdän- und Zinnatome ist in Abb. 48 dargestellt.

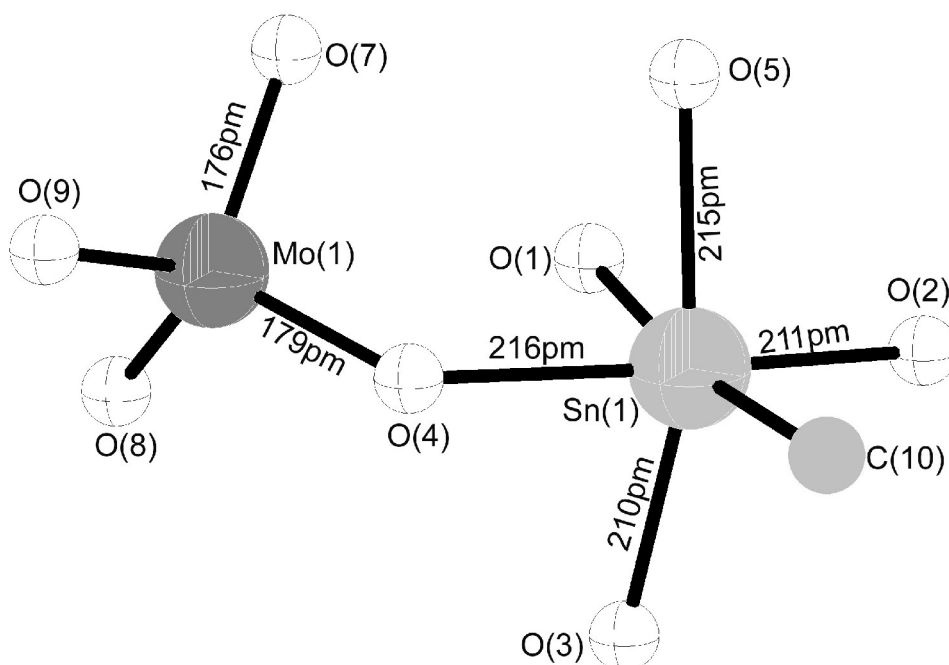


Abbildung 47: Die Zinn- und Molybdän-Sauerstoffabstände in **7** mit der Bezeichnung der Atome.

Die wichtigen Winkel um Sn(1) und Mo(1) sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Die O-Mo-O und O-Sn-O Winkel in **7**.

O(5)-Mo(1)-O(7)	105.7(4)	O(1)-Sn(1)-O(2)	90.6(3)
O(5)-Mo(1)-O(9)	109.3(4)	O(1)-Sn(1)-O(4)	75.7(3)
O(5)-Mo(1)-O(11)	110.0(5)	O(1)-Sn(1)-O(5)	91.0(3)
O(7)-Mo(1)-O(9)	115.2(4)	O(1)-Sn(1)-O(6)	162.4(3)
O(7)-Mo(1)-O(11)	107.8(5)	O(2)-Sn(1)-O(4)	75.5(3)
O(9)-Mo(1)-O(11)	108.7(4)	O(2)-Sn(1)-O(5)	162.0(3)
		O(2)-Sn(1)-O(6)	90.3(3)
		O(4)-Sn(1)-O(5)	87.5(3)
		O(4)-Sn(1)-O(6)	87.6(3)
		O(5)-Sn(1)-O(6)	82.8(4)

Die organischen Reste in **7** sind Isopropyl-Gruppen. Sie sind hier nicht fehlgeordnet. Die Kristallstruktur ist durch Wasserstoffbrücken über die Lösungsmittel-Moleküle stabilisiert. Die beide DMSO-Moleküle, die sich als Lösungsmittel in der asymmetrischen Einheit befinden, sind beide fehlgeordnet mit der Besetzungsfaktor 60%/40% für das erste und mit 50%/50% für das zweite DMSO-Molekül. Die Abb. 49 zeigt die Kristallstruktur mit den Lösungsmittel-Molekülen und die Wasserstoffbrückenbindungen. Die wichtigsten Daten der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

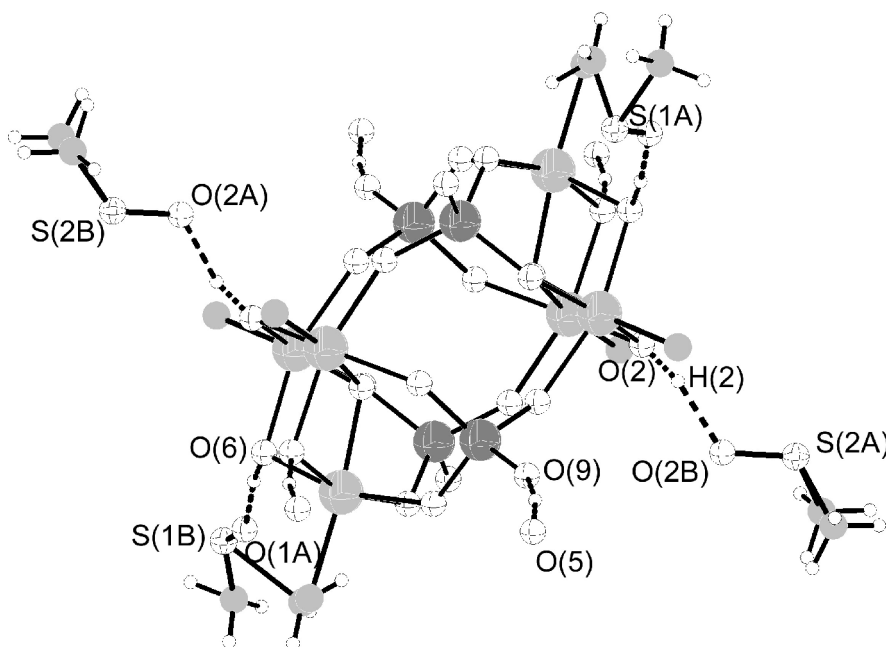


Abbildung 48: Wasserstoffbrückenbindungen in **7** mit der Darstellung der Lösungsmittel-Moleküle.

Tabelle 17: Wasserstoffbrückenbindungen in **7** [Å und °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(6)-H(6)...O(1)	1.02	1.56	2.58	173.7
O(2)-H(2)...O(2B)	1.00	1.71	2.64	150.1
O(5)-H(5)...O(9)	1.02	1.71	2.71	158.7

Die Abb. 49 zeigt die Polyederdarstellung der Elementarzelle in **7**

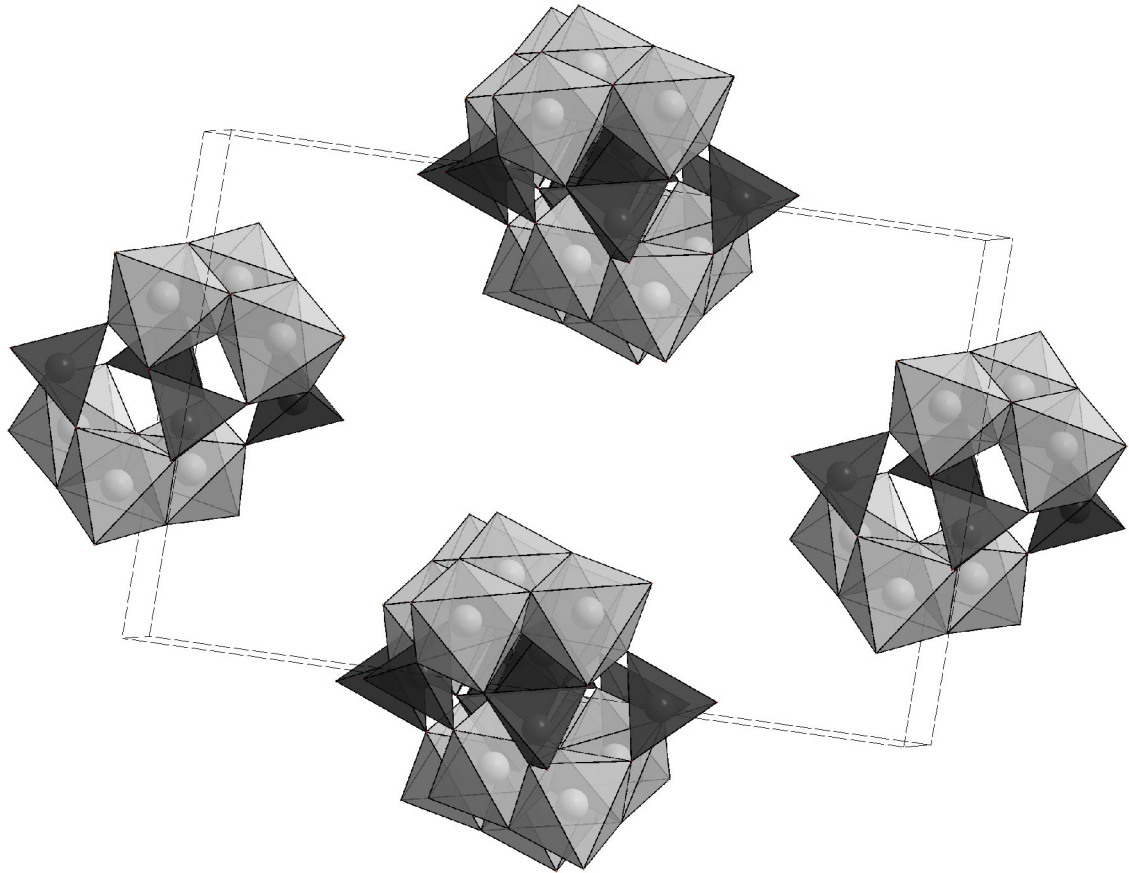


Abbildung 49: Polyederdarstellung der Elementarzelle des $(i\text{PrSn})_6(\text{MoO}_4)_4\text{O}_2(\text{OH})_6$ -Moleküls, die Zinn-Polyeder sind grau, die Vanadiumpolyeder dunkelgrau dargestellt.

3 Weitere Monoorganozinn-Komplexverbindungen und Vanadiumverbindungen

3.1 $\text{Na}[(^i\text{PrSn})_{12}\text{O}_6(\text{OH})_{22}](\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 5 \text{ DMSO}$ (**8**)

Synthese

In einem 100 ml Kristallisierschale wurden 0.5 g $^i\text{PrSn}(\text{OH})_2\text{Cl}$ mit 0,25 g Natriumorthovanadat $\cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ und 5 ml 1M Natriumacetat in 50 ml DMSO 5 min unter Rühren erhitzt und weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe klare Lösung wurde in der Kristallisierschale bei Raumtemperatur eingengt. Nach 4 Wochen kristallisierte **8** in Form farbloser Prismen. Die Kristallisation erfolgte durch langsames Verdunsten von DMSO.

Diese Kristalle sind in Mutterlauge stabil, verwittern allerdings außerhalb dieser Mutterlauge innerhalb weniger Minuten durch Lösungsmittelabgabe.

Struktur

Die Strukturlösung erfolgte mit den direkten Methoden des Programms SHELXS-97, die Verfeinerung nach dem Least-Squares-Verfahren gegen F^2 des Programms SHELXL-97. Alle Nichtwasserstoffatome der asymmetrischen Einheiten konnten anisotrop verfeinert werden. Für die Wasserstoffatome wurde ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor verfeinert.

Weitere Details zur Strukturverfeinerung sind in Tab. 18 wiedergegeben, die Atomkoordinaten finden sich in Anhang 8.

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **8** besteht aus einem Natrium-Ion, einem $[(^i\text{PrSn})_{12}\text{O}_6(\text{OH})_{22}]^{2+}$ -Kation, drei $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ -Anionen, einem Wasser-Molekül und fünf DMSO-Molekülen. Die charakteristische Baueinheit der Kristallstruktur ist das in Abb. 50 wiedergegebene Käfigmolekül. Das Natrium-Ion ist wie bei der Keggin-Struktur in den Käfig eingeschlossen. Das *Keggin*-Anion besteht aus einem zentralen Phosphat-Tetraeder der von zwölf sowohl über Ecken als auch über Kanten verknüpften Wolfram-Sauerstoff-Oktaedern umgeben ist. Hier besteht das $[\text{Na} \subset (^i\text{PrSn}_{12})\text{O}_6(\text{OH})_{22}]$ -Kation aus einem Natrium-Tetraeder der von zwölf Zinn-Sauerstoff-Oktaedern umgeben ist. Er setzt sich aus vier trimeren Baueinheiten zusammen, in denen jedes Oktaeder über zwei gemeinsame Kanten mit den beiden anderen Oktaedern verbunden ist.

Tabelle 18: Experimentelle Daten zur Strukturverfeinerung an **8**.

Summenformel	C ₅₂ H ₁₄₇ Na O ₄₀ S ₅ Sn ₁₂
Molare Masse	3020.27
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c no 14
Elementarzelle	a = 22.225(1) Å b = 16.658(8) Å c = 27.539 (1) Å β = 91.99(2)°
Volumen	10189.0(8) Å ³
Z	4
Dichte	1.969 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	3.066 mm ⁻¹
F(000)	1968
Kristalldimensionen	0.3 x 0.3 x 0.2 mm
Kristallbeschreibung	Nadeln
Kristallfarbe	Farblos
Gemessener θ-Bereich	1.92 - 24.00
Indexgrenzen	-25 ≤ h ≤ 25, 0 ≤ k ≤ 19, 0 ≤ l ≤ 31
Gemessene Reflexe	222091
Unabhängige Reflexe	15982 [R(int) = 0.0487]
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	15982 / 78 / 684
Goodness-of-fit / F2	1.066
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0619, wR2 = 0.1636
R-Werte [alle Daten]	R1 = 0.0811, wR2 = 0.1803
Max. und Min. der letzte Verfeinerung	1.533 und -1.665 e Å ⁻³

$$^a R1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o| \quad ^b wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

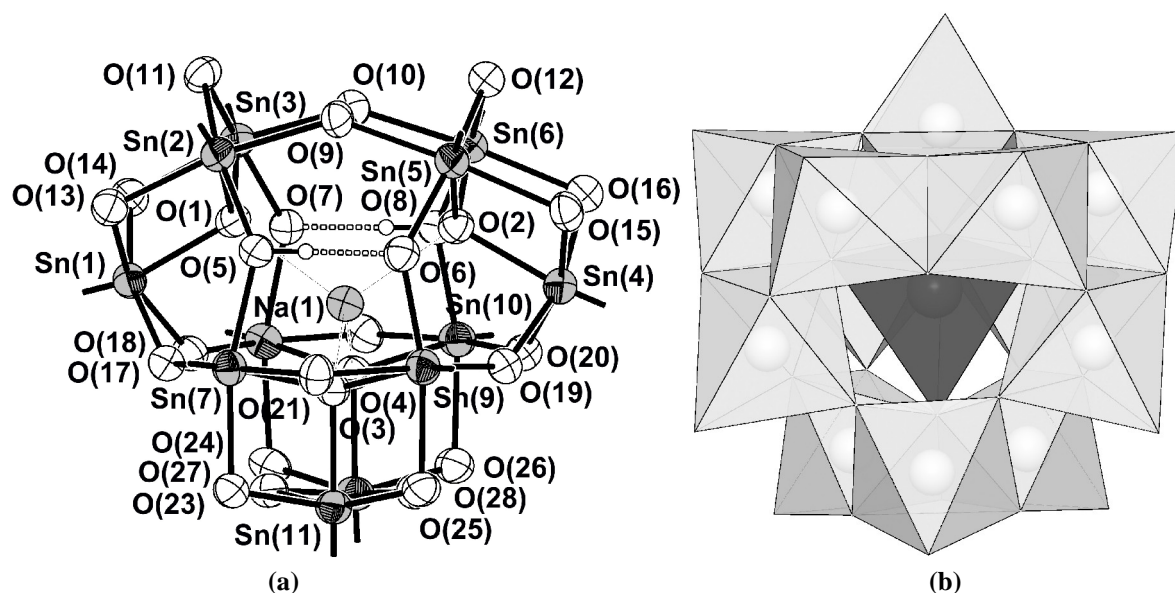


Abbildung 50: (a) Thermische Schwingungsellipsoide mit Bezeichnung der Atome in **8** (b) Polyederdarstellung der Atome, die Polyeder um Zinn sind hellgrau, der Polyeder um Natrium ist dunkelgrau.

Alle zwölf Zinnatome sind oktaedrisch koordiniert. Der Hohlraum im Inneren des Zinn-Sauerstoff-Käfigs wird begrenzt durch die μ_3 -O-Atome, die in ihre Mitte ein Natrium-Ion tetraedrisch einschließen. Das ist isostrukturell mit der γ -Keggin-Strukturtyp, bei dem ein trimeres Bauelement über gemeinsame Ecken jeweils mit den drei anderen verbunden ist, die ihrerseits untereinander kantenverknüpft sind. Bei dem α -Keggin-Strukturtyp ist eine trimere Baueinheit über zwei gemeinsame Ecken mit allen drei anderen Trimeren verknüpft, beim ϵ -Keggin-Strukturtyp ist eine trimere Baueinheit jeweils über eine gemeinsame Kante mit allen anderen verbunden.

Die Na-O-Abstände betragen im Mittel 236,3 pm die O-Na-O-Winkel sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Die Zinn-Sauerstoff Abstände in dem Käfig-Kation liegen zwischen 201,5 pm und 217,7 pm.

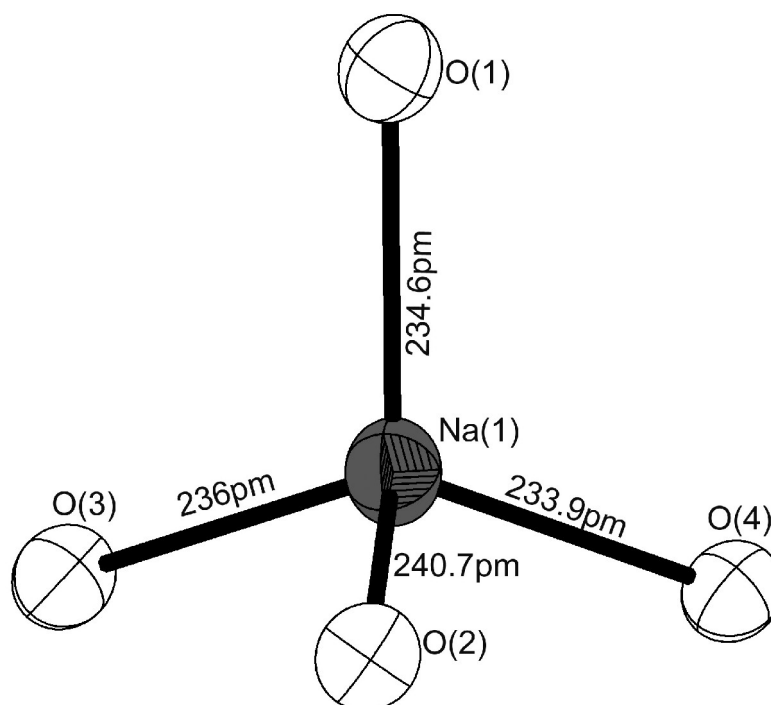


Abbildung 51: Die Koordination um das Natriumatom mit den Abständen in pm und der Bezeichnung der Atome.

In dieser Arbeit ist das Natrium-Ion mit den vier μ_3 -O Atomen das zweite Beispiel für ein Metall-Atom, das in einem Sn-O-Käfig eingeschlossen ist. Bei der Molybdän-Moonorganozinn-Verbindung **6** ist ein Sn-Atom in einem Sn_{12} -Käfig-Molekül eingeschlossen.

Tabelle 19: Die O-Na-O-Winkel in [°].

O(4)-Na(1)-O(1)	111.1(3)
O(4)-Na(1)-O(3)	110.6(3)
O(1)-Na(1)-O(3)	108.6(3)
O(4)-Na(1)-O(2)	109.6(3)
O(1)-Na(1)-O(2)	108.7(3)
O(3)-Na(1)-O(2)	108.3(3)

Die Natrium-Sauerstoff Bindungen liegen in dem normalen Bereich einer Na-O Bindung.

Die Acetat-Anionen sind auch wie das Wasser-Molekül und die fünf DMSO-Moleküle über Wasserstoffbrücken an das Kation gebunden. Die Abb. 52 zeigt das Käfig-Molekül mit den Isopropylresten, dem Acetat-Anion und dem Wasser-Molekül in der Verbindung. Die DMSO-Moleküle werden in Abb. 53 dargestellt.

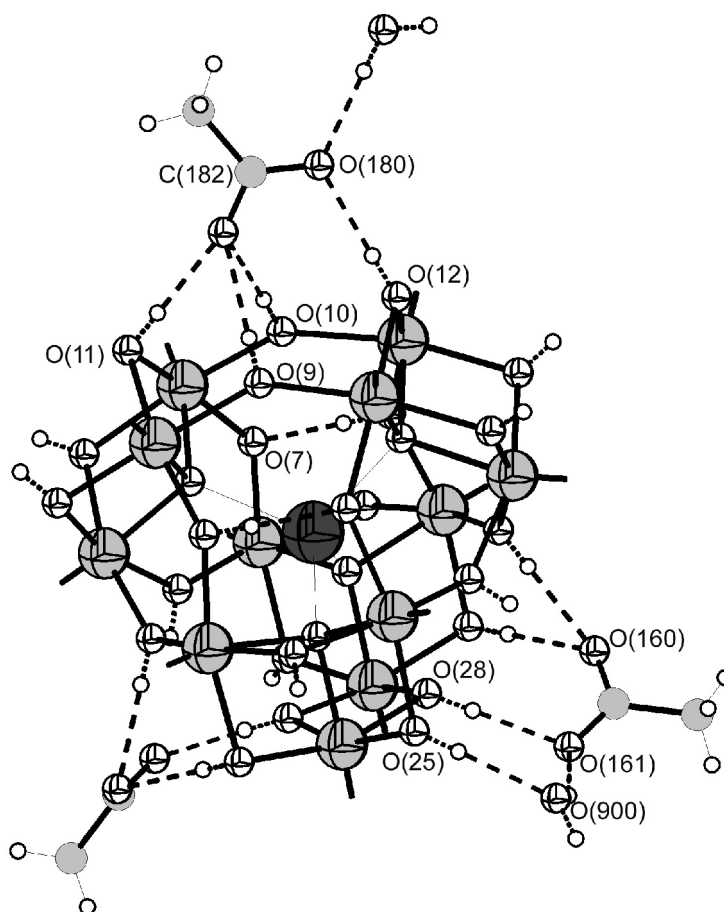


Abbildung 52: Das Wasserstoffbrückensystem in **8** mit Wasser-Molekülen und Acetat-Ionen. Die Zinnatome sind hellgrau, das Natriumatom dunkelgrau, die Isopropyl-Gruppen als Bindungen an die Zinnatome angedeutet.

Das Wasser-Molekül in der Struktur fungiert sowohl als Donor als auch als Akzeptor von Wasserstoffbrücken. Es ist durch eine H-Brücke als Donor mit dem Acetat-Ion verbrückt und als Akzeptor an das Kation gebunden. Die Acetat-Ionen sind als Akzeptor von H-Brücken an den Zinn-Käfig gebunden. In Tabelle 20 werden die wichtigen Daten der Wasserstoffbrücken zusammengefasst.

Tabelle 20: Wasserstoffbrückenbindungen in **7** [Å und °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(8)-H(8)...O(7)	0.85	1.66	2.51	179.6
O(25)-H(25)...O(900)	0.85	1.90	2.75	178.7
O(28)-H(28)...O(161)	0.85	1.81	2.67	179.7
O(26)-H(26)...O(160)	0.85	1.91	2.77	179.4
O(20)-H(20)...O(160)	0.85	1.93	2.79	179.6
O(900)-H(901)...O(161)	0.85	1.98	2.77	153.0
O(17)-H(17)...O(170)	0.85	1.93	2.79	179.7

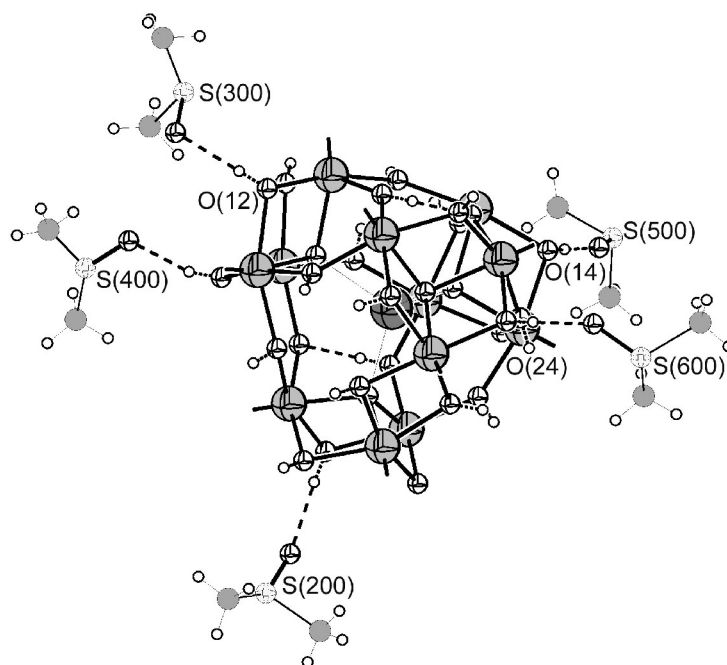


Abbildung 53: Darstellung der DMSO-Lösungsmittel-Moleküle in **8**. Die Zinnatome sind hellgrau, das Natriumatom dunkelgrau, die Isopropyl-Gruppen sind mit ihren Bindungen an die Zinnatome nur angedeutet.

Drei der fünf Lösungsmittelmoleküle in der Kristallstruktur von **8** sind fehlgeordnet. Im ersten Fall belegt das Schwefelatom S(200) zwei mögliche Positionen auf beiden Seiten der O-C-C-Ebene mit Besetzungsfaktoren von 50%/50%. Im zweiten Fall belegt das Schwefelatom S(300) die Besetzungsfaktoren für die beiden Positionen mit 46%/54%. Die Besetzungsfaktoren für die beiden Positionen des dritten Moleküls sind 60%/40%. Fünf μ_2 -OH-Gruppen des Käfig-Moleküls bilden Wasserstoffbrücken zu den fünf DMSO-Molekülen aus. Das erste und zweite DMSO-Molekül fungieren als Akzeptor von der μ_2 -OH-Gruppe O(24)...O(500); O(14)...O(600), die O...O-Abstände liegen zwischen 2.652 und 2.802 Å. Die wichtigsten Daten der H-Brücken sind in Tabelle 21 zusammengefasst.

Tabelle 21: Wasserstoffbrückenbindungen bei den DMSO-Molekülen in **8** [Å und °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(24)-H(24)...O(500)	0.85	1.95	2.80	178.4
O(14)-H(14)...O(600)	0.85	1.79	2.65	179.9
O(21)-H(21)...O(200)	0.85	1.95	2.80	177.2
O(16)-H(16)...O(300)	0.85	1.98	2.83	170.5
O(15)-H(15)...O(400)	0.85	1.94	2.76	158.3

Die Anordnung der Moleküle des $[\text{NaC}(\text{}^i\text{PrSn}_{12})\text{O}_6(\text{OH})_{22}]$ -Anions in der Elementarzelle wird in der Abb. 54 dargestellt.

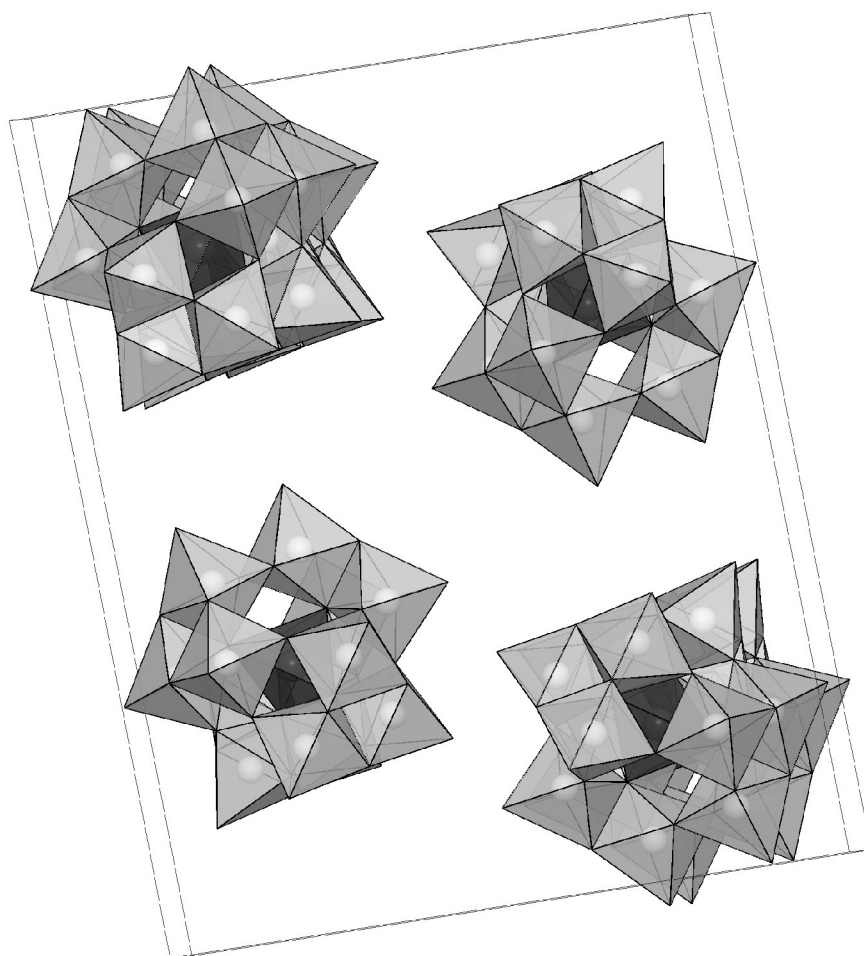


Abbildung 54: Polyederdarstellung der Käfig-Moleküle in der Elementarzelle in 8.

3.2 $\text{Na}_3\text{VO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (9)

Synthese

Trinatriumoxovanadate-7Hydrat wurde erhalten durch Lösen von V_2O_5 in 10 ml einer 7N Natronlauge. Die Lösung wurde anschließend bei Raumtemperatur eingeeengt. Nach zirka 2 Wochen kristallisierte **9** in Form farbloser Kristalle.

Struktur

Die Strukturlösung erfolgte mit den direkten Methoden des Programms SHELXS-97, die Verfeinerung nach dem Least-Squares-Verfahren gegen F^2 des Programms SHELXL-97. Alle Vanadiumatome, das Natriumatom sowie die Sauerstoffatome konnten anisotrop, die übrigen Atome isotrop verfeinert werden. Für alle Wasserstoffatome wurde ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor verfeinert.

Weitere Details zur Strukturverfeinerung sind in Tab. 22 wiedergegeben, die Atomkoordinaten finden sich in Anhang 9.

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **9** enthält ein Vanadiumatom mit einer tetraedrischen Koordination und drei flächenveknüpfte oktaedrisch koordinierte Natriumatome (siehe Abb. 55). Das Vanadium-Tetraeder ist nur durch ein Sauerstoffatom mit einem Natrium-Oktaeder verknüpft, die drei anderen Sauerstoffatome sind ungebunden. Die V-O-Abstände liegen zwischen 1.69 Å und 1.75 Å, die Na-O Abstände um 2.4 Å. Die Na-Na-Abstände liegen zwischen 3.15 Å und 3.25 Å. Die Wasser-Moleküle bilden ein Wasserstoffbrückensystem (siehe Abb. 57).

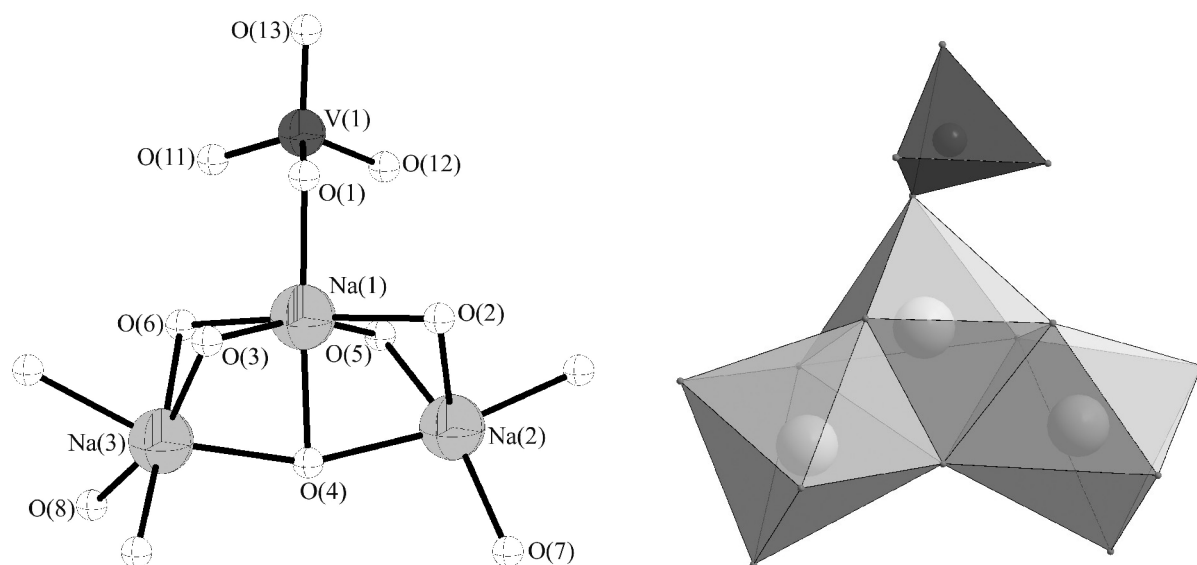


Abbildung 55: Kugel-Stab- und Polyedermodell des Natriummetavanadat · 7Hydrat mit der Bezeichnung der Atome.

Tabelle 22: Experimentelle Daten zur Strukturverfeinerung an **9**.

Summenformel	H ₁₄ Na ₃ O ₁₁ V
Molare Masse	310.02
Kristallsystem	Orthorhombisch
Temperatur	298(2) K
Raumgruppe	Pca2(1) (No. 29)
Elementarzelle	a = 12.6663(12) Å b = 6.6299(9) Å c = 12.9715(19) Å
Volumen	1089.3(2) Å ³
Z	4
Dichte	1.890 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.070 mm ⁻¹
F(000)	632
Kristalldimensionen	0.3 × 0.6 × 0.4 mm ³
Gemessener θ-Bereich	3.07° - 24.99°
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 15, -7 ≤ k ≤ 7, -15 ≤ l ≤ 15
Gemessene Reflexe	1992
Unabhängige Reflexe	1899 [R(int) = 0.0138]
Daten / Restraints / Parameter	1899 / 22 / 181
Goodness-of-fit / F ²	1.019
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0279, wR2 = 0.0747
R-Werte [alle Daten]	R1 = 0.0291, wR2 = 0.0759
Max. und Min. der letzte Verfeinerung	0.324 und -0.385 eÅ ⁻³

^a R1 = $\Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$ ^b wR2 = $[\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$

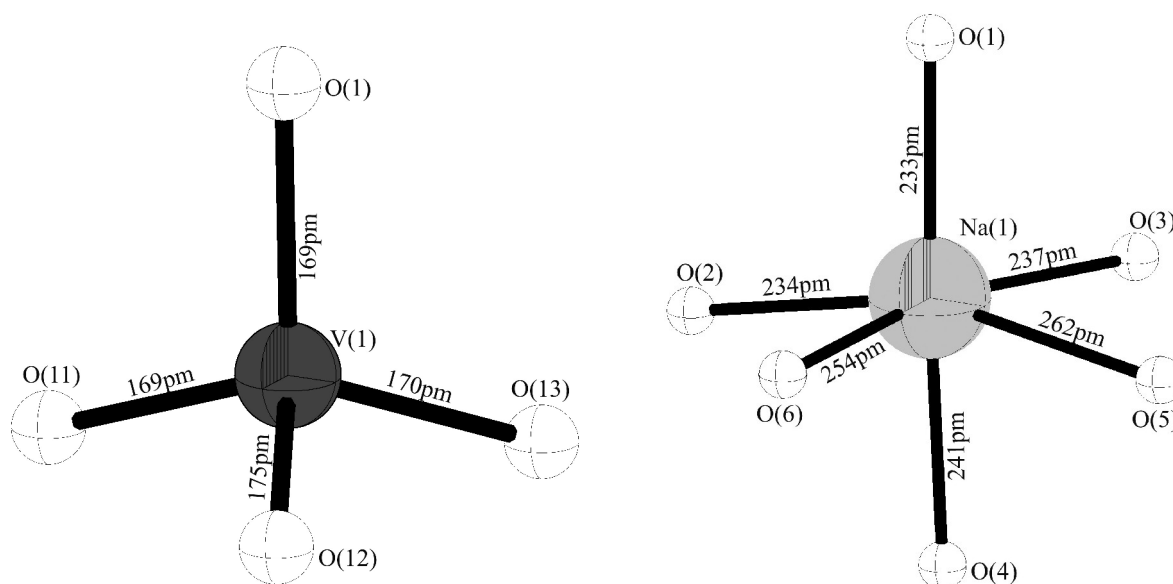


Abbildung 56: Die Atomabstände innerhalb der Koordinationsphäre an dem Vanadium- und Natriumatom in **9** mit der Bezeichnung der Atome.

Die Bindungswinkel der Vanadium-Tetraeder und Natrium-Oktaeder sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

Tabelle 23: Bindungs-Winkel der V-O-Tetraeder und Na-O-Oktaeder in [°].

<i>Atome</i>	<i>Winkel</i>
O(1)-V(1)-O(11)	106.0 (1)
O(1)-V(1)-O(12)	110.0 (1)
O(1)-V(1)-O(13)	110.0 (1)
O(11)-V(1)-O(12)	111.0 (1)
O(11)-V(1)-O(13)	109.0 (1)
O(13)-V(1)-O(12)	109.0 (1)
O(1)-Na(1)-O(2)	98.3 (1)
O(1)-Na(1)-O(3)	89.2 (1)
O(1)-Na(1)-O(4)	177.0 (1)
O(1)-Na(1)-O(5)	98.0 (1)
O(1)-Na(1)-O(6)	95.0 (1)
O(2)-Na(1)-O(3)	113.0 (1)
O(2)-Na(1)-O(4)	84.5 (1)
O(2)-Na(1)-O(5)	158.0 (1)
O(2)-Na(1)-O(6)	84.0 (1)
O(3)-Na(1)-O(4)	88.0 (1)
O(3)-Na(1)-O(5)	79.0 (1)
O(3)-Na(1)-O(6)	160.0 (1)
O(4)-Na(1)-O(5)	79.5 (1)
O(4)-Na(1)-O(6)	86.0 (1)
O(6)'-Na(1)-O(5)	80.0 (1)

Das Wassermolekül dient als Donor in zwei Wasserstoffbrückenbindungen. Die vier Sauerstoffatome am Vanadium dienen als Akzeptor von zwei, drei oder vier Wasserstoffbrücken. In der Tabelle 24 sind die Daten ausgewählter Wasserstoffbrückenbindungen zusammengefasst. In der Abb. 57 ist das Wasserstoffbrückensystem in der Kristallstruktur dargestellt.

Tabelle 24: Wasserstoffbrückenbindungen in **9** Abstände in [Å] und Winkel in [°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(8)-H(82)...O(1)	0.80	2.11	2.88	163.6
O(5)-H(51)...O(13)	0.80	1.97	2.74	163.3
O(7)-H(71)...O(11)	0.79	2.05	2.84	172.9
O(2)-H(21)...O(12)	0.79	2.03	2.82	176.4

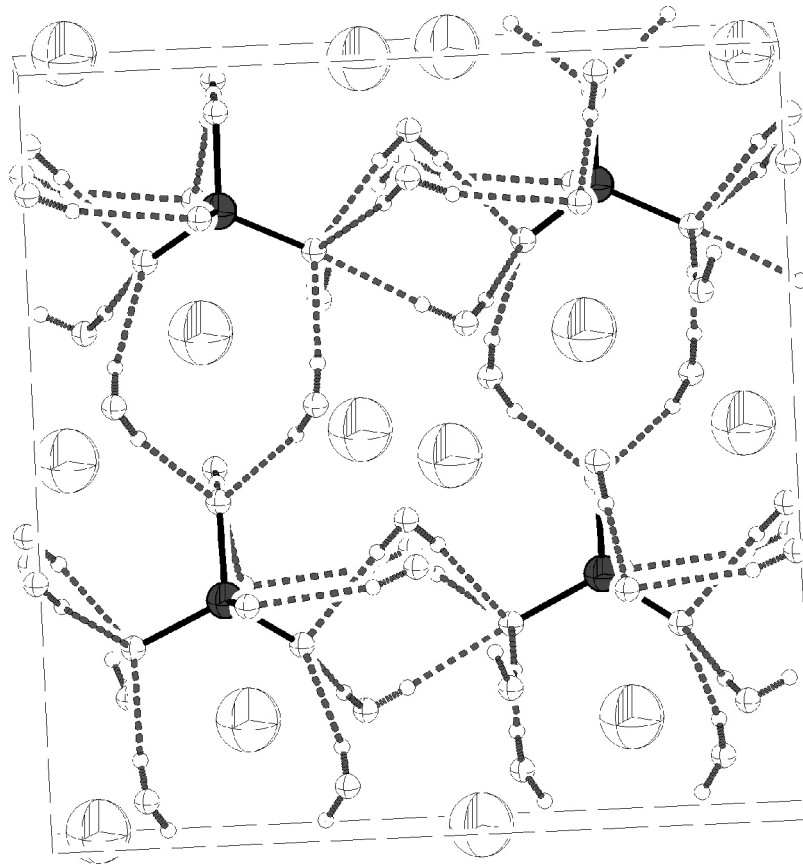


Abbildung 57: Wasserstoffbrückensystem in **9**. Die Vanadiumatome sind dunkelgrau, die Natriumatome hellgrau, die Sauerstoffatome weiß und die Wasserstoffatome als kleine weiße Kugeln dargestellt. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt.

Abb. 58 zeigt die Elementarzelle und das zweidimensionale Netzwerk aus Kationen und Anionen.

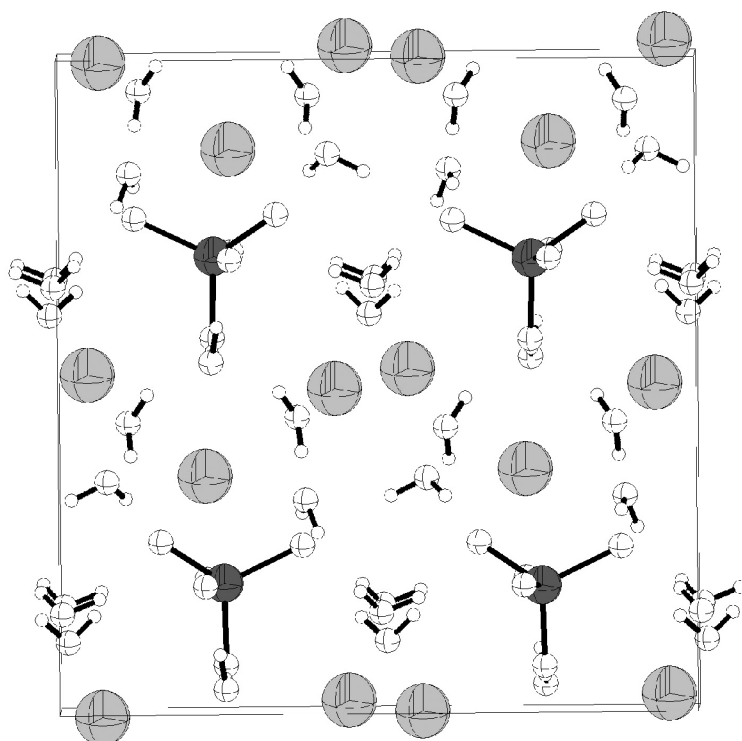


Abbildung 58:Elementarzelle von $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 7\text{-Hydrat}$.

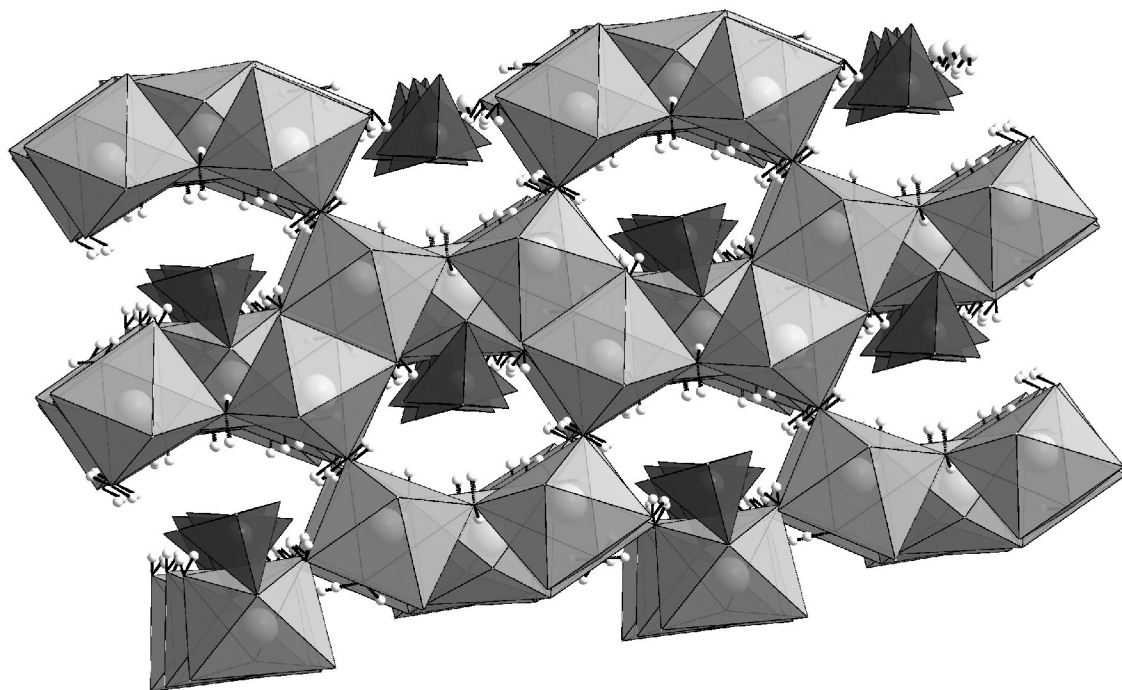


Abbildung 59: Dreidimensionales Netzwerk der Koordinationspolyeder in der Struktur von **9**. Die Polyeder um Vanadium sind dunkelgrau, um Natrium hellgrau, die Wasserstoffatome als weiße Kugeln dargestellt.

4 Zusammenfassung

Es konnten insgesamt neun neue Verbindungen synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Sieben übergangsmetallhaltige Monoorganozinn-Sauerstoff-Verbindungen, eine γ -Keggin-Struktur-Typ analoge Verbindung und eine Verbindung des Natriummetavanadats. Von den sieben übergangsmetallhaltigen Verbindungen entfallen fünf auf oxovanadiumhaltige Derivate des $[(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Käfigkations (Verb. **1-5**), außerdem konnte eine Verbindung mit einem Natrium-Ion isoliert werden (Verb. **8**) und zwei Molybdänhaltige Monoorganozinn-Sauerstoff-Verbindungen (Verb. **6** und **7**).

Es handelt sich um die Verbindungen:

1. $[(^i\text{PrSn})_{11}(\text{VO})\text{O}_{14}(\text{OH})_6(\text{ac})] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} \cdot 5 \text{ DMSO}$ (**1**)
2. $[(^i\text{BuSn})_9(\text{V}^{\text{VO}})_3\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2(\text{dmf})] \cdot 4 \text{ DMF}$ (**2**)
3. $[(^n\text{BuSn})_9(\text{V}^{\text{VO}})_3\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2(\text{dmsO})_2] \cdot 3 \text{ DMSO}$ (**3**)
4. $[(^i\text{PrSn})_9(\text{OV})_2\text{O}_{15}(\text{OH})_9] \cdot 4.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**4**)
5. $[(^i\text{PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6][(^i\text{PrSn})_3(\text{OV})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_3] \cdot 4 \text{ DMSO}$ (**5**)
6. $[(^i\text{PrSn})_8(\text{MoO}_4)_4(\text{SnO}_6)(\text{OH})_8] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 6 \text{ DMF}$ (**6**)
7. $[(^i\text{PrSn})_6(\text{MoO}_4)_4\text{O}_2(\text{OH})_6] \cdot 4 \text{ DMSO}$ (**7**)
8. $\text{Na}[(^i\text{PrSn})_{12}\text{O}_6(\text{OH})_{22}](\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 5 \text{ DMSO}$ (**8**)
9. $\text{Na}_3\text{VO}_3 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ (**9**)

Die Verbindungen **1-3** weisen wie der Grundkörper, der des $[(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Käfigs, eine verzerrt ikosaedrische Anordnung der Metallatome auf. Die quadratisch-pyramidalen Oxovanadiumgruppen besetzen Positionen, die in der Grundstruktur von quadratisch-pyramidal koordinierten Organozinngruppen belegt sind. Diese Verbindungen zeigen, dass es prinzipiell möglich ist, in einem Selbstorganisationsprozess eine Baueinheit gegen eine andere mit analoger Koordinationssphäre auszutauschen, ohne dass eine grundsätzliche geometrische Änderung des sich bildenden Körpers auftritt, trotz verschiedener organischer Reste an den Bausteinen.

Während in der Verbindung **1** zusätzlich zur geometrischen Anordnung der Metallatome auch deren Verbrückung mit Sauerstoffatomen sowie die Koordinationspolyeder mit den in der Grundstruktur gefundenen Verhältnissen im Prinzip übereinstimmt, weisen die

Verbindungen **2** und **3** einige Unterschiede in den Verknüpfungsmustern und Koordinationspolyedern auf. So sind zwei der ursprünglich quadratisch-pyramidalen $\{\text{RSnO}_4\}$ -Gruppen durch eine trigonal-bipyramidale $\{\text{RSnO}_3\text{Cl}\}$ -Gruppe ersetzt.

Der Einbau von quadratisch-pyramidalen $\{\text{OVO}_4\}$ -Baueinheiten anstelle von $\{\text{RSnO}_4\}$ -Einheiten führt aufgrund der kürzeren basalen Metall-Sauerstoff-Bindungslängen zu einer Verzerrung des Metall-Sauerstoff-Gerüsts und einer deutlichen Vergrößerung der Bandbreite in den beobachteten basalen Bindungslängen. Diese Verzerrung wird teilweise durch Aufweitung und Änderung der Koordination an einzelnen Zinnatomen kompensiert.

Die Verbindung **4** mit zwei Vanadiumatomen im Käfig zeigt einen grundsätzlich anderen Aufbau als die Käfigmoleküle der Verbindungen **1-3**. Drei trimere Baueinheiten aus kantenverknüpfter $\{\text{RSnO}_5\}$ -Oktaedern sind über zwei $\{\text{VO}_4\}$ -Tetraeder miteinander verbunden. Die Zinn- und die Vanadiumatome bilden ein überkapptes trigonales Prima.

Das in Verbindung **5** gefundene $[(^i\text{PrSn})_3(\text{OV})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_3]$ -Anion mit sieben Metallatomen hat ebenfalls einen anderen Aufbau als der Grundkörper. Auch hier sind drei trimere Baueinheiten aus kantenverknüpften $\{\text{RSnO}_5\}$ -Oktaedern über vier $\{\text{VO}_4\}$ -Tetraeder miteinander verbunden.

Die Verbindung **6** besteht aus kantenverknüpfter $\{\text{RSnO}_5\}$ -Oktaedern die über vier $\{\text{MoO}_4\}$ -Tetraeder miteinander verbunden sind. Das zentrale Zinnatom ist ein $\{\text{RSn}(\mu_3\text{O})_6\}$ -Oktaeder, der über Ecken als auch über Kanten mit den nächsten Metallatomen verknüpft ist.

Die Verbindung **7** mit vier Molybdänatomen und sechs Zinnatome liegt ein verzerrtes quadratisches Antiprisma zugrunde. Sie besteht nur aus Gruppen kantenverknüpfter $\{^i\text{PrSnO}_4(\text{OH})\}$ -Oktaeder, die über vier isolierte μ_3 - $\{\text{MoO}_4\}$ -Tetraeder miteinander verknüpft sind. Es gibt keine quadratische pyramidale Koordination bei den Zinnatomen in dieser Verbindung.

Die Verbindung **8** ist das zweite Beispiel eines γ -Keggin-Strukturtyps bei Monoorganozinnsauerstoff-Verbindungen.

Die Verbindung **9** ist das erste Natriummetavanadat mit sieben Wassermolekülen.

5 Ausblick

Die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen lassen einen interessanten Einblick in die Selbstorganisationsprozesse bei der Bildung von Monoorganozinn-Polyoxometall-Verbindungen zu. Weitergehende Untersuchungen auf diesem Gebiet sollten klären, ob es möglich ist, noch weiteren Organozinnbaueinheiten des $[(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Grundkörpers durch übergangsmetallhaltige Tektonäquivalente zu ersetzen.

Ebenso von Interesse sind NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Klärung der in Lösung vorliegenden Verhältnisse.

Für magnetische Untersuchungen an den Vanadiumhaltigen Verbindungen wäre es notwendig, Vanadium in eine andere Oxidationsstufe zu überführen.

6 Experimenteller Teil

6.1 Messmethoden

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden im Allgemeinen auf einem Siemens-P4-Einkristalldiffraktometer, im Fall der Verbindung **5** und **8** auf einem Nonius Kappa CCD-Diffraktometer, bei einer Temperatur von 293 K (100 K) mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) durchgeführt.

Die unter einem Polarisationsmikroskop ausgewählten Einkristalle wurden in ein Markröhrchen eingebracht, das dann abgeschmolzen und auf dem Goniometerkopf fixiert wurde.

Die Suche nach zu vermessenden Reflexen erfolgte nach Zentrierung des Kristalls mit Hilfe der automatischen Suchroutine des Programms XSCANS [31]. In einigen Fällen wurde zusätzlich eine Rotationsphotografie ausgewertet.

Die Bestimmung der Orientierungsmatrix, die die Informationen über die Abmessungen der Elementarzelle sowie über ihre Lage zum internen Koordinatensystem des Diffraktometers enthält, erfolgte ebenfalls mit Hilfe des Programms XSCANS durch Indizierung der gefundenen Reflexe. Über die Analyse der reduzierten Zelle wurde die Zuordnung zu einem bestimmten Bravais-Gitter automatisch durchgeführt. Die Raumgruppenbestimmung geschah durch Auswertung der Intensitäten symmetrieäquivalenter Reflexe und die Bestimmung der Auslöschungsbedingungen über das Programm SHELXTL / XPREP [32].

