Supplementary Material.

Light-Induced Metastable Linkage Isomers of Ruthenium Sulfur Dioxide Complexes

Andrey Yu. Kovalevsky ^a, Kimberly A. Bagley ^b, Jacque Cole ^a
and Philip Coppens ^{*a}

^a Chemistry Department, University at Buffalo, The State University of New York, Buffalo, NY 14260; Tel: (716) 645-6800x2217; Fax: (716) 645-6948;

E-mail: coppens@acsu.buffalo.edu

^b Department of Chemistry, State University College of New York at Buffalo, Buffalo, New York, 14222

Table S1. Crystallographic data for *trans*-[Ru(NH₃)₄Cl(SO₂)]BF₄ (**3**) at 90K.

	2
Crystal shape, color	Brick, orange
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pnma
<i>a</i> [Å]	10.117(3)
<i>b</i> [Å]	7.746(3)
<i>c</i> [Å]	13.282(3)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	1040.8(5)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	2.269
μ [mm ⁻¹]	2.004
<i>T</i> [K]	90(1)
Max. 2θ [°]	60.0
Absorption correction method	SADABS
Reflections measured	3664
Unique reflections (<i>R</i> _{int})	1154 (0.055)
Reflections $I > 2\sigma(I)$	909
<i>R</i> ₁ [$I > 2\sigma(I)$]	0.033
<i>wR</i> ₂	0.079
G.O.F.	1.083

Table S2. Atomic Fractional Coordinates and Isotropic Thermal Parameters for *trans*-[Ru(NH₃)₄Cl(SO₂)]BF₄ (**3**) at 90K.

Atom	x	y	z	U _{eq} (Å ²)
Ru1	7028 (1)	2500	10662 (1)	9 (1)
Cl1	4880 (1)	2500	9905 (1)	18 (1)
S1	8820 (2)	2500	11437 (1)	18 (1)
B1	5943 (9)	2500	6803 (10)	38 (3)
F1A	6351 (5)	1024 (6)	7499 (4)	24 (2)
F2A	4647 (7)	2500	6785 (6)	24 (2)
F1B	5177 (6)	1019 (8)	6453 (7)	37 (2)
F2B	6438 (11)	2500	7582 (9)	42 (3)
F3	6838 (5)	2500	6016 (4)	36 (1)
O1	10099 (7)	2035 (7)	11036 (7)	30 (2)
O2	8826 (7)	2156 (9)	12521 (5)	24 (2)
N1	7606 (3)	594 (4)	9598 (3)	18 (1)
N2	6236 (4)	591 (4)	11639 (3)	18 (1)

Table S3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *trans*-[Ru(NH₃)₄Cl(SO₂)]BF₄ (**3**) at 90K.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ru1	11 (1)	10 (1)	7 (1)	0	-1 (1)	0
Cl1	18 (1)	13 (1)	22 (1)	0	-8 (1)	0
S1	17 (1)	15 (1)	23 (1)	0	-6 (1)	0
B1	24 (4)	17 (3)	74 (10)	0	21 (5)	0
F1A	28 (3)	25 (3)	19 (4)	6 (2)	0 (2)	2 (2)
F2A	20 (4)	37 (4)	14 (6)	0	-15 (3)	0
F1B	37 (4)	29 (3)	46 (6)	18 (3)	-25 (4)	-14 (3)
F2B	48 (7)	72 (9)	5 (8)	0	-23 (5)	0
F3	51 (3)	26 (2)	30 (3)	0	-2 (2)	0
O1	22 (4)	30 (4)	37 (6)	-5 (3)	-1 (3)	7 (2)
O2	32 (3)	30 (7)	10 (5)	-1 (2)	-9 (3)	5 (2)
N1	20 (2)	16 (2)	18 (3)	-5 (1)	6 (2)	0 (1)
N2	23 (2)	16 (2)	14 (3)	4 (1)	3 (2)	-1 (1)

Table S4. Selected Bond Lengths (Å) and Angles (°) for *trans*-[Ru(NH₃)₄Cl(SO₂)]BF₄ (**3**) at 90K.

