



**HAL**  
open science

# Étude théorique de propriétés photophysiques et photochimiques de complexes de ruthénium

Adrien J. Göttle

► **To cite this version:**

Adrien J. Göttle. Étude théorique de propriétés photophysiques et photochimiques de complexes de ruthénium. Chimie théorique et/ou physique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2013. Français. NNT: . tel-00957277

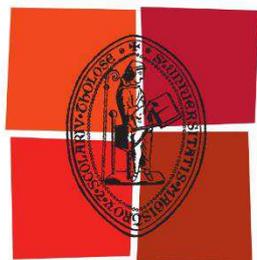
**HAL Id: tel-00957277**

**<https://theses.hal.science/tel-00957277>**

Submitted on 10 Mar 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention de

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

---

**Présentée et soutenue par :**

**Adrien GÖTTLE**

Le jeudi 19 décembre 2013

**Titre :**

Etude théorique de propriétés photophysiques et  
photochimiques de complexes de ruthénium

---

**École doctorale et discipline ou spécialité :**

ED SDM : Physicochimie théorique - COP 01

**Unité de recherche :**

LCPQ-IRSAMC - Laboratoire de Chimie et de Physique Quantiques

**Directeur(s) de thèse :**

Fabienne ALARY et Martial BOGGIO-PASQUA

**Rapporteurs :**

Henry CHERMETTE, Professeur, Université de Lyon I  
Karine COSTUAS, Chargée de recherche, Université de Rennes

**Autres Membres du jury :**

Antonio MONARI, Maître de conférence, Université de Lorraine  
Thierry LEININGER, Professeur, Université Paul Sabatier de Toulouse  
Romuald POTEAU, Professeur, Université Paul Sabatier de Toulouse  
Martial BOGGIO-PASQUA, Chargé de recherche, Université Paul Sabatier de Toulouse



## Remerciements

*De nombreuses personnes ont contribué directement et/ou indirectement à l'accomplissement de ce travail de thèse à travers des discussions, des rencontres et des moments partagés. C'est pourquoi je tiens ici à remercier :*

**Mes parents, ma sœur et ma famille.** Pour votre soutien et les moments de déconnexion autour d'un bon repas ou lors d'excursions dans les Pyrénées.

**Agnès.** La liste est longue et reste encore à écrire ... Merci pour ton amour.

**Les doctorants et post-doctorants** avec qui j'ai passé de bons moments et qui comme les caravanes ... passent. En vrac : Sylvain, Rémi (Maurice), Angélique, Renaud, Mikael, Rémi (Piau), Corentin, Muammar, Simon, Azadeh ... et tous les autres.

**Au membre de mon équipe.** Jean-Louis (et didine), pour les nombreuses discussions scientifiques et un certain art de vivre. Isabelle, pour ta disponibilité qui m'a bien aidé (surtout à la fin). Martial, pour tes nombreux conseils et les savoirs faire que tu m'as transmis. Et enfin, Fabienne, je peux te dire un grand merci, et ce pour beaucoup de choses. Si je dois n'en retenir qu'une, je dirais ta générosité.

**Sylvestre.** Pour m'avoir chaleureusement accueilli à Leiden et pour ton dynamisme.

**Arnaud, Clément et Hugo.** Pour des instants très Rock n'roll et les diverses escapades rocambolesques.

**Mes amis éparpillés un peu partout en France et dans le monde.** Il faut que je prenne du temps pour vous voir !

**Et à tous les autres !**



# Table des matières

<b>Abréviations</b> .....	<b>9</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>11</b>
<b>Chapitre I. Présentation des propriétés photophysiques et photochimiques des complexes polypyridyles de ruthénium</b> .....	<b>13</b>
1.1 Généralité sur le ruthénium et les ligands polypyridyles .....	14
1.2 Orbitales moléculaires (MO).....	16
1.2.1 MO caractéristiques des complexes polypyridyles de ruthénium .....	16
1.2.2 Configuration électronique de l'état fondamental et des états excités d'intérêt....	18
1.3 Diagramme de désactivation des complexes polypyridyles de ruthénium photoexcités.....	19
1.3.1 Diagramme d'énergie potentielle caractéristique des complexes polypyridyles de ruthénium .....	19
1.3.2 Propriétés d'absorption de l'état fondamental et relaxation des états excités <sup>1</sup> MLCT .....	21
1.3.3 Propriétés d'émission et caractéristiques des états <sup>3</sup> MLCT.....	23
1.3.4 États <sup>3</sup> MC et croisement inter-système <sup>3</sup> MC/EF.....	24
1.3.5 Conclusion.....	24
1.4 Présentation des grandeurs calculées qui ont permis de caractériser les processus radiatifs et non radiatifs.....	25
1.4.1 Absorption et émission.....	25
1.4.2 Conversion interne dans l'état excité triplet de plus basse énergie .....	28
1.4.3 Croisement intersystème entre l'état <sup>3</sup> MC et l'état fondamental.....	30
<b>Chapitre II. Méthodes et outils d'analyse</b> .....	<b>35</b>
Introduction .....	36
2.1 Calculs de structure électronique .....	38
2.1.1 Généralités sur les calculs de structure électronique.....	38
2.1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	41
a) Principes et fondements .....	41
b) La méthode Kohn-Sham.....	42

c)	Etats électroniques à couche ouverte et à couche fermée .....	44
d)	Calcul du terme d'échange-corrélation $E_{XC}$ .....	45
i)	Les Fonctionnelles de type LDA, GGA et méta-GGA .....	46
ii)	Les fonctionnelles Hybrides.....	46
e)	Choix de la base utilisée pour représenter les orbitales de Kohn-Sham .....	47
2.1.3	Prise en compte des effets de dispersion .....	49
2.1.4	La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT).....	50
2.1.5	Méthodes de solvation.....	51
a)	Introduction aux modèles de solvation.....	51
b)	Les modèles de continuum basés sur un milieu diélectrique polarisable.....	52
2.2	Outils d'analyse de la structure électronique .....	55
2.2.1	Les orbitales naturelles .....	55
2.2.2	Les orbitales naturelles localisées .....	57
a)	Orbitales et charges atomiques naturelles .....	57
b)	Orbitales hybrides et orbitales de liaison naturelles.....	58
c)	Orbitales moléculaires localisées naturelles.....	59
d)	Orbitales naturelles de transition.....	61
2.3	Exploration des surfaces d'énergie potentielle .....	62
2.3.1	Surfaces d'énergie potentielle.....	62
2.3.2	Optimisation de géométries.....	62
2.3.3	Etude des processus adiabatiques.....	63
a)	Optimisation des points stationnaires.....	63
b)	Caractérisation des points stationnaires, calculs de fréquences .....	63
c)	Coordonnées intrinsèques de réaction.....	64
2.3.4	Etude des processus non adiabatiques.....	64
2.4	Calcul de grandeurs thermodynamiques .....	65
<b>Chapitre III. Photoisomérisation de liaison S → O des ligands sulfoxydes dans les</b>		
<b>complexes polypyridyles de ruthénium .....</b>		
		<b>69</b>
Introduction .....		
		70
3.1	Etude de la photoisomérisation de liaison du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OSO})]^+$ .....	72
3.1.1	Contexte .....	72

3.1.2	Résumé de l'article : Adiabatic Versus Nonadiabatic Photoisomerization in Photochromic Ruthenium Sulfoxyde Complexes: a mechanistic picture from Density Functional Theory Calculations. ....	73
3.1.3	Adiabatic vs Nonadiabatic Photoisomerization in Photochromic Ruthenium Complexes: A Mechanistic Picture from Density Functional Theory Calculations. ....	76
3.2	Analyse des interactions métal-ligands dans les isomères du complexe [Ru(bpy) <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> par la méthode NBO .....	80
3.2.1	Contexte .....	80
3.2.2	Analyse de la structure électronique du DMSO par la méthode NBO.....	82
3.2.3	Transfert de charge ligands-métal .....	85
3.2.4	NBO impliquées dans les interactions métal-ligands.....	90
a)	NBO du ruthénium, des ligands bipyridines et des ligands DMSO S-liés impliquées dans les interactions métal-ligands (isomère <i>cis</i> -SS).....	90
b)	NBO des ligands DMSO O-liés impliquées dans les interactions métal-ligands (isomère <i>cis</i> -SO).....	93
c)	Bilan .....	94
3.2.5	Caractères relatifs $\sigma$ -donneur et $\pi$ -accepteur des ligands bipyridines, DMSO S-liés et DMSO O-liés .....	95
3.2.6	Conclusion.....	97
3.3	Etude des propriétés d'absorption des isomères du complexe [Ru(bpy) <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> .....	98
3.3.1	Données expérimentales.....	98
3.3.2	Principales orbitales canoniques impliquées dans les monoexcitations qui décrivent les transitions électroniques verticales .....	101
3.3.3	Spectres d'absorption calculés par TDDFT .....	104
3.4	Etude de la photoisomérisation S $\rightarrow$ O des ligands sulfoxydes dans le complexe [Ru(bpy) <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> .....	110
3.4.1	Contexte .....	110
3.4.2	Données expérimentales.....	111
3.4.3	Résumé de l'article : Unravelling the S $\rightarrow$ O linkage photoisomerization mechanisms in <i>cis</i> and <i>trans</i> -Ru(bpy) <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> using density functional theory..	113
a)	Isomère <i>cis</i> .....	113
b)	Isomère <i>trans</i> .....	115

3.4.4 Unravelling the S→O linkage photoisomerization mechanisms in <i>cis</i> and <i>trans</i> - [Ru(bpy) <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> using density functional theory.....	117
Conclusion.....	140
<b>Chapitre IV. Photodissociation des ligands thioéthers dans les complexes polypyridyles de ruthénium.....</b>	<b>145</b>
Introduction .....	146
4.1 Contexte de l'étude .....	148
4.2 Caractérisation des structures des complexes [Ru(tpy)(L-L)mte] <sup>2+</sup> à l'état fondamental où L-L = bpy, dc bpy et dmbpy.....	151
4.3 Etude de la photodissociation du ligand mte dans le complexe [Ru(tpy)(bpy)mte] <sup>2+</sup> 153	
4.3.1 Caractérisation des minima de la PES excitée triplet de plus basse énergie.....	153
4.3.2 Description du processus de photodissociation du ligand mte.....	155
4.4 Photodissociation du ligand mte dans le complexe [Ru(tpy)(dmbpy)(mte)] <sup>2+</sup> .....	159
4.4.1 Caractérisation des minima de la PES triplet excitée de plus basse énergie.....	159
4.4.2 Description du processus de photodissociation.....	160
4.5 Photodissociation du ligand mte dans le complexe [Ru(tpy)(dc bpy)(mte)] <sup>2+</sup> .....	163
4.5.1 Caractérisation des minima de la PES triplet excitée de plus basse énergie.....	163
4.5.2 Description du processus de photodissociation du ligand mte.....	164
4.6 Discussion .....	166
Conclusion.....	169
<b>Conclusion et perspectives.....</b>	<b>173</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>177</b>
<b>Supporting Information.</b> Adiabatic Versus Nonadiabatic Photoisomerization in Photochromic Ruthenium sulfoxide Complexes: A Mechanistic Picture from Density Functional Theory Calculations .....	<b>219</b>
<b>Supporting Information.</b> Unravelling the S → O photoisomerization mechanisms in <i>cis</i> and <i>trans</i> -[Ru(bpy) <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> using Density Functional Theory .....	<b>245</b>

# Abréviations

<b>BD</b> : Bond	<b>NBO</b> : Natural Bond Orbital
<b>BS</b> : Basis Set	<b>NHO</b> : Natural Hybrid Orbital
<b>COSMO</b> : COductor like Screening MModel	<b>NLMO</b> : Natural Localized Molecular Orbital
<b>DFT</b> : Density Functional Theory	<b>NO</b> : Natural Orbital
<b>ECP</b> : Effective Core Potential	<b>NPA</b> : Natural Population Analysis
<b>GGA</b> : Gradient Generalized Approximation	<b>NTO</b> : Natural Transition Orbital
<b>GS</b> : Ground State	<b>MO</b> : Molecular orbital
<b>HOMO</b> : Highest Occupied Molecular Orbital	<b>PCM</b> : Polarized Continuum Model
<b>IC</b> : Internal Conversion	<b>PES</b> : Potential Energy Surface
<b>IRC</b> : Intrinsic Reaction Coordinate	<b>RDFT</b> : Restricted Density Functional Theory
<b>ISC</b> : Intersystem Crossing	<b>SCF</b> : Self Consistent Field
<b>KSO</b> : Kohn-Sham Orbital	<b>SOC</b> : Spin-Orbit Coupling
<b>LC</b> : Ligand Centered	<b>SONO</b> : Singly Occupied Natural Orbital
<b>LDA</b> : Local Density Approximation	<b>SP</b> : Single Point
<b>LP</b> : Lone Pair	<b>TDDFT</b> : Time Dependent Density Functional Theory
<b>LUMO</b> : Lowest Unoccupied Molecular Orbital	<b>TS</b> : Transition State
<b>MC</b> : Metal Centered	<b>UDFT</b> : Unrestricted Density Functional Theory
<b>MECP</b> : Minimum Energy Crossing Point	<b>WFT</b> : Wave Function Theory
<b>MLCT</b> : Metal To Ligand Charge Transfer	<b>ZPE</b> : Zero Point Energy
<b>NAO</b> : Natural Atomic Orbital	



# Introduction

---

---

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans le cadre de la chimie de coordination et porte plus particulièrement sur l'étude mécanistique de réactions photochimiques importantes. Ainsi, la photoisomérisation d'enchaînement  $S \rightarrow O$  des ligands sulfoxydes et la photosubstitution de ligands thioéthers par des ligands aqua dans les complexes polypyridyles de ruthénium ont été étudiées. Ces deux réactions présentent respectivement un intérêt dans le stockage optique de l'information et le traitement du cancer par thérapie photodynamique.

L'approche scientifique suivie tout le long de ce travail a consisté à utiliser des méthodes de chimie quantique pour apporter des informations théoriques. Pour cela, nous avons notamment effectué des calculs de structure électronique à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) et exploré la surface d'énergie potentielle (PES : Potential Energy Surface) excitée de plus basse énergie des complexes étudiés pour, au final, identifier des chemins réactionnels. Les mécanismes des réactions mentionnées plus haut ont auparavant fait l'objet d'études expérimentales dont les résultats sont disponibles dans la littérature. Par conséquent, nous avons régulièrement pu mettre en relation les résultats théoriques obtenus avec les résultats expérimentaux de manière à établir un dialogue théorie-expérience constructif.

Ce manuscrit suit le déroulement suivant. Dans un premier temps, une introduction générale présente les principales propriétés photophysiques et photochimiques qui caractérisent les complexes polypyridyles de ruthénium. Le deuxième chapitre donne succinctement le formalisme des méthodes et des outils d'analyse qui ont été utilisés pour mener à bien ce travail. Dans le troisième chapitre, nous verrons quels sont les résultats qui ont été obtenus lors de l'étude de la photoisomérisation d'enchaînement  $S \rightarrow O$  de ligands sulfoxydes dans les complexes polypyridyles de ruthénium suivants :  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{OSO}]^+$  et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$ . Le quatrième chapitre porte sur l'étude de la photosubstitution de ligands thioéthers dans les complexes polypyridyles de ruthénium et plus particulièrement sur l'influence de l'encombrement stérique du ligand polypyridyle L-L sur la photodissociation du ligand thioéther mte dans la série de complexes  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{L-L})\text{mte}]^{2+}$ . Enfin, une conclusion générale vient clore l'ensemble de ce travail en mettant en évidence les résultats marquants obtenus et en suggérant les pistes qui peuvent être envisagées pour poursuivre ce travail.



# Chapitre I

---

---

**Présentation des propriétés  
photophysiques et photochimiques des  
complexes polypyridyles de ruthénium**

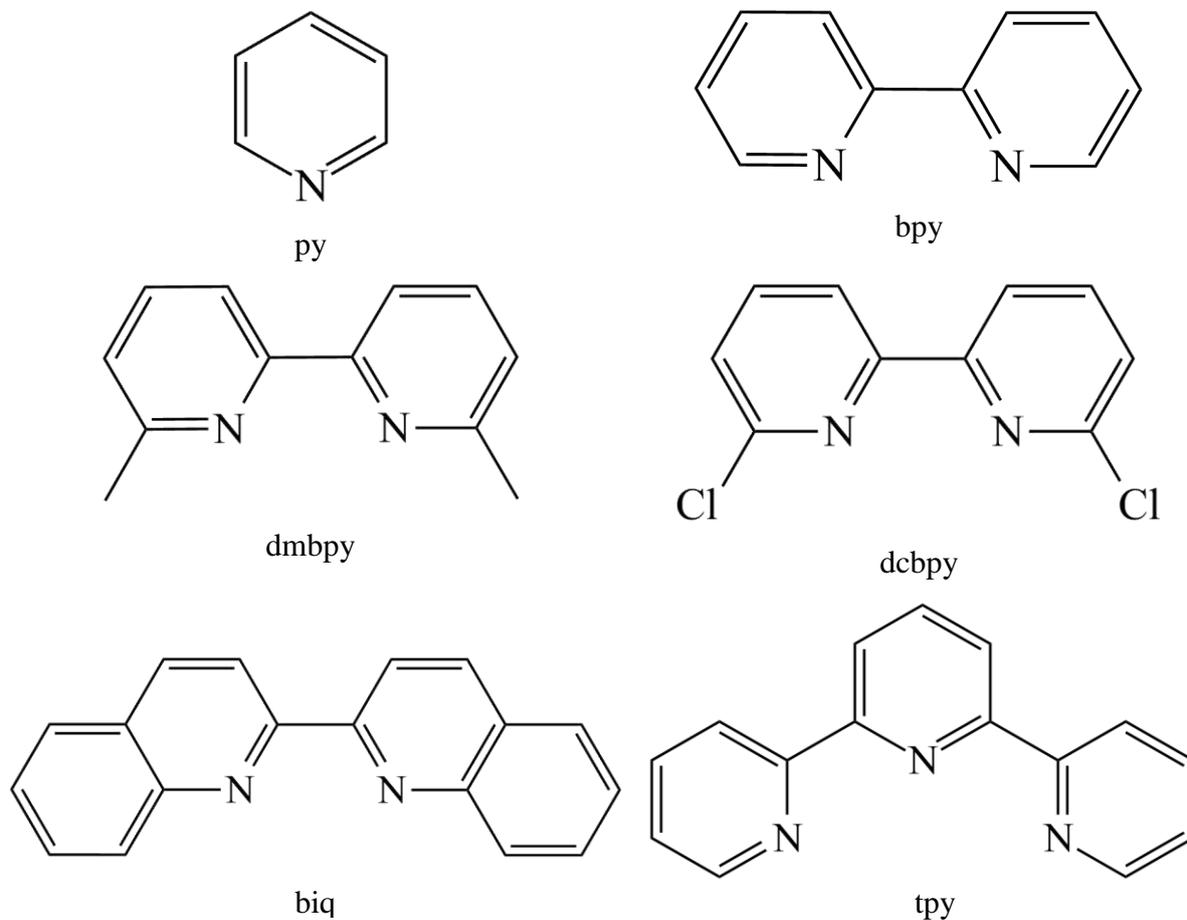
Dans ce chapitre, nous allons voir quelles sont les principales propriétés photophysiques et photochimiques des complexes polypyridyles de ruthénium. Tout d'abord, des informations générales sur le ruthénium et les ligands polypyridyles sont rappelées. Ensuite, nous verrons quelles sont les orbitales moléculaires (MO : Molecular Orbital) qui permettent de décrire la configuration électronique des états excités d'intérêt grâce à la construction du diagramme d'interaction entre les orbitales des ligands et celles du ruthénium. Par la suite, la séquence de processus radiatifs et non radiatifs qui caractérisent la désactivation des complexes polypyridyles de ruthénium photoactivés sera présentée. Chacun de ces processus sera ensuite détaillé avec notamment la présentation des grandeurs physiques qui les caractérisent. Cette partie sera l'occasion d'introduire les grandeurs qui ont effectivement pu être calculées pendant cette thèse.

## 1.1 Généralité sur le ruthénium et les ligands polypyridyles

Le ruthénium est un atome de numéro atomique de 44 dont le symbole chimique est Ru, et qui appartient à la deuxième série des métaux de transition. Dans sa forme neutre, sa configuration électronique est  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^7$  ou  $[\text{Kr}] 5s^1 4d^7$ , ce qui constitue une exception à la règle de Klechkowski. On peut trouver le ruthénium sous sa forme métallique et dans des complexes organométalliques ou de coordination. Compte tenu de sa structure électronique, la grande majorité des complexes de coordination formés à partir de ce métal sont hexacoordinés avec le ruthénium dans le degré d'oxydation +II ( $\text{Ru}^{\text{II}}$ ). Ces complexes respectent la règle des 18 électrons (6 électrons du ruthénium  $\text{Ru}^{\text{II}}$  et 12 électrons des ligands) et sont stables. On peut également observer le degré d'oxydation +III dans certains complexes voire même plus rarement les degrés d'oxydation (+IV, +V).<sup>1</sup>

Les ligands polypyridyles sont des ligands multidentates qui possèdent plusieurs unités pyridines. La pyridine est un composé hétérocyclique dérivé du benzène avec un atome d'azote dans son cycle aromatique. Cette molécule ainsi que les ligands polypyridyles présents dans les complexes qui ont été étudiés pendant cette thèse sont présentés figure 1. Les groupements pyridines peuvent former des liaisons de coordination avec un métal grâce au doublet non-liant de leur atome d'azote. Dans un complexe de coordination, ce doublet permet d'apporter deux électrons dans la sphère de coordination du métal grâce à des interactions de type  $\sigma$  avec les orbitales métalliques de symétrie appropriée. C'est pourquoi les ligands polypyridyles sont considérés comme des ligands  $\sigma$ -donneurs de type L. De plus, il est possible d'observer de la rétrodonation des orbitales du métal vers les orbitales antiliantes  $\pi^*$  des cycles aromatiques des

ligands polypyridyles. Les ligands polypyridyles peuvent donc être également considérés comme des ligands  $\pi$ -accepteurs.



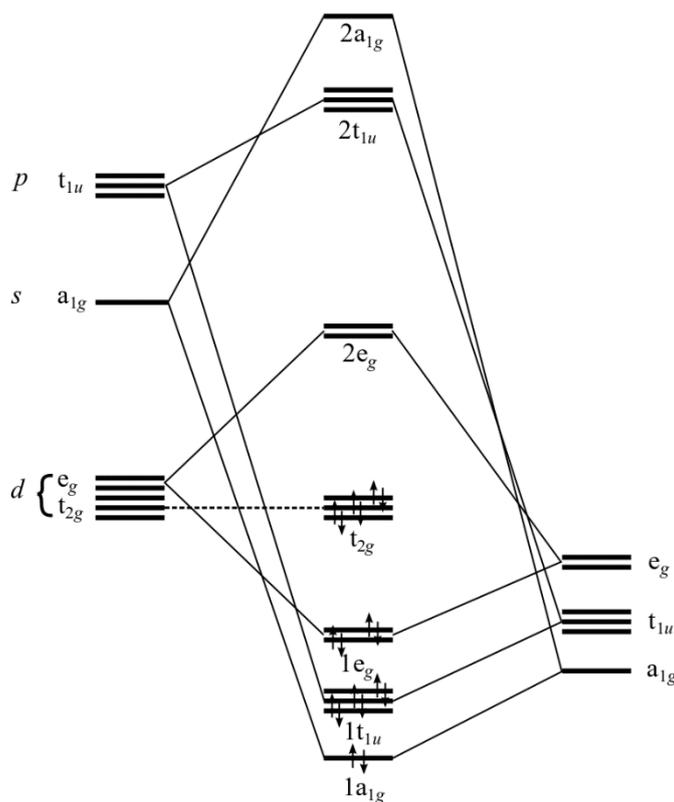
**Figure 1.** Structure moléculaire de la pyridine (py) et des ligands polypyridyles suivants : 2,2'-bipyridine (bpy), 6,6'-diméthyl- 2, 2'-bipyridine (dmbpy), 6,6'-dichloro-2,2'-bipyridine (dcbpy), 2, 2'-biquinoline (biq) et 2,2':6',2''-terpyridine (tpy).

## 1.2 Orbitales moléculaires (MO)

### 1.2.1 MO caractéristiques des complexes polypyridyles de ruthénium

Nous allons tout d'abord nous intéresser aux MO formées par l'interaction des orbitales des ligands avec les orbitales du ruthénium. Pour cela, nous allons construire le diagramme de MO dans un complexe  $ML_6$  qui appartient au groupe ponctuel de symétrie  $O_h$  en ne prenant en compte que les interactions métal-ligands de type  $\sigma$ . Il est important de noter qu'aucun complexe polypyridyles de ruthénium ne présente une symétrie octaédrique parfaite. Cependant, il est possible d'observer des symétries plus basses pour ces complexes comme par exemple les symétries  $D_3$ ,  $C_2$ ,  $C_i$ ,  $C_1$ . Le choix de l'octaèdre parfait permet de simplifier la construction du diagramme de MO.

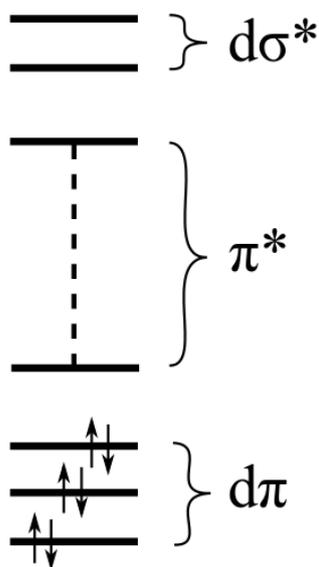
Le diagramme d'interaction entre les orbitales des ligands et celles d'un métal dans un complexe octaédrique  $ML_6$  qui appartient au groupe ponctuel de symétrie  $O_h$  est présenté dans la figure 2.



**Figure 2.** Diagramme d'interaction entre les orbitales d'un métal M et les orbitales de symétrie adaptée de type  $\sigma$  d'un fragment  $L_6$  pour un complexe octaédrique  $ML_6$  de symétrie  $O_h$ .

De manière générale, les orbitales atomiques de valence d'un métal de transition sont les orbitales  $ns$ ,  $np$  et  $(n-1)d$  où  $n$  est le nombre quantique principal. Dans le groupe ponctuel de symétrie  $O_h$  les orbitales  $s$ ,  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  appartiennent à la représentation irréductible  $e_g$ , les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  à la représentation irréductible  $t_{2g}$  et les orbitales  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$  à la représentation irréductible  $t_{1u}$ . En effectuant des combinaisons linéaires appropriées avec les orbitales  $\sigma$  de chaque ligand, on peut construire un ensemble de 6 orbitales de symétrie adaptée pour le fragment  $L_6$  ( $a_{1g}$ ,  $t_{1u}$  et  $e_g$ ). Les interactions entre les orbitales du métal et celles du fragment  $L_6$  de même symétrie permettent de former les MO du complexe  $ML_6$ . Parmi ces MO, celles qui appartiennent au bloc d sont celles avec une contribution prépondérante des orbitales  $d$  du métal, à savoir les MO  $t_{2g}$  et  $2e_g$ . Pour un complexe octaédrique à 18 électrons, les orbitales liantes  $1a_{1g}$ ,  $1t_{1u}$  et  $1e_g$  ainsi que les orbitales non-liantes  $t_{2g}$  sont toutes doublement occupées. Ainsi, seules les orbitales  $t_{2g}$  du bloc d sont occupées ce qui correspond une configuration  $d^6$  sur le métal ( $Ru^{II}$ ).

Les MO du bloc d permettent de décrire la configuration électronique des états excités d'intérêt dans les complexes polypyridyles de ruthénium. A ces orbitales, il faut ajouter les MO  $\pi^*$  des ligands polypyridyles. Toutes ces MO sont présentées figure 3 sous forme d'un diagramme d'énergie.



**Figure 3.** Diagramme de MO caractéristiques des complexes polypyridyles de ruthénium à l'état fondamental.

Dans ce diagramme, nous avons considérés un complexe sans symétrie où les orbitales métalliques ne sont pas dégénérées et où les différentes MO sont nommées à l'aide d'une notation indépendante de toute considération de symétrie. Ainsi, chaque MO du bloc d est désignée en utilisant le préfixe "d" suivi du type de recouvrement  $\sigma$  ou  $\pi$  qui est effectué avec les ligands. Par exemple, les trois MO occupées (identiques aux MO  $t_{2g}$  en symétrie  $O_h$  et en l'absence d'interactions  $\pi$  métal-ligands) sont des orbitales de type  $d$  qui effectuent des interactions  $\pi$  avec les ligands polypyridyles, on les appelle donc  $d\pi$ . Les MO vacantes du bloc d (identiques aux MO  $e_g$  en symétrie  $O_h$ ) sont des orbitales de type  $d$  qui font des interactions  $\sigma$  antiliantes avec les ligands, on les appelle donc  $d\sigma^*$ . Les MO centrées sur les ligands polypyridyles sont simplement appelées  $\pi^*$ . A l'état fondamental, les orbitales  $d\pi$  sont toutes doublement occupées ce qui entraîne une configuration électronique à couche fermée associée à un état électronique de multiplicité de spin singulet. Au-dessus des orbitales  $d\pi$ , on trouve les orbitales virtuelles  $\pi^*$  des ligands polypyridyles et enfin, encore plus haut en énergie, les orbitales virtuelles  $d\sigma^*$ . Il est important de noter qu'en présence de ligands polypyridyles très  $\pi$  accepteurs les orbitales  $d\pi$  peuvent se situer plus bas en énergie que certaines orbitales  $\pi$  des ligands polypyridyles. Ce n'est pas le cas des complexes qui ont été étudiés dans cette thèse.

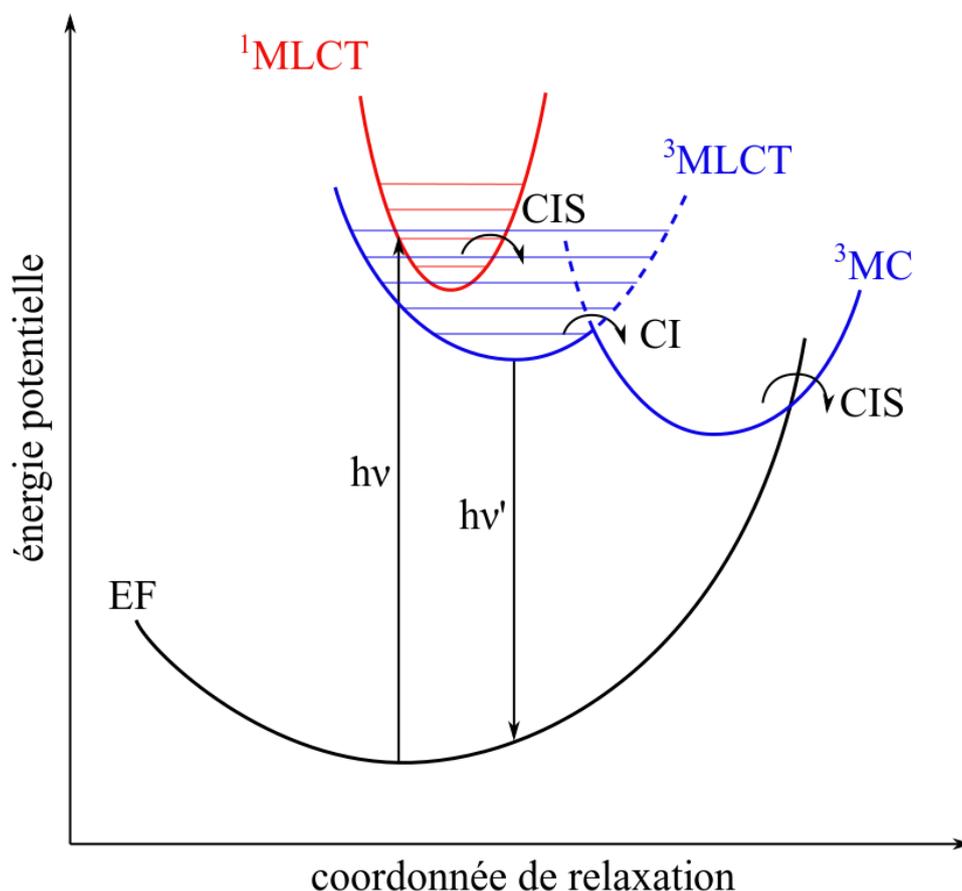
### 1.2.2 Configuration électronique de l'état fondamental et des états excités d'intérêt.