Die Lösung der Strukturen erfolgte mit den Direkten Methoden des Programms SHELXS-97 [33], die Verfeinerung über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate des Programms SHELXL-97 [34]. Eine anisotrope Verfeinerung aller Atome in der asymmetrischen Einheit erwies sich als nicht sinnvoll. Nur die gut aufgelösten Schweratome sowie die Sauerstoffatome der Käfigmoleküle wurden auf diese Weise berechnet.

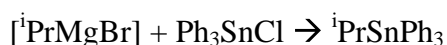
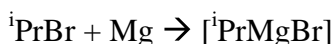
Weitere Berechnungen wurden mit Hilfe des Programms Valist [36] (Bindungsvalenzsummen) durchgeführt.

Weitere Details und ggf. Abweichungen von der hier angegebenen allgemeinen Vorgehensweise sind in den Publikationen angegeben.

6.2 Synthese der Edukte

Die zur Herstellung der Organozinn-Sauerstoff-Käfige benötigten Edukte ($^i\text{PrSnCl}_3$, $^i\text{PrSn}(\text{OH})_2\text{Cl} \cdot \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$, $^i\text{BuSnCl}_3$, $^n\text{BuSnCl}_3$ und PhSnCl_3) sind nicht käuflich erhältlich und wurden zunächst nach [5] bzw. [6] synthetisiert.

Isopropyltriphenylzinn



In einem 2 l-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und 1 l-Tropftrichter wurden 21.9 g Mg-Späne (0.9 mol) mit 50 ml trockenem Diethylether versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde aus dem Tropftrichter mit 10 ml einer Lösung von 123.0 g 2-Brompropan (1.0 mol) in 100 ml Diethylether versetzt. Nach dem Anspringen der Reaktion wurde die restliche Lösung unter Rühren zugetropft.

Zu dem so erhaltenen Grignard-Reagens wurde unter Rühren eine Lösung von 192.7 g Triphenylzinnschlorid (0.5 mol) in 0.4 l Diethylether und 0.4 l THF so zugetropft, dass die Lösung beständig siedete. Nach beendeter Zugabe wurde noch 4 h unter Rückfluss erhitzt, die abgekühlte Reaktionslösung wurde anschließend mit einem Eis-Wasser-Gemisch hydrolysiert. Nach Zugabe von konz. HCl bis zur Phasentrennung wurde die organische Phase abgetrennt, die wässrige mehrfach mit 100 ml Diethylether ausgeethert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer weitgehend eingengt. Das erhaltene Öl wurde mit 200 ml heißem 96%igem Ethanol versetzt, aus dem das Reaktionsprodukt Isopropyltriphenylzinn beim Abkühlen auskristallisierte.

Ausbeute: 164.1 g (83.5%)

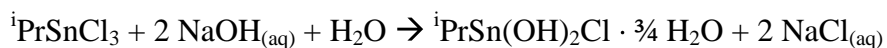
Isopropylzinnschlorid



Durch eine Lösung von 157.2 g (0.4 mol) $^i\text{PrSnPh}_3$ in 1 l Toluol wurde in einem 2 l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Gaseinleitungsfritte fünf Tage lang HCl-Gas so langsam hindurchgeleitet, dass nur eine leichte Temperaturerhöhung eintrat. Die erhaltene, jetzt leicht rote Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingengt und im Ölpumpenvakuum destilliert (Sdp. $45^\circ\text{C} / 0.01\text{Torr}$).

Ausbeute: 97.9 g (91.2%)

Isopropylzinndihydroxidchloridhydrat



Zu einer Lösung von 9.6 g NaOH (240 mmol) in 120 ml destilliertem Wasser wurden unter Rühren und Kühlung im Eisbad 32.1 g ${}^i\text{PrSnCl}_3$ zugetropft. Das Produkt fiel hierbei als weißes Pulver aus. Nach einer Stunde Rühren wurde filtriert, das Produkt mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 25.0 g (85%)

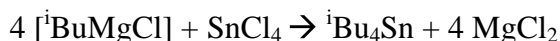
Phenylzintrichlorid



60 g Ph_4Sn (0.14 mol) und 110 g SnCl_4 (0.42 mol) wurden unter Rühren für 4 h auf 150°C erhitzt. Das so erhaltene braune Rohprodukt wurde im Ölpumpenvakuum destilliert.

Ausbeute: 145 g (88%)

Tetraisobutylzinn

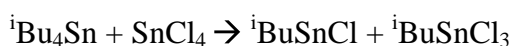


Zu einer Lösung von 43.0 g (165 mmol) Zinn^{IV}-Chlorid in ein Liter n-Hexan wird eine abdekantierte Grignard Lösung, aus 24.3 g (1 mol) Magnesiumspänen und 92.6 g (1mol) Isobutylchlorid in 400 ml abs. Tetrahydrofuran hergestellt und so zugetropft, dass das Reaktionsgemisch beständig siedet. Anschließend wird weitere vier Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.

Danach wird das Reaktionsgemisch bis zur Trockne einrotiert, in Diethylether aufgenommen und mit einem Eis/Wasser-Gemisch hydrolysiert. Hierbei wird so lange halbkonzentrierte Salzsäure zugesetzt, bis sich zwei klare Phasen absetzen. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wird fraktioniert destilliert (Sdp. 84-87°C / 0.01 Torr).

Ausbeute 42.51 g (74.2%)

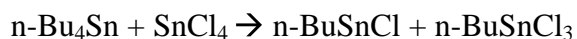
Isobutylzintrichlorid



Unter Kühlung in einem Eisbad werden zu 23.0 g (88.3 mmol) Zinn^{IV}-Chlorid 30.7 g (88.4 mmol) Tetraisobutylzinn hinzu gegeben und 24 h gerührt. Anschließend wird fraktioniert destilliert (Sdp. 54-55°C / 0.2 Torr).

Ausbeute 15.5 g (62.4%)

n-Butylzintrichlorid



Unter Kühlung in einem Eisbad werden zu 23.0 g (88.3 mmol) Zinn^{IV}-Chlorid 30.7 g (88.4 mmol) Tetraisobutylzinn hinzu gegeben und 24 h gerührt. Anschließend wird fraktioniert destilliert.

Ausbeute 20 g (80.4%)

7 Literatur

- [1] A. Libavius „Praxis alchymiae“ Frankfurt 1604.
- [2] E. Frankland, Liebiegs Ann. Chem. **71** (1849) 171.
- [3] H. Puff, H. Reuter, *J. Organomet. Chem.*, **364**, 1989, 57-65.
- [4] H. Puff, H. Reuter, *J. Organomet. Chem.*, **368**, 1989, 173-183.
- [5] H. Puff, H. Reuter, *J. Organomet. Chem.*, **373**, 1989, 173-184.
- [6] D. Dakternieks, H. Zhu, *J. Organomet. Chem.*, **476**, 1994, 33-40.
- [7] F. Banse, F. Ribot, P. Tolédano, J. Maquet, C. Sanchez, *Inorg. Chem.*, **34**, 1995, 6371-6379.
- [8] C. Eychenne-Baron, F. Ribot, C. Sanchez, *J. Organomet. Chem.*, **567**, 1998, 137-142.
- [9] M. T. Pope, Heteropoly and Isopoly Oxometalates, *Springer*, New York, 1983.
- [10] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* 1991, **103**, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, **30**, 34.
- [11] Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity (Hrsg : M. T. Pope, A. Müller), Kluwer Academic Publishers, *Dordrecht*, 1994.
- [12] A. Miolati, *J. Prakt. Chem.*, 1908, **77**, 439.
- [13] A. Rosenheim, *Z. anorg. Chem.*, 1916, **96**, 139.
- [14] L. Pauling, *J. Am Chem. Soc.*, 1929, **51**, 2868-2880.
- [15] J.K. Keggin, *Nature*, 1933, **131**, 908-909.
- [16] H. T. Evans jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **70** (1948), 1291.
- [17] B. Dawsson, *Acta Cryst.*, **6** (1953), 113-126.
- [18] V.W. Day, M.F. Fredrich, W.G. Klemperer, W. Shum, *J. Am. Chem. Soc.*, (1977), **99**, 952.
- [19] A. Proust; P. Gouzerh; F. Robert, *Angew. Chem. Int.Ed.*, (1993), **32**, 115.
- [20] A. Müller, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, *Angew. Chem.*, **105**, 1993, 916-918.
- [21] H. Reuter, *Angew. Chem.*, **103**, 1991, 1487-1489.
- [22] H. Reuter, G. Kastner, *J. Organomet. Chem.*, **598** (2000) 381-386.

- [23] A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 1995, 2328 – 2361.
- [24] H. Puff, H. Reuter, *J. Organomet. Chem.*, **364**, 1989, 57-65.
- [25] Y. Sasaki, H. Imoto, O. Nagano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1984, 1417-1418.
- [26] U. Behrens, A. K. Brimah, K. Yünlü, R. D. Fischer, *Angew. Chem.*, **105**, 1993, 117-119.
- [27] B. Krebs, B. Lettmann, H. Pohlmann, H. Fröhlich, *Z. Kristallogr.*, **196**, 1991, 231-241.
- [28] G. S. Chorghade, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1987, 5134-5138.
- [29] F. Xin, M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, **35**, 1996, 1207-1213.
- [30] G. Kastner, H. Reuter, *Main Group Met. Chem.*, **22**, 1999, 605-609.
- [31] P. G. Harrison, K. Molloy, R. C. Phillips, P. J. Smith, A. J. Crowe, *J. Organomet. Chem.*, **160**, 1978, 421.
- [32] Siemens, *XSCANS, X-ray Single Crystal Analysis Software*, Vers. 2.2, 1996, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [33] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*, 1997, Universität Göttingen.
- [34] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen*, 1997, Universität Göttingen.
- [35] A. L. Spek, *PLATON*, 1999, Universität Utrecht, Niederlande.
- [36] N. E. Brese, M. O'Keefe, *VaList, Program for the calculation of Valence-Bond-Parameters*, 1999.

8 Anhang

8.1 $[(\text{iPrSn})_{11}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})\text{O}_{14}(\text{OH})_6(\text{ac})] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 5\text{DMSO}$ (1)

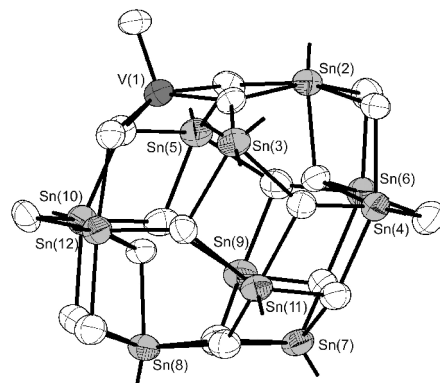


Table 1. Crystal data and structure refinement for 1.

Empirical formula	$\text{C}_{45}\text{H}_{120}\text{O}_{30}\text{S}_5\text{Sn}_{11}\text{V}$
Formula weight	2658.24
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1
Unit cell dimensions	$a = 14.452(7)$ Å $\alpha = 91.803(7)^\circ$ $b = 14.901(2)$ Å $\beta = 92.81(2)^\circ$ $c = 20.898(3)$ Å $\gamma = 97.29(2)^\circ$
Volume	$4456(2)$ Å ³
Z, Calculated density	2, 1.981 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.305 mm ⁻¹
F(000)	2566
Crystal size	0.5 x 0.4 x 0.3 mm
Theta range for data collection	1.77 to 22.00°
Limiting indices	$-1 \leq h \leq 13$, $-15 \leq k \leq 15$, $-22 \leq l \leq 22$
Reflections collected / unique	11958 / 10375 [R(int) = 0.0343]
Completeness to theta =	22.00 94.8 %
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.8749
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10375 / 90 / 675
Goodness-of-fit on F ²	1.034
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0581, wR2 = 0.1431
R indices (all data)	R1 = 0.0816, wR2 = 0.1630
Extinction coefficient	0.00021(4)
Largest diff. peak and hole	1.052 and -1.713 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 1. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
V(1)	8677(2)	6450(2)	2338(1)	48(1)
Sn(2)	9433(1)	8429(1)	1891(1)	52(1)
Sn(4)	7705(1)	9559(1)	1470(1)	56(1)
Sn(3)	7433(1)	7038(1)	917(1)	55(1)
Sn(5)	9164(1)	7685(1)	3600(1)	53(1)
Sn(7)	6160(1)	9391(1)	2890(1)	56(1)
Sn(6)	8806(1)	9983(1)	2907(1)	58(1)
Sn(8)	5453(1)	7317(1)	3334(1)	54(1)
Sn(9)	7589(1)	8884(1)	4012(1)	57(1)
Sn(10)	7268(1)	6272(1)	3754(1)	54(1)
Sn(11)	5864(1)	8060(1)	1617(1)	52(1)
Sn(12)	6225(1)	5858(1)	2308(1)	51(1)
O(1)	7637(6)	5755(6)	2158(4)	52(2)
O(2)	8522(6)	7223(6)	1634(4)	47(2)
O(3)	8948(6)	9135(6)	1090(5)	60(3)
O(4)	8519(6)	6414(6)	3267(4)	52(2)
O(5)	9447(6)	7630(6)	2676(4)	50(2)
O(6)	10003(7)	9614(6)	2464(5)	67(3)
O(7)	7059(6)	8299(6)	1133(4)	53(2)
O(8)	8901(6)	9020(6)	3628(4)	57(2)
O(9)	8291(6)	8957(6)	2251(4)	49(2)
O(10)	8293(7)	10672(6)	2113(5)	70(3)
O(11)	7454(6)	9809(6)	3290(4)	53(2)
O(12)	6241(7)	8549(6)	3683(4)	59(3)
O(13)	5970(7)	6581(7)	4097(5)	66(3)
O(14)	6450(6)	9400(6)	1951(4)	56(2)
O(15)	5462(7)	8150(6)	2547(4)	57(2)
O(16)	4968(7)	6192(6)	2700(5)	63(3)
O(17)	7927(7)	7598(6)	4063(4)	58(3)
O(18)	6287(6)	6817(6)	1606(4)	51(2)
O(19)	6647(6)	6885(6)	3000(4)	48(2)
O(20)	6592(7)	5164(6)	3171(4)	60(3)
O(21)	9483(6)	5847(6)	2184(5)	60(3)
O(100)	8333(7)	7700(7)	304(4)	67(3)
C(201)	10737(12)	8248(18)	1481(12)	75(6)
C(211)	11470(30)	8130(20)	2008(14)	94(8)
C(221)	10590(20)	7510(20)	956(13)	115(10)
C(202)	10690(20)	8080(30)	1490(20)	75(6)
C(212)	11400(50)	7830(40)	1990(30)	94(8)
C(222)	11070(40)	8780(40)	1030(20)	115(10)
C(30)	7522(10)	5604(10)	667(7)	64(4)
C(31)	6935(14)	5284(14)	65(8)	108(7)
C(32)	8520(11)	5478(13)	558(9)	96(6)
C(40)	7366(12)	10378(10)	683(6)	80(5)
C(41)	7370(20)	9900(20)	47(12)	228(17)
C(42)	6607(19)	10920(20)	804(14)	208(15)
C(50)	10380(11)	7584(10)	4205(8)	75(5)
C(51)	10812(18)	6750(15)	4010(12)	144(9)
C(52)	11079(16)	8414(15)	4131(12)	147(9)
C(601)	9426(17)	11124(12)	3512(10)	90(6)
C(611)	8751(18)	11580(20)	3900(12)	98(8)
C(621)	10155(17)	11737(18)	3182(13)	115(9)
C(602)	9320(50)	11230(20)	3430(30)	90(6)
C(612)	8510(50)	11660(60)	3680(40)	98(8)
C(622)	10030(50)	10980(60)	3930(40)	115(9)
C(70)	5316(13)	10449(11)	3059(7)	82(5)
C(71)	5619(15)	11232(13)	2657(10)	117(7)
C(72)	5290(17)	10701(16)	3761(9)	136(9)
C(80)	4139(13)	7469(13)	3735(8)	92(6)
C(81)	3518(16)	7920(16)	3264(10)	130(8)
C(82)	4230(20)	8017(19)	4347(12)	184(13)
C(901)	7660(20)	9448(19)	4980(6)	71(4)
C(911)	8360(20)	9040(20)	5406(16)	142(12)
C(921)	6719(18)	9490(20)	5260(16)	134(11)
C(902)	7640(40)	9460(40)	4973(12)	71(4)
C(932)	7460(60)	8720(40)	5440(40)	142(12)
C(942)	6990(50)	10180(40)	4980(40)	134(11)
C(100)	7662(13)	5519(11)	4581(8)	87(5)
C(101)	8088(16)	6135(14)	5147(10)	123(8)
C(102)	8280(15)	4819(14)	4381(11)	123(8)
C(110)	4588(11)	8195(9)	1068(7)	68(4)
C(111)	3945(15)	7313(13)	1019(11)	120(7)
C(112)	4119(13)	8946(12)	1376(9)	96(6)
C(120)	5543(10)	4692(9)	1753(7)	66(4)
C(121)	4842(12)	4981(12)	1256(8)	85(5)
C(122)	5085(13)	3965(12)	2178(9)	99(6)
O(701)	6218(8)	7098(7)	230(5)	76(3)
O(700)	6918(12)	7541(12)	-665(7)	124(5)
C(701)	5283(16)	7576(18)	-635(10)	136(10)
C(702)	6193(18)	7408(14)	-359(9)	94(6)
S(1A)	7862(4)	3109(3)	2570(3)	107(2)
O(1A)	7179(7)	3525(8)	2976(6)	117(5)

Table 2 continued

C(11A)	8999(6)	3741(14)	2766(8)	132(8)
C(12A)	7673(12)	3463(16)	1763(4)	162(11)
S(2A)	2234(5)	5626(5)	2420(4)	147(3)
O(2A)	3169(7)	5279(10)	2465(8)	147(7)
C(21A)	1760(13)	5412(18)	1612(6)	178(12)
C(22A)	1430(10)	4853(17)	2834(10)	197(14)
O(3A)	1772(15)	420(20)	2865(14)	166(12)
S(3A)	2705(8)	755(10)	2621(7)	152(4)
C(31A)	2590(30)	760(30)	1763(8)	175(17)
C(32A)	2960(30)	1946(15)	2810(20)	250(20)
O(3B)	1830(20)	248(19)	2640(20)	166(12)
S(3B)	2094(13)	1165(15)	2371(11)	152(4)
C(31B)	3110(30)	1090(40)	1910(30)	175(17)
C(32B)	2620(50)	1900(40)	3020(20)	250(20)
O(4A)	4038(13)	2939(15)	4582(9)	135(9)
S(4A)	4575(7)	3308(6)	4036(4)	117(3)
C(41A)	4450(19)	4488(11)	3988(18)	150(12)
C(42A)	5801(9)	3390(20)	4269(17)	182(18)
O(4B)	4270(20)	3200(20)	4707(19)	135(9)
S(4B)	4873(12)	3950(11)	4400(7)	117(3)
C(41B)	4130(20)	4470(40)	3850(20)	150(12)
C(42B)	5570(40)	3430(40)	3840(20)	182(18)
O(5A)	9148(16)	12150(19)	1521(12)	104(8)
S(5A)	9652(9)	12094(8)	921(6)	117(3)
C(51A)	10410(20)	11223(16)	1001(18)	111(10)
C(52A)	10530(20)	13076(14)	921(18)	126(11)
O(5B)	9398(18)	12114(19)	1685(14)	104(8)
S(5B)	10254(10)	12217(8)	1310(6)	117(3)
C(51B)	10180(30)	11233(16)	768(15)	111(10)
C(52B)	10110(30)	13068(18)	723(14)	126(11)
O(6A)	7410(20)	6590(20)	-1787(14)	261(13)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 1.

V(1)-O(21)	1.598(9)
V(1)-O(1)	1.731(9)
V(1)-O(2)	1.918(8)
V(1)-O(4)	1.966(9)
V(1)-O(5)	2.043(9)
V(1)-Sn(5)	3.165(2)
V(1)-Sn(2)	3.196(3)
Sn(2)-O(5)	2.058(8)
Sn(2)-O(9)	2.078(9)
Sn(2)-O(2)	2.126(9)
Sn(2)-O(3)	2.141(9)
Sn(2)-O(6)	2.152(9)
Sn(2)-C(202)	2.153(11)
Sn(2)-C(201)	2.153(10)
Sn(2)-Sn(4)	3.2847(18)
Sn(4)-O(7)	2.074(9)
Sn(4)-O(9)	2.082(8)
Sn(4)-O(14)	2.108(9)
Sn(4)-C(40)	2.151(9)
Sn(4)-O(3)	2.157(9)
Sn(4)-O(10)	2.161(10)
Sn(4)-Sn(11)	3.2836(19)
Sn(3)-O(100)	2.056(10)
Sn(3)-O(7)	2.062(9)
Sn(3)-O(2)	2.105(8)
Sn(3)-C(30)	2.205(14)
Sn(3)-O(701)	2.227(10)
Sn(3)-O(18)	2.247(9)
Sn(3)-Sn(11)	3.2637(17)
Sn(5)-O(5)	1.995(8)
Sn(5)-O(17)	2.066(9)
Sn(5)-O(8)	2.072(9)
Sn(5)-O(4)	2.086(9)
Sn(5)-C(50)	2.138(16)
Sn(5)-Sn(9)	3.2006(18)
Sn(5)-Sn(10)	3.2733(19)
Sn(7)-O(11)	2.025(9)
Sn(7)-O(14)	2.028(9)
Sn(7)-O(15)	2.079(9)
Sn(7)-O(12)	2.117(9)
Sn(7)-C(70)	2.144(17)
Sn(7)-Sn(9)	3.2191(17)
Sn(7)-Sn(11)	3.2471(14)
Sn(6)-O(9)	2.061(8)
Sn(6)-O(8)	2.125(9)
Sn(6)-O(6)	2.127(10)
Sn(6)-O(10)	2.129(10)
Sn(6)-O(11)	2.136(9)
Sn(6)-C(601)	2.159(10)
Sn(6)-C(602)	2.156(11)
Sn(8)-O(19)	2.061(8)
Sn(8)-O(15)	2.092(9)
Sn(8)-O(12)	2.122(9)
Sn(8)-O(13)	2.123(10)
Sn(8)-O(16)	2.128(9)
Sn(8)-C(80)	2.148(19)
Sn(9)-O(12)	2.029(10)
Sn(9)-O(17)	2.042(9)
Sn(9)-O(8)	2.084(9)
Sn(9)-O(11)	2.094(9)
Sn(9)-C(901)	2.158(10)
Sn(9)-C(902)	2.155(11)
Sn(10)-O(19)	2.069(8)
Sn(10)-O(4)	2.109(9)
Sn(10)-O(20)	2.124(9)
Sn(10)-O(13)	2.140(10)
Sn(10)-O(17)	2.148(10)
Sn(10)-C(100)	2.182(17)
Sn(11)-O(18)	2.022(9)
Sn(11)-O(7)	2.042(9)
Sn(11)-O(15)	2.062(9)
Sn(11)-O(14)	2.149(9)
Sn(11)-C(110)	2.158(15)
Sn(12)-O(18)	2.077(8)
Sn(12)-O(19)	2.084(8)
Sn(12)-O(1)	2.104(9)
Sn(12)-O(16)	2.138(10)
Sn(12)-C(120)	2.159(14)
Sn(12)-O(20)	2.183(9)
C(201)-C(211)	1.523(17)
C(201)-C(221)	1.513(18)
C(202)-C(212)	1.521(19)
C(202)-C(222)	1.515(19)
C(30)-C(32)	1.505(15)
C(30)-C(31)	1.511(15)

Table 3 continued

C(40)-C(42)	1.471(16)
C(40)-C(41)	1.487(16)
C(50)-C(52)	1.513(16)
C(50)-C(51)	1.513(16)
C(601)-C(611)	1.511(16)
C(601)-C(621)	1.511(17)
C(602)-C(622)	1.521(19)
C(602)-C(612)	1.516(19)
C(70)-C(71)	1.493(15)
C(70)-C(72)	1.505(16)
C(80)-C(82)	1.487(17)
C(80)-C(81)	1.529(16)
C(901)-C(921)	1.511(18)
C(901)-C(911)	1.517(17)
C(902)-C(942)	1.507(19)
C(902)-C(932)	1.512(19)
C(100)-C(102)	1.519(16)
C(100)-C(101)	1.528(16)
C(110)-C(111)	1.509(15)
C(110)-C(112)	1.521(15)
C(120)-C(121)	1.526(14)
C(120)-C(122)	1.528(15)
O(701)-C(702)	1.33(2)
O(700)-C(702)	1.25(2)
C(701)-C(702)	1.46(3)
S(1A)-O(1A)	1.511(8)
S(1A)-C(11A)	1.809(9)
S(1A)-C(12A)	1.802(10)
S(2A)-O(2A)	1.505(9)
S(2A)-C(22A)	1.802(10)
S(2A)-C(21A)	1.794(10)
O(3A)-S(3A)	1.495(11)
S(3A)-C(32A)	1.794(12)
S(3A)-C(31A)	1.793(12)
O(3B)-S(3B)	1.504(12)
S(3B)-C(31B)	1.805(12)
S(3B)-C(32B)	1.803(12)
O(4A)-S(4A)	1.492(11)
S(4A)-C(42A)	1.803(11)
S(4A)-C(41A)	1.796(11)
O(4B)-S(4B)	1.505(12)
S(4B)-C(41B)	1.802(12)
S(4B)-C(42B)	1.802(12)
O(5A)-S(5A)	1.485(11)
S(5A)-C(51A)	1.804(11)
S(5A)-C(52A)	1.812(11)
O(5B)-S(5B)	1.492(11)
S(5B)-C(52B)	1.815(11)
S(5B)-C(51B)	1.814(11)
O(21)-V(1)-O(1)	105.5(5)
O(21)-V(1)-O(2)	108.3(4)
O(1)-V(1)-O(2)	94.5(4)
O(21)-V(1)-O(4)	107.1(4)
O(1)-V(1)-O(4)	92.9(4)
O(2)-V(1)-O(4)	140.3(4)
O(21)-V(1)-O(5)	101.1(4)
O(1)-V(1)-O(5)	153.3(4)
O(2)-V(1)-O(5)	78.7(4)
O(4)-V(1)-O(5)	77.5(4)
O(21)-V(1)-Sn(5)	112.4(4)
O(1)-V(1)-Sn(5)	125.7(3)
O(2)-V(1)-Sn(5)	108.2(3)
O(4)-V(1)-Sn(5)	40.0(3)
O(5)-V(1)-Sn(5)	37.9(2)
O(21)-V(1)-Sn(2)	104.9(4)
O(1)-V(1)-Sn(2)	131.7(3)
O(2)-V(1)-Sn(2)	40.1(3)
O(4)-V(1)-Sn(2)	112.7(3)
O(5)-V(1)-Sn(2)	39.0(2)
Sn(5)-V(1)-Sn(2)	73.27(6)
O(5)-Sn(2)-O(9)	88.3(3)
O(5)-Sn(2)-O(2)	73.8(3)
O(9)-Sn(2)-O(2)	87.8(3)
O(5)-Sn(2)-O(3)	161.6(3)
O(9)-Sn(2)-O(3)	78.0(3)
O(2)-Sn(2)-O(3)	93.3(3)
O(5)-Sn(2)-O(6)	91.5(4)
O(9)-Sn(2)-O(6)	74.3(4)
O(2)-Sn(2)-O(6)	157.3(4)
O(3)-Sn(2)-O(6)	96.4(4)
O(5)-Sn(2)-C(202)	97.7(13)
O(9)-Sn(2)-C(202)	171.6(13)
O(2)-Sn(2)-C(202)	99.5(14)
O(3)-Sn(2)-C(202)	97.3(13)
O(6)-Sn(2)-C(202)	99.6(15)
O(5)-Sn(2)-C(201)	102.1(8)

Table 3 continued

O(9)-Sn(2)-C(201)	165.0(8)
O(2)-Sn(2)-C(201)	105.3(8)
O(3)-Sn(2)-C(201)	93.8(8)
O(6)-Sn(2)-C(201)	94.4(8)
C(202)-Sn(2)-C(201)	6.6(18)
O(5)-Sn(2)-V(1)	38.6(2)
O(9)-Sn(2)-V(1)	91.4(2)
O(2)-Sn(2)-V(1)	35.6(2)
O(3)-Sn(2)-V(1)	128.5(3)
O(6)-Sn(2)-V(1)	129.2(3)
C(202)-Sn(2)-V(1)	96.9(13)
C(201)-Sn(2)-V(1)	103.5(7)
O(5)-Sn(2)-Sn(4)	124.2(2)
O(9)-Sn(2)-Sn(4)	37.9(2)
O(2)-Sn(2)-Sn(4)	87.5(2)
O(3)-Sn(2)-Sn(4)	40.3(2)
O(6)-Sn(2)-Sn(4)	86.7(3)
C(202)-Sn(2)-Sn(4)	137.6(13)
C(201)-Sn(2)-Sn(4)	133.6(7)
V(1)-Sn(2)-Sn(4)	111.38(6)
O(7)-Sn(4)-O(9)	89.7(3)
O(7)-Sn(4)-O(14)	76.6(3)
O(9)-Sn(4)-O(14)	86.3(3)
O(7)-Sn(4)-C(40)	100.5(5)
O(9)-Sn(4)-C(40)	167.9(5)
O(14)-Sn(4)-C(40)	102.2(5)
O(7)-Sn(4)-O(3)	85.1(4)
O(9)-Sn(4)-O(3)	77.6(3)
O(14)-Sn(4)-O(3)	155.7(3)
C(40)-Sn(4)-O(3)	96.7(5)
O(7)-Sn(4)-O(10)	161.4(4)
O(9)-Sn(4)-O(10)	74.9(4)
O(14)-Sn(4)-O(10)	91.8(4)
C(40)-Sn(4)-O(10)	96.1(5)
O(3)-Sn(4)-O(10)	101.3(4)
O(7)-Sn(4)-Sn(11)	36.7(2)
O(9)-Sn(4)-Sn(11)	85.7(2)
O(14)-Sn(4)-Sn(11)	40.0(2)
C(40)-Sn(4)-Sn(11)	106.3(5)
O(3)-Sn(4)-Sn(11)	119.6(3)
O(10)-Sn(4)-Sn(11)	129.5(3)
O(7)-Sn(4)-Sn(2)	83.7(3)
O(9)-Sn(4)-Sn(2)	37.8(2)
O(14)-Sn(4)-Sn(2)	120.8(2)
C(40)-Sn(4)-Sn(2)	136.4(5)
O(3)-Sn(4)-Sn(2)	40.0(2)
O(10)-Sn(4)-Sn(2)	90.1(3)
Sn(11)-Sn(4)-Sn(2)	102.39(5)
O(100)-Sn(3)-O(7)	85.6(4)
O(100)-Sn(3)-O(2)	88.3(4)
O(7)-Sn(3)-O(2)	91.4(3)
O(100)-Sn(3)-C(30)	102.2(5)
O(7)-Sn(3)-C(30)	168.3(5)
O(2)-Sn(3)-C(30)	97.6(4)
O(100)-Sn(3)-O(701)	91.5(4)
O(7)-Sn(3)-O(701)	77.7(4)
O(2)-Sn(3)-O(701)	169.1(3)
C(30)-Sn(3)-O(701)	93.2(4)
O(100)-Sn(3)-O(18)	159.2(3)
O(7)-Sn(3)-O(18)	73.8(3)
O(2)-Sn(3)-O(18)	94.9(3)
C(30)-Sn(3)-O(18)	97.7(4)
O(701)-Sn(3)-O(18)	81.5(4)
O(100)-Sn(3)-Sn(11)	121.6(3)
O(7)-Sn(3)-Sn(11)	37.1(2)
O(2)-Sn(3)-Sn(11)	100.2(2)
C(30)-Sn(3)-Sn(11)	132.8(4)
O(701)-Sn(3)-Sn(11)	70.6(3)
O(18)-Sn(3)-Sn(11)	37.6(2)
O(5)-Sn(5)-O(17)	132.7(3)
O(5)-Sn(5)-O(8)	96.4(4)
O(17)-Sn(5)-O(8)	78.1(4)
O(5)-Sn(5)-O(4)	75.8(3)
O(17)-Sn(5)-O(4)	78.9(4)
O(8)-Sn(5)-O(4)	139.3(4)
O(5)-Sn(5)-C(50)	111.3(5)
O(17)-Sn(5)-C(50)	115.0(5)
O(8)-Sn(5)-C(50)	108.5(5)
O(4)-Sn(5)-C(50)	111.5(5)
O(5)-Sn(5)-V(1)	38.9(2)
O(17)-Sn(5)-V(1)	104.5(3)
O(8)-Sn(5)-V(1)	120.6(3)
O(4)-Sn(5)-V(1)	37.3(2)
C(50)-Sn(5)-V(1)	121.8(4)
O(5)-Sn(5)-Sn(9)	117.8(3)
O(17)-Sn(5)-Sn(9)	38.6(3)

Table 3 continued

O(8)-Sn(5)-Sn(9)	39.8(3)
O(4)-Sn(5)-Sn(9)	108.8(3)
C(50)-Sn(5)-Sn(9)	122.0(4)
V(1)-Sn(5)-Sn(9)	115.72(6)
O(5)-Sn(5)-Sn(10)	106.7(2)
O(17)-Sn(5)-Sn(10)	39.9(3)
O(8)-Sn(5)-Sn(10)	112.0(3)
O(4)-Sn(5)-Sn(10)	39.0(2)
C(50)-Sn(5)-Sn(10)	119.5(4)
V(1)-Sn(5)-Sn(10)	69.48(5)
Sn(9)-Sn(5)-Sn(10)	73.62(4)
O(11)-Sn(7)-O(14)	99.6(4)
O(11)-Sn(7)-O(15)	134.5(4)
O(14)-Sn(7)-O(15)	78.2(4)
O(11)-Sn(7)-O(12)	77.2(4)
O(14)-Sn(7)-O(12)	139.3(3)
O(15)-Sn(7)-O(12)	76.4(4)
O(11)-Sn(7)-C(70)	107.6(5)
O(14)-Sn(7)-C(70)	107.3(5)
O(15)-Sn(7)-C(70)	116.5(5)
O(12)-Sn(7)-C(70)	112.3(5)
O(11)-Sn(7)-Sn(9)	39.4(2)
O(14)-Sn(7)-Sn(9)	123.6(3)
O(15)-Sn(7)-Sn(9)	104.5(3)
O(12)-Sn(7)-Sn(9)	38.1(3)
C(70)-Sn(7)-Sn(9)	119.6(4)
O(11)-Sn(7)-Sn(11)	121.0(2)
O(14)-Sn(7)-Sn(11)	40.3(3)
O(15)-Sn(7)-Sn(11)	38.2(2)
O(12)-Sn(7)-Sn(11)	106.6(2)
C(70)-Sn(7)-Sn(11)	122.7(4)
Sn(9)-Sn(7)-Sn(11)	117.02(4)
O(9)-Sn(6)-O(8)	90.1(3)
O(9)-Sn(6)-O(6)	75.2(4)
O(8)-Sn(6)-O(6)	92.3(4)
O(9)-Sn(6)-O(10)	76.0(3)
O(8)-Sn(6)-O(10)	161.3(4)
O(6)-Sn(6)-O(10)	96.1(4)
O(9)-Sn(6)-O(11)	86.4(3)
O(8)-Sn(6)-O(11)	75.4(3)
O(6)-Sn(6)-O(11)	157.9(3)
O(10)-Sn(6)-O(11)	91.1(4)
O(9)-Sn(6)-C(601)	173.9(7)
O(8)-Sn(6)-C(601)	94.7(7)
O(6)-Sn(6)-C(601)	100.8(7)
O(10)-Sn(6)-C(601)	100.1(7)
O(11)-Sn(6)-C(601)	98.4(7)
O(9)-Sn(6)-C(602)	168.2(17)
O(8)-Sn(6)-C(602)	101.6(17)
O(6)-Sn(6)-C(602)	103.6(19)
O(10)-Sn(6)-C(602)	92.6(17)
O(11)-Sn(6)-C(602)	96.8(19)
C(601)-Sn(6)-C(602)	8(2)
O(19)-Sn(8)-O(15)	86.9(3)
O(19)-Sn(8)-O(12)	90.0(3)
O(15)-Sn(8)-O(12)	76.1(4)
O(19)-Sn(8)-O(13)	75.7(3)
O(15)-Sn(8)-O(13)	159.3(4)
O(12)-Sn(8)-O(13)	92.5(4)
O(19)-Sn(8)-O(16)	75.1(4)
O(15)-Sn(8)-O(16)	88.5(4)
O(12)-Sn(8)-O(16)	159.2(4)
O(13)-Sn(8)-O(16)	97.6(4)
O(19)-Sn(8)-C(80)	167.7(6)
O(15)-Sn(8)-C(80)	102.8(5)
O(12)-Sn(8)-C(80)	99.6(6)
O(13)-Sn(8)-C(80)	96.1(5)
O(16)-Sn(8)-C(80)	97.4(6)
O(12)-Sn(9)-O(17)	97.2(4)
O(12)-Sn(9)-O(8)	137.0(4)
O(17)-Sn(9)-O(8)	78.3(4)
O(12)-Sn(9)-O(11)	77.6(4)
O(17)-Sn(9)-O(11)	136.2(3)
O(8)-Sn(9)-O(11)	77.1(4)
O(12)-Sn(9)-C(901)	110.6(8)
O(17)-Sn(9)-C(901)	107.2(8)
O(8)-Sn(9)-C(901)	111.5(8)
O(11)-Sn(9)-C(901)	115.4(8)
O(12)-Sn(9)-C(902)	110.0(17)
O(17)-Sn(9)-C(902)	108.2(16)
O(8)-Sn(9)-C(902)	112.0(17)
O(11)-Sn(9)-C(902)	114.5(17)
C(901)-Sn(9)-C(902)	1(2)
O(12)-Sn(9)-Sn(5)	120.6(2)
O(17)-Sn(9)-Sn(5)	39.1(3)
O(8)-Sn(9)-Sn(5)	39.5(3)

Table 3 continued

O(11)-Sn(9)-Sn(5)	106.8(2)
C(901)-Sn(9)-Sn(5)	118.8(7)
C(902)-Sn(9)-Sn(5)	119.7(16)
O(12)-Sn(9)-Sn(7)	40.1(3)
O(17)-Sn(9)-Sn(7)	120.4(3)
O(8)-Sn(9)-Sn(7)	105.9(3)
O(11)-Sn(9)-Sn(7)	37.8(2)
C(901)-Sn(9)-Sn(7)	123.9(7)
C(902)-Sn(9)-Sn(7)	122.9(16)
Sn(5)-Sn(9)-Sn(7)	116.83(4)
O(19)-Sn(10)-O(4)	88.4(3)
O(19)-Sn(10)-O(20)	76.4(3)
O(4)-Sn(10)-O(20)	95.9(3)
O(19)-Sn(10)-O(13)	75.2(4)
O(4)-Sn(10)-O(13)	159.6(4)
O(20)-Sn(10)-O(13)	92.0(4)
O(19)-Sn(10)-O(17)	87.0(3)
O(4)-Sn(10)-O(17)	76.5(3)
O(20)-Sn(10)-O(17)	162.1(3)
O(13)-Sn(10)-O(17)	90.3(4)
O(19)-Sn(10)-C(100)	169.5(6)
O(4)-Sn(10)-C(100)	101.2(5)
O(20)-Sn(10)-C(100)	98.3(5)
O(13)-Sn(10)-C(100)	96.2(5)
O(17)-Sn(10)-C(100)	99.1(5)
O(19)-Sn(10)-Sn(5)	88.3(2)
O(4)-Sn(10)-Sn(5)	38.5(2)
O(20)-Sn(10)-Sn(5)	132.7(3)
O(13)-Sn(10)-Sn(5)	127.2(3)
O(17)-Sn(10)-Sn(5)	38.1(2)
C(100)-Sn(10)-Sn(5)	101.9(5)
O(18)-Sn(11)-O(7)	79.3(3)
O(18)-Sn(11)-O(15)	100.2(3)
O(7)-Sn(11)-O(15)	138.2(4)
O(18)-Sn(11)-O(14)	136.1(4)
O(7)-Sn(11)-O(14)	76.4(3)
O(15)-Sn(11)-O(14)	75.9(3)
O(18)-Sn(11)-C(110)	116.7(4)
O(7)-Sn(11)-C(110)	115.4(5)
O(15)-Sn(11)-C(110)	102.3(5)
O(14)-Sn(11)-C(110)	106.7(4)
O(18)-Sn(11)-Sn(7)	121.6(2)
O(7)-Sn(11)-Sn(7)	106.4(2)
O(15)-Sn(11)-Sn(7)	38.5(3)
O(14)-Sn(11)-Sn(7)	37.6(2)
C(110)-Sn(11)-Sn(7)	112.4(4)
O(18)-Sn(11)-Sn(3)	42.8(2)
O(7)-Sn(11)-Sn(3)	37.5(2)
O(15)-Sn(11)-Sn(3)	134.0(3)
O(14)-Sn(11)-Sn(3)	110.4(2)
C(110)-Sn(11)-Sn(3)	117.8(4)
Sn(7)-Sn(11)-Sn(3)	127.64(4)
O(18)-Sn(11)-Sn(4)	108.0(3)
O(7)-Sn(11)-Sn(4)	37.4(2)
O(15)-Sn(11)-Sn(4)	108.3(3)
O(14)-Sn(11)-Sn(4)	39.1(2)
C(110)-Sn(11)-Sn(4)	119.1(4)
Sn(7)-Sn(11)-Sn(4)	71.10(4)
Sn(3)-Sn(11)-Sn(4)	72.26(4)
O(18)-Sn(12)-O(19)	89.5(3)
O(18)-Sn(12)-O(1)	87.2(3)
O(19)-Sn(12)-O(1)	89.3(3)
O(18)-Sn(12)-O(16)	96.1(4)
O(19)-Sn(12)-O(16)	74.4(3)
O(1)-Sn(12)-O(16)	163.3(3)
O(18)-Sn(12)-C(120)	99.9(4)
O(19)-Sn(12)-C(120)	166.3(5)
O(1)-Sn(12)-C(120)	101.1(5)
O(16)-Sn(12)-C(120)	94.5(5)
O(18)-Sn(12)-O(20)	159.9(3)
O(19)-Sn(12)-O(20)	74.8(3)
O(1)-Sn(12)-O(20)	80.3(3)
O(16)-Sn(12)-O(20)	91.6(4)
C(120)-Sn(12)-O(20)	97.9(4)
V(1)-O(1)-Sn(12)	134.4(5)
V(1)-O(2)-Sn(3)	126.0(4)
V(1)-O(2)-Sn(2)	104.3(4)
Sn(3)-O(2)-Sn(2)	127.7(4)
Sn(2)-O(3)-Sn(4)	99.7(4)
V(1)-O(4)-Sn(5)	102.7(4)
V(1)-O(4)-Sn(10)	128.5(5)
Sn(5)-O(4)-Sn(10)	102.6(4)
Sn(5)-O(5)-V(1)	103.2(4)
Sn(5)-O(5)-Sn(2)	139.0(5)
V(1)-O(5)-Sn(2)	102.4(4)
Sn(6)-O(6)-Sn(2)	102.3(4)

Table 3 continued

Sn(11)-O(7)-Sn(3)	105.4(4)
Sn(11)-O(7)-Sn(4)	105.8(4)
Sn(3)-O(7)-Sn(4)	137.9(5)
Sn(5)-O(8)-Sn(9)	100.7(4)
Sn(5)-O(8)-Sn(6)	132.7(5)
Sn(9)-O(8)-Sn(6)	104.1(4)
Sn(6)-O(9)-Sn(2)	107.2(4)
Sn(6)-O(9)-Sn(4)	107.1(4)
Sn(2)-O(9)-Sn(4)	104.3(4)
Sn(6)-O(10)-Sn(4)	101.9(4)
Sn(7)-O(11)-Sn(9)	102.8(4)
Sn(7)-O(11)-Sn(6)	132.7(4)
Sn(9)-O(11)-Sn(6)	103.4(4)
Sn(9)-O(12)-Sn(7)	101.8(4)
Sn(9)-O(12)-Sn(8)	133.3(5)
Sn(7)-O(12)-Sn(8)	102.5(4)
Sn(8)-O(13)-Sn(10)	102.0(4)
Sn(7)-O(14)-Sn(4)	133.3(5)
Sn(7)-O(14)-Sn(11)	102.0(4)
Sn(4)-O(14)-Sn(11)	100.9(4)
Sn(11)-O(15)-Sn(7)	103.3(4)
Sn(11)-O(15)-Sn(8)	135.3(5)
Sn(7)-O(15)-Sn(8)	104.8(4)
Sn(8)-O(16)-Sn(12)	102.9(4)
Sn(9)-O(17)-Sn(5)	102.4(4)
Sn(9)-O(17)-Sn(10)	135.6(5)
Sn(5)-O(17)-Sn(10)	101.9(4)
Sn(11)-O(18)-Sn(12)	129.9(4)
Sn(11)-O(18)-Sn(3)	99.6(3)
Sn(12)-O(18)-Sn(3)	124.3(4)
Sn(8)-O(19)-Sn(10)	106.6(4)
Sn(8)-O(19)-Sn(12)	107.2(4)
Sn(10)-O(19)-Sn(12)	105.8(4)
Sn(10)-O(20)-Sn(12)	100.6(4)
C(211)-C(201)-C(221)	115.8(16)
C(211)-C(201)-Sn(2)	110(2)
C(221)-C(201)-Sn(2)	110.4(17)
C(212)-C(202)-C(222)	115.4(19)
C(212)-C(202)-Sn(2)	113(4)
C(222)-C(202)-Sn(2)	111(3)
C(32)-C(30)-C(31)	108.3(14)
C(32)-C(30)-Sn(3)	109.8(11)
C(31)-C(30)-Sn(3)	111.9(11)
C(42)-C(40)-C(41)	118.8(15)
C(42)-C(40)-Sn(4)	114.0(15)
C(41)-C(40)-Sn(4)	113.0(15)
C(52)-C(50)-C(51)	109.0(18)
C(52)-C(50)-Sn(5)	108.7(13)
C(51)-C(50)-Sn(5)	109.9(13)
C(611)-C(601)-C(621)	116.7(15)
C(611)-C(601)-Sn(6)	115.2(16)
C(621)-C(601)-Sn(6)	112.7(15)
C(622)-C(602)-C(612)	117(2)
C(622)-C(602)-Sn(6)	105(4)
C(612)-C(602)-Sn(6)	109(5)
C(71)-C(70)-C(72)	113.7(17)
C(71)-C(70)-Sn(7)	109.6(13)
C(72)-C(70)-Sn(7)	112.5(13)
C(82)-C(80)-C(81)	107.6(19)
C(82)-C(80)-Sn(8)	113.7(16)
C(81)-C(80)-Sn(8)	110.6(14)
C(921)-C(901)-C(911)	115.1(16)
C(921)-C(901)-Sn(9)	114.6(19)
C(911)-C(901)-Sn(9)	111.4(18)
C(942)-C(902)-C(932)	116(2)
C(942)-C(902)-Sn(9)	108(4)
C(932)-C(902)-Sn(9)	110(4)
C(102)-C(100)-C(101)	113.2(17)
C(102)-C(100)-Sn(10)	110.0(13)
C(101)-C(100)-Sn(10)	112.9(13)
C(111)-C(110)-C(112)	111.3(15)
C(111)-C(110)-Sn(11)	111.1(12)
C(112)-C(110)-Sn(11)	109.1(11)
C(121)-C(120)-C(122)	111.5(14)
C(121)-C(120)-Sn(12)	110.2(10)
C(122)-C(120)-Sn(12)	112.1(11)
C(702)-O(701)-Sn(3)	129.8(13)
O(700)-C(702)-O(701)	121.1(19)
O(700)-C(702)-C(701)	122(2)
O(701)-C(702)-C(701)	117(2)
O(1A)-S(1A)-C(11A)	106.7(5)
O(1A)-S(1A)-C(12A)	107.1(5)
C(11A)-S(1A)-C(12A)	99.5(5)
O(2A)-S(2A)-C(22A)	107.3(6)
O(2A)-S(2A)-C(21A)	107.7(6)
C(22A)-S(2A)-C(21A)	100.0(5)

Table 3 continued

O(3A)-S(3A)-C(32A)	108.2(8)
O(3A)-S(3A)-C(31A)	108.3(8)
C(32A)-S(3A)-C(31A)	100.4(6)
O(3B)-S(3B)-C(31B)	107.2(8)
O(3B)-S(3B)-C(32B)	107.4(8)
C(31B)-S(3B)-C(32B)	99.6(6)
O(4A)-S(4A)-C(42A)	107.9(7)
O(4A)-S(4A)-C(41A)	108.2(7)
C(42A)-S(4A)-C(41A)	99.9(6)
O(4B)-S(4B)-C(41B)	107.3(8)
O(4B)-S(4B)-C(42B)	107.3(8)
C(41B)-S(4B)-C(42B)	99.7(6)
O(5A)-S(5A)-C(51A)	108.2(8)
O(5A)-S(5A)-C(52A)	107.7(8)
C(51A)-S(5A)-C(52A)	99.3(6)
O(5B)-S(5B)-C(52B)	107.3(8)
O(5B)-S(5B)-C(51B)	107.4(7)
C(52B)-S(5B)-C(51B)	98.8(6)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 1. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
V(1)	45(2)	48(1)	51(1)	-2(1)	-1(1)	11(1)
Sn(2)	44(1)	54(1)	59(1)	2(1)	6(1)	9(1)
Sn(4)	57(1)	53(1)	61(1)	10(1)	7(1)	14(1)
Sn(3)	55(1)	63(1)	49(1)	-7(1)	1(1)	14(1)
Sn(5)	43(1)	62(1)	52(1)	-3(1)	-7(1)	8(1)
Sn(7)	51(1)	54(1)	64(1)	-6(1)	6(1)	17(1)
Sn(6)	54(1)	48(1)	70(1)	-7(1)	4(1)	3(1)
Sn(8)	44(1)	61(1)	59(1)	-2(1)	8(1)	8(1)
Sn(9)	56(1)	63(1)	52(1)	-13(1)	2(1)	9(1)
Sn(10)	52(1)	59(1)	51(1)	5(1)	2(1)	7(1)
Sn(11)	44(1)	59(1)	55(1)	-1(1)	-1(1)	14(1)
Sn(12)	45(1)	49(1)	56(1)	-4(1)	-2(1)	4(1)
O(1)	51(6)	46(5)	59(6)	-4(4)	2(5)	5(4)
O(2)	41(6)	52(5)	49(5)	1(4)	-6(4)	13(4)
O(3)	48(6)	64(6)	71(6)	17(5)	17(5)	16(5)
O(4)	52(6)	53(5)	50(5)	2(4)	0(4)	4(4)
O(5)	35(6)	66(6)	46(5)	-2(4)	-7(4)	1(4)
O(6)	57(7)	53(6)	89(7)	-8(5)	7(6)	-5(5)
O(7)	57(7)	54(6)	51(5)	2(4)	11(5)	11(5)
O(8)	47(6)	62(6)	61(6)	-5(5)	-2(5)	1(5)
O(9)	43(6)	46(5)	58(5)	0(4)	0(4)	11(4)
O(10)	74(8)	54(6)	83(7)	-3(5)	2(6)	14(5)
O(11)	54(6)	54(6)	50(5)	-2(4)	3(4)	1(5)
O(12)	63(7)	59(6)	55(6)	-8(4)	4(5)	12(5)
O(13)	56(7)	74(7)	69(6)	8(5)	15(5)	7(5)
O(14)	50(6)	61(6)	60(6)	5(5)	4(5)	15(5)
O(15)	56(7)	60(6)	56(5)	-6(4)	7(5)	10(5)
O(16)	56(7)	52(6)	78(7)	-14(5)	7(5)	3(5)
O(17)	54(7)	77(7)	47(5)	3(5)	-1(4)	25(5)
O(18)	50(6)	52(5)	49(5)	6(4)	4(4)	5(4)
O(19)	38(6)	52(5)	55(5)	-4(4)	0(4)	11(4)
O(20)	49(6)	59(6)	69(6)	12(5)	4(5)	-7(5)
O(21)	44(6)	62(6)	78(7)	0(5)	9(5)	18(5)
O(100)	75(8)	72(7)	58(6)	0(5)	10(5)	21(6)
O(701)	80(8)	84(8)	65(7)	-11(6)	-20(6)	27(6)
O(700)	122(14)	187(16)	68(9)	14(9)	-5(9)	42(12)
C(701)	130(20)	190(30)	99(16)	-28(16)	-42(15)	82(19)
C(702)	120(20)	97(14)	61(12)	-28(10)	-24(12)	32(14)
S(1A)	109(4)	61(3)	158(5)	4(3)	21(4)	29(3)
O(1A)	124(12)	80(9)	157(13)	0(8)	32(10)	40(8)
S(2A)	103(5)	131(6)	200(8)	-36(5)	1(5)	6(4)
O(2A)	60(10)	135(13)	250(20)	-11(13)	14(11)	33(9)
O(3A)	93(14)	200(20)	190(30)	-90(20)	57(16)	-35(14)
S(3A)	89(9)	176(11)	183(11)	13(8)	13(8)	-10(7)
O(3B)	93(14)	200(20)	190(30)	-90(20)	57(16)	-35(14)
S(3B)	89(9)	176(11)	183(11)	13(8)	13(8)	-10(7)
O(4A)	125(18)	200(20)	67(12)	4(14)	14(12)	-34(15)
S(4A)	160(8)	108(6)	74(5)	-6(4)	20(5)	-25(5)
O(4B)	125(18)	200(20)	67(12)	4(14)	14(12)	-34(15)
S(4B)	160(8)	108(6)	74(5)	-6(4)	20(5)	-25(5)
O(5A)	123(17)	94(10)	106(15)	32(10)	54(15)	25(11)
S(5A)	131(11)	101(6)	123(9)	17(6)	30(6)	20(7)
O(5B)	123(17)	94(10)	106(15)	32(10)	54(15)	25(11)
S(5B)	131(11)	101(6)	123(9)	17(6)	30(6)	20(7)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 1.

	x	y	z	U(eq)
H(201)	10951	8814	1275	192(11)
H(211)	11507	8621	2320	192(11)
H(211)	12068	8125	1826	192(11)
H(211)	11303	7567	2211	192(11)
H(221)	10122	7655	644	192(11)
H(221)	10380	6944	1137	192(11)
H(221)	11163	7476	753	192(11)
H(202)	10499	7529	1228	192(11)
H(212)	11100	7387	2265	192(11)
H(212)	11656	8359	2247	192(11)
H(212)	11894	7582	1785	192(11)
H(222)	10584	8867	711	192(11)
H(222)	11586	8583	821	192(11)
H(222)	11268	9349	1259	192(11)
H(30)	7305	5234	1022	192(11)
H(31)	6294	5357	126	192(11)
H(31)	6985	4657	-26	192(11)
H(31)	7154	5635	-288	192(11)
H(32)	8903	5674	938	192(11)
H(32)	8734	5829	205	192(11)
H(32)	8559	4850	464	192(11)
H(40)	7915	10836	682	192(11)
H(41)	7905	9576	38	192(11)
H(41)	7407	10337	-283	192(11)
H(41)	6811	9485	-24	192(11)
H(42)	6671	11155	1239	192(11)
H(42)	6016	10551	731	192(11)
H(42)	6640	11417	519	192(11)
H(50)	10209	7548	4652	192(11)
H(51)	10374	6220	4062	192(11)
H(51)	11367	6718	4275	192(11)
H(51)	10968	6783	3569	192(11)
H(52)	10813	8946	4259	192(11)
H(52)	11237	8453	3690	192(11)
H(52)	11633	8372	4395	192(11)
H(601)	9795	10846	3839	192(11)
H(611)	8307	11128	4072	192(11)
H(611)	8427	11961	3629	192(11)
H(611)	9088	11941	4245	192(11)
H(621)	10534	11375	2944	192(11)
H(621)	10542	12112	3498	192(11)
H(621)	9851	12112	2895	192(11)
H(602)	9647	11646	3133	192(11)
H(612)	8105	11793	3323	192(11)
H(612)	8738	12211	3917	192(11)
H(612)	8164	11249	3951	192(11)
H(622)	10504	10693	3717	192(11)
H(622)	9727	10562	4216	192(11)
H(622)	10322	11510	4163	192(11)
H(70)	4676	10213	2909	192(11)
H(711)	5602	11028	2215	192(11)
H(712)	6244	11488	2792	192(11)
H(713)	5205	11683	2703	192(11)
H(721)	5077	10172	3990	192(11)
H(722)	4871	11146	3815	192(11)
H(723)	5905	10947	3925	192(11)
H(80)	3823	6866	3816	192(11)
H(811)	3443	7578	2864	192(11)
H(812)	3802	8525	3196	192(11)
H(813)	2917	7940	3437	192(11)
H(821)	4617	7748	4654	192(11)
H(822)	3624	8036	4510	192(11)
H(823)	4511	8622	4273	192(11)
H(901)	7925	10081	4947	192(11)
H(911)	8945	9071	5204	192(11)
H(911)	8132	8413	5470	192(11)
H(911)	8447	9362	5812	192(11)
H(921)	6331	9787	4971	192(11)
H(921)	6804	9824	5664	192(11)
H(921)	6425	8887	5324	192(11)
H(902)	8277	9767	5071	192(11)
H(932)	7929	8321	5416	192(11)
H(932)	6855	8385	5342	192(11)
H(932)	7478	8981	5870	192(11)
H(942)	7185	10631	4677	192(11)
H(942)	7018	10463	5401	192(11)
H(942)	6367	9909	4866	192(11)
H(100)	7086	5185	4724	192(11)
H(101)	7664	6554	5257	192(11)
H(101)	8667	6463	5031	192(11)
H(101)	8201	5774	5508	192(11)
H(102)	7971	4444	4032	192(11)
H(102)	8397	4450	4737	192(11)
H(102)	8861	5120	4247	192(11)

Table 5 continued

H(110)	4746	8368	635	192(11)
H(111)	4253	6855	815	192(11)
H(111)	3386	7389	770	192(11)
H(111)	3786	7131	1441	192(11)
H(112)	4541	9500	1397	192(11)
H(112)	3956	8786	1801	192(11)
H(113)	3565	9027	1124	192(11)
H(120)	6023	4428	1521	192(11)
H(121)	5153	5430	994	192(11)
H(121)	4355	5231	1470	192(11)
H(121)	4576	4465	992	192(11)
H(122)	5545	3794	2482	192(11)
H(122)	4822	3445	1916	192(11)
H(122)	4599	4201	2403	192(11)
H(701)	4817	7446	-327	192(11)
H(701)	5122	7194	-1013	192(11)
H(701)	5313	8199	-746	192(11)
H(11A)	9206	3614	3193	192(11)
H(11A)	8959	4377	2739	192(11)
H(11A)	9436	3567	2469	192(11)
H(12A)	7081	3171	1586	192(11)
H(12A)	8162	3300	1505	192(11)
H(12A)	7673	4108	1767	192(11)
H(21A)	2107	5809	1332	192(11)
H(21A)	1117	5517	1589	192(11)
H(21A)	1800	4794	1483	192(11)
H(22A)	1614	4879	3282	192(11)
H(22A)	1436	4248	2662	192(11)
H(22A)	812	5020	2777	192(11)
H(31A)	2488	153	1590	192(11)
H(31B)	3147	1075	1603	192(11)
H(31C)	2065	1070	1638	192(11)
H(32A)	2990	2046	3269	192(11)
H(32B)	2468	2252	2625	192(11)
H(32C)	3541	2176	2644	192(11)
H(31D)	2964	613	1585	192(11)
H(31E)	3617	960	2186	192(11)
H(31F)	3273	1653	1708	192(11)
H(32D)	2153	2032	3310	192(11)
H(32E)	2909	2459	2857	192(11)
H(32F)	3090	1615	3251	192(11)
H(41A)	3810	4553	3878	192(11)
H(41A)	4838	4751	3664	192(11)
H(41A)	4636	4791	4394	192(11)
H(42A)	5978	2795	4309	192(11)
H(42A)	5920	3720	4674	192(11)
H(42A)	6159	3703	3950	192(11)
H(41B)	3696	4776	4079	192(11)
H(41B)	3782	4008	3563	192(11)
H(41B)	4498	4893	3598	192(11)
H(42B)	5976	3069	4069	192(11)
H(42B)	5945	3892	3622	192(11)
H(42B)	5172	3051	3534	192(11)
H(51A)	10033	10644	1014	192(11)
H(51A)	10791	11336	1390	192(11)
H(51A)	10795	11226	641	192(11)
H(52A)	10232	13615	901	192(11)
H(52A)	10903	13032	555	192(11)
H(52A)	10926	13102	1306	192(11)
H(51B)	10222	10702	1011	192(11)
H(51B)	10693	11308	487	192(11)
H(51B)	9603	11169	518	192(11)
H(52B)	10105	13646	940	192(11)
H(52B)	9528	12907	479	192(11)
H(52B)	10616	13103	441	192(11)

8.2 $[(^i\text{BuSn})_9(\text{V}^{\text{V}}\text{O})_3\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2(\text{dmf})] \cdot 4 \text{ DMF (2)}$

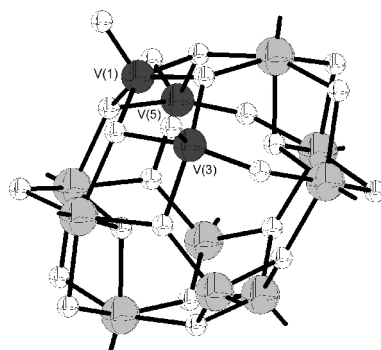


Table 1. Crystal data and structure refinement for 2.