Bond, Å	GS
Ru1-N1	2.125(4)
Ru1-N2	2.125(4)
Ru1-N1#1	2.125(4)
Ru1-N2#1	2.125(3)
Ru1-S1	2.085(2)
Ru1-Cl1	2.395(2)
S1-O1	1.444(7)
S1-O2	1.465(7)
S1-O1#1	1.444(7)
S1-O2#1	1.465(7)

Angle, °	
N1-Ru1-N2	91.5(2)
N1-Ru1-N2#1	173.4(1)
N1-Ru1-N1#1	88.0(2)
N2-Ru1-N1#1	173.4(1)
N2-Ru1-N2#2	88.2(2)
N1#1-Ru1-N2#1	91.5(2)
S1-Ru1-N1	95.1(1)
S1-Ru1-N2	91.5(1)
S1-Ru1-N1#1	95.1(1)
S1-Ru1-N2#1	91.5(1)
Cl1-Ru1-N1	88.3(1)
Cl1-Ru1-N2	85.1(1)
Cl1-Ru1-N1#1	88.3(1)
Cl1-Ru1-N2#1	85.1(1)
S1-Ru1-Cl1	175.22(7)
O1-S1-Ru1	126.7(3)
O2-S1-Ru1	119.3(3)
O1-S1-O2#1	113.8(5)
O1#1-S1-O2	113.8(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 x, 0.5-y, z

Table S5. Crystallographic data for *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(SO₂)]BF₄ (**4**) at 90K.

3	
Crystal shape	Orange bricks
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
<i>a</i> [Å]	11.0677(6)
<i>b</i> [Å]	10.3109(5)
<i>c</i> [Å]	11.4569(6)
α [°]	90
β [°]	96.881(1)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	1298.0(1)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	2.174
μ [mm ⁻¹]	1.474
<i>T</i> [K]	90(1)
Max. 2 θ [°]	60.02
Absorption correction method	SADABS
Reflections measured	11029
Unique reflections (<i>R</i> _{int})	1906
Reflections <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	1859
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.047
<i>wR</i> ₂	0.097
G.O.F.	1.348

Table S6. Atomic Fractional Coordinates and Isotropic Thermal Parameters for *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(SO₂)]BF₄ (**4**) at 90K.

Atom	x	y	z	U _{eq} (Å ²)
Ru1	5000	7934 (1)	7500	9 (1)
S1	5000	9961 (1)	7500	10 (1)
O1	5865 (4)	10724 (5)	6933 (4)	15 (1)
O2	5504 (4)	10673 (5)	6605 (4)	17 (1)
O3	5000	5858 (3)	7500	22 (1)
N1	4975 (2)	7844 (2)	5651 (2)	19 (1)
N2	3075 (2)	7798 (2)	7337 (2)	17 (1)
B1	2100 (2)	10150 (2)	5155 (2)	17 (1)
F1	752 (2)	10091 (3)	5255 (3)	20 (1)
F2	2215 (4)	11103 (4)	4360 (4)	30 (1)
F3	2614 (3)	10459 (3)	6258 (3)	25 (1)
F4	2387 (6)	8958 (8)	4817 (8)	15 (1)
F5	2080 (6)	8799 (9)	4918 (9)	21 (1)
F6	1628 (3)	10840 (3)	4218 (3)	21 (1)
F7	3429 (2)	10459 (3)	5377 (2)	19 (1)
F8	1667 (3)	10398 (3)	6189 (2)	18 (1)

