SUPPLEMENTARY INFORMATION

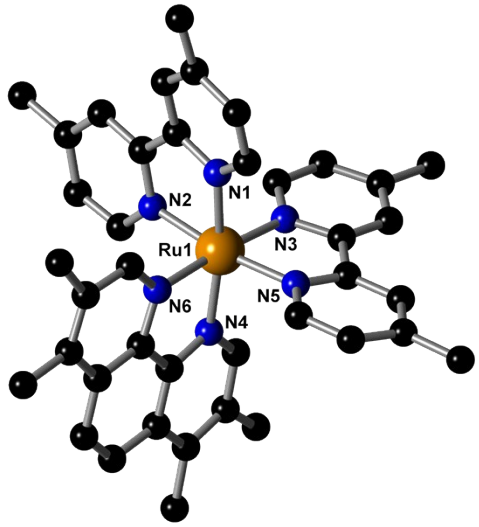

Figure S1. X-ray crystal structure of the $[Ru(Me_4phen)(Me_2bpy)]^{2+}$ complex.

Experimental: Characterisation for the decomposition products detected in the synthesis of *cis*-*α*-$[Ru(phen')(bb_7)]^{2+}$ (phen′ = Me_2phen and Me_4phen).

$[Ru(Me_2phen)(Me_2bpy)_2]^{2+}$: ^{1}H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ 8.361 (s, 4H; H2/H9 & H5/ H6); 8.315 (br s, 2H; bipy3'); 7.90 (d, J= 5.2 Hz, 2H, bipy3); 7.63 (dd, J= 6.0Hz, 2H, H3/ H8); 7.55 (dd, J= 0.8, 5.6 Hz, 2H; bipy6'); 7. 32 (d, J= 6.0 Hz, 2H; bipy6); 7.25 (dd, J=0.8, 5.6 Hz, 2H; bipy5'); 7.02 (dd, J=1.2, 6.0 Hz, 2H; bipy5); 2.90 (s, 6H; CH_3 Me_2phen); 2.55 (s, 6H; CH3 bipy); 2.46 (s, 6H; CH3 bipy). TOF MS (ESI +): most abundant ion found for $[M - 2PF_6]^{2+}$, *m/z* 339.1. Calc. for $[C_{38}H_{36}N_6Ru]^{2+}$, m/z 338.9. most abundant ion found for $[M - PF_6]^+$, *m/z* 823.2. Calc. for $Ru[C_{38}H_{36}N_6(PF_6)]^+$, m/z 822.8.

$[Ru(Me_4phen)(Me_2bpy)_2]](PF_6)_2$: ^{1}H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ 8.35 (s, 2H; H2/H9); 8.34 (s, 2H, H5/ H6); 8.31 (s, 2H; bipy3'); 7.76 (s, 2H, bipy3); 7.60 (d, *J*=

6.0 Hz, 2H; bipy6'); 7.31 (d, *J*= 6.0Hz, 2H; bipy6); 7.24 (dd, *J*=0.8, 5.6Hz, 2H; bipy5'); 7.01 (dd, *J*=0.8, 5.6 Hz, 2H; bipy5); 2.78(s, 6H, CH3 Me_4phen); 2.55 (s, 6H; CH_3 bipy); 2.46 (s, 6H; CH_3 bipy); 2.33(s, 6H, CH_3 Me_4phen). TOF MS (ESI +): most abundant ion found for $[M - 2PF_6]^{2+}$, *m/z* 353.1. Calc. for $[C_{40}H_{40}N_6Ru]^{2+}$, *m/z* 353.1. most abundant ion found for $[M - PF_6]^+$, *m/z* 851.2. Calc for $Ru[C_{40}H_{40}N_6(PF_6)]^+$, *m/z* 851.2.

Reference 34:

Y. Shao, Z. Gan, E. Epifanovsky, A. T. B. Gilbert, M. Wormit, J. Kussmann, A. W. Lange, A. Behn, J. Deng, X. Feng, D. Ghosh, M. Goldey P. R. Horn, L. D. Jacobson, I. Kaliman, R. Z. Khaliullin, T. Kús, A. Landau, J. Liu, E. I. Proynov, Y. M. Rhee, R. M. Richard, M. A. Rohrdanz, R. P. Steele, E. J. Sundstrom, H. L. Woodcock III, P. M. Zimmerman, D. Zuev, B. Albrecht, E. Alguire, B. Austin, G. J. O. Beran, Y. A. Bernard, E. Berquist, K. Brandhorst, K. B. Bravaya, S. T. Brown, D. Casanova, C.-M. Chang, Y. Chen, S. H. Chien, K. D. Closser, D. L. Crittenden, M. Diedenhofen, R. A. DiStasio Jr., H. Dop, A. D. Dutoi, R. G. Edgar, S. Fatehi, L. Fusti-Molnar, A. Ghysels, A. Golubeva-Zadorozhnaya, J. Gomes, M. W. D. Hanson-Heine, P. H. P. Harbach, A. W. Hauser, E. G. Hohenstein, Z. C. Holden, T.-C. Jagau, H. Ji, B. Kaduk, K. Khistyaev, J. Kim, J. Kim, R. A. King, P. Klunzinger, D. Kosenkov, T. Kowalczyk, C. M. Krauter, K. U. Lao, A. Laurent, K. V. Lawler, S. V. Levchenko, C. Y. Lin, F. Liu, E. Livshits, R. C. Lochan, A. Luenser, P. Manohar, S. F. Manzer, S.-P. Mao, N. Mardirossian, A. V. Marenich, S. A. Maurer, N. J. Mayhall, C. M. Oana, R. Olivares-Amaya, D. P. O'Neill, J. A. Parkhill, T. M. Perrine, R. Peverati, P. A. Pieniazek, A. Prociuk, D. R. Rehn, E. Rosta, N. J. Russ, N. Sergueev, S. M. Sharada, S. Sharmaa, D. W. Small, A. Sodt, T. Stein, D. Stück, Y.-C. Su, A. J. W. Thom, T. Tsuchimochi, L. Vogt, O. Vydrov, T. Wang, M. A. Watson, J. Wenzel, A. White, C. F. Williams, V. Vanovschi, S. Yeganeh, S. R. Yost, Z.-Q. You, I. Y. Zhang, X. Zhang, Y. Zhou, B. R. Brooks, G. K. L. Chan, D. M. Chipman, C. J. Cramer, W. A. Goddard III, M. S. Gordon, W. J. Hehre, A. Klamt, H. F. Schaefer III, M. W. Schmidt, C. D. Sherrill, D. G. Truhlar, A. Warshel, X. Xua, A. Aspuru-Guzik, R. Baer, A. T. Bell, N. A. Besley, J.-D. Chai, A. Dreuw, B. D. Dunietz, T. R. Furlani, S. R. Gwaltney, C.-P. Hsu, Y. Jung, J. Kong, D. S. Lambrecht, W. Liang, C. Ochsenfeld, V. A. Rassolov, L. V. Slipchenko, J. E. Subotnik, T. Van Voorhis, J. M. Herbert, A. I. Krylov, P. M. W. Gill, and M. Head-Gordon, *Mol. Phys.,* 2015, **113**, 184.