Empirical formula	$\text{C}_{51} \text{H}_{14} \text{Cl}_2 \text{N}_5 \text{O}_{28} \text{Sn}_9 \text{V}_3$
Formula weight	2537.40
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1
Unit cell dimensions	$a = 14.248(5) \text{ Å}$ $\alpha = 105.62(4)^\circ$ $b = 14.366(8) \text{ Å}$ $\beta = 90.87(3)^\circ$ $c = 25.006(9) \text{ Å}$ $\gamma = 110.08(3)^\circ$
Volume	$4597(3) \text{ Å}^3$
Z, Calculated density	2, 1.833 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.811 mm^{-1}
F(000)	2464
Crystal size	0.4 mm x 0.3 mm x 0.5 mm
Theta range for data collection	1.76 to 18.04 °
Limiting indices	$-1 \leq h \leq 12$, $-11 \leq k \leq 11$, $-21 \leq l \leq 21$
Reflections collected / unique	7307 / 6200 [R(int) = 0.0813]
Completeness to theta	= 18.04 97.2 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	6200 / 6 / 597
Goodness-of-fit on	F^2 1.071
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0867$, $wR2 = 0.2185$
R indices (all data)	$R1 = 0.1163$, $wR2 = 0.2449$
Extinction coefficient	0.00025(13)
Largest diff. peak and hole	1.592 and -1.149 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 2.U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	7900(2)	8181(2)	1718(1)	73(1)
Sn(2)	7434(2)	6006(2)	3516(1)	69(1)
Sn(3)	5136(2)	6090(2)	3525(1)	70(1)
Sn(4)	5713(2)	4628(2)	2430(1)	74(1)
Sn(5)	5623(2)	8267(2)	1761(1)	73(1)
Sn(6)	7344(2)	9688(2)	2826(1)	69(1)
Sn(7)	8690(2)	8024(2)	3104(1)	65(1)
Sn(8)	7215(2)	8597(2)	4020(1)	83(1)
Sn(9)	8286(2)	5962(2)	2068(1)	75(1)
V(1)	5955(4)	5769(5)	1470(2)	75(2)
V(2)	5066(4)	8088(4)	3174(2)	67(2)
V(3)	4404(4)	6286(4)	2159(2)	69(2)
O(1)	6304(15)	6060(15)	3037(8)	74(6)
O(2)	7955(14)	7646(15)	3763(8)	75(6)
O(3)	8343(15)	6457(14)	2921(8)	74(6)
O(4)	8453(13)	7527(14)	2242(7)	58(5)
O(5)	4457(13)	6498(14)	2911(8)	64(5)
O(6)	6213(16)	5928(18)	4041(7)	90(7)
O(7)	4625(15)	4532(14)	3029(9)	76(6)
O(8)	4959(15)	5274(16)	1998(8)	80(6)
O(9)	6764(13)	4458(13)	2972(9)	72(6)
O(10)	8480(20)	9710(20)	2286(10)	120(9)
O(11)	6790(13)	8229(13)	2235(7)	58(5)
O(12)	6819(16)	8516(16)	1255(8)	82(6)
O(13)	7956(14)	9040(15)	3326(7)	71(6)
O(14)	6727(14)	5359(15)	1947(7)	72(6)
O(15)	6315(14)	9852(15)	2259(9)	78(6)
O(16)	6978(15)	6622(16)	1311(8)	75(6)
O(17)	4222(17)	8406(15)	3472(9)	88(7)
O(18)	3254(15)	5800(20)	1910(8)	103(8)
O(19)	5531(17)	4874(18)	915(9)	99(8)
O(20)	5848(15)	7756(15)	3702(7)	71(6)
O(21)	5141(15)	6650(15)	1557(8)	75(6)
O(22)	6089(15)	9242(15)	3264(8)	75(6)
O(23)	4709(14)	7761(14)	2387(7)	66(6)
O(90)	10023(17)	6699(18)	2295(10)	97(7)
Cl(1)	8388(8)	4314(8)	2209(4)	112(3)
Cl(2)	6941(9)	7991(9)	4902(4)	125(4)
C(1)	8920(30)	8320(30)	1113(14)	95(11)
C(11)	9950(40)	9080(50)	1270(20)	170(20)
C(12)	10590(60)	9180(60)	800(30)	280(40)
C(13)	10560(50)	9020(50)	1660(30)	220(30)
C(2)	8400(30)	5630(30)	3986(15)	94(11)
C(20)	9420(30)	6420(40)	4260(20)	138(16)
C(21)	9260(50)	7130(50)	4800(30)	210(30)
C(22)	10110(40)	5900(50)	4490(20)	200(20)
C(3)	4000(30)	6130(30)	4075(17)	125(14)
C(30)	3820(60)	5490(70)	4480(40)	250(40)
C(31)	2730(70)	5510(70)	4670(40)	320(50)
C(32)	3760(50)	4670(60)	4380(30)	210(30)
C(4)	5210(30)	3050(30)	1915(17)	123(14)
C(40)	4390(90)	2680(80)	1420(50)	410(70)
C(41)	4630(90)	1850(110)	1010(30)	610(120)
C(42)	3480(40)	1960(100)	1630(50)	570(120)
C(5)	4560(50)	8580(50)	1320(20)	180(20)
C(50)	3910(80)	8040(80)	1070(40)	290(50)
C(51)	3030(70)	8090(60)	780(40)	300(40)
C(52)	4240(100)	7530(90)	370(30)	510(90)
C(6)	8170(40)	11310(40)	3304(19)	142(16)
C(60)	7570(90)	12010(90)	3560(50)	360(50)
C(61)	8570(80)	12820(90)	4020(50)	390(60)
C(62)	7650(120)	12500(100)	2970(70)	620(120)
C(7)	10230(30)	8810(30)	3335(16)	105(12)
C(70)	10590(80)	9920(90)	3670(50)	320(50)
C(71)	10370(50)	10030(60)	4270(30)	250(30)
C(72)	10880(80)	10590(90)	3460(50)	360(60)
C(8)	7670(30)	10200(30)	4556(16)	120(14)
C(80)	6890(40)	10360(40)	4950(20)	139(16)
C(81)	6120(60)	10520(60)	4680(30)	270(40)
C(82)	7370(50)	11290(50)	5370(30)	230(30)
C(9)	8650(30)	5650(30)	1200(16)	115(13)
C(90)	9260(50)	4780(60)	1090(30)	210(30)
C(91)	8770(70)	4130(70)	640(40)	310(40)
C(92)	10300(60)	5780(70)	930(40)	310(40)
N(1)	11450(20)	6790(20)	2759(11)	91(9)
C(15)	10430(30)	6390(30)	2610(16)	105(12)
C(16)	12100(30)	7530(30)	2520(16)	118(14)
C(17)	11960(30)	6450(30)	3133(17)	124(14)
N(2)	1370(50)	3290(50)	2260(30)	220(20)
C(25)	2260(50)	3740(50)	2460(30)	180(20)
C(26)	810(50)	3690(50)	1920(30)	210(30)
C(27)	740(100)	2630(100)	2590(60)	490(90)

Table 2 continued

O(250)	2700(30)	3480(30)	2771(17)	191(15)
N(3)	2950(30)	3850(30)	312(17)	146(14)
C(35)	3540(30)	3360(30)	-78(17)	121(14)
C(36)	3370(40)	4990(40)	340(20)	190(20)
C(37)	2320(60)	3430(60)	570(30)	270(40)
O(350)	3250(30)	2370(30)	-154(16)	160(12)
N(4)	4520(40)	1410(50)	3430(20)	187(18)
C(45)	4580(60)	560(70)	2920(30)	240(30)
C(46)	4820(80)	2490(90)	3550(40)	380(60)
C(47)	4180(60)	1090(60)	3900(30)	290(40)
O(450)	5200(40)	940(40)	2690(20)	227(19)
N(5)	7750(60)	990(50)	980(30)	240(30)
C(55)	7990(60)	980(50)	1470(40)	220(30)
C(56)	8270(60)	750(70)	630(40)	290(40)
C(57)	6710(90)	780(90)	740(50)	430(70)
O(550)	8740(30)	1010(30)	1622(15)	163(13)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 2.

Sn(1)-O(11)	2.066(17)
Sn(1)-O(4)	2.086(17)
Sn(1)-C(1)	2.11(3)
Sn(1)-O(16)	2.12(2)
Sn(1)-O(10)	2.14(3)
Sn(1)-O(12)	2.17(2)
Sn(1)-Sn(5)	3.292(3)
Sn(2)-O(1)	2.03(2)
Sn(2)-O(3)	2.08(2)
Sn(2)-C(2)	2.10(3)
Sn(2)-O(2)	2.12(2)
Sn(2)-O(9)	2.141(17)
Sn(2)-O(6)	2.19(2)
Sn(2)-Sn(7)	3.282(4)
Sn(2)-Sn(4)	3.299(4)
Sn(3)-O(1)	2.083(19)
Sn(3)-O(6)	2.10(2)
Sn(3)-O(7)	2.106(18)
Sn(3)-O(5)	2.115(19)
Sn(3)-C(3)	2.15(4)
Sn(3)-O(20)	2.17(2)
Sn(3)-Sn(4)	3.278(3)
Sn(4)-O(1)	2.083(18)
Sn(4)-O(14)	2.08(2)
Sn(4)-O(8)	2.09(2)
Sn(4)-O(9)	2.12(2)
Sn(4)-C(4)	2.14(4)
Sn(4)-O(7)	2.17(2)
Sn(5)-O(11)	2.052(18)
Sn(5)-O(21)	2.09(2)
Sn(5)-C(5)	2.10(6)
Sn(5)-O(12)	2.13(2)
Sn(5)-O(15)	2.144(19)
Sn(5)-O(23)	2.168(19)
Sn(5)-V(3)	3.208(6)
Sn(5)-Sn(6)	3.272(4)
Sn(6)-O(13)	2.08(2)
Sn(6)-O(11)	2.088(16)
Sn(6)-O(22)	2.112(19)
Sn(6)-O(10)	2.12(3)
Sn(6)-O(15)	2.14(2)
Sn(6)-C(6)	2.20(5)
Sn(7)-O(13)	2.040(18)
Sn(7)-O(3)	2.048(18)
Sn(7)-O(2)	2.062(18)
Sn(7)-O(4)	2.063(17)
Sn(7)-C(7)	2.08(4)
Sn(7)-Sn(9)	3.235(4)
Sn(7)-Sn(8)	3.265(3)
Sn(8)-O(20)	1.92(2)
Sn(8)-O(2)	1.98(2)
Sn(8)-O(13)	2.17(2)
Sn(8)-C(8)	2.19(4)
Sn(8)-Cl(2)	2.570(11)
Sn(9)-O(3)	2.05(2)
Sn(9)-O(14)	2.071(19)
Sn(9)-O(4)	2.098(18)
Sn(9)-C(9)	2.20(4)
Sn(9)-O(90)	2.32(2)
Sn(9)-Cl(1)	2.537(10)
V(1)-O(19)	1.56(2)
V(1)-O(16)	1.69(2)
V(1)-O(14)	1.941(18)
V(1)-O(21)	1.964(19)
V(1)-O(8)	2.03(2)
V(1)-V(3)	2.992(7)
V(2)-O(17)	1.56(2)
V(2)-O(22)	1.75(2)
V(2)-O(23)	1.911(18)
V(2)-O(20)	1.969(19)
V(2)-O(5)	2.053(19)
V(2)-V(3)	2.957(8)
V(3)-O(18)	1.58(2)
V(3)-O(5)	1.818(19)
V(3)-O(8)	1.84(2)
V(3)-O(23)	1.927(19)
V(3)-O(21)	1.93(2)
O(90)-C(15)	1.22(4)
C(1)-C(11)	1.46(6)
C(11)-C(13)	1.35(7)
C(11)-C(12)	1.50(8)
C(2)-C(20)	1.51(5)
C(20)-C(21)	1.51(6)
C(20)-C(22)	1.60(6)
C(3)-C(30)	1.52(8)

Table 3 continued

C(30)-C(32)	1.10(9)
C(30)-C(31)	1.64(10)
C(4)-C(40)	1.53(12)
C(40)-C(41)	1.50(2)
C(40)-C(42)	1.56(15)
C(5)-C(50)	1.03(10)
C(50)-C(51)	1.46(10)
C(50)-C(52)	1.85(12)
C(6)-C(60)	1.55(11)
C(60)-C(61)	1.67(12)
C(60)-C(62)	1.78(14)
C(7)-C(70)	1.49(11)
C(70)-C(72)	1.16(13)
C(70)-C(71)	1.52(11)
C(8)-C(80)	1.53(5)
C(80)-C(81)	1.39(7)
C(80)-C(82)	1.40(7)
C(9)-C(90)	1.72(7)
C(90)-C(91)	1.26(9)
C(90)-C(92)	1.81(9)
N(1)-C(15)	1.38(4)
N(1)-C(16)	1.42(4)
N(1)-C(17)	1.45(4)
N(2)-C(25)	1.23(7)
N(2)-C(27)	1.50(13)
N(2)-C(26)	1.51(7)
C(25)-O(250)	1.19(6)
N(3)-C(37)	1.21(8)
N(3)-C(35)	1.49(5)
N(3)-C(36)	1.52(6)
C(35)-O(350)	1.30(4)
N(4)-C(46)	1.40(10)
N(4)-C(47)	1.42(8)
N(4)-C(45)	1.54(8)
C(45)-O(450)	1.13(8)
N(5)-C(56)	1.20(9)
N(5)-C(55)	1.27(8)
N(5)-C(57)	1.50(11)
C(55)-O(550)	1.11(8)
O(11)-Sn(1)-O(4)	87.7(7)
O(11)-Sn(1)-C(1)	167.8(11)
O(4)-Sn(1)-C(1)	104.3(11)
O(11)-Sn(1)-O(16)	87.1(7)
O(4)-Sn(1)-O(16)	83.7(7)
C(1)-Sn(1)-O(16)	96.2(11)
O(11)-Sn(1)-O(10)	75.9(8)
O(4)-Sn(1)-O(10)	94.3(8)
C(1)-Sn(1)-O(10)	100.7(12)
O(16)-Sn(1)-O(10)	162.9(9)
O(11)-Sn(1)-O(12)	75.4(7)
O(4)-Sn(1)-O(12)	159.1(7)
C(1)-Sn(1)-O(12)	93.2(11)
O(16)-Sn(1)-O(12)	83.2(8)
O(10)-Sn(1)-O(12)	93.5(9)
O(11)-Sn(1)-Sn(5)	36.8(5)
O(4)-Sn(1)-Sn(5)	121.3(5)
C(1)-Sn(1)-Sn(5)	132.5(10)
O(16)-Sn(1)-Sn(5)	77.7(5)
O(10)-Sn(1)-Sn(5)	89.1(7)
O(12)-Sn(1)-Sn(5)	39.5(5)
O(1)-Sn(2)-O(3)	86.0(8)
O(1)-Sn(2)-C(2)	168.0(11)
O(3)-Sn(2)-C(2)	100.5(11)
O(1)-Sn(2)-O(2)	85.9(8)
O(3)-Sn(2)-O(2)	74.2(7)
C(2)-Sn(2)-O(2)	105.5(11)
O(1)-Sn(2)-O(9)	76.0(7)
O(3)-Sn(2)-O(9)	91.3(8)
C(2)-Sn(2)-O(9)	93.6(11)
O(2)-Sn(2)-O(9)	157.7(8)
O(1)-Sn(2)-O(6)	75.0(7)
O(3)-Sn(2)-O(6)	157.1(8)
C(2)-Sn(2)-O(6)	100.6(11)
O(2)-Sn(2)-O(6)	91.5(8)
O(9)-Sn(2)-O(6)	96.3(8)
O(1)-Sn(2)-Sn(7)	80.5(6)
O(3)-Sn(2)-Sn(7)	37.0(5)
C(2)-Sn(2)-Sn(7)	110.7(10)
O(2)-Sn(2)-Sn(7)	37.7(5)
O(9)-Sn(2)-Sn(7)	124.4(6)
O(6)-Sn(2)-Sn(7)	124.9(6)
O(1)-Sn(2)-Sn(4)	37.2(5)
O(3)-Sn(2)-Sn(4)	84.3(6)
C(2)-Sn(2)-Sn(4)	132.7(10)
O(2)-Sn(2)-Sn(4)	120.7(6)
O(9)-Sn(2)-Sn(4)	39.1(5)

Table 3 continued

O(6)-Sn(2)-Sn(4)	88.1(5)
Sn(7)-Sn(2)-Sn(4)	100.99(9)
O(1)-Sn(3)-O(6)	75.8(8)
O(1)-Sn(3)-O(7)	77.7(8)
O(6)-Sn(3)-O(7)	94.4(8)
O(1)-Sn(3)-O(5)	88.9(7)
O(6)-Sn(3)-O(5)	162.3(8)
O(7)-Sn(3)-O(5)	90.8(8)
O(1)-Sn(3)-C(3)	176.2(13)
O(6)-Sn(3)-C(3)	100.5(13)
O(7)-Sn(3)-C(3)	103.4(13)
O(5)-Sn(3)-C(3)	94.8(12)
O(1)-Sn(3)-O(20)	83.7(7)
O(6)-Sn(3)-O(20)	95.6(8)
O(7)-Sn(3)-O(20)	156.1(7)
O(5)-Sn(3)-O(20)	73.7(7)
C(3)-Sn(3)-O(20)	96.1(13)
O(1)-Sn(3)-Sn(4)	38.1(5)
O(6)-Sn(3)-Sn(4)	90.1(5)
O(7)-Sn(3)-Sn(4)	40.6(5)
O(5)-Sn(3)-Sn(4)	82.9(5)
C(3)-Sn(3)-Sn(4)	143.6(12)
O(20)-Sn(3)-Sn(4)	117.6(5)
O(1)-Sn(4)-O(14)	84.2(7)
O(1)-Sn(4)-O(8)	88.5(8)
O(14)-Sn(4)-O(8)	73.2(7)
O(1)-Sn(4)-O(9)	75.3(7)
O(14)-Sn(4)-O(9)	97.9(7)
O(8)-Sn(4)-O(9)	162.4(7)
O(1)-Sn(4)-C(4)	169.4(13)
O(14)-Sn(4)-C(4)	100.7(12)
O(8)-Sn(4)-C(4)	101.8(12)
O(9)-Sn(4)-C(4)	94.7(12)
O(1)-Sn(4)-O(7)	76.4(7)
O(14)-Sn(4)-O(7)	155.0(7)
O(8)-Sn(4)-O(7)	90.7(8)
O(9)-Sn(4)-O(7)	92.1(8)
C(4)-Sn(4)-O(7)	101.2(12)
O(1)-Sn(4)-Sn(3)	38.1(5)
O(14)-Sn(4)-Sn(3)	118.0(5)
O(8)-Sn(4)-Sn(3)	82.8(5)
O(9)-Sn(4)-Sn(3)	88.4(5)
C(4)-Sn(4)-Sn(3)	140.4(12)
O(7)-Sn(4)-Sn(3)	39.2(5)
O(1)-Sn(4)-Sn(2)	36.1(6)
O(14)-Sn(4)-Sn(2)	87.2(4)
O(8)-Sn(4)-Sn(2)	123.5(5)
O(9)-Sn(4)-Sn(2)	39.5(5)
C(4)-Sn(4)-Sn(2)	134.2(11)
O(7)-Sn(4)-Sn(2)	86.2(5)
Sn(3)-Sn(4)-Sn(2)	60.59(8)
O(11)-Sn(5)-O(21)	83.9(7)
O(11)-Sn(5)-C(5)	170(2)
O(21)-Sn(5)-C(5)	106(2)
O(11)-Sn(5)-O(12)	76.6(7)
O(21)-Sn(5)-O(12)	98.4(8)
C(5)-Sn(5)-O(12)	101.1(17)
O(11)-Sn(5)-O(15)	77.5(7)
O(21)-Sn(5)-O(15)	158.0(8)
C(5)-Sn(5)-O(15)	93(2)
O(12)-Sn(5)-O(15)	88.6(8)
O(11)-Sn(5)-O(23)	85.4(7)
O(21)-Sn(5)-O(23)	71.2(7)
C(5)-Sn(5)-O(23)	98.1(17)
O(12)-Sn(5)-O(23)	160.2(7)
O(15)-Sn(5)-O(23)	95.5(7)
O(11)-Sn(5)-V(3)	81.5(5)
O(21)-Sn(5)-V(3)	35.5(5)
C(5)-Sn(5)-V(3)	106.5(19)
O(12)-Sn(5)-V(3)	131.0(6)
O(15)-Sn(5)-V(3)	128.4(6)
O(23)-Sn(5)-V(3)	35.8(5)
O(11)-Sn(5)-Sn(6)	38.2(4)
O(21)-Sn(5)-Sn(6)	119.3(5)
C(5)-Sn(5)-Sn(6)	132.9(18)
O(12)-Sn(5)-Sn(6)	86.2(6)
O(15)-Sn(5)-Sn(6)	40.1(5)
O(23)-Sn(5)-Sn(6)	84.6(5)
V(3)-Sn(5)-Sn(6)	102.53(12)
O(11)-Sn(5)-Sn(1)	37.1(5)
O(21)-Sn(5)-Sn(1)	84.9(5)
C(5)-Sn(5)-Sn(1)	141.5(16)
O(12)-Sn(5)-Sn(1)	40.4(5)
O(15)-Sn(5)-Sn(1)	87.3(5)
O(23)-Sn(5)-Sn(1)	120.2(5)
V(3)-Sn(5)-Sn(1)	103.09(12)

Table 3 continued

Sn(6)-Sn(5)-Sn(1)	60.72(7)
O(13)-Sn(6)-O(11)	87.9(7)
O(13)-Sn(6)-O(22)	83.0(7)
O(11)-Sn(6)-O(22)	89.9(7)
O(13)-Sn(6)-O(10)	92.1(8)
O(11)-Sn(6)-O(10)	75.7(9)
O(22)-Sn(6)-O(10)	165.0(9)
O(13)-Sn(6)-O(15)	160.5(8)
O(11)-Sn(6)-O(15)	76.9(7)
O(22)-Sn(6)-O(15)	84.8(8)
O(10)-Sn(6)-O(15)	95.8(8)
O(13)-Sn(6)-C(6)	96.3(13)
O(11)-Sn(6)-C(6)	166.5(13)
O(22)-Sn(6)-C(6)	103.3(14)
O(10)-Sn(6)-C(6)	91.3(15)
O(15)-Sn(6)-C(6)	101.3(13)
O(13)-Sn(6)-Sn(5)	122.3(5)
O(11)-Sn(6)-Sn(5)	37.4(5)
O(22)-Sn(6)-Sn(5)	80.9(6)
O(10)-Sn(6)-Sn(5)	89.9(7)
O(15)-Sn(6)-Sn(5)	40.2(5)
C(6)-Sn(6)-Sn(5)	141.4(12)
O(13)-Sn(7)-O(3)	137.3(8)
O(13)-Sn(7)-O(2)	76.1(8)
O(3)-Sn(7)-O(2)	76.0(8)
O(13)-Sn(7)-O(4)	104.4(7)
O(3)-Sn(7)-O(4)	76.8(7)
O(2)-Sn(7)-O(4)	137.9(7)
O(13)-Sn(7)-C(7)	109.8(13)
O(3)-Sn(7)-C(7)	110.3(13)
O(2)-Sn(7)-C(7)	111.9(11)
O(4)-Sn(7)-C(7)	107.4(11)
O(13)-Sn(7)-Sn(9)	133.1(5)
O(3)-Sn(7)-Sn(9)	37.9(6)
O(2)-Sn(7)-Sn(9)	110.4(5)
O(4)-Sn(7)-Sn(9)	39.4(5)
C(7)-Sn(7)-Sn(9)	109.9(11)
O(13)-Sn(7)-Sn(8)	40.7(6)
O(3)-Sn(7)-Sn(8)	106.1(6)
O(2)-Sn(7)-Sn(8)	35.4(6)
O(4)-Sn(7)-Sn(8)	130.5(5)
C(7)-Sn(7)-Sn(8)	116.7(11)
Sn(9)-Sn(7)-Sn(8)	130.09(10)
O(13)-Sn(7)-Sn(2)	106.3(6)
O(3)-Sn(7)-Sn(2)	37.6(5)
O(2)-Sn(7)-Sn(2)	38.9(5)
O(4)-Sn(7)-Sn(2)	106.0(5)
C(7)-Sn(7)-Sn(2)	121.7(10)
Sn(9)-Sn(7)-Sn(2)	71.94(9)
Sn(8)-Sn(7)-Sn(2)	69.24(8)
O(20)-Sn(8)-O(2)	103.3(8)
O(20)-Sn(8)-O(13)	104.5(7)
O(2)-Sn(8)-O(13)	74.8(7)
O(20)-Sn(8)-C(8)	123.6(12)
O(2)-Sn(8)-C(8)	133.1(12)
O(13)-Sn(8)-C(8)	93.7(12)
O(20)-Sn(8)-Cl(2)	91.1(6)
O(2)-Sn(8)-Cl(2)	88.7(6)
O(13)-Sn(8)-Cl(2)	159.3(6)
C(8)-Sn(8)-Cl(2)	88.7(11)
O(20)-Sn(8)-Sn(7)	107.8(5)
O(2)-Sn(8)-Sn(7)	37.0(6)
O(13)-Sn(8)-Sn(7)	37.8(5)
C(8)-Sn(8)-Sn(7)	118.1(11)
Cl(2)-Sn(8)-Sn(7)	124.6(3)
O(3)-Sn(9)-O(14)	93.3(7)
O(3)-Sn(9)-O(4)	76.0(7)
O(14)-Sn(9)-O(4)	96.9(7)
O(3)-Sn(9)-C(9)	165.1(12)
O(14)-Sn(9)-C(9)	101.5(12)
O(4)-Sn(9)-C(9)	100.4(11)
O(3)-Sn(9)-O(90)	81.2(8)
O(14)-Sn(9)-O(90)	174.5(7)
O(4)-Sn(9)-O(90)	81.4(8)
C(9)-Sn(9)-O(90)	84.0(12)
O(3)-Sn(9)-Cl(1)	85.6(6)
O(14)-Sn(9)-Cl(1)	92.6(6)
O(4)-Sn(9)-Cl(1)	159.7(5)
C(9)-Sn(9)-Cl(1)	95.3(11)
O(90)-Sn(9)-Cl(1)	87.5(6)
O(3)-Sn(9)-Sn(7)	37.8(5)
O(14)-Sn(9)-Sn(7)	100.8(5)
O(4)-Sn(9)-Sn(7)	38.6(5)
C(9)-Sn(9)-Sn(7)	135.2(11)
O(90)-Sn(9)-Sn(7)	74.5(6)
Cl(1)-Sn(9)-Sn(7)	121.9(2)

Table 3 continued

O(19)-V(1)-O(16)	104.5(11)
O(19)-V(1)-O(14)	108.8(10)
O(16)-V(1)-O(14)	94.2(9)
O(19)-V(1)-O(21)	108.2(10)
O(16)-V(1)-O(21)	95.5(9)
O(14)-V(1)-O(21)	137.9(8)
O(19)-V(1)-O(8)	102.1(11)
O(16)-V(1)-O(8)	153.4(9)
O(14)-V(1)-O(8)	77.5(8)
O(21)-V(1)-O(8)	75.7(8)
O(19)-V(1)-V(3)	115.3(9)
O(16)-V(1)-V(3)	126.2(7)
O(14)-V(1)-V(3)	105.0(6)
O(21)-V(1)-V(3)	39.4(6)
O(8)-V(1)-V(3)	37.1(6)
O(17)-V(2)-O(22)	105.9(10)
O(17)-V(2)-O(23)	107.2(10)
O(22)-V(2)-O(23)	98.5(9)
O(17)-V(2)-O(20)	109.0(10)
O(22)-V(2)-O(20)	87.6(9)
O(23)-V(2)-O(20)	140.1(8)
O(17)-V(2)-O(5)	103.7(9)
O(22)-V(2)-O(5)	150.2(8)
O(23)-V(2)-O(5)	76.1(8)
O(20)-V(2)-O(5)	79.4(8)
O(17)-V(2)-V(3)	116.6(9)
O(22)-V(2)-V(3)	126.3(7)
O(23)-V(2)-V(3)	39.8(6)
O(20)-V(2)-V(3)	106.7(6)
O(5)-V(2)-V(3)	37.3(5)
O(18)-V(3)-O(5)	107.5(10)
O(18)-V(3)-O(8)	109.5(11)
O(5)-V(3)-O(8)	97.6(9)
O(18)-V(3)-O(23)	104.7(11)
O(5)-V(3)-O(23)	81.5(8)
O(8)-V(3)-O(23)	144.2(9)
O(18)-V(3)-O(21)	105.7(11)
O(5)-V(3)-O(21)	145.1(9)
O(8)-V(3)-O(21)	81.1(9)
O(23)-V(3)-O(21)	80.1(8)
O(18)-V(3)-V(2)	119.0(8)
O(5)-V(3)-V(2)	43.2(6)
O(8)-V(3)-V(2)	123.8(6)
O(23)-V(3)-V(2)	39.4(5)
O(21)-V(3)-V(2)	109.5(7)
O(18)-V(3)-V(1)	120.2(8)
O(5)-V(3)-V(1)	124.2(6)
O(8)-V(3)-V(1)	41.8(7)
O(23)-V(3)-V(1)	110.3(6)
O(21)-V(3)-V(1)	40.2(6)
V(2)-V(3)-V(1)	119.0(2)
O(18)-V(3)-Sn(5)	112.2(10)
O(5)-V(3)-Sn(5)	115.8(6)
O(8)-V(3)-Sn(5)	113.2(7)
O(23)-V(3)-Sn(5)	41.2(6)
O(21)-V(3)-Sn(5)	39.0(6)
V(2)-V(3)-Sn(5)	73.36(17)
V(1)-V(3)-Sn(5)	72.29(18)
Sn(2)-O(1)-Sn(4)	106.7(9)
Sn(2)-O(1)-Sn(3)	107.6(8)
Sn(4)-O(1)-Sn(3)	103.8(9)
Sn(8)-O(2)-Sn(7)	107.6(10)
Sn(8)-O(2)-Sn(2)	130.2(9)
Sn(7)-O(2)-Sn(2)	103.5(8)
Sn(7)-O(3)-Sn(9)	104.3(9)
Sn(7)-O(3)-Sn(2)	105.4(8)
Sn(9)-O(3)-Sn(2)	136.1(10)
Sn(7)-O(4)-Sn(1)	127.1(8)
Sn(7)-O(4)-Sn(9)	102.1(7)
Sn(1)-O(4)-Sn(9)	126.1(9)
V(3)-O(5)-V(2)	99.4(9)
V(3)-O(5)-Sn(3)	137.5(9)
V(2)-O(5)-Sn(3)	102.6(8)
Sn(3)-O(6)-Sn(2)	101.4(8)
Sn(3)-O(7)-Sn(4)	100.2(8)
V(3)-O(8)-V(1)	101.1(10)
V(3)-O(8)-Sn(4)	138.2(10)
V(1)-O(8)-Sn(4)	102.4(8)
Sn(4)-O(9)-Sn(2)	101.4(8)
Sn(6)-O(10)-Sn(1)	102.3(12)
Sn(5)-O(11)-Sn(1)	106.2(8)
Sn(5)-O(11)-Sn(6)	104.4(7)
Sn(1)-O(11)-Sn(6)	106.0(8)
Sn(5)-O(12)-Sn(1)	100.0(8)
Sn(7)-O(13)-Sn(6)	129.3(9)
Sn(7)-O(13)-Sn(8)	101.5(9)

Table 3 continued

Sn(6)-O(13)-Sn(8)	121.1(8)
V(1)-O(14)-Sn(9)	122.2(11)
V(1)-O(14)-Sn(4)	105.9(9)
Sn(9)-O(14)-Sn(4)	129.7(8)
Sn(6)-O(15)-Sn(5)	99.7(8)
V(1)-O(16)-Sn(1)	133.8(11)
Sn(8)-O(20)-V(2)	124.0(11)
Sn(8)-O(20)-Sn(3)	127.1(9)
V(2)-O(20)-Sn(3)	103.6(8)
V(3)-O(21)-V(1)	100.4(9)
V(3)-O(21)-Sn(5)	105.5(9)
V(1)-O(21)-Sn(5)	128.8(11)
V(2)-O(22)-Sn(6)	133.7(11)
V(2)-O(23)-V(3)	100.8(9)
V(2)-O(23)-Sn(5)	129.3(10)
V(3)-O(23)-Sn(5)	103.0(8)
C(15)-O(90)-Sn(9)	119(3)
C(11)-C(1)-Sn(1)	120(3)
C(13)-C(11)-C(1)	120(5)
C(13)-C(11)-C(12)	103(6)
C(1)-C(11)-C(12)	116(5)
C(20)-C(2)-Sn(2)	121(3)
C(2)-C(20)-C(21)	108(4)
C(2)-C(20)-C(22)	111(4)
C(21)-C(20)-C(22)	103(4)
C(30)-C(3)-Sn(3)	119(4)
C(32)-C(30)-C(3)	125(9)
C(32)-C(30)-C(31)	106(8)
C(3)-C(30)-C(31)	101(6)
C(40)-C(4)-Sn(4)	120(4)
C(41)-C(40)-C(4)	104(6)
C(41)-C(40)-C(42)	98(7)
C(4)-C(40)-C(42)	102(9)
C(50)-C(5)-Sn(5)	127(9)
C(5)-C(50)-C(51)	136(10)
C(5)-C(50)-C(52)	109(9)
C(51)-C(50)-C(52)	87(7)
C(60)-C(6)-Sn(6)	119(5)
C(6)-C(60)-C(61)	90(8)
C(6)-C(60)-C(62)	92(7)
C(61)-C(60)-C(62)	106(10)
C(70)-C(7)-Sn(7)	118(5)
C(72)-C(70)-C(7)	123(10)
C(72)-C(70)-C(71)	126(10)
C(7)-C(70)-C(71)	111(9)
C(80)-C(8)-Sn(8)	112(3)
C(81)-C(80)-C(82)	105(5)
C(81)-C(80)-C(8)	111(5)
C(82)-C(80)-C(8)	107(5)
C(90)-C(9)-Sn(9)	109(3)
C(91)-C(90)-C(9)	101(7)
C(91)-C(90)-C(92)	109(7)
C(9)-C(90)-C(92)	86(5)
C(15)-N(1)-C(16)	121(3)
C(15)-N(1)-C(17)	124(3)
C(16)-N(1)-C(17)	115(3)
O(90)-C(15)-N(1)	122(4)
C(25)-N(2)-C(27)	114(8)
C(25)-N(2)-C(26)	124(7)
C(27)-N(2)-C(26)	115(8)
O(250)-C(25)-N(2)	126(8)
C(37)-N(3)-C(35)	127(6)
C(37)-N(3)-C(36)	128(6)
C(35)-N(3)-C(36)	106(4)
O(350)-C(35)-N(3)	112(4)
C(46)-N(4)-C(47)	110(7)
C(46)-N(4)-C(45)	133(7)
C(47)-N(4)-C(45)	116(6)
O(450)-C(45)-N(4)	107(8)
C(56)-N(5)-C(55)	116(9)
C(56)-N(5)-C(57)	114(9)
C(55)-N(5)-C(57)	125(9)
O(550)-C(55)-N(5)	124(9)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 2. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn(1)	76(2)	98(2)	60(2)	23(1)	19(1)	49(2)
Sn(2)	69(2)	74(2)	70(2)	20(1)	3(1)	34(1)
Sn(3)	66(2)	76(2)	75(2)	23(1)	14(1)	32(1)
Sn(4)	70(2)	64(2)	86(2)	7(1)	2(1)	35(1)
Sn(5)	77(2)	91(2)	66(2)	22(1)	8(1)	51(2)
Sn(6)	73(2)	66(2)	75(2)	17(1)	13(1)	36(1)
Sn(7)	62(2)	75(2)	63(2)	11(1)	6(1)	38(1)
Sn(8)	82(2)	76(2)	79(2)	-3(1)	17(1)	35(2)
Sn(9)	72(2)	90(2)	68(2)	3(1)	11(1)	52(2)
V(1)	75(4)	90(4)	62(4)	-6(3)	1(3)	52(4)
V(2)	78(4)	73(4)	59(3)	10(3)	21(3)	46(4)
V(3)	60(4)	80(4)	68(4)	5(3)	2(3)	37(3)
O(1)	84(15)	73(14)	56(13)	-4(11)	7(11)	35(12)
O(2)	53(13)	77(15)	62(13)	-4(11)	25(11)	0(11)
O(3)	80(15)	49(13)	97(15)	20(11)	20(12)	29(11)
O(4)	63(13)	67(13)	59(12)	27(10)	17(10)	35(11)
O(5)	49(12)	74(14)	74(14)	16(11)	23(10)	33(11)
O(6)	93(17)	140(20)	42(12)	22(13)	8(11)	51(15)
O(7)	72(14)	39(12)	113(17)	22(12)	7(13)	13(11)
O(8)	76(15)	99(17)	56(13)	-4(12)	-9(11)	43(13)
O(9)	51(13)	33(12)	110(16)	-2(11)	-4(12)	7(10)
O(10)	150(20)	140(20)	95(18)	14(16)	12(16)	90(20)
O(11)	72(13)	45(12)	49(11)	-11(9)	2(10)	30(10)
O(12)	105(17)	99(17)	55(13)	25(12)	16(12)	49(14)
O(13)	60(13)	74(14)	64(13)	-11(11)	0(11)	31(12)
O(14)	71(14)	92(15)	44(12)	-18(11)	-33(10)	50(12)
O(15)	59(14)	65(14)	104(16)	5(12)	11(12)	28(11)
O(16)	70(15)	79(15)	73(14)	10(12)	-1(12)	34(13)
O(17)	118(19)	62(14)	89(16)	10(12)	27(14)	47(14)
O(18)	63(16)	160(20)	77(15)	6(15)	-25(13)	51(16)
O(19)	112(19)	120(20)	78(16)	7(15)	25(14)	74(17)
O(20)	81(15)	92(16)	52(12)	9(11)	5(11)	55(13)
O(21)	85(15)	79(15)	84(15)	34(12)	14(12)	50(13)
O(22)	89(16)	76(15)	71(14)	27(12)	24(12)	36(13)
O(23)	65(14)	74(14)	62(13)	14(11)	-4(10)	33(12)
Cl(1)	116(8)	102(8)	123(8)	2(6)	6(6)	70(7)
Cl(2)	164(11)	123(9)	89(7)	24(6)	21(7)	58(8)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 2.

	X	y	z	U(eq)
H(17D)	4477	8910	3746	133
H(18A)	2967	5295	2020	155
H(19A)	6000	4780	751	148
H(1A)	8963	7649	954	114
H(1B)	8615	8481	814	114
H(11A)	9879	9755	1418	205
H(12A)	11242	9709	950	424
H(12B)	10277	9377	529	424
H(12C)	10668	8535	631	424
H(13A)	10235	8998	1996	334
H(13B)	11175	9611	1749	334
H(13C)	10710	8398	1527	334
H(2A)	8040	5390	4278	112
H(2B)	8523	5038	3742	112
H(20A)	9764	6814	4013	166
H(21A)	8849	7484	4706	322
H(21B)	9900	7624	4986	322
H(21C)	8933	6722	5035	322
H(22A)	10273	5443	4179	301
H(22B)	9744	5502	4726	301
H(22C)	10713	6424	4701	301
H(3A)	4154	6843	4291	150
H(3B)	3363	5911	3844	150
H(30A)	4330	5881	4811	298
H(31A)	2506	5089	4915	476
H(31B)	2247	5250	4343	476
H(31C)	2796	6212	4860	476
H(32A)	3808	4316	4017	253
H(32B)	3653	4333	4656	253
H(4A)	5796	2927	1767	148
H(4B)	4975	2616	2157	148
H(40)	4276	3214	1283	488
H(41A)	4471	1247	1139	910
H(41B)	5331	2093	962	910
H(41C)	4236	1662	653	910
H(42A)	2965	1548	1328	860
H(42B)	3221	2381	1915	860
H(42C)	3698	1522	1793	860
H(5A)	4676	9271	1357	218
H(50)	3668	7463	1228	345
H(51A)	2573	8204	1049	446
H(51B)	2701	7445	498	446
H(51C)	3240	8644	617	446
H(52A)	4919	7544	397	764
H(52B)	4193	7955	135	764
H(52C)	3789	6833	199	764
H(6A)	8870	11580	3353	171
H(60A)	6911	11709	3682	430
H(61A)	8562	12579	4341	591
H(61B)	8536	13498	4125	591
H(61C)	9171	12835	3849	591
H(62A)	7107	12048	2686	937
H(62B)	8281	12530	2825	937
H(62C)	7625	13179	3084	937
H(7A)	10683	8470	3233	126
H(70)	11273	9941	3754	385
H(71A)	10972	10472	4517	379
H(71B)	10131	9365	4330	379
H(71C)	9863	10340	4339	379
H(72A)	10885	10439	3079	437
H(72B)	11095	11274	3687	437
H(8A)	8311	10384	4777	144
H(8B)	7775	10661	4323	144
H(80)	6618	9780	5105	167
H(81A)	6212	11245	4806	403
H(81B)	5485	10118	4764	403
H(81C)	6148	10322	4283	403
H(82A)	7810	11797	5214	338
H(82B)	7754	11177	5649	338
H(82C)	6873	11549	5544	338
H(9A)	8036	5362	942	138
H(9B)	9076	6286	1134	138
H(90)	9375	4522	1401	256
H(91A)	8243	4219	466	366
H(91B)	8950	3556	477	366
H(92A)	10131	5855	578	466
H(92B)	10888	5591	918	466
H(92C)	10442	6426	1219	466
H(15)	10029	5875	2755	126
H(16A)	12309	7177	2187	177
H(16B)	12683	7972	2784	177
H(16C)	11751	7941	2429	177
H(17A)	11499	6148	3367	186
H(17B)	12512	7037	3362	186

Table 5 continued

H(17C)	12217	5948	2917	186
H(25)	2617	4323	2356	221
H(26A)	1093	3697	1575	312
H(26B)	878	4387	2125	312
H(26C)	115	3257	1846	312
H(27A)	222	2891	2729	733
H(27B)	1153	2650	2906	733
H(27C)	431	1928	2360	733
H(35A)	3470	3489	-436	145
H(35B)	4247	3681	70	145
H(36A)	3019	5102	49	284
H(36B)	4072	5199	305	284
H(36C)	3270	5393	699	284
H(37A)	2156	2725	536	329
H(37B)	1988	3800	806	329
H(350)	2634	2119	-185	240
H(45)	4185	-145	2824	291
H(46A)	4316	2707	3741	574
H(46B)	4882	2672	3207	574
H(46C)	5449	2815	3783	574
H(47A)	4688	923	4074	437
H(47B)	3574	488	3791	437
H(47C)	4051	1640	4169	437
H(55)	7503	952	1717	270
H(56A)	8228	1042	335	441
H(56B)	8043	11	490	441
H(56C)	8955	1017	803	441
H(57A)	6320	958	1035	641
H(57B)	6391	65	533	641
H(57C)	6735	1201	491	641

8.3 [(nBuSn)₉(V^VO)₃O₁₄(OH)₆Cl₂(dmsO)₂] · 3 DMSO (3)

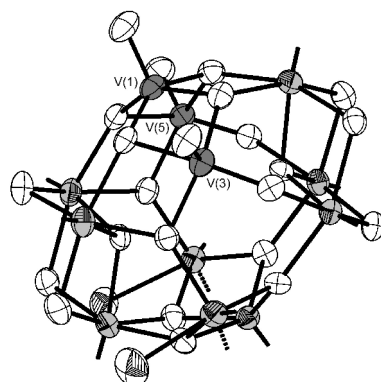


Table 1. Crystal data and structure refinement for 3.

Empirical formula	C ₄₆ H ₁₁₇ Cl ₂ O ₂₈ S ₅ Sn ₉ V ₃
Formula weight	2570.63
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 17.961(5) Å α = 90 ° b = 19.222(4) Å β = 106.775(19) ° c = 26.748(6) Å γ = 90 °
Volume	8842(4) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.931 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.036 mm ⁻¹
F(000)	5000
Crystal size	0.4 mm x 0.3 mm x 0.5 mm
Theta range for data collection	1.91 to 22.00 deg.
Limiting indices	-18 ≤ h ≤ 1, -1 ≤ k ≤ 20, -27 ≤ l ≤ 28
Reflections collected / unique	12847 / 10733 [R(int) = 0.0365]
Completeness to theta	= 22.00 99.0 %
Absorption correction	Empirical
Max. And min. Transmission	0.9928 and 0.4906
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10733 / 99 / 585
Goodness-of-fit on F ²	1.027
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0622, wR2 = 0.1632
R indices (all data)	R1 = 0.0734, wR2 = 0.1712
Extinction coefficient	0.00003(3)
Largest diff. Peak and hole	1.209 and -1.452 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 3.U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	X	y	z	U(eq)
V(1)	3551(1)	1998(1)	313(1)	60(1)
Sn(2)	2919(1)	693(1)	808(1)	58(1)
V(3)	4924(1)	1301(1)	1048(1)	60(1)
Sn(4)	4147(1)	592(1)	1986(1)	51(1)
V(5)	2295(1)	2514(1)	741(1)	56(1)
Sn(6)	2431(1)	1388(1)	1791(1)	52(1)
Sn(7)	4177(1)	2341(1)	2583(1)	52(1)
Sn(8)	4820(1)	3681(1)	2089(1)	66(1)
Sn(9)	2690(1)	3288(1)	1980(1)	56(1)
Sn(10)	3577(1)	3723(1)	905(1)	63(1)
Sn(11)	5774(1)	1883(1)	2332(1)	64(1)
Sn(12)	5269(1)	2945(1)	1099(1)	70(1)
O(1)	4566(5)	2186(4)	603(3)	63(2)
O(2)	3894(5)	1096(4)	607(3)	63(2)
O(3)	3529(5)	-63(4)	1337(3)	61(2)
O(4)	3176(5)	2832(4)	449(3)	61(2)
O(5)	2603(5)	1687(4)	456(3)	62(2)
O(6)	2025(5)	638(4)	1173(4)	66(2)
O(7)	4899(5)	710(4)	1519(3)	59(2)
O(8)	1929(4)	2092(4)	1181(3)	55(2)
O(9)	3361(4)	1244(4)	1496(3)	49(2)
O(10)	3204(5)	703(4)	2323(3)	59(2)
O(11)	3029(4)	2243(4)	2167(3)	52(2)
O(12)	3864(5)	3355(4)	2327(3)	61(2)
O(13)	4111(6)	4413(4)	1551(4)	76(3)
O(14)	4665(4)	1479(4)	2365(3)	55(2)
O(15)	5200(5)	2737(4)	2476(3)	64(2)
O(16)	5741(6)	3663(5)	1721(4)	86(3)
O(17)	2750(5)	3264(4)	1222(3)	58(2)
O(18)	5450(4)	2011(4)	1532(3)	60(2)
O(19)	3407(7)	1934(5)	-303(4)	86(3)
O(20)	4581(6)	3739(5)	628(4)	77(3)
O(21)	4375(5)	3103(4)	1415(3)	55(2)
O(22)	5521(6)	997(6)	773(4)	81(3)
O(23)	1551(5)	2811(5)	316(4)	75(3)
Cl(1)	6941(2)	2645(3)	2408(2)	121(2)
Cl(2)	2723(3)	4632(2)	2024(2)	84(1)
C(20)	2398(11)	33(9)	148(6)	102(5)
C(21)	2591(16)	267(12)	-330(8)	161(3)
C(22)	2550(20)	-280(15)	-732(10)	239(6)
C(23)	2740(30)	60(20)	-1219(12)	384(11)
C(40)	4704(9)	-221(7)	2495(6)	77(4)
C(41)	5084(15)	-766(11)	2225(9)	161(3)
C(42)	5500(20)	-1314(14)	2626(11)	239(6)
C(43)	5790(30)	-1906(17)	2353(16)	384(11)
C(60)	1529(9)	1319(8)	2165(5)	79(4)
C(61)	1810(13)	1527(15)	2731(8)	161(3)
C(62)	1168(17)	1520(20)	2993(9)	239(6)
C(63)	1480(20)	1730(30)	3565(11)	384(11)
C(70)	4259(9)	2226(7)	3391(5)	75(4)
C(71)	4359(16)	1484(11)	3568(9)	161(3)
C(72)	4442(18)	1404(17)	4148(9)	239(6)
C(73)	3690(20)	1240(30)	4253(15)	384(11)
C(80)	5384(11)	4351(8)	2713(7)	103(5)
C(81)	5329(15)	5107(10)	2640(9)	161(3)
C(82)	5730(20)	5512(12)	3145(10)	239(6)
C(83)	5820(30)	6271(14)	3022(16)	384(11)
C(90)	1449(8)	3287(8)	1834(5)	75(4)
C(91)	1041(12)	3636(14)	1333(9)	161(3)
C(92)	186(12)	3560(20)	1159(11)	239(6)
C(93)	-159(19)	3900(30)	611(13)	384(11)
C(100)	2902(11)	4521(10)	442(7)	107(6)
C(101)	2476(15)	4387(12)	-105(8)	161(3)
C(102)	2040(20)	5042(14)	-379(10)	239(6)
C(103)	1530(20)	4840(20)	-924(12)	384(11)
C(110)	6400(10)	910(9)	2446(7)	99(5)
C(111)	7249(12)	859(12)	2629(11)	161(3)
C(112)	7563(16)	117(15)	2704(13)	239(6)
C(113)	7170(30)	-341(16)	2247(17)	384(11)
C(120)	6218(11)	3002(11)	777(8)	122(7)
C(121)	6870(14)	2508(13)	979(10)	161(3)
C(122)	7580(12)	2699(19)	786(13)	239(6)
C(123)	7370(30)	2620(30)	199(13)	384(11)
O(200)	510(8)	449(6)	603(5)	129(5)
S(200)	-69(5)	965(4)	245(3)	158(2)
C(201)	310(16)	1286(12)	-276(7)	204(13)
C(202)	-85(17)	1788(8)	578(9)	207(14)
O(300)	5868(11)	1177(11)	8952(8)	88(4)
S(300)	5176(7)	1385(6)	9119(5)	122(3)
C(301)	4710(20)	730(15)	9388(16)	148(12)
C(302)	5370(20)	2024(15)	9638(12)	115(9)
O(305)	6128(11)	1188(11)	9156(8)	88(4)

Table 2 continued

S(305)	5667(7)	1290(6)	9536(5)	122(3)
C(306)	4988(19)	621(14)	9560(18)	148(12)
C(307)	4990(18)	2027(13)	9367(15)	115(9)
O(400)	2628(11)	3244(9)	2809(7)	61(3)
S(400)	2598(4)	3875(4)	3166(3)	66(1)
C(401)	2494(19)	3559(16)	3793(7)	109(8)
C(402)	3591(13)	4233(17)	3437(11)	110(8)
O(405)	2818(11)	3366(9)	2875(7)	61(3)
S(405)	2889(4)	4040(4)	3216(3)	66(1)
C(406)	3915(12)	4327(17)	3416(11)	109(8)
C(407)	2869(19)	3777(16)	3880(7)	110(8)
O(600)	6074(10)	1851(12)	3276(7)	78(4)
S(600)	6809(6)	2164(6)	3641(4)	106(2)
C(601)	7707(11)	1880(30)	3558(16)	201(13)
C(602)	6970(20)	1940(30)	4317(6)	201(13)
O(605)	6208(12)	1954(11)	3194(8)	78(4)
S(605)	6678(6)	2544(6)	3517(4)	106(2)
C(606)	6570(30)	2650(30)	4152(10)	201(13)
C(607)	7709(9)	2450(30)	3678(18)	201(13)
O(500)	4260(20)	3646(16)	9547(14)	165(9)
S(500)	4716(11)	4157(11)	9306(8)	195(5)
C(501)	4280(30)	5014(14)	9200(20)	210(20)
C(502)	4670(50)	3950(30)	8639(15)	360(40)
O(505)	4680(20)	3792(18)	9695(10)	165(9)
S(505)	4167(11)	4018(11)	9165(8)	195(5)
C(506)	4490(30)	4770(20)	8889(17)	210(20)
C(507)	4100(50)	3400(20)	8646(14)	360(40)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 3.