Les orbitales  $\pi^*$  et  $d\sigma^*$  vont pouvoir être occupées dans les complexes photoactivés. En effet, les principaux états excités dans nos complexes polypyridyles de ruthénium sont des états excités à transfert de charge (MLCT : Metal to Ligand Charge Transfer) ou centrés sur le métal (MC : Metal-Centred).<sup>2,3</sup> Les états excités MLCT ont une configuration électronique à couche ouverte  $(d\pi)^5 (\pi^*)^1$  associée à une monoexcitation  $d\pi \rightarrow \pi^*$  de l'état fondamental. Le passage de la configuration électronique  $(d\pi)^6$  à  $(d\pi)^5 (\pi^*)^1$  constitue le transfert de charge métal  $\rightarrow$  ligand. Les états MC ont une configuration électronique à couche ouverte  $(d\pi)^5 (d\sigma^*)^1$  associée à une monoexcitation  $d\pi \rightarrow d\sigma^*$ . Le trou et la particule étant associés à des orbitales métalliques cet état n'est pas qualifié de transfert de charge. On pourra également observer des états excités centrés sur les ligands (LC : Ligand centred) de configuration électronique  $(\pi)^1 (d\pi)^6 (\pi^*)^1$  qui sont retrouvés dans la partie UV des spectres d'absorption mais qui sont peu impliqués dans les propriétés photophysiques et photochimiques de nos complexes polypyridyles de ruthénium.

### 1.3 Diagramme de désactivation des complexes polypyridyles de ruthénium photoexcités

#### 1.3.1 Diagramme d'énergie potentielle caractéristique des complexes polypyridyles de ruthénium

Les nombreuses données expérimentales obtenues sur les complexes polypyridyles de ruthénium ont permis d'établir une séquence de désactivation caractéristique pour ces complexes après leur photoexcitation.<sup>2,3</sup> Cette séquence est présentée dans la figure 4 à l'aide d'un diagramme d'énergie potentielle qui fait apparaître les différents états électroniques impliqués dans cette séquence ainsi que les processus radiatifs et non radiatifs qui permettent de passer d'un état électronique à un autre.



**Figure 4.** Diagramme d'énergie potentielle caractéristique des complexes polypyridyles de ruthénium. Ce diagramme fait apparaître les processus suivants : l'absorption, l'émission, les croisements inter-système (ISC : Intersystem Crossing) et la conversion interne (IC : Internal Conversion).

Ce diagramme se base sur l'approximation Born-Oppenheimer qui stipule que les noyaux peuvent être considérés comme fixes (cette approximation sera détaillée dans le chapitre

suivant). L'énergie utilisée dans ce diagramme est qualifiée de "potentielle" car, pour un complexe dans un état électronique donné, la configuration nucléaire qui minimise l'énergie de ce complexe correspond à une structure d'équilibre. La coordonnée de relaxation décrit une déformation continue de la structure nucléaire à partir de la structure d'équilibre de l'état fondamental. Nous avons choisi arbitrairement de représenter l'énergie des différents états électroniques par des paraboles en référence au modèle de l'oscillateur harmonique quantique mais cela ne saurait représenter l'évolution réelle d'énergie de ces états. Il est important de noter que l'objet mathématique qui associe l'énergie potentielle d'un état électronique en fonction des coordonnées nucléaires est une surface d'énergie potentielle (PES) à  $3N$  dimension. En effet, dans le cadre de l'approximation Born-Oppenheimer, l'énergie potentielle  $E$  est une fonction des coordonnées nucléaires, soit  $E = f(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_n)$  où  $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_n$  sont les vecteurs positions des noyaux. Les profils d'énergie de chaque état électronique du diagramme correspondent donc à un chemin particulier défini par une coordonnée de relaxation sur leur PES respective.

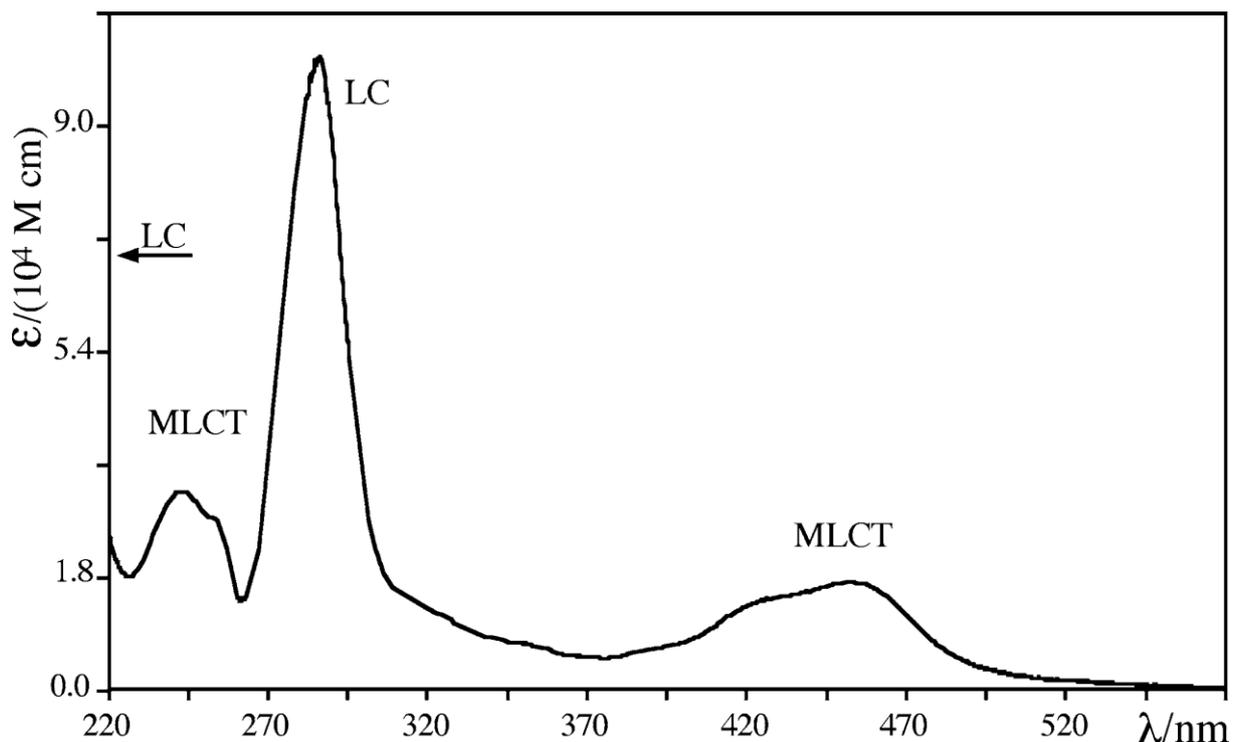
Le diagramme fait apparaître trois états électroniques différents : un état singulet à couche fermée (en noir), un état excité singulet à couche ouverte (en rouge) et des états excités triplets (en bleu). Comme nous l'avons vu (§ 1.2.1), l'état singulet à couche fermée est l'état fondamental dans les complexes polypyridyles de ruthénium ( $\text{Ru}^{\text{II}}$ ). L'état excité singulet à couche ouverte est peuplé par photoexcitation de l'état fondamental. Nous verrons lors de la présentation des propriétés d'absorption des complexes polypyridyles de ruthénium que les bandes d'absorption dans le visible de ces complexes sont essentiellement de nature MLCT. C'est pourquoi, nous avons appelé cet état  $^1\text{MLCT}$ . Il est important de garder à l'esprit que de nombreux états excités  $^1\text{MLCT}$  sont peuplés lors de la photoexcitation. Cependant, pour simplifier, une seule transition et un seul état sont représentés sur le diagramme. Les états excités triplets  $^3\text{MLCT}$  et  $^3\text{MC}$  représentés sur le diagramme correspondent en fait à deux configurations électroniques différentes du même état électronique adiabatique : l'état excité de plus basse énergie. L'utilisation du terme "état" pour qualifier ces configurations permet de simplifier la discussion. Il est important de noter que seule la partie de la courbe bleue en trait plein correspond à l'état de plus basse énergie. Les prolongements en pointillés des profils d'énergie au-delà du croisement entre les états  $^3\text{MLCT}$  et  $^3\text{MC}$  correspondent à un état triplet excité plus haute énergie. Selon le complexe polypyridyle de ruthénium considéré, il est possible de trouver plus de deux minima locaux sur la PES de l'état excité triplet le plus bas en énergie. Cependant, dans nos complexes, toutes les structures d'équilibre de ces minima sont toujours associé à un état

$^3\text{MLCT}$  ou  $^3\text{MC}$  (dans certains complexes il est également possible de trouver des états  $^3\text{LC}$ ). Les énergies relatives de l'état fondamental, des états  $^1\text{MLCT}$  et de l'état excité de plus basse énergie dépendent évidemment du complexe considéré cependant leurs positions relatives restent inchangées quel que soit le complexe considéré. En revanche, la position relative des différents minima locaux sur la PES de l'état triplet est très dépendante du champ de ligands. Le contrôle de la position relative de ces états en adaptant le champ de ligands dans les complexes polypyridyles de ruthénium est d'ailleurs l'un des objets de recherche principaux concernant ces complexes. Par conséquent, le choix de représenter l'état  $^3\text{MLCT}$  plus haut en énergie que le  $^3\text{MC}$  est arbitraire et n'est pas une caractéristique partagée par tous ces complexes.

Le diagramme de la figure 4 fait apparaître la nature des processus qui permettent de passer d'un état à un autre. Les états  $^1\text{MLCT}$  se désactivent de manière non radiative vers un état  $^3\text{MLCT}$  du fait de l'existence d'un croisement intersystème (ISC : InterSystem Crossing) singulet/triplet. L'état  $^3\text{MLCT}$  peut être dépeuplé de deux manières différentes : soit par une désactivation radiative vers l'état fondamental, soit par conversion interne (IC : Internal Conversion) vers un autre minimum local. Sur le diagramme il s'agit d'un état  $^3\text{MC}$ . Enfin, l'état  $^3\text{MC}$  peut se désactiver de manière non radiative du fait de la présence d'un ISC avec l'état fondamental proche de sa structure d'équilibre.

### **1.3.2 Propriétés d'absorption de l'état fondamental et relaxation des états excités $^1\text{MLCT}$**

Pour présenter la nature et l'énergie des transitions d'absorption caractéristiques des complexes polypyridyles de ruthénium, nous allons nous appuyer sur le spectre d'absorption expérimental UV-visible du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  qui est le prototype de cette classe de composés. Ce spectre est présenté figure 5.



**Figure 5.** Spectre d'absorption du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  en solution alcoolique.<sup>3</sup>

Il est composé de transitions électroniques de nature MLCT dans le visible ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ), de transitions LC avec une forte intensité à environ 280 nm et enfin, d'autres transitions MLCT et LC de haute énergie ( $\lambda < 250 \text{ nm}$ ). Comme l'état fondamental des complexes polypyridyles de ruthénium est dans une configuration électronique singulet à couche fermée, toutes ces excitations entraînent le peuplement d'états excités singulet à couche ouverte. Selon le complexe considéré, le spectre d'absorption présenté peut être significativement modifié, cependant on observe certaines caractéristiques communes pour tous les complexes polypyridyles de ruthénium. Les transitions dans le visible sont quasiment exclusivement de nature MLCT. De plus, on va toujours trouver des transitions LC de forte intensité autour de 280 nm qui peuvent être néanmoins légèrement déplacées selon la nature des ligands polypyridyles. Dans certains complexes, on peut observer un déplacement bathochrome significatif de la bande d'absorption MLCT par rapport au complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . Cette propriété est importante car cela permet d'envisager l'utilisation des complexes polypyridyles de ruthénium pour des applications dans le domaine de la santé, notamment dans les thérapies photodynamiques utilisées dans le traitement du cancer ou pour la libération photocontrôlée de principes actifs *in vivo* qui requièrent une irradiation de faible énergie pour ne pas altérer les tissus vivants.<sup>4-6</sup>

L'efficacité du ISC entre les états singulet à couche ouverte et l'état triplet de plus basse énergie (cf figure 4) a été expérimentalement estimée à 100 % ce qui montre l'importance du couplage spin-orbite (SOC : Spin-Orbit Coupling) dans le ruthénium.<sup>7,8</sup> Une étude a montré que la relaxation des états <sup>1</sup>MLCT vers l'état triplet de plus basse énergie (<sup>3</sup>MLCT) s'effectue en une centaine de fs (~ 300 fs pour [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>).<sup>7</sup> Cette désactivation très rapide fait que l'on observe très peu de fluorescence à partir des états <sup>1</sup>MLCT dans les complexes polypyridyles de ruthénium.<sup>9</sup> Au final, en accord avec les règles de Kasha, l'état excité de plus basse énergie est responsable de l'essentiel des propriétés photophysiques et photochimiques des complexes polypyridyles de ruthénium.

### 1.3.3 Propriétés d'émission et caractéristiques des états <sup>3</sup>MLCT.

Les états <sup>3</sup>MLCT possèdent une faible composante singulet du fait du SOC, ce qui rend possible leur émission vers l'état fondamental.<sup>10,11</sup> Les temps de vie d'émission observés pour les complexes polypyridyles de ruthénium vont de la nanoseconde à la microseconde.<sup>3</sup> Ces temps de vie sont caractéristiques de la phosphorescence de ces composés et constituent un des arguments ayant permis aux expérimentateurs d'attribuer la multiplicité de spin triplet aux états <sup>3</sup>MLCT. Pour proposer la nature MLCT de ces derniers, les expérimentateurs se sont basés sur le solvatochromisme observé pour les complexes polypyridyles de ruthénium et qui est lié à la stabilisation des transitions MLCT dans les solvants polaires.<sup>12</sup> Une étude effectuée par spectroscopie d'absorption des rayons X a montré que les liaisons Ru-N sont raccourcies d'environ 0,03 Å dans l'état <sup>3</sup>MLCT du complexe [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> par rapport à l'état fondamental.<sup>13</sup> L'état <sup>3</sup>MLCT possède donc une géométrie assez proche de celle de l'état fondamental. Cette observation a également été faite lors d'une étude théorique effectuée au sein de notre équipe et dans laquelle les structures des états <sup>3</sup>MLCT des complexes [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> et [Ru(bpz)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (où bpz = 3,3' bipyrazine) ont été optimisées par DFT.<sup>14</sup>

L'expérience montre que l'émission des complexes polypyridyles de ruthénium est très dépendante de la température. Ainsi, pour de nombreux complexes, il est courant de ne pas observer d'émission à température ambiante et en revanche, d'en observer à basse température (T = 77 K).<sup>2,3</sup> Ceci a permis de démontrer la présence d'une voie de désactivation non radiative accessible à partir de l'état <sup>3</sup>MLCT et qui est en compétition avec l'émission de cet état.

### 1.3.4 Etats $^3\text{MC}$ et croisement inter-système $^3\text{MC}/\text{EF}$ .

Les expérimentateurs ont pu observer des réactions de photosubstitution, de photosolvation ou de photoisomérisation après la photoexcitation de certains complexes polypyridyles de ruthénium.<sup>2,3</sup> Comme ces réactions impliquent essentiellement des mécanismes dissociatifs, les expérimentateurs en ont déduit que ces réactions étaient liées à la population d'un état triplet pour lequel il existe des interactions antiliantes métal-ligands, à savoir l'état  $^3\text{MC}$  (population d'une orbitale  $d\sigma^*$ ). Plusieurs études théoriques par DFT ont montré que la géométrie de ces derniers est très déformée par rapport à celle de l'état fondamental. En effet, selon l'orbitale  $d\sigma^*$  peuplée (pseudo  $d_{z^2}$  ou pseudo  $d_{x^2-y^2}$ ), certaines liaisons métal-ligand sont considérablement allongées. Une autre étude théorique effectuée au sein de notre équipe a montré que l'état fondamental est particulièrement déstabilisé à la géométrie des états  $^3\text{MC}$  et on peut même observer la présence d'un ISC  $^3\text{MC}/\text{EF}$  proche de ces états.<sup>11</sup> Dans cette dernière étude, l'évaluation du SOC à la géométrie des états  $^3\text{MC}$  a permis de mettre en évidence le fait que la désactivation radiative de ces états est impossible.

### 1.3.5 Conclusion

Nous avons vu que les propriétés photophysiques et photochimiques des complexes polypyridyles de ruthénium sont essentiellement dues à la population des états  $^3\text{MLCT}$  et  $^3\text{MC}$ . De plus, nous avons pu voir que les propriétés observées sont très différentes selon que l'état  $^3\text{MLCT}$  ou l'état  $^3\text{MC}$  est significativement peuplé. L'état  $^3\text{MLCT}$  est responsable du caractère émissif des complexes polypyridyles de ruthénium alors que l'état  $^3\text{MC}$  est à l'origine de certaines réactions photochimiques. Par conséquent, selon les propriétés recherchées, on préférera utiliser des ligands qui vont stabiliser l'un ou l'autre de ces états. Dans cette thèse, comme nous avons étudié des complexes qui donnent lieu à des réactions à caractère dissociatif (photoisomérisation de liaison et photodissociation), nous avons particulièrement porté notre attention sur l'IC  $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}$  et sur la désactivation non radiative des états  $^3\text{MC}$ . Dans cette partie, nous avons uniquement considéré des complexes polypyridyles de ruthénium. Les complexes que nous avons étudiés possèdent d'autres types de ligands dans leur sphère de coordination (sulfoxydes et thioéthers) cependant, nous verrons que la plupart des propriétés présentées dans cette partie sont également valables pour les complexes que nous avons étudiés. Ceci est principalement du fait que les MO de la figure 3 sont de même nature dans les complexes que nous avons étudiés.

## 1.4 Présentation des grandeurs calculées qui ont permis de caractériser les processus radiatifs et non radiatifs.

Nous avons vu dans la partie précédente que l'état triplet excité de plus basse énergie ( $^3\text{MLCT}$ ,  $^3\text{MC}$ ) des complexes polypyridyles de ruthénium est à l'origine de leurs propriétés photophysiques et photochimiques. Par conséquent, dans cette thèse, nous nous sommes essentiellement appliqués à rechercher des informations sur les états excités  $^3\text{MLCT}$  et  $^3\text{MC}$  ainsi que sur les processus radiatifs et non radiatifs dans lesquels ces états sont impliqués. Nous avons également été amenés à étudier les propriétés d'absorption de l'état fondamental dans les complexes *cis* et *trans*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$ . La caractérisation qualitative et parfois même quantitative des processus étudiés a été effectuée en calculant certaines grandeurs. Dans cette partie nous allons justement voir quelles sont les grandeurs qui interviennent dans les modèles théoriques qui permettent de décrire les processus suivants : l'absorption, l'émission, l'IC entre deux minima de la PES de l'état triplet excité de plus basse énergie et le ISC  $^3\text{MC}/\text{EF}$ . Le but de cette partie est de confronter "ce que l'on doit calculer" pour caractériser ces processus à "ce que l'on a pu calculer". En effet, nous verrons que bien souvent, nous n'avons pas pu calculer l'ensemble des grandeurs qui caractérisent chaque processus compte tenu de la complexité du problème numérique que représente l'obtention de certaines d'entre elles.

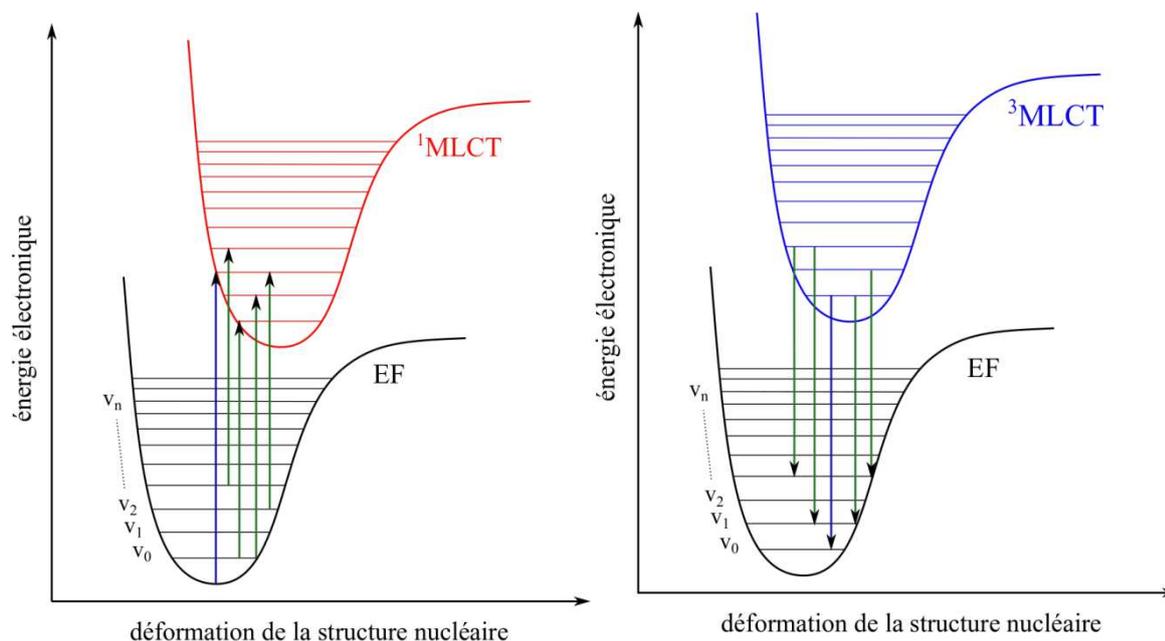
### 1.4.1 Absorption et émission

L'absorption et l'émission d'un photon sont des processus au cours desquels des transitions entre états moléculaires ont lieu. Ces états sont décrits par leur fonction d'onde moléculaire  $\Psi_{mol}$  qui, dans le cadre de l'approximation Born-Oppenheimer et en négligeant le SOC, peut s'écrire de la manière suivante :

$$\Psi_{mol} = \Psi_{vib} \Psi_e \Psi_s \quad (1)$$

où  $\Psi_{vib}$  et  $\Psi_e$  sont les fonctions d'onde qui décrivent respectivement la probabilité de présence des noyaux et des électrons dans l'espace et  $\Psi_s$  est la fonction d'onde qui décrit le spin des électrons. L'indice "vib" de la fonction d'onde nucléaire spécifie que lorsqu'une molécule dans un état électronique donné est dans sa structure d'équilibre,  $\Psi_{vib}$  décrit les vibrations des noyaux autour de cette structure. L'énergie des différents niveaux vibrationnels associés à un mode de vibration peut être obtenue en utilisant le modèle de l'oscillateur harmonique quantique. Au final, la fonction d'onde moléculaire décrit à la fois l'état électronique (espace + spin) et l'état vibrationnel des noyaux associé à cet état électronique. On parle alors d'états vibroniques et les processus d'absorption et d'émission impliquent des transitions entre ces états.

La figure 6 montre des transitions vibroniques (flèches vertes) qui peuvent avoir lieu lors de la photoexcitation de l'état fondamental vers un état excité  $^1\text{MLCT}$  (figure 6 à gauche) et lors de la désactivation radiative de l'état  $^3\text{MLCT}$  vers l'état fondamental (figure 6 à droite).



**Figure 6.** Diagrammes d'énergie qui représentent la photoexcitation de l'état EF vers un état excité  $^1\text{MLCT}$  (à gauche) et la désactivation radiative de l'état  $^3\text{MLCT}$  vers l'état EF (à droite). Les flèches vertes représentent les transitions vibroniques. La flèche bleue de chaque figure correspond à une transition dont nous avons pu calculer l'énergie. Celle de la figure à gauche correspond à une transition électronique verticale  $\text{EF} \rightarrow ^1\text{MLCT}$  et celle de la figure à droite correspond à la transition vibronique  $0 \rightarrow 0$  entre les états  $^3\text{MLCT}$  et EF.

Le fait que les transitions vibroniques soient représentées par des flèches verticales (structure nucléaire fixe pendant la transition) correspond à une réalité physique. En effet, l'échelle de temps caractéristique d'un changement d'état électronique est de l'ordre de  $10^{-15}$  s ce qui est bien plus petit que l'échelle de temps qui caractérise le mouvement des noyaux ( $10^{-13}$  s). Par conséquent on peut considérer que les noyaux restent fixes pendant une transition vibronique. Cette constatation a été formulée par l'énonciation du principe Franck-Condon. Seules certaines transitions sont représentées figure 6 pour des raisons de clarté, mais en théorie un état vibronique associé à un état électronique particulier peut donner lieu à une transition vibronique vers n'importe quel état vibronique associé à un autre état électronique. Par conséquent, les bandes d'absorption ou d'émission des spectres expérimentaux sont constituées d'un grand nombre de transitions vibroniques. Si la résolution du spectre le permet, il est possible de tirer

des informations sur la structure vibrationnelle des différents états excités peuplés lors de l'absorption ou de l'émission.

Dans cette thèse, nous avons été amenés à étudier les propriétés d'absorption des complexes *cis* et *trans*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> par la méthode TDDFT. Le choix de cette méthode fait que nous avons uniquement pu calculer l'énergie des transitions électroniques verticales à la géométrie d'équilibre de l'état fondamental (*cf* figure 6 à gauche). Il est important de noter que nous avons choisi de représenter une transition vers un état <sup>1</sup>MLCT figure 6 à gauche mais on peut également trouver des transitions vers des états de nature LC dans les complexes polypyridyles de ruthénium. Les spectres d'absorption calculés ne tiennent pas compte de la structure vibrationnelle des états électroniques et sont uniquement constitués des raies d'absorption correspondant aux transitions électroniques verticales EF → <sup>1</sup>MLCT.

Nous avons également été amenés à étudier l'émission du complexe *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> à partir d'états <sup>3</sup>MLCT. Dans ce cas, nous avons calculé l'énergie d'émission de la transition vibronique 0 → 0 (figure 6 à droite). Cette énergie a été obtenue en calculant la différence d'énergie entre les états EF et <sup>3</sup>MLCT à la géométrie d'équilibre de l'état <sup>3</sup>MLCT en prenant en compte l'énergie de vibration des noyaux à T = 0 K (ZPE : Zero Point Energy).

Pour l'instant, nous avons uniquement discuté de l'énergie des transitions d'absorption et d'émission. L'autre grandeur qui détermine l'apparence des spectres d'absorption et d'émission est l'intensité de leurs bandes. En considérant les transitions entre états moléculaires comme des transitions dipolaires électriques, l'intensité d'une transition est alors proportionnelle au module au carré du moment dipolaire de transition associé à cette transition, soit  $I \propto |\boldsymbol{\mu}|^2$  où  $I$  est l'intensité d'une transition donnée et  $\boldsymbol{\mu}$  est le moment de transition dipolaire associé à cette transition. L'expression de l'opérateur moment de transition dipolaire moléculaire  $\hat{\boldsymbol{\mu}}$  qui permet de calculer  $\boldsymbol{\mu}$  est la suivante :

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = -e \sum_i \mathbf{r}_i + \sum_j Z_j \mathbf{R}_j \quad (2)$$

où les indices  $i$  et  $j$  parcourent respectivement les électrons et les noyaux,  $e$  est la charge de l'électron,  $\mathbf{r}_i$  les vecteurs position des électrons,  $Z_j$  les numéros atomiques des noyaux et  $\mathbf{R}_j$  les vecteurs position des noyaux. Le premier terme correspond à l'opérateur moment de transition dipolaire électrique des électrons et le deuxième terme correspond à celui des noyaux.

Le moment dipolaire d'une transition moléculaire entre les états  $\Psi$  et  $\Psi'$  est alors donné par la relation suivante :

$$\boldsymbol{\mu} = \langle \Psi | \boldsymbol{\mu} | \Psi' \rangle \quad (3)$$

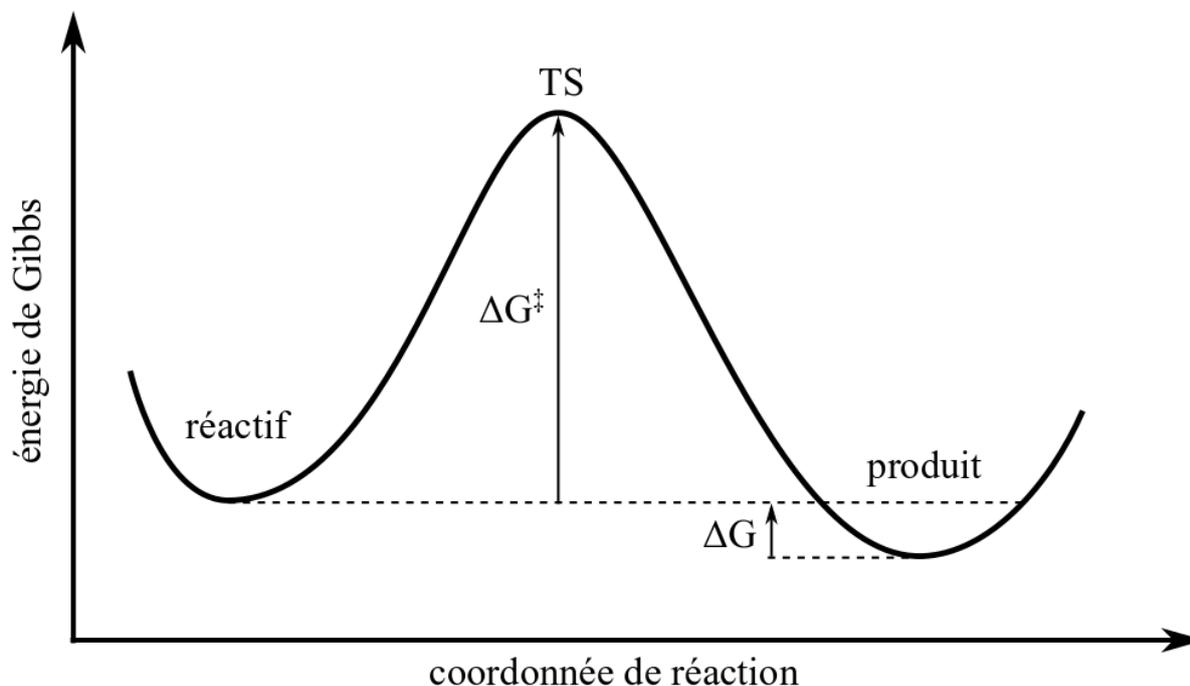
En écrivant chacune des fonctions d'onde  $\Psi$  et  $\Psi'$  comme le produit d'une fonction d'onde nucléaire, d'une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde de spin (cf équation 1) et à l'aide des équations 2 et 3,  $\boldsymbol{\mu}$  peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\boldsymbol{\mu} = \langle \Psi_s | \Psi'_s \rangle \cdot \langle \Psi_{vib} | \Psi'_{vib} \rangle \cdot \langle \Psi_e | \hat{\boldsymbol{\mu}}_e | \Psi'_e \rangle \quad (4)$$

Cette équation fait apparaître le produit de 3 termes. Le premier correspond à la règle de sélection sur le spin, à savoir que si les fonctions d'onde  $\Psi$  et  $\Psi'$  ont des multiplicités de spin différente,  $\boldsymbol{\mu} = 0$  et la transition est interdite sinon  $\langle \Psi_s | \Psi'_s \rangle = 1$ . Le deuxième terme est appelé facteur Franck-Condon et correspond au recouvrement des fonctions d'onde nucléaires des états vibroniques  $\Psi$  et  $\Psi'$ . Comme une transition vibronique s'effectue pour une structure nucléaire fixe (principe Franck-Condon), plus la probabilité qu'à un instant donnée la structure nucléaire des deux états vibroniques soit "compatible" est grande, plus la probabilité de la transition sera importante. Enfin, le dernier terme est appelé "force d'oscillateur" et correspond au moment électrique de transition dipolaire des électrons. Comme nous n'avons pas pris en compte la structure vibrationnelle des états électroniques impliqués dans l'absorption, nous n'avons pas calculé les facteurs Franck-Condon. En revanche, à l'aide de la méthode TDDFT, nous avons déterminé la force d'oscillateur de chaque transition électronique verticale. Par conséquent l'intensité relative des pics d'absorption que nous avons calculés reflète uniquement la différence de force d'oscillateur entre les transitions électroniques verticales. En ce qui concerne l'émission à partir des états  $^3\text{MLCT}$ , comme il s'agit d'une transition entre des états électroniques avec des multiplicités de spin différentes, l'intensité d'émission est nulle. En effet, l'émission à partir des états  $^3\text{MLCT}$  ne peut s'expliquer que par l'efficacité du SOC. Comme nous n'avons pas pris explicitement en compte cet effet dans nos calculs, nous n'avons pas pu déterminer l'intensité de la transition  $0 \rightarrow 0$ .