Table S7. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(SO₂)]BF₄ (**4**) at 90K.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ru1	10 (1)	7 (1)	9 (1)	0	-1 (1)	0
S1	12 (1)	8 (1)	8 (1)	0	0 (1)	0
O1	17 (2)	14 (2)	13 (2)	0 (2)	1 (1)	-4 (2)
O2	25 (3)	13 (2)	14 (2)	6 (2)	6 (2)	0 (2)
O3	33 (2)	10 (1)	19 (1)	0	-9 (1)	0
N1	28 (1)	16 (1)	12 (1)	-4 (1)	0 (1)	4 (1)
N2	11 (1)	15 (1)	24 (1)	4 (1)	-1 (1)	1 (1)
B1	22 (1)	11 (1)	16 (1)	-2 (1)	2 (1)	0 (1)
F1	12 (1)	21 (1)	28 (1)	-7 (1)	6 (1)	1 (1)
F2	38 (2)	20 (2)	35 (2)	12 (1)	18 (2)	3 (2)
F3	24 (2)	22 (1)	26 (1)	-12 (1)	-8 (1)	5 (1)
F4	16 (3)	9 (2)	20 (2)	-6 (2)	1 (2)	1 (2)
F5	26 (4)	10 (2)	26 (3)	-6 (2)	-6 (3)	0 (2)
F6	20 (2)	24 (2)	18 (1)	8 (1)	-1 (1)	-1 (1)
F7	11 (1)	29 (2)	17 (1)	-2 (1)	3 (1)	-4 (1)
F8	18 (1)	22 (1)	16 (1)	-4 (1)	9 (1)	2 (1)

Table S8. Selected Bond Lengths (Å) and Angles (°) for *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(SO₂)]BF₄ (**4**) at 90K.

Bond, Å	GS
Ru1-N1	2.118(2)
Ru1-N2	2.121(2)
Ru1-N1#1	2.118(2)
Ru1-N2#1	2.121(2)
Ru1-S1	2.0899(8)
Ru1-O3	2.141(3)
S1-O1	1.452(5)
S1-O2	1.428(5)
S1-O1#1	1.452(5)
S1-O2#1	1.428(5)

Angle, °	
N1-Ru1-N2	90.9(1)
N1-Ru1-N2#1	88.74(9)
N1-Ru1-N1#1	175.0(1)
N2-Ru1-N1#1	88.74(9)
N2-Ru1-N2#2	172.4(1)
N1#1-Ru1-N2#1	90.9(1)
S1-Ru1-N1	92.53(5)
S1-Ru1-N2	93.81(5)
S1-Ru1-N1#1	92.53(5)
S1-Ru1-N2#1	93.81(5)
O3-Ru1-N1	87.47(5)
O3-Ru1-N2	86.19(5)
O3-Ru1-N1#1	87.47(5)
O3-Ru1-N2#1	86.19(5)
S1-Ru1-O3	180
O1-S1-Ru1	122.8(1)
O2-S1-Ru1	120.9(2)
O1-S1-O1#1	114.4(4)
O2-S1-O2#1	118.1(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 1-x, y, 1.5-z

Table S9. Atomic Fractional Coordinates and Isotropic Thermal Parameters for the Ground State of *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(SO₂)](Tos)₂ (**5**) at 90K.