V(1)-O(19)	1.598(10)
V(1)-O(1)	1.800(9)
V(1)-O(4)	1.815(9)
V(1)-O(2)	1.930(9)
V(1)-O(5)	1.943(9)
V(1)-V(5)	2.978(3)
V(1)-V(3)	2.990(3)
V(1)-Sn(2)	3.193(2)
Sn(2)-O(9)	2.074(7)
Sn(2)-O(3)	2.102(8)
Sn(2)-O(6)	2.110(9)
Sn(2)-O(2)	2.120(8)
Sn(2)-O(5)	2.133(9)
Sn(2)-C(20)	2.156(17)
Sn(2)-Sn(6)	3.2874(13)
Sn(2)-Sn(4)	3.2887(15)
V(3)-O(22)	1.577(9)
V(3)-O(7)	1.708(9)
V(3)-O(2)	1.925(9)
V(3)-O(18)	1.931(9)
V(3)-O(1)	2.069(9)
Sn(4)-O(9)	2.052(7)
Sn(4)-O(14)	2.064(8)
Sn(4)-O(7)	2.098(8)
Sn(4)-C(40)	2.124(14)
Sn(4)-O(10)	2.146(8)
Sn(4)-O(3)	2.170(8)
V(5)-O(23)	1.590(9)
V(5)-O(8)	1.710(8)
V(5)-O(5)	1.912(9)
V(5)-O(17)	1.948(8)
V(5)-O(4)	2.048(9)
Sn(6)-O(11)	2.059(8)
Sn(6)-O(9)	2.061(7)
Sn(6)-O(8)	2.112(8)
Sn(6)-O(10)	2.132(8)
Sn(6)-C(60)	2.140(14)
Sn(6)-O(6)	2.156(9)
Sn(7)-O(14)	2.037(8)
Sn(7)-O(11)	2.051(7)
Sn(7)-O(15)	2.083(8)
Sn(7)-O(12)	2.089(8)
Sn(7)-C(70)	2.134(14)
Sn(7)-Sn(11)	3.2497(14)
Sn(7)-Sn(9)	3.2498(14)
Sn(7)-Sn(8)	3.2561(13)
Sn(8)-O(21)	2.070(8)
Sn(8)-O(12)	2.093(8)
Sn(8)-O(15)	2.102(9)
Sn(8)-C(80)	2.121(17)
Sn(8)-O(13)	2.149(10)
Sn(8)-O(16)	2.154(10)
Sn(8)-Sn(12)	3.2999(15)
Sn(9)-O(12)	2.047(9)
Sn(9)-O(17)	2.061(8)
Sn(9)-O(11)	2.115(7)
Sn(9)-C(90)	2.150(14)
Sn(9)-O(400)	2.253(17)
Sn(9)-O(405)	2.341(17)
Sn(9)-Cl(2)	2.587(4)
Sn(10)-O(21)	2.051(8)
Sn(10)-O(4)	2.105(8)
Sn(10)-O(17)	2.106(8)
Sn(10)-C(100)	2.119(17)
Sn(10)-O(20)	2.139(10)
Sn(10)-O(13)	2.171(9)
Sn(10)-Sn(12)	3.2906(16)
Sn(11)-O(15)	2.035(9)
Sn(11)-O(18)	2.062(8)
Sn(11)-C(110)	2.158(16)
Sn(11)-O(14)	2.162(8)
Sn(11)-O(605)	2.216(19)
Sn(11)-O(600)	2.43(2)
Sn(11)-Cl(1)	2.517(4)
Sn(12)-O(21)	2.042(8)
Sn(12)-O(18)	2.111(8)
Sn(12)-C(120)	2.123(19)
Sn(12)-O(1)	2.125(9)
Sn(12)-O(20)	2.133(10)
Sn(12)-O(16)	2.140(10)
C(20)-C(21)	1.487(18)
C(21)-C(22)	1.49(2)
C(22)-C(23)	1.58(2)
C(40)-C(41)	1.540(18)
C(41)-C(42)	1.54(2)

Table 3 continued

C(42)-C(43)	1.52(2)
C(60)-C(61)	1.505(18)
C(61)-C(62)	1.51(2)
C(62)-C(63)	1.52(2)
C(70)-C(71)	1.496(19)
C(71)-C(72)	1.52(2)
C(72)-C(73)	1.49(2)
C(80)-C(81)	1.466(18)
C(81)-C(82)	1.54(2)
C(82)-C(83)	1.51(2)
C(90)-C(91)	1.488(18)
C(91)-C(92)	1.48(2)
C(92)-C(93)	1.56(2)
C(100)-C(101)	1.465(18)
C(101)-C(102)	1.55(2)
C(102)-C(103)	1.53(2)
C(110)-C(111)	1.464(18)
C(111)-C(112)	1.526(19)
C(112)-C(113)	1.51(2)
C(120)-C(121)	1.484(19)
C(121)-C(122)	1.55(2)
C(122)-C(123)	1.51(2)
O(200)-S(200)	1.551(11)
S(200)-C(202)	1.820(13)
S(200)-C(201)	1.825(13)
O(300)-S(300)	1.491(13)
S(300)-C(301)	1.778(15)
S(300)-C(302)	1.811(14)
O(305)-S(305)	1.498(13)
S(305)-C(306)	1.787(15)
S(305)-C(307)	1.836(14)
O(400)-S(400)	1.555(12)
S(400)-C(401)	1.842(14)
S(400)-C(402)	1.854(14)
O(405)-S(405)	1.568(12)
S(405)-C(406)	1.849(14)
S(405)-C(407)	1.857(14)
O(600)-S(600)	1.521(12)
S(600)-C(601)	1.777(13)
S(600)-C(602)	1.798(13)
O(605)-S(605)	1.524(13)
S(605)-C(606)	1.776(15)
S(605)-C(607)	1.785(15)
O(500)-S(500)	1.536(16)
S(500)-C(502)	1.807(17)
S(500)-C(501)	1.809(16)
O(505)-S(505)	1.515(15)
S(505)-C(506)	1.791(16)
S(505)-C(507)	1.801(16)
O(19)-V(1)-O(1)	107.6(5)
O(19)-V(1)-O(4)	108.4(5)
O(1)-V(1)-O(4)	97.2(4)
O(19)-V(1)-O(2)	106.8(5)
O(1)-V(1)-O(2)	80.8(4)
O(4)-V(1)-O(2)	143.6(4)
O(19)-V(1)-O(5)	106.8(5)
O(1)-V(1)-O(5)	144.4(4)
O(4)-V(1)-O(5)	80.5(4)
O(2)-V(1)-O(5)	80.7(4)
O(19)-V(1)-V(5)	120.4(4)
O(1)-V(1)-V(5)	123.6(3)
O(4)-V(1)-V(5)	42.5(3)
O(2)-V(1)-V(5)	109.3(3)
O(5)-V(1)-V(5)	39.0(3)
O(19)-V(1)-V(3)	120.1(4)
O(1)-V(1)-V(3)	42.8(3)
O(4)-V(1)-V(3)	123.2(3)
O(2)-V(1)-V(3)	39.1(3)
O(5)-V(1)-V(3)	109.6(3)
V(5)-V(1)-V(3)	118.00(9)
O(19)-V(1)-Sn(2)	113.3(4)
O(1)-V(1)-Sn(2)	114.6(3)
O(4)-V(1)-Sn(2)	114.4(3)
O(2)-V(1)-Sn(2)	40.1(2)
O(5)-V(1)-Sn(2)	40.6(3)
V(5)-V(1)-Sn(2)	72.76(7)
V(3)-V(1)-Sn(2)	72.55(7)
O(9)-Sn(2)-O(3)	76.3(3)
O(9)-Sn(2)-O(6)	76.2(3)
O(3)-Sn(2)-O(6)	88.4(3)
O(9)-Sn(2)-O(2)	84.6(3)
O(3)-Sn(2)-O(2)	96.6(3)
O(6)-Sn(2)-O(2)	158.4(3)
O(9)-Sn(2)-O(5)	85.3(3)
O(3)-Sn(2)-O(5)	159.4(3)
O(6)-Sn(2)-O(5)	96.2(3)

Table 3 continued

O(2)-Sn(2)-O(5)	72.3(3)
O(9)-Sn(2)-C(20)	172.8(5)
O(3)-Sn(2)-C(20)	99.4(5)
O(6)-Sn(2)-C(20)	98.1(5)
O(2)-Sn(2)-C(20)	101.7(5)
O(5)-Sn(2)-C(20)	99.8(5)
O(9)-Sn(2)-V(1)	82.9(2)
O(3)-Sn(2)-V(1)	130.0(2)
O(6)-Sn(2)-V(1)	129.8(2)
O(2)-Sn(2)-V(1)	35.9(2)
O(5)-Sn(2)-V(1)	36.4(2)
C(20)-Sn(2)-V(1)	104.2(5)
O(9)-Sn(2)-Sn(6)	37.2(2)
O(3)-Sn(2)-Sn(6)	87.1(2)
O(6)-Sn(2)-Sn(6)	40.1(2)
O(2)-Sn(2)-Sn(6)	119.0(2)
O(5)-Sn(2)-Sn(6)	83.7(2)
C(20)-Sn(2)-Sn(6)	137.8(5)
V(1)-Sn(2)-Sn(6)	102.77(5)
O(9)-Sn(2)-Sn(4)	36.9(2)
O(3)-Sn(2)-Sn(4)	40.4(2)
O(6)-Sn(2)-Sn(4)	86.7(2)
O(2)-Sn(2)-Sn(4)	83.7(2)
O(5)-Sn(2)-Sn(4)	119.6(2)
C(20)-Sn(2)-Sn(4)	139.6(5)
V(1)-Sn(2)-Sn(4)	102.89(5)
Sn(6)-Sn(2)-Sn(4)	61.14(3)
O(22)-V(3)-O(7)	105.4(5)
O(22)-V(3)-O(2)	107.5(5)
O(7)-V(3)-O(2)	95.2(4)
O(22)-V(3)-O(18)	108.0(5)
O(7)-V(3)-O(18)	94.9(4)
O(2)-V(3)-O(18)	138.8(4)
O(22)-V(3)-O(1)	100.2(4)
O(7)-V(3)-O(1)	154.4(4)
O(2)-V(3)-O(1)	74.5(4)
O(18)-V(3)-O(1)	79.4(4)
O(22)-V(3)-V(1)	113.7(4)
O(7)-V(3)-V(1)	126.2(3)
O(2)-V(3)-V(1)	39.2(3)
O(18)-V(3)-V(1)	106.0(3)
O(1)-V(3)-V(1)	36.2(2)
O(9)-Sn(4)-O(14)	86.5(3)
O(9)-Sn(4)-O(7)	89.8(3)
O(14)-Sn(4)-O(7)	85.8(3)
O(9)-Sn(4)-C(40)	165.6(5)
O(14)-Sn(4)-C(40)	103.3(5)
O(7)-Sn(4)-C(40)	101.3(4)
O(9)-Sn(4)-O(10)	74.1(3)
O(14)-Sn(4)-O(10)	90.5(3)
O(7)-Sn(4)-O(10)	163.7(3)
C(40)-Sn(4)-O(10)	95.0(4)
O(9)-Sn(4)-O(3)	75.3(3)
O(14)-Sn(4)-O(3)	157.8(3)
O(7)-Sn(4)-O(3)	81.7(3)
C(40)-Sn(4)-O(3)	97.1(4)
O(10)-Sn(4)-O(3)	96.4(3)
O(9)-Sn(4)-Sn(2)	37.4(2)
O(14)-Sn(4)-Sn(2)	120.3(2)
O(7)-Sn(4)-Sn(2)	78.0(2)
C(40)-Sn(4)-Sn(2)	136.0(4)
O(10)-Sn(4)-Sn(2)	90.3(2)
O(3)-Sn(4)-Sn(2)	38.9(2)
O(23)-V(5)-O(8)	104.5(5)
O(23)-V(5)-O(5)	107.1(5)
O(8)-V(5)-O(5)	95.3(4)
O(23)-V(5)-O(17)	108.3(4)
O(8)-V(5)-O(17)	93.9(4)
O(5)-V(5)-O(17)	139.8(4)
O(23)-V(5)-O(4)	101.7(4)
O(8)-V(5)-O(4)	153.7(4)
O(5)-V(5)-O(4)	75.6(4)
O(17)-V(5)-O(4)	79.0(3)
O(23)-V(5)-V(1)	114.7(4)
O(8)-V(5)-V(1)	126.2(3)
O(5)-V(5)-V(1)	39.8(3)
O(17)-V(5)-V(1)	106.3(3)
O(4)-V(5)-V(1)	36.8(2)
O(11)-Sn(6)-O(9)	85.9(3)
O(11)-Sn(6)-O(8)	85.0(3)
O(9)-Sn(6)-O(8)	90.1(3)
O(11)-Sn(6)-O(10)	91.1(3)
O(9)-Sn(6)-O(10)	74.2(3)
O(8)-Sn(6)-O(10)	164.2(3)
O(11)-Sn(6)-C(60)	100.4(4)
O(9)-Sn(6)-C(60)	167.7(5)

Table 3 continued

O(8)-Sn(6)-C(60)	100.9(5)
O(10)-Sn(6)-C(60)	94.9(5)
O(11)-Sn(6)-O(6)	157.1(3)
O(9)-Sn(6)-O(6)	75.4(3)
O(8)-Sn(6)-O(6)	82.0(3)
O(10)-Sn(6)-O(6)	96.3(3)
C(60)-Sn(6)-O(6)	100.5(5)
O(11)-Sn(6)-Sn(2)	119.5(2)
O(9)-Sn(6)-Sn(2)	37.5(2)
O(8)-Sn(6)-Sn(2)	78.1(2)
O(10)-Sn(6)-Sn(2)	90.6(2)
C(60)-Sn(6)-Sn(2)	139.6(4)
O(6)-Sn(6)-Sn(2)	39.1(2)
O(14)-Sn(7)-O(11)	102.6(3)
O(14)-Sn(7)-O(15)	77.8(3)
O(11)-Sn(7)-O(15)	138.3(3)
O(14)-Sn(7)-O(12)	139.7(3)
O(11)-Sn(7)-O(12)	76.9(3)
O(15)-Sn(7)-O(12)	77.2(3)
O(14)-Sn(7)-C(70)	107.2(4)
O(11)-Sn(7)-C(70)	107.8(5)
O(15)-Sn(7)-C(70)	111.8(5)
O(12)-Sn(7)-C(70)	111.2(4)
O(14)-Sn(7)-Sn(11)	40.7(2)
O(11)-Sn(7)-Sn(11)	132.2(2)
O(15)-Sn(7)-Sn(11)	37.4(2)
O(12)-Sn(7)-Sn(11)	110.8(2)
C(70)-Sn(7)-Sn(11)	112.0(4)
O(14)-Sn(7)-Sn(9)	132.3(2)
O(11)-Sn(7)-Sn(9)	39.5(2)
O(15)-Sn(7)-Sn(9)	110.9(2)
O(12)-Sn(7)-Sn(9)	37.8(2)
C(70)-Sn(7)-Sn(9)	111.5(4)
Sn(11)-Sn(7)-Sn(9)	134.16(4)
O(14)-Sn(7)-Sn(8)	107.2(2)
O(11)-Sn(7)-Sn(8)	105.7(2)
O(15)-Sn(7)-Sn(8)	39.1(2)
O(12)-Sn(7)-Sn(8)	38.9(2)
C(70)-Sn(7)-Sn(8)	124.4(4)
Sn(11)-Sn(7)-Sn(8)	72.10(3)
Sn(9)-Sn(7)-Sn(8)	72.07(3)
O(21)-Sn(8)-O(12)	87.7(3)
O(21)-Sn(8)-O(15)	87.4(3)
O(12)-Sn(8)-O(15)	76.6(3)
O(21)-Sn(8)-C(80)	171.0(5)
O(12)-Sn(8)-C(80)	100.9(6)
O(15)-Sn(8)-C(80)	97.1(5)
O(21)-Sn(8)-O(13)	76.3(3)
O(12)-Sn(8)-O(13)	91.2(3)
O(15)-Sn(8)-O(13)	160.1(3)
C(80)-Sn(8)-O(13)	100.7(5)
O(21)-Sn(8)-O(16)	75.4(3)
O(12)-Sn(8)-O(16)	160.0(4)
O(15)-Sn(8)-O(16)	91.7(4)
C(80)-Sn(8)-O(16)	96.6(6)
O(13)-Sn(8)-O(16)	95.1(4)
O(21)-Sn(8)-Sn(7)	80.6(2)
O(12)-Sn(8)-Sn(7)	38.8(2)
O(15)-Sn(8)-Sn(7)	38.7(2)
C(80)-Sn(8)-Sn(7)	107.8(5)
O(13)-Sn(8)-Sn(7)	125.4(3)
O(16)-Sn(8)-Sn(7)	125.6(3)
O(21)-Sn(8)-Sn(12)	36.3(2)
O(12)-Sn(8)-Sn(12)	121.8(2)
O(15)-Sn(8)-Sn(12)	84.6(2)
C(80)-Sn(8)-Sn(12)	136.1(5)
O(13)-Sn(8)-Sn(12)	88.8(2)
O(16)-Sn(8)-Sn(12)	39.6(3)
Sn(7)-Sn(8)-Sn(12)	100.61(4)
O(12)-Sn(9)-O(17)	96.2(3)
O(12)-Sn(9)-O(11)	76.4(3)
O(17)-Sn(9)-O(11)	96.8(3)
O(12)-Sn(9)-C(90)	163.9(4)
O(17)-Sn(9)-C(90)	99.6(4)
O(11)-Sn(9)-C(90)	104.7(4)
O(12)-Sn(9)-O(400)	83.9(6)
O(17)-Sn(9)-O(400)	176.6(5)
O(11)-Sn(9)-O(400)	79.9(5)
C(90)-Sn(9)-O(400)	80.5(6)
O(12)-Sn(9)-O(405)	75.4(5)
O(17)-Sn(9)-O(405)	171.4(5)
O(11)-Sn(9)-O(405)	83.3(5)
C(90)-Sn(9)-O(405)	88.7(6)
O(400)-Sn(9)-O(405)	10.0(7)
O(12)-Sn(9)-Cl(2)	84.8(2)
O(17)-Sn(9)-Cl(2)	93.4(2)

Table 3 continued

O(11)-Sn(9)-Cl(2)	159.4(2)
C(90)-Sn(9)-Cl(2)	91.0(4)
O(400)-Sn(9)-Cl(2)	90.0(4)
O(405)-Sn(9)-Cl(2)	83.9(4)
O(12)-Sn(9)-Sn(7)	38.7(2)
O(17)-Sn(9)-Sn(7)	102.0(2)
O(11)-Sn(9)-Sn(7)	38.0(2)
C(90)-Sn(9)-Sn(7)	138.6(4)
O(400)-Sn(9)-Sn(7)	76.0(5)
O(405)-Sn(9)-Sn(7)	72.8(5)
Cl(2)-Sn(9)-Sn(7)	122.16(11)
O(21)-Sn(10)-O(4)	88.3(3)
O(21)-Sn(10)-O(17)	85.8(3)
O(4)-Sn(10)-O(17)	74.3(3)
O(21)-Sn(10)-C(100)	168.9(6)
O(4)-Sn(10)-C(100)	102.0(5)
O(17)-Sn(10)-C(100)	100.8(6)
O(21)-Sn(10)-O(20)	75.1(3)
O(4)-Sn(10)-O(20)	89.7(4)
O(17)-Sn(10)-O(20)	155.5(3)
C(100)-Sn(10)-O(20)	100.7(6)
O(21)-Sn(10)-O(13)	76.2(3)
O(4)-Sn(10)-O(13)	163.2(3)
O(17)-Sn(10)-O(13)	97.8(3)
C(100)-Sn(10)-O(13)	94.0(6)
O(20)-Sn(10)-O(13)	92.5(4)
O(21)-Sn(10)-Sn(12)	36.4(2)
O(4)-Sn(10)-Sn(12)	82.4(2)
O(17)-Sn(10)-Sn(12)	118.2(2)
C(100)-Sn(10)-Sn(12)	140.2(5)
O(20)-Sn(10)-Sn(12)	39.5(3)
O(13)-Sn(10)-Sn(12)	88.6(3)
O(15)-Sn(11)-O(18)	95.4(3)
O(15)-Sn(11)-C(110)	160.8(5)
O(18)-Sn(11)-C(110)	103.3(5)
O(15)-Sn(11)-O(14)	76.1(3)
O(18)-Sn(11)-O(14)	95.7(3)
C(110)-Sn(11)-O(14)	97.6(5)
O(15)-Sn(11)-O(605)	78.3(7)
O(18)-Sn(11)-O(605)	168.9(6)
C(110)-Sn(11)-O(605)	83.9(8)
O(14)-Sn(11)-O(605)	91.7(5)
O(15)-Sn(11)-O(600)	78.2(6)
O(18)-Sn(11)-O(600)	173.6(6)
C(110)-Sn(11)-O(600)	83.1(8)
O(14)-Sn(11)-O(600)	83.0(4)
O(605)-Sn(11)-O(600)	8.9(7)
O(15)-Sn(11)-Cl(1)	88.3(3)
O(18)-Sn(11)-Cl(1)	89.6(3)
C(110)-Sn(11)-Cl(1)	96.0(5)
O(14)-Sn(11)-Cl(1)	163.9(3)
O(605)-Sn(11)-Cl(1)	81.1(5)
O(600)-Sn(11)-Cl(1)	90.0(4)
O(15)-Sn(11)-Sn(7)	38.4(2)
O(18)-Sn(11)-Sn(7)	100.4(2)
C(110)-Sn(11)-Sn(7)	131.4(5)
O(14)-Sn(11)-Sn(7)	37.9(2)
O(605)-Sn(11)-Sn(7)	80.5(6)
O(600)-Sn(11)-Sn(7)	74.7(5)
Cl(1)-Sn(11)-Sn(7)	126.12(15)
O(21)-Sn(12)-O(18)	85.1(3)
O(21)-Sn(12)-C(120)	168.4(6)
O(18)-Sn(12)-C(120)	104.7(6)
O(21)-Sn(12)-O(1)	88.0(3)
O(18)-Sn(12)-O(1)	74.2(3)
C(120)-Sn(12)-O(1)	100.6(6)
O(21)-Sn(12)-O(20)	75.4(3)
O(18)-Sn(12)-O(20)	154.8(3)
C(120)-Sn(12)-O(20)	96.8(6)
O(1)-Sn(12)-O(20)	89.1(3)
O(21)-Sn(12)-O(16)	76.3(3)
O(18)-Sn(12)-O(16)	99.1(4)
C(120)-Sn(12)-O(16)	95.6(7)
O(1)-Sn(12)-O(16)	163.5(3)
O(20)-Sn(12)-O(16)	91.7(4)
O(21)-Sn(12)-Sn(10)	36.6(2)
O(18)-Sn(12)-Sn(10)	117.5(2)
C(120)-Sn(12)-Sn(10)	136.5(6)
O(1)-Sn(12)-Sn(10)	81.9(2)
O(20)-Sn(12)-Sn(10)	39.7(2)
O(16)-Sn(12)-Sn(10)	88.3(3)
O(21)-Sn(12)-Sn(8)	36.9(2)
O(18)-Sn(12)-Sn(8)	87.6(2)
C(120)-Sn(12)-Sn(8)	135.6(6)
O(1)-Sn(12)-Sn(8)	123.8(2)
O(20)-Sn(12)-Sn(8)	86.2(3)

Table 3 continued

O(16)-Sn(12)-Sn(8)	39.9(3)
Sn(10)-Sn(12)-Sn(8)	60.25(3)
V(1)-O(1)-V(3)	101.0(4)
V(1)-O(1)-Sn(12)	138.7(5)
V(3)-O(1)-Sn(12)	100.1(4)
V(3)-O(2)-V(1)	101.7(4)
V(3)-O(2)-Sn(2)	129.6(4)
V(1)-O(2)-Sn(2)	104.0(4)
Sn(2)-O(3)-Sn(4)	100.6(3)
V(1)-O(4)-V(5)	100.7(4)
V(1)-O(4)-Sn(10)	138.5(5)
V(5)-O(4)-Sn(10)	101.2(4)
V(5)-O(5)-V(1)	101.2(4)
V(5)-O(5)-Sn(2)	129.8(4)
V(1)-O(5)-Sn(2)	103.0(4)
Sn(2)-O(6)-Sn(6)	100.8(3)
V(3)-O(7)-Sn(4)	132.1(4)
V(5)-O(8)-Sn(6)	132.3(4)
Sn(4)-O(9)-Sn(6)	108.8(3)
Sn(4)-O(9)-Sn(2)	105.7(3)
Sn(6)-O(9)-Sn(2)	105.3(3)
Sn(6)-O(10)-Sn(4)	102.9(3)
Sn(7)-O(11)-Sn(6)	129.7(4)
Sn(7)-O(11)-Sn(9)	102.5(3)
Sn(6)-O(11)-Sn(9)	124.7(4)
Sn(9)-O(12)-Sn(7)	103.6(4)
Sn(9)-O(12)-Sn(8)	135.1(4)
Sn(7)-O(12)-Sn(8)	102.3(4)
Sn(8)-O(13)-Sn(10)	100.0(3)
Sn(7)-O(14)-Sn(4)	130.0(4)
Sn(7)-O(14)-Sn(11)	101.4(3)
Sn(4)-O(14)-Sn(11)	124.5(4)
Sn(11)-O(15)-Sn(7)	104.2(4)
Sn(11)-O(15)-Sn(8)	135.4(4)
Sn(7)-O(15)-Sn(8)	102.2(4)
Sn(12)-O(16)-Sn(8)	100.5(4)
V(5)-O(17)-Sn(9)	122.4(4)
V(5)-O(17)-Sn(10)	104.6(4)
Sn(9)-O(17)-Sn(10)	129.1(4)
V(3)-O(18)-Sn(11)	123.3(4)
V(3)-O(18)-Sn(12)	105.4(4)
Sn(11)-O(18)-Sn(12)	128.6(4)
Sn(12)-O(20)-Sn(10)	100.8(4)
Sn(12)-O(21)-Sn(10)	107.0(3)
Sn(12)-O(21)-Sn(8)	106.8(4)
Sn(10)-O(21)-Sn(8)	106.8(3)
C(21)-C(20)-Sn(2)	111.8(13)
C(20)-C(21)-C(22)	115.5(17)
C(21)-C(22)-C(23)	109.0(17)
C(41)-C(40)-Sn(4)	113.0(11)
C(42)-C(41)-C(40)	109.5(15)
C(43)-C(42)-C(41)	110.1(18)
C(61)-C(60)-Sn(6)	111.9(11)
C(60)-C(61)-C(62)	112.7(16)
C(61)-C(62)-C(63)	111.1(18)
C(71)-C(70)-Sn(7)	112.7(11)
C(70)-C(71)-C(72)	112.8(16)
C(73)-C(72)-C(71)	112.8(18)
C(81)-C(80)-Sn(8)	120.0(13)
C(80)-C(81)-C(82)	112.7(16)
C(83)-C(82)-C(81)	110.4(18)
C(91)-C(90)-Sn(9)	112.3(11)
C(92)-C(91)-C(90)	116.0(17)
C(91)-C(92)-C(93)	110.7(18)
C(101)-C(100)-Sn(10)	120.1(13)
C(100)-C(101)-C(102)	112.1(16)
C(103)-C(102)-C(101)	109.0(17)
C(111)-C(110)-Sn(11)	123.8(14)
C(110)-C(111)-C(112)	114.6(15)
C(113)-C(112)-C(111)	111.7(16)
C(121)-C(120)-Sn(12)	117.4(15)
C(120)-C(121)-C(122)	111.4(15)
C(123)-C(122)-C(121)	109.8(16)
O(200)-S(200)-C(202)	110.9(8)
O(200)-S(200)-C(201)	110.9(8)
C(202)-S(200)-C(201)	98.1(7)
O(300)-S(300)-C(301)	117.6(11)
O(300)-S(300)-C(302)	115.0(10)
C(301)-S(300)-C(302)	100.1(8)
O(305)-S(305)-C(306)	116.5(11)
O(305)-S(305)-C(307)	113.0(10)
C(306)-S(305)-C(307)	98.8(8)
S(400)-O(400)-Sn(9)	126.6(11)
O(400)-S(400)-C(401)	109.5(9)
O(400)-S(400)-C(402)	109.2(9)
C(401)-S(400)-C(402)	96.1(8)

Table 3 continued

S(405)-O(405)-Sn(9)	128.0(11)
O(405)-S(405)-C(406)	108.8(9)
O(405)-S(405)-C(407)	108.1(9)
C(406)-S(405)-C(407)	95.6(8)
S(600)-O(600)-Sn(11)	123.3(12)
O(600)-S(600)-C(601)	116.7(11)
O(600)-S(600)-C(602)	114.2(10)
C(601)-S(600)-C(602)	99.5(8)
S(605)-O(605)-Sn(11)	127.3(14)
O(605)-S(605)-C(606)	115.8(12)
O(605)-S(605)-C(607)	115.5(12)
C(606)-S(605)-C(607)	99.9(9)
O(500)-S(500)-C(502)	113.4(13)
O(500)-S(500)-C(501)	113.0(12)
C(502)-S(500)-C(501)	98.7(10)
O(505)-S(505)-C(506)	115.8(13)
O(505)-S(505)-C(507)	114.9(13)
C(506)-S(505)-C(507)	99.8(10)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 3. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
V(1)	71(1)	65(1)	47(1)	2(1)	23(1)	6(1)
Sn(2)	64(1)	53(1)	57(1)	-7(1)	17(1)	-3(1)
V(3)	58(1)	67(1)	63(1)	4(1)	31(1)	9(1)
Sn(4)	53(1)	47(1)	56(1)	5(1)	22(1)	7(1)
V(5)	53(1)	59(1)	54(1)	4(1)	11(1)	5(1)
Sn(6)	46(1)	50(1)	64(1)	3(1)	22(1)	-1(1)
Sn(7)	54(1)	53(1)	49(1)	0(1)	17(1)	1(1)
Sn(8)	72(1)	56(1)	70(1)	-3(1)	21(1)	-17(1)
Sn(9)	63(1)	50(1)	60(1)	2(1)	25(1)	11(1)
Sn(10)	79(1)	52(1)	62(1)	11(1)	26(1)	0(1)
Sn(11)	43(1)	80(1)	67(1)	4(1)	12(1)	-1(1)
Sn(12)	65(1)	75(1)	80(1)	9(1)	37(1)	-11(1)
O(1)	70(6)	70(5)	53(5)	7(4)	25(4)	0(4)
O(2)	68(6)	63(5)	64(5)	2(4)	30(4)	9(4)
O(3)	70(6)	46(5)	71(6)	-2(4)	28(5)	3(4)
O(4)	76(6)	60(5)	47(5)	8(4)	16(4)	2(4)
O(5)	59(5)	65(5)	57(5)	-4(4)	9(4)	-3(4)
O(6)	64(5)	57(5)	76(6)	-1(4)	20(5)	-8(4)
O(7)	53(5)	69(5)	59(5)	-1(4)	22(4)	8(4)
O(8)	48(5)	53(5)	61(5)	0(4)	12(4)	5(4)
O(9)	49(4)	45(4)	54(5)	-6(4)	15(4)	2(3)
O(10)	60(5)	51(5)	73(6)	6(4)	32(4)	6(4)
O(11)	38(4)	51(4)	69(5)	2(4)	21(4)	5(3)
O(12)	65(5)	52(5)	69(5)	2(4)	24(4)	-1(4)
O(13)	107(8)	50(5)	75(6)	-1(4)	33(6)	-9(5)
O(14)	45(4)	64(5)	52(5)	-6(4)	8(4)	2(4)
O(15)	60(5)	64(5)	66(5)	-9(4)	17(4)	-10(4)
O(16)	71(6)	89(7)	101(8)	-1(6)	30(6)	-31(5)
O(17)	62(5)	55(5)	57(5)	6(4)	19(4)	8(4)
O(18)	47(5)	72(5)	65(5)	5(4)	20(4)	-6(4)
O(19)	112(8)	89(7)	63(6)	8(5)	36(6)	15(6)
O(20)	88(7)	66(6)	85(7)	16(5)	37(6)	-8(5)
O(21)	58(5)	50(5)	63(5)	2(4)	26(4)	-6(4)
O(22)	72(6)	102(7)	84(7)	7(6)	48(5)	18(5)
O(23)	67(6)	79(6)	66(6)	15(5)	-1(5)	10(5)
Cl(1)	58(2)	144(4)	152(4)	21(4)	15(3)	-26(3)
Cl(2)	118(3)	53(2)	89(3)	0(2)	41(2)	15(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 3.

	x	y	z	U(eq)
H(201)	2580	-440	229	209(13)
H(202)	1838	35	82	209(13)
H(211)	3114	457	-227	209(13)
H(212)	2240	641	-488	209(13)
H(221)	2032	-483	-837	209(13)
H(222)	2920	-646	-588	209(13)
H(231)	2717	-292	-1477	209(13)
H(232)	3245	263	-1111	209(13)
H(233)	2358	414	-1364	209(13)
H(401)	5100	-21	2786	209(13)
H(402)	4324	-450	2633	209(13)
H(411)	4689	-989	1945	209(13)
H(412)	5452	-541	2075	209(13)
H(421)	5942	-1101	2881	209(13)
H(422)	5152	-1495	2809	209(13)
H(431)	6345	-1943	2488	209(13)
H(432)	5651	-1815	1985	209(13)
H(433)	5555	-2334	2414	209(13)
H(601)	1101	1619	1985	209(13)
H(602)	1335	845	2139	209(13)
H(611)	2034	1989	2756	209(13)
H(612)	2217	1208	2914	209(13)
H(621)	940	1062	2967	209(13)
H(622)	763	1846	2815	209(13)
H(631)	1061	1711	3724	209(13)
H(632)	1682	2192	3590	209(13)
H(633)	1880	1412	3741	209(13)
H(70A)	4697	2496	3597	209(13)
H(70B)	3792	2411	3454	209(13)
H(711)	4818	1295	3496	209(13)
H(712)	3914	1217	3370	209(13)
H(721)	4811	1036	4290	209(13)
H(722)	4649	1832	4326	209(13)
H(731)	3757	1276	4621	209(13)
H(732)	3536	777	4137	209(13)
H(733)	3303	1564	4069	209(13)
H(801)	5186	4241	3005	209(13)
H(802)	5932	4231	2818	209(13)
H(811)	4785	5240	2521	209(13)
H(812)	5567	5237	2371	209(13)
H(821)	5422	5475	3388	209(13)
H(822)	6238	5311	3309	209(13)
H(831)	6040	6522	3341	209(13)
H(832)	5323	6462	2843	209(13)
H(833)	6163	6309	2805	209(13)
H(901)	1268	2810	1825	209(13)
H(902)	1319	3523	2119	209(13)
H(911)	1167	4128	1368	209(13)
H(912)	1245	3452	1062	209(13)
H(921)	-33	3789	1409	209(13)
H(922)	48	3075	1144	209(13)
H(931)	-714	3843	503	209(13)
H(932)	59	3679	364	209(13)
H(933)	-35	4388	630	209(13)
H(101)	2525	4672	617	209(13)
H(102)	3245	4912	447	209(13)
H(101)	2105	4014	-121	209(13)
H(102)	2838	4234	-290	209(13)
H(101)	1714	5229	-176	209(13)
H(102)	2407	5397	-406	209(13)
H(101)	1236	5237	-1089	209(13)
H(102)	1181	4474	-896	209(13)
H(103)	1856	4683	-1130	209(13)
H(111)	6206	642	2689	209(13)
H(112)	6238	667	2115	209(13)
H(111)	7433	1104	2959	209(13)
H(112)	7463	1093	2380	209(13)
H(111)	8118	124	2746	209(13)
H(112)	7484	-76	3020	209(13)
H(111)	7313	-816	2332	209(13)
H(112)	7325	-203	1948	209(13)
H(113)	6614	-294	2171	209(13)
H(121)	6017	2933	403	209(13)
H(122)	6427	3471	832	209(13)
H(121)	6697	2041	865	209(13)
H(122)	7023	2513	1358	209(13)
H(121)	7737	3175	883	209(13)
H(122)	8014	2396	951	209(13)
H(121)	7786	2798	77	209(13)
H(122)	6903	2875	40	209(13)
H(123)	7291	2137	108	209(13)
H(201)	372	904	-492	250
H(202)	804	1506	-126	250
H(203)	-48	1618	-484	250

Table 5 continued

H(201)	-277	1714	873	250
H(202)	-420	2110	341	250
H(203)	431	1976	693	250
H(301)	4557	353	9144	250
H(302)	4254	922	9457	250
H(303)	5058	562	9707	250
H(301)	5647	2409	9552	250
H(302)	5669	1815	9958	250
H(303)	4882	2187	9680	250
H(306)	5255	184	9638	250
H(307)	4598	591	9228	250
H(308)	4744	728	9826	250
H(306)	5273	2443	9344	250
H(307)	4728	2082	9631	250
H(308)	4614	1940	9036	250
H(40A)	1993	3346	3736	250
H(40B)	2540	3944	4029	250
H(40C)	2894	3225	3940	250
H(40D)	3762	4433	3160	250
H(40E)	3940	3867	3601	250
H(40F)	3586	4586	3690	250
H(406)	4055	4486	3115	250
H(407)	4243	3945	3573	250
H(408)	3979	4701	3663	250
H(406)	2361	3606	3864	250
H(407)	2988	4172	4109	250
H(408)	3247	3418	4009	250
H(601)	7664	1856	3192	250
H(602)	7832	1427	3712	250
H(603)	8110	2202	3726	250
H(601)	6545	2116	4433	250
H(602)	7446	2150	4522	250
H(603)	7000	1447	4357	250
H(606)	6056	2817	4124	250
H(607)	6944	2988	4342	250
H(608)	6656	2217	4333	250
H(606)	7847	2262	3385	250
H(607)	7887	2148	3973	250
H(608)	7949	2901	3763	250
H(501)	4141	5156	9505	250
H(502)	3829	5003	8905	250
H(503)	4652	5339	9137	250
H(501)	4976	3541	8633	250
H(502)	4876	4332	8489	250
H(503)	4142	3867	8442	250
H(506)	4615	5133	9145	250
H(507)	4085	4922	8590	250
H(508)	4944	4651	8786	250
H(506)	3888	2972	8728	250
H(507)	4605	3322	8607	250
H(508)	3762	3585	8326	250

8.4 [(iPrSn)₉(OV)₂O₁₅(OH)₉] · 4.5 H₂O (4)

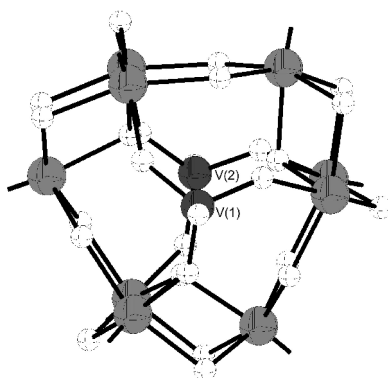


Table 1. Crystal data and structure refinement for 4.

Empirical formula	C ₂₇ H ₈₁ O ₃₅ Sn ₉ V ₂
Formula weight	2136.01
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Hexagonal, P-3
Unit cell dimensions	a = 14.702(3) Å α = 90 ° b = 14.702(3) Å β = 90 ° c = 18.245(4) Å γ = 120 °
Volume	3415.4(12) Å ³
Z, Calculated density	2, 2.077 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.566 mm ⁻¹
F(000)	2038
Crystal size	0.7 mm x 0.6 mm x 0.5 mm
Theta range for data collection	1.95 to 23.99 deg.
Limiting indices	0 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 0, -20 ≤ l ≤ 0
Reflections collected / unique	3741 / 1849 [R(int) = 0.0437]
Completeness to theta	= 23.99 99.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1849 / 15 / 128
Goodness-of-fit on F ²	1.071
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0484, wR2 = 0.1271
R indices (all data)	R1 = 0.0557, wR2 = 0.1319
Largest diff. peak and hole	0.848 and -0.588 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 4.U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor .

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	1096(1)	6325(1)	3431(1)	60(1)
Sn(2)	1016(1)	4281(1)	2500	59(1)
V(1)	3333	6667	4471(1)	62(1)
O(1)	1771(6)	5955(6)	2500	53(2)
O(2)	402(7)	6597(8)	2500	69(2)
O(3)	235(5)	4664(5)	3324(3)	68(2)
O(4)	2067(5)	6057(5)	4125(3)	67(2)
O(5)	2105(5)	4471(5)	3331(3)	63(2)
O(6)	3333	6667	5382(6)	86(4)
C(10)	87(18)	6490(20)	4208(11)	84(5)
C(11)	670(40)	6740(40)	4906(19)	126(9)
C(12)	-130(30)	7340(30)	4010(20)	107(7)
C(20)	325(17)	6530(20)	4368(14)	84(5)
C(21)	980(40)	7490(30)	4810(20)	126(9)
C(22)	-834(19)	5890(30)	4370(30)	107(7)
C(30)	210(30)	6700(20)	4190(17)	84(5)
C(31)	-260(40)	5890(30)	4770(20)	126(9)
C(32)	460(30)	7780(20)	4370(20)	107(7)
C(40)	-2(17)	2615(11)	2500	76(5)
C(41)	50(30)	2140(30)	3232(13)	174(12)
C(50)	440(40)	2627(14)	2500	76(5)
C(51)	-470(40)	2100(60)	3050(40)	174(12)
O(100)	8137(7)	3534(8)	1441(6)	133(4)
O(200)	7005(9)	1866(7)	2500	83(3)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 4.

Sn(1)-O(4)	2.089(6)
Sn(1)-O(2)	2.120(5)
Sn(1)-O(3)	2.124(6)
Sn(1)-O(5)#1	2.131(6)
Sn(1)-C(20)	2.154(11)
Sn(1)-C(10)	2.154(11)
Sn(1)-C(30)	2.154(11)
Sn(1)-O(1)	2.170(5)
Sn(2)-O(5)	2.119(6)
Sn(2)-O(5)#2	2.119(6)
Sn(2)-O(3)#2	2.131(6)
Sn(2)-O(3)	2.131(6)
Sn(2)-O(1)	2.136(8)
Sn(2)-C(50)	2.138(15)
Sn(2)-C(40)	2.138(15)
V(1)-O(6)	1.663(11)
V(1)-O(4)#1	1.731(6)
V(1)-O(4)	1.731(6)
V(1)-O(4)#3	1.731(6)
O(1)-Sn(1)#2	2.170(5)
O(2)-Sn(1)#2	2.120(5)
O(5)-Sn(1)#3	2.131(6)
C(10)-C(12)	1.479(12)
C(10)-C(11)	1.479(12)
C(20)-C(21)	1.479(12)
C(20)-C(22)	1.479(12)
C(30)-C(32)	1.478(12)
C(30)-C(31)	1.479(12)
C(40)-C(41)#2	1.531(19)
C(40)-C(41)	1.531(19)
C(50)-C(51)#2	1.531(19)
C(50)-C(51)	1.531(19)
C(51)-C(51)#2	1.99(13)
O(4)-Sn(1)-O(2)	163.8(3)
O(4)-Sn(1)-O(3)	84.8(3)
O(2)-Sn(1)-O(3)	94.4(3)
O(4)-Sn(1)-O(5)#1	86.8(2)
O(2)-Sn(1)-O(5)#1	88.3(3)
O(3)-Sn(1)-O(5)#1	158.9(2)
O(4)-Sn(1)-C(20)	90.2(10)
O(2)-Sn(1)-C(20)	105.9(10)
O(3)-Sn(1)-C(20)	100.5(8)
O(5)#1-Sn(1)-C(20)	98.8(7)
O(4)-Sn(1)-C(10)	101.4(7)
O(2)-Sn(1)-C(10)	94.7(7)
O(3)-Sn(1)-C(10)	98.3(8)
O(5)#1-Sn(1)-C(10)	102.3(8)
C(20)-Sn(1)-C(10)	11.7(11)
O(4)-Sn(1)-C(30)	102.5(11)
O(2)-Sn(1)-C(30)	93.3(11)
O(3)-Sn(1)-C(30)	105.5(8)
O(5)#1-Sn(1)-C(30)	95.2(8)
C(20)-Sn(1)-C(30)	13.1(15)
C(10)-Sn(1)-C(30)	7.2(13)
O(4)-Sn(1)-O(1)	89.2(2)
O(2)-Sn(1)-O(1)	75.1(3)
O(3)-Sn(1)-O(1)	74.0(3)
O(5)#1-Sn(1)-O(1)	86.6(2)
C(20)-Sn(1)-O(1)	174.5(8)
C(10)-Sn(1)-O(1)	166.4(7)
C(30)-Sn(1)-O(1)	168.2(11)
O(5)-Sn(2)-O(5)#2	91.3(3)
O(5)-Sn(2)-O(3)#2	160.2(2)
O(5)#2-Sn(2)-O(3)#2	86.1(2)
O(5)-Sn(2)-O(3)	86.1(2)
O(5)#2-Sn(2)-O(3)	160.2(2)
O(3)#2-Sn(2)-O(3)	89.7(4)
O(5)-Sn(2)-O(1)	85.7(2)
O(5)#2-Sn(2)-O(1)	85.7(2)
O(3)#2-Sn(2)-O(1)	74.5(2)
O(3)-Sn(2)-O(1)	74.5(2)
O(5)-Sn(2)-C(50)	89.6(10)
O(5)#2-Sn(2)-C(50)	89.6(10)
O(3)#2-Sn(2)-C(50)	110.0(9)
O(3)-Sn(2)-C(50)	110.0(9)
O(1)-Sn(2)-C(50)	173.2(14)
O(5)-Sn(2)-C(40)	101.6(5)
O(5)#2-Sn(2)-C(40)	101.6(5)
O(3)#2-Sn(2)-C(40)	98.2(5)
O(3)-Sn(2)-C(40)	98.2(5)
O(1)-Sn(2)-C(40)	169.4(7)
C(50)-Sn(2)-C(40)	17.3(13)
O(6)-V(1)-O(4)#1	111.3(2)
O(6)-V(1)-O(4)	111.34(19)

Table 3 continued

O(4)#1-V(1)-O(4)	107.5(2)
O(6)-V(1)-O(4)#3	111.34(19)
O(4)#1-V(1)-O(4)#3	107.5(2)
O(4)-V(1)-O(4)#3	107.5(2)
Sn(2)-O(1)-Sn(1)#2	104.5(2)
Sn(2)-O(1)-Sn(1)	104.5(2)
Sn(1)#2-O(1)-Sn(1)	103.1(3)
Sn(1)-O(2)-Sn(1)#2	106.6(4)
Sn(1)-O(3)-Sn(2)	106.2(3)
V(1)-O(4)-Sn(1)	141.5(4)
Sn(2)-O(5)-Sn(1)#3	139.2(3)
C(12)-C(10)-C(11)	110(3)
C(12)-C(10)-Sn(1)	113(2)
C(11)-C(10)-Sn(1)	104(2)
C(21)-C(20)-C(22)	127(3)
C(21)-C(20)-Sn(1)	115(2)
C(22)-C(20)-Sn(1)	116(2)
C(32)-C(30)-C(31)	118(3)
C(32)-C(30)-Sn(1)	124(2)
C(31)-C(30)-Sn(1)	111(2)
C(41)#2-C(40)-C(41)	121(3)
C(41)#2-C(40)-Sn(2)	111.1(15)
C(41)-C(40)-Sn(2)	111.1(15)
C(51)#2-C(50)-C(51)	81(6)
C(51)#2-C(50)-Sn(2)	109(3)
C(51)-C(50)-Sn(2)	109(3)
C(50)-C(51)-C(51)#2	49(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $x+y, -x+1, z$ #2 $x, y, -z+1/2$ #3 $y+1, x-y+1, z$

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 4. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn(2)	57(1)	60(1)	53(1)	0	0	24(1)
V(1)	77(1)	77(1)	31(1)	0	0	39(1)
O(1)	62(5)	53(4)	42(4)	0	0	27(4)
O(2)	64(5)	81(6)	62(5)	0	0	36(5)
O(3)	57(4)	68(4)	68(4)	2(3)	10(3)	22(3)
O(4)	70(4)	82(4)	44(3)	5(3)	4(3)	35(3)
O(5)	63(4)	75(4)	51(3)	7(3)	1(3)	35(3)
O(6)	107(6)	107(6)	44(6)	0	0	53(3)
O(100)	95(6)	126(8)	155(9)	20(6)	-35(6)	38(6)
O(200)	114(8)	61(6)	60(5)	0	0	33(6)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 4.

	x	y	z	U(eq)
H(10)	-574	5827	4254	230(40)
H(11A)	810	6187	5028	230(40)
H(11B)	265	6814	5288	230(40)
H(11C)	1327	7389	4856	230(40)
H(12A)	-498	7178	3550	230(40)
H(12B)	516	7993	3971	230(40)
H(12C)	-562	7399	4384	230(40)
H(20)	434	6059	4688	230(40)
H(21A)	1707	7777	4665	230(40)
H(21B)	907	7308	5316	230(40)
H(21C)	767	7993	4718	230(40)
H(22A)	-1059	5339	4018	230(40)
H(22B)	-1126	6329	4252	230(40)
H(22C)	-1069	5595	4851	230(40)
H(30)	-415	6491	3889	230(40)
H(31A)	-437	5221	4567	230(40)
H(31B)	-891	5866	4947	230(40)
H(31C)	226	6064	5162	230(40)
H(32A)	673	8204	3933	230(40)
H(32B)	1012	8081	4724	230(40)
H(32C)	-158	7766	4567	230(40)
H(40)	-707	2530	2500	230(40)
H(41A)	16	2546	3628	230(40)
H(41B)	701	2129	3261	230(40)
H(41C)	-526	1429	3267	230(40)
H(50)	962	2395	2500	230(40)

8.5 [(iPrSn)₁₂O₁₄(OH)₆][(iPrSn)₃(OV)₄O₁₀(OH)₃] · 4 DMSO (5)

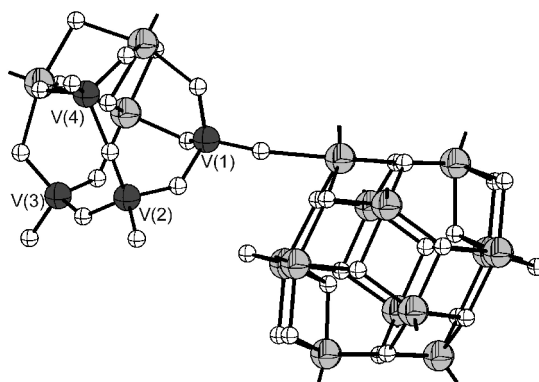


Table 1. Crystal data and structure refinement for 5.