#### 1.4.2 Conversion interne dans l'état excité triplet de plus basse énergie

En considérant une IC comme une réaction chimique unimoléculaire à laquelle on peut associer une énergie d'activation, ce processus peut être représenté par le profil d'énergie présenté dans la figure 7.

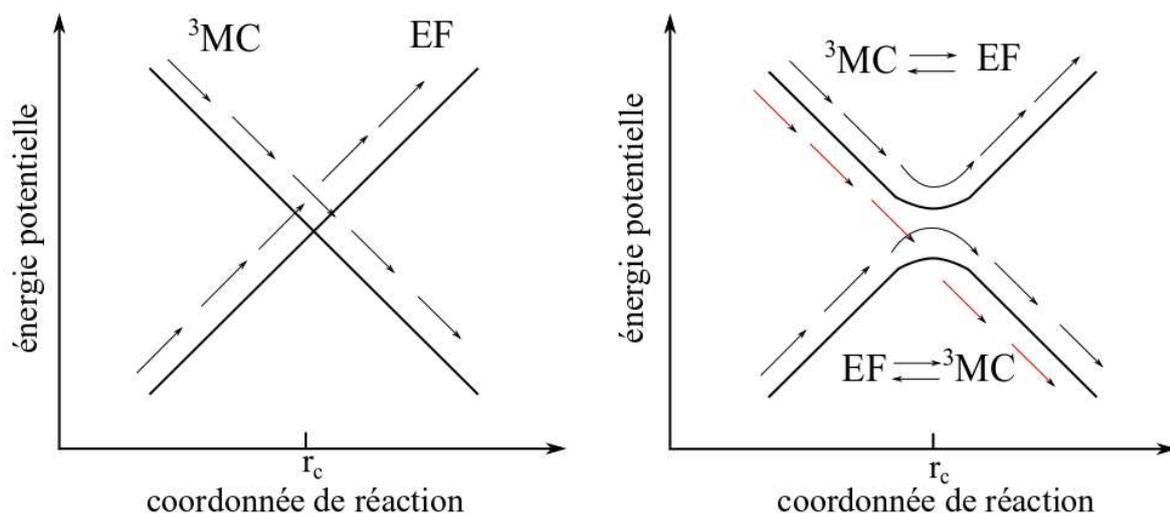


**Figure 7.** Profil d'énergie de Gibbs associé à une IC entre deux minima.

Sur ce profil on trouve deux minima qui correspondent au réactif et au produit. Chacun de ces minima peut être soit un  $^3\text{MLCT}$  soit un  $^3\text{MC}$ . L'énergie utilisée sur ce profil est l'énergie de Gibbs  $G$ . En effet, nous avons été régulièrement amenés à comparer les résultats théoriques obtenus avec des résultats expérimentaux. De manière générale, le type de profil de la figure 7 est déterminé par deux grandeurs : la différence d'énergie  $\Delta G$  entre le réactif et le produit et la différence d'énergie  $\Delta G^\ddagger$  entre le réactif et l'état de transition (TS : Transition State). Pour chaque complexe étudié pendant cette thèse, nous avons optimisé la géométrie des états  $^3\text{MLCT}$  et  $^3\text{MC}$  et calculé leurs énergies de Gibbs. Nous avons également pu optimiser et calculer l'énergie de Gibbs de la plupart des TS qui relient ces états. Enfin, pour chaque IC nous avons pu calculer la coordonnée intrinsèque de réaction (IRC : Intrinsic Reaction Coordinate) qui nous a permis de suivre la déformation de la structure nucléaire qui intervient pendant une IC. Au final, pour la plupart des complexes étudiés, nous avons pu calculer les grandeurs  $\Delta G$  et  $\Delta G^\ddagger$  qui caractérisent les IC. L'optimisation de TS sur la PES de l'état excité triplet de plus basse énergie a été un point central de cette thèse. A notre connaissance, avant la publication d'une communication<sup>15</sup> sur la photoisomérisation  $\text{S} \rightarrow \text{O}$  du ligand OSO dans le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$  (présentée dans le chapitre 3, §3.1.3), il n'existait aucune étude théorique mentionnant le calcul de l'énergie d'activation d'une IC dans l'état excité triplet de plus basse énergie.

### 1.4.3 Croisement intersystème entre l'état $^3\text{MC}$ et l'état fondamental

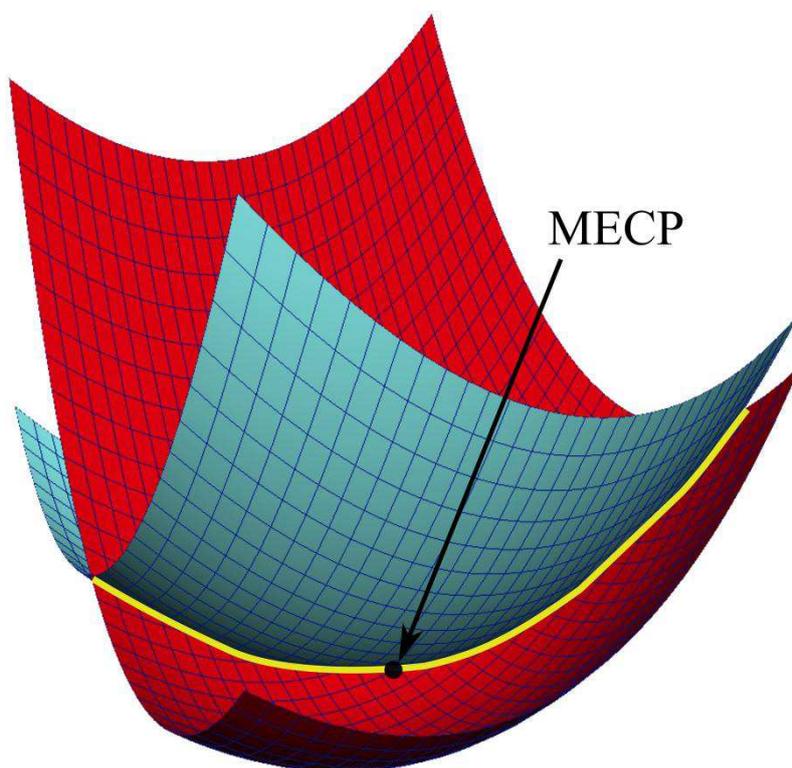
La topologie de la PES au niveau de l'ISC entre les états  $^3\text{MC}$  et EF en l'absence et en présence de SOC est représentée figure 8. Il est important de se rappeler que dans le cadre de l'approximation Born-Oppenheimer, l'énergie d'un état électronique en fonction des coordonnées nucléaires est une PES multidimensionnelle. Sur la figure, on peut considérer que l'on suit l'évolution de l'énergie des états  $^3\text{MC}$  et EF selon une déformation particulière de la structure nucléaire qui donne lieu à un ISC entre ces états. De plus il est important d'avoir à l'esprit qu'un ISC est un processus dynamique. Nous avons utilisés des flèches noires ou rouges figure 8 pour spécifier le chemin suivi par le système selon qu'on part de l'état  $^3\text{MC}$  ou de l'état fondamental.



**Figure 8.** Représentation schématique de l'allure du ISC entre les états  $^3\text{MC}$  et EF dans le cas où le SOC est absent (à gauche) et dans le cas où celui-ci est effectif (à droite). Les flèches noires indiquent le chemin suivi par le système dans le cas où celui-ci ne change pas de surface. Les flèches rouges donnent le chemin suivi dans le cas où le système change de surface.

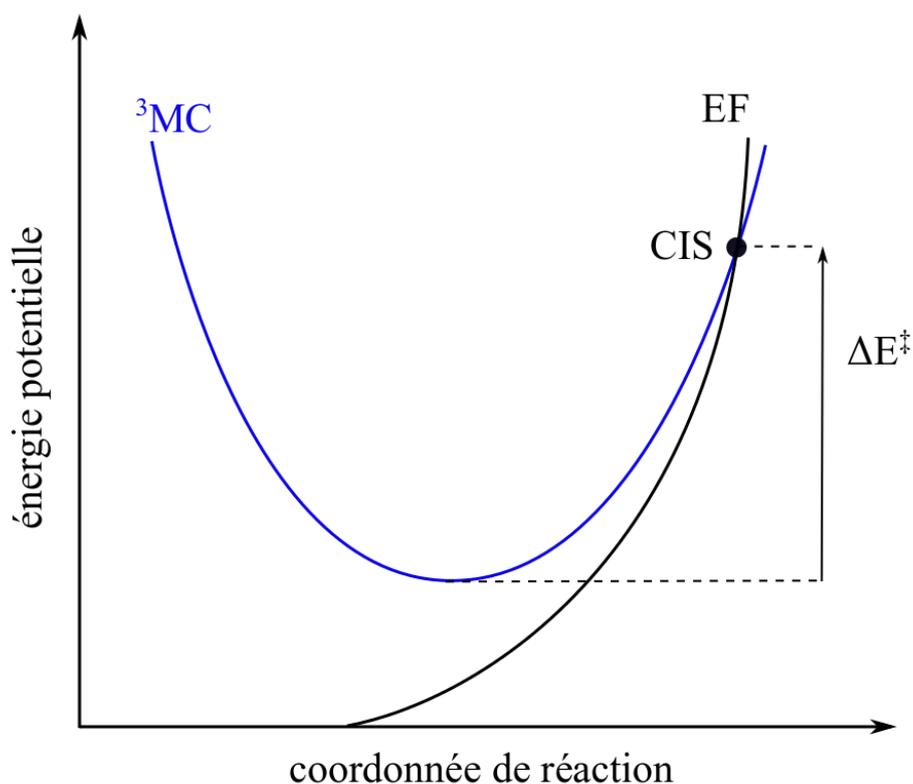
En l'absence de SOC (figure 8 à gauche), le passage de l'état  $^3\text{MC}$  à l'état EF est interdit car ces états ont des multiplicités de spin différentes. Le croisement entre ces états est alors "parfait" et le système reste dans le même état électronique lors du passage au niveau de la structure  $r_c$  pour laquelle ces états sont dégénérés. En présence de SOC (figure 8 à droite), il se forme un croisement évité autour de la structure  $r_c$ . Dans cette région, les états triplet ( $^3\text{MC}$ ) et singulet (EF) ne se sont plus appropriés pour décrire l'état du système. Le système initialement dans l'état  $^3\text{MC}$  ou dans l'état fondamental, peut alors changer d'état de spin après être passé dans la

zone où le SOC est effectif (chemin décrit par les flèches noires). La structure  $r_c$  est la structure pour laquelle le SOC est le plus important. Le changement d'état de spin est un processus dynamique dont la vitesse dépend de l'importance du SOC. Par conséquent, si la dynamique du système fait que celui-ci passe très peu de temps dans la région où le SOC est effectif, le changement d'état de spin n'a pas le temps de s'effectuer et le système reste dans le même état de spin (chemin décrit par les flèches en rouge figure 8 à droite). Au final, pour calculer l'efficacité d'un ISC il est nécessaire de prendre en compte le SOC et d'effectuer une étude de la dynamique du système. Comme nous n'avons effectué ni l'un ni l'autre, nous n'avons pu avoir d'information sur l'efficacité du ISC entre l'état  $^3MC$  et l'état fondamental. En revanche, nous avons pu optimiser le point de croisement d'énergie minimum (MECP : Minimum Energy Crossing Point) entre les PES de l'état excité triplet de plus basse énergie et de l'état fondamental (équivalent à  $r_c$  sur la figure 8). La notion de MECP n'est pas intuitive et mérite d'être précisée. Sur la figure 9 sont représentées deux surfaces à trois dimensions qui se croisent.



**Figure 9.** Croisement entre deux surfaces 3D. La courbe en jaune décrit l'ensemble des points pour lesquels les deux surfaces sont dégénérées. Parmi ces points le MECP est représenté.

Le croisement entre ces deux surfaces définit une courbe dans l'espace. Par conséquent, il n'existe pas un seul point unique pour lequel les deux surfaces sont dégénérées. Le MECP est le point unique de l'hypersurface de dégénérescence pour lequel l'énergie potentielle est minimale. Il est important de noter que ce point ne correspond pas à un point stationnaire sur les PES qui se croisent. Par conséquent, si le système est dans minimum d'énergie potentielle (état  $^3\text{MC}$ ), une énergie d'activation est nécessaire pour atteindre le MECP. La figure 10 montre à quoi correspond cette énergie d'activation. L'énergie  $\Delta E^\ddagger$  correspond à la différence d'énergie entre l'énergie du MECP et celle de l'état  $^3\text{MC}$  à sa structure d'équilibre. Il n'a pas été possible de calculer l'énergie de Gibbs des MECP puisque ces structures ne sont pas des points stationnaires. Au final un MECP correspond au point pour lequel l'énergie d'activation est minimale et pour lequel le SOC est maximal entre les états  $^3\text{MC}$  et EF.



**Figure 10.** Diagramme d'énergie des états  $^3\text{MC}$  et EF au niveau du ISC entre ces deux états.

## Références bibliographiques

- (1) Planas, N.; Vigara, L.; Cady, C.; Miro, P.; Huang, P.; Hammarstrom, L.; Styring, S.; Leidel, N.; Dau, H.; Haumann, M.; Gagliardi, L.; Cramer, C. J.; Llobet, A. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 11134–11142.
- (2) Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Vonzelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 84, 85–277.
- (3) Campagna, S.; Puntoriero, F.; Nastasi, F.; Bergamini, G.; Balzani, V. *In Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*; Balzani, V.; Campagna, S., Eds.; **2007**; Vol. 280, pp.117–214.
- (4) Crespy, D.; Landfester, K.; Schubert, U. S.; Schiller, A. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 6651–6662.
- (5) Stochel, G.; Wanat, A.; Kulis, E.; Stasicka, Z. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 171, 203–220.
- (6) Clarke, M. J. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 232, 69–93.
- (7) Damrauer, N. H.; Cerullo, G.; Yeh, A.; Boussie, T. R.; Shank, C. V.; McCusker, J. K. *Science* **1997**, 275, 54–57.
- (8) Yeh, A. T.; Shank, C. V.; McCusker, J. K. *Science* **2000**, 289, 935–938.
- (9) Cannizzo, A.; van Mourik, F.; Gawelda, W.; Zgrablic, G.; Bressler, C.; Chergui, M. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2006**, 45, 3174–3176.
- (10) Xie, P.; Chen, Y. J.; Uddin, J.; Endicott, J. F. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 4671–4689.
- (11) Heully, J.-L.; Alary, F.; Boggio-Pasqua, M. *J. Chem. Phys.* **2009**, 131, 184308.
- (12) Chen, P. Y.; Meyer, T. *J. Chem. Rev.* **1998**, 98, 1439–1477.
- (13) Gawelda, W.; Johnson, M.; de Groot, F. M. F.; Abela, R.; Bressler, C.; Chergui, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5001–5009.
- (14) Alary, F.; Heully, J.-L.; Bijeire, L.; Vicendo, P. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3154–3165.
- (15) Goettle, A. J.; Dixon, I. M.; Alary, F.; Heully, J.-L.; Boggio-Pasqua, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9172–9174.



# **Chapitre II**

---

---

**Méthodes et outils d'analyse**

## Introduction

Dans le chapitre 1, nous avons vu quelles sont les différentes informations qui permettent de caractériser les propriétés photophysiques et photochimiques des complexes polypyridyles de ruthénium. Dans ce chapitre, nous allons voir les différentes méthodes que nous avons utilisées pour obtenir un certain nombre de ces informations. Un certain nombre seulement car la complexité du problème quantique fait que l'obtention de certaines d'entre elles comme par exemple l'efficacité d'un ISC requiert parfois une étude à part entière qui est hors de propos dans cette thèse. La citation suivante de Paul Dirac illustre parfaitement le problème auquel nous sommes confrontés en chimie quantique :

*"The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble. It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed, which can lead to an explanation of the main features of complex atomic systems without too much computation."*

*Paul Dirac, 6 Avril 1929.*

Par conséquent, le choix des méthodes utilisées est souvent un compromis entre le temps de calcul requis pour obtenir une information donnée et la précision que l'on peut avoir sur cette information.

Nous allons tout d'abord nous intéresser aux calculs de structure électronique (§2.1). Dans cette partie, le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) ainsi que celui de la méthode Kohn-Sham qui a permis de calculer la structure électronique et l'énergie électronique en phase gaz des complexes étudiés, seront rapidement présentés (§2.1.2). Nous verrons également rapidement les notions importantes de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT : Time Dependent Functional Theory) (§2.1.4) qui a été utilisée pour calculer les énergies d'excitations électroniques verticales (*cf* §1.4.1). Enfin, dans cette partie, nous discuterons des modèles qui ont été utilisés pour mieux prendre en compte les effets de dispersion (§2.1.3) dans les calculs de structure électronique ainsi que ceux qui ont permis de tenir compte des effets de solvant (§2.1.5). Nous commenterons ensuite les différents outils que nous avons utilisés pour analyser les structures électroniques calculées par DFT et les excitations électroniques verticales

calculées par TDDFT (§2.2). La partie suivante (§2.3) concernera les PES. Enfin, dans la dernière partie (§2.4), nous verrons comment il a été possible de calculer certaines grandeurs thermodynamiques à partir de l'énergie électronique calculée à l'aide de la méthode Kohn-Sham.

## 2.1 Calculs de structure électronique

### 2.1.1 Généralités sur les calculs de structure électronique

Il existe de nombreuses méthodes qui permettent de déterminer l'énergie électronique et la structure électronique d'une molécule. La plupart de celles qui sont utilisées actuellement s'inscrivent dans deux cadres théoriques différents : le cadre "WFT" (Wave Function Theory) pour lequel l'énergie électronique et la structure électronique sont obtenues à partir la fonction d'onde et le cadre "DFT" où celles-ci sont obtenues à partir de la densité électronique. Comme mentionné ci-dessus, nous avons utilisé la DFT dans cette thèse et cette théorie sera présentée dans la partie suivante (§2.1.2). Bien qu'il existe de nombreuses méthodes qui permettent de calculer la structure électronique et l'énergie électronique d'une molécule, celles-ci s'inscrivent dans un cadre bien défini C'est ce cadre que nous allons voir dans cette partie.

Dans cette introduction, nous allons considérer le cas d'une molécule isolée de toute interaction extérieure. Tout d'abord, dans tous les calculs de structure électronique effectués dans cette thèse, nous avons négligé les effets relativistes. Dans ce cadre, la mécanique quantique stipule que l'énergie totale  $E_{tot}$  d'une molécule dans un état stationnaire est donnée par l'équation de Schrödinger<sup>1</sup> suivante :

$$\hat{H}_{mol}\Psi_{mol} = E_{tot}\Psi_{mol} \quad (1)$$

où  $\hat{H}_{mol}$  est l'opérateur énergie totale aussi appelé "Hamiltonien moléculaire" et  $\Psi_{mol}$  est la fonction d'onde moléculaire qui dépend de manière générale des vecteurs positions et du spin de chaque particule (noyaux et électrons).  $\hat{H}_{mol}$  est en fait une somme d'opérateurs énergie qui apportent chacun une contribution particulière à l'énergie totale  $E_{tot}$  de la molécule. Cette somme est donnée dans l'équation suivante

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \quad (2)$$

où  $\hat{T}_n$  et  $\hat{T}_e$  sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des noyaux et des électrons,  $\hat{V}_{nn}$  et  $\hat{V}_{ee}$  sont respectivement les opérateurs énergie de répulsion électrostatique internucléaire et interélectronique et enfin,  $\hat{V}_{ne}$  est l'opérateur énergie d'attraction électrostatique noyaux-électrons. La résolution de l'équation de Schrödinger pour une molécule est extrêmement complexe car les positions des particules dans une configuration quelconque ne sont pas indépendantes les unes des autres. Cette corrélation est liée au fait que les particules sont toutes en interaction électrostatique. De plus, il existe une corrélation supplémentaire entre les

électrons de même spin du fait du principe d'exclusion de Pauli (interaction d'échange). Le problème que pose la corrélation est la difficulté à trouver une expression pour la fonction d'onde moléculaire. Deux approximations ont permis de simplifier considérablement ce problème : l'approximation Born-Oppenheimer<sup>2</sup> et l'approximation orbitalaire. Ces deux approximations sont à l'origine des premiers calculs de structure électronique.

L'approximation Born-Oppenheimer consiste à ne pas tenir compte de la corrélation noyaux-électrons, ce qui permet d'écrire la fonction d'onde moléculaire  $\Psi_{mol}$  comme le produit d'une fonction d'onde nucléaire  $\Psi_{nucl}$  qui dépend uniquement des coordonnées nucléaires (position + spin) et d'une fonction d'onde électronique  $\Psi_{elec}$  qui dépend uniquement des coordonnées électroniques, soit  $\Psi_{mol} = \Psi_{nucl} \cdot \Psi_{elec}$ . L'interprétation "classique" de cette approximation est de dire que les électrons se déplacent beaucoup plus vite que les noyaux du fait de leur faible masse relative et donc, que la structure électronique est capable de s'adapter instantanément aux déplacements des noyaux. Les noyaux sont donc perçus par les électrons comme des points de charge ponctuels et fixes. Dans ce cadre, il est possible de définir un opérateur Hamiltonien électronique  $\hat{H}_{elec}$  qui est la somme des opérateurs énergie  $\hat{V}_{ne}$ ,  $\hat{T}_e$  et  $\hat{V}_{ee}$  (équation 2). L'expression en unité atomique de  $\hat{H}_{elec}$  est donnée dans l'équation suivante:

$$\hat{H}_{elec} = - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|} - \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3)$$

où  $A$  est l'un indice qui parcourt les  $N$  noyaux,  $i$  et  $j$  les indices qui parcourent les  $n$  électrons,  $Z$  le numéro atomique,  $\mathbf{R}$  le vecteur position des noyaux et  $\mathbf{r}$  le vecteur position des électrons. Dans cette équation, le champ électrostatique créé par les noyaux est constant du fait de l'approximation Born-Oppenheimer et donc,  $Z_A$  et  $\mathbf{R}_A$  interviennent dans  $\hat{H}_{elec}$  comme des paramètres. Il est par la suite possible de poser l'équation de Schrödinger électronique suivante :

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} \quad (4)$$

où  $E_{elec}$  est l'énergie électronique de la molécule. Par la suite, l'indice "elec" ne sera plus précisé puisque nous allons uniquement nous intéresser au problème électronique. Comme pour le cas du problème moléculaire, la résolution de l'équation de Schrödinger électronique est extrêmement complexe du fait de la corrélation électronique. L'approximation orbitalaire a permis de simplifier la résolution de cette équation en proposant de négliger la corrélation électronique. Pour simplifier, nous ne prendrons pas en compte le spin des électrons. La

fonction d'onde multiélectronique  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  d'un système à  $N$  électrons peut alors s'écrire comme un produit de  $N$  fonctions d'onde monoélectroniques  $\varphi$ , soit  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \approx \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_N(\mathbf{r}_N)$ . Cette fonction d'onde dite de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli qui stipule que la fonction d'onde doit être antisymétrique vis-à-vis de l'échange de deux électrons. C'est pourquoi, de manière à respecter cette condition, Slater proposa par la suite d'écrire la fonction d'onde électronique sous la forme d'un déterminant construit à l'aide des fonctions d'onde monoélectroniques  $\varphi_i(\mathbf{r})$ . Pour un système à couche fermée de  $N$  électrons,  $\frac{N}{2}$  orbitales monoélectroniques sont nécessaires pour construire la fonction d'onde multiélectronique qui s'écrit alors comme ci-dessous :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_1) \\ \varphi_1(\mathbf{r}_2) & \varphi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{r}_N) & \varphi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (5)$$

La solution du problème électronique peut alors être obtenue par la méthode Hartree-Fock. Il a été montré que l'énergie de corrélation électronique, qui est défini comme la différence entre l'énergie électronique exacte et l'énergie électronique obtenue par la méthode Hartree-Fock, ne représente qu'environ 1% de l'énergie électronique. Cependant, en pratique, les calculs de structure électronique ont montré que pour reproduire ne serait-ce que qualitativement certaines observations expérimentales comme la stabilité relative de différents isomères, il est bien souvent nécessaire de tenir compte de la corrélation électronique. Une meilleure approximation de l'énergie électronique exacte peut être obtenue par des méthodes dites "post Hartree-Fock" pour lesquelles la fonction d'onde Hartree-Fock est utilisée comme point de départ pour obtenir la fonction d'onde exacte. Parmi ces méthodes, on peut trouver les méthodes d'interaction de configurations (CI, CIS, CISDT etc ...) où la fonction d'onde exacte est construite comme une combinaison linéaire de configurations électroniques écrites sous la forme d'un déterminant de Slater. On trouve également des méthodes perturbatives (MP2, MP3, MP4 etc ...) pour lesquelles la fonction d'onde exacte est considérée comme une fonction d'onde perturbée par rapport à la fonction d'onde Hartree-Fock.

La capacité de calcul des ordinateurs à l'heure actuelle fait que la majorité des calculs de structure électroniques sont aujourd'hui effectués avec des méthodes qui prennent en compte la corrélation électronique. Cependant, le coût en temps de calcul des méthodes post Hartree-Fock reste trop important pour que ces méthodes soient utilisées pour des molécules de tailles conséquentes. Dans notre cas, les molécules que nous avons étudiées sont assez grosses (entre

60 et 80 atomes) par conséquent, les méthodes post Hartree-Fock sont inadaptées. Nous avons donc utilisé une méthode moins couteuse en temps de calcul et qui permet de tenir compte de la corrélation électronique : la méthode Kohn-Sham.<sup>3</sup> Cette dernière est très populaire actuellement et s'inscrit dans le cadre de la DFT.

## 2.1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

### a) Principes et fondements

L'objet de la DFT est d'établir l'expression de la fonctionnelle  $E[\rho]$  qui permet de calculer l'énergie électronique  $E$  à partir de la fonction densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ . Comme l'énergie électronique est en fait la somme des contributions  $T_e$ ,  $V_{ne}$  et  $V_{ee}$ , il s'agit en fait d'établir les fonctionnelles  $T_e[\rho]$ ,  $V_{ne}[\rho]$  et  $V_{ee}[\rho]$ . Il est important de noter que la fonction densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  ne dépend que d'un seul vecteur position quel que soit le nombre d'électrons dans le système étudié contrairement à la fonction d'onde qui dépend d'autant de vecteurs positions qu'il y a d'électrons. Ceci permet d'anticiper une simplification de la résolution du problème électronique en DFT.

La première fois que les termes d'énergie  $T_e$ ,  $V_{ne}$  et  $V_{ee}$  ont été exprimés comme des fonctionnelles de  $\rho$ , fut en 1927 dans le cadre du modèle de Thomas-Fermi-Dirac.<sup>4-6</sup> Bien que ce modèle présente un intérêt conceptuel, son imprécision le rend inapplicable. Ce n'est que dans les années 1960 avec la formulation de deux théorèmes par Hohenberg et Kohn<sup>7</sup> que la DFT est devenue une théorie rigoureuse. Le 1<sup>er</sup> théorème est une démonstration rigoureuse de l'existence de la fonctionnelle  $E[\rho]$ . En effet, celui-ci montre que la densité électronique d'un système d'électrons à l'état fondamental détermine à une constante additive près le potentiel extérieur  $v_{ext}(\mathbf{r})$  auxquels les électrons sont soumis. Une manière simple d'appréhender la conséquence d'une telle détermination est d'examiner l'expression suivante de l'Hamiltonien électronique :

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} + v_{ext}(\mathbf{r}) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (6)$$

Les deux informations qui déterminent cet Hamiltonien pour un système donné sont  $v_{ext}(\mathbf{r})$  et le nombre  $N$  d'électrons. Comme le premier théorème montre que  $\rho(\mathbf{r})$  détermine  $v_{ext}(\mathbf{r})$  et que le nombre d'électrons  $N$  dans le système est accessible par l'intégrale de  $\rho(\mathbf{r})$  sur l'espace, ( $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ ),  $\rho(\mathbf{r})$  détermine donc l'Hamiltonien électronique et par la suite, la fonction d'onde électronique et l'énergie électronique. Il existe donc une fonctionnelle  $E[\rho]$  même si

celle-ci reste à déterminer. Le second théorème montre que la densité électronique exacte d'un système d'électrons soumis à un potentiel extérieur est celle qui minimise l'énergie électronique de ce système. La conséquence pratique de ce théorème est de pouvoir utiliser un principe variationnel basé sur la densité électronique pour obtenir la densité électronique exacte et l'énergie électronique exacte.

Nous allons maintenant nous pencher sur l'expression des fonctionnelles  $T_e[\rho]$ ,  $V_{ne}[\rho]$  et  $V_{ee}[\rho]$ . L'expression de  $V_{ne}[\rho]$  est connue puisqu'il s'agit simplement de l'énergie d'interaction électrostatique entre la densité électronique et le potentiel extérieur, soit  $V_{ne}[\rho] = \int \frac{v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}$ . En revanche, l'expression exacte des fonctionnelles  $T_e[\rho]$  et  $V_{ee}[\rho]$  est inconnue. Un des problèmes qui se pose est que la densité électronique apporte seulement une information sur un corps (probabilité qu'un électron se trouve dans un élément de volume centré en  $\mathbf{r}$ ) alors que la corrélation électronique est un problème à deux corps (La position d'un électron par rapport à un autre électron). Des fonctionnelles approximées ont pu être proposées pour calculer  $T_e$  et  $V_{ne}$  mais celles-ci donnent en général des résultats de mauvaise qualité. Les plus grosses erreurs sont effectuées sur le calcul de  $T_e$ . De manière générale, quel que soit la méthode utilisée, le calcul de  $T_e$  requiert une attention particulière car cette contribution énergétique est du même ordre de grandeur que l'énergie électronique. Par conséquent, mêmes des petites erreurs sur ce terme peuvent rendre la méthode utilisée trop imprécise pour être utilisable.

### b) La méthode Kohn-Sham

Kohn et Sham ont proposé une méthode, la méthode "Kohn-Sham",<sup>3</sup> qui permet de calculer l'énergie cinétique des électrons avec une grande précision. Dans cette méthode, l'énergie électronique du système d'électrons soumis à un potentiel extérieur est écrite comme la somme des contributions d'énergie suivante :

$$E = T_s + V_{ne} + J + E_{XC} \quad (7)$$

où  $T_s$  est l'énergie cinétique électronique d'un système fictif d'électrons non-interagissants soumis à un potentiel effectif  $v_{eff}(\mathbf{r})$ ,  $J$  est une intégrale de coulomb qui donne l'énergie de répulsion électrostatique de la densité électronique avec elle-même en considérant cette dernière comme une distribution de charges classiques ( $J[\rho] = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}$ ) et enfin,  $E_{XC}$  est l'énergie d'échange-corrélation. Cette dernière sert à "corriger" les termes d'énergie  $T_s$  et  $J$

qui servent respectivement d'approximation pour les contributions d'énergie  $T_e$  et  $V_{ee}$ , soit  $E_{XC} = (T_e + V_{ee}) - (T_s + J)$ . L'introduction du terme  $T_s$  est à l'origine du succès de la méthode Kohn-Sham. Comme mentionné ci-dessus ce terme correspond à l'énergie cinétique d'un système fictif d'électrons non interagissant soumis à un potentiel effectif  $v_{eff}(\mathbf{r})$ . L'Hamiltonien du système fictif (indice  $s$ ) s'écrit de la manière suivante :

$$\hat{H}_s = - \sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{2} + v_{eff}(\mathbf{r}) \quad (8)$$

où le premier terme est l'expression de l'opérateur  $\hat{T}_s$  d'énergie cinétique des électrons et où le deuxième terme est l'expression de l'opérateur  $\hat{V}_{eff}$  qui donne l'énergie d'interaction entre  $\rho(\mathbf{r})$  et  $v_{eff}(\mathbf{r})$ . Comme les électrons du système fictif sont non-interagissants, ils ne sont pas corrélés et la fonction d'onde de ce système peut être exprimée comme un déterminant de Slater de fonctions d'onde monoélectroniques (§ 2.1.1). Pour simplifier, nous nous limiterons dans ce paragraphe au cas d'un système à couche fermée. Dans ce cas on utilise un seul jeu d'orbitales pour décrire la structure électronique de la molécule étudiée. Ceci revient à considérer que les électrons  $\alpha$  et  $\beta$  donnent exactement la même densité électronique et que chaque orbitale est doublement occupée par un électron  $\alpha$  et un électron  $\beta$ . Les calculs qui utilisent cette condition (un seul jeu d'orbitales) sont dits "RDFT" (Restricted Density Functional Theory). Il est alors possible de définir un système d'équations Kohn-Sham aux valeurs propres où chaque équation à la forme suivante :

$$\left( -\frac{\nabla^2}{2} + v_{eff}(\mathbf{r}) \right) \theta_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \theta_i(\mathbf{r}) \quad (9)$$

Dans cette équation,  $\theta_i(\mathbf{r})$  sont les orbitales de Kohn-Sham (KSO : Kohn-Sham Orbital) et  $\varepsilon_i$  sont les énergies des états décrits par ces orbitales. Dans la méthode Kohn-Sham, une partie du calcul de l'énergie cinétique se fait donc dans le cadre WFT. Le système fictif et le système réel sont liés par les relations suivantes :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\theta_i(\mathbf{r})|^2 \quad (10)$$

$$V_{eff} = V_{ne} + J + E_{XC} \quad (11)$$

L'équation 10 impose que les densités électroniques du système fictif et du système réel sont identiques et l'équation 11 impose que le système fictif et le système réel aient la même énergie

électronique. Le potentiel  $v_{eff}(\mathbf{r})$  est alors obtenu en dérivant l'équation 11 par rapport à  $\rho$  soit :

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (12)$$

A ce stade, seule la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$  est inconnue. Son expression requiert une attention particulière et sera discutée plus loin (§ 2.1.2.d). Nous considèrerons celle-ci comme connue pour le reste de la discussion sur la méthode Kohn-Sham. Au final, le calcul de l'énergie électronique avec la méthode Kohn-Sham consiste à trouver les KSO qui génèrent la densité électronique (équation 10) qui minimise l'énergie électronique. Cependant, il est important de noter que le potentiel  $v_{eff}(\mathbf{r})$  dépend de la densité électronique (*cf* équation 12) et donc, l'Hamiltonien du système fictif (*cf* équation 9) dépend de ses propres solutions (les KSO). Par conséquent, l'énergie électronique est obtenue par un processus itératif self-consistent field (SCF) au cours duquel les KSO sont variées et servent à chaque itération à construire l'Hamiltonien du système fictif.