Atom	x	y	z	U _{eq} (Å ²)
Ru (1)	3129 (1)	-5058 (1)	2450 (1)	8 (1)
S (1)	4016 (1)	-6433 (1)	1970 (1)	12 (1)
S (2)	3083 (1)	-3198 (1)	5537 (1)	12 (1)
S (3)	-413 (1)	-2945 (1)	815 (1)	11 (1)
O (1)	2986 (2)	-7450 (1)	2251 (1)	23 (1)
O (2)	5646 (2)	-6423 (1)	1312 (1)	19 (1)
O (3)	2283 (2)	-3632 (1)	2903 (1)	13 (1)
O (4)	2649 (2)	-3694 (1)	6456 (1)	15 (1)
O (5)	5063 (2)	-3291 (1)	5180 (1)	16 (1)
O (6)	1364 (2)	-3597 (1)	4783 (1)	16 (1)
O (7)	-1727 (2)	-3578 (1)	-7 (1)	20 (1)
O (8)	1778 (2)	-2771 (1)	689 (1)	18 (1)
O (9)	-948 (2)	-3416 (1)	1750 (1)	15 (1)
N (1)	6027 (2)	-4290 (1)	3198 (1)	12 (1)
N (2)	2115 (3)	-5665 (1)	3780 (1)	14 (1)
N (3)	95 (2)	-5635 (1)	1792 (1)	14 (1)
N (4)	4039 (3)	-4370 (1)	1136 (1)	13 (1)
C (1)	3200 (3)	-1843 (2)	5797 (1)	14 (1)
C (2)	1390 (3)	-1496 (2)	5725 (2)	18 (1)
C (3)	1457 (4)	-439 (2)	5991 (2)	22 (1)
C (4)	3311 (4)	277 (2)	6309 (2)	20 (1)
C (5)	5117 (4)	-87 (2)	6368 (2)	22 (1)
C (6)	5064 (3)	-1147 (2)	6117 (2)	18 (1)
C (7)	3353 (5)	1421 (2)	6581 (2)	29 (1)
C (8)	-1015 (3)	-1703 (2)	917 (1)	11 (1)
C (9)	482 (3)	-828 (2)	1326 (2)	16 (1)
C (10)	-23 (4)	141 (2)	1478 (2)	19 (1)
C (11)	-2010 (4)	246 (2)	1239 (2)	18 (1)
C (12)	-3482 (3)	-645 (2)	825 (2)	17 (1)
C (13)	-2999 (3)	-1617 (2)	651 (2)	14 (1)
C (14)	-2565 (4)	1292 (2)	1420 (2)	26 (1)

Table S10. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for the Ground State of *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(SO₂)](Tos)₂ (**5**) at 90K.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ru (1)	7 (1)	8 (1)	9 (1)	0 (1)	1 (1)	2 (1)
S (1)	10 (1)	11 (1)	15 (1)	-2 (1)	-1 (1)	3 (1)
S (2)	15 (1)	12 (1)	11 (1)	2 (1)	3 (1)	5 (1)
S (3)	11 (1)	11 (1)	11 (1)	1 (1)	2 (1)	4 (1)
O (1)	22 (1)	12 (1)	33 (1)	0 (1)	1 (1)	3 (1)
O (2)	16 (1)	22 (1)	18 (1)	-4 (1)	1 (1)	8 (1)
O (3)	16 (1)	15 (1)	11 (1)	0 (1)	1 (1)	8 (1)
O (4)	20 (1)	15 (1)	12 (1)	4 (1)	5 (1)	5 (1)
O (5)	17 (1)	20 (1)	16 (1)	4 (1)	6 (1)	9 (1)
O (6)	18 (1)	17 (1)	12 (1)	-2 (1)	1 (1)	4 (1)
O (7)	27 (1)	15 (1)	17 (1)	-5 (1)	-7 (1)	8 (1)
O (8)	13 (1)	20 (1)	26 (1)	10 (1)	8 (1)	8 (1)
O (9)	14 (1)	16 (1)	16 (1)	7 (1)	5 (1)	5 (1)
N (1)	12 (1)	13 (1)	12 (1)	0 (1)	1 (1)	3 (1)
N (2)	13 (1)	15 (1)	16 (1)	4 (1)	3 (1)	5 (1)
N (3)	11 (1)	14 (1)	16 (1)	-1 (1)	1 (1)	3 (1)
N (4)	12 (1)	15 (1)	12 (1)	1 (1)	2 (1)	3 (1)
C (1)	18 (1)	13 (1)	11 (1)	3 (1)	4 (1)	6 (1)
C (2)	20 (1)	16 (1)	20 (1)	2 (1)	2 (1)	6 (1)
C (3)	27 (1)	20 (1)	23 (1)	5 (1)	6 (1)	13 (1)
C (4)	34 (1)	13 (1)	13 (1)	3 (1)	8 (1)	6 (1)
C (5)	26 (1)	17 (1)	19 (1)	1 (1)	4 (1)	-1 (1)
C (6)	19 (1)	19 (1)	17 (1)	3 (1)	2 (1)	6 (1)
C (7)	50 (2)	15 (1)	25 (1)	2 (1)	13 (1)	8 (1)
C (8)	14 (1)	10 (1)	11 (1)	2 (1)	3 (1)	4 (1)
C (9)	15 (1)	16 (1)	18 (1)	0 (1)	1 (1)	2 (1)
C (10)	25 (1)	12 (1)	18 (1)	-2 (1)	4 (1)	0 (1)
C (11)	31 (1)	13 (1)	13 (1)	4 (1)	8 (1)	10 (1)
C (12)	19 (1)	18 (1)	17 (1)	6 (1)	4 (1)	10 (1)
C (13)	15 (1)	13 (1)	14 (1)	3 (1)	1 (1)	3 (1)
C (14)	46 (2)	14 (1)	22 (1)	4 (1)	10 (1)	14 (1)