Empirical formula	C ₅₃ H ₁₃₈ O ₄₁ S ₄ Sn ₁₅ V ₄
Formula weight	3543.98
Temperature	373(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Hexagonal, P-6(5)
Unit cell dimensions	a = 13.7632(3) Å α = 90 ° b = 13.7632(3) Å β = 90 ° c = 95.061(4) Å γ = 120 °
Volume	15594.6(8) Å ³
Z, Calculated density	6, 2.264 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.025 mm ⁻¹
F(000)	10140
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.08 mm
Theta range for data collection	1.71 to 28.33 °
Limiting indices	-15 ≤ h ≤ 17, -18 ≤ k ≤ 12, -125 ≤ l ≤ 126
Reflections collected / unique	106934 / 24727 [R(int) = 0.0489]
Completeness to theta	= 28.33 97.8 %
Max. And min. Transmission	0.7390 and 0.6890
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	24727 / 25 / 817
Goodness-of-fit on F ²	1.118
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0454, wR2 = 0.0859
R indices (all data)	R1 = 0.0496, wR2 = 0.0873
Absolute structure parameter	0.03(2)
Largest diff. Peak and hole	1.430 and -1.474 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 5.U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	X	y	z	U(eq)
Sn(1)	7448(1)	1620(1)	79(1)	18(1)
Sn(2)	7112(1)	1001(1)	427(1)	20(1)
Sn(3)	9862(1)	2549(1)	234(1)	23(1)
Sn(4)	9129(1)	617(1)	551(1)	23(1)
Sn(5)	5724(1)	-1048(1)	132(1)	17(1)
Sn(6)	6617(1)	-1584(1)	488(1)	18(1)
Sn(7)	9103(1)	-1725(1)	329(1)	23(1)
Sn(8)	9462(1)	-1157(1)	-13(1)	22(1)
Sn(9)	6681(1)	-2724(1)	186(1)	18(1)
Sn(10)	7396(1)	-796(1)	-130(1)	17(1)
Sn(11)	10826(1)	898(1)	291(1)	26(1)
Sn(12)	9915(1)	1410(1)	-70(1)	21(1)
O(1)	10372(5)	4152(5)	-594(1)	22(1)
O(2)	8612(6)	5502(5)	-397(1)	25(1)
O(3)	7477(6)	5341(6)	-672(1)	32(2)
O(4)	8849(6)	1968(6)	-719(1)	26(1)
O(5)	5774(5)	2968(5)	-597(1)	21(1)
O(6)	8241(5)	4032(5)	-593(1)	20(1)
O(7)	6906(5)	3080(5)	-348(1)	19(1)
O(8)	9215(5)	3846(5)	-327(1)	22(1)
O(9)	6508(6)	1390(6)	-682(1)	26(2)
O(10)	10982(6)	3415(6)	-823(1)	31(2)
O(11)	9379(6)	4033(6)	-857(1)	27(2)
O(12)	6755(5)	92(5)	-15(1)	17(1)
O(13)	9772(5)	-272(6)	440(1)	25(1)
O(14)	10163(5)	1758(5)	396(1)	25(1)
O(15)	5913(5)	-551(5)	526(1)	21(1)
O(16)	6383(5)	-1929(5)	25(1)	17(1)
O(17)	10622(6)	382(6)	-107(1)	29(2)
O(18)	8739(5)	-162(5)	11(1)	16(1)
O(19)	7485(5)	-2286(5)	380(1)	18(1)
O(20)	7808(5)	-39(5)	407(1)	18(1)
O(21)	8672(5)	640(5)	-230(1)	22(1)
O(22)	8286(5)	-2277(5)	137(1)	19(1)
O(23)	8158(5)	-1785(5)	-165(1)	20(1)
O(24)	8288(5)	2147(5)	284(1)	22(1)
O(25)	6310(5)	412(5)	237(1)	19(1)
O(26)	5866(5)	-1991(5)	289(1)	16(1)
O(27)	10683(5)	1808(5)	132(1)	24(1)
O(28)	9068(5)	2100(5)	42(1)	20(1)
O(29)	10279(6)	-567(6)	185(1)	27(2)
O(30)	7849(5)	1630(5)	-439(1)	20(1)
O(31)	4831(6)	1589(6)	-822(1)	32(2)
O(32)	9885(6)	5986(6)	-673(1)	31(2)
O(33)	7215(6)	-70(6)	-624(1)	28(2)
O(34)	7692(6)	2151(5)	-159(1)	25(1)
O(35)	6963(6)	3366(6)	-848(1)	25(1)
O(36)	7887(6)	-895(5)	647(1)	25(1)
O(37)	8407(5)	1625(5)	589(1)	24(1)
C(1)	6615(8)	2598(8)	84(1)	28(2)
C(11)	5618(9)	2087(9)	-14(1)	32(2)
C(12)	7453(9)	3856(9)	52(1)	34(2)
C(2)	6338(9)	1903(9)	518(1)	34(2)
C(21)	5154(9)	1440(10)	462(1)	39(3)
C(22)	7084(10)	3170(10)	499(1)	42(3)
C(3)	11009(9)	4356(9)	253(1)	50(3)
C(31)	10584(9)	4924(9)	158(1)	72(4)
C(32)	11253(17)	4662(17)	397(2)	92(6)
C(4)	10289(11)	1188(11)	727(1)	46(3)
C(41)	10276(18)	267(17)	800(2)	99(6)
C(42)	11010(30)	2270(30)	725(3)	189(14)
C(5)	3967(8)	-1735(8)	91(1)	28(2)
C(51)	3440(9)	-2895(9)	27(1)	35(2)
C(52)	3426(10)	-1715(10)	231(1)	42(3)
C(6)	5462(8)	-3033(8)	604(1)	25(2)
C(61)	4379(8)	-3776(9)	523(1)	29(2)
C(62)	6020(9)	-3694(9)	660(1)	33(2)
C(7)	9672(10)	-2673(10)	442(1)	39(3)
C(71)	9194(14)	-2837(14)	589(2)	74(5)
C(72)	9448(18)	-3674(17)	379(2)	104(7)
C(8)	10235(9)	-2099(9)	-85(1)	31(2)
C(81)	9457(11)	-3369(10)	-53(1)	48(3)
C(82)	11398(11)	-1639(11)	-32(1)	49(3)
C(9)	5780(7)	-4490(7)	149(1)	20(2)
C(91)	5937(9)	-5130(9)	271(1)	30(2)
C(92)	4597(9)	-4925(9)	104(1)	34(2)
C(100)	6253(8)	-1345(8)	-305(1)	23(2)
C(101)	5462(8)	-864(8)	-301(1)	27(2)
C(102)	5616(9)	-2616(9)	-320(1)	32(2)
C(110)	12567(9)	1584(9)	331(1)	35(2)
C(111)	13133(11)	1511(11)	201(1)	46(3)
C(112)	13038(15)	2801(14)	378(2)	79(5)

Table 2 continued

C(120)	11060(9)	2888(9)	-188(1)	33(2)
C(121)	12175(11)	3419(11)	-128(1)	51(3)
C(122)	11098(10)	2605(10)	-342(1)	37(2)
Sn(13)	9753(1)	5078(1)	-486(1)	21(1)
Sn(14)	8451(1)	4803(1)	-789(1)	24(1)
Sn(15)	7054(1)	4319(1)	-489(1)	19(1)
V(1)	7905(1)	2708(1)	-317(1)	19(1)
V(2)	7598(1)	1235(1)	-616(1)	21(1)
V(3)	9926(1)	3428(1)	-746(1)	22(1)
V(4)	6007(1)	2344(1)	-740(1)	23(1)
C(13)	11256(10)	6259(10)	-379(1)	41(3)
C(131)	12221(15)	6058(15)	-402(2)	79(5)
C(132)	11564(9)	7446(9)	-406(1)	36(2)
C(14)	8705(12)	5714(12)	-981(2)	57(4)
C(141)	9336(18)	6886(16)	-963(2)	98(6)
C(142)	7689(16)	5333(17)	-1065(2)	91(6)
C(15)	6109(8)	4959(8)	-384(1)	26(2)
C(151)	4946(12)	4563(12)	-448(2)	57(3)
C(152)	6031(15)	4756(14)	-230(2)	72(4)
O(200)	2043(7)	386(7)	9695(1)	42(2)
S(200)	3149(2)	1302(2)	9640(1)	34(1)
C(201)	4088(10)	762(10)	9635(1)	39(3)
C(202)	2989(10)	1364(10)	9457(1)	40(3)
O(301)	1988(10)	7154(10)	9211(2)	55(4)
S(301)	2710(3)	8414(3)	9228(1)	42(1)
C(301)	4011(13)	8695(16)	9296(2)	54(5)
C(302)	3135(14)	8964(13)	9056(1)	54(4)
O(305)	2150(40)	7040(30)	9215(9)	55(4)
S(305)	3118(12)	8088(12)	9157(2)	42(1)
C(306)	4220(40)	8610(50)	9280(7)	54(5)
C(307)	2770(50)	9150(40)	9162(6)	54(4)
O(401)	5872(10)	5704(12)	9187(2)	62(5)
S(401)	4766(4)	5155(4)	9112(1)	50(1)
C(401)	3832(19)	5440(20)	9202(3)	93(8)
C(402)	4132(16)	3692(11)	9140(3)	76(6)
O(405)	5784(18)	5570(30)	9236(3)	62(5)
S(405)	4601(9)	4662(9)	9205(1)	50(1)
C(406)	3700(40)	5190(50)	9246(5)	93(8)
C(407)	4450(30)	4560(40)	9019(2)	76(6)
O(500)	8711(6)	7545(6)	9592(1)	33(2)
S(500)	9080(3)	8208(2)	9457(1)	36(1)
C(501)	9602(10)	9643(9)	9512(1)	39(3)
C(502)	7850(10)	7977(11)	9370(1)	45(3)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 5.

Sn(1)-O(28)	2.016(6)
Sn(1)-O(12)	2.029(6)
Sn(1)-C(1)	2.162(10)
Sn(1)-O(24)	2.197(6)
Sn(1)-O(25)	2.206(6)
Sn(1)-O(34)	2.348(6)
Sn(1)-Sn(3)	3.2558(9)
Sn(1)-Sn(5)	3.2636(8)
Sn(2)-O(25)	2.061(6)
Sn(2)-O(20)	2.092(6)
Sn(2)-O(24)	2.099(6)
Sn(2)-O(15)	2.156(6)
Sn(2)-O(37)	2.179(6)
Sn(2)-C(2)	2.180(11)
Sn(2)-Sn(4)	3.2942(9)
Sn(3)-O(24)	2.007(6)
Sn(3)-O(14)	2.043(6)
Sn(3)-O(28)	2.059(6)
Sn(3)-O(27)	2.098(7)
Sn(3)-C(3)	2.188(11)
Sn(3)-Sn(11)	3.1988(10)
Sn(4)-O(20)	2.084(6)
Sn(4)-O(37)	2.102(7)
Sn(4)-O(14)	2.107(6)
Sn(4)-O(13)	2.116(7)
Sn(4)-O(36)	2.128(7)
Sn(4)-C(4)	2.168(13)
Sn(4)-Sn(11)	3.2899(9)
Sn(5)-O(25)	2.016(6)
Sn(5)-O(12)	2.045(6)
Sn(5)-O(26)	2.050(6)
Sn(5)-O(16)	2.101(6)
Sn(5)-C(5)	2.146(10)
Sn(5)-Sn(9)	3.2189(8)
Sn(5)-Sn(10)	3.2890(8)
Sn(6)-O(20)	2.078(6)
Sn(6)-O(26)	2.100(5)
Sn(6)-O(15)	2.112(6)
Sn(6)-C(6)	2.132(9)
Sn(6)-O(36)	2.136(6)
Sn(6)-O(19)	2.140(6)
Sn(6)-Sn(9)	3.2984(8)
Sn(7)-O(19)	2.018(6)
Sn(7)-O(13)	2.030(7)
Sn(7)-O(22)	2.079(6)
Sn(7)-O(29)	2.106(6)
Sn(7)-C(7)	2.120(12)
Sn(7)-Sn(11)	3.1976(9)
Sn(7)-Sn(9)	3.2039(9)
Sn(8)-O(18)	2.069(5)
Sn(8)-O(17)	2.111(6)
Sn(8)-O(23)	2.123(6)
Sn(8)-O(22)	2.126(6)
Sn(8)-O(29)	2.137(7)
Sn(8)-C(8)	2.159(10)
Sn(9)-O(22)	2.030(6)
Sn(9)-O(16)	2.037(6)
Sn(9)-O(19)	2.077(5)
Sn(9)-O(26)	2.089(6)
Sn(9)-C(9)	2.134(9)
Sn(10)-O(18)	2.089(6)
Sn(10)-O(16)	2.094(6)
Sn(10)-O(21)	2.103(6)
Sn(10)-O(23)	2.118(6)
Sn(10)-O(12)	2.135(6)
Sn(10)-C(100)	2.147(9)
Sn(11)-O(29)	2.027(7)
Sn(11)-O(27)	2.031(6)
Sn(11)-O(14)	2.076(7)
Sn(11)-O(13)	2.092(6)
Sn(11)-C(110)	2.125(11)
Sn(12)-O(18)	2.096(6)
Sn(12)-O(17)	2.110(6)
Sn(12)-O(28)	2.120(6)
Sn(12)-O(27)	2.131(6)
Sn(12)-O(21)	2.133(6)
Sn(12)-C(120)	2.159(11)
O(1)-V(3)	1.685(6)
O(1)-Sn(13)	2.118(6)
O(2)-Sn(13)	2.108(6)
O(2)-Sn(15)	2.128(7)
O(3)-Sn(15)	2.123(6)
O(3)-Sn(14)	2.138(7)
O(4)-V(2)	1.790(7)
O(4)-V(3)	1.822(7)

Table 3 continued

O(5)-V(4)	1.719(6)
O(5)-Sn(15)	2.083(6)
O(6)-Sn(14)	2.094(6)
O(6)-Sn(13)	2.106(6)
O(6)-Sn(15)	2.106(6)
O(7)-V(1)	1.715(6)
O(7)-Sn(15)	2.099(6)
O(8)-V(1)	1.701(7)
O(8)-Sn(13)	2.109(6)
O(9)-V(2)	1.735(7)
O(9)-V(4)	1.846(7)
O(10)-V(3)	1.637(7)
O(11)-V(3)	1.734(7)
O(11)-Sn(14)	2.130(7)
O(30)-V(2)	1.753(6)
O(30)-V(1)	1.851(6)
O(31)-V(4)	1.619(7)
O(32)-Sn(13)	2.124(7)
O(32)-Sn(14)	2.133(7)
O(33)-V(2)	1.602(7)
O(34)-V(1)	1.645(6)
O(35)-V(4)	1.707(7)
O(35)-Sn(14)	2.090(7)
C(1)-C(11)	1.508(14)
C(1)-C(12)	1.557(14)
C(2)-C(21)	1.520(15)
C(2)-C(22)	1.529(16)
C(3)-C(32)	1.42(2)
C(3)-C(31)	1.4922
C(4)-C(42)	1.32(3)
C(4)-C(41)	1.44(2)
C(5)-C(51)	1.511(14)
C(5)-C(52)	1.531(14)
C(6)-C(61)	1.528(13)
C(6)-C(62)	1.548(14)
C(7)-C(72)	1.39(2)
C(7)-C(71)	1.510(19)
C(8)-C(82)	1.483(16)
C(8)-C(81)	1.557(16)
C(9)-C(92)	1.489(13)
C(9)-C(91)	1.534(13)
C(100)-C(102)	1.521(13)
C(100)-C(101)	1.532(13)
C(110)-C(111)	1.487(16)
C(110)-C(112)	1.531(19)
C(120)-C(121)	1.445(16)
C(120)-C(122)	1.525(15)
Sn(13)-C(13)	2.146(12)
Sn(14)-C(14)	2.141(14)
Sn(15)-C(15)	2.152(10)
C(13)-C(132)	1.491(16)
C(13)-C(131)	1.50(2)
C(14)-C(141)	1.41(2)
C(14)-C(142)	1.46(2)
C(15)-C(152)	1.476(17)
C(15)-C(151)	1.536(16)
O(200)-S(200)	1.503(8)
S(200)-C(202)	1.766(12)
S(200)-C(201)	1.786(12)
O(301)-S(301)	1.515(12)
S(301)-C(301)	1.757(13)
S(301)-C(302)	1.776(12)
O(305)-S(305)	1.49(2)
S(305)-C(306)	1.757(19)
S(305)-C(307)	1.757(19)
O(401)-S(401)	1.497(11)
S(401)-C(401)	1.748(15)
S(401)-C(402)	1.768(14)
O(405)-S(405)	1.506(12)
S(405)-C(406)	1.761(18)
S(405)-C(407)	1.778(18)
O(500)-S(500)	1.513(7)
S(500)-C(502)	1.764(13)
S(500)-C(501)	1.810(12)
O(28)-Sn(1)-O(12)	97.6(2)
O(28)-Sn(1)-C(1)	130.1(3)
O(12)-Sn(1)-C(1)	122.3(3)
O(28)-Sn(1)-O(24)	74.6(2)
O(12)-Sn(1)-O(24)	128.9(2)
C(1)-Sn(1)-O(24)	97.5(3)
O(28)-Sn(1)-O(25)	128.2(2)
O(12)-Sn(1)-O(25)	74.2(2)
C(1)-Sn(1)-O(25)	93.3(3)
O(24)-Sn(1)-O(25)	72.7(2)
O(28)-Sn(1)-O(34)	76.5(2)
O(12)-Sn(1)-O(34)	79.7(2)

Table 3 continued

C(1)-Sn(1)-O(34)	82.2(3)
O(24)-Sn(1)-O(34)	141.4(2)
O(25)-Sn(1)-O(34)	145.8(2)
O(28)-Sn(1)-Sn(3)	37.42(16)
O(12)-Sn(1)-Sn(3)	117.61(17)
C(1)-Sn(1)-Sn(3)	120.0(3)
O(24)-Sn(1)-Sn(3)	37.17(16)
O(25)-Sn(1)-Sn(3)	100.87(16)
O(34)-Sn(1)-Sn(3)	110.72(18)
O(28)-Sn(1)-Sn(5)	117.27(18)
O(12)-Sn(1)-Sn(5)	36.94(17)
C(1)-Sn(1)-Sn(5)	112.6(3)
O(24)-Sn(1)-Sn(5)	101.62(16)
O(25)-Sn(1)-Sn(5)	37.30(15)
O(34)-Sn(1)-Sn(5)	114.14(17)
Sn(3)-Sn(1)-Sn(5)	113.40(2)
O(25)-Sn(2)-O(20)	89.5(2)
O(25)-Sn(2)-O(24)	77.7(2)
O(20)-Sn(2)-O(24)	90.7(2)
O(25)-Sn(2)-O(15)	89.9(2)
O(20)-Sn(2)-O(15)	75.2(2)
O(24)-Sn(2)-O(15)	161.4(2)
O(25)-Sn(2)-O(37)	160.9(2)
O(20)-Sn(2)-O(37)	76.5(2)
O(24)-Sn(2)-O(37)	89.4(2)
O(15)-Sn(2)-O(37)	98.8(2)
O(25)-Sn(2)-C(2)	104.9(3)
O(20)-Sn(2)-C(2)	161.1(3)
O(24)-Sn(2)-C(2)	104.1(3)
O(15)-Sn(2)-C(2)	92.3(3)
O(37)-Sn(2)-C(2)	91.8(3)
O(25)-Sn(2)-Sn(4)	125.39(16)
O(20)-Sn(2)-Sn(4)	37.82(16)
O(24)-Sn(2)-Sn(4)	87.53(17)
O(15)-Sn(2)-Sn(4)	88.48(16)
O(37)-Sn(2)-Sn(4)	38.84(18)
C(2)-Sn(2)-Sn(4)	129.8(3)
O(24)-Sn(3)-O(14)	98.8(2)
O(24)-Sn(3)-O(28)	77.9(2)
O(14)-Sn(3)-O(28)	136.6(3)
O(24)-Sn(3)-O(27)	138.1(3)
O(14)-Sn(3)-O(27)	77.6(2)
O(28)-Sn(3)-O(27)	77.3(2)
O(24)-Sn(3)-C(3)	111.0(3)
O(14)-Sn(3)-C(3)	108.5(3)
O(28)-Sn(3)-C(3)	113.0(3)
O(27)-Sn(3)-C(3)	109.5(3)
O(24)-Sn(3)-Sn(11)	122.53(17)
O(14)-Sn(3)-Sn(11)	39.42(19)
O(28)-Sn(3)-Sn(11)	106.45(17)
O(27)-Sn(3)-Sn(11)	38.46(16)
C(3)-Sn(3)-Sn(11)	118.3(3)
O(24)-Sn(3)-Sn(1)	41.41(17)
O(14)-Sn(3)-Sn(1)	124.77(18)
O(28)-Sn(3)-Sn(1)	36.50(17)
O(27)-Sn(3)-Sn(1)	107.04(18)
C(3)-Sn(3)-Sn(1)	120.0(3)
Sn(11)-Sn(3)-Sn(1)	120.13(3)
O(20)-Sn(4)-O(37)	78.4(2)
O(20)-Sn(4)-O(14)	89.0(2)
O(37)-Sn(4)-O(14)	89.6(2)
O(20)-Sn(4)-O(13)	87.1(2)
O(37)-Sn(4)-O(13)	159.9(2)
O(14)-Sn(4)-O(13)	76.1(3)
O(20)-Sn(4)-O(36)	75.9(2)
O(37)-Sn(4)-O(36)	99.1(3)
O(14)-Sn(4)-O(36)	160.5(2)
O(13)-Sn(4)-O(36)	90.7(3)
O(20)-Sn(4)-C(4)	170.5(4)
O(37)-Sn(4)-C(4)	97.8(4)
O(14)-Sn(4)-C(4)	99.8(4)
O(13)-Sn(4)-C(4)	98.6(4)
O(36)-Sn(4)-C(4)	96.4(4)
O(20)-Sn(4)-Sn(11)	88.45(16)
O(37)-Sn(4)-Sn(11)	126.32(17)
O(14)-Sn(4)-Sn(11)	37.81(18)
O(13)-Sn(4)-Sn(11)	38.32(17)
O(36)-Sn(4)-Sn(11)	127.84(18)
C(4)-Sn(4)-Sn(11)	100.7(4)
O(20)-Sn(4)-Sn(2)	38.00(17)
O(37)-Sn(4)-Sn(2)	40.55(16)
O(14)-Sn(4)-Sn(2)	86.47(18)
O(13)-Sn(4)-Sn(2)	122.97(17)
O(36)-Sn(4)-Sn(2)	88.87(17)
C(4)-Sn(4)-Sn(2)	138.1(4)
Sn(11)-Sn(4)-Sn(2)	108.52(2)

Table 3 continued

O(25)-Sn(5)-O(12)	78.1(2)
O(25)-Sn(5)-O(26)	98.8(2)
O(12)-Sn(5)-O(26)	137.0(2)
O(25)-Sn(5)-O(16)	137.8(2)
O(12)-Sn(5)-O(16)	77.4(2)
O(26)-Sn(5)-O(16)	77.3(2)
O(25)-Sn(5)-C(5)	109.2(3)
O(12)-Sn(5)-C(5)	114.4(3)
O(26)-Sn(5)-C(5)	107.1(3)
O(16)-Sn(5)-C(5)	112.1(3)
O(25)-Sn(5)-Sn(9)	122.13(17)
O(12)-Sn(5)-Sn(9)	106.47(16)
O(26)-Sn(5)-Sn(9)	39.40(16)
O(16)-Sn(5)-Sn(9)	38.21(15)
C(5)-Sn(5)-Sn(9)	119.2(3)
O(25)-Sn(5)-Sn(1)	41.54(17)
O(12)-Sn(5)-Sn(1)	36.59(16)
O(26)-Sn(5)-Sn(1)	125.36(16)
O(16)-Sn(5)-Sn(1)	107.13(16)
C(5)-Sn(5)-Sn(1)	119.5(3)
Sn(9)-Sn(5)-Sn(1)	120.24(2)
O(25)-Sn(5)-Sn(10)	111.10(17)
O(12)-Sn(5)-Sn(10)	39.10(15)
O(26)-Sn(5)-Sn(10)	109.58(16)
O(16)-Sn(5)-Sn(10)	38.31(15)
C(5)-Sn(5)-Sn(10)	119.1(3)
Sn(9)-Sn(5)-Sn(10)	71.426(19)
Sn(1)-Sn(5)-Sn(10)	71.840(19)
O(20)-Sn(6)-O(26)	88.2(2)
O(20)-Sn(6)-O(15)	76.5(2)
O(26)-Sn(6)-O(15)	90.0(2)
O(20)-Sn(6)-C(6)	170.6(3)
O(26)-Sn(6)-C(6)	100.4(3)
O(15)-Sn(6)-C(6)	99.5(3)
O(20)-Sn(6)-O(36)	75.8(2)
O(26)-Sn(6)-O(36)	160.1(2)
O(15)-Sn(6)-O(36)	97.6(2)
C(6)-Sn(6)-O(36)	96.5(3)
O(20)-Sn(6)-O(19)	87.1(2)
O(26)-Sn(6)-O(19)	75.8(2)
O(15)-Sn(6)-O(19)	158.7(2)
C(6)-Sn(6)-O(19)	98.6(3)
O(36)-Sn(6)-O(19)	91.3(2)
O(20)-Sn(6)-Sn(9)	88.20(16)
O(26)-Sn(6)-Sn(9)	37.95(16)
O(15)-Sn(6)-Sn(9)	126.65(17)
C(6)-Sn(6)-Sn(9)	100.9(3)
O(36)-Sn(6)-Sn(9)	127.95(19)
O(19)-Sn(6)-Sn(9)	37.87(15)
O(19)-Sn(7)-O(13)	97.0(2)
O(19)-Sn(7)-O(22)	77.2(2)
O(13)-Sn(7)-O(22)	135.5(2)
O(19)-Sn(7)-O(29)	136.7(2)
O(13)-Sn(7)-O(29)	78.0(3)
O(22)-Sn(7)-O(29)	77.2(2)
O(19)-Sn(7)-C(7)	108.6(4)
O(13)-Sn(7)-C(7)	102.5(4)
O(22)-Sn(7)-C(7)	121.3(4)
O(29)-Sn(7)-C(7)	114.4(4)
O(19)-Sn(7)-Sn(11)	120.83(17)
O(13)-Sn(7)-Sn(11)	39.84(18)
O(22)-Sn(7)-Sn(11)	105.85(16)
O(29)-Sn(7)-Sn(11)	38.43(19)
C(7)-Sn(7)-Sn(11)	117.3(3)
O(19)-Sn(7)-Sn(9)	39.18(15)
O(13)-Sn(7)-Sn(9)	120.38(18)
O(22)-Sn(7)-Sn(9)	38.22(16)
O(29)-Sn(7)-Sn(9)	106.98(18)
C(7)-Sn(7)-Sn(9)	125.2(3)
Sn(11)-Sn(7)-Sn(9)	117.50(2)
O(18)-Sn(8)-O(17)	75.8(2)
O(18)-Sn(8)-O(23)	75.8(2)
O(17)-Sn(8)-O(23)	100.4(3)
O(18)-Sn(8)-O(22)	87.9(2)
O(17)-Sn(8)-O(22)	158.6(2)
O(23)-Sn(8)-O(22)	88.7(2)
O(18)-Sn(8)-O(29)	89.3(2)
O(17)-Sn(8)-O(29)	90.2(3)
O(23)-Sn(8)-O(29)	158.8(2)
O(22)-Sn(8)-O(29)	75.6(2)
O(18)-Sn(8)-C(8)	167.6(3)
O(17)-Sn(8)-C(8)	96.6(3)
O(23)-Sn(8)-C(8)	96.3(3)
O(22)-Sn(8)-C(8)	101.7(3)
O(29)-Sn(8)-C(8)	100.7(3)
O(22)-Sn(9)-O(16)	98.3(2)

Table 3 continued

O(22)-Sn(9)-O(19)	77.1(2)
O(16)-Sn(9)-O(19)	136.9(2)
O(22)-Sn(9)-O(26)	136.7(2)
O(16)-Sn(9)-O(26)	77.9(2)
O(19)-Sn(9)-O(26)	77.4(2)
O(22)-Sn(9)-C(9)	103.4(3)
O(16)-Sn(9)-C(9)	109.2(3)
O(19)-Sn(9)-C(9)	113.6(3)
O(26)-Sn(9)-C(9)	118.8(3)
O(22)-Sn(9)-Sn(7)	39.32(17)
O(16)-Sn(9)-Sn(7)	122.20(17)
O(19)-Sn(9)-Sn(7)	37.88(17)
O(26)-Sn(9)-Sn(7)	106.82(16)
C(9)-Sn(9)-Sn(7)	116.5(2)
O(22)-Sn(9)-Sn(5)	121.25(16)
O(16)-Sn(9)-Sn(5)	39.66(16)
O(19)-Sn(9)-Sn(5)	106.45(16)
O(26)-Sn(9)-Sn(5)	38.53(15)
C(9)-Sn(9)-Sn(5)	125.2(2)
Sn(7)-Sn(9)-Sn(5)	118.10(2)
O(22)-Sn(9)-Sn(6)	109.94(18)
O(16)-Sn(9)-Sn(6)	109.74(17)
O(19)-Sn(9)-Sn(6)	39.24(17)
O(26)-Sn(9)-Sn(6)	38.17(15)
C(9)-Sn(9)-Sn(6)	123.2(2)
Sn(7)-Sn(9)-Sn(6)	72.30(2)
Sn(5)-Sn(9)-Sn(6)	71.393(19)
O(18)-Sn(10)-O(16)	88.8(2)
O(18)-Sn(10)-O(21)	75.5(2)
O(16)-Sn(10)-O(21)	162.0(2)
O(18)-Sn(10)-O(23)	75.5(2)
O(16)-Sn(10)-O(23)	89.5(2)
O(21)-Sn(10)-O(23)	94.9(2)
O(18)-Sn(10)-O(12)	87.9(2)
O(16)-Sn(10)-O(12)	75.6(2)
O(21)-Sn(10)-O(12)	94.8(2)
O(23)-Sn(10)-O(12)	157.9(2)
O(18)-Sn(10)-C(100)	169.4(3)
O(16)-Sn(10)-C(100)	100.7(3)
O(21)-Sn(10)-C(100)	95.8(3)
O(23)-Sn(10)-C(100)	99.5(3)
O(12)-Sn(10)-C(100)	99.2(3)
O(18)-Sn(10)-Sn(5)	89.08(15)
O(16)-Sn(10)-Sn(5)	38.46(16)
O(21)-Sn(10)-Sn(5)	130.72(17)
O(23)-Sn(10)-Sn(5)	126.51(16)
O(12)-Sn(10)-Sn(5)	37.17(16)
C(100)-Sn(10)-Sn(5)	101.4(3)
O(29)-Sn(11)-O(27)	98.4(3)
O(29)-Sn(11)-O(14)	138.9(3)
O(27)-Sn(11)-O(14)	78.4(3)
O(29)-Sn(11)-O(13)	78.4(2)
O(27)-Sn(11)-O(13)	137.3(3)
O(14)-Sn(11)-O(13)	77.3(3)
O(29)-Sn(11)-C(110)	107.8(4)
O(27)-Sn(11)-C(110)	107.1(4)
O(14)-Sn(11)-C(110)	112.3(3)
O(13)-Sn(11)-C(110)	114.4(3)
O(29)-Sn(11)-Sn(7)	40.21(17)
O(27)-Sn(11)-Sn(7)	122.32(19)
O(14)-Sn(11)-Sn(7)	107.46(17)
O(13)-Sn(11)-Sn(7)	38.43(18)
C(110)-Sn(11)-Sn(7)	121.1(3)
O(29)-Sn(11)-Sn(3)	122.91(18)
O(27)-Sn(11)-Sn(3)	39.99(18)
O(14)-Sn(11)-Sn(3)	38.69(17)
O(13)-Sn(11)-Sn(3)	106.72(18)
C(110)-Sn(11)-Sn(3)	119.4(3)
Sn(7)-Sn(11)-Sn(3)	118.98(3)
O(29)-Sn(11)-Sn(4)	111.40(18)
O(27)-Sn(11)-Sn(4)	110.41(18)
O(14)-Sn(11)-Sn(4)	38.47(17)
O(13)-Sn(11)-Sn(4)	38.83(19)
C(110)-Sn(11)-Sn(4)	119.6(3)
Sn(7)-Sn(11)-Sn(4)	72.54(2)
Sn(3)-Sn(11)-Sn(4)	71.86(2)
O(18)-Sn(12)-O(17)	75.3(2)
O(18)-Sn(12)-O(28)	87.9(2)
O(17)-Sn(12)-O(28)	157.6(2)
O(18)-Sn(12)-O(27)	87.7(2)
O(17)-Sn(12)-O(27)	89.2(3)
O(28)-Sn(12)-O(27)	75.3(2)
O(18)-Sn(12)-O(21)	74.7(2)
O(17)-Sn(12)-O(21)	94.2(3)
O(28)-Sn(12)-O(21)	95.5(2)
O(27)-Sn(12)-O(21)	160.6(2)

Table 3 continued

O(18)-Sn(12)-C(120)	170.4(3)
O(17)-Sn(12)-C(120)	100.5(3)
O(28)-Sn(12)-C(120)	98.2(3)
O(27)-Sn(12)-C(120)	100.9(3)
O(21)-Sn(12)-C(120)	97.3(3)
V(3)-O(1)-Sn(13)	129.3(3)
Sn(13)-O(2)-Sn(15)	103.1(3)
Sn(15)-O(3)-Sn(14)	102.0(3)
V(2)-O(4)-V(3)	136.1(4)
V(4)-O(5)-Sn(15)	123.3(3)
Sn(14)-O(6)-Sn(13)	104.1(3)
Sn(14)-O(6)-Sn(15)	104.1(3)
Sn(13)-O(6)-Sn(15)	104.0(3)
V(1)-O(7)-Sn(15)	125.9(3)
V(1)-O(8)-Sn(13)	124.5(3)
V(2)-O(9)-V(4)	148.1(4)
V(3)-O(11)-Sn(14)	124.4(3)
Sn(1)-O(12)-Sn(5)	106.5(3)
Sn(1)-O(12)-Sn(10)	134.8(3)
Sn(5)-O(12)-Sn(10)	103.7(2)
Sn(7)-O(13)-Sn(11)	101.7(3)
Sn(7)-O(13)-Sn(4)	135.6(3)
Sn(11)-O(13)-Sn(4)	102.9(3)
Sn(3)-O(14)-Sn(11)	101.9(3)
Sn(3)-O(14)-Sn(4)	133.2(3)
Sn(11)-O(14)-Sn(4)	103.7(3)
Sn(6)-O(15)-Sn(2)	102.3(3)
Sn(9)-O(16)-Sn(10)	133.8(3)
Sn(9)-O(16)-Sn(5)	102.1(2)
Sn(10)-O(16)-Sn(5)	103.2(2)
Sn(12)-O(17)-Sn(8)	103.4(3)
Sn(8)-O(18)-Sn(10)	105.7(3)
Sn(8)-O(18)-Sn(12)	105.4(3)
Sn(10)-O(18)-Sn(12)	105.1(2)
Sn(7)-O(19)-Sn(9)	102.9(2)
Sn(7)-O(19)-Sn(6)	134.6(3)
Sn(9)-O(19)-Sn(6)	102.9(3)
Sn(6)-O(20)-Sn(4)	105.8(2)
Sn(6)-O(20)-Sn(2)	105.7(3)
Sn(4)-O(20)-Sn(2)	104.2(3)
Sn(10)-O(21)-Sn(12)	103.3(2)
Sn(9)-O(22)-Sn(7)	102.5(3)
Sn(9)-O(22)-Sn(8)	133.9(3)
Sn(7)-O(22)-Sn(8)	104.2(3)
Sn(10)-O(23)-Sn(8)	102.8(2)
Sn(3)-O(24)-Sn(2)	133.0(3)
Sn(3)-O(24)-Sn(1)	101.4(2)
Sn(2)-O(24)-Sn(1)	104.2(3)
Sn(5)-O(25)-Sn(2)	134.1(3)
Sn(5)-O(25)-Sn(1)	101.2(2)
Sn(2)-O(25)-Sn(1)	105.2(3)
Sn(5)-O(26)-Sn(9)	102.1(2)
Sn(5)-O(26)-Sn(6)	132.8(3)
Sn(9)-O(26)-Sn(6)	103.9(3)
Sn(11)-O(27)-Sn(3)	101.5(3)
Sn(11)-O(27)-Sn(12)	134.4(3)
Sn(3)-O(27)-Sn(12)	102.8(3)
Sn(1)-O(28)-Sn(3)	106.1(3)
Sn(1)-O(28)-Sn(12)	135.0(3)
Sn(3)-O(28)-Sn(12)	104.5(3)
Sn(11)-O(29)-Sn(7)	101.4(3)
Sn(11)-O(29)-Sn(8)	132.5(3)
Sn(7)-O(29)-Sn(8)	102.9(3)
V(2)-O(30)-V(1)	140.5(3)
Sn(13)-O(32)-Sn(14)	102.1(3)
V(1)-O(34)-Sn(1)	171.5(4)
V(4)-O(35)-Sn(14)	127.2(3)
Sn(4)-O(36)-Sn(6)	102.2(3)
Sn(4)-O(37)-Sn(2)	100.6(3)
C(11)-C(1)-C(12)	113.2(8)
C(11)-C(1)-Sn(1)	109.8(7)
C(12)-C(1)-Sn(1)	111.1(7)
C(21)-C(2)-C(22)	113.7(9)
C(21)-C(2)-Sn(2)	110.4(7)
C(22)-C(2)-Sn(2)	111.1(7)
C(32)-C(3)-C(31)	121.6(9)
C(32)-C(3)-Sn(3)	110.4(10)
C(31)-C(3)-Sn(3)	107.1(3)
C(42)-C(4)-C(41)	133(2)
C(42)-C(4)-Sn(4)	113.7(17)
C(41)-C(4)-Sn(4)	111.7(11)
C(51)-C(5)-C(52)	112.7(9)
C(51)-C(5)-Sn(5)	112.2(7)
C(52)-C(5)-Sn(5)	106.7(7)
C(61)-C(6)-C(62)	112.6(8)
C(61)-C(6)-Sn(6)	112.8(6)

Table 3 continued

C(62)-C(6)-Sn(6)	111.8(7)
C(72)-C(7)-C(71)	112.6(14)
C(72)-C(7)-Sn(7)	115.2(11)
C(71)-C(7)-Sn(7)	107.1(9)
C(82)-C(8)-C(81)	113.8(10)
C(82)-C(8)-Sn(8)	112.8(8)
C(81)-C(8)-Sn(8)	110.1(7)
C(92)-C(9)-C(91)	115.1(8)
C(92)-C(9)-Sn(9)	113.7(6)
C(91)-C(9)-Sn(9)	111.1(6)
C(102)-C(100)-C(101)	111.9(8)
C(102)-C(100)-Sn(10)	112.1(6)
C(101)-C(100)-Sn(10)	112.6(6)
C(111)-C(110)-C(112)	111.6(11)
C(111)-C(110)-Sn(11)	109.5(8)
C(112)-C(110)-Sn(11)	107.8(9)
C(121)-C(120)-C(122)	110.0(10)
C(121)-C(120)-Sn(12)	111.4(8)
C(122)-C(120)-Sn(12)	111.0(7)
O(6)-Sn(13)-O(2)	76.4(2)
O(6)-Sn(13)-O(8)	88.0(2)
O(2)-Sn(13)-O(8)	85.6(2)
O(6)-Sn(13)-O(1)	85.0(2)
O(2)-Sn(13)-O(1)	160.2(2)
O(8)-Sn(13)-O(1)	87.0(2)
O(6)-Sn(13)-O(32)	76.4(3)
O(2)-Sn(13)-O(32)	91.7(3)
O(8)-Sn(13)-O(32)	164.4(3)
O(1)-Sn(13)-O(32)	90.4(2)
O(6)-Sn(13)-C(13)	175.0(4)
O(2)-Sn(13)-C(13)	99.7(4)
O(8)-Sn(13)-C(13)	94.9(4)
O(1)-Sn(13)-C(13)	99.3(4)
O(32)-Sn(13)-C(13)	100.7(4)
O(35)-Sn(14)-O(6)	86.5(2)
O(35)-Sn(14)-O(11)	89.7(3)
O(6)-Sn(14)-O(11)	89.1(2)
O(35)-Sn(14)-O(32)	162.9(2)
O(6)-Sn(14)-O(32)	76.5(2)
O(11)-Sn(14)-O(32)	88.9(3)
O(35)-Sn(14)-O(3)	88.9(3)
O(6)-Sn(14)-O(3)	76.1(2)
O(11)-Sn(14)-O(3)	165.2(2)
O(32)-Sn(14)-O(3)	88.2(3)
O(35)-Sn(14)-C(14)	96.9(4)
O(6)-Sn(14)-C(14)	175.5(4)
O(11)-Sn(14)-C(14)	93.9(4)
O(32)-Sn(14)-C(14)	100.2(4)
O(3)-Sn(14)-C(14)	100.9(4)
O(5)-Sn(15)-O(7)	84.0(2)
O(5)-Sn(15)-O(6)	89.5(2)
O(7)-Sn(15)-O(6)	85.1(2)
O(5)-Sn(15)-O(3)	91.0(3)
O(7)-Sn(15)-O(3)	160.8(2)
O(6)-Sn(15)-O(3)	76.2(2)
O(5)-Sn(15)-O(2)	164.9(2)
O(7)-Sn(15)-O(2)	90.5(2)
O(6)-Sn(15)-O(2)	75.9(2)
O(3)-Sn(15)-O(2)	89.6(3)
O(5)-Sn(15)-C(15)	100.5(3)
O(7)-Sn(15)-C(15)	101.6(3)
O(6)-Sn(15)-C(15)	168.4(3)
O(3)-Sn(15)-C(15)	97.6(3)
O(2)-Sn(15)-C(15)	94.4(3)
O(34)-V(1)-O(8)	109.9(3)
O(34)-V(1)-O(7)	108.3(3)
O(8)-V(1)-O(7)	110.7(3)
O(34)-V(1)-O(30)	105.7(3)
O(8)-V(1)-O(30)	107.6(3)
O(7)-V(1)-O(30)	114.4(3)
O(33)-V(2)-O(9)	107.5(3)
O(33)-V(2)-O(30)	107.2(3)
O(9)-V(2)-O(30)	111.1(3)
O(33)-V(2)-O(4)	106.9(3)
O(9)-V(2)-O(4)	112.4(3)
O(30)-V(2)-O(4)	111.5(3)
O(10)-V(3)-O(1)	109.2(3)
O(10)-V(3)-O(11)	109.4(3)
O(1)-V(3)-O(11)	110.9(3)
O(10)-V(3)-O(4)	106.7(3)
O(1)-V(3)-O(4)	112.8(3)
O(11)-V(3)-O(4)	107.8(3)
O(31)-V(4)-O(35)	110.6(3)
O(31)-V(4)-O(5)	108.9(3)
O(35)-V(4)-O(5)	108.8(3)
O(31)-V(4)-O(9)	107.2(3)

Table 3 continued

O(35)-V(4)-O(9)	110.9(3)
O(5)-V(4)-O(9)	110.4(3)
C(132)-C(13)-C(131)	112.6(11)
C(132)-C(13)-Sn(13)	112.7(8)
C(131)-C(13)-Sn(13)	113.4(10)
C(141)-C(14)-C(142)	114.2(16)
C(141)-C(14)-Sn(14)	113.0(12)
C(142)-C(14)-Sn(14)	114.2(11)
C(152)-C(15)-C(151)	111.1(11)
C(152)-C(15)-Sn(15)	112.6(9)
C(151)-C(15)-Sn(15)	113.9(7)
O(200)-S(200)-C(202)	106.6(6)
O(200)-S(200)-C(201)	107.5(5)
C(202)-S(200)-C(201)	97.2(6)
O(301)-S(301)-C(301)	107.7(7)
O(301)-S(301)-C(302)	106.2(8)
C(301)-S(301)-C(302)	99.5(8)
O(305)-S(305)-C(306)	108.7(15)
O(305)-S(305)-C(307)	108.6(15)
C(306)-S(305)-C(307)	100.5(14)
O(401)-S(401)-C(401)	109.2(8)
O(401)-S(401)-C(402)	107.6(8)
C(401)-S(401)-C(402)	100.6(10)
O(405)-S(405)-C(406)	107.8(12)
O(405)-S(405)-C(407)	106.8(12)
C(406)-S(405)-C(407)	99.7(13)
O(500)-S(500)-C(502)	106.8(6)
O(500)-S(500)-C(501)	103.9(5)
C(502)-S(500)-C(501)	99.0(6)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 5. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

U11	U22	U33	U23	U13	U12	
Sn(1)	27(1)	18(1)	15(1)	3(1)	3(1)	15(1)
Sn(2)	27(1)	19(1)	14(1)	3(1)	2(1)	12(1)
Sn(3)	25(1)	17(1)	21(1)	5(1)	2(1)	5(1)
Sn(4)	23(1)	21(1)	20(1)	4(1)	-4(1)	7(1)
Sn(5)	19(1)	19(1)	15(1)	3(1)	1(1)	11(1)
Sn(6)	22(1)	17(1)	15(1)	5(1)	1(1)	9(1)
Sn(7)	23(1)	24(1)	26(1)	8(1)	1(1)	15(1)
Sn(8)	24(1)	24(1)	25(1)	8(1)	6(1)	17(1)
Sn(9)	22(1)	15(1)	18(1)	5(1)	1(1)	10(1)
Sn(10)	23(1)	17(1)	16(1)	3(1)	2(1)	13(1)
Sn(11)	18(1)	29(1)	28(1)	7(1)	0(1)	9(1)
Sn(12)	23(1)	20(1)	21(1)	7(1)	7(1)	11(1)
O(1)	26(3)	31(4)	13(3)	9(2)	8(2)	18(3)
O(2)	37(4)	19(3)	22(3)	-5(3)	-2(3)	17(3)
O(3)	45(4)	32(4)	32(4)	12(3)	8(3)	29(4)
O(4)	33(4)	27(4)	23(3)	-6(3)	2(3)	19(3)
O(5)	25(3)	31(4)	11(3)	0(2)	5(2)	17(3)
O(6)	16(3)	18(3)	25(3)	2(2)	2(2)	8(3)
O(7)	28(3)	21(3)	10(3)	6(2)	6(2)	14(3)
O(8)	30(4)	24(3)	17(3)	4(2)	7(3)	17(3)
O(9)	36(4)	28(4)	14(3)	4(3)	3(3)	16(3)
O(10)	27(4)	45(4)	23(3)	5(3)	11(3)	20(3)
O(11)	33(4)	35(4)	14(3)	0(3)	6(3)	17(3)
O(12)	23(3)	14(3)	20(3)	-2(2)	1(2)	14(3)
O(13)	25(3)	32(4)	17(3)	3(3)	-5(3)	14(3)
O(14)	22(3)	20(3)	27(3)	6(3)	3(3)	6(3)
O(15)	21(3)	18(3)	20(3)	8(2)	2(2)	8(3)
O(16)	21(3)	20(3)	15(3)	5(2)	4(2)	14(3)
O(17)	36(4)	32(4)	27(3)	12(3)	19(3)	24(3)
O(18)	23(3)	21(3)	15(3)	8(2)	5(2)	18(3)
O(19)	25(3)	18(3)	9(3)	4(2)	-2(2)	10(3)
O(20)	22(3)	17(3)	14(3)	7(2)	1(2)	8(3)
O(21)	32(4)	25(3)	11(3)	8(2)	3(2)	18(3)
O(22)	20(3)	12(3)	26(3)	8(2)	7(2)	9(3)
O(23)	32(4)	27(3)	10(3)	0(2)	5(2)	21(3)
O(24)	31(4)	24(3)	15(3)	5(2)	4(3)	17(3)
O(25)	28(3)	15(3)	18(3)	-2(2)	1(2)	13(3)
O(26)	23(3)	15(3)	8(3)	0(2)	1(2)	8(3)
O(27)	25(3)	25(3)	20(3)	8(3)	0(3)	12(3)
O(28)	26(3)	24(3)	13(3)	2(2)	1(2)	14(3)
O(29)	25(3)	35(4)	19(3)	12(3)	3(3)	13(3)
O(30)	35(4)	20(3)	10(3)	2(2)	-1(2)	18(3)
O(31)	33(4)	45(4)	23(3)	-10(3)	-11(3)	24(4)
O(32)	39(4)	23(4)	23(3)	6(3)	10(3)	9(3)
O(33)	44(4)	28(4)	20(3)	-7(3)	-4(3)	25(3)
O(34)	45(4)	26(3)	14(3)	2(2)	9(3)	26(3)
O(35)	31(4)	36(4)	13(3)	-2(3)	4(3)	21(3)
O(36)	29(4)	24(3)	20(3)	-1(3)	-9(3)	11(3)
O(37)	29(4)	22(3)	13(3)	0(2)	-4(3)	7(3)
Sn(13)	25(1)	18(1)	20(1)	1(1)	3(1)	10(1)
Sn(14)	33(1)	26(1)	16(1)	9(1)	6(1)	18(1)
Sn(15)	29(1)	19(1)	16(1)	3(1)	3(1)	17(1)
V(1)	28(1)	19(1)	14(1)	4(1)	2(1)	15(1)
V(2)	30(1)	20(1)	16(1)	0(1)	2(1)	15(1)
V(3)	27(1)	30(1)	11(1)	1(1)	3(1)	16(1)
V(4)	26(1)	28(1)	19(1)	-2(1)	-1(1)	18(1)
O(200)	41(5)	41(5)	42(4)	9(4)	20(4)	20(4)
S(200)	32(1)	29(1)	42(2)	4(1)	11(1)	16(1)
O(301)	44(7)	50(6)	49(5)	8(5)	2(5)	7(5)
S(301)	34(2)	34(2)	44(2)	2(2)	9(2)	7(2)
O(305)	44(7)	50(6)	49(5)	8(5)	2(5)	7(5)
S(305)	34(2)	34(2)	44(2)	2(2)	9(2)	7(2)
O(401)	48(6)	56(7)	67(12)	41(8)	-14(7)	16(5)
S(401)	50(3)	49(3)	46(2)	10(2)	-8(2)	20(2)
O(405)	48(6)	56(7)	67(12)	41(8)	-14(7)	16(5)
S(405)	50(3)	49(3)	46(2)	10(2)	-8(2)	20(2)
O(500)	48(5)	27(4)	31(4)	9(3)	12(3)	24(4)
S(500)	51(2)	30(1)	29(1)	6(1)	10(1)	23(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 5.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	8643	6138	-400	61(3)
H(2A)	6977	5454	-716	61(3)
H(7A)	5737	-573	614	61(3)
H(5A)	8328	-1995	-240	61(3)
H(6A)	8416	949	-295	61(3)
H(4A)	11068	385	-169	61(3)
H(3A)	10537	6352	-708	61(3)
H(9A)	7574	-975	740	61(3)
H(8A)	8146	1425	668	61(3)
H(1)	6331	2554	179	61(3)
H(111)	5260	2533	-13	61(3)
H(112)	5095	1339	16	61(3)
H(113)	5864	2063	-108	61(3)
H(121)	7073	4279	60	61(3)
H(122)	7740	3928	-42	61(3)
H(123)	8062	4138	118	61(3)
H(2)	6276	1757	620	61(3)
H(211)	5180	1551	362	61(3)
H(212)	4813	1825	506	61(3)
H(213)	4719	653	483	61(3)
H(221)	6775	3552	550	61(3)
H(222)	7120	3352	401	61(3)
H(223)	7825	3401	533	61(3)
H(3)	11718	4494	212	61(3)
H(311)	11012	5720	173	61(3)
H(312)	9808	4661	179	61(3)
H(313)	10657	4756	62	61(3)
H(321)	10565	4385	449	61(3)
H(322)	11682	5464	405	61(3)
H(323)	11677	4342	435	61(3)
H(4)	9768	1246	792	61(3)
H(41A)	9640	-425	770	61(3)
H(41B)	10227	357	899	61(3)
H(41C)	10953	255	779	61(3)
H(42A)	10746	2637	662	61(3)
H(42B)	11727	2404	694	61(3)
H(42C)	11072	2574	818	61(3)
H(5)	3877	-1241	25	61(3)
H(511)	2663	-3160	8	61(3)
H(512)	3500	-3397	92	61(3)
H(513)	3821	-2867	-58	61(3)
H(521)	3501	-2200	297	61(3)
H(522)	2645	-1968	216	61(3)
H(523)	3792	-963	267	61(3)
H(6)	5249	-2759	687	61(3)
H(611)	3873	-4391	582	61(3)
H(612)	4547	-4062	440	61(3)
H(613)	4036	-3343	497	61(3)
H(621)	6197	-4025	583	61(3)
H(622)	5512	-4274	723	61(3)
H(623)	6695	-3193	710	61(3)
H(7)	10489	-2208	450	61(3)
H(711)	9571	-3101	649	61(3)
H(712)	8407	-3379	586	61(3)
H(713)	9300	-2137	624	61(3)
H(721)	8663	-4109	358	61(3)
H(722)	9650	-4088	443	61(3)
H(723)	9876	-3518	294	61(3)
H(8)	10287	-2024	-188	61(3)
H(811)	9339	-3477	46	61(3)
H(812)	9802	-3782	-87	61(3)
H(813)	8749	-3632	-100	61(3)
H(821)	11729	-2039	-75	61(3)
H(822)	11386	-1722	68	61(3)
H(823)	11833	-858	-56	61(3)
H(9)	6151	-4607	68	61(3)
H(911)	5699	-5884	241	61(3)
H(912)	5495	-5145	349	61(3)
H(913)	6714	-4762	297	61(3)
H(921)	4139	-5036	185	61(3)
H(922)	4329	-5627	56	61(3)
H(923)	4559	-4395	42	61(3)
H(100)	6711	-1047	-390	61(3)
H(101)	4959	-1177	-223	61(3)
H(102)	5037	-1051	-387	61(3)
H(103)	5893	-63	-291	61(3)
H(104)	5175	-2822	-404	61(3)
H(105)	5131	-2944	-240	61(3)
H(106)	6140	-2883	-324	61(3)
H(110)	12667	1157	406	61(3)
H(111)	13928	1882	217	61(3)
H(112)	12975	1867	125	61(3)
H(113)	12861	737	178	61(3)
H(114)	12497	3031	360	61(3)

Table 5 continued

H(115)	13715	3276	327	61(3)
H(116)	13197	2858	477	61(3)
H(120)	10788	3423	-183	61(3)
H(121)	12666	4067	-183	61(3)
H(122)	12448	2899	-129	61(3)
H(123)	12152	3642	-33	61(3)
H(124)	11322	2049	-349	61(3)
H(125)	11628	3270	-391	61(3)
H(126)	10368	2319	-383	61(3)
H(13)	11081	6133	-278	61(3)
H(131)	12909	6719	-377	61(3)
H(132)	12247	5885	-499	61(3)
H(133)	12122	5441	-344	61(3)
H(134)	11543	7559	-505	61(3)
H(135)	12307	7938	-371	61(3)
H(136)	11041	7604	-359	61(3)
H(14)	9186	5531	-1038	61(3)
H(141)	8895	7136	-913	61(3)
H(142)	9541	7246	-1053	61(3)
H(143)	10002	7075	-910	61(3)
H(144)	7880	5725	-1154	61(3)
H(145)	7171	5483	-1016	61(3)
H(146)	7349	4542	-1082	61(3)
H(15)	6533	5776	-396	61(3)
H(151)	4660	5030	-414	61(3)
H(152)	4444	3799	-421	61(3)
H(153)	5005	4611	-548	61(3)
H(154)	5455	3998	-211	61(3)
H(155)	5852	5266	-184	61(3)
H(156)	6737	4870	-196	61(3)
H(201)	3746	66	9584	61(3)
H(201)	4254	639	9729	61(3)
H(201)	4770	1292	9589	61(3)
H(202)	2818	1945	9436	61(3)
H(202)	2390	657	9424	61(3)
H(202)	3674	1526	9410	61(3)
H(301)	4415	8539	9226	61(3)
H(301)	3892	8230	9377	61(3)
H(301)	4438	9470	9323	61(3)
H(302)	2496	8872	9004	61(3)
H(303)	3454	8570	9009	61(3)
H(302)	3685	9747	9061	61(3)
H(306)	4854	8601	9239	61(3)
H(306)	3981	8150	9363	61(3)
H(306)	4427	9366	9304	61(3)
H(307)	2022	8869	9126	61(3)
H(307)	3288	9772	9105	61(3)
H(307)	2807	9403	9257	61(3)
H(401)	3922	5393	9302	61(3)
H(401)	3077	4905	9176	61(3)
H(401)	3984	6183	9179	61(3)
H(402)	3505	3450	9202	61(3)
H(402)	4669	3523	9180	61(3)
H(402)	3877	3308	9051	61(3)
H(40D)	3731	5335	9345	61(3)
H(40E)	2947	4648	9219	61(3)
H(40F)	3936	5873	9194	61(3)
H(40G)	4886	4255	8981	61(3)
H(40H)	4714	5299	8981	61(3)
H(40I)	3676	4088	8995	61(3)
H(501)	10248	9877	9571	61(3)
H(501)	9028	9690	9564	61(3)
H(501)	9805	10120	9431	61(3)
H(502)	7350	8024	9436	61(3)
H(502)	7489	7246	9327	61(3)
H(502)	8042	8536	9298	61(3)

8.6 [(iPrSn)₈(MoO₄)₄(SnO₆)(OH)₈] · H₂O · 6 DMF(6)

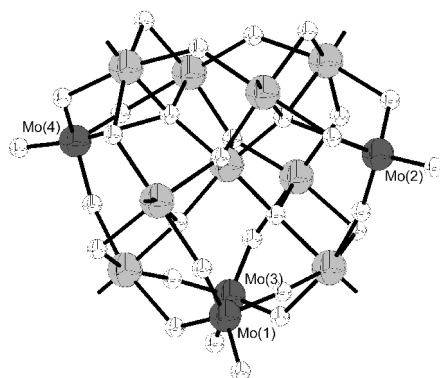


Table 1. Crystal data and structure refinement for 6.