En pratique, dans les calculs numériques, les KSO sont construites comme la combinaison linéaire de fonctions de base  $\{\chi_\sigma(\mathbf{r})\}$  suivante :

$$\theta_i(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} c_{\sigma i} \chi_{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (13)$$

où l'indice  $i$  parcourt les KSO  $\theta$ , l'indice  $\sigma$  parcourt les fonctions de base  $\chi$  et  $c_{\sigma i}$  sont les coefficients qui donnent la contribution de chaque fonction de base  $\chi_{\sigma}$  dans chaque KSO  $\theta_i$ . Le choix de la base utilisée est une étape importante dont dépend la qualité du résultat obtenu et sera discuté dans la partie 2.1.2.e. Dans ce cadre, la résolution du système d'équation Kohn-Sham (*cf* équation 9) se fait de manière matricielle en résolvant les équations de Roothaan-Hall.<sup>8,9</sup>

### c) États électroniques à couche ouverte et à couche fermée

Jusqu'à présent, nous avons vu comment calculer la densité et l'énergie électroniques d'une molécule à l'état fondamental (1<sup>er</sup> théorème d'Hohenberg et Kohn) et pour un état singulet à couche fermée. Il est en fait possible en DFT de calculer ces grandeurs pour l'état de plus basse énergie dans un état de spin donné. Comme pour les complexes polypyridyles de ruthénium, l'état fondamental (singulet) et l'état excité de plus basse énergie (triplet) ont des multiplicités de spin différentes, il a été possible d'utiliser la DFT pour calculer ce dernier.

Cependant, la manière avec laquelle sont calculés les états à couche ouverte à l'aide de la méthode Kohn-Sham diffère de celle avec laquelle sont calculés les états à couche fermée. Pour un système à couche ouverte, le nombre d'électrons  $\alpha$  et d'électrons  $\beta$  est différent et donc, l'interaction d'échange entre électrons de même spin est différente pour les électrons  $\alpha$  et les électrons  $\beta$ . Dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser deux jeux différents de KSO, un pour décrire les électrons  $\alpha$  et un autre pour décrire les électrons  $\beta$ . Les calculs pour lesquels on utilise un jeu différent d'orbitales pour décrire la structure électronique des électrons  $\alpha$  et celle des électrons  $\beta$  sont dits "UDFT" (Unrestricted Density Functional Theory). Dans ces calculs, deux systèmes d'équations Kohn-Sham sont résolus à chaque cycle SCF, celui des KSO  $\alpha$  et celui des KSO  $\beta$ . Il est important de noter que pour les calculs RDFT il existe une contrainte sur le spin et que cette contrainte n'existe plus pour les calculs UDFT. En effet, pour ces derniers, seul le critère énergétique détermine les KSO  $\alpha$  et  $\beta$ . La fonction d'onde de Kohn-Sham obtenue par un calcul UDFT n'est donc plus fonction propre de l'opérateur de spin  $\hat{S}^2$ . C'est pourquoi, on peut observer un effet de contamination de spin ou des états de spin de multiplicité supérieure interviennent indirectement dans la description de l'état considéré. Nous avons donc vérifié que pour chaque état triplet calculé, la valeur propre de l'opérateur de spin  $\hat{S}^2$  soit bien environ égale à 2 (état triplet).

#### d) Calcul du terme d'échange-corrélation $E_{XC}$

De nombreuses fonctionnelles ont été développées au cours du temps pour approximer l'énergie d'échange corrélation  $E_{XC}$  et la manière dont ce terme  $E_{XC}$  est calculé peut être très différente selon la fonctionnelle considérée. En fait l'énergie d'échange-corrélation est très dépendante du système étudié, c'est pourquoi il est très difficile de proposer une fonctionnelle capable de décrire correctement n'importe quel système. La stratégie qui a donc souvent été adoptée pour développer les fonctionnelles d'échange-corrélation a été de s'appliquer à décrire spécifiquement certaines propriétés chimiques, quitte à utiliser des paramètres empiriques. Cependant, même en connaissant bien la manière dont les fonctionnelles sont construites, il est souvent difficile d'anticiper celle qui est appropriée pour la molécule que l'on souhaite étudier. Il est tout de même possible de faire un premier choix parmi plusieurs grandes classes de fonctionnelles dont les performances sont connues. Parmi les plus utilisées actuellement, on trouve les fonctionnelles de type LDA (Local Density Approximation), GGA (Generalized Gradient Approximation), méta-GGA (meta-Generalized Gradient Approximation) et hybrides.

### i) Les Fonctionnelles de type LDA, GGA et méta-GGA

Les fonctionnelles de types LDA, GGA et méta-GGA se distinguent par leur aptitude à tenir compte des variations locales de la densité électronique. L'expression générale de ces fonctionnelles est donné dans les équations 14-16 ci-dessous :

$$E_{XC}^{LDA} = \int f(\rho). dr \quad (14)$$

$$E_{XC}^{GGA} = \int f(\rho, \nabla\rho). dr \quad (15)$$

$$E_{XC}^{méta-GGA} = \int f(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho). dr \quad (16)$$

Les fonctionnelles LDA (équation 14) se basent sur le modèle du gaz d'électrons libres pour lequel la densité électronique est constante. Concrètement, l'espace est découpé en éléments de volume dans lesquels la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  est considérée comme constante et il est ensuite possible de calculer l'énergie  $E_{XC}$  par éléments de volume en utilisant l'expression fonctionnelle  $E_{XC}[\rho]$  qui est connue dans le modèle du gaz d'électrons libres. Ces fonctionnelles ne sont pas adaptées aux systèmes où la densité électronique varie rapidement, c'est pourquoi elles peuvent être utilisées pour l'étude de solides mais pas pour des molécules. Les fonctionnelles de type GGA (équation 15) dépendent des propriétés locales de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , mais également de ses variations en faisant apparaître une dépendance au gradient de la densité  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ . Contrairement au LDA, ces fonctionnelles peuvent être utilisées pour des molécules. Enfin, les fonctionnelles m-GGA tiennent compte comme les GGA de la densité  $\rho(\mathbf{r})$  et du gradient de la densité  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ , mais également du laplacien de la densité  $\nabla^2\rho$ . Ces fonctionnelles, bien que plus précises que les GGA, sont en fait peu utilisées car numériquement difficile à calculer.

### ii) Les fonctionnelles Hybrides.

Les fonctionnelles hybrides ont la particularité de faire intervenir une fraction de l'énergie d'échange calculé au niveau Hartree-Fock  $E_X^{HF}$  dans leur expression. Ces fonctionnelles combinent donc des termes d'énergie qui sont des fonctionnelles de la densité mais également un terme obtenu par un calcul WFT, d'où l'appellation de fonctionnelles hybrides. Ces dernières sont évidemment plus coûteuse en temps de calcul que les fonctionnelles LDA et GGA puisqu'elles impliquent un calcul Hartree-Fock à chaque cycle SCF mais de manière générale, la qualité des résultats obtenus avec les fonctionnelles hybrides est meilleure. Nous avons utilisé

ce type de fonctionnelle pour tous les calculs de structure électronique effectués pendant cette thèse.

### e) Choix de la base utilisée pour représenter les orbitales de Kohn-Sham

Chaque KSO peut être exprimée à l'aide d'une base de fonction (équation 13). Pendant un cycle SCF, ce sont les coefficients  $c_{\sigma i}$  qui sont optimisés pour minimiser l'énergie électronique. En théorie, seul un ensemble infini de fonctions de base est suffisamment "flexible" pour construire exactement n'importe quelle fonction mais les contraintes du calcul numérique impliquent nécessairement d'utiliser un ensemble fini. Par conséquent les KSO exprimées dans une base finie qui minimisent l'énergie électronique ne sont pas strictement identiques aux KSO exactes et ne donnent pas l'énergie électronique exacte pour une fonctionnelle donnée.

L'aptitude d'une base à reproduire les KSO exactes pour une fonctionnelle donnée dépend essentiellement de deux facteurs : la "forme" des fonctions de base qui la compose et leur nombre. En ce qui concerne la forme, il est évident que plus les fonctions de base tiennent compte de la physique du système étudié, plus elles seront aptes à reproduire les KSO exactes. C'est pourquoi, dans le même esprit que l'approche LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals), la grande majorité des bases utilisées sont constituées de fonctions de base centrées sur chaque atome et similaires aux orbitales atomiques d'un atome isolée donné. Les bases les plus utilisées sont appelées "GTO" (GTO : Gaussian Type Orbitals)<sup>10-12</sup> car elles sont exprimées comme la combinaison linéaire de fonctions gaussiennes  $g(\mathbf{r})$  suivante :

$$\chi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} d_{\mu i} g_{\mu}(\mathbf{r}) \quad (17)$$

où  $i$  est l'indice qui parcourt les fonctions de base,  $\mu$  l'indice qui parcourt les fonctions gaussiennes et  $d_{\mu i}$  sont les coefficients qui déterminent la contribution de chaque gaussienne  $g_{\mu}$  dans la fonction de base  $\chi_i$ . Les coefficients  $d_{\mu i}$  ne sont pas optimisés pendant un calcul SCF. L'expression générale des fonctions gaussiennes est donnée ci-dessous :

$$g(\mathbf{r}) = c x^n y^m z^l \cdot e^{-\alpha r^2} \quad (18)$$

où  $\alpha$  est un coefficient qui caractérise la décroissance exponentielle de la partie radiale et où le facteur  $x^n y^m z^l$  permet de reproduire la partie angulaire des orbitales atomiques de type  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$  etc ... C'est la combinaison des valeurs des indices  $n$ ,  $m$  et  $l$  qui définit le type  $s$ ,  $p$ , ... de chaque

gaussienne. En générale on utilise plusieurs fonctions de base pour décrire les orbitales qui décrivent la structure électronique de valence d'un atome puisque celle-ci est susceptible d'être considérablement modifiée dans l'environnement moléculaire par rapport à l'atome isolé. On qualifie les bases comme étant simple- $\xi$ , double- $\xi$ , triple- $\xi$ , etc ... selon que 1, 2, 3, etc ... fonctions de base sont utilisées pour décrire chaque orbitale de valence.

Nous avons utilisés deux bases différentes dans cette thèse. Une petite base appelée "BS1" (BS1 : Basis Set 1) et une base plus étendue "BS2" (BS2 : Basis Set 2). BS1 a permis d'explorer la PES de l'état fondamental et celle de l'état excité triplet de plus basse énergie afin d'obtenir rapidement des bonnes géométries pour les structures des minima et des TS d'intérêt. La base plus étendue "BS2" (Basis Set 2) a été utilisée pour obtenir les résultats sur lesquels nous avons basé les discussions. La composition de ces bases est donnée dans le tableau 1.

atome	BS1	atome	BS2
Ru	ECP : LANL2 <sup>13</sup> BS : LANL2DZ <sup>14</sup>	Ru	ECP : Stuttgart RSC 1997 <sup>15</sup> BS : + 2f et 1g <sup>16</sup>
H	D95V <sup>14</sup>	H	cc-pVDZ <sup>17</sup>
C	D95V <sup>14</sup>	C	cc-pVTZ <sup>17</sup>
N	D95V <sup>14</sup>	N	cc-pVTZ <sup>17</sup>
O	6-31G* <sup>18</sup>	O	cc-pVTZ <sup>17</sup>
S	6-31G* <sup>18</sup>	S	cc-pVTZ <sup>17</sup>
Cl	LANL2DZ <sup>13</sup>	Cl	cc-pVTZ <sup>17</sup>

**Tableau 1.** Fonctions de base attribués à chaque atome dans BS1 et BS2 (ECP : Effective Core Potential).

Pour BS1 des bases de qualité double- $\xi$  ont été utilisées pour décrire les électrons de valence de tous les atomes. La base 6-31G\* utilisée pour les atomes de soufre et d'oxygène comporte une fonction de polarisation (\*). Pour un atome donné, une fonction de polarisation possède la même partie angulaire qu'une orbitale atomique de moment angulaire  $l + 1$  où  $l$  est le moment angulaire le plus grand parmi celui des orbitales atomiques de valence. Dans le cas de l'oxygène, l'orbitale atomique qui possède le moment angulaire le plus élevé est une orbitale  $p$  ( $l = 1$ ), par conséquent la fonction de polarisation pour cet atome sera une fonction de type  $d$ . De la même manière, la fonction de polarisation de l'atome de soufre est une fonction de type  $f$ . Les fonctions de polarisation ont permis de mieux décrire les liaisons Ru-S et Ru-O qui jouent un rôle majeur dans l'étude de la photoisomérisation des ligands sulfoxides. Avec la même logique une

fonction de polarisation sur l'atome de soufre a permis de mieux décrire la liaison Ru-S dans l'étude de la photodissociation de ligands thioéthers. La base BS2 est composée de bases triple- $\xi$  sur tous les atomes sauf l'hydrogène qui est décrit par une base double- $\xi$ . L'utilisation d'une base plus petite pour l'atome d'hydrogène permet de diminuer les temps de calcul sans altérer la qualité des résultats obtenus puisque l'atome d'hydrogène a un rôle purement spectateur. Pour le ruthénium, nous avons rajouté des fonctions de polarisation (2f et 1g) afin de mieux décrire les liaisons métal-ligands.

Dans BS1 et BS2, nous avons utilisés un pseudopotentiel ou "potentiel de cœur effectif" (ECP: Effective Core Potential) pour le ruthénium afin de ne pas avoir a traiter explicitement ses 28 électrons de cœur dans les calculs SCF, ce qui permet de réduire le temps de calcul de ces derniers. Un ECP est une fonction analytique qui permet de reproduire le potentiel créé par les électrons de cœur et qui n'est pas optimisée pendant le calcul SCF puisque la structure électronique du cœur varie peu par rapport à celle de l'atome isolé. L'utilisation d'un ECP pour les atomes lourds comme le ruthénium présente un autre avantage, celui de prendre en compte certains effets relativistes qui affectent principalement les électrons de cœur.

### 2.1.3 Prise en compte des effets de dispersion

Un problème bien connu de la DFT est sa difficulté à traiter les interactions faibles comme les interactions de dispersion aussi appelées forces de van der Waals. La principale raison est que la densité électronique est en générale très faible dans la région de l'espace où ces forces deviennent importantes. Pour prendre en compte les effets de dispersion, le modèle DFT-D<sup>19,20</sup> a été utilisé. Dans ce modèle, l'énergie électronique est obtenue en ajoutant a posteriori l'énergie de dispersion  $E_{disp}$  à l'énergie électronique obtenue par le calcul SCF, soit :

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{disp} \quad (19)$$

Il existe plusieurs versions du modèle DFT-D et celle que nous avons utilisée est la version DFT-D2.<sup>21</sup> L'expression générale de l'énergie de dispersion pour cette version est la suivante :

$$E_{disp} = -s_6 \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{damp}(R_{ij}) \quad (20)$$

où  $i$  et  $j$  sont les indices qui parcourent les noyaux,  $s_6$  est un facteur d'échelle qui dépend de la fonctionnelle utilisée,  $C_6^{ij}$  sont les coefficients de dispersion associés à chaque paire d'atomes  $ij$ ,  $R_{ij}$  est la distance entre deux atomes  $i$  et  $j$  et  $f_{damp}$  est une fonction d'amortissement qui

dépend de  $R_{ij}$ . L'expression de  $E_{disp}$  est inspirée de l'expression du potentiel classique généré par l'interaction de dipôles induits qui décroît en  $R^{-6}$ . La fonction d'amortissement permet de rendre nulle l'énergie de dispersion pour des faibles valeurs de  $R_{ij}$ .

#### 2.1.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT)

La TDDFT<sup>22</sup> est essentiellement utilisée pour calculer l'énergie des transitions électroniques verticales à partir d'un état stationnaire de référence. Cette énergie peut être obtenue en étudiant la réponse linéaire de la structure électronique de ce dernier à une petite perturbation dépendante du temps  $\delta v_{ext}(t)$  du champ extérieur  $v_{ext}(\mathbf{r}, t)$ . L'approximation linéaire est pertinente dans le cas où la structure électronique des états excités change peu par rapport à celle l'état de référence. C'est le cas des états excités peuplés après l'absorption d'un photon et issus d'une transition électronique qui implique les électrons de valence de l'état de référence. En effet, l'essentiel de la structure électronique et plus particulièrement la structure électronique des électrons de cœur n'est quasiment pas modifiée au cours de telles transitions. La structure électronique d'un état excité peut donc être considérée comme une structure légèrement perturbée par rapport à celle de l'état de référence. L'approximation linéaire présente le gros avantage que la seule connaissance de la structure électronique de l'état de référence est suffisante pour obtenir les énergies d'excitation verticales. Ceci permet d'exploiter le fait que la structure électronique de l'état fondamental peut être obtenue de manière très précise par un calcul DFT. Le formalisme qui permet d'obtenir les énergies d'excitation verticales est particulièrement complexe et ne sera pas présenté. En revanche, il est important de savoir qu'en TDDFT, une transition électronique est exprimée comme une combinaison linéaire de monoexcitations entre les KSO occupées vers les KSO virtuelles de l'état fondamental. L'expression générale de la fonction d'onde d'un état excité est donnée dans l'équation suivante :

$$|\Psi_{ex}\rangle = \sum_i \sum_a c_{ia} a_i^\dagger a_a |\Psi_0\rangle \quad (21)$$

où  $a$  est l'opérateur création qui met un électron dans une orbitale virtuelle  $a$ ,  $a^\dagger$  est l'opérateur annihilation qui enlève un électron d'une orbitale occupée  $i$  et  $c_{ia}$  est le coefficient de la configuration excité correspondant à une monoexcitation d'une orbitale  $i$  vers une orbitale  $a$ .

L'analyse des monoexcitations qui décrivent une transition électronique donnée permet de déterminer la nature de cette dernière. Cependant, nous verrons que nous avons utilisé un jeu

d'orbitale différent des KSO pour simplifier cette analyse (§ 2.2.2.d). Le calcul TDDFT permet aussi de calculer la force d'oscillateur  $f$  de chaque transition électronique verticale (*cf* chapitre 1).

### 2.1.5 Méthodes de solvation

Jusqu'à présent, nous avons vu comment obtenir certaines informations (énergie électronique, densité électronique et énergie d'excitation verticale) pour une molécule isolée de toutes interactions extérieures. Nous allons maintenant voir comment obtenir ces informations pour une molécule en solution.

#### a) Introduction aux modèles de solvation

On peut distinguer deux grands types d'interactions soluté-solvant : les interactions à courte portée entre le soluté et les molécules des premières sphères de solvation et les interactions à longue portée entre le soluté et la structure "bulk" du solvant. Les premières sont essentiellement des interactions localisées (liaisons hydrogènes, interaction de dispersion) qui peuvent considérablement modifier la structure électronique du soluté. Les deuxièmes sont liées à l'interaction électrostatique qui peut exister entre un solvant polaire et un soluté polaire et/ou chargé. Les interactions à longue portée entraînent une modification plus faible de la structure électronique du soluté par rapport aux interactions localisées mais peuvent être déterminantes en ce qui concerne les propriétés d'absorption ou la stabilité relative d'espèces en solution. On distingue deux grandes classes de modèles de solvation : les modèles discrets pour lesquels un grand nombre de molécules de solvant sont explicitement traitées dans le calcul en plus du soluté et les modèles de continuum pour lesquels les effets de solvants sont simulés par un medium non-structuré. Les modèles discrets sont particulièrement adaptés pour tenir compte des interactions localisées soluté-solvant mais présentent l'inconvénient d'être coûteux en temps de calcul du fait de l'augmentation considérable de la taille du système à modéliser. De plus, ces modèles requièrent souvent une longue phase préalable de paramétrisation. Les modèles de continuum sont une alternative légère et simple d'utilisation aux modèles discrets. Ces modèles sont particulièrement performants pour reproduire les interactions électrostatiques soluté-solvant à longue portée en simulant le champ électrique créé par le solvant. De plus, bien qu'il soit assez difficile de tenir compte des interactions localisées dans le cadre de ces modèles (medium non structuré), en pratique il s'avère que de manière générale cet inconvénient ne modifie pas beaucoup la qualité des résultats obtenus. En effet, les interactions localisées sont en générale moyennées sur le très grand nombre de configurations possibles pour les premières

sphères de solvation et par la dynamique du solvant. De plus, si le soluté est susceptible de former une interaction localisée importante avec le solvant, il est toujours possible d'ajouter explicitement une ou quelques molécules de solvants dans le calcul.

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisés des modèles de continuum et plus particulièrement les modèles PCM<sup>23,24</sup> (Polarizable Continuum Model) et COSMO<sup>25</sup> (COnductor-like Screening MOdel) pour prendre en compte les effets de solvant dans nos calculs. Ces modèles sont particulièrement adaptés pour simuler les solvants polaires que nous avons utilisés dans cette thèse : eau, DMSO et éthanol. En effet, dans les modèles PCM et COSMO, le medium non-structuré est un milieu diélectrique polarisable linéaire et isotrope qui possède une constante diélectrique égale à celle du solvant que l'on souhaite modéliser. Nous allons maintenant voir comment l'énergie électronique et la structure électronique du soluté sont calculées dans ces modèles.

### b) Les modèles de continuum basés sur un milieu diélectrique polarisable

La première étape consiste à définir la limite soluté-solvant dans l'espace. Cette dernière est obtenue en construisant une cavité qui englobe intégralement le soluté au sein du milieu diélectrique et qui est inaccessible au solvant. Dans les modèles PCM et COSMO cette cavité est construite à l'aide de sphères qui s'interpénètrent centrées sur chaque atome de manière à respecter au mieux la "forme" du soluté. La cavité possède une constante diélectrique  $\epsilon = 1$  pour simuler le vide et le milieu diélectrique qui simule le solvant possède la constante diélectrique du solvant considéré. La théorie sur les diélectriques stipule que le champ électrique créé par un diélectrique en réponse à un champ électrique extérieur est dû à une distribution de charges apparentes qui apparaît à sa surface. Pour reproduire cette distribution, la surface de la cavité est décomposée en un grand nombre d'éléments de surface et on attribue à chacun de ces éléments une charge  $q$  constante. Cette procédure s'appelle ASC (Apparent Solvation Charge). Le potentiel total  $V$  du système soluté-solvant est alors la somme du potentiel  $V_M$  créé par le soluté et du potentiel  $V_R$  créé par les charges  $q$ , soit  $V_{tot} = V_M + V_R$ . Les équations 22 et 23 donnent respectivement l'expression de  $V_M$  et de  $V_R$  :

$$V_M(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \sum_j \frac{Z_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} \quad (22)$$

$$V_R(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} \quad (23)$$

où l'indice  $i$  parcourt les charges de chacun des éléments de surface et l'indice  $j$  parcourt les atomes du soluté.

Dans ce cadre, l'énergie électronique en solvant  $E_{sol}$  est la somme de l'énergie électronique du soluté calculée dans notre cas à l'aide de la méthode Kohn-Sham et de l'énergie d'interaction  $E_{int}$  entre le soluté et le solvant, soit  $E_{sol} = E[\rho] + E_{int}$ . Pour une densité électronique donnée, on peut obtenir l'expression suivante pour  $E_{int}$  à l'aide des équations 22 et 23 :

$$E_{int} = \sum_i \int \frac{\rho(\mathbf{r})q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} d\mathbf{r} + \sum_i \sum_j \frac{Z_j q_i}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} \quad (24)$$

où l'indice  $i$  parcourt les éléments de surface et l'indice  $j$  parcourt les atomes. La densité électronique en solvant est alors obtenue par un processus SCF où le champ électrique polarise la densité électronique et en retour la densité électronique polarise le diélectrique jusqu'à obtenir l'équilibre du système.

Il s'agit ensuite, pour un potentiel  $V_M(\mathbf{r})$  donné, de déterminer les charges  $q_i$  telles que le potentiel total  $V$  satisfait les équations 25-28 suivantes :

$$-\nabla^2 V = 4\pi\rho_{sol} \quad \text{dans la cavité} \quad (25)$$

$$-\nabla^2 V = 0 \quad \text{à l'extérieur de la cavité} \quad (26)$$

$$V_1 = V_2 \quad \text{à la surface de la cavité} \quad (27)$$

$$(\vec{\nabla}V \cdot \mathbf{n}_{12})_1 = \varepsilon(\vec{\nabla}V \cdot \mathbf{n}_{12})_2 \quad \text{à la surface de la cavité} \quad (28)$$

où les indices 1 et 2 désignent respectivement la cavité (vide) et le milieu diélectrique,  $\rho_{sol}$  est la densité de charge du soluté,  $\mathbf{n}_{12}$  un vecteur unité perpendiculaire à la surface de la cavité et pointant vers le solvant. Ces équations déterminent la forme du potentiel total  $V$  pour un milieu diélectrique en contact avec le vide. Les équations 25 (équation de Poisson) et 26 (équation de Laplace) déterminent respectivement la forme du potentiel  $V(\mathbf{r})$  à l'intérieur et à l'extérieur de la cavité, et les équations 27 et 28 sont les équations de passage qui imposent la continuité du potentiel à l'interface soluté-solvant et la discontinuité de la composante normale du champ électrique totale  $\mathbf{E}$  ( $\mathbf{E} = \vec{\nabla}V$ ) à l'interface soluté-solvant.

Pour deux milieux diélectriques en contact pour lesquels il existe une distribution de charges surfaciques à l'interface entre les deux milieux, on a une relation de passage suivante pour les vecteurs polarisations  $\mathbf{P}$ .

$$\sigma_{12} = -(\mathbf{P}_2 - \mathbf{P}_1) \cdot \mathbf{n}_{12} \quad (29)$$

où  $\mathbf{n}_{12}$  est un vecteur normé perpendiculaire à l'interface soluté-solvant qui pointe vers le milieu 2. Comme  $\mathbf{P} = \chi \mathbf{E}$  où  $\chi = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}$  et  $\mathbf{E} = -\vec{\nabla}V$  et à l'aide de l'équation 29, on peut écrire la relation suivante :

$$\sigma = -\frac{\varepsilon - 1}{4\pi} (\vec{\nabla}V \cdot \mathbf{n}_{12})_{out} = -\frac{\varepsilon - 1}{4\pi\varepsilon} (\vec{\nabla}V \cdot \mathbf{n}_{12})_{in} \quad (30)$$

où  $\mathbf{E}$  est le champ électrique total créé par le soluté et par les charges à la surface de la cavité.

Pour le modèle PCM, les charges  $q_i$  sont obtenues en résolvant numériquement l'équation 30 pour chaque élément de surface. Il est important de noter que la version de PCM utilisée permet de calculer des contributions d'énergie liées aux interactions de dispersion et de répulsion, et aussi de la possibilité de trouver de la densité de charge du solvant hors de la cavité. Le formalisme qui permet de calculer ces contributions ne sera pas présenté.

Le modèle COSMO utilise une méthode alternative à la procédure PCM pour déterminer les charges  $q_i$ . On considère tout d'abord que le milieu extérieur à la cavité est un conducteur ce qui revient à considérer un milieu diélectrique de constante diélectrique infinie. Cette approximation est valable pour les solvants qui possèdent une forte constante diélectrique (en pratique COSMO est pertinent pour  $\varepsilon \geq 5$ ), ce qui est le cas des solvants utilisés dans ce travail de thèse ( $\varepsilon_{\text{eau}} = 78.35$ ,  $\varepsilon_{\text{DMSO}} = 46.82$  et  $\varepsilon_{\text{méthanol}} = 24.85$ ). La distribution de charge du soluté est alors complètement écrantée par les charges  $q_i$ , ce qui permet de poser la condition supplémentaire suivante :

$$V = V_M + V_R = 0 \quad (31)$$

Le potentiel total  $V$  est nul en tout point de l'espace, ce qui revient à dire que le champ électrique créé par le conducteur est l'opposé exact du champ électrique créé par le soluté. Cette condition permet de faciliter la résolution numérique de l'équation 30. Une fois que les charges  $q_i$  ont été déterminées dans le cas où le solvant est considéré comme un conducteur, il est possible de déterminer ces charges pour un milieu diélectrique avec une constante diélectrique finie en posant :

$$\sigma^{PCM} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + \chi} \sigma^{cond} \quad (32)$$

où  $x = \frac{1}{2}$  dans la version de COSMO disponible dans ORCA. Cette valeur permet d'obtenir de meilleurs résultats.

## 2.2 Outils d'analyse de la structure électronique

La structure électronique d'une molécule calculée à l'aide de la méthode Kohn-Sham est construite à l'aide d'orbitales monoélectroniques, les KSO. En l'absence de contraintes de symétrie spatiales, ce qui est le cas de la plupart des calculs effectués dans cette thèse, toutes les fonctions de base (§ 2.1.2.e) utilisées pour construire les KSO peuvent contribuer à chaque orbitales ce qui peut rendre difficile l'analyse de la structure électronique. Dans cette partie, nous allons présenter les différents types d'orbitales que nous avons générés pour analyser les structures électroniques obtenues grâce aux calculs DFT ou TDDFT. Tout d'abord nous allons voir ce que sont les orbitales naturelles<sup>26</sup> (NO : Natural Orbitals) d'une molécule et nous verrons que ces orbitales facilitent la caractérisation des états triplets excités. Ensuite seront présentées différents types d'orbitales naturelles localisées : les orbitales atomiques naturelles (NAO : Natural Atomic Orbital), les orbitales hybrides naturelles<sup>27</sup> (NHO : Natural Hybrid Orbital), les orbitales de liaison naturelles<sup>28</sup> (NBO : Natural Bond Orbitals) et les orbitales moléculaires localisées naturelles<sup>29</sup> (NLMO : Natural Localized Molecular Orbital). Ces orbitales ont notamment permis d'obtenir les charges naturelles portées par chaque atome dans la molécule et d'obtenir une représentation de la structure électronique des électrons de valence en terme de liaisons localisées entre atomes proches (doublets liants) et de paires libres localisées sur un atome (doublets non liants) dans le même esprit que la représentation de Lewis avec laquelle les chimistes sont familiers. Enfin nous verrons ce que sont les orbitales de transition naturelles<sup>30</sup> (NTO : Natural Transition Orbitals) qui ont permis de faciliter la caractérisation des transitions électroniques verticales calculées par TDDFT (§ 2.1.4).