Table S11. Atomic Fractional Coordinates and Isotropic Thermal Parameters for the MS2 of *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(SO₂)](Tos)₂ (**5**) at 90K.

Atom	x	y	z	U _{eq} (Å ²)
Ru1	3225 (3)	-5107 (1)	2448 (1)	8 (1)
S1	3238 (12)	-6879 (6)	1962 (6)	41 (2)
S2	2943 (2)	-3180 (1)	5500 (1)	35 (1)
S3	-423 (2)	-2967 (1)	828 (1)	27 (1)
O1	5170 (20)	-6042 (12)	1952 (11)	20 (4)
O2	2720 (20)	-7602 (12)	2694 (11)	18
O3	2400 (20)	-3728 (11)	2794 (11)	15 (3)
O4	2481 (7)	-3691 (3)	6398 (3)	43 (1)
O5	4895 (7)	-3303 (3)	5143 (3)	42 (1)
O6	1234 (7)	-3543 (3)	4735 (3)	44 (1)
O7	-1668 (9)	-3577 (4)	-7 (3)	66 (2)
O8	1764 (6)	-2812 (3)	733 (4)	57 (1)
O9	-1010 (7)	-3442 (3)	1722 (3)	44 (1)
N1	6170 (30)	-4399 (14)	3144 (13)	12 (4)
N2	2390 (30)	-5568 (14)	3836 (13)	15 (4)
N3	190 (30)	-5657 (14)	1807 (13)	15 (4)
N4	4020 (30)	-4500 (13)	1082 (12)	10 (4)
C1	3118 (9)	-1825 (4)	5782 (4)	33 (1)
C2	1312 (10)	-1468 (5)	5741 (5)	44 (2)
C3	1431 (11)	-410 (5)	6011 (5)	47 (2)
C4	3272 (11)	292 (5)	6320 (4)	43 (2)
C5	5072 (11)	-78 (5)	6351 (5)	47 (2)
C6	4990 (10)	-1152 (5)	6081 (4)	43 (2)
C7	3382 (14)	1438 (5)	6592 (5)	62 (2)
C8	-1006 (8)	-1725 (4)	938 (4)	23 (1)
C9	496 (8)	-856 (4)	1327 (4)	32 (1)
C10	5 (9)	121 (4)	1470 (4)	35 (1)
C11	-1980 (9)	232 (4)	1230 (4)	32 (1)
C12	-3464 (9)	-649 (4)	825 (4)	32 (1)
C13	-2986 (9)	-1626 (4)	672 (4)	30 (1)
C14	-2511 (11)	1277 (4)	1401 (5)	46 (2)

Table S12. Selected Bond Lengths (Å) and Angles (°) for the GS and MS2 of *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(SO₂)](Tos)₂ (**5**) at 90K.