Empirical formula	C ₄₂ H _{12.5} Mo ₄ N ₆ O ₃₇ Sn ₉
Formula weight	2645.05
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C2/c
Unit cell dimensions	a = 25.540(9) Å α = 90 ° b = 21.936(7) Å β = 101.26(4) ° c = 15.616(6) Å γ = 90 °
Volume	8580(5) Å ³
Z, Calculated density	4, 2.048 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.207 mm ⁻¹
F(000)	4882
Crystal size	0.3 mm x 0.2 mm x 0.1 mm
Theta range for data collection	1.93 to 22.00 deg.
Limiting indices	-26 ≤ h ≤ 1, -1 ≤ k ≤ 23, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected / unique	5978 / 5195 [R(int) = 0.0441]
Completeness to theta	= 22.00 98.5 %
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	0.1373 and 0.1004
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5195 / 31 / 320
Goodness-of-fit on F ²	1.031
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0619, wR2 = 0.1542
R indices (all data)	R1 = 0.0915, wR2 = 0.1746
Largest diff. peak and hole	1.152 and -0.901 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 6. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	0	2091(1)	7500	41(1)
Sn(2)	768(1)	3289(1)	6560(1)	54(1)
Sn(3)	800(1)	3069(1)	8710(1)	52(1)
Sn(4)	886(1)	853(1)	6846(1)	49(1)
Sn(5)	76(1)	1802(1)	5458(1)	50(1)
Mo(1)	-453(1)	418(1)	6057(1)	52(1)
Mo(2)	1698(1)	2295(1)	7690(1)	56(1)
O(1)	-378(4)	2290(4)	6167(6)	48(3)
O(2)	281(4)	1452(4)	6755(6)	46(2)
O(3)	606(4)	2670(4)	7469(6)	46(2)
O(4)	612(4)	2558(5)	5657(7)	60(3)
O(5)	989(4)	3741(5)	7822(7)	60(3)
O(6)	1556(4)	2874(5)	6859(8)	64(3)
O(7)	747(4)	1200(5)	5527(7)	57(3)
O(9)	1396(4)	1576(5)	7332(7)	59(3)
O(10)	1533(4)	2564(5)	8685(7)	59(3)
O(11)	-47(4)	3551(5)	6462(8)	62(3)
O(12)	2362(5)	2178(6)	7879(9)	76(4)
O(13)	223(4)	221(5)	6457(7)	62(3)
O(14)	-804(4)	657(5)	6866(7)	59(3)
O(15)	-787(4)	-196(5)	5554(7)	61(3)
O(16)	-462(4)	1033(5)	5286(7)	56(3)
C(20)	964(9)	4008(11)	5791(14)	108(8)
C(21)	643(10)	4086(15)	4932(16)	153(11)
C(22)	1496(9)	4249(14)	5905(17)	141(10)
C(30)	1080(7)	3461(8)	9985(12)	77(5)
C(31)	1593(8)	3236(12)	10444(17)	125(9)
C(32)	1055(10)	4120(9)	9994(17)	113(8)
C(40)	1515(6)	225(8)	6772(11)	64(5)
C(41)	1985(10)	322(15)	7449(17)	154(12)
C(42)	1321(11)	-389(10)	6811(19)	145(11)
C(50)	-267(14)	1958(17)	4104(14)	66(7)
C(51)	-130(30)	1420(30)	3670(50)	170(19)
C(52)	-26(15)	2477(17)	3760(30)	130(13)
C(60)	-99(14)	1902(18)	4076(13)	66(7)
C(61)	110(20)	1430(30)	3590(50)	170(19)
C(62)	-669(15)	1950(40)	3750(50)	130(13)
O(100)	1368(6)	2466(8)	4620(11)	131(6)
C(100)	1627(10)	2024(10)	4885(11)	143(11)
N(100)	1929(9)	1740(9)	4429(17)	161(10)
C(101)	2050(17)	1960(20)	3560(20)	240(20)
C(102)	2140(20)	1091(11)	4540(30)	330(30)
O(200)	2956(8)	732(12)	1512(14)	210(11)
C(200)	2632(10)	1117(10)	1239(14)	150(11)
N(200)	2285(7)	1056(9)	512(12)	106(6)
C(201)	2343(17)	430(12)	120(30)	227(19)
C(202)	1918(16)	1572(15)	120(30)	250(20)
O(300)	4217(11)	177(10)	7490(40)	510(40)
C(300)	3803(11)	430(9)	7200(40)	310(30)
N(300)	3738(7)	1020(9)	7168(18)	168(10)
C(301)	4209(10)	1452(10)	7410(40)	410(40)
C(302)	3207(10)	1293(16)	6720(30)	380(40)
O(500)	5000	406(9)	2500	109(7)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 6.

Sn(1)-O(3)	2.009(9)
Sn(1)-O(3)#1	2.009(9)
Sn(1)-O(2)	2.039(9)
Sn(1)-O(2)#1	2.039(9)
Sn(1)-O(1)#1	2.161(9)
Sn(1)-O(1)	2.161(9)
Sn(1)-Sn(3)	3.2922(17)
Sn(1)-Sn(3)#1	3.2922(17)
Sn(1)-Sn(5)#1	3.2945(17)
Sn(1)-Sn(5)	3.2945(17)
Sn(2)-O(3)	2.064(9)
Sn(2)-C(20)	2.10(2)
Sn(2)-O(4)	2.121(11)
Sn(2)-O(11)	2.134(10)
Sn(2)-O(6)	2.174(10)
Sn(2)-O(5)	2.179(11)
Sn(3)-O(1)#1	2.050(9)
Sn(3)-O(3)	2.096(9)
Sn(3)-O(5)	2.142(10)
Sn(3)-C(30)	2.159(19)
Sn(3)-O(11)#1	2.166(10)
Sn(3)-O(10)	2.181(11)
Sn(4)-O(2)	2.013(9)
Sn(4)-O(9)	2.098(11)
Sn(4)-O(14)#1	2.108(11)
Sn(4)-C(40)	2.137(17)
Sn(4)-O(7)	2.159(10)
Sn(4)-O(13)	2.180(11)
Sn(5)-O(1)	2.054(10)
Sn(5)-C(60)	2.127(19)
Sn(5)-O(4)	2.134(10)
Sn(5)-O(2)	2.134(9)
Sn(5)-O(7)	2.148(11)
Sn(5)-C(50)	2.151(19)
Sn(5)-O(16)	2.158(11)
Mo(1)-O(15)	1.702(10)
Mo(1)-O(14)	1.766(11)
Mo(1)-O(13)	1.770(11)
Mo(1)-O(16)	1.807(10)
Mo(2)-O(12)	1.684(12)
Mo(2)-O(10)	1.788(11)
Mo(2)-O(9)	1.795(11)
Mo(2)-O(6)	1.802(11)
O(1)-Sn(3)#1	2.050(9)
O(11)-Sn(3)#1	2.166(10)
O(14)-Sn(4)#1	2.108(11)
C(20)-C(22)	1.436(13)
C(20)-C(21)	1.439(13)
C(30)-C(32)	1.449(13)
C(30)-C(31)	1.450(13)
C(40)-C(42)	1.441(14)
C(40)-C(41)	1.450(14)
C(50)-C(51)	1.445(14)
C(50)-C(52)	1.446(14)
C(60)-C(62)	1.448(14)
C(60)-C(61)	1.446(14)
O(100)-C(100)	1.2009(11)
C(100)-N(100)	1.3039(11)
N(100)-C(101)	1.5209(12)
N(100)-C(102)	1.5210(11)
O(200)-C(200)	1.2010(11)
C(200)-N(200)	1.3040(12)
N(200)-C(202)	1.5210(11)
N(200)-C(201)	1.5209(11)
O(300)-C(300)	1.2010(11)
C(300)-N(300)	1.3040(11)
N(300)-C(302)	1.5210(12)
N(300)-C(301)	1.5211(12)
O(3)-Sn(1)-O(3)#1	101.6(6)
O(3)-Sn(1)-O(2)	93.6(4)
O(3)#1-Sn(1)-O(2)	143.7(4)
O(3)-Sn(1)-O(2)#1	143.7(4)
O(3)#1-Sn(1)-O(2)#1	93.6(4)
O(2)-Sn(1)-O(2)#1	93.1(5)
O(3)-Sn(1)-O(1)#1	72.2(4)
O(3)#1-Sn(1)-O(1)#1	92.9(4)
O(2)-Sn(1)-O(1)#1	123.2(4)
O(2)#1-Sn(1)-O(1)#1	74.3(4)
O(3)-Sn(1)-O(1)	92.9(4)
O(3)#1-Sn(1)-O(1)	72.2(4)
O(2)-Sn(1)-O(1)	74.3(4)
O(2)#1-Sn(1)-O(1)	123.2(4)
O(1)#1-Sn(1)-O(1)	156.7(5)
O(3)-Sn(1)-Sn(3)	37.6(3)
O(3)#1-Sn(1)-Sn(3)	88.2(3)

Table 3 continued

O(2)-Sn(1)-Sn(3)	121.8(3)
O(2)#1-Sn(1)-Sn(3)	111.6(3)
O(1)#1-Sn(1)-Sn(3)	37.4(3)
O(1)-Sn(1)-Sn(3)	122.1(3)
O(3)-Sn(1)-Sn(3)#1	88.2(3)
O(3)#1-Sn(1)-Sn(3)#1	37.6(3)
O(2)-Sn(1)-Sn(3)#1	111.6(3)
O(2)#1-Sn(1)-Sn(3)#1	121.8(3)
O(1)#1-Sn(1)-Sn(3)#1	122.1(3)
O(1)-Sn(1)-Sn(3)#1	37.4(3)
Sn(3)-Sn(1)-Sn(3)#1	98.70(6)
O(3)-Sn(1)-Sn(5)#1	109.6(3)
O(3)#1-Sn(1)-Sn(5)#1	84.7(3)
O(2)-Sn(1)-Sn(5)#1	120.9(3)
O(2)#1-Sn(1)-Sn(5)#1	38.9(3)
O(1)#1-Sn(1)-Sn(5)#1	37.4(3)
O(1)-Sn(1)-Sn(5)#1	150.7(3)
Sn(3)-Sn(1)-Sn(5)#1	73.58(4)
Sn(3)#1-Sn(1)-Sn(5)#1	122.26(4)
O(3)-Sn(1)-Sn(5)	84.7(3)
O(3)#1-Sn(1)-Sn(5)	109.6(3)
O(2)-Sn(1)-Sn(5)	38.9(3)
O(2)#1-Sn(1)-Sn(5)	120.9(3)
O(1)#1-Sn(1)-Sn(5)	150.7(3)
O(1)-Sn(1)-Sn(5)	37.4(3)
Sn(3)-Sn(1)-Sn(5)	122.26(4)
Sn(3)#1-Sn(1)-Sn(5)	73.58(4)
Sn(5)#1-Sn(1)-Sn(5)	157.78(6)
O(3)-Sn(2)-C(20)	171.5(7)
O(3)-Sn(2)-O(4)	85.6(4)
C(20)-Sn(2)-O(4)	102.9(7)
O(3)-Sn(2)-O(11)	84.4(4)
C(20)-Sn(2)-O(11)	95.4(7)
O(4)-Sn(2)-O(11)	95.9(4)
O(3)-Sn(2)-O(6)	83.0(4)
C(20)-Sn(2)-O(6)	97.0(7)
O(4)-Sn(2)-O(6)	82.7(4)
O(11)-Sn(2)-O(6)	167.5(4)
O(3)-Sn(2)-O(5)	74.3(4)
C(20)-Sn(2)-O(5)	97.2(7)
O(4)-Sn(2)-O(5)	158.0(4)
O(11)-Sn(2)-O(5)	91.1(4)
O(6)-Sn(2)-O(5)	86.0(4)
O(1)#1-Sn(3)-O(3)	72.8(4)
O(1)#1-Sn(3)-O(5)	145.4(4)
O(3)-Sn(3)-O(5)	74.4(4)
O(1)#1-Sn(3)-C(30)	109.3(6)
O(3)-Sn(3)-C(30)	174.5(5)
O(5)-Sn(3)-C(30)	104.3(6)
O(1)#1-Sn(3)-O(11)#1	87.0(4)
O(3)-Sn(3)-O(11)#1	92.6(4)
O(5)-Sn(3)-O(11)#1	83.7(4)
C(30)-Sn(3)-O(11)#1	92.7(6)
O(1)#1-Sn(3)-O(10)	92.7(4)
O(3)-Sn(3)-O(10)	79.7(4)
O(5)-Sn(3)-O(10)	92.1(4)
C(30)-Sn(3)-O(10)	95.0(5)
O(11)#1-Sn(3)-O(10)	172.0(4)
O(1)#1-Sn(3)-Sn(1)	39.8(3)
O(3)-Sn(3)-Sn(1)	35.8(3)
O(5)-Sn(3)-Sn(1)	105.6(3)
C(30)-Sn(3)-Sn(1)	147.7(5)
O(11)#1-Sn(3)-Sn(1)	79.0(3)
O(10)-Sn(3)-Sn(1)	95.6(3)
O(2)-Sn(4)-O(9)	86.9(4)
O(2)-Sn(4)-O(14)#1	89.0(4)
O(9)-Sn(4)-O(14)#1	88.8(4)
O(2)-Sn(4)-C(40)	173.0(5)
O(9)-Sn(4)-C(40)	95.0(5)
O(14)#1-Sn(4)-C(40)	97.8(5)
O(2)-Sn(4)-O(7)	73.8(4)
O(9)-Sn(4)-O(7)	93.0(4)
O(14)#1-Sn(4)-O(7)	162.5(4)
C(40)-Sn(4)-O(7)	99.3(5)
O(2)-Sn(4)-O(13)	81.5(4)
O(9)-Sn(4)-O(13)	167.1(4)
O(14)#1-Sn(4)-O(13)	85.4(4)
C(40)-Sn(4)-O(13)	97.2(5)
O(7)-Sn(4)-O(13)	89.1(4)
O(1)-Sn(5)-C(60)	117.7(11)
O(1)-Sn(5)-O(4)	86.0(4)
C(60)-Sn(5)-O(4)	93.9(10)
O(1)-Sn(5)-O(2)	74.6(3)
C(60)-Sn(5)-O(2)	164.6(11)
O(4)-Sn(5)-O(2)	96.3(4)
O(1)-Sn(5)-O(7)	145.2(4)

Table 3 continued

C(60)-Sn(5)-O(7)	97.0(11)
O(4)-Sn(5)-O(7)	89.3(4)
O(2)-Sn(5)-O(7)	71.7(4)
O(1)-Sn(5)-C(50)	106.4(11)
C(60)-Sn(5)-C(50)	12.3(16)
O(4)-Sn(5)-C(50)	98.4(9)
O(2)-Sn(5)-C(50)	165.3(9)
O(7)-Sn(5)-C(50)	108.4(11)
O(1)-Sn(5)-O(16)	93.5(4)
C(60)-Sn(5)-O(16)	87.3(10)
O(4)-Sn(5)-O(16)	178.8(4)
O(2)-Sn(5)-O(16)	82.5(4)
O(7)-Sn(5)-O(16)	90.5(4)
C(50)-Sn(5)-O(16)	82.8(9)
O(1)-Sn(5)-Sn(1)	39.8(3)
C(60)-Sn(5)-Sn(1)	157.1(11)
O(4)-Sn(5)-Sn(1)	82.3(3)
O(2)-Sn(5)-Sn(1)	36.9(2)
O(7)-Sn(5)-Sn(1)	105.4(3)
C(50)-Sn(5)-Sn(1)	146.2(11)
O(16)-Sn(5)-Sn(1)	96.6(3)
O(15)-Mo(1)-O(14)	106.6(5)
O(15)-Mo(1)-O(13)	109.7(5)
O(14)-Mo(1)-O(13)	114.6(5)
O(15)-Mo(1)-O(16)	110.1(5)
O(14)-Mo(1)-O(16)	108.2(5)
O(13)-Mo(1)-O(16)	107.6(5)
O(12)-Mo(2)-O(10)	107.3(6)
O(12)-Mo(2)-O(9)	106.2(5)
O(10)-Mo(2)-O(9)	113.6(5)
O(12)-Mo(2)-O(6)	106.7(6)
O(10)-Mo(2)-O(6)	110.1(5)
O(9)-Mo(2)-O(6)	112.4(5)
Sn(3)#1-O(1)-Sn(5)	148.0(5)
Sn(3)#1-O(1)-Sn(1)	102.8(4)
Sn(5)-O(1)-Sn(1)	102.8(4)
Sn(4)-O(2)-Sn(1)	139.4(5)
Sn(4)-O(2)-Sn(5)	110.1(4)
Sn(1)-O(2)-Sn(5)	104.3(4)
Sn(1)-O(3)-Sn(2)	133.7(5)
Sn(1)-O(3)-Sn(3)	106.6(4)
Sn(2)-O(3)-Sn(3)	108.5(4)
Sn(2)-O(4)-Sn(5)	135.7(5)
Sn(3)-O(5)-Sn(2)	102.8(4)
Mo(2)-O(6)-Sn(2)	119.8(5)
Sn(5)-O(7)-Sn(4)	104.3(4)
Mo(2)-O(9)-Sn(4)	167.2(6)
Mo(2)-O(10)-Sn(3)	122.1(6)
Sn(2)-O(11)-Sn(3)#1	135.0(5)
Mo(1)-O(13)-Sn(4)	126.4(5)
Mo(1)-O(14)-Sn(4)#1	154.5(6)
Mo(1)-O(16)-Sn(5)	125.1(5)
C(22)-C(20)-C(21)	115.1(17)
C(22)-C(20)-Sn(2)	122.1(17)
C(21)-C(20)-Sn(2)	117.7(17)
C(32)-C(30)-C(31)	112(2)
C(32)-C(30)-Sn(3)	113.5(15)
C(31)-C(30)-Sn(3)	115.2(15)
C(42)-C(40)-C(41)	111(2)
C(42)-C(40)-Sn(4)	109.3(15)
C(41)-C(40)-Sn(4)	112.9(16)
C(51)-C(50)-C(52)	108(4)
C(51)-C(50)-Sn(5)	104(4)
C(52)-C(50)-Sn(5)	112(2)
C(62)-C(60)-C(61)	108.5(19)
C(62)-C(60)-Sn(5)	111(4)
C(61)-C(60)-Sn(5)	116(4)
O(100)-C(100)-N(100)	122.84(16)
C(100)-N(100)-C(101)	126(2)
C(100)-N(100)-C(102)	128(3)
C(101)-N(100)-C(102)	106(3)
O(200)-C(200)-N(200)	122.80(16)
C(200)-N(200)-C(202)	122(2)
C(200)-N(200)-C(201)	109.7(18)
C(202)-N(200)-C(201)	128(3)
O(300)-C(300)-N(300)	124.77(17)
C(300)-N(300)-C(302)	120.3(9)
C(300)-N(300)-C(301)	121.3(5)
C(302)-N(300)-C(301)	117.44(12)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x,y,-z+3/2

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 6. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn(1)	53(1)	28(1)	44(1)	0	14(1)	0
Sn(2)	65(1)	35(1)	66(1)	7(1)	22(1)	-5(1)
Sn(3)	62(1)	36(1)	59(1)	-6(1)	14(1)	-6(1)
Sn(4)	60(1)	32(1)	57(1)	1(1)	19(1)	5(1)
Sn(5)	68(1)	38(1)	47(1)	1(1)	17(1)	3(1)
Mo(1)	65(1)	38(1)	55(1)	-9(1)	16(1)	-3(1)
Mo(2)	57(1)	43(1)	71(1)	-1(1)	15(1)	-4(1)
O(1)	56(6)	35(6)	55(6)	17(5)	12(5)	14(5)
O(2)	68(7)	26(5)	48(6)	-3(4)	22(5)	8(5)
O(3)	62(6)	34(6)	44(6)	1(5)	16(5)	-9(5)
O(4)	77(7)	50(7)	58(7)	-2(6)	26(6)	-13(6)
O(5)	79(7)	36(6)	69(7)	2(5)	25(6)	-7(5)
O(6)	57(7)	47(7)	91(9)	14(6)	23(6)	9(5)
O(7)	77(7)	46(7)	51(6)	-6(5)	21(5)	-1(5)
O(9)	62(7)	45(7)	72(7)	-10(6)	19(6)	5(5)
O(10)	64(7)	40(6)	75(8)	-8(6)	16(6)	-2(5)
O(11)	60(7)	38(6)	91(9)	10(6)	25(6)	2(5)
O(12)	73(8)	58(8)	100(10)	-8(7)	23(7)	0(6)
O(13)	78(7)	33(6)	69(8)	-3(5)	2(6)	5(5)
O(14)	52(6)	52(7)	76(8)	-9(6)	16(5)	-8(5)
O(15)	84(8)	32(6)	68(7)	-15(5)	16(6)	-22(5)
O(16)	70(7)	50(7)	51(6)	1(5)	18(5)	-3(5)
O(500)	87(14)	60(13)	180(20)	0	33(14)	0

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 6.

	x	y	z	U(eq)
H(20)	808	4340	6080	250(30)
H(211)	304	3890	4905	250(30)
H(212)	822	3907	4508	250(30)
H(213)	589	4513	4811	250(30)
H(221)	1688	4153	6481	250(30)
H(222)	1480	4683	5829	250(30)
H(223)	1675	4070	5479	250(30)
H(30)	824	3326	10336	250(30)
H(311)	1591	2799	10442	250(30)
H(312)	1658	3381	11036	250(30)
H(313)	1870	3381	10159	250(30)
H(321)	712	4252	9681	250(30)
H(322)	1329	4285	9720	250(30)
H(323)	1106	4261	10586	250(30)
H(40)	1619	279	6205	250(30)
H(411)	2120	726	7395	250(30)
H(412)	2254	29	7387	250(30)
H(413)	1891	277	8011	250(30)
H(421)	1014	-448	6354	250(30)
H(422)	1223	-456	7367	250(30)
H(423)	1595	-672	6738	250(30)
H(50)	-655	2008	4021	250(30)
H(511)	-187	1063	4005	250(30)
H(512)	232	1435	3607	250(30)
H(513)	-361	1388	3100	250(30)
H(521)	-103	2840	4056	250(30)
H(522)	-168	2515	3148	250(30)
H(523)	354	2419	3853	250(30)
H(60)	59	2289	3942	250(30)
H(61A)	484	1372	3831	250(30)
H(61B)	70	1553	2990	250(30)
H(61C)	-78	1058	3626	250(30)
H(62A)	-807	2291	4018	250(30)
H(62B)	-840	1582	3894	250(30)
H(62C)	-737	2001	3130	250(30)
H(100)	1613	1878	5438	250(30)
H(101)	2315	1696	3396	250(30)
H(101)	2182	2367	3624	250(30)
H(101)	1731	1943	3123	250(30)
H(102)	2419	1037	4222	250(30)
H(102)	1854	810	4333	250(30)
H(102)	2275	1014	5153	250(30)
H(200)	2628	1473	1560	250(30)
H(201)	2079	381	-402	250(30)
H(201)	2295	121	535	250(30)
H(201)	2693	392	-11	250(30)
H(202)	1684	1431	-401	250(30)
H(202)	2129	1905	-26	250(30)
H(202)	1710	1706	532	250(30)
H(300)	3507	189	6986	250(30)
H(301)	4084	1866	7368	250(30)
H(301)	4454	1391	7027	250(30)
H(301)	4388	1372	8004	250(30)
H(302)	3199	1718	6864	250(30)
H(302)	2921	1086	6916	250(30)
H(302)	3167	1248	6100	250(30)

8.7 [(iPrSn)₆(MoO₄)₄O₂(OH)₆] · 4 DMSO (7)

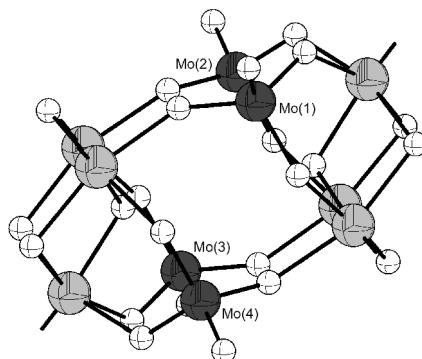


Table 1. Crystal data and structure refinement for 7.

Empirical formula	C ₂₆ H ₇₂ Mo ₄ O ₂₈ S ₄ Sn ₆
Formula weight	2056.98
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 10.4671(19) Å α = 90 ° b = 21.373(3) Å β = 108.971(11) ° c = 14.5669(19) Å γ = 90 °
Volume	3081.9(8) Å ³
Z, Calculated density	2, 2.217 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.377 mm ⁻¹
F(000)	1968
Crystal size	0.5 mm x 0.3 mm x 0.2 mm
Theta range for data collection	2.11 to 22.00 °
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 1, -1 ≤ k ≤ 22, -14 ≤ l ≤ 15
Reflections collected / unique	4788 / 3758 [R(int) = 0.0297]
Completeness to theta	= 22.00 99.4 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3758 / 30 / 248
Goodness-of-fit on F ²	1.044
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0521, wR2 = 0.1326
R indices (all data)	R1 = 0.0564, wR2 = 0.1367
Largest diff. peak and hole	2.008 and -1.131 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
 $7.U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	3104(1)	8861(1)	6116(1)	57(1)
Sn(3)	3610(1)	10390(1)	6605(1)	52(1)
Sn(2)	6208(1)	9412(1)	7139(1)	55(1)
Mo(1)	5547(1)	8491(1)	5009(1)	63(1)
Mo(2)	1722(1)	9927(1)	4211(1)	59(1)
O(1)	4852(8)	8716(4)	7324(6)	62(2)
O(2)	2488(7)	9598(3)	6853(5)	56(2)
O(3)	5358(8)	10132(4)	7751(5)	61(2)
O(4)	4385(6)	9617(3)	6068(5)	46(2)
O(5)	3976(9)	8363(4)	5200(7)	75(2)
O(6)	1748(8)	9188(4)	4759(6)	70(2)
O(7)	6662(8)	8773(4)	6136(6)	67(2)
O(8)	2116(8)	10483(4)	5179(6)	67(2)
O(9)	5304(8)	9001(4)	4009(6)	64(2)
O(10)	2833(7)	9931(4)	3524(6)	62(2)
O(11)	6174(12)	7804(5)	4762(8)	97(3)
O(12)	125(8)	10085(5)	3441(6)	84(3)
C(10)	1866(15)	8094(7)	6321(12)	91(4)
C(11)	521(18)	8321(10)	6320(16)	133(7)
C(12)	1720(30)	7610(11)	5570(17)	175(10)
C(20)	7966(15)	9199(7)	8360(10)	83(4)
C(21)	7610(20)	8934(11)	9191(15)	156(9)
C(22)	8840(20)	9760(9)	8708(16)	146(8)
C(30)	2882(13)	11111(6)	7350(9)	74(4)
C(31)	1816(16)	11514(8)	6667(12)	103(5)
C(32)	2495(16)	10843(7)	8175(10)	91(4)
O(1A)	5555(16)	7560(7)	7493(13)	101(5)
S(1A)	6360(8)	7175(4)	7028(6)	111(2)
C(11A)	6650(30)	6376(6)	7510(20)	130(9)
C(12A)	8087(15)	7400(11)	7260(20)	124(9)
O(1B)	5900(30)	7604(10)	7940(20)	101(5)
S(1B)	6628(13)	7019(6)	7798(9)	111(2)
C(11B)	5820(30)	6644(18)	6630(20)	130(9)
C(12B)	8270(20)	7156(19)	7690(30)	124(9)
O(2A)	6780(20)	912(11)	-890(11)	98(5)
S(2A)	6989(14)	933(6)	160(9)	141(3)
C(21A)	6610(60)	1704(13)	580(30)	201(18)
C(22A)	5920(60)	470(20)	620(30)	450(40)
O(2B)	6260(20)	1068(11)	-1040(12)	98(5)
S(2B)	6105(14)	1194(6)	-81(10)	141(3)
C(21B)	7680(40)	1490(30)	820(20)	201(18)
C(22B)	5810(70)	550(20)	600(30)	450(40)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 7.

Sn(1)-O(1)	2.109(8)
Sn(1)-O(4)	2.114(7)
Sn(1)-O(2)	2.122(7)
Sn(1)-O(5)	2.130(8)
Sn(1)-O(6)	2.142(8)
Sn(1)-C(10)	2.170(16)
Sn(3)-O(4)	2.101(7)
Sn(3)-O(9)#1	2.109(8)
Sn(3)-O(3)	2.111(8)
Sn(3)-O(2)	2.156(7)
Sn(3)-C(30)	2.162(13)
Sn(3)-O(8)	2.164(8)
Sn(2)-O(4)	2.082(7)
Sn(2)-O(3)	2.114(8)
Sn(2)-O(10)#1	2.131(8)
Sn(2)-O(1)	2.132(8)
Sn(2)-C(20)	2.151(14)
Sn(2)-O(7)	2.164(8)
Mo(1)-O(11)	1.694(9)
Mo(1)-O(9)	1.771(8)
Mo(1)-O(5)	1.776(9)
Mo(1)-O(7)	1.781(9)
Mo(2)-O(12)	1.717(8)
Mo(2)-O(10)	1.764(8)
Mo(2)-O(6)	1.765(9)
Mo(2)-O(8)	1.789(8)
O(9)-Sn(3)#1	2.109(8)
O(10)-Sn(2)#1	2.131(8)
C(10)-C(12)	1.479(14)
C(10)-C(11)	1.488(14)
C(20)-C(21)	1.487(14)
C(20)-C(22)	1.495(14)
C(30)-C(31)	1.501(13)
C(30)-C(32)	1.503(13)
O(1A)-S(1A)	1.490(11)
S(1A)-C(12A)	1.793(12)
S(1A)-C(11A)	1.836(12)
O(1B)-S(1B)	1.515(12)
S(1B)-C(12B)	1.800(13)
S(1B)-C(11B)	1.825(13)
O(2A)-S(2A)	1.474(12)
S(2A)-C(22A)	1.788(14)
S(2A)-C(21A)	1.848(13)
O(2B)-S(2B)	1.481(12)
S(2B)-C(22B)	1.785(14)
S(2B)-C(21B)	1.849(13)
O(1)-Sn(1)-O(4)	75.7(3)
O(1)-Sn(1)-O(2)	90.6(3)
O(4)-Sn(1)-O(2)	75.5(3)
O(1)-Sn(1)-O(5)	91.0(3)
O(4)-Sn(1)-O(5)	87.5(3)
O(2)-Sn(1)-O(5)	162.0(3)
O(1)-Sn(1)-O(6)	162.4(3)
O(4)-Sn(1)-O(6)	87.6(3)
O(2)-Sn(1)-O(6)	90.3(3)
O(5)-Sn(1)-O(6)	82.8(4)
O(1)-Sn(1)-C(10)	99.7(5)
O(4)-Sn(1)-C(10)	174.3(5)
O(2)-Sn(1)-C(10)	101.4(4)
O(5)-Sn(1)-C(10)	96.0(5)
O(6)-Sn(1)-C(10)	97.3(5)
O(4)-Sn(3)-O(9)#1	90.1(3)
O(4)-Sn(3)-O(3)	75.4(3)
O(9)#1-Sn(3)-O(3)	92.8(3)
O(4)-Sn(3)-O(2)	75.1(3)
O(9)#1-Sn(3)-O(2)	162.5(3)
O(3)-Sn(3)-O(2)	92.4(3)
O(4)-Sn(3)-C(30)	171.8(4)
O(9)#1-Sn(3)-C(30)	95.7(4)
O(3)-Sn(3)-C(30)	98.4(4)
O(2)-Sn(3)-C(30)	100.1(4)
O(4)-Sn(3)-O(8)	87.8(3)
O(9)#1-Sn(3)-O(8)	81.8(3)
O(3)-Sn(3)-O(8)	162.4(3)
O(2)-Sn(3)-O(8)	88.3(3)
C(30)-Sn(3)-O(8)	98.8(4)
O(4)-Sn(2)-O(3)	75.8(3)
O(4)-Sn(2)-O(10)#1	88.5(3)
O(3)-Sn(2)-O(10)#1	92.1(3)
O(4)-Sn(2)-O(1)	75.9(3)
O(3)-Sn(2)-O(1)	93.8(3)
O(10)#1-Sn(2)-O(1)	161.4(3)
O(4)-Sn(2)-C(20)	173.5(4)
O(3)-Sn(2)-C(20)	99.8(4)
O(10)#1-Sn(2)-C(20)	96.4(4)

Table 3 continued

O(1)-Sn(2)-C(20)	100.0(4)
O(4)-Sn(2)-O(7)	88.6(3)
O(3)-Sn(2)-O(7)	163.6(3)
O(10)#1-Sn(2)-O(7)	82.6(3)
O(1)-Sn(2)-O(7)	86.9(3)
C(20)-Sn(2)-O(7)	96.2(4)
O(11)-Mo(1)-O(9)	108.7(4)
O(11)-Mo(1)-O(5)	110.0(5)
O(9)-Mo(1)-O(5)	109.3(4)
O(11)-Mo(1)-O(7)	107.8(5)
O(9)-Mo(1)-O(7)	115.2(4)
O(5)-Mo(1)-O(7)	105.7(4)
O(12)-Mo(2)-O(10)	108.0(4)
O(12)-Mo(2)-O(6)	110.0(4)
O(10)-Mo(2)-O(6)	110.2(4)
O(12)-Mo(2)-O(8)	108.1(4)
O(10)-Mo(2)-O(8)	114.7(4)
O(6)-Mo(2)-O(8)	105.9(4)
Sn(1)-O(1)-Sn(2)	103.0(3)
Sn(1)-O(2)-Sn(3)	103.1(3)
Sn(3)-O(3)-Sn(2)	103.4(3)
Sn(2)-O(4)-Sn(3)	104.9(3)
Sn(2)-O(4)-Sn(1)	104.5(3)
Sn(3)-O(4)-Sn(1)	105.2(3)
Mo(1)-O(5)-Sn(1)	128.9(5)
Mo(2)-O(6)-Sn(1)	128.1(4)
Mo(1)-O(7)-Sn(2)	127.9(4)
Mo(2)-O(8)-Sn(3)	127.2(4)
Mo(1)-O(9)-Sn(3)#1	140.9(5)
Mo(2)-O(10)-Sn(2)#1	139.1(5)
C(12)-C(10)-C(11)	111.1(17)
C(12)-C(10)-Sn(1)	110.3(14)
C(11)-C(10)-Sn(1)	111.1(12)
C(21)-C(20)-C(22)	108.5(16)
C(21)-C(20)-Sn(2)	112.5(13)
C(22)-C(20)-Sn(2)	112.1(12)
C(31)-C(30)-C(32)	114.4(12)
C(31)-C(30)-Sn(3)	112.5(10)
C(32)-C(30)-Sn(3)	111.1(9)
O(1A)-S(1A)-C(12A)	116.6(9)
O(1A)-S(1A)-C(11A)	112.8(8)
C(12A)-S(1A)-C(11A)	98.4(7)
O(1B)-S(1B)-C(12B)	114.7(11)
O(1B)-S(1B)-C(11B)	113.2(10)
C(12B)-S(1B)-C(11B)	98.8(8)
O(2A)-S(2A)-C(22A)	118.3(12)
O(2A)-S(2A)-C(21A)	113.5(11)
C(22A)-S(2A)-C(21A)	98.2(8)
O(2B)-S(2B)-C(22B)	118.1(13)
O(2B)-S(2B)-C(21B)	112.7(11)
C(22B)-S(2B)-C(21B)	98.4(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y+2,-z+1

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 7. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn(1)	54(1)	63(1)	59(1)	2(1)	25(1)	-4(1)
Sn(3)	48(1)	60(1)	52(1)	0(1)	21(1)	7(1)
Sn(2)	42(1)	72(1)	52(1)	8(1)	16(1)	8(1)
Mo(1)	71(1)	62(1)	62(1)	1(1)	29(1)	15(1)
Mo(2)	37(1)	82(1)	55(1)	-2(1)	12(1)	8(1)
O(1)	59(5)	65(5)	67(5)	14(4)	27(4)	10(4)
O(2)	48(4)	65(5)	63(5)	0(4)	29(4)	7(4)
O(3)	54(5)	71(5)	57(5)	-6(4)	16(4)	6(4)
O(4)	38(4)	52(4)	50(4)	3(3)	19(3)	2(3)
O(5)	92(6)	64(5)	85(6)	-4(4)	51(5)	-4(5)
O(6)	53(5)	90(6)	63(5)	4(4)	11(4)	-19(4)
O(7)	68(5)	78(6)	62(5)	8(4)	28(4)	19(4)
O(8)	61(5)	82(6)	59(5)	4(4)	21(4)	19(4)
O(9)	62(5)	65(5)	67(5)	8(4)	26(4)	0(4)
O(10)	39(4)	74(5)	76(5)	5(4)	20(4)	-1(4)
O(11)	126(9)	76(6)	102(7)	0(6)	52(7)	32(6)
O(12)	39(5)	141(9)	72(6)	-4(6)	16(4)	8(5)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 7.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	5179	8261	7434	196(17)
H(2)	1465	9613	6788	196(17)
H(3)	5897	10380	8339	196(17)
H(100)	2326	7905	6956	196(17)
H(111)	641	8637	6808	196(17)
H(112)	17	7978	6454	196(17)
H(113)	38	8494	5695	196(17)
H(121)	2604	7469	5588	196(17)
H(122)	1258	7783	4942	196(17)
H(123)	1220	7263	5691	196(17)
H(200)	8496	8885	8151	196(17)
H(211)	7073	8565	8983	196(17)
H(212)	7116	9238	9422	196(17)
H(213)	8427	8827	9704	196(17)
H(221)	9086	9935	8180	196(17)
H(222)	9646	9639	9220	196(17)
H(223)	8361	10067	8948	196(17)
H(300)	3654	11387	7646	196(17)
H(311)	2137	11667	6161	196(17)
H(312)	1617	11861	7016	196(17)
H(313)	1012	11271	6385	196(17)
H(321)	3227	10595	8580	196(17)
H(322)	1707	10585	7922	196(17)
H(323)	2303	11177	8551	196(17)
H(11A)	5803	6190	7487	196(17)
H(11A)	7238	6388	8175	196(17)
H(11A)	7061	6131	7133	196(17)
H(12A)	8119	7809	6998	196(17)
H(12A)	8522	7105	6965	196(17)
H(12A)	8545	7408	7951	196(17)
H(11B)	4978	6464	6618	196(17)
H(11B)	6402	6321	6528	196(17)
H(11B)	5662	6949	6119	196(17)
H(12B)	8858	7330	8283	196(17)
H(12B)	8188	7444	7166	196(17)
H(12B)	8637	6768	7556	196(17)
H(21A)	7226	2010	492	196(17)
H(21A)	6704	1679	1262	196(17)
H(21A)	5701	1822	222	196(17)
H(22A)	5996	34	463	196(17)
H(22A)	4997	599	334	196(17)
H(22A)	6183	512	1313	196(17)
H(21B)	7951	1867	585	196(17)
H(21B)	8376	1178	918	196(17)
H(21B)	7522	1567	1423	196(17)
H(22B)	4944	364	254	196(17)
H(22B)	5807	689	1221	196(17)
H(22B)	6503	240	676	196(17)

Table 6. Hydrogen bonds for 7 [Å and deg.].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(2)-H(2)...O(12)#2	1.04	1.71	2.713(10)	158.6
O(1)-H(1)...O(1A)	1.03	1.54	2.567(16)	173.9
O(1)-H(1)...O(1B)	1.03	1.65	2.65(2)	162.9
O(3)-H(3)...O(2A)#3	1.01	1.65	2.65(2)	166.5
O(3)-H(3)...O(2B)#3	1.01	1.70	2.63(2)	150.6

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y+2,-z+1 #2 -x,-y+2,-z+1 #3 x,y+1,z+1

8.8 Na[(¹PrSn)₁₂O₆(OH)₂₂](CH₃COO)₃ · H₂O · 5 DMSO (8)

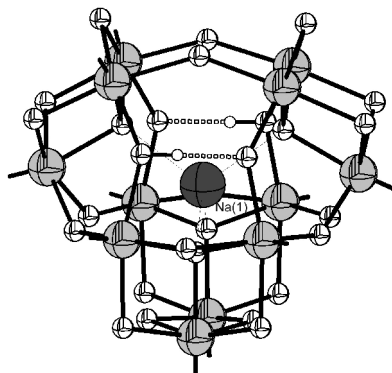


Table 1. Crystal data and structure refinement for 8.

Empirical formula	C ₅₂ H ₁₄₇ Na O ₄₀ S ₅ Sn ₁₂
Formula weight	3020.27
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 22.2247(10) Å α = 90 ° b = 16.6575(8) Å β = 91.996(2) ° c = 27.5390(12) Å γ = 90 °
Volume	10189.0(8) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.969 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.066 mm ⁻¹
F(000)	5880
Crystal size	0.3 mm x 0.3 mm x 0.2 mm
Theta range for data collection	1.92 to 24.00 °
Limiting indices	-25 ≤ h ≤ 25, 0 ≤ k ≤ 19, 0 ≤ l ≤ 31
Reflections collected / unique	15982 [R(int) = 0.0487]
Completeness to theta	= 24.00 99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	15982 / 78 / 684
Goodness-of-fit on F ²	1.066
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0619, wR2 = 0.1636
R indices (all data)	R1 = 0.0811, wR2 = 0.1803
Largest diff. peak and hole	1.533 and -1.665 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 8. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	8491(1)	1645(1)	1682(1)	76(1)
Sn(2)	8521(1)	371(1)	729(1)	76(1)
Sn(3)	8446(1)	-2115(1)	2063(1)	73(1)
Sn(4)	6725(1)	1716(1)	1827(1)	79(1)
Sn(5)	7592(1)	1319(1)	2804(1)	77(1)
Sn(6)	7241(1)	-1795(1)	2721(1)	75(1)
Sn(7)	8521(1)	-764(1)	2952(1)	74(1)
Sn(8)	7216(1)	-657(1)	490(1)	80(1)
Sn(9)	6303(1)	266(1)	2575(1)	77(1)
Sn(10)	6093(1)	-313(1)	1255(1)	79(1)
Sn(11)	6887(1)	-2018(1)	1338(1)	79(1)
Sn(12)	9267(1)	-80(1)	1768(1)	73(1)
O(1)	9383(3)	1157(5)	1803(3)	83(2)
O(2)	5998(3)	-1610(5)	1214(3)	85(2)
O(3)	6815(4)	-699(5)	2885(3)	82(2)
O(4)	8586(4)	1593(5)	915(3)	86(2)
O(5)	6990(3)	-783(5)	1215(3)	73(2)
O(6)	6751(4)	1002(5)	3133(3)	83(2)
O(7)	7556(3)	1757(5)	1492(3)	81(2)
O(8)	8903(3)	-1259(5)	1666(3)	80(2)
O(9)	8875(3)	-9(4)	2442(3)	73(2)
O(10)	6316(4)	-252(6)	493(3)	90(2)
O(11)	7888(4)	-1519(5)	3296(3)	82(2)
O(12)	7040(4)	-1909(6)	578(3)	92(2)
O(13)	6433(4)	875(5)	1297(3)	86(2)
O(14)	6759(3)	-1736(5)	2062(3)	76(2)
O(15)	8454(3)	413(4)	1476(3)	69(2)
O(16)	8990(4)	-1746(5)	2668(3)	82(2)
O(17)	6144(3)	-422(5)	1984(3)	79(2)
O(18)	9368(3)	-81(5)	999(3)	81(2)
O(19)	7157(4)	2312(4)	2428(3)	83(2)
O(20)	5965(4)	1358(5)	2244(3)	91(2)
O(21)	7923(4)	215(4)	3095(3)	79(2)
O(22)	7950(3)	-1215(5)	2382(3)	73(2)
O(23)	7586(4)	495(5)	635(3)	80(2)
O(24)	7054(3)	762(5)	2241(3)	75(2)
O(25)	8148(3)	-827(5)	702(3)	80(2)
O(26)	7833(3)	-2029(5)	1464(3)	79(2)
O(27)	7760(4)	-2722(5)	2424(3)	86(2)
O(28)	8290(3)	1281(5)	2354(3)	79(2)
Na(1)	7618(2)	-185(3)	1821(2)	74(1)
C(10)	8746(7)	2851(9)	1769(6)	115(5)
C(11)	9121(9)	2982(14)	2220(7)	175(9)
C(12)	8296(14)	3501(18)	1685(12)	350(20)
C(20)	8884(6)	610(8)	14(4)	121(5)
C(21)	8558(9)	1219(10)	-285(6)	154(7)
C(22)	9058(12)	-108(11)	-264(6)	232(13)
C(30)	8958(5)	-3163(8)	1932(5)	97(4)
C(31)	8689(6)	-3761(10)	1589(6)	131(6)
C(32)	9611(5)	-3034(9)	1858(5)	106(4)
C(40)	6308(6)	2715(8)	1460(6)	112(5)
C(41)	6669(8)	3464(11)	1442(9)	184(9)
C(42)	5662(6)	2875(13)	1547(9)	179(9)
C(50)	7957(6)	2056(9)	3363(5)	103(4)
C(51)	8606(6)	1979(14)	3506(8)	167(8)
C(52)	7582(9)	2260(19)	3781(8)	242(14)
C(60)	6690(5)	-2571(8)	3142(4)	89(3)
C(61)	6377(8)	-2180(11)	3550(5)	145(7)
C(62)	6263(8)	-3033(12)	2820(6)	173(9)
C(70)	9150(5)	-642(9)	3575(5)	125(5)
C(71)	8871(8)	-421(13)	4037(5)	162(8)
C(72)	9704(8)	-181(18)	3484(8)	300(20)
C(80)	7270(6)	-654(8)	-298(5)	109(4)
C(81)	7047(9)	120(8)	-507(7)	149(7)
C(82)	6934(10)	-1353(8)	-510(8)	182(9)
C(90)	5510(5)	-37(9)	2959(4)	102(4)
C(91)	5527(8)	98(12)	3494(4)	141(6)
C(92)	4919(7)	195(12)	2729(5)	142(6)
C(100)	5159(7)	-94(9)	1136(5)	112(5)
C(101)	4912(10)	705(10)	1266(7)	178(9)
C(102)	4896(8)	-398(9)	667(5)	128(6)
C(110)	6780(5)	-3295(7)	1402(5)	95(4)
C(111)	6142(5)	-3524(10)	1481(6)	131(6)
C(112)	7036(6)	-3758(10)	995(5)	123(5)
C(120)	10142(5)	-504(7)	2010(4)	85(3)
C(121)	10484(6)	126(8)	2286(5)	107(4)
C(122)	10505(7)	-852(8)	1614(5)	108(4)
O(160)	9445(5)	-1709(6)	806(4)	112(3)
O(161)	8739(6)	-2008(8)	267(5)	133(4)
C(162)	9212(8)	-2150(10)	484(6)	109(4)
C(163)	9548(9)	-2899(12)	360(7)	142(6)
O(170)	6272(6)	1458(8)	350(5)	138(4)

Table 2 continued

O(171)	7164(7)	1949(9)	447(5)	150(4)
C(172)	6651(9)	1909(12)	274(7)	126(5)
C(173)	6532(12)	2561(16)	-114(10)	197(10)
O(180)	7515(5)	-1137(7)	4204(4)	122(3)
O(181)	7150(6)	-95(8)	3830(5)	136(4)
C(182)	7229(7)	-510(10)	4204(6)	107(4)
C(183)	6914(10)	-278(14)	4642(8)	163(8)
O(200)	5296(9)	-2427(15)	504(7)	131(5)
S(200)	5609(7)	-2629(10)	41(6)	208(5)
C(201)	6341(12)	-3090(30)	46(13)	231(19)
C(202)	5760(20)	-1880(20)	-409(14)	412
O(200)	5349(11)	-2656(15)	642(5)	131(5)
S(200)	5283(7)	-2885(10)	112(6)	208(5)
C(201)	5171(19)	-2150(20)	-359(8)	231(19)
C(202)	5850(20)	-3450(30)	-190(11)	412
O(300)	10575(12)	1998(15)	1758(6)	97(4)
S(300)	10722(4)	1552(6)	1299(3)	108(2)
C(301)	10268(10)	2030(20)	828(10)	117(7)
C(302)	11426(6)	1970(20)	1122(12)	125(8)
O(300)	10462(10)	2106(14)	1701(5)	97(4)
S(300)	10754(3)	2203(5)	1217(3)	108(2)
C(301)	10280(9)	1617(15)	811(9)	117(7)
C(302)	11407(7)	1572(15)	1182(12)	125(8)
O(400)	7809(10)	-4185(10)	2785(8)	142(6)
S(400)	7561(6)	-5010(9)	2666(6)	199(4)
C(401)	7811(14)	-5260(40)	3276(9)	280(30)
C(402)	6770(6)	-5100(30)	2770(14)	250(20)
O(400)	7762(13)	-4054(16)	3021(13)	142(6)
S(400)	7373(10)	-4798(12)	3012(8)	199(4)
C(401)	7690(30)	-5790(20)	3080(20)	280(30)
C(402)	7100(40)	-4930(40)	2396(14)	250(20)
O(500)	9057(8)	2948(10)	453(6)	199(7)
S(500)	8832(6)	3587(8)	102(5)	284(5)
C(501)	8871(13)	4575(13)	364(15)	380(30)
C(502)	8026(6)	3500(20)	105(16)	400(30)
O(600)	6260(6)	-6947(10)	2853(5)	184(6)
S(600)	5773(3)	-6746(4)	3203(2)	159(2)
C(601)	5038(6)	-6964(14)	2942(8)	190(10)
C(602)	5765(10)	-7516(13)	3660(8)	228(13)
O(900)	7730(6)	-2934(8)	42(5)	149(4)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 8.