### 2.2.1 Les orbitales naturelles

J. Von Neumann a montré que l'objet mathématique fondamental sous-jacent à chaque mesure sur un système à  $N$  électrons est sa "matrice densité"<sup>31</sup>  $\Gamma^{(N)}$  dont les éléments sont :  $\gamma_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_N) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi^*(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_N)$ . Seuls les éléments diagonaux de cette matrice ont une signification physique et représentent la probabilité d'obtenir une configuration donnée dans l'espace des configurations électronique. K. Husimi a ensuite montré qu'il est possible de définir des matrices densités  $\Gamma^{(p)}$  réduites<sup>32</sup> à un ordre  $p$  inférieur à  $N$  dont les éléments de matrice sont  $\gamma_p(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_p, \mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_p) =$

$C_p^N \int \Gamma^{(N)} d\mathbf{r}_N d\mathbf{r}_{N-1} \dots d\mathbf{r}_{N-p+1} d\mathbf{r}'_N d\mathbf{r}'_{N-1} \dots d\mathbf{r}'_{N-p+1}$  où  $C_p^N$  est un coefficient binomial qui sert de facteur de normalisation. Par la suite, seule la matrice réduite au 1<sup>er</sup> ordre  $\Gamma^{(1)}$  va nous intéresser. Ses éléments de matrice sont donnés dans l'équation ci-dessous :

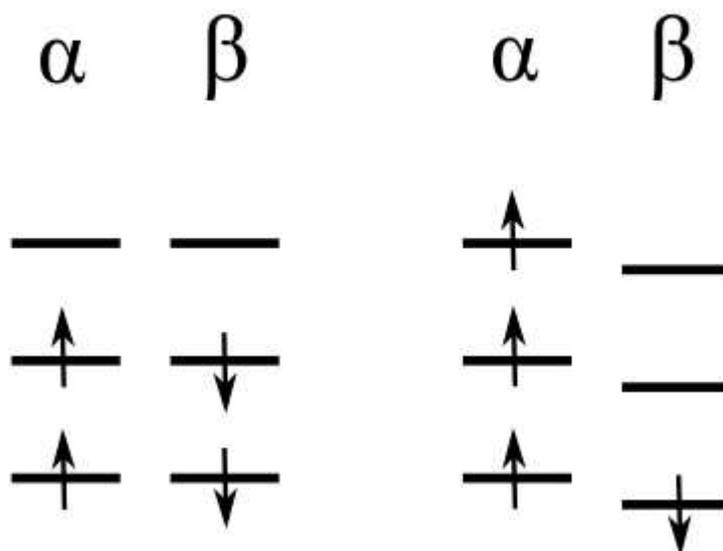
$$\gamma_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) = N \int \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi^*(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{r}'_2 \dots d\mathbf{r}'_N \quad (33)$$

Les éléments diagonaux donne la probabilité d'obtenir un électron dans un élément de volume quelconque c'est pourquoi  $\Gamma^{(1)}$  est étroitement liée à la densité électronique. P.-O. Löwdin a posé en 1955<sup>26</sup> le système d'équations aux valeurs propres suivant pour un système à N électrons :

$$\hat{\Gamma}\theta_i = n_i\theta_i, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (34)$$

où  $\hat{\Gamma}$  est l'opérateur densité et  $\theta_i$  et  $n_i$  sont respectivement les fonctions propres et les valeurs propres de cet opérateur. Les fonctions  $\theta_i$  monoélectroniques sont les NO et les  $n_i$  correspond à leur nombre d'occupation. L'opérateur densité peut s'écrire sous forme matricielle et la matrice obtenue s'appelle "la matrice densité". Les NO sont obtenues en diagonalisant cette matrice. Pour un système à couche fermée traité en RDFT, les NO sont identiques aux KSO qui décrivent déjà de manière optimale la densité électronique ( $\frac{N}{2}$  orbitales doublement occupées), en revanche, ce n'est pas le cas des systèmes à couche ouverte pour lesquels le nombre de KSO  $\alpha$  et  $\beta$  occupée est différent (§ 2.1.2.c). Pour ces derniers, nous avons vu que les KSO  $\alpha$  et  $\beta$  sont optimisées séparément. Le problème qui se pose est de pouvoir retrouver le couple de KSO  $\alpha$  et  $\beta$  qui correspond au trou et à la particule ( $\alpha$  occupée et  $\beta$  vacante). La figure 1 permet d'explicitier ce problème pour les états triplets que nous avons calculés. La configuration électronique figure 1 à gauche correspond à celle d'un singulet à couche fermée où l'on a séparé les KSO  $\alpha$  et  $\beta$  (UDFT). Dans ce cas, ces dernières sont dégénérées deux à deux. La configuration électronique figure 1 à droite correspond à celle d'un des micro-états triplet à couche ouverte (deux électrons  $\alpha$  non appariés). Le problème qui se pose est que le trou ne correspond pas forcément à la première orbitale virtuelle  $\beta$  et la particule n'est pas forcément l'orbitale occupée  $\alpha$  de plus haute énergie. L'utilisation des NO permet de facilement trouver le trou et la particule. Après un calcul UDFT, on peut construire une matrice densité  $\alpha$  et une autre  $\beta$  et les KSO  $\alpha$  et  $\beta$  optimisées diagonalisent leur matrice densité associée. Les KSO  $\alpha$  et  $\beta$  sont identiques aux NO qui diagonalisent respectivement les matrices densités  $\alpha$  et  $\beta$  ( $\frac{N}{2}$  KSO simplement occupées pour chaque matrice densité). Il est également possible de construire une

matrice densité pour les systèmes à couche ouverte à un seul jeu d'orbitales sans séparer les orbitales  $\alpha$  et  $\beta$ . Dans le cas d'un état excité triplet, le jeu d'orbitales occupées qui diagonalise cette matrice est constitué de  $(\frac{N}{2} - 1)$  NO doublement occupées et de deux NO simplement occupées. La visualisation de ces dernières permet de trouver facilement la localisation du trou et de la particule, ce qui permet d'identifier la nature de l'état triplet considéré (MLCT, MC ou LC).



**Figure 1.** Représentation schématique d'un singulet à couche fermée (à gauche) et d'un triplet à couche ouverte (à droite).

## 2.2.2 Les orbitales naturelles localisées

### a) Orbitales et charges atomiques naturelles

Les NAO<sup>26</sup> sont des orbitales localisées sur un centre (un atome) qui permettent d'obtenir la configuration électronique naturelle d'un atome dans la molécule. Ces orbitales sont obtenues en construisant une matrice densité pour chaque atome et en la diagonalisant. Par principe, la partie angulaire des NAO d'un atome dans une molécule est la même que celle des NAO de l'atome isolé. En revanche, comme l'environnement moléculaire entraîne des transferts de charge entre atomes, on va pouvoir observer la contraction ou la dilatation radiale des NAO pour un atome donné selon qu'il a gagné ou perdu de la densité électronique dans la molécule par rapport au cas de l'atome isolé. Les NAO sont donc sensibles à la charge effective portée par un atome dans la molécule. Il est important de noter que les NAO centrées sur le même atome et celles qui sont centrées sur des atomes différents sont toutes orthogonales entre elles.

L'orthogonalité interatomique est maintenue en ajoutant des nœuds supplémentaires à la composante radiale dans les zones où deux NAO centrées sur des centres différents s'interpénètrent. Cette contrainte est à l'origine de la qualité des charges naturelles<sup>28</sup> qui sont calculées à l'aide des NAO et sont données par la formule ci-dessous :

$$Q_A = Z_A - \sum_k p_k^{(A)} \quad (35)$$

où  $A$  est l'indice qui parcourt les différents atomes,  $Z$  le numéro atomique,  $Q$  la charge naturelle d'un atome donné,  $k$  l'indice qui parcourt les NAO d'un atome donné et où  $p$  sont les nombres d'occupation des NAO d'un atome donné. Il est important de noter que les NAO n'ont pas forcément des nombre d'occupation entiers ce qui est lié à la contrainte sur leur partie angulaire qui fait que les NAO ne décrivent pas de manière optimale la densité électronique autour d'un atome. Les charges naturelles ont été régulièrement utilisées dans ce travail de thèse notamment pour quantifier le transfert de charge ligand-métal.

### b) Orbitales hybrides et orbitales de liaison naturelles

Les NHO<sup>27</sup> permettent de tenir compte de la polarisation du nuage électronique d'un atome par son environnement moléculaire. Les NHO sont construites comme une combinaison linéaire des NAO en mélangeant des NAO possédant des moments angulaires différents de manière à construire des NHO avec une directionnalité adaptée pour effectuer des liaisons avec les atomes proches. Pour obtenir ces orbitales, il est nécessaire de partitionner la matrice densité  $\mathbf{P}$  exprimée dans la base des NAO en sous-blocs comme ci-dessous :

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} P_{AA} & P_{AB} & \cdots & P_{AN} \\ P_{BA} & P_{BB} & \cdots & P_{BN} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{NA} & P_{NB} & \cdots & P_{NN} \end{bmatrix} \quad (36)$$

où  $A, B, \dots, N$  sont les différents atomes. Soit  $i$  et  $j$  les indices qui parcourent les différents atomes. Un sous-bloc  $P_{ii}$  est alors composé des éléments de la matrice densité  $\mathbf{P}$  qui font uniquement intervenir les NAO de l'atome  $i$  et les sous-blocs  $P_{ij}$  et  $P_{ji}$  sont composés uniquement des éléments de  $\mathbf{P}$  qui font intervenir simultanément les NAO de l'atome  $i$  et celles de l'atome  $j$ . La diagonalisation de chaque bloc  $P_{ii}$  permet d'obtenir les NHO. Pour un atome donné on peut trouver des NHO pour lesquelles  $n_i \approx 1$  qui vont pouvoir former des liaisons localisées avec les atomes proches et d'autres pour lesquelles  $n_i \approx 2$  qui sont considérées comme des doublets non liants. On distinguera alors les doublets qui impliquent des électrons

de cœur de ceux qui impliquent des électrons de valence (doublet non liants). Ces derniers seront considérés comme des paires libres.

Pour obtenir les NBO on doit considérer la matrice  $2 \times 2$  suivante :

$$\mathbf{P}^{(ij)} = \begin{bmatrix} P_{ii} & P_{ij} \\ P_{ji} & P_{jj} \end{bmatrix} \quad (37)$$

où  $i$  et  $j$  sont deux atomes proches dont les NAO s'interpénètrent. Cette matrice est symétrique et  $P_{ij} = P_{ji}$ . Les NBO<sup>28</sup> sont obtenues en diagonalisant les blocs  $P_{ij}$ . Pendant cette diagonalisation, on impose la contrainte que les NHO correspondant à des paires libres ne soient pas modifiées et on cherche simplement à maximiser le recouvrement entre les NHO simplement occupées et centrées sur deux atomes proches. Cette procédure permet d'obtenir une description de la structure électronique en terme d'orbitales localisées sur un atome ou deux atomes qui sont les NBO. Comme pour les précédentes orbitales on peut distinguer deux ensembles de NBO : un pour lequel les NBO ont des nombres d'occupation significatifs tels que  $1,6 \leq n_i \leq 2$  et un autre pour lequel les NBO ont des nombres d'occupation faibles. En effet, comme aucune molécule ne respecte parfaitement le schéma de Lewis, il n'a pas été possible de trouver un jeu de NBO de type Lewis qui permet de concentrer toute la densité électronique. Les NBO avec un faible nombre d'occupation sont dites de type non Lewis car elles concentrent la partie de la densité électronique qui représente les écarts au schéma de Lewis. On distinguera alors trois types de NBO de type Lewis : celles qui représentent un doublet non liant de cœur, celles qui représentent une paire libre (doublet non liants de valence) et celles qui représentent une liaison entre deux atomes proches (doublets liants). Les NBO forment une base d'orbitales orthonormée.

### c) Orbitales moléculaires localisées naturelles

Une méthode d'analyse qui utilise le modèle de Lewis pour décrire la structure électronique d'une molécule peut sembler particulièrement inappropriée pour décrire des liaisons fortement délocalisées comme les systèmes  $\pi$  des cycles aromatiques ou des liaisons de coordination métal-ligand (très polarisées). Il est cependant possible d'obtenir des informations sur ce type de liaison en étudiant la densité électronique qui n'a pas pu être concentrée dans les NBO de type Lewis. Pour cela, on définit un système de Lewis décrit par une fonction d'onde de Lewis  $\Psi^{(L)}$ . Cette dernière est exprimée comme un déterminant de Slater formé à partir des NBO de type Lewis déterminées précédemment. Cependant, on considère les NBO de type Lewis comme doublement occupées et les NBO de type non Lewis comme vacantes. Comme la grande

majorité de la densité électronique est concentrée dans les NBO de type Lewis, on peut considérer la fonction d'onde du système réel comme une fonction d'onde légèrement perturbée par rapport à  $\Psi^{(L)}$ . L'énergie  $E$  du système réel peut alors s'écrire de la manière suivante :

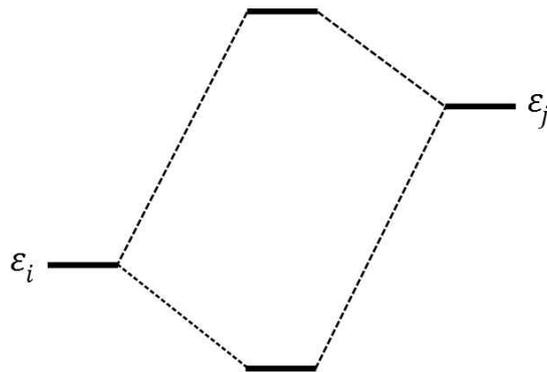
$$E = E^{(L)} + E^{(NL)} \quad (38)$$

où  $E^{(L)}$  l'énergie du système de Lewis et  $E^{(NL)}$  l'énergie de perturbation qui est associée aux écarts à la structure de Lewis. L'énergie des NBO  $\Omega$  du système de Lewis peut être obtenue en définissant un opérateur de Lewis  $h^{(L)}$  et en résolvant le système d'équations aux valeurs propres suivant :

$$h^{(L)}\Omega_i = \varepsilon_i\Omega_i \quad (39)$$

où l'indice  $i$  parcourt les différentes NBO de type Lewis et  $\varepsilon_i$  est l'énergie de  $\Omega_i$ . Il est ensuite possible de traiter les écarts à la structure de Lewis comme des interactions donneur-accepteur entre les NBO occupées (donneur) et les NBO vacantes (accepteur) du système de Lewis. Le schéma d'interaction pour un couple d'orbitales donneur-accepteur  $\Omega_i$ - $\Omega_j$  est représenté figure 2. Le terme  $F_{ij}$  est donné dans l'équation 40 et correspond à un élément de la matrice qui représente l'opérateur de Kohn-Sham (*cf* équation 8) exprimé dans la base des NBO. Il est important de noter que les NBO ne sont pas fonctions propres de cet opérateur.

$$F_{ij} = \int \Omega_i^{(L)*} F \Omega_j^{(NL)} d\tau \neq 0 \quad (40)$$



$$\Delta E_{ij}^{(2)} = -2|F_{ij}|^2 / (\varepsilon_j^{(NL)} - \varepsilon_i^{(L)})$$

**Figure 2.** Diagramme d'interaction entre les niveaux d'énergie  $\varepsilon_i$  et  $\varepsilon_j$  associés respectivement à un couple d'orbitales  $\Omega_i$  (donneur) et  $\Omega_j$  (accepteur). L'énergie de stabilisation  $\Delta E_{ij}^{(2)}$  du niveau perturbée est obtenue en effectuant une perturbation au second ordre.

Concrètement, lorsqu'un couple d'orbitales  $\Omega_i$ - $\Omega_j$  donne lieu à une énergie de stabilisation significative, cela veut dire qu'une partie de la densité électronique contenue dans  $\Omega_i$  peut être délocalisée vers  $\Omega_j$ . Il est possible de définir un jeu d'orbitales moléculaires localisées naturelles (NLMO) qui permet de résumer de manière pratique l'information contenue dans la matrice des perturbations. Chaque NLMO donne la densité électronique contenue dans une NBO parent  $\Omega_i$  et l'ensemble de la densité électronique délocalisée vers les orbitales  $\Omega_j$ . Comme les NBO sont exprimées dans la base des NAO il est ensuite possible de connaître les contributions en pourcentage des NAO de chaque atome dans une NLMO donnée. Ce sont les NLMO qui vont nous intéresser le plus car ce sont ces orbitales qui nous ont servis à étudier les interactions métal-ligand.

#### d) Orbitales naturelles de transition

Il arrive régulièrement qu'une transition électronique calculée en TDDFT soit décrite par plusieurs monoexcitations avec des contributions similaires (équation 21). Ceci peut rendre difficile la détermination de la nature de certaines transitions (MLCT, MC ou LC). Richard L. Martin a proposé de remplacer les orbitales Kohn-Sham par un nouveau jeu d'orbitales pour construire les configurations excitées permettant de construire la densité électronique des différents états excités : les NTO<sup>30</sup>. L'objectif visé est de réduire le nombre de configurations excitées associées à chaque état excité en maximisant la contribution de certaines monoexcitations. L'objet mathématique qui résume la composition d'une transition électronique donnée est la matrice densité de transition à une particule. Les NTO sont obtenues en effectuant séparément une transformation unitaire sur les KSO occupées et une autre sur les KSO virtuelles. Ceci permet de définir des couples de NTO occupées-virtuelles avec pour chacun de ces couples une contribution  $\lambda$  associée telle que  $0 \leq \lambda \leq 1$ . En général, on trouve toujours un couple avec une contribution majoritaire ( $\lambda \geq 0,9$ ) mais il arrive que plusieurs couples aient une contribution significative même si leur nombre est souvent bien inférieur au nombre de couples occupées-virtuelles dans la base des KSO. Le nombre réduit de couples permet de mieux identifier la nature d'une transition électronique et ainsi de mieux définir la localisation du trou et de la particule.

## 2.3 Exploration des surfaces d'énergie potentielle

### 2.3.1 Surfaces d'énergie potentielle

L'énergie  $E$  d'une molécule dans l'approximation Born-Oppenheimer est obtenue en ajoutant l'énergie de répulsion internucléaire  $V_{nn}$  à l'énergie électronique  $E_{él}$ , soit :

$$E = V_{nn} + E_{él} \quad (41)$$

Il est important de noter que l'énergie  $E$  dont on parle ici ne correspond pas à l'énergie totale d'une molécule pour une température donnée puisque nous n'avons pas pris en compte l'énergie de vibration nucléaire, et les énergies de rotation et de translation de la molécule. Le calcul de l'énergie totale pour une température donnée sera présenté dans la partie 5.

Le terme  $V_{nn}$  à l'expression suivante :

$$V_{nn} = \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (42)$$

où les indices  $A$  et  $B$  parcourent les atomes,  $Z$  est le numéro atomique et  $\mathbf{R}$  le vecteur position du noyau des différents atomes. L'objet mathématique qui représente l'énergie d'une molécule dans un état électronique donné en fonction de la position des noyaux, soit  $E = f(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$ , est une surface d'énergie potentielle (PES) multidimensionnelle à  $3N$  dimensions. La plus grande partie de ce travail de thèse a consisté à explorer les PES de l'état fondamental et du 1<sup>er</sup> état excité triplet des complexes polypyridyles de ruthénium. Comme il est inenvisageable de construire l'intégralité de ces PES compte tenu de l'infinité de configurations nucléaires possibles, nous nous sommes uniquement appliqué à calculer des points particuliers et des chemins sur ces surfaces.

### 2.3.2 Optimisation de géométries

Une optimisation de géométrie consiste à faire varier la position des noyaux à partir d'une géométrie initiale afin de trouver un point particulier d'une PES qui est caractérisé par un ensemble de conditions. Ces conditions dépendent de la nature du point recherché et portent en général sur l'énergie  $E$  et ses dérivées partielles premières et secondes par rapport aux coordonnées nucléaires. Il existe de nombreux algorithmes pour faire des calculs d'optimisation de géométrie et leur procédure d'optimisation dépend évidemment de la nature du point

recherché sur un PES. Dans notre cas, nous avons été amenés à optimiser des minima, des TS et des MECP entre l'état fondamental et l'état excité triplet de plus basse énergie.

### 2.3.3 Etude des processus adiabatiques

#### a) Optimisation des points stationnaires

L'énergie des minima et des TS correspondent à des points stationnaires sur une PES. Si on appelle  $q_i$  les différents modes normaux de déformation de la structure nucléaire, cette condition est atteinte lorsque toutes les dérivées partielles premières de l'énergie totale par rapport aux  $q_i$  sont nulles, soit  $\frac{\partial E_{tot}}{\partial q_i} = 0 \forall q_i$ . En revanche, pour un minimum, toutes les dérivées partielles secondes de l'énergie totale par rapport aux modes de déformations de la structure nucléaire sont positives, soit  $\frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial q_i \partial q_j} > 0 \forall q_i, q_j$  alors que pour un TS, une de ces dérivées est négative. La plupart des algorithmes d'optimisation nécessite le calcul exact du gradient de l'énergie totale ainsi que le calcul de ses dérivées secondes approximées pour prévoir une nouvelle géométrie après chaque pas d'optimisation. L'approximation des dérivées secondes est rendue nécessaire car le temps de calcul nécessaire pour obtenir leurs valeurs exactes est particulièrement long.

#### b) Caractérisation des points stationnaires, calculs de fréquences

Le manque de fiabilité des dérivées secondes approximées utilisées dans les algorithmes d'optimisation fait qu'il n'est pas raisonnable de déterminer à partir de la matrice des dérivées partielles secondes approximées de l'énergie totale si une géométrie optimisée est un minimum ou un TS. C'est pourquoi, pour caractériser chacune des géométries optimisées dans cette thèse, nous avons calculé ses dérivées partielles secondes exactes. Ce calcul requiert la diagonalisation de la matrice Hessienne  $\mathbf{H}$  dont les éléments de matrice  $H_{ij}$  donnent la valeur des dérivées partielles secondes de l'énergie totale par rapport aux modes de déformation  $q$ , soit  $H_{ij} = \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial q_i \partial q_j}$ . Les vecteurs propres de  $\mathbf{H}$  sont les modes normaux de vibration  $Q_i$  de la molécule et les valeurs propres de  $\mathbf{H}$  sont les constantes de force  $k_i$  associées à chacun de ces modes et qui interviennent dans le cadre de l'approximation harmonique. En effet, dans ce modèle, l'énergie d'un mode de vibration est donnée par la formule suivante :

$$E_{Q_i} = \frac{1}{2} k_i Q_i^2 \quad (43)$$

Il est alors possible de caractériser la géométrie optimisée (minimum ou TS) en examinant s'il existe une constante de force négative ou non.

### c) Coordonnées intrinsèques de réaction

En pratique, lorsque l'on a optimisé des minima et des TS sur une PES, il n'est pas toujours évident de savoir quels sont les deux minima qui sont connectés par un TS donné, surtout dans le cas où une étape réactionnelle implique une forte réorganisation structurale. Le calcul de la coordonnée intrinsèque de réaction<sup>33,34</sup> (IRC : Intrinsic Reaction Coordinate) permet de résoudre ce problème. Cette coordonnée est obtenue en suivant le chemin de plus grande pente sur la PES de part et d'autre de la géométrie d'un TS. Ce chemin est donc celui qui est le plus favorable énergétiquement pour la relaxation du TS. Il est important de noter qu'une simple optimisation de géométrie (minimum) à partir du TS ne suit pas forcément ce chemin.

#### 2.3.4 Etude des processus non adiabatiques

Dans la présentation du schéma de désactivation des complexes polypyridyles de ruthénium (§ 1.3.1), nous avons vu que l'état excité triplet de plus basse énergie peut se désactiver de manière non radiative vers l'état fondamental du fait de la présence d'un ISC entre les PES de ces deux états. Il est possible d'évaluer l'énergie d'activation qui caractérise la désactivation non radiative en optimisant le MECP<sup>35</sup> entre l'état fondamental et l'état triplet de plus basse énergie. La première étape de l'algorithme qui a été utilisé pour optimiser les MECP consiste à minimiser la différence d'énergie entre deux surfaces de multiplicité différente. Pour cela, à chaque pas d'optimisation, l'énergie totale des deux états électroniques est calculée à l'aide de la DFT. Ensuite, le gradient de l'énergie totale est calculé sur les PES des deux états électroniques afin de prévoir la géométrie à chaque pas qui diminue la différence d'énergie entre les deux états électroniques. Cependant, comme il existe de nombreuses géométries pour lesquelles les deux PES sont dégénérées (§ 1.4.3), une fois qu'une géométrie pour laquelle les deux états électroniques sont dégénérées a été trouvée, l'algorithme minimise l'énergie totale avec la contrainte que les deux états électroniques soient dégénérés. Ceci permet d'obtenir le MECP.

## 2.4 Calcul de grandeurs thermodynamiques

Bien qu'il soit possible d'utiliser  $E$  (cf équation 7) pour avoir une idée de la stabilité relative d'espèces stables et métastables en phase gaz ou en solvant ou de l'ordre de grandeur d'une énergie d'activation d'une réaction en solution, il n'est pas raisonnable d'utiliser cette énergie pour rationaliser les observations expérimentales qui sont effectuées sur des ensembles macroscopique de molécules. En effet, les grandeurs énergétiques qui caractérisent des ensembles macroscopiques relèvent du domaine de la thermodynamique. La grandeur énergétique adaptée pour déterminer la stabilité thermodynamique de différentes espèces en solution est l'énergie de Gibbs  $G$  et les grandeurs obtenues expérimentalement pour quantifier la cinétique d'une réaction sont l'enthalpie d'activation  $\Delta H^\ddagger$  et l'entropie d'activation  $\Delta S^\ddagger$ . Il est par conséquent nécessaire de pouvoir calculer ces grandeurs à partir de  $E$ .

Les grandeurs thermodynamiques peuvent être obtenues à partir de la fonction de partition du système macroscopique  $Q$  qui est obtenue en déterminant tous les micro-états accessibles et en utilisant la distribution de Boltzmann pour connaître leurs populations relatives. En pratique on préfère utiliser la fonction de partition moléculaire  $q$  associée à chaque molécule individuelle. Les molécules sont alors considérées comme des sous-systèmes superordonnés où chacune apporte la même contribution moyenne à une grandeur thermodynamique. Les équations 44-48 donnent les différentes étapes qui permettent d'obtenir l'énergie de Gibbs par molécule à partir de l'énergie interne  $E$  d'une molécule.

$$E \quad (44)$$

$$E_0 = E + E_{ZPE} \quad (45)$$

$$E_{tot} = E_0 + E_{vib} + E_{trans} + E_{rot} \quad (46)$$

$$H = E_{tot} + RT \quad (47)$$

$$G = H - TS \quad (48)$$

L'énergie  $E_0$  est obtenue en ajoutant l'énergie  $E_{ZPE}$  de vibration résiduelle à  $T = 0 K$  des noyaux, (ZPE : Zero Point Energy) à l'énergie interne  $E$ .  $E_{ZPE}$  est obtenue à partir d'un calcul de fréquences. La fréquence de vibration  $\nu_i$  d'un mode normal  $i$  est calculée à partir des constantes de forces  $k_i$  obtenue par le calcul de fréquence à l'aide de la relation suivante toujours dans le cas de l'oscillateur harmonique :

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_i}{\mu_i}} \quad (49)$$

où  $\mu_i$  est la masse réduite. L'énergie des niveaux vibrationnels associés à un mode normal est alors :

$$E_{vib,\nu_i} = h\nu_i \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (50)$$

où  $v$  est le nombre quantique de vibration. L'énergie ZPE est alors obtenue en additionnant les énergies résiduelles des différents modes normaux, soit  $E_{ZPE} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} h\nu_i$ . Il est important de noter que pour un état de transition il existe un mode vibrationnel avec une constante de force négative. Par conséquent, ce mode de vibration ne contribue pas à l'énergie vibrationnelle. L'énergie totale  $E_{tot}$  qui apparaît dans l'équation 46 est obtenue en ajoutant l'énergie de vibration  $E_{vib}$ , l'énergie de rotation  $E_{rot}$  et l'énergie de translation  $E_{trans}$  par molécule calculée à  $T = 298,15 K$ . Les contributions  $E_{vib}$ ,  $E_{rot}$  et  $E_{trans}$  sont obtenues en déterminant tous les micros états vibrationnels, rotationnels et translationnels accessibles par une molécule et à l'aide de la distribution de Boltzmann. Les micro-états vibrationnels ont été obtenus dans le cadre de l'approximation de l'oscillateur harmonique, pour obtenir les micro-états rotationnels et translationnels on utilise respectivement l'approximation du rotateur rigide et de la particule dans une boîte. Enfin, il est possible d'obtenir l'enthalpie par molécule à l'aide de l'équation 47. Cette équation est obtenue à partir de l'approximation des gaz parfaits en posant  $PV = RT$  pour une mole de gaz. Enfin, l'énergie de Gibbs est donnée dans l'équation 48 à partir de l'enthalpie calculée précédemment et en déterminant l'entropie  $S$  à partir de la fonction de partition moléculaire.

Le système considéré pour calculer  $H$ ,  $S$  et  $G$  (gaz parfait monomoléculaire) peut sembler inapproprié car il très différent d'une solution qui peut être considérée comme un système constitué de différentes molécules (solvant + soluté) en interaction. Cependant en pratique il est possible d'obtenir des valeurs de pour  $H$ ,  $S$  et  $G$  qui sont comparables aux grandeurs obtenue expérimentalement pour une solution. Ceci est lié au fait que pour une différence d'énergie, tous les termes liés au solvant qui ne sont pas pris en compte dans nos calculs peuvent se compenser.

## Références bibliographiques

- (1) Schrödinger, E. *Ann. Phys.* **1926**, 79, 361.
- (2) Born, M.; Oppenheimer, J. M. *Ann. Phys.* **1927**, 84, 457.
- (3) Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133.
- (4) Thomas, L. H. *Proc. Camb. Philos. Soc.* **1927**, 23, 542.
- (5) Fermi, E. *Rend. Accad. Lincei.* **1927**, 6, 602.
- (6) Dirac, P. A. M. *Proc. Camb. Philos. Soc.* **1930**, 26, 376.
- (7) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864.
- (8) Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 29, 63.
- (9) Hall, G. G. *Proc. Roy. Soc.* **1951**, 208, 328.
- (10) Boys, S. F. *Proc. Roy. Soc. A* **1950**, 200, 542.
- (11) Boys, S. F.; Cook, G. B.; Reeves, C. M.; Shavitt, I. *Nature* **1956**, 178, 1207.
- (12) Preuss, H. *Z. Naturforsch A* **1956**, 11, 323.
- (13) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299–310.
- (14) Dunning, J., T. H.; Hay, P. J. *Mod. Theor. Chem.* **1976**, pp 1–28.
- (15) Andrae, D.; Haussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123–141.
- (16) Martin, J. M. L.; Sundermann, A. *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 3408–3420.
- (17) Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007–1023.
- (18) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257–2261.
- (19) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, 132.
- (20) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456–1465.
- (21) Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, 27, 1787–1799.
- (22) Marques, M. A. L.; Gross, E. K. U. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2004**, 55, 427–455.
- (23) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2999–3093.
- (24) Scalmani, G.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.* **2010**, 132.
- (25) Klamt, A. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 2224–2235.
- (26) Löwdin, P. *Phys. Rev.* **1955**, 97, 1474.
- (27) Foster, J.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7211–7218.

- (28) Glendening, E. D.; Landis, C. R.; Weinhold, F. *Wiley Interdiscip. Rev.-Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 1–42.
- (29) Reed, A.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 1736–1740.
- (30) Martin, R. L. *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 4775–4777.
- (31) Von Neumann, J. *Math. Phys.* **1927**, 245.
- (32) Husimi, K. *Proc. Phys. Math. Soc. Jpn* **1940**, 22, 264.
- (33) Hratchian, H. P.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, 1, 61–69.
- (34) Hratchian, H. P.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 9918–9924.
- (35) Harvey, J. N.; Aschi, M.; Schwarz, H.; Koch, W. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, 99, 95–99.