Bond, Å	GS	MS2
Ru1-N1	2.126(2)	2.10(2)
Ru1-N2	2.112(2)	2.11(2)
Ru1-N3	2.115(2)	2.09(2)
Ru1-N4	2.116(2)	2.14(2)
Ru1-S1	2.0892(5)	2.365(8)
Ru1-O1	N/A	2.08(2)
Ru1-O3	2.128(1)	2.03(2)
S1-O1	1.437(2)	1.49(2)
S1-O2	1.442(2)	1.44(2)
Angle, °		
N1-Ru1-N2	89.47(6)	86.5(7)
N1-Ru1-N3	171.75(6)	173.6(7)
N1-Ru1-N4	91.10(6)	92.8(7)
N2-Ru1-N3	89.30(7)	92.9(7)
N2-Ru1-N4	176.14(6)	174.7(7)
N3-Ru1-N4	89.60(6)	87.3(7)
O1-Ru1-O3	N/A	155.3(6)
O1-Ru1-N1	N/A	74.3(6)
O1-Ru1-N2	N/A	106.6(7)
O1-Ru1-N3	N/A	111.9(7)
O1-Ru1-N4	N/A	78.2(6)
S1-Ru1-N1	95.46(5)	106.6(5)
S1-Ru1-N2	92.56(5)	88.4(5)
S1-Ru1-N3	92.74(5)	79.7(5)
S1-Ru1-N4	91.19(5)	96.8(5)
O3-Ru1-N1	84.07(6)	87.9(6)
O3-Ru1-N2	89.24(6)	88.8(6)
O3-Ru1-N3	87.76(6)	85.7(7)
O3-Ru1-N4	87.02(6)	85.9(6)
S1-Ru1-O3	178.14(4)	165.0(5)
O1-S1-Ru1	121.78(7)	60.5(7)
O2-S1-Ru1	122.12(7)	115.7(8)
O1-S1-O2	116.06(9)	127(1)

Table S13. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for the Ground State of *trans*-[Ru(NH₃)₄(CF₃COO)(SO₂)](CF₃COO)•CF₃COOH (**6**) at 90K.

Atom	x	y	z	U _{eq} ($\text{\AA}^2$)
Ru1	8528 (1)	3871 (1)	1257 (1)	8 (1)
S1	8575 (1)	4471 (1)	-583 (1)	12 (1)
F1	7854 (2)	2660 (1)	6980 (2)	30 (1)
F2	7050 (2)	2450 (1)	3977 (2)	21 (1)
F3	9366 (2)	2375 (1)	5378 (2)	25 (1)
F4	11936 (2)	2976 (1)	4558 (2)	24 (1)
F5	14103 (2)	2714 (1)	6000 (2)	25 (1)
F6	13272 (2)	3381 (1)	6958 (2)	22 (1)
F7	13999 (3)	4388 (1)	-3807 (3)	43 (1)
F8	12598 (2)	4968 (1)	-3255 (4)	53 (1)
F9	14795 (2)	4891 (1)	-1473 (2)	26 (1)
O1	9400 (2)	4914 (1)	53 (3)	21 (1)
O2	7685 (2)	4484 (1)	-2573 (3)	26 (1)
O3	8312 (2)	3233 (1)	2789 (2)	11 (1)
O4	8932 (2)	3490 (1)	5922 (2)	19 (1)
O5	15381 (2)	3452 (1)	4429 (2)	18 (1)
O6	13090 (2)	3613 (1)	2585 (2)	15 (1)
O7	11682 (2)	4217 (1)	-1381 (2)	18 (1)
O8	14069 (2)	4113 (1)	294 (2)	15 (1)
N1	9940 (2)	3419 (1)	100 (2)	12 (1)
N2	10347 (2)	4138 (1)	3449 (3)	12 (1)
N3	7135 (2)	4220 (1)	2837 (3)	12 (1)
N4	6708 (2)	3554 (1)	-785 (3)	13 (1)
C1	8506 (2)	3187 (1)	4619 (3)	12 (1)
C2	8178 (3)	2662 (1)	5229 (3)	15 (1)
C3	14037 (2)	3418 (1)	3998 (3)	12 (1)
C4	13319 (2)	3116 (1)	5373 (3)	13 (1)
C5	13006 (2)	4296 (1)	-1056 (3)	13 (1)
C6	13604 (3)	4643 (1)	-2401 (4)	19 (1)