Sn(1)-O(28)	2.012(8)
Sn(1)-C(10)	2.099(15)
Sn(1)-O(15)	2.129(7)
Sn(1)-O(7)	2.132(8)
Sn(1)-O(4)	2.132(8)
Sn(1)-O(1)	2.160(8)
Sn(1)-Na(1)	3.640(4)
Sn(2)-O(15)	2.071(7)
Sn(2)-O(23)	2.095(8)
Sn(2)-O(4)	2.104(8)
Sn(2)-O(18)	2.136(8)
Sn(2)-O(25)	2.161(8)
Sn(2)-C(20)	2.189(11)
Sn(3)-O(22)	2.075(8)
Sn(3)-O(8)	2.081(8)
Sn(3)-O(26)	2.104(7)
Sn(3)-O(27)	2.107(8)
Sn(3)-O(16)	2.116(8)
Sn(3)-C(30)	2.123(12)
Sn(3)-Na(1)	3.750(5)
Sn(4)-O(24)	2.073(7)
Sn(4)-O(7)	2.094(8)
Sn(4)-O(13)	2.108(8)
Sn(4)-O(19)	2.132(8)
Sn(4)-C(40)	2.141(14)
Sn(4)-O(20)	2.159(9)
Sn(4)-Na(1)	3.737(5)
Sn(5)-O(28)	2.022(8)
Sn(5)-C(50)	2.110(13)
Sn(5)-O(21)	2.128(7)
Sn(5)-O(24)	2.136(7)
Sn(5)-O(19)	2.160(8)
Sn(5)-O(6)	2.169(8)
Sn(5)-Na(1)	3.690(4)
Sn(6)-O(14)	2.079(8)
Sn(6)-O(22)	2.094(7)
Sn(6)-O(27)	2.110(8)
Sn(6)-O(3)	2.114(8)
Sn(6)-C(60)	2.149(12)
Sn(6)-O(11)	2.152(8)
Sn(7)-O(9)	2.062(7)
Sn(7)-O(16)	2.106(8)
Sn(7)-O(22)	2.122(7)
Sn(7)-O(11)	2.133(8)
Sn(7)-O(21)	2.147(7)
Sn(7)-C(70)	2.185(12)
Sn(8)-O(5)	2.087(7)
Sn(8)-O(10)	2.110(8)
Sn(8)-O(23)	2.121(8)
Sn(8)-O(12)	2.137(9)
Sn(8)-O(25)	2.152(8)
Sn(8)-C(80)	2.178(15)
Sn(9)-O(17)	2.013(8)
Sn(9)-O(24)	2.103(7)
Sn(9)-O(3)	2.131(8)
Sn(9)-C(90)	2.146(12)
Sn(9)-O(20)	2.157(9)
Sn(9)-O(6)	2.177(8)
Sn(9)-Na(1)	3.721(4)
Sn(10)-O(17)	2.015(8)
Sn(10)-O(13)	2.120(9)
Sn(10)-C(100)	2.122(13)
Sn(10)-O(5)	2.149(7)
Sn(10)-O(2)	2.173(9)
Sn(10)-O(10)	2.175(8)
Sn(10)-Na(1)	3.689(4)
Sn(11)-O(14)	2.077(8)
Sn(11)-O(5)	2.098(8)
Sn(11)-O(2)	2.105(8)
Sn(11)-O(26)	2.120(7)
Sn(11)-O(12)	2.138(8)
Sn(11)-C(110)	2.148(12)
Sn(11)-Na(1)	3.686(4)
Sn(12)-O(1)	2.077(8)
Sn(12)-O(9)	2.081(7)
Sn(12)-O(15)	2.116(7)
Sn(12)-O(18)	2.138(8)
Sn(12)-O(8)	2.141(8)
Sn(12)-C(120)	2.153(12)
Sn(12)-Na(1)	3.677(4)
O(1)-H(1)	0.8580
O(2)-H(2)	0.8580
O(3)-H(3)	0.8580
O(4)-H(4)	0.8580
O(5)-Na(1)	2.360(8)

Table 3 continued

O(6)-H(6)	0.8580
O(7)-H(7)	0.8580
O(8)-H(8)	0.8580
O(9)-H(9)	0.8580
O(10)-H(10)	0.8580
O(11)-H(11)	0.8580
O(12)-H(12)	0.8580
O(13)-H(13)	0.8580
O(15)-Na(1)	2.339(8)
O(16)-H(16)	0.8580
O(17)-H(17)	0.8580
O(18)-H(18)	0.8580
O(19)-H(19)	0.8580
O(20)-H(20)	0.8580
O(21)-H(21)	0.8580
O(22)-Na(1)	2.407(8)
O(23)-H(23)	0.8580
O(24)-Na(1)	2.346(9)
O(25)-H(25)	0.8580
O(26)-H(26)	0.8580
O(27)-H(27)	0.8580
C(10)-C(12)	1.487(4)
C(10)-C(11)	1.487(4)
C(10)-H(10)	0.9800
C(11)-H(111)	0.9600
C(11)-H(112)	0.9600
C(11)-H(113)	0.9600
C(12)-H(121)	0.9600
C(12)-H(122)	0.9600
C(12)-H(123)	0.9600
C(20)-C(22)	1.479(4)
C(20)-C(21)	1.480(4)
C(20)-H(20)	0.9800
C(21)-H(211)	0.9600
C(21)-H(212)	0.9600
C(21)-H(213)	0.9600
C(22)-H(221)	0.9600
C(22)-H(222)	0.9600
C(22)-H(223)	0.9600
C(30)-C(31)	1.484(4)
C(30)-C(32)	1.487(4)
C(30)-H(30)	0.9800
C(31)-H(311)	0.9600
C(31)-H(312)	0.9600
C(31)-H(313)	0.9600
C(32)-H(321)	0.9600
C(32)-H(322)	0.9600
C(32)-H(323)	0.9600
C(40)-C(41)	1.486(4)
C(40)-C(42)	1.487(4)
C(40)-H(40)	0.9800
C(41)-H(411)	0.9600
C(41)-H(412)	0.9600
C(41)-H(413)	0.9600
C(42)-H(421)	0.9600
C(42)-H(422)	0.9600
C(42)-H(423)	0.9600
C(50)-C(52)	1.485(4)
C(50)-C(51)	1.488(4)
C(50)-H(50)	0.9800
C(51)-H(511)	0.9600
C(51)-H(512)	0.9600
C(51)-H(513)	0.9600
C(52)-H(521)	0.9600
C(52)-H(522)	0.9600
C(52)-H(523)	0.9600
C(60)-C(62)	1.490(4)
C(60)-C(61)	1.490(4)
C(60)-H(60)	0.9800
C(61)-H(611)	0.9600
C(61)-H(612)	0.9600
C(61)-H(613)	0.9600
C(62)-H(621)	0.9600
C(62)-H(622)	0.9600
C(62)-H(623)	0.9600
C(70)-C(72)	1.481(4)
C(70)-C(71)	1.481(4)
C(70)-H(70)	0.9800
C(71)-H(711)	0.9600
C(71)-H(712)	0.9600
C(71)-H(713)	0.9600
C(72)-H(721)	0.9600
C(72)-H(722)	0.9600
C(72)-H(723)	0.9600
C(80)-C(81)	1.489(4)
C(80)-C(82)	1.491(4)

Table 3 continued

C(80)-H(80)	0.9800
C(81)-H(811)	0.9600
C(81)-H(812)	0.9600
C(81)-H(813)	0.9600
C(82)-H(821)	0.9600
C(82)-H(822)	0.9600
C(82)-H(823)	0.9600
C(90)-C(92)	1.488(4)
C(90)-C(91)	1.489(4)
C(90)-H(90)	0.9800
C(91)-H(911)	0.9600
C(91)-H(912)	0.9600
C(91)-H(913)	0.9600
C(92)-H(921)	0.9600
C(92)-H(922)	0.9600
C(92)-H(923)	0.9600
C(100)-C(101)	1.488(4)
C(100)-C(102)	1.488(4)
C(100)-H(100)	0.9800
C(101)-H(101)	0.9600
C(101)-H(101)	0.9600
C(101)-H(101)	0.9600
C(102)-H(102)	0.9600
C(102)-H(102)	0.9600
C(102)-H(102)	0.9600
C(110)-C(112)	1.492(4)
C(110)-C(111)	1.492(4)
C(110)-H(110)	0.9800
C(111)-H(111)	0.9600
C(111)-H(111)	0.9600
C(111)-H(111)	0.9600
C(112)-H(112)	0.9600
C(112)-H(112)	0.9600
C(112)-H(112)	0.9600
C(120)-C(121)	1.489(3)
C(120)-C(122)	1.498(16)
C(120)-H(120)	0.9800
C(121)-H(121)	0.9600
C(121)-H(121)	0.9600
C(121)-H(121)	0.9600
C(122)-H(122)	0.9600
C(122)-H(122)	0.9600
C(122)-H(122)	0.9600
O(160)-C(162)	1.251(18)
O(161)-C(162)	1.213(18)
C(162)-C(163)	1.50(2)
C(163)-H(163)	0.9600
C(163)-H(163)	0.9600
C(163)-H(163)	0.9600
O(170)-C(172)	1.15(2)
O(171)-C(172)	1.22(2)
C(172)-C(173)	1.54(3)
C(173)-H(173)	0.9600
C(173)-H(173)	0.9600
C(173)-H(173)	0.9600
O(180)-C(182)	1.222(18)
O(181)-C(182)	1.250(18)
C(182)-C(183)	1.47(2)
C(183)-H(183)	0.9600
C(183)-H(183)	0.9600
C(183)-H(183)	0.9600
O(200)-S(200)	1.5120(10)
S(200)-C(202)	1.7979(10)
S(200)-C(201)	1.7979(10)
C(201)-H(201)	0.9600
C(201)-H(201)	0.9600
C(201)-H(201)	0.9600
C(202)-H(202)	0.9600
C(202)-H(202)	0.9600
C(202)-H(202)	0.9600
O(200)-S(200)	1.5119(10)
S(200)-C(202)	1.7979(10)
S(200)-C(201)	1.7980(10)
C(201)-H(201)	0.9600
C(201)-H(201)	0.9600
C(201)-H(201)	0.9600
C(202)-H(202)	0.9600
C(202)-H(202)	0.9600
C(202)-H(202)	0.9600
O(300)-S(300)	1.5120(10)
S(300)-C(302)	1.7980(10)
S(300)-C(301)	1.7981(10)
C(301)-H(301)	0.9600
C(301)-H(301)	0.9600
C(301)-H(301)	0.9600
C(302)-H(302)	0.9600

Table 3 continued

C(302)-H(302)	0.9600
C(302)-H(302)	0.9600
O(300)-S(300)	1.5120(10)
S(300)-C(302)	1.7979(10)
S(300)-C(301)	1.7979(10)
C(301)-H(301)	0.9600
C(301)-H(301)	0.9600
C(301)-H(301)	0.9600
C(302)-H(302)	0.9600
C(302)-H(302)	0.9600
C(302)-H(302)	0.9600
O(400)-S(400)	1.5120(10)
S(400)-C(401)	1.7980(10)
S(400)-C(402)	1.7980(10)
C(401)-H(401)	0.9600
C(401)-H(401)	0.9600
C(401)-H(401)	0.9600
C(402)-H(402)	0.9600
C(402)-H(402)	0.9600
C(402)-H(402)	0.9600
O(400)-S(400)	1.5120(10)
S(400)-C(401)	1.7980(10)
S(400)-C(402)	1.7981(10)
C(401)-H(401)	0.9600
C(401)-H(401)	0.9600
C(401)-H(401)	0.9600
C(402)-H(402)	0.9600
C(402)-H(402)	0.9600
C(402)-H(402)	0.9600
O(500)-S(500)	1.5120(10)
S(500)-C(502)	1.7979(10)
S(500)-C(501)	1.7979(10)
C(501)-H(501)	0.9600
C(501)-H(501)	0.9600
C(501)-H(501)	0.9600
C(502)-H(502)	0.9600
C(502)-H(502)	0.9600
C(502)-H(502)	0.9600
O(600)-S(600)	1.5120(10)
S(600)-C(602)	1.7978(10)
S(600)-C(601)	1.7979(10)
C(601)-H(601)	0.9600
C(601)-H(601)	0.9600
C(601)-H(601)	0.9600
C(602)-H(602)	0.9600
C(602)-H(602)	0.9600
C(602)-H(602)	0.9600
O(900)-H(901)	0.8578
O(900)-H(902)	0.8582
O(28)-Sn(1)-C(10)	104.5(5)
O(28)-Sn(1)-O(15)	86.9(3)
C(10)-Sn(1)-O(15)	163.8(5)
O(28)-Sn(1)-O(7)	90.4(3)
C(10)-Sn(1)-O(7)	101.6(5)
O(15)-Sn(1)-O(7)	89.6(3)
O(28)-Sn(1)-O(4)	158.8(3)
C(10)-Sn(1)-O(4)	96.7(5)
O(15)-Sn(1)-O(4)	72.7(3)
O(7)-Sn(1)-O(4)	83.7(3)
O(28)-Sn(1)-O(1)	88.6(3)
C(10)-Sn(1)-O(1)	95.7(5)
O(15)-Sn(1)-O(1)	72.8(3)
O(7)-Sn(1)-O(1)	162.4(3)
O(4)-Sn(1)-O(1)	90.9(3)
O(28)-Sn(1)-Na(1)	61.0(2)
C(10)-Sn(1)-Na(1)	158.8(5)
O(15)-Sn(1)-Na(1)	37.4(2)
O(7)-Sn(1)-Na(1)	65.3(2)
O(4)-Sn(1)-Na(1)	98.2(2)
O(1)-Sn(1)-Na(1)	99.1(2)
O(15)-Sn(2)-O(23)	90.8(3)
O(15)-Sn(2)-O(4)	74.4(3)
O(23)-Sn(2)-O(4)	89.7(3)
O(15)-Sn(2)-O(18)	76.0(3)
O(23)-Sn(2)-O(18)	159.3(3)
O(4)-Sn(2)-O(18)	101.7(3)
O(15)-Sn(2)-O(25)	91.4(3)
O(23)-Sn(2)-O(25)	73.1(3)
O(4)-Sn(2)-O(25)	157.7(3)
O(18)-Sn(2)-O(25)	91.1(3)
O(15)-Sn(2)-C(20)	158.3(4)
O(23)-Sn(2)-C(20)	105.5(4)
O(4)-Sn(2)-C(20)	91.0(4)
O(18)-Sn(2)-C(20)	91.7(4)
O(25)-Sn(2)-C(20)	106.9(4)
O(22)-Sn(3)-O(8)	90.3(3)

Table 3 continued

O(22)-Sn(3)-O(26)	86.8(3)
O(8)-Sn(3)-O(26)	81.8(3)
O(22)-Sn(3)-O(27)	75.1(3)
O(8)-Sn(3)-O(27)	161.9(3)
O(26)-Sn(3)-O(27)	86.8(3)
O(22)-Sn(3)-O(16)	75.8(3)
O(8)-Sn(3)-O(16)	86.5(3)
O(26)-Sn(3)-O(16)	158.9(3)
O(27)-Sn(3)-O(16)	99.8(3)
O(22)-Sn(3)-C(30)	164.3(4)
O(8)-Sn(3)-C(30)	101.5(4)
O(26)-Sn(3)-C(30)	105.0(4)
O(27)-Sn(3)-C(30)	94.9(4)
O(16)-Sn(3)-C(30)	94.4(4)
O(22)-Sn(3)-Na(1)	36.1(2)
O(8)-Sn(3)-Na(1)	64.3(2)
O(26)-Sn(3)-Na(1)	60.2(2)
O(27)-Sn(3)-Na(1)	97.9(2)
O(16)-Sn(3)-Na(1)	98.9(2)
C(30)-Sn(3)-Na(1)	159.7(4)
O(24)-Sn(4)-O(7)	88.2(3)
O(24)-Sn(4)-O(13)	88.1(3)
O(7)-Sn(4)-O(13)	88.4(3)
O(24)-Sn(4)-O(19)	77.8(3)
O(7)-Sn(4)-O(19)	86.9(3)
O(13)-Sn(4)-O(19)	165.2(3)
O(24)-Sn(4)-C(40)	173.4(5)
O(7)-Sn(4)-C(40)	98.1(5)
O(13)-Sn(4)-C(40)	94.1(5)
O(19)-Sn(4)-C(40)	100.4(5)
O(24)-Sn(4)-O(20)	76.3(3)
O(7)-Sn(4)-O(20)	164.1(3)
O(13)-Sn(4)-O(20)	87.6(3)
O(19)-Sn(4)-O(20)	93.1(3)
C(40)-Sn(4)-O(20)	97.6(5)
O(24)-Sn(4)-Na(1)	34.5(2)
O(7)-Sn(4)-Na(1)	63.2(2)
O(13)-Sn(4)-Na(1)	65.5(2)
O(19)-Sn(4)-Na(1)	100.0(2)
C(40)-Sn(4)-Na(1)	151.4(4)
O(20)-Sn(4)-Na(1)	101.2(2)
O(28)-Sn(5)-C(50)	100.4(4)
O(28)-Sn(5)-O(21)	86.6(3)
C(50)-Sn(5)-O(21)	96.3(5)
O(28)-Sn(5)-O(24)	87.9(3)
C(50)-Sn(5)-O(24)	166.9(4)
O(21)-Sn(5)-O(24)	94.3(3)
O(28)-Sn(5)-O(19)	94.0(3)
C(50)-Sn(5)-O(19)	93.4(5)
O(21)-Sn(5)-O(19)	170.1(3)
O(24)-Sn(5)-O(19)	75.8(3)
O(28)-Sn(5)-O(6)	159.9(3)
C(50)-Sn(5)-O(6)	98.8(4)
O(21)-Sn(5)-O(6)	85.6(3)
O(24)-Sn(5)-O(6)	74.3(3)
O(19)-Sn(5)-O(6)	90.5(3)
O(28)-Sn(5)-Na(1)	59.8(2)
C(50)-Sn(5)-Na(1)	156.1(4)
O(21)-Sn(5)-Na(1)	71.0(2)
O(24)-Sn(5)-Na(1)	36.5(2)
O(19)-Sn(5)-Na(1)	100.8(2)
O(6)-Sn(5)-Na(1)	100.2(2)
O(14)-Sn(6)-O(22)	87.8(3)
O(14)-Sn(6)-O(27)	88.2(3)
O(22)-Sn(6)-O(27)	74.7(3)
O(14)-Sn(6)-O(3)	85.6(3)
O(22)-Sn(6)-O(3)	92.6(3)
O(27)-Sn(6)-O(3)	166.1(3)
O(14)-Sn(6)-C(60)	102.4(4)
O(22)-Sn(6)-C(60)	165.9(4)
O(27)-Sn(6)-C(60)	95.7(4)
O(3)-Sn(6)-C(60)	97.8(4)
O(14)-Sn(6)-O(11)	160.7(3)
O(22)-Sn(6)-O(11)	74.7(3)
O(27)-Sn(6)-O(11)	94.7(3)
O(3)-Sn(6)-O(11)	87.2(3)
C(60)-Sn(6)-O(11)	96.3(4)
O(9)-Sn(7)-O(16)	90.8(3)
O(9)-Sn(7)-O(22)	86.8(3)
O(16)-Sn(7)-O(22)	75.0(3)
O(9)-Sn(7)-O(11)	159.3(3)
O(16)-Sn(7)-O(11)	92.8(3)
O(22)-Sn(7)-O(11)	74.5(3)
O(9)-Sn(7)-O(21)	85.1(3)
O(16)-Sn(7)-O(21)	167.2(3)
O(22)-Sn(7)-O(21)	92.6(3)

Table 3 continued

O(11)-Sn(7)-O(21)	86.9(3)
O(9)-Sn(7)-C(70)	103.3(4)
O(16)-Sn(7)-C(70)	93.0(4)
O(22)-Sn(7)-C(70)	164.6(4)
O(11)-Sn(7)-C(70)	96.9(4)
O(21)-Sn(7)-C(70)	99.7(4)
O(5)-Sn(8)-O(10)	76.6(3)
O(5)-Sn(8)-O(23)	90.8(3)
O(10)-Sn(8)-O(23)	94.1(3)
O(5)-Sn(8)-O(12)	75.1(3)
O(10)-Sn(8)-O(12)	97.8(4)
O(23)-Sn(8)-O(12)	158.9(3)
O(5)-Sn(8)-O(25)	89.3(3)
O(10)-Sn(8)-O(25)	160.7(3)
O(23)-Sn(8)-O(25)	72.8(3)
O(12)-Sn(8)-O(25)	91.1(3)
O(5)-Sn(8)-C(80)	167.9(4)
O(10)-Sn(8)-C(80)	95.1(4)
O(23)-Sn(8)-C(80)	98.7(4)
O(12)-Sn(8)-C(80)	97.6(4)
O(25)-Sn(8)-C(80)	100.7(4)
O(17)-Sn(9)-O(24)	89.4(3)
O(17)-Sn(9)-O(3)	88.3(3)
O(24)-Sn(9)-O(3)	92.9(3)
O(17)-Sn(9)-C(90)	98.1(4)
O(24)-Sn(9)-C(90)	170.3(4)
O(3)-Sn(9)-C(90)	93.5(4)
O(17)-Sn(9)-O(20)	95.1(3)
O(24)-Sn(9)-O(20)	75.7(3)
O(3)-Sn(9)-O(20)	168.1(3)
C(90)-Sn(9)-O(20)	97.3(4)
O(17)-Sn(9)-O(6)	162.5(3)
O(24)-Sn(9)-O(6)	74.8(3)
O(3)-Sn(9)-O(6)	85.3(3)
C(90)-Sn(9)-O(6)	98.5(4)
O(20)-Sn(9)-O(6)	88.2(3)
O(17)-Sn(9)-Na(1)	63.4(2)
O(24)-Sn(9)-Na(1)	35.3(2)
O(3)-Sn(9)-Na(1)	69.6(2)
C(90)-Sn(9)-Na(1)	154.4(4)
O(20)-Sn(9)-Na(1)	101.7(2)
O(6)-Sn(9)-Na(1)	99.1(2)
O(17)-Sn(10)-O(13)	91.3(3)
O(17)-Sn(10)-C(100)	100.9(4)
O(13)-Sn(10)-C(100)	101.1(5)
O(17)-Sn(10)-O(5)	89.9(3)
O(13)-Sn(10)-O(5)	90.8(3)
C(100)-Sn(10)-O(5)	163.6(4)
O(17)-Sn(10)-O(2)	87.9(3)
O(13)-Sn(10)-O(2)	164.7(3)
C(100)-Sn(10)-O(2)	94.0(4)
O(5)-Sn(10)-O(2)	73.9(3)
O(17)-Sn(10)-O(10)	163.4(3)
O(13)-Sn(10)-O(10)	85.2(3)
C(100)-Sn(10)-O(10)	95.7(4)
O(5)-Sn(10)-O(10)	74.0(3)
O(2)-Sn(10)-O(10)	91.2(3)
O(17)-Sn(10)-Na(1)	64.2(2)
O(13)-Sn(10)-Na(1)	66.6(2)
C(100)-Sn(10)-Na(1)	159.3(4)
O(5)-Sn(10)-Na(1)	37.0(2)
O(2)-Sn(10)-Na(1)	99.5(2)
O(10)-Sn(10)-Na(1)	99.7(2)
O(14)-Sn(11)-O(5)	87.3(3)
O(14)-Sn(11)-O(2)	85.6(3)
O(5)-Sn(11)-O(2)	76.4(3)
O(14)-Sn(11)-O(26)	90.7(3)
O(5)-Sn(11)-O(26)	85.5(3)
O(2)-Sn(11)-O(26)	161.7(3)
O(14)-Sn(11)-O(12)	162.1(3)
O(5)-Sn(11)-O(12)	74.8(3)
O(2)-Sn(11)-O(12)	89.7(3)
O(26)-Sn(11)-O(12)	88.3(3)
O(14)-Sn(11)-C(110)	97.2(4)
O(5)-Sn(11)-C(110)	175.5(4)
O(2)-Sn(11)-C(110)	103.1(4)
O(26)-Sn(11)-C(110)	95.2(4)
O(12)-Sn(11)-C(110)	100.7(4)
O(14)-Sn(11)-Na(1)	62.6(2)
O(5)-Sn(11)-Na(1)	36.6(2)
O(2)-Sn(11)-Na(1)	101.0(2)
O(26)-Sn(11)-Na(1)	61.6(2)
O(12)-Sn(11)-Na(1)	101.6(3)
C(110)-Sn(11)-Na(1)	147.0(3)
O(1)-Sn(12)-O(9)	87.6(3)
O(1)-Sn(12)-O(15)	74.7(3)

Table 3 continued

O(9)-Sn(12)-O(15)	86.4(3)
O(1)-Sn(12)-O(18)	91.8(3)
O(9)-Sn(12)-O(18)	160.9(3)
O(15)-Sn(12)-O(18)	75.0(3)
O(1)-Sn(12)-O(8)	164.2(3)
O(9)-Sn(12)-O(8)	90.0(3)
O(15)-Sn(12)-O(8)	89.5(3)
O(18)-Sn(12)-O(8)	85.5(3)
O(1)-Sn(12)-C(120)	101.6(4)
O(9)-Sn(12)-C(120)	98.3(4)
O(15)-Sn(12)-C(120)	174.0(4)
O(18)-Sn(12)-C(120)	100.5(4)
O(8)-Sn(12)-C(120)	94.1(3)
O(1)-Sn(12)-Na(1)	99.7(2)
O(9)-Sn(12)-Na(1)	61.2(2)
O(15)-Sn(12)-Na(1)	36.4(2)
O(18)-Sn(12)-Na(1)	100.3(2)
O(8)-Sn(12)-Na(1)	65.7(2)
C(120)-Sn(12)-Na(1)	149.6(3)
Sn(12)-O(1)-Sn(1)	104.7(3)
Sn(12)-O(1)-H(1)	128.4
Sn(1)-O(1)-H(1)	124.2
Sn(11)-O(2)-Sn(10)	103.0(3)
Sn(11)-O(2)-H(2)	116.9
Sn(10)-O(2)-H(2)	126.0
Sn(6)-O(3)-Sn(9)	143.5(4)
Sn(6)-O(3)-H(3)	112.9
Sn(9)-O(3)-H(3)	102.6
Sn(2)-O(4)-Sn(1)	105.8(3)
Sn(2)-O(4)-H(4)	134.4
Sn(1)-O(4)-H(4)	117.5
Sn(8)-O(5)-Sn(11)	106.5(3)
Sn(8)-O(5)-Sn(10)	105.5(3)
Sn(11)-O(5)-Sn(10)	104.0(3)
Sn(8)-O(5)-Na(1)	118.6(3)
Sn(11)-O(5)-Na(1)	111.4(3)
Sn(10)-O(5)-Na(1)	109.7(3)
Sn(5)-O(6)-Sn(9)	102.9(3)
Sn(5)-O(6)-H(6)	99.2
Sn(9)-O(6)-H(6)	105.8
Sn(4)-O(7)-Sn(1)	139.1(4)
Sn(4)-O(7)-H(7)	100.9
Sn(1)-O(7)-H(7)	119.9
Sn(3)-O(8)-Sn(12)	138.5(4)
Sn(3)-O(8)-H(8)	119.8
Sn(12)-O(8)-H(8)	100.4
Sn(7)-O(9)-Sn(12)	139.0(4)
Sn(7)-O(9)-H(9)	112.0
Sn(12)-O(9)-H(9)	101.3
Sn(8)-O(10)-Sn(10)	103.8(3)
Sn(8)-O(10)-H(10)	110.1
Sn(10)-O(10)-H(10)	99.7
Sn(7)-O(11)-Sn(6)	103.5(3)
Sn(7)-O(11)-H(11)	119.9
Sn(6)-O(11)-H(11)	120.1
Sn(8)-O(12)-Sn(11)	103.3(3)
Sn(8)-O(12)-H(12)	115.4
Sn(11)-O(12)-H(12)	125.4
Sn(4)-O(13)-Sn(10)	139.3(4)
Sn(4)-O(13)-H(13)	116.3
Sn(10)-O(13)-H(13)	103.8
Sn(11)-O(14)-Sn(6)	138.1(4)
Sn(2)-O(15)-Sn(12)	105.9(3)
Sn(2)-O(15)-Sn(1)	107.1(3)
Sn(12)-O(15)-Sn(1)	104.4(3)
Sn(2)-O(15)-Na(1)	118.3(3)
Sn(12)-O(15)-Na(1)	111.1(3)
Sn(1)-O(15)-Na(1)	109.0(3)
Sn(7)-O(16)-Sn(3)	104.0(3)
Sn(7)-O(16)-H(16)	122.8
Sn(3)-O(16)-H(16)	114.3
Sn(9)-O(17)-Sn(10)	139.2(4)
Sn(9)-O(17)-H(17)	109.6
Sn(10)-O(17)-H(17)	99.7
Sn(2)-O(18)-Sn(12)	102.9(3)
Sn(2)-O(18)-H(18)	110.1
Sn(12)-O(18)-H(18)	101.6
Sn(4)-O(19)-Sn(5)	101.4(3)
Sn(4)-O(19)-H(19)	103.6
Sn(5)-O(19)-H(19)	118.4
Sn(9)-O(20)-Sn(4)	101.0(3)
Sn(9)-O(20)-H(20)	111.4
Sn(4)-O(20)-H(20)	111.4
Sn(5)-O(21)-Sn(7)	142.7(4)
Sn(5)-O(21)-H(21)	103.1
Sn(7)-O(21)-H(21)	113.4

Table 3 continued

Sn(3)-O(22)-Sn(6)	105.9(3)
Sn(3)-O(22)-Sn(7)	104.9(3)
Sn(6)-O(22)-Sn(7)	105.9(3)
Sn(3)-O(22)-Na(1)	113.4(3)
Sn(6)-O(22)-Na(1)	113.4(3)
Sn(7)-O(22)-Na(1)	112.6(3)
Sn(2)-O(23)-Sn(8)	108.1(4)
Sn(2)-O(23)-H(23)	117.0
Sn(8)-O(23)-H(23)	131.8
Sn(4)-O(24)-Sn(9)	105.8(3)
Sn(4)-O(24)-Sn(5)	104.2(3)
Sn(9)-O(24)-Sn(5)	106.6(3)
Sn(4)-O(24)-Na(1)	115.4(3)
Sn(9)-O(24)-Na(1)	113.4(3)
Sn(5)-O(24)-Na(1)	110.8(3)
Sn(8)-O(25)-Sn(2)	104.6(3)
Sn(8)-O(25)-H(25)	117.5
Sn(2)-O(25)-H(25)	120.0
Sn(3)-O(26)-Sn(11)	137.7(4)
Sn(3)-O(26)-H(26)	102.4
Sn(11)-O(26)-H(26)	102.5
Sn(3)-O(27)-Sn(6)	104.2(3)
Sn(3)-O(27)-H(27)	126.6
Sn(6)-O(27)-H(27)	123.7
Sn(1)-O(28)-Sn(5)	139.0(4)
O(15)-Na(1)-O(24)	111.1(3)
O(15)-Na(1)-O(5)	110.6(3)
O(24)-Na(1)-O(5)	108.6(3)
O(15)-Na(1)-O(22)	109.6(3)
O(24)-Na(1)-O(22)	108.7(3)
O(5)-Na(1)-O(22)	108.3(3)
O(15)-Na(1)-Sn(1)	33.58(19)
O(24)-Na(1)-Sn(1)	77.6(2)
O(5)-Na(1)-Sn(1)	125.6(2)
O(22)-Na(1)-Sn(1)	120.8(2)
O(15)-Na(1)-Sn(12)	32.47(18)
O(24)-Na(1)-Sn(12)	122.6(2)
O(5)-Na(1)-Sn(12)	123.9(2)
O(22)-Na(1)-Sn(12)	77.1(2)
Sn(1)-Na(1)-Sn(12)	54.59(6)
O(15)-Na(1)-Sn(11)	123.5(2)
O(24)-Na(1)-Sn(11)	119.9(2)
O(5)-Na(1)-Sn(11)	32.00(19)
O(22)-Na(1)-Sn(11)	76.3(2)
Sn(1)-Na(1)-Sn(11)	152.27(13)
Sn(12)-Na(1)-Sn(11)	116.92(12)
O(15)-Na(1)-Sn(10)	125.7(2)
O(24)-Na(1)-Sn(10)	75.4(2)
O(5)-Na(1)-Sn(10)	33.26(18)
O(22)-Na(1)-Sn(10)	119.1(2)
Sn(1)-Na(1)-Sn(10)	119.24(12)
Sn(12)-Na(1)-Sn(10)	152.68(13)
Sn(11)-Na(1)-Sn(10)	53.99(6)
O(15)-Na(1)-Sn(5)	92.4(2)
O(24)-Na(1)-Sn(5)	32.77(19)
O(5)-Na(1)-Sn(5)	141.4(2)
O(22)-Na(1)-Sn(5)	91.5(2)
Sn(1)-Na(1)-Sn(5)	62.04(7)
Sn(12)-Na(1)-Sn(5)	92.21(9)
Sn(11)-Na(1)-Sn(5)	144.03(13)
Sn(10)-Na(1)-Sn(5)	108.13(11)
O(15)-Na(1)-Sn(9)	142.3(2)
O(24)-Na(1)-Sn(9)	31.24(19)
O(5)-Na(1)-Sn(9)	91.3(2)
O(22)-Na(1)-Sn(9)	90.8(2)
Sn(1)-Na(1)-Sn(9)	108.75(11)
Sn(12)-Na(1)-Sn(9)	144.71(12)
Sn(11)-Na(1)-Sn(9)	91.37(9)
Sn(10)-Na(1)-Sn(9)	61.26(7)
Sn(5)-Na(1)-Sn(9)	54.59(6)
O(15)-Na(1)-Sn(4)	94.0(2)
O(24)-Na(1)-Sn(4)	30.09(19)
O(5)-Na(1)-Sn(4)	93.4(2)
O(22)-Na(1)-Sn(4)	138.8(2)
Sn(1)-Na(1)-Sn(4)	64.91(8)
Sn(12)-Na(1)-Sn(4)	119.34(11)
Sn(11)-Na(1)-Sn(4)	118.38(11)
Sn(10)-Na(1)-Sn(4)	64.51(7)
Sn(5)-Na(1)-Sn(4)	53.11(6)
Sn(9)-Na(1)-Sn(4)	53.05(6)
O(15)-Na(1)-Sn(3)	92.6(2)
O(24)-Na(1)-Sn(3)	139.2(2)
O(5)-Na(1)-Sn(3)	92.2(2)
O(22)-Na(1)-Sn(3)	30.51(19)
Sn(1)-Na(1)-Sn(3)	118.48(11)
Sn(12)-Na(1)-Sn(3)	64.21(7)

Table 3 continued

Sn(11)-Na(1)-Sn(3)	64.00(7)
Sn(10)-Na(1)-Sn(3)	117.60(11)
Sn(5)-Na(1)-Sn(3)	118.20(11)
Sn(9)-Na(1)-Sn(3)	117.66(12)
Sn(4)-Na(1)-Sn(3)	169.26(13)
C(12)-C(10)-C(11)	112.2(4)
C(12)-C(10)-Sn(1)	120.1(17)
C(11)-C(10)-Sn(1)	112.2(13)
C(12)-C(10)-H(10)	103.3
C(11)-C(10)-H(10)	103.3
Sn(1)-C(10)-H(10)	103.3
C(10)-C(11)-H(111)	109.5
C(10)-C(11)-H(112)	109.5
H(111)-C(11)-H(112)	109.5
C(10)-C(11)-H(113)	109.5
H(111)-C(11)-H(113)	109.5
H(112)-C(11)-H(113)	109.5
C(10)-C(12)-H(121)	109.5
C(10)-C(12)-H(122)	109.5
H(121)-C(12)-H(122)	109.5
C(10)-C(12)-H(123)	109.5
H(121)-C(12)-H(123)	109.5
H(122)-C(12)-H(123)	109.5
C(22)-C(20)-C(21)	113.5(4)
C(22)-C(20)-Sn(2)	115.4(7)
C(21)-C(20)-Sn(2)	115.8(6)
C(22)-C(20)-H(20)	103.2
C(21)-C(20)-H(20)	103.2
Sn(2)-C(20)-H(20)	103.2
C(20)-C(21)-H(211)	109.5
C(20)-C(21)-H(212)	109.5
H(211)-C(21)-H(212)	109.5
C(20)-C(21)-H(213)	109.5
H(211)-C(21)-H(213)	109.5
H(212)-C(21)-H(213)	109.5
C(20)-C(22)-H(221)	109.5
C(20)-C(22)-H(222)	109.5
H(221)-C(22)-H(222)	109.5
C(20)-C(22)-H(223)	109.5
H(221)-C(22)-H(223)	109.5
H(222)-C(22)-H(223)	109.5
C(31)-C(30)-C(32)	112.6(4)
C(31)-C(30)-Sn(3)	116.9(9)
C(32)-C(30)-Sn(3)	115.9(9)
C(31)-C(30)-H(30)	102.9
C(32)-C(30)-H(30)	102.9
Sn(3)-C(30)-H(30)	102.9
C(30)-C(31)-H(311)	109.5
C(30)-C(31)-H(312)	109.5
H(311)-C(31)-H(312)	109.5
C(30)-C(31)-H(313)	109.5
H(311)-C(31)-H(313)	109.5
H(312)-C(31)-H(313)	109.5
C(30)-C(32)-H(321)	109.5
C(30)-C(32)-H(322)	109.5
H(321)-C(32)-H(322)	109.5
C(30)-C(32)-H(323)	109.5
H(321)-C(32)-H(323)	109.5
H(322)-C(32)-H(323)	109.5
C(41)-C(40)-C(42)	112.4(4)
C(41)-C(40)-Sn(4)	116.2(12)
C(42)-C(40)-Sn(4)	117.9(12)
C(41)-C(40)-H(40)	102.4
C(42)-C(40)-H(40)	102.4
Sn(4)-C(40)-H(40)	102.4
C(40)-C(41)-H(411)	109.5
C(40)-C(41)-H(412)	109.5
H(411)-C(41)-H(412)	109.5
C(40)-C(41)-H(413)	109.5
H(411)-C(41)-H(413)	109.5
H(412)-C(41)-H(413)	109.5
C(40)-C(42)-H(421)	109.5
C(40)-C(42)-H(422)	109.5
H(421)-C(42)-H(422)	109.5
C(40)-C(42)-H(423)	109.5
H(421)-C(42)-H(423)	109.5
H(422)-C(42)-H(423)	109.5
C(52)-C(50)-C(51)	112.3(4)
C(52)-C(50)-Sn(5)	119.1(13)
C(51)-C(50)-Sn(5)	119.3(11)
C(52)-C(50)-H(50)	100.3
C(51)-C(50)-H(50)	100.3
Sn(5)-C(50)-H(50)	100.3
C(50)-C(51)-H(511)	109.5
C(50)-C(51)-H(512)	109.5
H(511)-C(51)-H(512)	109.5

Table 3 continued

C(50)-C(51)-H(513)	109.5
H(511)-C(51)-H(513)	109.5
H(512)-C(51)-H(513)	109.5
C(50)-C(52)-H(521)	109.5
C(50)-C(52)-H(522)	109.5
H(521)-C(52)-H(522)	109.5
C(50)-C(52)-H(523)	109.5
H(521)-C(52)-H(523)	109.5
H(522)-C(52)-H(523)	109.5
C(62)-C(60)-C(61)	111.7(4)
C(62)-C(60)-Sn(6)	110.6(11)
C(61)-C(60)-Sn(6)	115.7(10)
C(62)-C(60)-H(60)	106.0
C(61)-C(60)-H(60)	106.0
Sn(6)-C(60)-H(60)	106.0
C(60)-C(61)-H(611)	109.5
C(60)-C(61)-H(612)	109.5
H(611)-C(61)-H(612)	109.5
C(60)-C(61)-H(613)	109.5
H(611)-C(61)-H(613)	109.5
H(612)-C(61)-H(613)	109.5
C(60)-C(62)-H(621)	109.5
C(60)-C(62)-H(622)	109.5
H(621)-C(62)-H(622)	109.5
C(60)-C(62)-H(623)	109.5
H(621)-C(62)-H(623)	109.5
H(622)-C(62)-H(623)	109.5
C(72)-C(70)-C(71)	113.1(4)
C(72)-C(70)-Sn(7)	115.4(7)
C(71)-C(70)-Sn(7)	115.0(6)
C(72)-C(70)-H(70)	103.8
C(71)-C(70)-H(70)	103.8
Sn(7)-C(70)-H(70)	103.8
C(70)-C(71)-H(711)	109.5
C(70)-C(71)-H(712)	109.5
H(711)-C(71)-H(712)	109.5
C(70)-C(71)-H(713)	109.5
H(711)-C(71)-H(713)	109.5
H(712)-C(71)-H(713)	109.5
C(70)-C(72)-H(721)	109.5
C(70)-C(72)-H(722)	109.5
H(721)-C(72)-H(722)	109.5
C(70)-C(72)-H(723)	109.5
H(721)-C(72)-H(723)	109.5
H(722)-C(72)-H(723)	109.5
C(81)-C(80)-C(82)	111.7(4)
C(81)-C(80)-Sn(8)	111.0(11)
C(82)-C(80)-Sn(8)	110.0(12)
C(81)-C(80)-H(80)	108.0
C(82)-C(80)-H(80)	108.0
Sn(8)-C(80)-H(80)	108.0
C(80)-C(81)-H(811)	109.5
C(80)-C(81)-H(812)	109.5
H(811)-C(81)-H(812)	109.5
C(80)-C(81)-H(813)	109.5
H(811)-C(81)-H(813)	109.5
H(812)-C(81)-H(813)	109.5
C(80)-C(82)-H(821)	109.5
C(80)-C(82)-H(822)	109.5
H(821)-C(82)-H(822)	109.5
C(80)-C(82)-H(823)	109.5
H(821)-C(82)-H(823)	109.5
H(822)-C(82)-H(823)	109.5
C(92)-C(90)-C(91)	111.9(4)
C(92)-C(90)-Sn(9)	117.2(10)
C(91)-C(90)-Sn(9)	117.3(10)
C(92)-C(90)-H(90)	102.5
C(91)-C(90)-H(90)	102.5
Sn(9)-C(90)-H(90)	102.5
C(90)-C(91)-H(911)	109.5
C(90)-C(91)-H(912)	109.5
H(911)-C(91)-H(912)	109.5
C(90)-C(91)-H(913)	109.5
H(911)-C(91)-H(913)	109.5
H(912)-C(91)-H(913)	109.5
C(90)-C(92)-H(921)	109.5
C(90)-C(92)-H(922)	109.5
H(921)-C(92)-H(922)	109.5
C(90)-C(92)-H(923)	109.5
H(921)-C(92)-H(923)	109.5
H(922)-C(92)-H(923)	109.5
C(101)-C(100)-C(102)	112.1(4)
C(101)-C(100)-Sn(10)	118.9(11)
C(102)-C(100)-Sn(10)	115.3(10)
C(101)-C(100)-H(100)	102.5
C(102)-C(100)-H(100)	102.5

Table 3 continued

Sn(10)-C(100)-H(100)	102.5
C(100)-C(101)-H(101)	109.5
C(100)-C(101)-H(101)	109.5
H(101)-C(101)-H(101)	109.5
C(100)-C(101)-H(101)	109.5
H(101)-C(101)-H(101)	109.5
H(101)-C(101)-H(101)	109.5
C(100)-C(102)-H(102)	109.5
C(100)-C(102)-H(102)	109.5
H(102)-C(102)-H(102)	109.5
C(100)-C(102)-H(102)	109.5
H(102)-C(102)-H(102)	109.5
H(102)-C(102)-H(102)	109.5
C(112)-C(110)-C(111)	111.5(4)
C(112)-C(110)-Sn(11)	113.8(10)
C(111)-C(110)-Sn(11)	112.0(10)
C(112)-C(110)-H(110)	106.3
C(111)-C(110)-H(110)	106.3
Sn(11)-C(110)-H(110)	106.3
C(110)-C(111)-H(111)	109.5
C(110)-C(111)-H(111)	109.5
H(111)-C(111)-H(111)	109.5
C(110)-C(111)-H(111)	109.5
H(111)-C(111)-H(111)	109.5
H(111)-C(111)-H(111)	109.5
C(110)-C(112)-H(112)	109.5
C(110)-C(112)-H(112)	109.5
H(112)-C(112)-H(112)	109.5
C(110)-C(112)-H(112)	109.5
H(112)-C(112)-H(112)	109.5
H(112)-C(112)-H(112)	109.5
C(121)-C(120)-C(122)	111.5(9)
C(121)-C(120)-Sn(12)	111.5(9)
C(122)-C(120)-Sn(12)	113.9(8)
C(121)-C(120)-H(120)	106.5
C(122)-C(120)-H(120)	106.5
Sn(12)-C(120)-H(120)	106.5
C(120)-C(121)-H(121)	109.5
C(120)-C(121)-H(121)	109.5
H(121)-C(121)-H(121)	109.5
C(120)-C(121)-H(121)	109.5
H(121)-C(121)-H(121)	109.5
H(121)-C(121)-H(121)	109.5
C(120)-C(122)-H(122)	109.5
C(120)-C(122)-H(122)	109.5
H(122)-C(122)-H(122)	109.5
H(122)-C(122)-H(122)	109.5
C(120)-C(122)-H(122)	109.5
H(122)-C(122)-H(122)	109.5
H(122)-C(122)-H(122)	109.5
O(161)-C(162)-O(160)	124.4(17)
O(161)-C(162)-C(163)	118.7(17)
O(160)-C(162)-C(163)	116.9(16)
C(162)-C(163)-H(163)	109.5
C(162)-C(163)-H(163)	109.5
H(163)-C(163)-H(163)	109.5
C(162)-C(163)-H(163)	109.5
H(163)-C(163)-H(163)	109.5
H(163)-C(163)-H(163)	109.5
O(170)-C(172)-O(171)	130(2)
O(170)-C(172)-C(173)	118(2)
O(171)-C(172)-C(173)	112(2)
C(172)-C(173)-H(173)	109.5
C(172)-C(173)-H(173)	109.5
H(173)-C(173)-H(173)	109.5
C(172)-C(173)-H(173)	109.5
H(173)-C(173)-H(173)	109.5
H(173)-C(173)-H(173)	109.5
O(180)-C(182)-O(181)	122.1(17)
O(180)-C(182)-C(183)	119.3(17)
O(181)-C(182)-C(183)	118.4(17)
C(182)-C(183)-H(183)	109.5
C(182)-C(183)-H(183)	109.5
H(183)-C(183)-H(183)	109.5
C(182)-C(183)-H(183)	109.5
H(183)-C(183)-H(183)	109.5
H(183)-C(183)-H(183)	109.5
O(200)-S(200)-C(202)	122.12(12)
O(200)-S(200)-C(201)	122.13(12)
C(202)-S(200)-C(201)	96.04(7)
S(200)-C(201)-H(201)	109.5
S(200)-C(201)-H(201)	109.5
H(201)-C(201)-H(201)	109.5
S(200)-C(201)-H(201)	109.5
H(201)-C(201)-H(201)	109.5
H(201)-C(201)-H(201)	109.5
S(200)-C(202)-H(202)	109.5

Table 3 continued

S(200)-C(202)-H(202)	109.5
H(202)-C(202)-H(202)	109.5
S(200)-C(202)-H(202)	109.5
H(202)-C(202)-H(202)	109.5
H(202)-C(202)-H(202)	109.5
O(200)-S(200)-C(202)	122.14(12)
O(200)-S(200)-C(201)	122.12(12)
C(202)-S(200)-C(201)	96.03(7)
S(200)-C(201)-H(201)	109.5
S(200)-C(201)-H(201)	109.5
H(201)-C(201)-H(201)	109.5
S(200)-C(201)-H(201)	109.5
H(201)-C(201)-H(201)	109.5
H(201)-C(201)-H(201)	109.5
S(200)-C(202)-H(202)	109.5
S(200)-C(202)-H(202)	109.5
H(202)-C(202)-H(202)	109.5
S(200)-C(202)-H(202)	109.5
H(202)-C(202)-H(202)	109.5
H(202)-C(202)-H(202)	109.5
O(300)-S(300)-C(302)	104.5(18)
O(300)-S(300)-C(301)	104.7(17)
C(302)-S(300)-C(301)	96.03(7)
S(300)-C(301)-H(301)	109.5
S(300)-C(301)-H(301)	109.5
H(301)-C(301)-H(301)	109.5
S(300)-C(301)-H(301)	109.5
H(301)-C(301)-H(301)	109.5
H(301)-C(301)-H(301)	109.5
S(300)-C(302)-H(302)	109.5
S(300)-C(302)-H(302)	109.5
H(302)-C(302)-H(302)	109.5
S(300)-C(302)-H(302)	109.5
H(302)-C(302)-H(302)	109.5
H(302)-C(302)-H(302)	109.5
O(300)-S(300)-C(302)	110.9(15)
O(300)-S(300)-C(301)	103.3(14)
C(302)-S(300)-C(301)	96.04(7)
S(300)-C(301)-H(301)	109.5
S(300)-C(301)-H(301)	109.5
H(301)-C(301)-H(301)	109.5
S(300)-C(301)-H(301)	109.5
H(301)-C(301)-H(301)	109.5
H(301)-C(301)-H(301)	109.5
S(300)-C(302)-H(302)	109.5
S(300)-C(302)-H(302)	109.5
H(302)-C(302)-H(302)	109.5
S(300)-C(302)-H(302)	109.5
H(302)-C(302)-H(302)	109.5
H(302)-C(302)-H(302)	109.5
O(400)-S(400)-C(401)	85(2)
O(400)-S(400)-C(402)	113(2)
C(401)-S(400)-C(402)	96.03(7)
S(400)-C(401)-H(401)	109.5
S(400)-C(401)-H(401)	109.5
H(401)-C(401)-H(401)	109.5
S(400)-C(401)-H(401)	109.5
H(401)-C(401)-H(401)	109.5
H(401)-C(401)-H(401)	109.5
S(400)-C(402)-H(402)	109.5
S(400)-C(402)-H(402)	109.5
H(402)-C(402)-H(402)	109.5
S(400)-C(402)-H(402)	109.5
H(402)-C(402)-H(402)	109.5
H(402)-C(402)-H(402)	109.5
O(400)-S(400)-C(401)	122(3)
O(400)-S(400)-C(402)	107(3)
C(401)-S(400)-C(402)	96.03(7)
S(400)-C(401)-H(401)	109.5
S(400)-C(401)-H(401)	109.5
H(401)-C(401)-H(401)	109.5
S(400)-C(401)-H(401)	109.5
H(401)-C(401)-H(401)	109.5
H(401)-C(401)-H(401)	109.5
S(400)-C(402)-H(402)	109.5
S(400)-C(402)-H(402)	109.5
H(402)-C(402)-H(402)	109.5
S(400)-C(402)-H(402)	109.5
H(402)-C(402)-H(402)	109.5
H(402)-C(402)-H(402)	109.5
O(500)-S(500)-C(502)	104.4(18)
O(500)-S(500)-C(501)	112.2(18)
C(502)-S(500)-C(501)	96.04(7)
S(500)-C(501)-H(501)	109.5
S(500)-C(501)-H(501)	109.5
H(501)-C(501)-H(501)	109.5

Table 3 continued

S(500)-C(501)-H(501)	109.5
H(501)-C(501)-H(501)	109.5
H(501)-C(501)-H(501)	109.5
S(500)-C(502)-H(502)	109.5
S(500)-C(502)-H(502)	109.5
H(502)-C(502)-H(502)	109.5
S(500)-C(502)-H(502)	109.5
H(502)-C(502)-H(502)	109.5
H(502)-C(502)-H(502)	109.5
O(600)-S(600)-C(602)	108.3(12)
O(600)-S(600)-C(601)	111.1(11)
C(602)-S(600)-C(601)	96.04(7)
S(600)-C(601)-H(601)	109.5
S(600)-C(601)-H(601)	109.5
H(601)-C(601)-H(601)	109.5
S(600)-C(601)-H(601)	109.5
H(601)-C(601)-H(601)	109.5
H(601)-C(601)-H(601)	109.5
S(600)-C(602)-H(602)	109.5
S(600)-C(602)-H(602)	109.5
H(602)-C(602)-H(602)	109.5
S(600)-C(602)-H(602)	109.5
H(602)-C(602)-H(602)	109.5
H(602)-C(602)-H(602)	109.5
H(901)-O(900)-H(902)	108.6

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 8. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn(1)	78(1)	70(1)	80(1)	2(1)	5(1)	3(1)
Sn(2)	74(1)	85(1)	69(1)	3(1)	7(1)	3(1)
Sn(3)	74(1)	69(1)	76(1)	0(1)	6(1)	5(1)
Sn(4)	78(1)	79(1)	80(1)	6(1)	5(1)	12(1)
Sn(5)	85(1)	74(1)	73(1)	-6(1)	2(1)	8(1)
Sn(6)	77(1)	75(1)	73(1)	6(1)	9(1)	2(1)
Sn(7)	79(1)	76(1)	68(1)	1(1)	-1(1)	6(1)
Sn(8)	75(1)	100(1)	67(1)	-3(1)	3(1)	1(1)
Sn(9)	74(1)	85(1)	72(1)	1(1)	10(1)	9(1)
Sn(10)	69(1)	95(1)	73(1)	1(1)	2(1)	3(1)
Sn(11)	74(1)	85(1)	77(1)	-7(1)	4(1)	-4(1)
Sn(12)	68(1)	73(1)	77(1)	0(1)	2(1)	2(1)
O(1)	77(5)	68(5)	103(6)	7(4)	2(4)	0(4)
O(2)	69(4)	99(6)	86(5)	-11(4)	0(4)	1(4)
O(3)	91(5)	75(5)	82(5)	-1(4)	11(4)	9(4)
O(4)	107(6)	74(5)	78(5)	9(4)	17(4)	-3(4)
O(5)	67(4)	85(5)	66(4)	-2(4)	2(3)	1(4)
O(6)	92(5)	82(5)	76(5)	0(4)	8(4)	10(4)
O(7)	79(5)	88(5)	78(5)	3(4)	9(4)	14(4)
O(8)	80(5)	83(5)	77(5)	1(4)	7(4)	4(4)
O(9)	84(5)	70(4)	65(4)	-4(3)	5(4)	4(4)
O(10)	75(5)	122(7)	72(5)	4(5)	-1(4)	14(5)
O(11)	98(6)	70(5)	78(5)	13(4)	3(4)	-4(4)
O(12)	90(5)	113(7)	74(5)	-19(5)	10(4)	-1(5)
O(13)	87(5)	92(6)	78(5)	3(4)	2(4)	8(4)
O(14)	75(5)	78(5)	75(5)	0(4)	2(4)	7(4)
O(15)	64(4)	78(5)	66(4)	-1(3)	2(3)	2(3)
O(16)	88(5)	78(5)	79(5)	-4(4)	-2(4)	3(4)
O(17)	81(5)	87(5)	71(5)	2(4)	9(4)	5(4)
O(18)	74(5)	93(5)	76(5)	3(4)	11(4)	9(4)
O(19)	87(5)	64(4)	100(6)	-3(4)	13(4)	7(4)
O(20)	94(6)	95(6)	83(5)	-1(4)	8(4)	14(5)
O(21)	96(5)	63(4)	76(5)	-6(4)	-2(4)	12(4)
O(22)	73(4)	79(5)	68(4)	7(4)	1(3)	1(4)
O(23)	87(5)	79(5)	73(5)	0(4)	4(4)	1(4)
O(24)	70(4)	80(5)	74(5)	7(4)	4(3)	-1(4)
O(25)	80(5)	91(5)	69(4)	4(4)	5(4)	-3(4)
O(26)	68(4)	94(5)	74(5)	-2(4)	4(4)	7(4)
O(27)	91(5)	74(5)	94(6)	1(4)	17(4)	-4(4)
O(28)	75(5)	86(5)	76(5)	5(4)	1(4)	4(4)
Na(1)	68(2)	79(3)	75(3)	-5(2)	0(2)	-8(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 8.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	9709	1428	1778	205(8)
H(2)	5779	-1869	1005	205(8)
H(3)	6923	-514	3165	205(8)
H(4)	8724	2012	775	205(8)
H(6)	6887	672	3350	205(8)
H(7)	7442	1818	1193	205(8)
H(8)	9070	-1396	1402	205(8)
H(9)	8675	430	2413	205(8)
H(10)	6303	258	451	205(8)
H(11)	7770	-1401	3580	205(8)
H(12)	7260	-2225	413	205(8)
H(13)	6382	1054	1006	205(8)
H(16)	9128	-2133	2845	205(8)
H(17)	6351	-855	2009	205(8)
H(18)	9394	-585	939	205(8)
H(19)	6867	2552	2566	205(8)
H(20)	5884	1711	2459	205(8)
H(21)	7688	122	3329	205(8)
H(23)	7450	969	578	205(8)
H(25)	8339	-1207	563	205(8)
H(26)	7945	-2415	1282	205(8)
H(27)	7779	-3200	2539	205(8)
H(10)	9030	2934	1509	205(8)
H(111)	9396	2542	2266	205(8)
H(112)	8866	3017	2493	205(8)
H(113)	9344	3473	2191	205(8)
H(121)	8060	3390	1394	205(8)
H(122)	8500	4004	1651	205(8)
H(123)	8036	3528	1956	205(8)
H(20)	9271	870	93	205(8)
H(211)	8349	1579	-76	205(8)
H(212)	8273	957	-502	205(8)
H(213)	8840	1517	-470	205(8)
H(221)	9190	-523	-43	205(8)
H(222)	9379	28	-473	205(8)
H(223)	8718	-295	-457	205(8)
H(30)	8956	-3443	2244	205(8)
H(311)	8269	-3825	1652	205(8)
H(312)	8891	-4266	1632	205(8)
H(313)	8732	-3578	1261	205(8)
H(321)	9764	-2643	2087	205(8)
H(322)	9667	-2843	1534	205(8)
H(323)	9823	-3531	1906	205(8)
H(40)	6296	2539	1120	205(8)
H(411)	7077	3333	1368	205(8)
H(412)	6664	3729	1751	205(8)
H(413)	6501	3812	1195	205(8)
H(421)	5447	2376	1559	205(8)
H(422)	5494	3200	1289	205(8)
H(423)	5628	3153	1851	205(8)
H(50)	7961	2575	3195	205(8)
H(511)	8827	1811	3231	205(8)
H(512)	8654	1588	3761	205(8)
H(513)	8757	2488	3620	205(8)
H(521)	7170	2320	3671	205(8)
H(522)	7722	2754	3925	205(8)
H(523)	7612	1838	4018	205(8)
H(60)	6964	-2968	3292	205(8)
H(611)	6667	-1907	3757	205(8)
H(612)	6174	-2581	3734	205(8)
H(613)	6089	-1800	3421	205(8)
H(621)	6477	-3269	2560	205(8)
H(622)	5958	-2678	2689	205(8)
H(623)	6077	-3448	3005	205(8)
H(70)	9295	-1190	3633	205(8)
H(711)	8442	-478	4003	205(8)
H(712)	8969	126	4116	205(8)
H(713)	9022	-767	4292	205(8)
H(721)	9793	-216	3146	205(8)
H(722)	10034	-400	3676	205(8)
H(723)	9646	371	3571	205(8)
H(80)	7695	-712	-378	205(8)
H(811)	7275	555	-365	205(8)
H(812)	6630	185	-439	205(8)
H(813)	7094	117	-853	205(8)
H(821)	7087	-1840	-366	205(8)
H(822)	6984	-1369	-854	205(8)
H(823)	6514	-1300	-445	205(8)
H(90)	5502	-624	2935	205(8)
H(911)	5910	-73	3630	205(8)
H(912)	5212	-205	3637	205(8)
H(913)	5471	658	3560	205(8)
H(921)	4923	90	2387	205(8)
H(922)	4849	756	2783	205(8)

Table 5 continued

H(923)	4605	-113	2871	205(8)
H(100)	4977	-449	1374	205(8)
H(101)	5086	874	1573	205(8)
H(101)	4483	669	1288	205(8)
H(101)	5009	1089	1021	205(8)
H(102)	5056	-921	603	205(8)
H(102)	4996	-38	410	205(8)
H(102)	4466	-431	687	205(8)
H(110)	7010	-3454	1697	205(8)
H(111)	5984	-3198	1735	205(8)
H(111)	6124	-4080	1573	205(8)
H(111)	5906	-3443	1186	205(8)
H(112)	7445	-3594	952	205(8)
H(112)	6802	-3658	701	205(8)
H(112)	7026	-4321	1069	205(8)
H(120)	10072	-941	2240	205(8)
H(121)	10242	331	2540	205(8)
H(121)	10584	554	2070	205(8)
H(121)	10847	-102	2426	205(8)
H(122)	10273	-1257	1444	205(8)
H(122)	10866	-1088	1752	205(8)
H(122)	10609	-435	1391	205(8)
H(163)	9914	-2927	555	205(8)
H(163)	9642	-2889	23	205(8)
H(163)	9303	-3359	423	205(8)
H(173)	6886	2885	-144	205(8)
H(173)	6203	2893	-20	205(8)
H(173)	6433	2311	-421	205(8)
H(183)	6724	234	4591	205(8)
H(183)	7198	-242	4912	205(8)
H(183)	6614	-673	4711	205(8)
H(201)	6326	-3599	206	205(8)
H(201)	6626	-2747	216	205(8)
H(201)	6463	-3163	-282	205(8)
H(202)	5465	-1466	-400	205(8)
H(202)	5751	-2126	-725	205(8)
H(202)	6154	-1656	-343	205(8)
H(201)	4810	-1849	-304	205(8)
H(201)	5135	-2411	-669	205(8)
H(201)	5508	-1787	-357	205(8)
H(202)	6018	-3845	28	205(8)
H(202)	6163	-3092	-288	205(8)
H(202)	5672	-3708	-471	205(8)
H(301)	9856	1863	854	205(8)
H(301)	10410	1873	516	205(8)
H(301)	10295	2600	863	205(8)
H(302)	11719	1920	1385	205(8)
H(302)	11372	2531	1044	205(8)
H(302)	11564	1693	842	205(8)
H(301)	9884	1849	790	205(8)
H(301)	10254	1078	931	205(8)
H(301)	10447	1611	494	205(8)
H(302)	11685	1696	1445	205(8)
H(302)	11596	1663	878	205(8)
H(302)	11288	1019	1202	205(8)
H(401)	8242	-5301	3291	205(8)
H(401)	7638	-5761	3368	205(8)
H(401)	7687	-4845	3494	205(8)
H(402)	6558	-4661	2614	205(8)
H(402)	6706	-5083	3113	205(8)
H(402)	6622	-5598	2639	205(8)
H(401)	7862	-5846	3403	205(8)
H(401)	7991	-5867	2847	205(8)
H(401)	7374	-6181	3031	205(8)
H(402)	6750	-4595	2337	205(8)
H(402)	6983	-5484	2346	205(8)
H(402)	7404	-4790	2177	205(8)
H(501)	9283	4750	385	205(8)
H(501)	8713	4562	684	205(8)
H(501)	8639	4941	164	205(8)
H(502)	7904	3008	-49	205(8)
H(502)	7847	3946	-69	205(8)
H(502)	7897	3505	434	205(8)
H(601)	4954	-6610	2674	205(8)
H(601)	4741	-6890	3183	205(8)
H(601)	5027	-7510	2830	205(8)
H(602)	6131	-7491	3856	205(8)
H(602)	5734	-8033	3507	205(8)
H(602)	5427	-7437	3862	205(8)
H(901)	8073	-2703	19	205(8)
H(902)	7660	-3213	-216	205(8)

8.9 Na₃VO₃ · 7 H₂O (9)

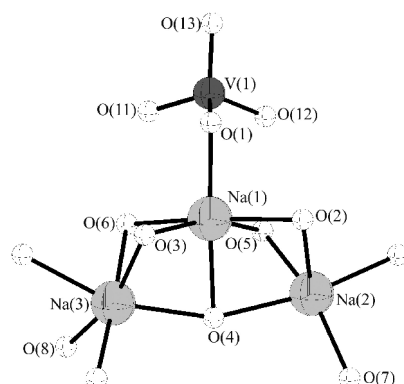


Table 1. Crystal data and structure refinement for 9.