# Chapitre III

---

---

**Photoisomérisation de liaison S → O des  
ligands sulfoxydes dans les complexes  
polypyridyles de ruthénium.**

## Introduction

Les composés photochromiques sont des composés qui existent sous plusieurs formes isomères dont les propriétés d'absorption sont différentes et pour lesquels la réaction d'isomérisation est déclenchée par photoexcitation. Du fait de leur propriété remarquable, les composés photochromiques peuvent être utilisés dans le stockage optique de l'information à l'échelle moléculaire,<sup>1</sup> pour des applications biologiques<sup>2,3</sup> et pour la formation de portes logiques moléculaires.<sup>4-8</sup> Il existe de nombreuses molécules organiques photochromiques. Parmi celles-ci on peut trouver les stilbènes, les azobenzènes, les fulgides et les dithiényléthènes.<sup>9-13</sup> Il existe également des complexes de coordination photochromiques.<sup>14-18</sup> En effet, la présence d'un ou de plusieurs ligands ambidentates dans ces complexes peut entraîner l'existence de plusieurs isomères de liaison.<sup>19</sup> Parmi les ligands ambidentates les plus simples, on trouve les ligands nitrosyle (NO), nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), thiocyanato (SCN<sup>-</sup>), cyano (CN<sup>-</sup>), le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) et enfin les ligands sulfoxydes (SO). Les complexes nitrosyles de métaux de transition sont sans doute les complexes photochromiques qui ont été le plus étudiés au cours de ces trois dernières décennies.

La première étude mentionnant l'isomérisation S → O de liaison d'un ligand sulfoxyde dans un complexe de ruthénium a été publiée en 1982 par Henry Taube *et. al.*<sup>20</sup> Dans cette étude, l'isomérisation du ligand DMSO du complexe [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>DMSO]<sup>2+</sup> (où DMSO = diméthylsulfoxyde) a été observée suite à l'oxydation de ce complexe par voie électrochimique. En 2000, Keene *et. al.* ont observé l'isomérisation de liaison S → O des deux ligands DMSO du complexe [Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> après l'irradiation prolongée de l'isomère SS stable<sup>21</sup> (deux ligands DMSO S-liés). De manière générale, les complexes polypyridyles sulfoxydes de ruthénium sont particulièrement intéressants pour le photochromisme puisqu'ils combinent les propriétés d'absorption des complexes polypyridyles de ruthénium (transitions d'absorption MLCT  $d\pi \rightarrow \pi^*$ ) et la possibilité d'isomérisation de liaison des ligands sulfoxydes. C'est pourquoi, depuis l'observation de Keene *et. al.*, de nombreuses études ont été effectuées sur ces complexes de manière à clarifier le mécanisme de leur photoisomérisation.<sup>21-43</sup> Compte tenu du savoir-faire acquis au sein de notre équipe dans l'étude théorique des propriétés photophysiques et photochimiques des complexes de ruthénium,<sup>44-46</sup> nous nous sommes intéressés aux complexes polypyridyles sulfoxydes de ruthénium pour aider à rationaliser certaines observations expérimentales.

La présentation des résultats discutés dans ce chapitre suit le déroulement suivant. Tout d'abord, nous allons voir l'étude théorique de la photoisomérisation S → O du ligand OSO du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{OSO}]^+$  (où OSO : méthylsulfinylbenzoate) (§3.1). Cette étude avait principalement pour but de clarifier le rôle des états  $^3\text{MC}$  dans cette réaction. Les résultats obtenus sont présentés sous forme d'un article qui a été publié dans le journal *JACS*<sup>47</sup> (§3.1.3). Au préalable, le contexte de cette étude (§3.1.1) ainsi qu'un résumé de cet article (§3.1.2) sont présentés. Ensuite, nous allons aborder un sujet commun à tous les complexes sulfoxydes de ruthénium, à savoir la nature des liaisons Ru-S et Ru-O (§3.2). Plus particulièrement, dans cette étude nous avons évalué les caractères relatifs  $\pi$ -accepteur et  $\sigma$ -donneur des ligands DMSO S-liés et O-liés dans les isomères du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$ . Pour cela, nous avons utilisé la méthode d'analyse NBO afin de caractériser les interactions métal-ligands. Les résultats de cette étude sont ensuite utilisés pour rationaliser les informations théoriques obtenues par TDDFT sur les propriétés d'absorption des isomères du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$  (§3.3). Enfin, nous verrons les résultats obtenus lors de l'étude théorique de la photoisomérisation des isomères *cis* et *trans* du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$  (§3.4). Comme pour le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{OSO}]^+$ , les résultats de cette étude sont présentés sous forme d'un article (§3.4.3) dont un résumé est préalablement effectué (§3.4.2).

### 3.1 Etude de la photoisomérisation de liaison du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OSO})]^+$

#### 3.1.1 Contexte

Après l'observation, pour la première fois, de la photoisomérisation  $\text{S} \rightarrow \text{O}$  d'un ligand sulfoxyde dans un complexe polypyridyle de ruthénium,<sup>21</sup> de nombreuses études ont été effectuées pour clarifier le mécanisme de cette réaction. Comme de manière générale, au cours des réactions d'isomérisation de liaison, une liaison est cassée pour en former une autre, les expérimentateurs ont très tôt émis l'hypothèse de l'implication des états  $^3\text{MC}$  (population d'une orbitale antiliante  $d\sigma^*$ ). Cependant, cette hypothèse a été remise en cause par plusieurs observations expérimentales. Tout d'abord, Rack *et. al.* ont étudié l'évolution des rendements quantiques de photoisomérisation  $\text{S} \rightarrow \text{O}$  du ligand DMSO dans une série de complexes du type  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{L2})\text{DMSO}]^{z+}$  où L2 est un ligand bidentate dont la force du champ de ligand évolue.<sup>26</sup> La logique de cette étude était de dire que si les  $^3\text{MC}$  sont impliqués dans la photoisomérisation, alors le rendement quantique de cette réaction doit augmenter lorsque la force du champ de ligand de L2 diminue (stabilisation des orbitales  $d\sigma^*$ ). Il a été constaté que le rendement quantique de photoisomérisation des complexes  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{DMSO}]^{2+}$  ( $\phi_{\text{S} \rightarrow \text{O}} = 0,024$ ; bpy : champ fort) et  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pic})\text{DMSO}]^+$  ( $\phi_{\text{S} \rightarrow \text{O}} = 0,25$ ; pic : champ faible, pic = 2-pyridine carboxylate, *cf* figure 1) diffèrent d'un ordre de grandeur. Par comparaison, le rendement quantique de photosubstitution des complexes  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{NCCH}_3]^{2+}$  ( $\phi = 0,0016$ ) et  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pic})\text{NCCH}_3]^+$  ( $\phi = 0,0042$ ) sont similaires. Comme il est bien établi que les réactions de photosubstitution sont dissociatives et que les  $^3\text{MC}$  jouent un rôle crucial dans ces réactions, la différence observée entre les rendements quantiques de photoisomérisation et de photosubstitution montre qu'il est peu probable que l'implication des états  $^3\text{MC}$  soit un facteur déterminant dans la réaction de photoisomérisation. L'observation de la réaction de photoisomérisation  $\text{S} \rightarrow \text{O}$  de ligands sulfoxydes pour des complexes d'osmium est une autre information qui va allant contre de l'implication des états  $^3\text{MC}$ .<sup>28,48</sup> En effet, il est bien connu que ces derniers sont beaucoup plus hauts en énergie dans les complexes d'osmium que dans les complexes de ruthénium. C'est pourquoi, dans des complexes avec les mêmes ligands, la photosubstitution peut être observée avec le ruthénium et ne pas l'être avec l'osmium (par exemple  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{NCCH}_3]^+$  et  $[\text{Os}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{NCCH}_3]^+$ ).<sup>49</sup> Enfin, pour le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OSO})]^+$  (où OSO = méthylsulfonylbenzoate, *cf* figure 1), une étude par spectroscopie d'absorption transitoire de l'évolution du spectre de l'état  $^3\text{MLCT}$  de l'isomère S-lié peuplé après photoexcitation a montré que la formation de l'isomère O-lié à l'état fondamental s'effectue

directement à partir de cet état, aucune signature spectroscopique d'un état  $^3MC$  n'ayant été observée.<sup>36</sup> Ce résultat explique également pourquoi, dans le complexe  $[Ru(bpy)_2OSO]^+$ , l'émission à partir d'un état  $^3MLCT$  O-lié pour le complexe n'est pas observée contrairement au complexe  $[Ru(tpy)(bpy)DMSO]^{2+}$ . En effet, l'absence de signature spectroscopique de cet état ( $^3MLCT$  O-lié) pour le complexe  $[Ru(bpy)_2OSO]^+$  montre que la désactivation de l'état excité de ce complexe pendant la photoisomérisation, s'effectue par un processus non radiatif.



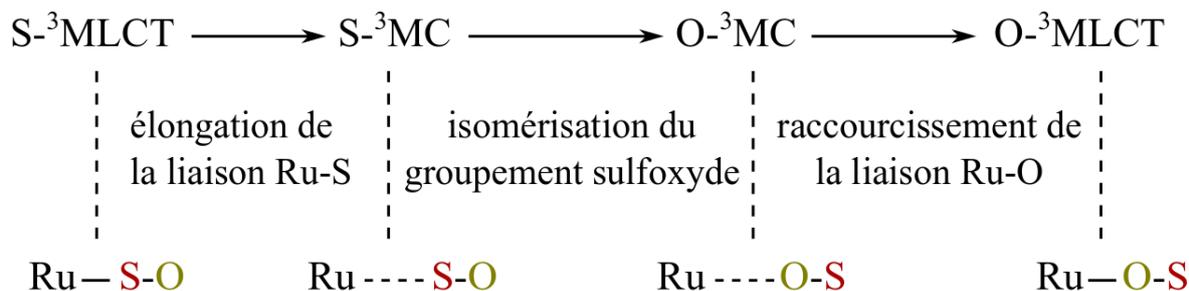
**Figure 1.** Représentation schématique de la structure des ligands pic et OSO.

Comme il a été mentionné dans le chapitre 1 (§1.4.3), il est possible d'observer la désactivation non radiative de l'état triplet excité de plus basse énergie dans les complexes polypyridyles de ruthénium du fait de la présence d'un ISC triplet/singulet proche des états  $^3MC$ . Par conséquent, nous avons été intrigués par le fait qu'une désactivation non radiative puisse avoir lieu à partir d'un état  $^3MLCT$ . C'est ce qui a motivé l'étude théorique de la photoisomérisation S → O du complexe  $[Ru(bpy)_2OSO]^+$ .

### 3.1.2 Résumé de l'article : Adiabatic Versus Nonadiabatic Photoisomerization in Photochromic Ruthenium Sulfoxyde Complexes: a mechanistic picture from Density Functional Theory Calculations.

L'étude théorique de la photoisomérisation S → O du ligand OSO dans le complexe  $[Ru(bpy)_2OSO]^+$  s'est déroulée en deux étapes. Tout d'abord, nous avons exploré la PES de l'état triplet de plus basse énergie pour déterminer les structures (minima et états de transition) susceptibles d'être impliquées dans l'isomérisation adiabatique du ligand OSO sur cet état. Les structures obtenues ont permis d'identifier un chemin réactionnel qui permet cette réaction. Ensuite, nous avons cherché si des désactivations non radiatives étaient possibles à partir de ce chemin. Pour cela, nous avons cherché s'il existe des MECP accessibles à partir des structures impliquées dans le chemin réactionnel.

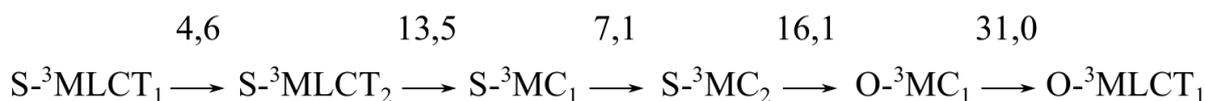
La figure 2 résume les principaux changements structuraux et la nature des principaux minima qui caractérisent le chemin réactionnel obtenu.



**Figure 2.** Représentation schématique des changements structuraux qui accompagnent les principales étapes de l'isomérisation adiabatique S  $\rightarrow$  O du ligand OSO sur la PES de l'état excité triplet de plus basse énergie. Le nom donné aux différents minima spécifie pour chacun d'entre eux le mode de coordination S-lié ou O-lié du ligand OSO dans leur structure ainsi que leur état électronique  $^3\text{MLCT}$  ou  $^3\text{MC}$ .

Après la relaxation des états  $\text{S-}^1\text{MLCT}$  peuplés par photoexcitation dans le visible du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{OSO}]^+$ , un état  $\text{S-}^3\text{MLCT}$  est peuplé. La relaxation de cet état vers l'état  $\text{S-}^3\text{MC}$  est caractérisée par l'élongation d'environ 0,4 Å de la liaison Ru-S. L'isomérisation du groupement sulfoxyde a ensuite lieu à partir de l'état  $\text{S-}^3\text{MC}$  et entraîne le peuplement d'un état  $\text{O-}^3\text{MC}$  pour lequel la longueur de liaison Ru-O est grande (2,559 Å). Enfin, la dernière étape de l'isomérisation correspond au raccourcissement de la liaison Ru-O d'environ 0,5 Å et au peuplement d'un état  $\text{O-}^3\text{MLCT}$ . L'information importante que donne le chemin réactionnel obtenu est l'implication des états  $^3\text{MC}$  dans l'isomérisation adiabatique S  $\rightarrow$  O du ligand OSO dans le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{OSO}]^+$ . Le rôle de ces états est d'autant plus important qu'ils sont impliqués dans l'étape critique du chemin réactionnel, à savoir l'isomérisation du groupement sulfoxyde.

La figure 3 fait apparaître l'intégralité des minima impliqués dans le chemin réactionnel ainsi que l'énergie d'activation de Gibbs dans le méthanol de chacune des étapes qui permet de passer d'un minima à un autre.



**Figure 3.** Séquence d'étapes réactionnelles qui permet l'isomérisation adiabatique S  $\rightarrow$  O du ligand OSO sur la PES de l'état triplet de plus basse énergie. Les énergies d'activation de Gibbs sont données en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et ont été calculées dans le méthanol (MPWB1K/BS2).

Le réarrangement structural qui caractérise les étapes  $S^{-3}MLCT_1 \rightarrow S^{-3}MLCT_2$  et  $S^{-3}MC_1 \rightarrow S^{-3}MC_2$  n'impliquent pas la liaison Ru-S. Les énergies d'activation des processus adiabatiques sont relativement faibles sauf celle de la dernière étape ( $OO^{-3}MC_1 \rightarrow O^{-3}MLCT_1$ ) qui est significativement plus élevée que les autres (31,0 kJ.mol<sup>-1</sup>). Par conséquent, le peuplement de l'état  $O^{-3}MLCT_1$  émissif est l'étape limitante de l'isomérisation adiabatique.

Nous avons localisé trois MECP facilement accessibles à partir du chemin réactionnel. Chacun d'entre eux est respectivement situé proche en énergie des états  $S^{-3}MC_1$  (S-MECP<sub>1</sub>),  $S^{-3}MC_2$  (S-MECP<sub>2</sub>) et  $O^{-3}MC_1$  (O-MECP<sub>1</sub>). L'optimisation de ces MECP a permis d'évaluer l'énergie d'activation des désactivations non radiatives à partir de ces états (processus non adiabatiques). Ces énergies sont données dans le tableau 1.

	énergie d'activation
$S^{-3}MC_1 \rightarrow S\text{-MECP}_1$	< 1
$S^{-3}MC_2 \rightarrow S\text{-MECP}_2$	4
$O^{-3}MC_1 \rightarrow O\text{-MECP}_1$	10

**Tableau 1.** Energies d'activation (en kJ.mol<sup>-1</sup>) calculées en phase gaz (PBE0/BS2) des processus non adiabatiques qui peuvent avoir lieu pendant l'isomérisation adiabatique S → O du ligand OSO sur la PES de l'état triplet excité de plus basse énergie.

Les énergies d'activation obtenues sont particulièrement faibles ce qui montre que des désactivations non radiatives sont facilement accessibles à partir du chemin réactionnel qui permet l'isomérisation adiabatique S → O du ligand OSO. De plus, ces énergies sont inférieures aux énergies d'activation qui caractérisent la relaxation adiabatique des états  $S^{-3}MC_1$ ,  $S^{-3}MC_2$  et  $O^{-3}MC_1$  sur la PES triplet. Par conséquent, les désactivations non radiatives à partir des états  $S^{-3}MC_1$ ,  $S^{-3}MC_2$  et  $O^{-3}MC_1$  sont plus favorables. Compte tenu de la valeur relativement élevée de l'énergie d'activation de la dernière étape de l'isomérisation adiabatique ( $O^{-3}MC_1 \rightarrow O^{-3}MLCT_1$  : 31,0 kJ.mol<sup>-1</sup>), il est peu probable que le peuplement de l'état émissif  $O^{-3}MLCT_1$  ait lieu, ce qui est en accord avec le fait que la signature spectroscopique de cet état n'a pas été observée expérimentalement. Le résultat de la désactivation non radiative des états  $S^{-3}MC_1$ ,  $S^{-3}MC_2$  et  $O^{-3}MC_1$  est très dépendant de la dynamique du système.

Pour résumer, l'étude théorique de la photoisomérisation S → O du ligand OSO dans le complexe  $[Ru(bpy)_2OSO]^+$  a mis en évidence l'implication des états  $^3MC$  dans cette réaction contrairement à ce qui a été avancé par les expérimentateurs. Le rôle de ces états est d'autant

plus important qu'ils permettent l'isomérisation du groupement sulfoxyde grâce à l'élongation de la liaison Ru-S et la désactivation non radiative de l'état excité pour former l'isomère O-lié à l'état fondamental sans peupler l'état O-<sup>3</sup>MLCT émissif.

**Remarque :**

Le choix d'utiliser la fonctionnelle MPWB1K dans l'étude suivante a été effectué après avoir testé plusieurs fonctionnelles hybrides (*cf* tableau A1 donné en annexe).

**3.1.3 Adiabatic versus Nonadiabatic Photoisomerization in Photochromic Ruthenium Complexes: A Mechanistic Picture from Density Functional Theory Calculations.**

# Adiabatic Versus Nonadiabatic Photoisomerization in Photochromic Ruthenium Sulfoxide Complexes: A Mechanistic Picture from Density Functional Theory Calculations.

Adrien J. Göttle, Isabelle M. Dixon, Fabienne Alary, Jean-Louis Heully, and Martial Boggio-Pasqua\*

Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques - IRSAMC, CNRS et Université de Toulouse, 31062 Toulouse, France

 Supporting Information

**ABSTRACT:** Polypyridine ruthenium sulfoxide complexes are intriguing compounds which can display both photochromic and electrochromic properties. These properties are based on the Ru–S → Ru–O linkage isomerization capability of the sulfoxide group. The photoisomerization mechanism is of particular importance in order to understand the photophysical properties of such molecules. Density functional theory calculations demonstrate that the main photoisomerization mechanism is nonadiabatic for the system under study in agreement with the experimental observations. Indeed, funnels for efficient radiationless decay back to the ground state are shown to be easily accessible compared to transition states on the adiabatic triplet potential energy surface. However, we highlight for the first time that triplet metal-centered states play a central role in the photoisomerization mechanism of these compounds.

Isomerization in photochromic polypyridine ruthenium sulfoxide complexes has attracted considerable interest over the past decade. The group of J. J. Rack have developed this class of photochromic and electrochromic compounds, which can undergo intramolecular isomerization of the sulfoxide from S-bonded to O-bonded, triggered either by light or by formal oxidation.<sup>1–17</sup> Their most exciting experimental observations were recently summarized in a short review article.<sup>18</sup> On the other hand, very few theoretical studies have been devoted to these systems. The most noteworthy contribution comes from the work of Ciofini et al.,<sup>19</sup> in which the photoisomerization mechanism of a ruthenium dimethyl sulfoxide complex  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{tpy})(\text{dmso})]^{2+}$  (bpy = 2,2'-bipyridine; tpy = 2,2':6',2''-terpyridine; dmso = dimethyl sulfoxide) was investigated by means of density functional theory. This theoretical work shed some light on the spectroscopic properties of the complex. In particular, it showed that the  $\eta^2$  SO-linked form, found along the Ru–S → Ru–O linkage isomerization coordinate, was not responsible for the luminescence properties of the complex. Rather, this structure was described as a transition state and the change in the emission spectra observed after photoexcitation was assigned to the S-bonded and O-bonded triplet metal-to-ligand charge transfer (MLCT) states.

Photoisomerization of the  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{tpy})(\text{dmso})]^{2+}$  complex and other monodentate sulfoxide ruthenium complexes were shown

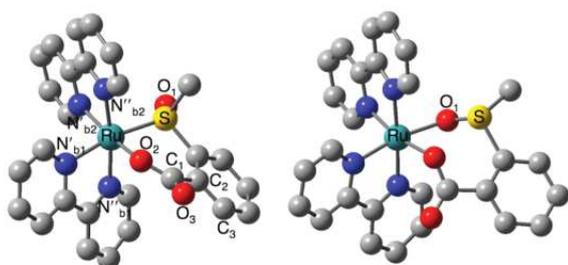
to be mainly adiabatic on the lowest triplet MLCT state by transient absorption spectroscopy.<sup>18</sup> However, McClure et al. recently synthesized chelating sulfoxide complexes such as  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OSO})]^+$  (OSO = 2-methylsulfinylbenzoate, see Figure 1) for which nonadiabatic photoisomerization was deduced from the absence of spectroscopic and kinetic signatures of an O-bonded <sup>3</sup>MLCT state.<sup>15</sup> The photoisomerization was suspected to occur nonadiabatically from an S-bonded <sup>3</sup>MLCT state or from an  $\eta^2$ -sulfoxide species. In this study, we report a detailed computational study of the complete triplet excited-state isomerization pathway of the  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OSO})]^+$  complex, considering both adiabatic and nonadiabatic routes. The results are summarized in Figure 2. We show indeed that nonadiabatic photoisomerization will be favored over adiabatic photoisomerization. However, we also demonstrate that, unlike what was proposed so far, if the photoisomerization takes place on the lowest triplet potential energy surface (PES), triplet metal-centered (MC) states (also called ligand-field states) will be involved in both the adiabatic and nonadiabatic processes.

Figure 2 summarizes the complete potential energy profile on the lowest adiabatic triplet excited state along the S-bonded to O-bonded photoisomerization pathway. This profile was deduced from density functional theory calculations (computational details in Supporting Information [SI]). Table 1 collects all the relative energies between the various minima and transition states involved in this multistep process. Details of all the molecular and electronic structures are given in the SI (Tables S1–S11). It is known experimentally that initial photoexcitation produces a <sup>1</sup>MLCT state, which relaxes to a thermally equilibrated <sup>3</sup>MLCT state within a few picoseconds. Two structures, denoted S-MLCT<sub>1</sub> and S-MLCT<sub>2</sub>, corresponding to the same electronic <sup>3</sup>MLCT state, were identified as the initial thermally equilibrated <sup>3</sup>MLCT state. They interchange via torsion of the carboxylate group (Figure S1 and animation 1 in SI), the O<sub>3</sub>–C<sub>1</sub>–C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub> dihedral angle varying from 36.9° to 11.3° to –16.1° at the S-MLCT<sub>1</sub>, S-MLCT-TS, and S-MLCT<sub>2</sub>, respectively (Tables S1–S3, SI). The activation barrier associated with this torsion was computed at ~5 kJ/mol in methanol, consistent with an equilibrated <sup>3</sup>MLCT state between the two isomers.

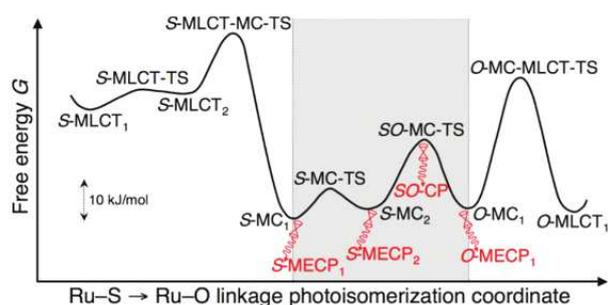
From the S-MLCT<sub>2</sub> species, the system can relax to a triplet MC state denoted S-MC<sub>1</sub> via the transition state S-MLCT-MC-TS. This step mainly corresponds to an elongation of the Ru–S bond from 2.340 Å to 2.746 Å (Figure S2 and animation 2 in SI). At the transition state, the Ru–S distance is 2.550 Å, and the

Received: February 21, 2011

Published: May 23, 2011



**Figure 1.** Schematic representation and labeling scheme for the S-bonded (left) and O-bonded (right) isomers of  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OSO})]^+$ .



**Figure 2.** Schematic representation of the lowest triplet excited-state free energy profile in methanol. The adiabatic pathway is shown as the black line, the region where nonadiabatic transitions can occur is shaded, and funnels for such transitions are shown in red. The profile was deduced from all the data given in Supporting Information.

activation barrier is only 13.5 kJ/mol. The minimum  $\text{S-MC}_1$  lies 30.7 kJ/mol below the  $\text{S-MLCT}_2$  species and is expected to be populated as it is thermodynamically more stable. In addition to the  $\text{Ru-S}$  bond stretching that occurs, it is worthwhile noting that the angle between the two bipyridine ligands opens up. Indeed, the  $\text{N}'_{b1}-\text{Ru}-\text{N}'_{b2}$  angle changes from  $96.0^\circ$  at  $\text{S-MLCT}_2$ , to  $112.6^\circ$  at  $\text{S-MLCT-MC-TS}$ , to  $132.8^\circ$  at  $\text{S-MC}_1$  (Tables S3–S5, SI). In the end, at the  $\text{S-MC}_1$  minimum, the complex is almost pentacoordinated.

In the next step from  $\text{S-MC}_1$  to  $\text{S-MC}_2$  via the  $\text{S-MC-TS}$  transition state, the  $\text{Ru-S}$  and  $\text{Ru-N}'_{b1}$  bonds get further elongated by  $\sim 0.2 \text{ \AA}$ , and the angle between the two bipyridine ligands closes up again to  $96.8^\circ$  (Figure S3 and animation 3 in SI). Thus, the arrangement of the two bipyridine ligands better resembles that in the octahedral environment with two ligands, the sulfoxide and the bipyridine nitrogen in the trans position, partially de-coordinated. The two species  $\text{S-MC}_1$  and  $\text{S-MC}_2$  are almost isoenergetic, and the activation barrier involved is about 7 kJ/mol (Tables S5–S7, SI).

The fourth step is the critical step for S-linked to O-linked adiabatic isomerization (Tables S7–S9, SI). The main coordinate involves a rotation of the sulfoxide group (Figure S4 and animation 4 in SI). The transition state  $\text{SO-MC-TS}$  corresponds to an asymmetric  $\eta^2$  SO-linked structure with  $\text{Ru-S}$  and  $\text{Ru-O}_1$  distances of 3.158 Å and 3.468 Å, respectively. The activation barrier for this isomerization is computed at 16.1 kJ/mol. The resulting species is an O-linked MC state, denoted  $\text{O-MC}_1$ , in which the  $\text{Ru-O}_1$  bond length is reduced to 2.559 Å. This species is of similar energy as the S-linked MC state.

Finally, the last adiabatic step along the photoisomerization pathway involves the formation of the new  $\text{Ru-O}_1$  bond via

**Table 1.** Energies and Gibbs Energies at 298 K (in kJ/mol) along the Adiabatic S-Bonded to O-Bonded Photoisomerization on the Lowest Triplet Potential Energy Surface

structures	$\Delta E^a$	$\Delta G^b$	$\Delta G_s^c$
$\text{S-MLCT}_1$	0.0	0.0	0.0
$\text{S-MLCT-TS}$	12.3	10.2	4.6
$\text{S-MLCT}_2$	4.4	3.7	4.9
$\text{S-MLCT-MC-TS}$	26.7	21.4	18.4
$\text{S-MC}_1$	-3.5	-10.7	-25.8
$\text{S-MC-TS}$	-3.4	-7.5	-18.7
$\text{S-MC}_2$	-7.1	-14.8	-23.1
$\text{SO-MC-TS}$	6.6	0.4	-7.0
$\text{O-MC}_1$	-24.6	-33.2	-23.2
$\text{O-MC-MLCT-TS}$	2.5	-5.1	7.8
$\text{O-MLCT}_1$	-34.8	-33.8	-24.1

<sup>a</sup> Gas phase energies relative to  $\text{S-MLCT}_1$ . <sup>b</sup> Gas phase Gibbs energies relative to  $\text{S-MLCT}_1$ . <sup>c</sup> Gibbs energies in methanol relative to  $\text{S-MLCT}_1$ .

population of an O-bonded MLCT state,  $\text{O-MLCT}_1$ , which is isoenergetic with  $\text{O-MC}_1$  (Tables S9–S11, SI). The main coordinate involves the re-coordination of  $\text{N}'_{b1}$  ( $\text{Ru-N}'_{b1} = 2.024 \text{ \AA}$ ) and the formation of the new  $\text{Ru-O}_1$  bond ( $\text{Ru-O}_1 = 2.066 \text{ \AA}$ ) (Figure S5 and animation 5 in SI). This step involves by far the largest activation energy at 31 kJ/mol, and thus is the rate-limiting step in the adiabatic photoisomerization.

The five-step process described above represents the complete adiabatic photoisomerization pathway that takes place on the lowest triplet potential energy surface. However, the experimental evidence points to a nonadiabatic photoisomerization, where an  $\eta^2$ -sulfoxide bonding structure was suspected to be the main candidate for the photochemical funnel responsible for the nonadiabatic transitions back to the ground state.<sup>15,18</sup> Therefore, we investigated nonadiabatic pathways by searching critical structures called crossing points (CP) where the lowest triplet state is degenerate with the ground state (in SI see computational details and Figure S6). Figure 2 reveals four of these structures for which radiationless decay to the ground state could be efficient. First, at the  $\text{SO-MC-TS}$  transition state structure, we found that the triplet/singlet energy gap is only 6.1 kJ/mol. Thus, it confirms the experimental assumption of a possible  $\eta^2$ -type funnel,<sup>15,18</sup> but it does not correspond to a local minimum on the triplet PES as suggested in refs 15 and 18. Although a CP exists for an  $\eta^2$ -sulfoxide structure ( $\text{SO-CP}$  in Figure 2), this CP does not correspond to a minimum energy crossing point (MECP) in the multidimensional hypersurface of degeneracy (crossing seam).<sup>20</sup> In fact, MECPs were all found near the MC minima, and there is an extended low-lying triplet/singlet crossing seam that can be found in the MC PES region where efficient nonradiative decay could take place (see shaded area in Figure 2).  $\text{S-MECP}_1$  (Figure S7, SI) and  $\text{S-MECP}_2$  (Figure S8, SI) were located less than 1 and 4 kJ/mol above the  $\text{S-MC}_1$  and  $\text{S-MC}_2$  minima, respectively, while  $\text{O-MECP}_1$  (Figure S9, SI) was found 10 kJ/mol above  $\text{O-MC}_1$ . Thus, the barriers to reach the  $\text{S-MECP}_1$ ,  $\text{S-MECP}_2$ , and  $\text{O-MECP}_1$  funnels are substantially lower than the adiabatic barriers required to overcome the  $\text{S-MC-TS}$ ,  $\text{SO-MC-TS}$ ,  $\text{O-MC-MLCT-TS}$  transition states, respectively, so that these funnels will be more easily accessible than the transition states. In the case of decay at  $\text{S-MECP}_1$  or  $\text{S-MECP}_2$ , the adiabatic part of the isomerization required is the

partial de-coordination of the Ru–S bond to populate the S-linked MC minima. From these MECPs, the system can return to the S-bonded ground state or form the O-bonded ground state photoproduct. It is highly probable that the phase of the Ru–S and Ru–O<sub>1</sub> stretching modes at the time of decay will play a crucial role in the back formation of reactant versus formation of photoproduct. If the system decays at SO-CP or O-MECP<sub>1</sub>, the photoisomerization involves a further adiabatic step, which is the rotation of the sulfoxide group (fourth adiabatic step). To have a complete adiabatic photoisomerization, formation of the new Ru–O<sub>1</sub> bond needs to occur in the triplet state. However, the activation barrier in the fifth adiabatic step is much larger than the one to access the O-MECP<sub>1</sub> funnel. Thus, nonradiative decay back to the ground state is more likely, and the Ru–O<sub>1</sub> bond formation will occur in this state.