Table S14. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for the Ground State of *trans*-[Ru(NH₃)₄(CF₃COO)(SO₂)](CF₃COO)•CF₃COOH (**6**) at 90K.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ru1	9 (1)	7 (1)	6 (1)	0 (1)	2 (1)	0 (1)
S1	14 (1)	10 (1)	12 (1)	3 (1)	5 (1)	1 (1)
F1	59 (1)	21 (1)	15 (1)	3 (1)	21 (1)	-5 (1)
F2	23 (1)	18 (1)	22 (1)	3 (1)	4 (1)	-6 (1)
F3	27 (1)	14 (1)	31 (1)	6 (1)	3 (1)	6 (1)
F4	19 (1)	32 (1)	21 (1)	-2 (1)	6 (1)	-11 (1)
F5	35 (1)	15 (1)	30 (1)	8 (1)	16 (1)	6 (1)
F6	38 (1)	18 (1)	16 (1)	-5 (1)	15 (1)	-5 (1)
F7	82 (2)	35 (1)	23 (1)	-9 (1)	32 (1)	-29 (1)
F8	24 (1)	50 (1)	82 (2)	54 (1)	6 (1)	5 (1)
F9	26 (1)	23 (1)	28 (1)	-1 (1)	7 (1)	-12 (1)
O1	33 (1)	11 (1)	19 (1)	1 (1)	8 (1)	-5 (1)
O2	26 (1)	31 (1)	17 (1)	12 (1)	-1 (1)	-4 (1)
O3	17 (1)	10 (1)	7 (1)	1 (1)	3 (1)	0 (1)
O4	31 (1)	16 (1)	8 (1)	-1 (1)	2 (1)	-3 (1)
O5	13 (1)	22 (1)	19 (1)	6 (1)	5 (1)	2 (1)
O6	15 (1)	20 (1)	11 (1)	4 (1)	3 (1)	1 (1)
O7	14 (1)	19 (1)	20 (1)	2 (1)	4 (1)	-1 (1)
O8	14 (1)	17 (1)	12 (1)	3 (1)	2 (1)	2 (1)
N1	13 (1)	11 (1)	10 (1)	-1 (1)	3 (1)	0 (1)
N2	12 (1)	11 (1)	12 (1)	-2 (1)	1 (1)	0 (1)
N3	11 (1)	13 (1)	11 (1)	-1 (1)	3 (1)	0 (1)
N4	12 (1)	16 (1)	9 (1)	-2 (1)	0 (1)	-1 (1)
C1	13 (1)	13 (1)	11 (1)	2 (1)	3 (1)	1 (1)
C2	23 (1)	14 (1)	10 (1)	2 (1)	7 (1)	0 (1)
C3	15 (1)	11 (1)	11 (1)	-1 (1)	4 (1)	1 (1)
C4	18 (1)	12 (1)	11 (1)	-1 (1)	5 (1)	-1 (1)
C5	16 (1)	10 (1)	13 (1)	0 (1)	3 (1)	1 (1)
C6	19 (1)	18 (1)	18 (1)	2 (1)	1 (1)	-3 (1)

Table S15. Atomic Fractional Coordinates and Isotropic Thermal Parameters for the MS2 of *trans*-[Ru(NH₃)₄(CF₃COO)(SO₂)](CF₃COO)•CF₃COOH (**6**) at 90K.