Empirical formula	H ₁₄ Na ₃ O ₁₁ V
Formula weight	310.02
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, Pca2(1)
Unit cell dimensions	a = 12.6663(12) Å α = 90 °. b = 6.6299(9) Å β = 90 °. c = 12.9715(19) Å γ = 90 °.
Volume	1089.3(2) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.890 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.070 mm ⁻¹
F(000)	632
Crystal size	0.3 mm x 0.6 mm x 0.4 mm
Theta range for data collection	3.07 to 24.99 deg.
Limiting indices	-15 ≤ h ≤ 15, -7 ≤ k ≤ 7, -15 ≤ l ≤ 15
Reflections collected / unique	1992 / 1899 [R(int) = 0.0138]
Completeness to theta	= 24.99 100.0 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1899 / 22 / 181
Goodness-of-fit on F ²	1.019
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0279, wR2 = 0.0747
R indices (all data)	R1 = 0.0291, wR2 = 0.0759
Absolute structure parameter	0.00(3)
Extinction coefficient	0.0153(14)
Largest diff. peak and hole	0.324 and -0.385 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 9. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
V(1)	2569(1)	12452(1)	8083(1)	15(1)
O(1)	2296(2)	9958(3)	8054(2)	30(1)
O(11)	1582(2)	13635(3)	7438(2)	36(1)
O(12)	3798(2)	12923(3)	7505(2)	25(1)
O(13)	2593(2)	13289(3)	9326(2)	25(1)
Na(1)	2300(1)	8682(2)	6378(1)	29(1)
Na(2)	4334(1)	7730(2)	5059(1)	31(1)
Na(3)	470(1)	7904(2)	4822(1)	29(1)
O(2)	760(2)	6741(3)	6482(2)	31(1)
O(3)	3864(2)	6865(3)	6774(2)	35(1)
O(4)	2400(2)	7369(3)	4646(2)	27(1)
O(5)	-1278(1)	8904(3)	5578(1)	26(1)
O(6)	6078(2)	8621(3)	5651(1)	29(1)
O(7)	-130(2)	4957(3)	3948(2)	28(1)
O(8)	-57(2)	9970(3)	3460(2)	46(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 9.

V(1)-O(1)	1.6896(19)
V(1)-O(11)	1.696(2)
V(1)-O(13)	1.705(2)
V(1)-O(12)	1.756(2)
V(1)-Na(1)	3.3549(14)
O(1)-Na(1)	2.333(2)
Na(1)-O(2)	2.341(2)
Na(1)-O(3)	2.375(2)
Na(1)-O(4)	2.413(3)
Na(1)-O(6)#1	2.546(2)
Na(1)-O(5)#2	2.623(2)
Na(1)-Na(3)	3.1167(16)
Na(1)-Na(2)	3.1561(17)
Na(1)-H(22)	2.53(3)
Na(1)-H(32)	2.61(4)
Na(2)-O(3)	2.373(3)
Na(2)-O(7)#3	2.390(2)
Na(2)-O(6)	2.412(2)
Na(2)-O(5)#2	2.456(2)
Na(2)-O(4)	2.519(3)
Na(2)-O(8)#2	2.688(3)
Na(2)-Na(3)#2	3.2471(18)
Na(2)-Na(3)#3	4.0150(18)
Na(2)-H(42)	2.65(4)
Na(2)-H(61)	2.66(4)
Na(2)-H(62)	2.61(4)
Na(3)-O(2)	2.317(2)
Na(3)-O(8)	2.333(2)
Na(3)-O(7)	2.383(2)
Na(3)-O(4)	2.481(2)
Na(3)-O(5)	2.511(2)
Na(3)-O(6)#1	2.657(2)
Na(3)-Na(2)#1	3.2471(17)
Na(3)-Na(2)#4	4.0150(18)
Na(3)-H(21)	2.63(3)
Na(3)-H(51)	2.61(4)
Na(3)-H(71)	2.64(3)
O(2)-H(21)	0.793(6)
O(2)-H(22)	0.793(6)
O(3)-H(31)	0.793(6)
O(3)-H(32)	0.793(6)
O(4)-H(41)	0.793(6)
O(4)-H(42)	0.793(6)
O(5)-Na(2)#1	2.456(2)
O(5)-Na(1)#1	2.623(2)
O(5)-H(51)	0.793(6)
O(5)-H(52)	0.793(6)
O(6)-Na(1)#2	2.546(2)
O(6)-Na(3)#2	2.657(2)
O(6)-H(61)	0.793(6)
O(6)-H(62)	0.793(6)
O(7)-Na(2)#4	2.390(2)
O(7)-H(71)	0.793(6)
O(7)-H(72)	0.793(6)
O(8)-Na(2)#1	2.688(3)
O(8)-H(81)	0.793(6)
O(8)-H(82)	0.793(6)
O(1)-V(1)-O(11)	106.89(10)
O(1)-V(1)-O(13)	110.07(11)
O(11)-V(1)-O(13)	109.20(10)
O(1)-V(1)-O(12)	110.24(10)
O(11)-V(1)-O(12)	111.12(11)
O(13)-V(1)-O(12)	109.29(10)
O(1)-V(1)-Na(1)	40.12(9)
O(11)-V(1)-Na(1)	86.83(8)
O(13)-V(1)-Na(1)	150.16(7)
O(12)-V(1)-Na(1)	86.60(7)
V(1)-O(1)-Na(1)	112.05(12)
O(1)-Na(1)-O(2)	98.25(8)
O(1)-Na(1)-O(3)	89.12(8)
O(2)-Na(1)-O(3)	113.81(9)
O(1)-Na(1)-O(4)	177.13(8)
O(2)-Na(1)-O(4)	84.21(8)
O(3)-Na(1)-O(4)	88.53(8)
O(1)-Na(1)-O(6)#1	95.09(7)
O(2)-Na(1)-O(6)#1	84.31(7)
O(3)-Na(1)-O(6)#1	160.66(8)
O(4)-Na(1)-O(6)#1	86.60(8)
O(1)-Na(1)-O(5)#2	98.58(7)
O(2)-Na(1)-O(5)#2	158.48(8)
O(3)-Na(1)-O(5)#2	79.78(7)
O(4)-Na(1)-O(5)#2	79.37(7)
O(6)#1-Na(1)-O(5)#2	80.93(7)
O(1)-Na(1)-Na(3)	131.44(6)
O(2)-Na(1)-Na(3)	47.68(6)

Table 3 continued

O(3)-Na(1)-Na(3)	132.57(8)
O(4)-Na(1)-Na(3)	51.41(6)
O(6)#1-Na(1)-Na(3)	54.85(5)
O(5)#2-Na(1)-Na(3)	110.80(6)
O(1)-Na(1)-Na(2)	125.42(6)
O(2)-Na(1)-Na(2)	126.98(7)
O(3)-Na(1)-Na(2)	48.31(6)
O(4)-Na(1)-Na(2)	51.70(6)
O(6)#1-Na(1)-Na(2)	115.85(6)
O(5)#2-Na(1)-Na(2)	49.24(5)
Na(3)-Na(1)-Na(2)	102.88(5)
O(1)-Na(1)-V(1)	27.82(5)
O(2)-Na(1)-V(1)	117.13(7)
O(3)-Na(1)-V(1)	98.68(7)
O(4)-Na(1)-V(1)	151.34(7)
O(6)#1-Na(1)-V(1)	77.43(5)
O(5)#2-Na(1)-V(1)	74.74(5)
Na(3)-Na(1)-V(1)	128.74(4)
Na(2)-Na(1)-V(1)	115.06(4)
O(1)-Na(1)-H(22)	95.3(9)
O(2)-Na(1)-H(22)	18.3(3)
O(3)-Na(1)-H(22)	95.8(3)
O(4)-Na(1)-H(22)	86.6(9)
O(6)#1-Na(1)-H(22)	102.5(3)
O(5)#2-Na(1)-H(22)	165.3(9)
Na(3)-Na(1)-H(22)	62.1(6)
Na(2)-Na(1)-H(22)	117.9(7)
V(1)-Na(1)-H(22)	119.9(9)
O(1)-Na(1)-H(32)	72.7(6)
O(2)-Na(1)-H(32)	121.0(7)
O(3)-Na(1)-H(32)	17.5(4)
O(4)-Na(1)-H(32)	104.8(6)
O(6)#1-Na(1)-H(32)	152.7(5)
O(5)#2-Na(1)-H(32)	77.1(8)
Na(3)-Na(1)-H(32)	149.8(4)
Na(2)-Na(1)-H(32)	59.1(8)
V(1)-Na(1)-H(32)	81.3(4)
H(22)-Na(1)-H(32)	102.8(7)
O(3)-Na(2)-O(7)#3	117.15(9)
O(3)-Na(2)-O(6)	89.46(9)
O(7)#3-Na(2)-O(6)	96.55(8)
O(3)-Na(2)-O(5)#2	83.33(9)
O(7)#3-Na(2)-O(5)#2	158.75(10)
O(6)-Na(2)-O(5)#2	88.83(7)
O(3)-Na(2)-O(4)	86.12(9)
O(7)#3-Na(2)-O(4)	94.43(8)
O(6)-Na(2)-O(4)	169.00(9)
O(5)#2-Na(2)-O(4)	80.66(7)
O(3)-Na(2)-O(8)#2	158.86(9)
O(7)#3-Na(2)-O(8)#2	82.87(8)
O(6)-Na(2)-O(8)#2	81.04(7)
O(5)#2-Na(2)-O(8)#2	77.67(7)
O(4)-Na(2)-O(8)#2	99.71(8)
O(3)-Na(2)-Na(1)	48.36(6)
O(7)#3-Na(2)-Na(1)	135.06(7)
O(6)-Na(2)-Na(1)	121.74(7)
O(5)#2-Na(2)-Na(1)	54.00(6)
O(4)-Na(2)-Na(1)	48.74(7)
O(8)#2-Na(2)-Na(1)	122.62(6)
O(3)-Na(2)-Na(3)#2	114.57(7)
O(7)#3-Na(2)-Na(3)#2	118.76(7)
O(6)-Na(2)-Na(3)#2	53.57(5)
O(5)#2-Na(2)-Na(3)#2	49.91(5)
O(4)-Na(2)-Na(3)#2	119.71(7)
O(8)#2-Na(2)-Na(3)#2	45.08(5)
Na(1)-Na(2)-Na(3)#2	103.59(5)
O(3)-Na(2)-Na(3)#3	86.38(7)
O(7)#3-Na(2)-Na(3)#3	32.68(6)
O(6)-Na(2)-Na(3)#3	85.64(6)
O(5)#2-Na(2)-Na(3)#3	168.36(7)
O(4)-Na(2)-Na(3)#3	104.11(6)
O(8)#2-Na(2)-Na(3)#3	111.46(6)
Na(1)-Na(2)-Na(3)#3	121.35(4)
Na(3)#2-Na(2)-Na(3)#3	131.54(5)
O(3)-Na(2)-H(42)	103.0(4)
O(7)#3-Na(2)-H(42)	90.6(9)
O(6)-Na(2)-H(42)	160.9(6)
O(5)#2-Na(2)-H(42)	78.5(9)
O(4)-Na(2)-H(42)	17.4(3)
O(8)#2-Na(2)-H(42)	82.3(3)
Na(1)-Na(2)-H(42)	61.2(6)
Na(3)#2-Na(2)-H(42)	107.6(7)
Na(3)#3-Na(2)-H(42)	109.2(9)
O(3)-Na(2)-H(61)	74.3(5)
O(7)#3-Na(2)-H(61)	96.3(8)
O(6)-Na(2)-H(61)	17.1(4)

Table 3 continued

O(5)#2-Na(2)-H(61)	94.7(8)
O(4)-Na(2)-H(61)	160.3(5)
O(8)#2-Na(2)-H(61)	98.0(4)
Na(1)-Na(2)-H(61)	113.4(7)
Na(3)#2-Na(2)-H(61)	68.6(6)
Na(3)#3-Na(2)-H(61)	77.2(7)
H(42)-Na(2)-H(61)	173.0(12)
O(3)-Na(2)-H(62)	101.3(6)
O(7)#3-Na(2)-H(62)	79.6(5)
O(6)-Na(2)-H(62)	17.6(4)
O(5)#2-Na(2)-H(62)	103.0(6)
O(4)-Na(2)-H(62)	172.0(5)
O(8)#2-Na(2)-H(62)	74.4(7)
Na(1)-Na(2)-H(62)	139.1(4)
Na(3)#2-Na(2)-H(62)	60.0(7)
Na(3)#3-Na(2)-H(62)	73.7(7)
H(42)-Na(2)-H(62)	155.7(7)
H(61)-Na(2)-H(62)	27.5(3)
O(2)-Na(3)-O(8)	160.84(10)
O(2)-Na(3)-O(7)	102.67(9)
O(8)-Na(3)-O(7)	91.72(9)
O(2)-Na(3)-O(4)	83.21(9)
O(8)-Na(3)-O(4)	107.27(10)
O(7)-Na(3)-O(4)	98.82(8)
O(2)-Na(3)-O(5)	82.20(7)
O(8)-Na(3)-O(5)	83.57(9)
O(7)-Na(3)-O(5)	96.95(7)
O(4)-Na(3)-O(5)	160.51(9)
O(2)-Na(3)-O(6)#1	82.32(8)
O(8)-Na(3)-O(6)#1	83.15(8)
O(7)-Na(3)-O(6)#1	174.87(9)
O(4)-Na(3)-O(6)#1	82.85(7)
O(5)-Na(3)-O(6)#1	82.44(7)
O(2)-Na(3)-Na(1)	48.34(6)
O(8)-Na(3)-Na(1)	127.33(7)
O(7)-Na(3)-Na(1)	132.90(7)
O(4)-Na(3)-Na(1)	49.48(7)
O(5)-Na(3)-Na(1)	111.05(7)
O(6)#1-Na(3)-Na(1)	51.58(5)
O(2)-Na(3)-Na(2)#1	106.18(6)
O(8)-Na(3)-Na(2)#1	54.66(8)
O(7)-Na(3)-Na(2)#1	129.40(7)
O(4)-Na(3)-Na(2)#1	124.96(7)
O(5)-Na(3)-Na(2)#1	48.45(5)
O(6)#1-Na(3)-Na(2)#1	46.93(5)
Na(1)-Na(3)-Na(2)#1	96.93(4)
O(2)-Na(3)-Na(2)#4	71.07(6)
O(8)-Na(3)-Na(2)#4	120.10(7)
O(7)-Na(3)-Na(2)#4	32.79(6)
O(4)-Na(3)-Na(2)#4	103.13(6)
O(5)-Na(3)-Na(2)#4	84.23(5)
O(6)#1-Na(3)-Na(2)#4	151.59(6)
Na(1)-Na(3)-Na(2)#4	111.77(4)
Na(2)#1-Na(3)-Na(2)#4	131.54(5)
O(2)-Na(3)-H(21)	16.9(4)
O(8)-Na(3)-H(21)	147.8(5)
O(7)-Na(3)-H(21)	100.5(8)
O(4)-Na(3)-H(21)	100.1(4)
O(5)-Na(3)-H(21)	65.6(4)
O(6)#1-Na(3)-H(21)	83.9(8)
Na(1)-Na(3)-H(21)	61.7(6)
Na(2)#1-Na(3)-H(21)	95.7(6)
Na(2)#4-Na(3)-H(21)	67.8(8)
O(2)-Na(3)-H(51)	90.5(7)
O(8)-Na(3)-H(51)	79.5(8)
O(7)-Na(3)-H(51)	79.9(4)
O(4)-Na(3)-H(51)	173.2(8)
O(5)-Na(3)-H(51)	17.7(3)
O(6)#1-Na(3)-H(51)	99.0(4)
Na(1)-Na(3)-H(51)	127.1(4)
Na(2)#1-Na(3)-H(51)	59.4(6)
Na(2)#4-Na(3)-H(51)	72.1(6)
H(21)-Na(3)-H(51)	73.6(8)
O(2)-Na(3)-H(71)	116.6(6)
O(8)-Na(3)-H(71)	75.7(5)
O(7)-Na(3)-H(71)	17.2(4)
O(4)-Na(3)-H(71)	109.3(5)
O(5)-Na(3)-H(71)	88.8(5)
O(6)#1-Na(3)-H(71)	157.9(4)
Na(1)-Na(3)-H(71)	149.7(3)
Na(2)#1-Na(3)-H(71)	113.3(3)
Na(2)#4-Na(3)-H(71)	45.6(6)
H(21)-Na(3)-H(71)	110.9(11)
H(51)-Na(3)-H(71)	71.1(6)
Na(3)-O(2)-Na(1)	83.98(8)
Na(3)-O(2)-H(21)	105(2)

Table 3 continued

Na(1)-O(2)-H(21)	138(3)
Na(3)-O(2)-H(22)	138(3)
Na(1)-O(2)-H(22)	94(2)
H(21)-O(2)-H(22)	104.45(19)
Na(2)-O(3)-Na(1)	83.33(8)
Na(2)-O(3)-H(31)	125(2)
Na(1)-O(3)-H(31)	118(3)
Na(2)-O(3)-H(32)	123(3)
Na(1)-O(3)-H(32)	99(3)
H(31)-O(3)-H(32)	104.45(19)
Na(1)-O(4)-Na(3)	79.11(8)
Na(1)-O(4)-Na(2)	79.56(8)
Na(3)-O(4)-Na(2)	157.70(12)
Na(1)-O(4)-H(41)	125(3)
Na(3)-O(4)-H(41)	100(2)
Na(2)-O(4)-H(41)	97(2)
Na(1)-O(4)-H(42)	130(3)
Na(3)-O(4)-H(42)	98(3)
Na(2)-O(4)-H(42)	90(3)
H(41)-O(4)-H(42)	104.46(18)
Na(2)#1-O(5)-Na(3)	81.64(7)
Na(2)#1-O(5)-Na(1)#1	76.75(6)
Na(3)-O(5)-Na(1)#1	157.08(8)
Na(2)#1-O(5)-H(51)	122(3)
Na(3)-O(5)-H(51)	88(3)
Na(1)#1-O(5)-H(51)	110(3)
Na(2)#1-O(5)-H(52)	133(3)
Na(3)-O(5)-H(52)	96(3)
Na(1)#1-O(5)-H(52)	93(3)
H(51)-O(5)-H(52)	104.46(19)
Na(2)-O(6)-Na(1)#2	147.84(9)
Na(2)-O(6)-Na(3)#2	79.50(7)
Na(1)#2-O(6)-Na(3)#2	73.57(6)
Na(2)-O(6)-H(61)	99(3)
Na(1)#2-O(6)-H(61)	95(3)
Na(3)#2-O(6)-H(61)	149(3)
Na(2)-O(6)-H(62)	95(3)
Na(1)#2-O(6)-H(62)	109(3)
Na(3)#2-O(6)-H(62)	106(3)
H(61)-O(6)-H(62)	104.44(18)
Na(3)-O(7)-Na(2)#4	114.53(11)
Na(3)-O(7)-H(71)	100(3)
Na(2)#4-O(7)-H(71)	120(3)
Na(3)-O(7)-H(72)	117(3)
Na(2)#4-O(7)-H(72)	101(3)
H(71)-O(7)-H(72)	104.46(19)
Na(3)-O(8)-Na(2)#1	80.25(9)
Na(3)-O(8)-H(81)	130(2)
Na(2)#1-O(8)-H(81)	101(3)
Na(3)-O(8)-H(82)	126(2)
Na(2)#1-O(8)-H(82)	89(3)
H(81)-O(8)-H(82)	104.48(19)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $x-1/2, -y+2, z$ #2 $x+1/2, -y+2, z$ #3 $x+1/2, -y+1, z$ #4 $x-1/2, -y+1, z$

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 9. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
V(1)	18(1)	16(1)	13(1)	2(1)	0(1)	0(1)
O(1)	45(1)	22(1)	24(1)	0(1)	-3(1)	-5(1)
O(11)	34(1)	46(1)	29(1)	6(1)	-5(1)	16(1)
O(12)	22(1)	28(1)	24(1)	1(1)	3(1)	-2(1)
O(13)	39(1)	19(1)	17(1)	-3(1)	3(1)	-1(1)
Na(1)	28(1)	33(1)	25(1)	-7(1)	1(1)	0(1)
Na(2)	28(1)	34(1)	31(1)	-7(1)	5(1)	-2(1)
Na(3)	31(1)	32(1)	24(1)	3(1)	-2(1)	2(1)
O(2)	31(1)	32(1)	29(1)	11(1)	6(1)	4(1)
O(3)	44(1)	29(1)	32(1)	8(1)	0(1)	1(1)
O(4)	40(1)	20(1)	22(1)	-2(1)	4(1)	-3(1)
O(5)	30(1)	25(1)	24(1)	2(1)	-5(1)	-4(1)
O(6)	30(1)	29(1)	27(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
O(7)	29(1)	31(1)	25(1)	1(1)	-2(1)	6(1)
O(8)	35(1)	54(2)	48(2)	30(1)	-18(1)	-20(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 9.

	x	y	z	U(eq)
H(21)	200(14)	6800(50)	6750(30)	55(3)
H(22)	1040(20)	5810(40)	6750(30)	55(3)
H(31)	3800(30)	5745(19)	6980(20)	55(3)
H(32)	4050(40)	7490(40)	7262(16)	55(3)
H(41)	2410(30)	6207(17)	4500(30)	55(3)
H(42)	2490(30)	7940(60)	4114(17)	55(3)
H(51)	-1550(30)	8150(50)	5180(20)	55(3)
H(52)	-1220(30)	8270(50)	6092(17)	55(3)
H(61)	6120(30)	7910(50)	6142(17)	55(3)
H(62)	6380(30)	8020(50)	5212(19)	55(3)
H(71)	-537(19)	5440(50)	3556(15)	55(3)
H(72)	280(20)	4390(50)	3592(16)	55(3)
H(81)	274(18)	10750(40)	3130(20)	55(3)
H(82)	-638(10)	10050(50)	3230(30)	55(3)

9 Veröffentlichungen

Monoorganotin-polyoxometal-compounds¹

III. Synthesis and crystal structure

of $[(^n\text{BuSn})_9(\text{V}^{\text{VO}})_3\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2(\text{dmsO})_2] \cdot 3\text{DMSO}$

Maher Izaaryene, Guido Kastner and Hans Reuter*

Universität Osnabrück, Institut für Chemie, Anorganische Chemie II, Barbarastr. 7, 49069 Osnabrück, Germany

Received November 4, 2004; accepted January 31, 2005

*Organotin compounds / Vanadium /
Heteropolyoxometal compounds /
Single crystal structure analysis / X-ray diffraction*

Abstract. The synthesis, molecular and crystal structure of $(^n\text{BuSn})_9(\text{V}^{\text{VO}})_3\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2(\text{dmsO})_2 \cdot 3 \text{ DMSO}$ (**1**) are described. The yellow compound crystallizes in the monoclinic space group $P2(1)/n$ (No. 14) with $a = 17.961(5) \text{ \AA}$, $b = 19.222(4) \text{ \AA}$, $c = 26.748(6) \text{ \AA}$, $\beta = 106.776(2)^\circ$, $V = 8842(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. The neutral monoorganotin-polyoxovanadium molecule $(^n\text{BuSn})_9(\text{V}^{\text{VO}})_3\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \times (\text{dmsO})_2$ (**1a**) shows the same distorted icosahedral arrangement of the metal atoms and a very similar metal-oxygen framework as the well known $[(^i\text{PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ ion (**2**) from which it can be derived formally by substitution of three square pyramidally coordinated $\{\text{RSnO}_4\}$ groups by three $\{\text{OVO}_4\}$ groups of the same geometry. In addition, two further $\{\text{RSnO}_4\}$ groups are replaced by two octahedral $\{\text{RSnO}_3\text{Cl}(\text{dmsO})\}$ units.

Introduction

Our interest in the field of monoorganotin-polyoxometal-compounds was started by a work of Müller et al. where they describe the anion $[(\text{VO})_{12}\text{O}_{12}\text{F}_2(\text{OH})_6]^{6-}$ [**1**]. The structure of this anion is characterized by a central six-membered ring of edge condensed, square-pyramidally coordinated $\{\text{OVO}_4\}$ units. This ring is capped at both sides by two trimeric units each consisting of three edge-sharing $\{\text{OVO}_4\text{F}\}$ octahedra with one common fluorine atom located inside the VO-cage.

This metalate ion is isostructural with the long known isopolyoxotin cation $[(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ (**2**) [2, $R = ^i\text{Pr}$] [3, 4, 5, $R = ^n\text{Bu}$], the structure of which is shown schematically in Fig. 1. This structural relationship between both compounds was the starting point for our search for mixed monoorganotin-polyoxometal compounds.

In the past, we were able to show that it is possible to replace one of the square pyramidally coordinated $\{\text{RSnO}_4\}$ groups of the $[(^i\text{PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ cage ion by

a $\{\text{OVO}_4\}$ group [6]. The resulting ion of the composition $[(^i\text{PrSn})_{11}(\text{VO})\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{+}$ (**3**) was the first example of a mixed monoorganotin polyoxovanadium compound with icosahedral metal arrangement.

We now report on the synthesis and crystal structure of $[(^n\text{BuSn})_9(\text{V}^{\text{VO}})_3\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2(\text{dmsO})_2] \cdot 3 \text{ DMSO}$ (**1**) in which the substitution of three organotin groups by oxovanadium groups was achieved. As usually, we prepared this compound in an aprotic polar solvent via self-organization of appropriate precursors. Although the composition of **1** is somewhat different to the composition of the mixture of the two precursors we found that its formation is strictly related to the experimental conditions we describe. Small deviations in composition, precursors, temperature and solvent lead to the formation of other compounds, as well as applying stoichiometric amounts of the precursors keeping all other conditions constant.

Experimental section

Synthesis

1 g (4.34 mmol) $^n\text{BuSn}(\text{OH})_2\text{Cl}$ [synthesis see Ref. 2] and 0.18 g (0.5 mmol) vanadiumoxide acetylacetonate were dis-

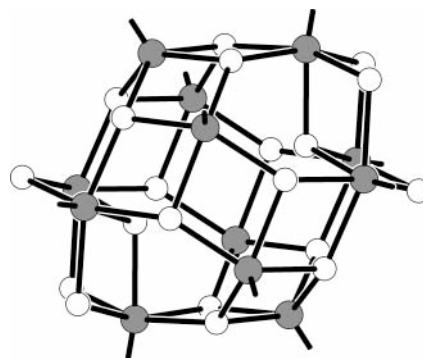


Fig. 1. Schematic ball-and-stick model of the tin-oxygen framework within the $[(^i\text{PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ – ion, **2**; tin atoms are shown as grey, oxygen atoms as white balls; bonds from tin to carbon are indicated by short sticks; in the case of the $[(\text{VO})_{12}\text{O}_{12}\text{F}_2(\text{OH})_6]^{6-}$ – ion the two oxygen atoms inside the cage are replaced by fluorine atoms, whereas the additional oxygen atoms at vanadium adopt the positions of the carbon atoms bonded to tin.

¹ For Part II see Main Group Met. Chem. **23**(7) (2000) 331–336.

* Correspondence author (e-mail: hreuter@rz.uni-osnabrueck.de)

solved in 25 ml dimethylsulfoxide, DMSO. This suspension was stirred at room temperature for 24 hours. After this time most of the compounds were dissolved and the liquid had turned green. The solution was filtered off from undissolved material into a crystallization vessel and the solvent was left to evaporate. During some weeks the solvent volume reduced to half of the initial value and clear, slightly yellow needles of the title compound formed.

These are stable within the mother liquid for months but weather outside it within several minutes, probably, by loss of solvent molecules.

X-ray crystallography

A single crystal of **1** was selected under a polarisation microscope and placed in a sealed Lindemann capillary for crystal data determination and intensity data collection on a Siemens P4 four-circle diffractometer with graphite-monochromated MoK_α radiation. The measurement was carried out at ambient temperature (293 K). The unit cell was refined from 42 reflections in the range of range $4.84^\circ \leq \theta \leq 12.57^\circ$. A total of 12 847 reflections were collected in the range $1.91^\circ \leq \theta \leq 22^\circ$ giving 10733 independent reflections ($R_{\text{int}} = 0.0365$) and 9108 reflections with $I > 2\sigma(I)$.

The structure was solved by standard Direct Methods and refined from successive difference Fourier syntheses. Four of the five solvent molecules were statistically disordered (for details see below). Their geometries as well as those of the n-butyl groups were constraint with respect to bond lengths and angles. The refined structure model includes besides the atomic coordinates of all non-H atoms (H-atoms were fixed), anisotropic thermal parameters for Sn-, V-, Cl- and O-atoms of **1a**, isotropic thermal parameters for all C- and S-atoms, the O-atoms of the solvent molecules and one common isotropic thermal parameter for all H atoms. The site occupation factors of the disordered parts of the solvent molecules were also refined. The final cycle of refinement converged at $R_1 = 0.0622$, $wR_2 = 0.1632$ [$I > 2\sigma(I)$]. In the final difference Fourier map the largest peak and hole were $1.209 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ and $-1.452 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, respectively. Further crystallographic data are summarized in Table 1. Structure solution and refinement were carried out using the SHELXTL program package [8]².

Results and discussion

The asymmetric unit of the crystal structure of **1** consists of one neutral $(^n\text{BuSn})_9(\text{V}^{\text{VO}})_3\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2(\text{dmsO})_2$ molecule **1a** and 3 DMSO molecules not coordinated to tin atoms but bonded via hydrogen bridges to the neutral molecule. As all atoms are in general positions, the cage molecule has C_1 symmetry for crystallography reasons. As can be seen from Fig. 2, the local symmetry of the metal-oxygen framework, however, shows a mirror plane in addition. The deviation [pm] of the corresponding atoms

Table 1. Crystal data, data collection and structure refinement parameters of $[(^n\text{BuSn})_9(\text{V}^{\text{VO}})_3\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2(\text{dmsO})_2] \cdot 3\text{DMSO}$.

Empirical formula	$\text{C}_{46}\text{H}_{117}\text{Cl}_2\text{O}_{28}\text{S}_5\text{Sn}_9\text{V}_3$
Formula weight	2136.01
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71069 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2(1)/n$ (no. 14)
Unit cell dimensions	$a = 17.961(5)$ Å $b = 19.222(4)$ Å $c = 26.748(6)$ Å $\beta = 106.776(2)^\circ$
Volume	$8842(4)$ Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.931 g/cm^3
Absorption coefficient	3.036 mm^{-1}
$F(000)$	5000
Crystal size	$0.5 \times 0.5 \times 0.6 \text{ mm}^3$
Crystal description	fragment of a broad needle
Crystal colour	yellow
θ range for data collection	1.91 to 22°
Index ranges	$-18 \leq h \leq 1$, $-1 \leq k \leq 20$, $-27 \leq l \leq 28$
Absorption correction	empirical from psi-Scans
max./min. transmission	0.9928/0.4906
Reflections collected	12874
Independent reflections	10733 [$R_{\text{int}} = 0.0365$]
Completeness	99.0%
Refinement method	full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	10733/99/585
Goodness-of-fit on F^2	1.027
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0622$, $wR_2 = 0.1632$
Final R indices [all data]	$R_1^a = 0.0734$, $wR_2^b = 0.1712$
Largest diff. peak and hole	1.209 and $-1.452 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

$$\text{a: } R_1 = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$$

$$\text{b: } wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$$

from their least-squares plane are as follows: O(21) = 0.6, V(1) = -0.5, Sn(2) = -0.2, O(9) = 0.7, O(10) = -0.9, Sn(7) = 1.1, Sn(8) = -0.5, O(19) = -0.1, O(20) = -0.2.

One structural feature of the cage molecule **1a**³ which is also present in the parent molecule **2**, is characterized by two trimeric building units wherein each of the three $\{^n\text{BuSnO}_5\}$ octahedra shares two edges with the two other one. Such trimeric building units, Fig. 3, are typical for compounds of the Keggin structure types realized in many heteropolyoxometalates [9] as well as in the supramolecular monoorganotin ion $[\text{Na} \subset (^i\text{PrSn})_{12}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{5+}$ [10].

² Crystallographic data for the structural analysis have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC No. 252569 for compound **1**. Copies of this information may be obtained free of charge from The Director of the CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: +44-(1223)-336-033 or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

³ We were also able to synthesize the corresponding isopropyl molecule which we could isolate from dmsO solution in two different compounds. Compound A crystallized monoclinic, space group $P2_1/c$ (no. 14) with $a = 14.345(4)$, $b = 21.640(5)$, $c = 27.309(6)$ Å, $\beta = 97.00(2)^\circ$, $V = 8413(3)$ Å³, $Z = 4$, compound B crystallized tetragonal, space group $I4_1/a$ (no. 88) with $a = 23.245(1)$, $c = 53.472(1)$ Å, $V = 31\,595(9)$ Å³, $Z = 16$. Although crystals of both compounds were of bad quality we could collect data sets and determine the structures, thus confirming the presence of the $(^i\text{PrSn})_9(\text{V}^{\text{VO}})_3\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2(\text{dmsO})_2$ - molecule. These results are not discussed, however, as the quality of the structure refinement are not acceptable by our standards.

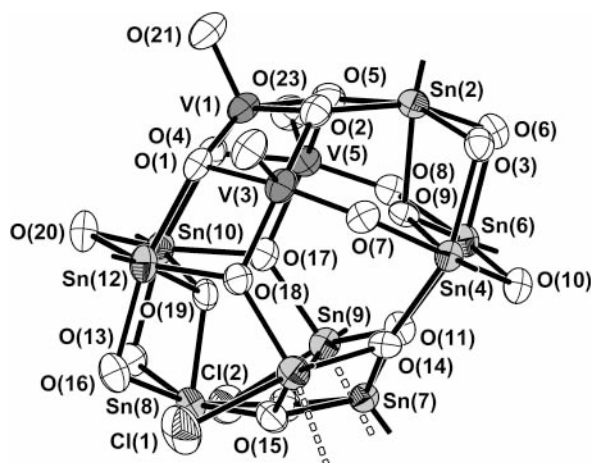


Fig. 2. Ball-and-stick model of **1a**, showing the atomic numbering scheme used; for lack of space the signs for Sn(11) [opposite to Sn(9)], O(12) [opposite to O(15)] and O(22) [bonded to V(3)] were omitted; atoms were shown as thermal displacement ellipsoids representing the 50% level; the ⁿBu groups were omitted for clarity but their positions in relation to the metal oxygen framework were indicated by their bonds to the corresponding tin atoms; the position of the dmsu molecules coordinated to Sn(9) and Sn(11) are marked by dashed lines.

In contrast to **2**, however, three of the six square pyramidally coordinated {RSnO₄} groups within the central ring connecting both trimeric building units are substituted by {OVO₄} units having a square pyramidal coordination as shown on the right side of Fig. 4. From the remaining three tin positions only one [Sn(7)] shows a square pyramidal coordination as the left side of Fig. 4 demonstrates. Two further positions are replaced by {ⁿBuSnO₃Cl(dmsu)} groups of octahedral shape.

Because two tin sites in this ring are no longer five-fold, square-pyramidally coordinated, the metal-oxygen skeleton of the cage molecule shows some differences to that found in **2**. Two of the formerly μ_3 -oxygen atoms [O(7)/O(8)] now are only twofold coordinated each bridging one tin and vanadium atom.

A further distortion of the metal-oxygen framework arises from the fact that the three edge-sharing {OVO₄} groups show shorter metal-oxygen_{basal}-bonds ($d_{V-O} = 1.708\text{--}2.069\text{ \AA}$, $\bar{d}_{V-O} = 1.895\text{ \AA}$) than those of the

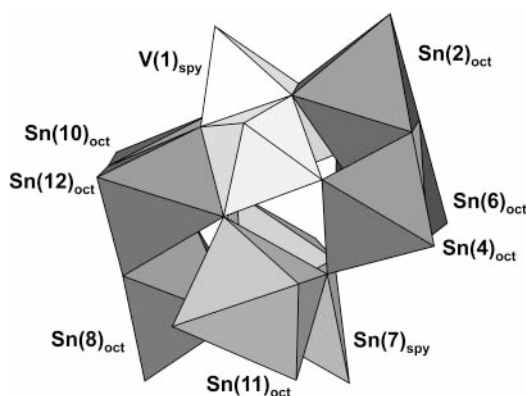


Fig. 3. Polyhedra model of **1a** showing the different coordination polyhedra around tin and vanadium atoms as well as their interconnection scheme; same orientation as in Fig. 2; oct = octahedral, spy = square pyramidal coordination.

{ⁱPrSnO₄} group in the central ring of **2** ($d_{Sn-O} = 2.007\text{--}2.097\text{ \AA}$, $\bar{d}_{Sn-O} = 2.049\text{ \AA}$). The V–O_{apical} distances are 1.598(10), 1.577(9) and 1.590(9) \AA for V(1), V(3) and V(5), respectively and the calculation of V–O bond valences [13] for these vanadium atoms gave a valence sum of +5.218, +4.877 and +5.050, respectively, which is in good agreement with V^V.

The metal atoms of **1a** are arranged in the form of a distorted icosahedron with V...V distances of 2.990 \AA [$d_{V(1)-V(3)}$] and 2.978 \AA [$d_{V(1)-V(5)}$], V...Sn distances in the range 3.193–3.676 \AA and Sn...Sn distances from 3.250 to 3.829 \AA .

The great differences in Sn...Sn distances arises from the different coordination spheres, especially, found around Sn(9) and Sn(11). In both cases a chlorine atom and a slightly disordered dmsu molecule are coordinated to the tin atom (see Fig. 5). The corresponding tin chlorine distances are $d_{Sn(9)-Cl(2)} = 2.587(4)\text{ \AA}$ and $d_{Sn(11)-Cl(1)} = 2.517(4)\text{ \AA}$. These values are very similar to corresponding tin-chlorine distances in octahedrally coordinated monoorganotin building units found for example in (ⁱPrSn)₉O₈(OH)₆Cl₅ · 6 DMSO (**5**) [11], $d_{Sn-Cl} = 2.504\text{--}2.554\text{ \AA}$ where, in addition, the corresponding chlorine atoms are involved in hydrogen bridges.

The coordinative Sn–O bond lengths are 2.253/234.1 \AA [Sn(9)] and 2.430/2.216 [Sn(11)] for each of disordered dmsu molecules. Especially in the case of the longer bonds lengths these values indicate a much weaker bond than it is normally observed. For example, in other compounds with coordinative O_{DMSO}-Sn bonds and octahedrally coordinated tin atoms like ⁱPrSnCl₃ · 2DMSO [12] the tin oxygen distances are in the range 2.186–2.203 \AA . For further geometrical details around Sn(9) and Sn(11) see Table 2.

The crystal structure of **1** is completed by a number of intra- and intermolecular hydrogen bonds. As the refinement of hydrogen atom positions in this structure was not very reliable hydrogen bonds will only be discussed in terms of donor-acceptor distances.

Within the cage molecule **1a**, two intramolecular hydrogen contacts exist because of geometrical conditions.

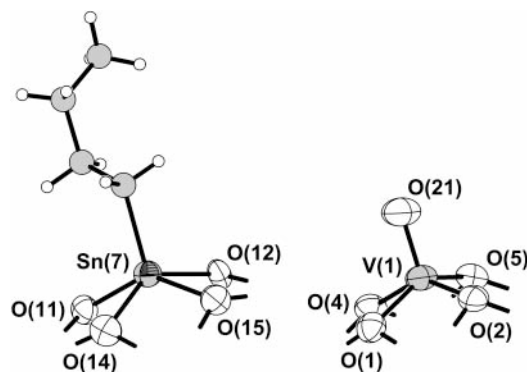


Fig. 4. Perspective view of the square pyramidal coordination sphere around Sn(7) and V(1) with the atomic numbering scheme used; carbon and hydrogen atoms are shown as spheres with arbitrary radii; in both cases the basal positions are formed by oxygen atoms whereas the organic ligand and O(21) occupy the apical positions within the coordination polyhedra at tin or vanadium, respectively; V(3) and V(5) show a similar geometry.

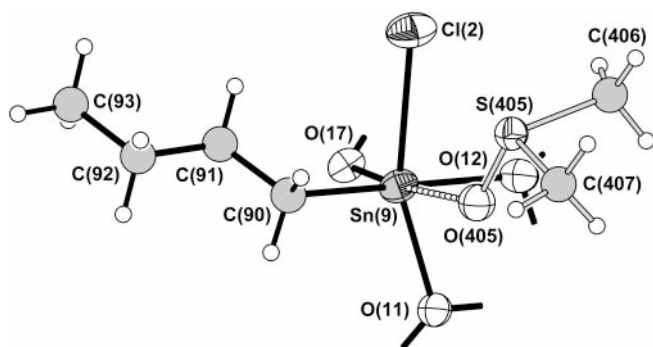


Fig. 5. Perspective view of the distorted octahedral coordination sphere around Sn(9) with the atomic numbering scheme used; carbon and hydrogen atoms are shown as spheres with arbitrary radii; the coordinative bond between one of the two disordered dmsO-molecules and the tin atom is indicated by a broken rod, bonds within the dmsO-molecule by open rods; the same geometry is adopted from Sn(11).

These contacts exist between the μ_2 -OH groups of O(13) and O(16) towards Cl(2) and Cl(1), respectively. In these special cases, the O...Cl distances are 3.117(12) Å and 3.172(10) Å. Intramolecular hydrogen contacts with similar O...Cl distances and geometries were observed in **5**.

Intermolecular hydrogen bonds connect the three additional DMSO molecules with **1a**. One solvent molecule acts as hydrogen bond acceptor for the μ_2 -OH group of O(3), the O(3)...O(300)/O(305) distances are 2.623/2.711 Å. This DMSO molecule is disordered with a site occupation of 50% and 50% for the two positions of the sulphur atom at both sides of the O—C—C plane. A second DMSO molecule shows no disorder. It receives a hydrogen bond from the μ_2 -OH group of O(6), the O(6)...O(200) distance being 2.740 Å. A third DMSO molecule is disordered again (50/50) mainly with respect to the sulfur position and bonds to the μ_2 -OH group of O(20) with O(20)...O(500)/O(505) distances of 2.566 and 2.782 Å, respectively.

Table 2. Selected bond angles within the octahedral coordination spheres of Sn(9) and Sn(11); O₁ is the oxygen atom *trans* to the organic moiety [O(12)/O(15)], O₂ is *trans* to the chlorine atom [O(11)/O(14)] and O₃ is the third oxygen atom [O(17)/O(18)] in the {R₃SnO₃Cl(dmsO)}-octahedron; O_{dmsO} = O(600)/Sn(9) and O(400)/Sn(11).

Angles	Sn(9)	Sn(11)
C—Sn—Cl	91.0(4)	96.0(5)
C—Sn—O ₁	163.9(4)	160.8(5)
C—Sn—O ₂	104.7(4)	97.6(5)
C—Sn—O ₃	99.6(4)	103.3(5)
C—Sn—O _{dmsO}	80.5(6)	83.1(8)
Cl—Sn—O ₁	84.8(2)	88.3(3)
Cl—Sn—O ₂	159.4(2)	163.9(3)
Cl—Sn—O ₃	93.4(2)	89.6(3)
Cl—Sn—O _{dmsO}	90.0(4)	90.0(4)
O ₁ —Sn—O ₂	76.4(3)	76.1(3)
O ₁ —Sn—O ₃	96.2(3)	95.4(3)
O ₁ —Sn—O _{dmsO}	83.9(6)	78.2(6)
O ₂ —Sn—O ₃	96.8(3)	95.7(3)
O ₂ —Sn—O _{dmsO}	79.9(5)	83.0(4)
O ₃ —Sn—O _{dmsO}	176.6(5)	173.6(6)

In contrast to all other μ_2 -OH groups of **1a** the μ_2 -OH group of O(10) does not act as hydrogen bond donor in our structure model.

Conclusion

The isolation of **1** shows that it is possible to substitute three of the square-pyramidal {R₃SnO₄} groups by square pyramidal {OVO₄} groups under retention of the icosahedral metal arrangement. Because the V—O_{basal} single bonds are shorter than the corresponding Sn—O bonds and because all three {OVO₄} units are condensed with each other the metal-oxygen framework is stressed and obviously forced to incorporate sixfold octahedrally coordinated organotin moieties.

Acknowledgments. The authors gratefully acknowledge financial support from the Lichtenberg Stiftung of the Federal State of Lower Saxony within the Graduate School „Synthesis and Characterisation of Surfaces and Interfaces Assembled from Clusters and Molecules“ and would like to thank Prof. Dr. K. Jurkschat and Dr. M. Schürmann, University of Dortmund, for the data collection in case of compound B of the isopropyl molecule.

References

- [1] Müller, A.; Rohlfing, R.; Krickemeyer, E.; Bögge, H.: Steuerung der Verknüpfung anorganischer Einheiten in V—O-Verbindungen: von Clusterhüllen als molekularen Containern über Clusteragregate zu Festkörperstrukturen. *Angew. Chem.* **105** (1993) 916–918.
- [2] Puff, H.; Reuter, H.: Zur Hydrolyse von Monoorganylzinn-trihalogeniden III. Isolierung und Röntgenstrukturanalyse von Verbindungen mit dem neuartigen Käfig-Ion [ⁱPrSn]₁₂O₁₄(OH)₆²⁺. *J. Organomet. Chem.* **373** (1989) 173–184.
- [3] Dakternieks, D.; Zhu, H.; Tieckink, E. R.T.; Colton, R.: Synthesis, structure and reactions of [(BuSn)₁₂O₁₄(OH)₆]Cl₂ · 2 H₂O: solution studies using ¹¹⁹Sn NMR and electrospray mass spectrometry. *J. Organomet. Chem.* **476** (1994) 33–40.
- [4] Banse, F.; Ribot, F.; Tolédano, P.; Maquet, J.; Sanchez, C.: Hydrolysis of Monobutyltin Trialkoxides: Synthesis and Characterizations of [(BuSn)₁₂O₁₄(OH)₆](OH)₂. *Inorg. Chem.* **34** (1995) 6371–6379.
- [5] Eyche-Baron, C.; Ribot, F.; Sanchez, C.: New synthesis of the nanobuilding block [(BuSn)₁₂O₁₄(OH)₆]²⁺ and exchange properties of [(BuSn)₁₂O₁₄(OH)₆](O₃SC₆H₄CH₃)₂. *J. Organomet. Chem.* **567** (1998) 137–142.
- [6] Reuter, H.; Kastner, G.: Monoorganotin-polyoxometal-compounds I. Synthesis and Crystal Structure of [ⁱPrSn]₁₁(V^{IV}O)O₁₄(OH)₆]Cl · 2DMF · H₂O. The first example in a series of monoorganotin-polyoxometal-compounds with icosahedral metal arrangement and various contents of tin and vanadium. *J. Organomet. Chem.* **598** (2000) 381–386.
- [7] Siemens XSCANS, Version 2.2, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc, Madison (WI 53719), USA, 1996.
- [8] Sheldrick, G. M.: Program Package SHELXTL, Release 5.1. Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc, Madison (WI 53719), USA, 1997.
- [9] Keggin, J. F.: Structure of the Molecule of 12-Phosphotungstic Acid. *Nature* **131** (1933) 908–909.
- [10] Reuter, H.: Einschluss von Metallatomen in einem durch organische Reste stabilisierten Zinn-Sauerstoff-Käfig: Kristallstruktur von [ⁱPrSn]₁₂O₁₄(OH)₂₄][Ag₇I₁₁]NaClH₂O · 10DMSO. *Angew. Chem.* **103** (1991) 1487–1489.
- [11] Puff, H.; Reuter, H.: Zur Hydrolyse von Monoorganylzinn-trihalogeniden II. Darstellung und Struktur des *i*-Propylzinn-oxid-hydroxid-chlorids (*i*-PrSn)₉O₈(OH)₆Cl₅ · 6DMSO. *J. Organomet. Chem.* **368** (1989) 173–183.
- [12] Kastner, G.; Reuter, H.: Coordination complexes of tin: II. Investigations into the crystal chemistry of ⁱPrSnCl₃ · 2DMSO. *Main Group Metal Chemistry* **22** (1999) 605–609.
- [13] Willis, A. S.; Brown, I.: ValList, CEA, France, 1999.