From these results, we can conclude that nonadiabatic photoisomerization is expected to be more efficient than adiabatic photoisomerization in the case of [Ru(bpy)<sub>2</sub>(OSO)]<sup>+</sup>. In particular, formation of O-MLCT<sub>1</sub>, which in addition requires overcoming the largest activation barrier, will be efficiently prevented by the presence of easily accessible funnels, in agreement with the experimental observations. However, the calculations also demonstrate that the photoisomerization will involve an excursion on the triplet PES in the region of <sup>3</sup>MC states, which was not inferred from the reported experimental observations. Future work will aim at understanding the photoisomerization mechanism of osmium sulfoxide complexes,<sup>21</sup> since the <sup>3</sup>MC states are inaccessible in such heavy-metal complexes. Also, one needs to revisit the photoisomerization mechanism of monodentate sulfoxide ruthenium complexes such as [Ru(bpy)(tpy)(dmsO)]<sup>2+</sup> with a similar theoretical approach, in order to explain why an adiabatic mechanism is preferred in these systems.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information. Computational details. Tables S1–S11 for optimized Cartesian coordinates, electronic structures and energies of all the stationary points. Figures S1–S5 for results of intrinsic reaction coordinate calculations. Figure S6 for complete potential energy profile. Figures S7–S9 for characterization of MECPs. Description of the animations. Complementary references. Animations of the photoisomerization steps. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## ■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author  
 martial.boggio@irsamc.ups-tlse.fr

## ■ ACKNOWLEDGMENT

This work was performed using HPC resources from CAL-MIP (Grant 2010-p0880).

## ■ REFERENCES

- (1) Rack, J. J.; Winkler, J. R.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2432–2433.
- (2) Rack, J. J.; Mockus, N. V. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5792–5794.
- (3) Rack, J. J.; Rachford, A. A.; Shelker, A. M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7357–7359.
- (4) Rachford, A. A.; Petersen, J. L.; Rack, J. J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8065–8075.
- (5) Rachford, A. A.; Petersen, J. L.; Rack, J. J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5953–5960.
- (6) Butcher, D. P.; Rachford, A. A.; Petersen, J. L.; Rack, J. J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9178–9180.
- (7) Rachford, A. A.; Rack, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14318–14324.
- (8) Rachford, A. A.; Petersen, J. L.; Rack, J. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2007**, 3245–3251.
- (9) Mockus, N. V.; Marquard, S.; Rack, J. J. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2008**, *200*, 39–43.
- (10) Mockus, N. V.; Rabinovich, D.; Petersen, J. L.; Rack, J. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1458–1461.
- (11) Lutterman, D. A.; Rachford, A. A.; Rack, J. J.; Turro, C. J. *Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11002–11006.
- (12) McClure, B. A.; Rack, J. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 8556–8558.
- (13) Dieckmann, V.; Eicke, S.; Rack, J. J.; Woike, T.; Imlau, M. *Opt. Exp.* **2009**, *17*, 15052–15060.
- (14) Rack, J. J. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 78–85.
- (15) McClure, B. A.; Mockus, N. V.; Butcher, D. P.; Lutterman, D. A.; Turro, C.; Petersen, J. L.; Rack, J. J. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8084–8091.
- (16) McClure, B. A.; Abrams, E. R.; Rack, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5428–5436.
- (17) Grusenmeyer, T. A.; McClure, B. A.; Ziegler, C. J.; Rack, J. J. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4466–4470.
- (18) McClure, B. A.; Rack, J. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3895–3904.
- (19) Ciofini, I.; Daul, C. A.; Adamo, C. J. *Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 11182–11190.
- (20) (a) Yarkony, D. R. *Rev. Mod. Phys.* **1996**, *68*, 985–1013.  
 (b) Levine, B. G.; Martínez, T. J. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 613–634.  
 (c) Bearpark, M. J.; Robb, M. A. In *Reviews of Reactive Intermediate Chemistry*; Platz, M. S., Moss, R. A., Jones Jr., M., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: NJ, **2007**; pp 379–414 and references therein.
- (21) Mockus, N. V.; Petersen, J. L.; Rack, J. J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8–10.

## 3.2 Analyse des interactions métal-ligands dans les isomères du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$ par la méthode NBO

### 3.2.1 Contexte

De manière générale, la stabilité relative des isomères de liaison S et O des complexes sulfoxydes de ruthénium peut être discutée à l'aide du principe "*Hard and Soft Acid Base*" (HSAB). On considère que le soufre est un atome mou et que l'oxygène est un atome dur sur la base du nombre quantique principal associé aux orbitales qui décrivent leurs électrons de valence (les orbitales  $3s$  et  $3p$  du soufre sont plus diffuses que les orbitales  $2s$  et  $2p$  de l'oxygène). Par conséquent, lorsque le ruthénium est mou l'isomère S est le plus stable et lorsqu'il est dur, c'est l'isomère O qui est le plus stable. Le ruthénium est qualifié de dur ou mou en fonction de son degré d'oxydation. Lorsque ce dernier est supérieur ou égal à +III on le considère comme dur et lorsqu'il est égal à +II on le considère comme mou.

Les nombreuses données structurales, spectroscopiques et électrochimiques obtenues pour les complexes sulfoxydes de ruthénium ont permis de mettre en avant un facteur clef qui contribue à la stabilisation de l'isomère S par rapport à l'isomère O, à savoir le caractère  $\pi$ -accepteur du groupement sulfoxyde lorsque celui-ci est S-lié.<sup>50-52</sup> Il a par exemple été relevé que la longueur de la liaison Ru-S est particulièrement sensible au caractère  $\pi$ -accepteur ou  $\pi$ -donneur des autres ligands présents dans la sphère de coordination du ruthénium et plus particulièrement du ligand situé en position *trans*.<sup>26</sup> Plus le caractère  $\pi$ -accepteur des ligands augmente, plus la longueur de la liaison Ru-S est grande. Cette observation s'explique par la compétition qui a lieu pour les électrons des orbitales  $d\pi$  du ruthénium entre le groupement sulfoxyde S-lié et les autres ligands  $\pi$ -accepteurs. Il a également été constaté que le potentiel d'oxydation du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+}$  où L est le ligand DMSO S-lié ( $E^0 = 1,0 \text{ V vs ENH}$ ) est relativement élevé par rapport aux cas où L est le ligand pyridine  $\sigma$ -donneur et  $\pi$ -accepteur ( $E^0 = 0,30 \text{ V vs ENH}$ ) ou le ligand ammoniac uniquement  $\sigma$ -donneur ( $E^0 = 0,05 \text{ V vs ENH}$ ).<sup>53</sup> Cette observation a été attribuée à une forte stabilisation de la HOMO ( $d\pi$ ) par le ligand DMSO S-lié. Enfin, un déplacement hypsochrome des bandes d'absorption associées aux transitions MLCT ( $d\pi \rightarrow \pi^*$ ) a été observé entre les complexes suivants dans l'ordre  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{pic}]^+$  (483 nm),  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]$  (458 nm),  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py})_2]^{2+}$  (456 nm),  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NCCH}_3)_2]^{2+}$  (426 nm) et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{OSO}]^+$  (396 nm).<sup>54</sup> Comme l'énergie des orbitales  $\pi^*$  des ligands bipyridines évolue peu, les expérimentateurs ont attribué le fait que les transitions MLCT soient particulièrement

haute en énergie dans le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{OSO}]^+$  à une forte stabilisation des orbitales  $d\pi$  par le groupement sulfoxide S-lié du ligand OSO.

Si les données expérimentales tendent clairement à montrer le caractère  $\pi$ -accepteur des ligands sulfoxydes S-liés, les données théoriques sont moins catégoriques. En 2003, Adamo *et. al.*<sup>23</sup> ont montré par DFT (B3LYP + bases de qualité double- $\zeta$ ) que pour l'isomère S du complexe  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{DMSO}]^{2+}$ , la HOMO ( $d\pi$ ) est essentiellement centrée sur le ruthénium et n'implique pas de contribution du soufre. En revanche, il existe une contribution de l'oxygène dans cette orbitale pour l'isomère O. De plus, l'analyse des populations naturelles (NPA : Natural Population Analysis) sur le ruthénium, le soufre et l'oxygène montrent que lorsque le ligand DMSO est O-lié, la charge portée par le ruthénium est plus élevée que lorsque le ligand DMSO est S-lié ( $\Delta|e^-| = 0,25$ ) alors que celle sur l'oxygène reste pratiquement inchangée. Adamo *et. al.* attribuent cela à la compensation de la charge transférée par l'oxygène vers le ruthénium (donation- $\sigma$ ) par la rétrodonation  $\pi$  du ruthénium dans l'orbitale  $\pi^*(\text{S-O})$  du ligand DMSO. Adamo *et. al.* concluent que le ligand DMSO S-lié est un bon  $\sigma$ -donneur et un faible  $\pi$ -accepteur alors que ce même ligand devient un plus faible  $\sigma$ -donneur mais un bon  $\pi$ -accepteur lorsqu'il est O-lié. Ceci va donc à l'encontre de ce qui a été avancé par les expérimentateurs. Toujours pour le complexe  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{DMSO}]^{2+}$ , dans une étude plus récente effectuée par DFT avec un niveau de calcul similaire à celui utilisé par Adamo *et. al.*, Rack *et. al.*<sup>35</sup> ont montré que contrairement à la HOMO, il existe des contributions significatives des orbitales du soufre dans les orbitales HOMO-1 et HOMO-2 lorsque le ligand DMSO est S-lié. Ce dernier serait donc tout de même impliqué dans la stabilisation de certaines orbitales  $d\pi$ . L'existence de contributions du soufre dans certaines orbitales  $d\pi$  a également été mise en évidence pour le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{OSO}]^+$ .<sup>36</sup>

Pour caractériser de manière plus approfondie la nature des liaisons Ru-S et Ru-O, nous avons utilisé la méthode d'analyse NBO pour étudier les interactions métal-ligands dans tous les isomères du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$ . Cette analyse a été effectuée sur les structures optimisées en phase gaz des isomères avec niveau de calcul MPWB1K/BS2. Le calcul des charges naturelles sur le ruthénium et les ligands ont permis de quantifier le transfert de charge global ligands → ruthénium et les contributions de chaque ligand à ce transfert de charge. De plus, le calcul des NBO, l'analyse des interactions donneur-accepteur entre les NBO du ruthénium et des ligands ainsi que l'étude des contributions des différents atomes dans les NLMO ont permis d'évaluer le caractère  $\sigma$ -donneur et  $\pi$ -accepteur relatif de chaque ligand

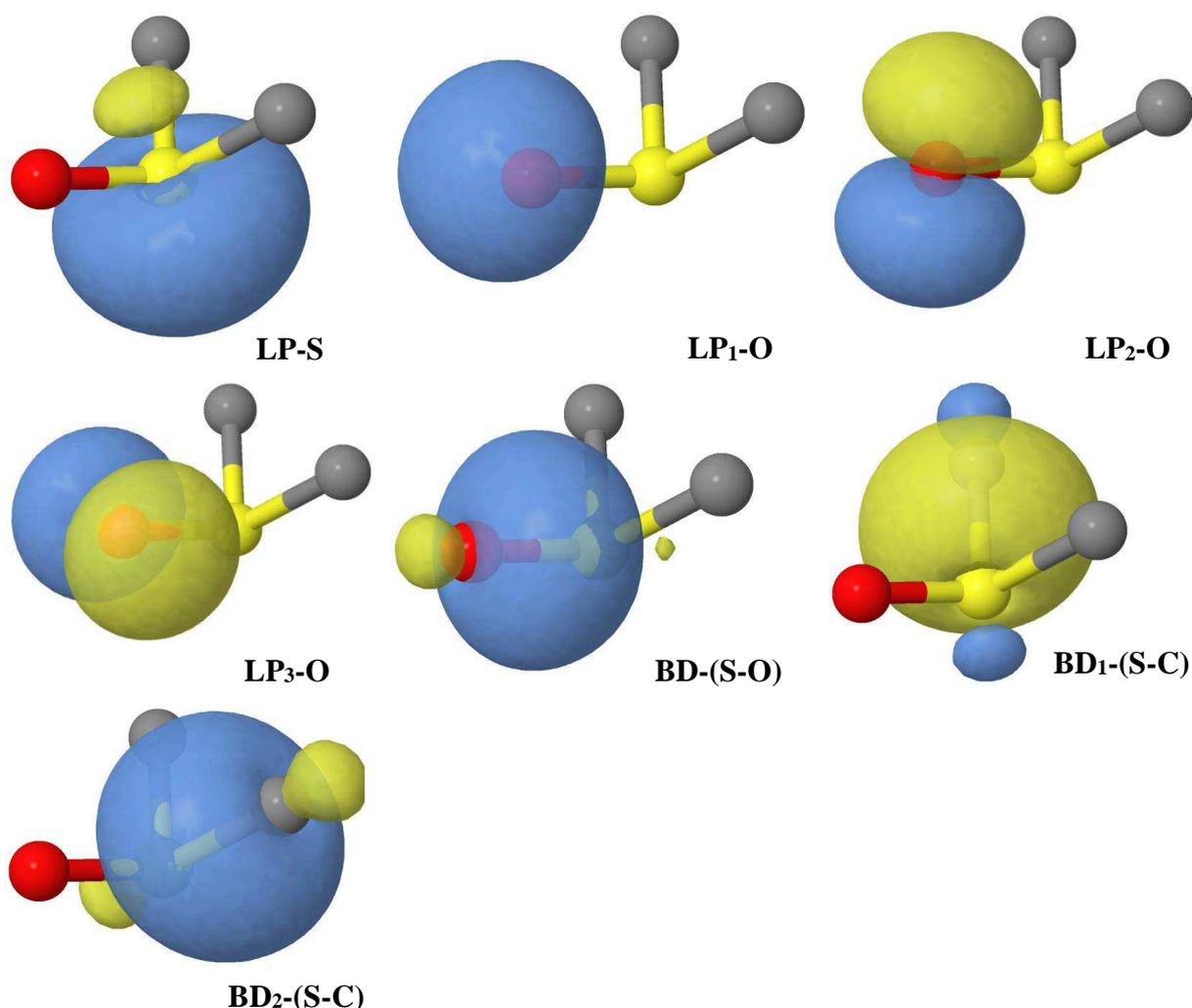
(bipyridine, DMSO S-lié et DMSO O-lié) dans tous les isomères du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$ .

### 3.2.2 Analyse de la structure électronique du DMSO par la méthode NBO

Avant de présenter les résultats obtenus pour tous les isomères du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$ , il est utile d'étudier la structure électronique du DMSO pour connaître les orbitales de cette molécule qui vont pouvoir interagir avec le ruthénium et pour avoir une référence qui permet d'évaluer la modification de la structure électronique du ligand DMSO lors de sa coordination. L'analyse NBO a été effectuée sur la géométrie du DMSO optimisée en phase gaz avec le niveau de calcul MPWB1K/BS2. Les NBO d'intérêt avec leur population ainsi que les contributions des différents atomes dans les NLMO associées à ces NBO sont données dans le tableau 2 (les NBO qui impliquent les atomes d'hydrogène ne sont pas présentées). Les NBO de ce tableau sont représentées figure 4.

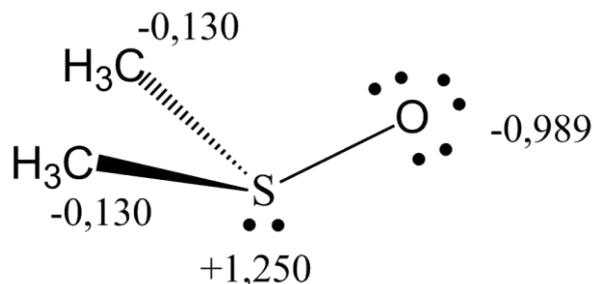
NBO	population	contributions (en %) des atomes dans les NLMO
LP-S	1,97	S : 98,6
LP <sub>1</sub> -O	1,99	O : 99,6
LP <sub>2</sub> -O	1,89	O : 94,7 / S : 3,5
LP <sub>3</sub> -O	1,82	O : 91,2 / S : 5,3 / C : 1,6 / C : 1,6
BD-(S-O)	1,99	S : 36,4 / O : 63,6
BD <sub>1</sub> -(S-C)	1,99	S : 46,2 / C : 53,8
BD <sub>2</sub> -(S-C)	1,99	S : 46,2 / 53,8

**Tableau 2.** NBO d'intérêt du DMSO avec leur population et contribution (en %) des atomes dans les NLMO associées à ces NBO. Seules les contributions supérieures à 1% sont présentées dans les NLMO. (LP : Lone pair, BD : Bond)



**Figure 4.** Représentation des NBO données dans le tableau 2.

L'analyse NBO définit une liaison de type  $\sigma$  entre le soufre et l'oxygène BD-(S-O), et deux autres liaisons de type  $\sigma$  entre le soufre et les atomes de carbone, BD<sub>1</sub>-(S-C) et BD<sub>2</sub>-(S-C). On trouve également une paire libre centrée sur le soufre (LP-S) et trois paires libres centrées sur l'oxygène (LP<sub>1</sub>-O, LP<sub>2</sub>-O et LP<sub>3</sub>-O). La paire libre centrée sur le soufre est une orbitale hybride  $sp$  qui pointe dans la direction opposée du plan défini par les atomes d'oxygène et de carbone. La forme de cette orbitale est appropriée pour effectuer une liaison de coordination avec le ruthénium. La paire libre LP<sub>1</sub>-O de l'oxygène est une orbitale hybride de type  $sp$  et les deux autres paires libres LP<sub>2</sub>-O et LP<sub>3</sub>-O sont des orbitales de type  $p$ . La structure de Lewis du DMSO définie par l'analyse NBO est représentée de manière schématique figure 5.



**Figure 5.** Représentation schématique de la structure de Lewis du DMSO avec les charges naturelles portées par les atomes de soufre et d'oxygène et par les groupements méthyles.

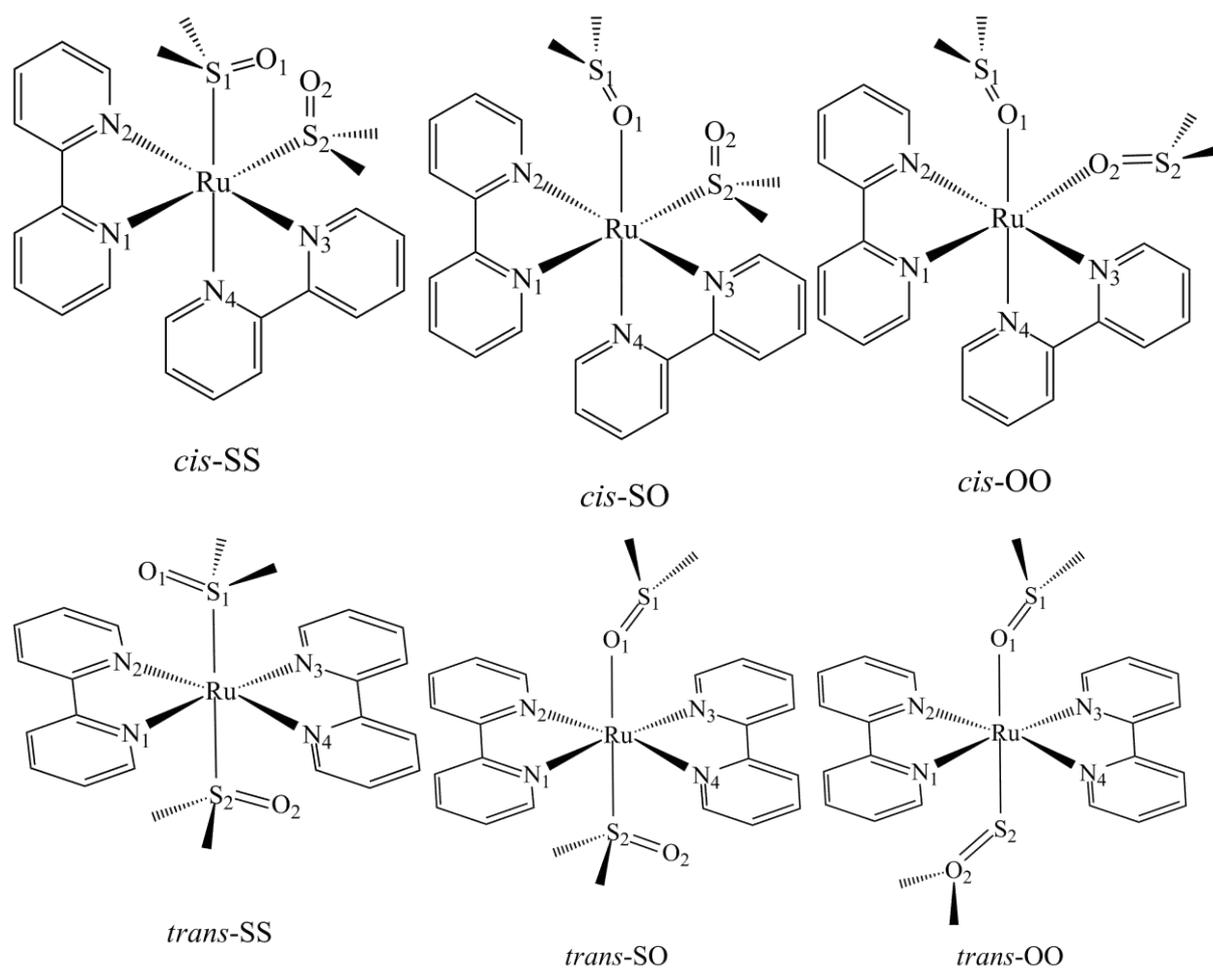
Cette structure est différente de celle communément utilisée pour représenter le DMSO et qui fait apparaître une double liaison entre le soufre et l'oxygène. En effet, dans la structure de Lewis calculée, seule une liaison simple est définie entre l'oxygène et le soufre. Compte tenu de la configuration électronique de valence de l'oxygène ( $s^2p^4$ ) qui prévoit que cet atome possède deux paires libres et peut effectuer deux liaisons  $\sigma$  avec des atomes voisins, il n'est pas étonnant que la charge naturelle calculée pour cet atome soit d'environ  $-1 |e^-|$  (3 paires libres et une liaison  $\sigma$  dans la structure de Lewis calculée, *cf* figure 5). En ce qui concerne le soufre, l'analyse NBO définit une paire libre sur cet atome et trois liaisons  $\sigma$  avec les atomes voisins. Comme la configuration électronique de valence du soufre est la même que celle de l'oxygène, cet atome porte une charge positive ( $+1,25 |e^-|$ , *cf* figure 5). Cette charge est cependant significativement supérieure à 1 du fait de la polarisation des liaisons S-C et S-O. La contribution du soufre dans les NLMO associées aux NBO  $BD-(S-O)$   $BD_1-(S-C)$  et  $BD_2-(S-C)$  permet d'évaluer la polarisation de ces liaisons. Le schéma de Lewis obtenu pour le soufre est cohérent avec la théorie VSEPR. Cette théorie permet de prévoir la géométrie d'une molécule pour laquelle un atome A est impliqué dans des liaisons avec X atomes voisins et possède E paires libres. Dans ce cadre, l'analyse NBO prévoit que le soufre a une configuration  $AX_3E_1$ . Pour ce type de configuration, la théorie VSEPR prévoit une géométrie pyramidale trigonale pour les atomes de soufre d'oxygène et de carbone, ce qui est effectivement le cas de la géométrie du DMSO optimisée.

Les populations des orbitales  $LP_2-O$  et  $LP_3-O$  présentent cependant des écarts significatifs à la population maximale de 2 électrons, ce qui montre qu'il existe des écarts significatifs à la structure de Lewis calculée (*cf* tableau 2). Ces écarts peuvent être rationalisés en analysant les interactions donneur-accepteur entre les orbitales de type Lewis et les orbitales de type non-Lewis et en étudiant les contributions des différents atomes du DMSO dans les NLMO (les interactions donneur-accepteur sont données dans le tableau A2). L'analyse des interactions

donneur-accepteur montre que la NBO LP<sub>2</sub>-O interagit principalement avec les NBO Ry\*<sub>1</sub>-S<sub>1</sub> (20 kcal.mol<sup>-1</sup>), BD\*<sub>1</sub>-(S-C) (9 kcal.mol<sup>-1</sup>) et BD\*<sub>2</sub>-(S-C) (9 kcal.mol<sup>-1</sup>) et que la NBO LP<sub>3</sub>-O interagit principalement avec les NBO Ry\*<sub>2</sub>-S<sub>1</sub> (14 kcal.mol<sup>-1</sup>), BD\*<sub>1</sub>-(S-C) (9 kcal.mol<sup>-1</sup>) et BD\*<sub>2</sub>-(S-C) (9 kcal.mol<sup>-1</sup>). Les NBO Ry\* (Ry : Rydberg) correspondent à des orbitales centrées sur un atome. Il n'est souvent pas possible de relier ces NBO aux orbitales atomiques virtuelles car elles possèdent la plupart du temps des contributions significatives d'orbitales de type *s*, *p*, *d* et *f* (c'est le cas des NBO Ry\*<sub>1</sub>-S<sub>1</sub> et Ry\*<sub>2</sub>-S<sub>1</sub>). Comme les NBO LP<sub>2</sub>-O et LP<sub>3</sub>-O sont des orbitales de type *p* dont les lobes sont perpendiculaires à l'axe défini par les atomes de soufre et d'oxygène, les délocalisations à partir de ces NBO correspondent à des interactions de type  $\pi$  entre le soufre et l'oxygène. Ces interactions sont beaucoup plus faibles que les interactions  $\sigma$  puisque les contributions des atomes autres que l'oxygène dans les NBO LP<sub>2</sub>-O et LP<sub>3</sub>-O sont inférieures à environ 5%. Cette faible contribution est la raison pour laquelle aucune liaison  $\pi$  n'est définie entre le soufre et l'oxygène lors du calcul des NBO. En effet, une liaison explicite entre deux atomes n'est définie que s'il existe une interaction significative entre deux NBO centrées sur des atomes différents, c'est-à-dire si la contribution de chaque NBO dans l'interaction entre ces deux atomes est supérieure à un certain critère (>25 % dans le programme utilisé).

### 3.2.3 Transfert de charge ligands-métal

Les structures de tous les isomères du complexe [Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> sont représentées de manière schématique figure 6. La numérotation des atomes utilisée dans cette figure est employée dans toute la discussion qui suit, pour distinguer entre les atomes de même nature. De la même manière, la numérotation suivante des ligands, bpy<sub>1</sub> (N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub>), bpy<sub>2</sub> (N<sub>3</sub>-N<sub>4</sub>), DMSO<sub>1</sub> (S<sub>1</sub>-O<sub>1</sub>) et DMSO<sub>2</sub> (S<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>) est utilisée par la suite pour distinguer entre les différents ligands.



**Figure 6.** Représentation schématique des isomères du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$ . Il est important de noter que la liaison S-O est représentée par une double liaison pour faire référence à la structure de Lewis du DMSO communément admise mais nous avons vu qu'il s'agit en fait essentiellement d'une liaison simple.

Les charges naturelles portées par le ruthénium et chaque ligand dans tous les isomères du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$  à l'état fondamental sont données dans le tableau 3 (les charges naturelles portées par les atomes de ruthénium, de soufre, d'oxygène et d'azote sont données dans le tableau A3 pour tous les isomères). Il est important de noter que les géométries optimisées des isomères *cis-SS*, *trans-SS* et *trans-OO* possède une symétrie qui fait que les charges portées par les ligands bipyridines d'une part et par les ligands DMSO d'autre part sont identiques.

	<i>cis</i>			<i>trans</i>		
	SS ( $C_2$ )	SO	OO	SS ( $C_i$ )	SO	OO ( $C_i$ )
Ru	0,143	0,399	0,660	0,156	0,374	0,664
bpy <sub>1</sub>	0,495	0,473	0,480	0,508	0,487	0,440
bpy <sub>2</sub>	0,495	0,509	0,456	0,508	0,491	0,440
DMSO <sub>1</sub>	0,433	0,221	0,209	0,414	0,210	0,227
DMSO <sub>2</sub>	0,433	0,397	0,194	0,414	0,438	0,227

**Tableau 3.** Charges naturelles portées par le ruthénium et par les ligands dans tous les isomères du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$  à l'état fondamental. La symétrie des géométries optimisées des isomères *cis*-SS, *trans*-SS et *trans*-OO est également spécifiée.

La charge portée par le ruthénium permet d'évaluer le transfert de charge global ligands → métal. Pour cela, on prend comme référence le cas formel où les ligands sont neutres et où le ruthénium est au degré d'oxydation +II. On peut tout d'abord constater que la charge portée par le ruthénium dans tous les isomères est nettement inférieure à 2 (entre 0,143  $|e^-|$  pour l'isomère *cis*-SS et 0,664  $|e^-|$  pour l'isomère *trans*-OO). Ceci n'est pas propre au complexe étudié puisque cette observation a déjà été faite pour d'autres complexes.<sup>55,23</sup> Par comparaison, la charge naturelle sur le ruthénium dans le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  est de 0,540  $|e^-|$ .<sup>55</sup> Le transfert de charge vers le ruthénium est plus important dans les isomères *cis/trans*-SS et *cis/trans* SO que pour le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (charge sur le ruthénium < 0,540  $|e^-|$ ). C'est en revanche l'inverse pour les isomères *cis/trans*-OO (charge sur le ruthénium > 0,540  $|e^-|$ ). Si on compare l'évolution de la charge naturelle sur le ruthénium, sur les ligands DMSO et sur les ligands bipyridines entre les isomères de liaison SS, SO et OO, on peut constater que l'augmentation de la charge sur le ruthénium est essentiellement due à un plus faible transfert de charge du ligand DMSO lorsqu'il est O-lié que lorsqu'il est S-lié. En effet, bien que la charge portée par les ligands bipyridines diminue légèrement entre les isomères de liaison dans l'ordre SS, SO et OO, cette modification est bien plus faible en valeur absolue que celle observée entre les ligands DMSO S-liés et O-liés.

Comme l'évolution de la charge naturelle portée par le ruthénium est essentiellement due au changement du mode de coordination des ligands DMSO, il est intéressant d'étudier l'évolution de la charge portée par les atomes de soufre et d'oxygène et par les groupements méthyles entre le ligand DMSO S-lié, le ligand DMSO O-lié et le DMSO libre. Cette information est donnée

dans le tableau 4 (les charges naturelles portées par les atomes de soufre et d'oxygène ainsi que par les groupements méthyles d'un ligand DMSO S-lié et d'un ligand DMSO O-lié évoluent peu entre les différents isomères, par conséquent nous avons choisi d'uniquement présentées celles d'un ligand DMSO S-lié de l'isomère *cis*-SS et celles du ligand DMSO<sub>1</sub> O-lié de l'isomère *cis*-SO).

	DMSO libre	DMSO S-lié ( <i>cis</i> -SS)	DMSO O-lié ( <i>cis</i> -SO)
S	1,250	1,507	1,266
O	-0,989	-0,986	-0,969
2CH <sub>3</sub>	-0,260	-0,091	-0,074

**Tableau 4.** Charges naturelles portées par les atomes de soufre et d'oxygène et par les groupements méthyles pour le DMSO libre, un ligand DMSO S-lié (*cis*-SS) et un ligand DMSO O-lié (*cis*-SO).

On peut observer, entre le DMSO libre et le ligand DMSO S-lié, une augmentation de  $0,257 |e^-|$  de la charge naturelle portée par le soufre, une augmentation de  $0,003 |e^-|$  de celle portée par l'oxygène et une augmentation de  $0,169 |e^-|$  de celle portée par les deux groupements méthyles. Par conséquent, le soufre et les groupements méthyles contribuent tous deux au transfert de charge du ligand DMSO S-lié vers le ruthénium (la contribution de l'oxygène est négligeable). Si l'on compare les charges portées par le soufre et les groupements méthyles d'un ligand DMSO S-lié de l'isomère *cis*-SS avec la charge globale portée par ce ligand (*cis*-SS :  $0,433 |e^-|$ , cf tableau 3), on trouve que le soufre contribue à hauteur de  $\sim 59 \%$  au transfert de charge global du ligand DMSO S-lié et que les groupements méthyles contribue à hauteur de  $\sim 39 \%$ . Pour le ligand DMSO O-lié, la charge naturelle portée par le soufre augmente de  $0,016 |e^-|$  par rapport au DMSO libre, celle portée l'oxygène augmente de  $0,020 |e^-|$  et celle portée par les groupements méthyles augmente de  $0,186 |e^-|$ . Par conséquent, le transfert de charge d'un ligand DMSO O-lié est essentiellement dû aux groupements méthyles ( $\sim 84 \%$  du transfert de charge du DMSO O-lié dans l'isomère *cis*-SO). L'effet inductif donneur des groupements méthyles joue donc un rôle important dans les interactions entre les ligands DMSO et le ruthénium.