Atom	x	y	z	U _{eq} (Å ²)
Ru1	8473 (4)	3933 (1)	1178 (6)	17 (1)
S1	8641 (5)	4405 (2)	-1564 (6)	42 (1)
F1	6999 (10)	2659 (3)	6454 (14)	30
F2	6877 (9)	2455 (3)	3362 (12)	21
F3	8883 (9)	2434 (3)	5579 (13)	25
F4	6794 (4)	1933 (1)	-297 (6)	34 (1)
F5	8744 (5)	2341 (1)	276 (7)	37 (1)
F6	8556 (5)	1682 (2)	1879 (6)	42 (1)
F7	9299 (6)	672 (2)	-9025 (7)	50 (1)
F8	7543 (5)	164 (2)	-9062 (9)	67 (2)
F9	9528 (4)	78 (1)	-7032 (6)	36 (1)
O1	9129 (9)	4617 (3)	430 (9)	21
O2	7327 (9)	4566 (4)	-2681 (14)	36 (2)
O3	8208 (10)	3278 (3)	2616 (15)	19 (2)
O4	8287 (10)	3512 (3)	5831 (12)	19
O5	10142 (4)	1579 (1)	-1285 (7)	29 (1)
O6	7919 (4)	1361 (1)	-2636 (6)	23 (1)
O7	6691 (5)	830 (2)	-6788 (7)	33 (1)
O8	8932 (4)	865 (1)	-5018 (6)	22 (1)
N1	9829 (11)	3459 (3)	-215 (14)	13 (2)
N2	10308 (11)	4105 (4)	3327 (15)	17 (2)
N3	7012 (13)	4315 (4)	2732 (17)	24 (2)
N4	6639 (10)	3640 (3)	-679 (14)	13
C1	8067 (12)	3236 (4)	4424 (17)	14 (2)
C2	7624 (13)	2684 (4)	4854 (18)	19 (2)
C3	8837 (5)	1585 (2)	-1410 (7)	19 (1)
C4	8210 (6)	1891 (2)	108 (7)	21 (1)
C5	7939 (6)	727 (2)	-6434 (8)	23 (1)
C6	8578 (6)	396 (2)	-7921 (9)	27 (1)

Table S16. Selected Bond Lengths (Å) and Angles (°) for the GS and MS2 of *trans*-[Ru(NH₃)₄(CF₃COO)(SO₂)](CF₃COO)•CF₃COOH (**6**) at 90K.

Bond, Å	GS	MS2
Ru1-N1	2.105(2)	2.17(1)
Ru1-N2	2.123(2)	2.14(1)
Ru1-N3	2.127(2)	2.16(1)
Ru1-N4	2.121(2)	2.13(1)
Ru1-S1	2.0945(5)	2.326(5)
Ru1-O1	N/A	2.07(1)
Ru1-O3	2.084(2)	2.09(1)
S1-O1	1.444(2)	1.50(1)
S1-O2	1.446(2)	1.42(1)
C1-O3	1.265(2)	1.29(1)
C1-O4	1.228(3)	1.22(1)
C2-F1	1.340(2)	1.34(2)
C2-F2	1.328(3)	1.31(1)
C2-F3	1.335(3)	1.39(2)
C1-C2	1.547(3)	1.61(2)
Angle, °		
N1-Ru1-N2	91.28(7)	88.3(4)
N1-Ru1-N3	168.93(7)	172.0(4)
N1-Ru1-N4	88.11(7)	89.2(4)
N2-Ru1-N3	86.76(7)	93.3(4)
N2-Ru1-N4	175.31(7)	169.5(4)
N3-Ru1-N4	92.95(7)	87.7(4)
O1-Ru1-O3	N/A	164.6(3)
O1-Ru1-N1	N/A	101.9(4)
O1-Ru1-N2	N/A	74.4(3)
O1-Ru1-N3	N/A	86.0(4)
O1-Ru1-N4	N/A	116.1(3)
S1-Ru1-N1	96.25(5)	80.9(3)
S1-Ru1-N2	92.88(5)	106.5(3)
S1-Ru1-N3	94.74(5)	106.0(3)
S1-Ru1-N4	91.81(5)	83.1(3)
O3-Ru1-N1	81.89(6)	79.9(3)
O3-Ru1-N2	93.96(6)	90.5(4)
O3-Ru1-N3	87.36(6)	92.3(4)
O3-Ru1-N4	81.35(7)	79.1(4)
S1-Ru1-O3	172.95(4)	153.9(3)
O1-S1-Ru1	123.44(8)	61.1(4)
O2-S1-Ru1	121.87(8)	116.3(6)
O1-S1-O2	114.5(1)	119.0(6)