Pour étudier plus en détail le transfert de charge bipyridine → ruthénium, les charges naturelles portées par les atomes d'azotes dans tous les isomères sont données dans le tableau 5.

atomes	<i>cis</i>			<i>trans</i>		
	SS	SO	OO	SS	SO	OO
N <sub>1</sub>	-0,431	-0,415	-0,361	-0,430	-0,406	-0,397
N <sub>2</sub>	-0,429	-0,426	-0,409	-0,416	-0,419	-0,396
N <sub>3</sub>	-0,429	-0,410	-0,409	-0,430	-0,415	-0,397
N <sub>4</sub>	-0,431	-0,384	-0,381	-0,416	-0,402	-0,396

**Tableau 5.** Charges naturelles portées par le ruthénium et les atomes d'azote dans tous les isomères du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$  à l'état fondamental.

On peut constater que la charge portée par les atomes d'azote augmente entre les différents isomères de liaison dans l'ordre SS, SO et OO. Pourtant, nous avons vu qu'au contraire, la charge globale portée par les ligands bipyridines diminue légèrement (*cf* tableau 3). Ceci est sans doute dû à une augmentation de la rétrodonation  $\pi$  du ruthénium vers les ligands bipyridines lorsqu'un ligand DMSO devient O-lié. Par conséquent cela tend à montrer que le ligand DMSO est un moins bon  $\sigma$ -donneur lorsqu'il est O-lié que lorsqu'il est S-lié.

Pour résumé, les tendances observées pour l'évolution des charges naturelles dans les isomères du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$  sont cohérentes avec celles obtenues pour le complexe  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{DMSO}]^{2+}$  (augmentation de la charge sur le ruthénium lorsqu'un ligand DMSO devient O-lié, charges naturelles portée par le soufre et l'oxygène du ligand DMSO selon son mode de coordination).<sup>23</sup> Cependant, Adamo *et. al.* ont attribué le fait que la charge sur l'oxygène reste pratiquement inchangée entre le DMSO libre et ligand DMSO O-lié à la compensation du transfert de charge de l'oxygène vers le ruthénium par la rétrodonation  $\pi$ . Nous avons vu que l'effet inductif donneur des groupements méthyles joue un rôle important dans le transfert de charge des ligands DMSO vers le ruthénium, par conséquent, il est probable que cet effet soit principalement responsable de la compensation du transfert de charge de l'oxygène du ligand DMSO O-lié, sans pour autant exclure la contribution de la rétrodonation.

### 3.2.4 NBO impliquées dans les interactions métal-ligands

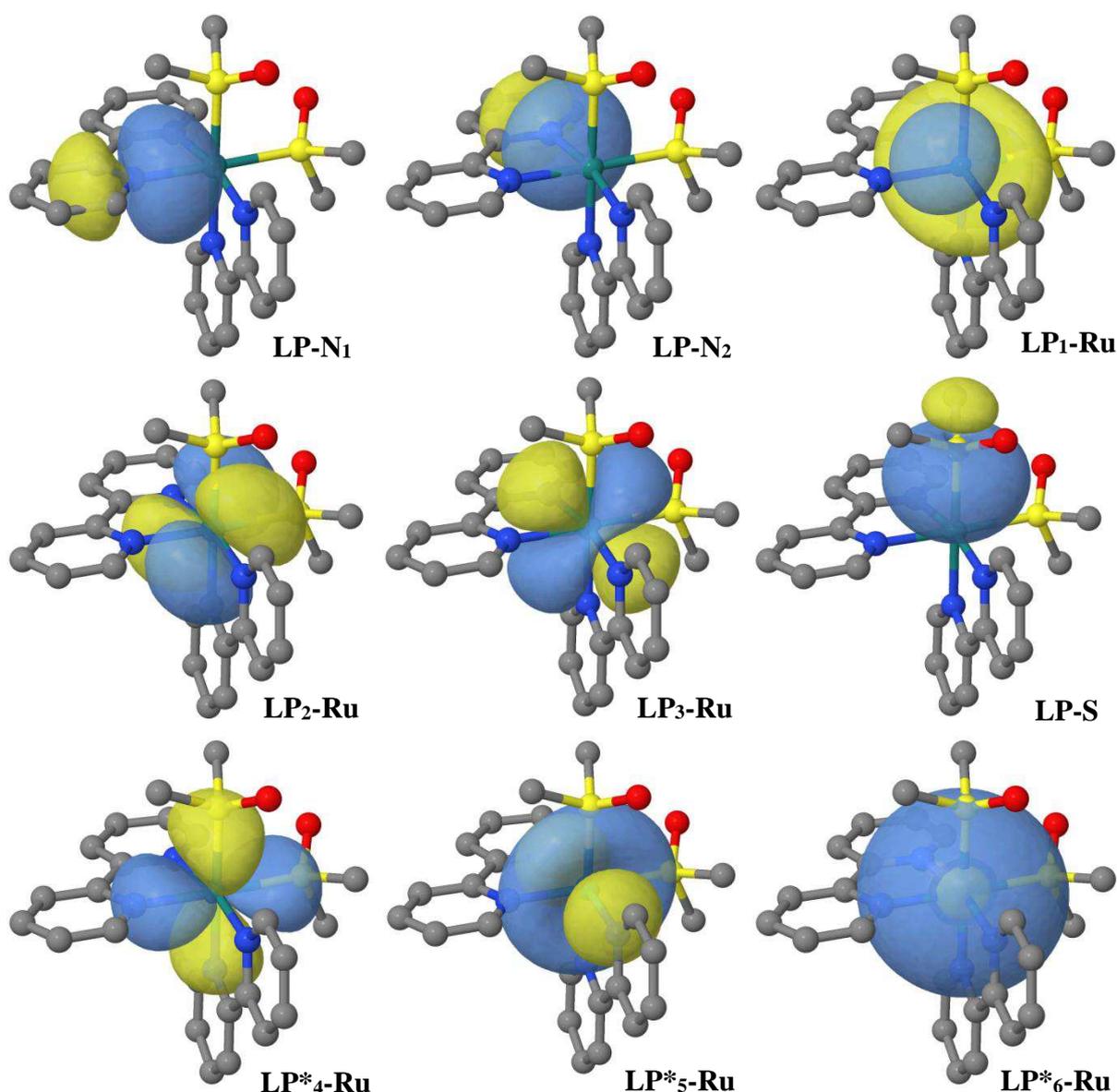
Les résultats obtenus par l'analyse NBO montrent que les NBO du ruthénium et des ligands bipyridines, DMSO S-liés et DMSO O-liés impliquées dans les interactions  $\sigma$  et  $\pi$  métal-ligands sont les mêmes dans tous les isomères, seule l'importance de ces interactions change. Par conséquent, pour présenter les NBO du ruthénium, des ligands bipyridines et des ligands DMSO S-liés impliquées dans les interactions métal-ligands, nous avons choisi d'uniquement commenter les résultats obtenus pour l'isomère *cis*-SS. De la même manière, pour présenter les NBO des ligands DMSO O-liés impliquées dans les interactions métal-ligands, nous avons choisi d'uniquement commenter les résultats obtenus pour l'isomère *cis*-SO (seules les NBO du ligand O-lié seront commentées dans ce cas).

#### a) NBO du ruthénium, des ligands bipyridines et des ligands DMSO S-liés impliquées dans les interactions métal-ligands (isomère *cis*-SS)

Les NBO impliquées dans les interactions métal-ligands pour l'isomère *cis*-SS sont données dans le tableau 6 et représentées figure 7 (les tableaux A4-A9 résument les informations relatives aux NBO d'intérêt pour tous les isomères). Comme cet isomère possède une symétrie  $C_2$ , seules les NBO qui impliquent des atomes non équivalents dans cette symétrie sont présentées (les atomes  $N_3$ ,  $N_4$  et  $S_2$  sont respectivement équivalents aux atomes  $N_2$ ,  $N_1$  et  $S_1$ )

NBO	population
LP- $N_1$	1,67
LP- $N_2$	1,68
LP <sub>1</sub> -Ru	1,94
LP <sub>2</sub> -Ru	1,93
LP <sub>3</sub> -Ru	1,89
LP- $S_1$	1,58
LP* <sub>4</sub> -Ru	0,93
LP* <sub>5</sub> -Ru	0,82
LP* <sub>6</sub> -Ru	0,29

**Tableau 6.** NBO impliquées dans les interactions métal-ligands dans l'isomère *cis*-SS et population de ces NBO. Les NBO sans exposant sont de type Lewis et les NBO avec l'exposant \* sont de type non-Lewis.



**Figure 7.** Représentation des NBO données dans le tableau 6.

On peut constater que l'analyse NBO ne définit aucune liaison métal-ligands mais uniquement des paires libres centrées sur le ruthénium et les atomes qui lui sont coordonnés. Comme nous l'avons vu lors de l'étude de la structure électronique du DMSO libre, une liaison entre deux atomes n'est reconnue pendant le calcul des NBO que si la contribution de deux NHO en interaction est suffisante. Comme les liaisons de coordination sont fortement polarisées, celles-ci ne sont pas reconnues dans le calcul des NBO.

Les populations des NBO de type Lewis présentées dans le tableau 6 sont significativement inférieures à 2. De plus les NBO de type non-Lewis LP\*<sub>4</sub>-Ru, LP\*<sub>5</sub>-Ru, LP\*<sub>6</sub>-Ru centrées sur le ruthénium ont une population particulièrement élevée pour ce type d'orbitales. Par conséquent, il existe de forts écarts à la structure de Lewis calculée. Nous allons voir, à l'aide

de l'analyse des interactions donneur-accepteur, que ces écarts correspondent à des délocalisations soit à partir des NBO des ligands vers le ruthénium (donation  $\sigma$ ), soit à partir des NBO du ruthénium vers les ligands (rétrodonation  $\pi$ ) (l'ensemble des interactions donneur-accepteur entre le ruthénium et les ligands calculées pour l'isomère *cis*-SS sont données dans les tableaux A10-A13). Les principales interactions entre les NBO de type Lewis d'un ligand bipyridine et les NBO de type non-Lewis du ruthénium sont celles entre les NBO LP-N<sub>1</sub>, LP-N<sub>2</sub> et les NBO LP\*<sub>4</sub>-Ru, LP\*<sub>5</sub>-Ru, LP\*<sub>6</sub>-Ru. Les énergies de stabilisation liées à ces interactions sont comprises entre  $\sim 30 \text{ kcal.mol}^{-1}$  et  $\sim 90 \text{ kcal.mol}^{-1}$  (cf tableau A10). Les autres interactions donneur-accepteur sont toutes inférieures à  $\sim 10 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . De la même manière, les principales interactions donneur-accepteur entre les NBO de type Lewis d'un ligand DMSO S-lié et les NBO de type non-Lewis du ruthénium sont celles entre la NBO LP-S<sub>1</sub> et les NBO LP\*<sub>4</sub>-Ru, LP\*<sub>5</sub>-Ru, LP\*<sub>6</sub>-Ru. Les énergies de stabilisation issues de ces interactions sont comprises entre  $\sim 56 \text{ kcal.mol}^{-1}$  et  $\sim 100 \text{ kcal.mol}^{-1}$  (cf tableau A11). Les autres interactions donneur-accepteur donnent toutes des énergies de stabilisation inférieures à  $\sim 10 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Les paires libres LP-N<sub>1</sub>, LP-N<sub>2</sub> et LP-S<sub>1</sub> (LP-S<sub>1</sub> correspond à la NBO LP-S du soufre dans le ligand DMSO libre) correspondent à des orbitales hybrides *sp* qui pointent dans la direction du ruthénium, les paires libres LP\*<sub>4</sub>-Ru, LP\*<sub>5</sub>-Ru sont des orbitales de type *d* dont les lobes pointent dans la direction des ligands et la paire libre LP\*<sub>6</sub>-Ru est une orbitale de type *s* (cf figure 7). Par conséquent, les interactions entre les NBO LP-N<sub>1</sub>, LP-N<sub>2</sub> et LP-S<sub>1</sub> centrées sur les ligands et les NBO LP\*<sub>4</sub>-Ru, LP\*<sub>5</sub>-Ru et LP\*<sub>6</sub>-Ru centrées sur le ruthénium sont associées aux liaisons de coordination et à la donation  $\sigma$ .

Nous allons maintenant nous intéresser aux interactions donneur-accepteur entre les NBO de type Lewis du ruthénium (LP<sub>1</sub>-Ru, LP<sub>2</sub>-Ru et LP<sub>3</sub>-Ru) et les NBO de type non-Lewis des ligands. Comme les NBO LP<sub>1</sub>-Ru, LP<sub>2</sub>-Ru et LP<sub>3</sub>-Ru sont des orbitales de type *d* dont les lobes ne pointent pas dans la direction des ligands (cf figure 7), les interactions donneur-accepteur entre ces NBO et les NBO de type non-Lewis des ligands sont associées à la rétrodonation  $\pi$ . L'étude de ces interactions montre que les NBO LP<sub>1</sub>-Ru, LP<sub>2</sub>-Ru et LP<sub>3</sub>-Ru interagissent avec de nombreuses NBO de type non-Lewis centrées sur les ligands mais que les énergies de stabilisation associées à ces interactions sont assez faibles ( $< \sim 3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , cf tableau A12-A13). Il n'est donc pas possible de mettre en avant une ou quelques NBO vers lesquelles s'effectue spécifiquement la rétrodonation. On peut tout de même constater que les NBO accepteurs des ligands bipyridines sont principalement des NBO Ry\* centrées sur les azotes et des NBO BD\* associées aux liaisons  $\pi$  N-C. Les NBO accepteurs des ligands DMSO S-liés

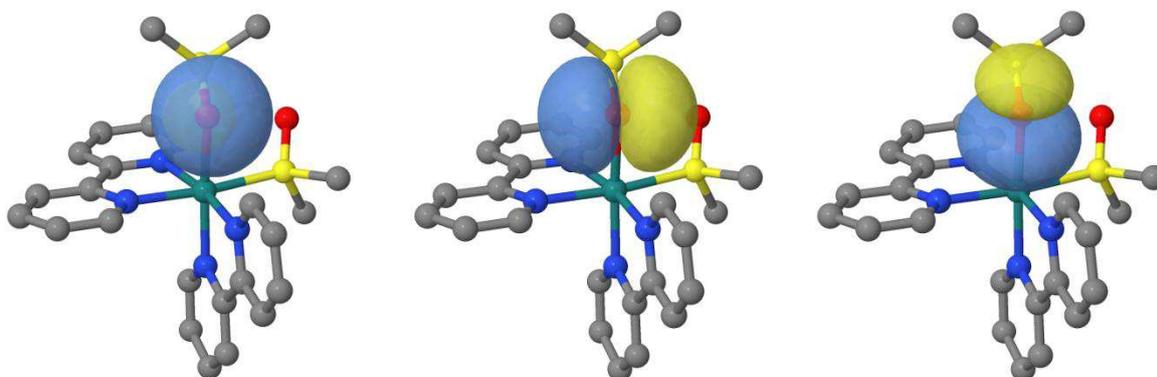
sont soit des NBO Ry\* centrées sur le soufre, soit des NBO BD\* associées aux liaisons  $\sigma$  S-C et S-O. Si on somme toutes les énergies de stabilisation supérieures à 1 kcal.mol<sup>-1</sup>, on trouve que l'énergie de stabilisation des NBO de type Lewis du ruthénium par un ligand bipyridine est d'environ 16 kcal.mol<sup>-1</sup> et d'environ 10 kcal.mol<sup>-1</sup> pour un ligand DMSO S-lié. Ceci montre que la rétrodonation  $\pi$  est faible mais significative.

### b) NBO des ligands DMSO O-liés impliquées dans les interactions métal-ligands (isomère *cis*-SO)

Nous allons maintenant nous intéresser aux NBO impliquées dans les interactions entre le ruthénium et le ligand DMSO O-lié dans l'isomère *cis*-SO. Les NBO susceptibles d'être responsables de la donation  $\sigma$  du ligand DMSO O-lié sont les paires libres de l'oxygène. Ces NBO sont données dans le tableau 7 avec leurs populations et sont présentées figure 8.

NBO	population
LP <sub>1</sub> -O	1,97
LP <sub>2</sub> -O	1,90
LP <sub>3</sub> -O	1,76

**Tableau 7.** NBO associées aux paires libres de l'atome d'oxygène O<sub>1</sub> du ligand DMSO O-lié dans l'isomère *cis*-SO et population de ces NBO.



**Figure 8.** Représentation des NBO associées aux paires libres de l'atome d'oxygène du ligand DMSO O-lié dans l'isomère *cis*-SO

La paire libre LP<sub>2</sub>-O<sub>1</sub> est une orbitale de type *p* qui correspond à la paire libre LP<sub>3</sub>-O de l'oxygène dans le DMSO libre. Les deux paires libres LP<sub>1</sub>-O<sub>1</sub> et LP<sub>3</sub>-O<sub>1</sub> sont des orbitales hybrides de type *sp* qui sont différentes des paires libres LP<sub>1</sub>-O et LP<sub>2</sub>-O du DMSO libre (*cf* figure 5). Le nuage électronique de l'oxygène d'un ligand DMSO O-lié est donc fortement modifié par rapport à celui de l'oxygène du DMSO libre. L'analyse des interactions donneur-accepteur entre les NBO de type Lewis du ligand DMSO O-lié et les NBO de type non-Lewis

du ruthénium montre que seule la NBO  $LP_3-O_1$  interagit significativement avec le ruthénium et plus particulièrement avec les NBO  $LP^*_5-Ru$  et  $LP^*_6-Ru$  (*cf* tableau A14). L'énergie de stabilisation issue de l'interaction donneur-accepteur entre la NBO  $LP_3-O_1$  avec ces dernières est d'environ 40 kcal.mol<sup>-1</sup> ( $LP^*_5-Ru$ ) et d'environ 62 kcal.mol<sup>-1</sup> ( $LP^*_6-Ru$ ). Les autres interactions donneur-accepteur sont toutes inférieures à environ 7 kcal.mol<sup>-1</sup>. Comme la paire libre  $LP_3-O_1$  pointe vers le ruthénium, celle-ci est donc responsable de la donation  $\sigma$  du ligand DMSO O-lié. Quant aux interactions  $\pi$ , l'analyse des interactions donneur-accepteur entre les NBO de type Lewis du ruthénium et les NBO de type non-Lewis du ligand DMSO O-lié montrent que celles-ci ont toutes des énergies de stabilisation inférieures à environ 1 kcal.mol<sup>-1</sup> (tableau A15). Par conséquent, la rétrodonation  $\pi$  vers un ligand DMSO O-bonded est insignifiante.

### c) Bilan

A ce stade, nous avons vu quelles sont les principales NBO du ruthénium, des ligands bipyridines, des ligands DMSO S-liés et des ligands DMSO O-liés qui sont impliquées dans la donation  $\sigma$ . Ces NBO correspondent aux paires libres centrées sur les atomes directement coordonnés au ruthénium et dont les lobes pointent vers le ruthénium. Cette donation s'effectue vers deux orbitales de type  $d$  et une orbitale de type  $s$  du ruthénium. Nous avons également vu quelles sont les NBO du ruthénium qui sont principalement responsables de la rétrodonation  $\pi$ . Ces NBO sont trois orbitales de type  $d$  qui peuvent être assimilées aux orbitales  $d\pi$ . La rétrodonation  $\pi$  du ruthénium vers un ligand bipyridine et vers un ligand DMSO S-lié est particulièrement faible par rapport à la donation  $\sigma$  de ces ligands mais significative pour jouer un rôle dans la stabilisation des orbitales  $d\pi$ . En revanche la rétrodonation  $\pi$  vers un ligand DMSO O-lié est négligeable. Ce résultat montre que la rétrodonation  $\pi$  ne joue aucun rôle dans la compensation de la charge transférée par l'oxygène (donation  $\sigma$ ) d'un ligand DMSO O-lié vers le ruthénium comme l'avait avancé Adamo *et. al.* pour expliquer que la charge naturelle de cet atome est pratiquement identique dans le ligand DMSO O-lié et dans le DMSO libre. Au contraire, le fait que la rétrodonation  $\pi$  vers le ligand DMSO O-lié est négligeable montre que cette compensation est uniquement due à l'effet inductif donneur des groupements méthyles du ligand DMSO.

### 3.2.5 Caractères relatifs $\sigma$ -donneur et $\pi$ -accepteur des ligands bipyridines, DMSO S-liés et DMSO O-liés

Pour évaluer le caractère relatif  $\sigma$ -donneur des différents ligands, nous allons nous baser sur la contribution du ruthénium dans les NLMO associées à chacune des NBO des ligands responsables de la donation  $\sigma$ . Le tableau 8 donne cette information pour tous les isomères.

	<i>cis</i> -SS	<i>cis</i> -SO	<i>cis</i> -OO	<i>trans</i> -SS	<i>trans</i> -SO	<i>trans</i> -OO
LP-N <sub>1</sub>	9,6	11,5	17,9	12,4	13,2	15,0
LP-N <sub>2</sub>	15,7	9,3	12,3	15,5	12,0	11,9
LP-N <sub>3</sub>	16,2	13,5	17,5	10,7	9,8	14,1
LP-N <sub>4</sub>	9,6	18,8	14,3	14,4	17,9	10,8
LP-S <sub>1</sub>	23,9	-	-	20,7	-	-
LP-O <sub>1</sub>	-	8,9	7,3	-	7,5	11,1
LP-S <sub>2</sub>	23,9	24,8	-	20,7	26,7	-
LP-O <sub>2</sub>	-	-	6,3	-	-	10,7

**Tableau 8.** Contribution (en %) du ruthénium dans les NLMO associées aux NBO des ligands responsables de la donation  $\sigma$  dans tous les isomères du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$ .

Par la suite, chaque NLMO sera désignée par le nom de la NBO "parent" à laquelle elle est associée. On peut constater que la contribution du ruthénium dans les NLMO LP-S<sub>1</sub> et LP-S<sub>2</sub> varie entre 20,7 % et 26,7 % dans les différents isomères, celle dans les NLMO LP-N<sub>1</sub>, LP-N<sub>2</sub>, LP-N<sub>3</sub> et LP-N<sub>4</sub> varie entre 9,3 % et 18,8 % et enfin, celle dans les NLMO LP-O<sub>1</sub> et LP-O<sub>2</sub> varie entre 6,3 % et 11,1 %. Le ligand DMSO est donc beaucoup plus  $\sigma$ -donneur lorsqu'il est S-lié que lorsqu'il est O-lié. Ceci est particulièrement flagrant pour l'isomère *trans*-SO où les deux ligands DMSO sont en position *trans* et où leur mode de coordination est différent. Dans ce cas, les deux ligands DMSO partagent les mêmes orbitales  $\sigma$  du ruthénium et par conséquent il existe une compétition pour les électrons  $\sigma$  du ruthénium (effet *trans*). La contribution du ruthénium dans la NLMO LP-S<sub>2</sub> (DMSO S-lié) est de 26,7 %, ce qui est plus de trois fois et demi supérieur à la contribution du ruthénium dans la NLMO LP-O<sub>1</sub> (DMSO O-lié). Dans l'isomère *cis*-SS où les ligands DMSO S-liés sont chacun en position *trans* par rapport à un azote d'un ligand bipyridine, la contribution du ruthénium dans les NLMO LP-S<sub>1</sub> et LP-S<sub>2</sub> (23,9 %) est plus de deux fois supérieures à celle dans les NLMO LP-N<sub>1</sub> et LP-N<sub>4</sub> (9,6 %). Par conséquent, le soufre d'un ligand DMSO S-lié est plus  $\sigma$ -donneur que l'azote d'un ligand bipyridine. Le rapport de 2 observé entre les contributions mentionnées précédemment tend à

montrer que le ligand DMSO S-lié monodentate et le ligand bipyridine bidentate ont des caractères  $\sigma$ -donneurs comparables.

Les tableaux 9 et 10 donnent la contribution de chaque ligand dans les NLMO associées aux NBO du ruthénium responsables de la rétrodonation  $\pi$  (LP<sub>1</sub>-Ru, LP<sub>2</sub>-Ru et LP<sub>3</sub>-Ru) pour les isomères *cis* et les isomères *trans*. Cette information permet d'évaluer le caractère relatif  $\pi$ -accepteur des différents ligands.

	<i>cis</i> -SS			<i>cis</i> -SO			<i>cis</i> -OO		
	LP <sub>1</sub>	LP <sub>2</sub>	LP <sub>3</sub>	LP <sub>1</sub>	LP <sub>2</sub>	LP <sub>3</sub>	LP <sub>1</sub>	LP <sub>2</sub>	LP <sub>3</sub>
bpy <sub>1</sub>	0,78	1,01	1,78	1,31	1,13	1,64	1,04	1,75	3,25
bpy <sub>2</sub>	0,78	1,01	1,78	0,76	0,95	3,27	1,10	1,61	3,69
DMSO <sub>1</sub>	0,68	0,64	1,05	0,24	0,53	0,08	0,24	0,09	0,12
DMSO <sub>2</sub>	0,68	0,64	1,05	0,15	1,58	1,47	0,06	0,12	0,13

**Tableau 9.** Contribution (en %) de chaque ligand dans les NLMO associées aux NBO du ruthénium responsables de la rétrodonation  $\pi$  dans les isomères *cis*-SS, *cis*-SO et *cis*-OO du complexe [Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.

	<i>trans</i> -SS			<i>trans</i> -SO			<i>trans</i> -OO		
	LP <sub>1</sub>	LP <sub>2</sub>	LP <sub>3</sub>	LP <sub>1</sub>	LP <sub>2</sub>	LP <sub>3</sub>	LP <sub>1</sub>	LP <sub>2</sub>	LP <sub>3</sub>
bpy <sub>1</sub>	0,69	0,74	0,74	0,65	0,82	2,52	0,74	1,01	3,82
bpy <sub>2</sub>	0,69	0,73	0,73	0,88	0,87	2,82	0,74	1,01	3,87
DMSO <sub>1</sub>	0,09	0,92	0,92	0,04	0,19	0,13	0,08	0,19	0,09
DMSO <sub>2</sub>	0,09	0,92	0,92	0,21	1,91	1,44	0,08	0,19	0,09

**Tableau 10.** Contribution (en %) de chaque ligand dans les NLMO associées aux NBO du ruthénium responsables de la rétrodonation  $\pi$  dans les isomères *trans*-SS, *trans*-SO et *trans*-OO du complexe [Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.

La contribution d'un ligand DMSO S-lié varie entre 0,60 % et 1,91 % dans les différents isomères et dans les NLMO LP<sub>1</sub>-Ru, LP<sub>2</sub>-Ru et LP<sub>3</sub>-Ru, celle d'un ligand bipyridine varie entre 0,65 % et 3,87 % et celle d'un ligand DMSO O-lié varie entre 0,04 % et 0,53 %. Ces résultats montrent que le ligand DMSO est plus  $\pi$ -accepteur lorsqu'il est S-lié que lorsqu'il est O-lié. L'importance relative des caractères  $\pi$ -accepteur des ligands DMSO S-lié et O-lié peut être évaluée à l'aide des résultats obtenus pour l'isomère *trans*-SO. En effet, pour cet isomère l'effet *trans* entre les deux ligands DMSO induit une compétition pour les électrons  $\pi$  du ruthénium. La contribution du DMSO S-lié est beaucoup plus importante que celle du DMSO O-lié dans

les NLMO LP<sub>1</sub>-Ru, LP<sub>2</sub>-Ru et LP<sub>3</sub>-Ru (*cf* tableau 10). Ceci montre que le ligand DMSO S-lié est beaucoup plus  $\pi$ -accepteur que le ligand DMSO O-lié. En fait, l'écart observé montre que la rétrodonation s'effectue quasiment uniquement vers le ligand DMSO S-lié. Dans l'isomère *cis*-SS, si on somme les contributions des deux ligands DMSO S-lié, la contribution globale des ligands DMSO dans chaque NLMO est plus élevée que celle d'un ligand bipyridine (1,36 % *vs* 0,78 % dans LP<sub>1</sub>-Ru, 1,28 % *vs* 1,01 % dans LP<sub>2</sub>-Ru et 2,10 % *vs* 1,78 % dans LP<sub>3</sub>-Ru). De la même manière, dans l'isomère *trans*-SS, la somme des contributions des ligands DMSO S-liés dans les NLMO LP<sub>2</sub>-Ru (1,84 %) et LP<sub>3</sub>-Ru (1,84 %) est nettement plus élevée que celle d'un ligand bipyridine (~ 0,74 %). Cela montre que deux ligands DMSO monodentates sont plus  $\pi$ -accepteurs qu'un ligand bipyridine bidentate. Ceci explique le déplacement hypsochrome de la bande d'absorption MLCT de l'isomère *cis*-SS du complexe [Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> ( $\lambda_{\text{max}}$  : 348 nm) par rapport à la bande d'absorption MLCT du complexe [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> ( $\lambda_{\text{max}}$  : 450 nm).<sup>54</sup> Il est intéressant de noter que les contributions des ligands bipyridines sont sensibles au mode de coordination des ligands. En effet, celles-ci augmentent de manière générale entre les isomères de liaison dans l'ordre SS, SO et OO (les contributions des ligands bipyridines dans la NLMO LP<sub>3</sub>-Ru des isomères *cis*-OO et *trans*-OO est particulièrement élevée). Ces augmentations permettent de compenser en partie l'absence de rétrodonation vers les ligands DMSO O-liés des isomères de liaison SO et OO. Ceci confirme l'argument qui a été avancé pour expliquer la diminution de la charge naturelle portée par les ligands bipyridines entre les isomères de liaison dans l'ordre SS, SO et OO, à savoir l'augmentation de la rétrodonation  $\pi$  vers les ligands bipyridines quand le ligand DMSO devient O-lié.

### 3.2.6 Conclusion

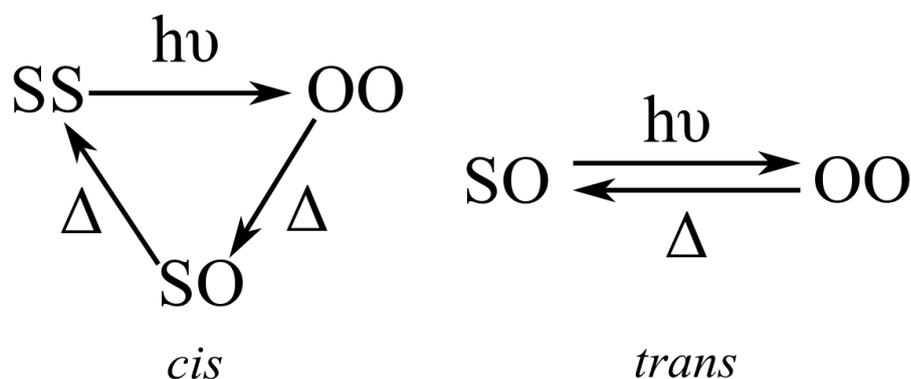
L'étude théorique des interactions métal-ligands dans tous les isomères du complexe [Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> par la méthode NBO a permis de mettre clairement en évidence le caractère  $\pi$ -accepteur du ligand DMSO S-lié. De plus, nous avons montré que le ligand DMSO O-lié n'est quasiment pas  $\pi$ -accepteur contrairement à ce qui a été avancé par Adamo *et al.* Nous avons également mis en évidence que le ligand DMSO est un bon  $\sigma$ -donneur lorsqu'il est S-lié alors qu'il est un faible  $\sigma$ -donneur lorsqu'il est O-lié. Au final, le ligand DMSO S-lié est donc à la fois un bon  $\sigma$ -donneur et un bon  $\pi$ -accepteur alors que ce même ligand O-lié est un faible  $\sigma$ -donneur et n'est pratiquement pas  $\pi$ -accepteur. Compte tenu de ce résultat, il semble peu probable que l'isomérisation S → O des ligands sulfoxydes après l'oxydation du centre métallique soit uniquement due à une diminution des interactions liantes  $\sigma$  et  $\pi$  entre l'atome de soufre du ligand DMSO S-lié et le ruthénium. Nous pensons que cette réaction s'explique

principalement par l'évolution des interactions électrostatiques entre le ruthénium et les atomes de soufre et d'oxygène. En effet, le soufre possède une forte charge positive alors que l'oxygène possède une forte charge négative. Par conséquent, l'augmentation de la charge sur le ruthénium, que ce soit par son oxydation formelle en électrochimie ou par photoexcitation en enlevant un électron d'une orbitale  $d\pi$  (transition MLCT  $d\pi \rightarrow \pi^*$ ), augmente la répulsion électrostatique avec le soufre et augmente l'attraction électrostatique avec l'oxygène.

### 3.3 Etude des propriétés d'absorption des isomères du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$

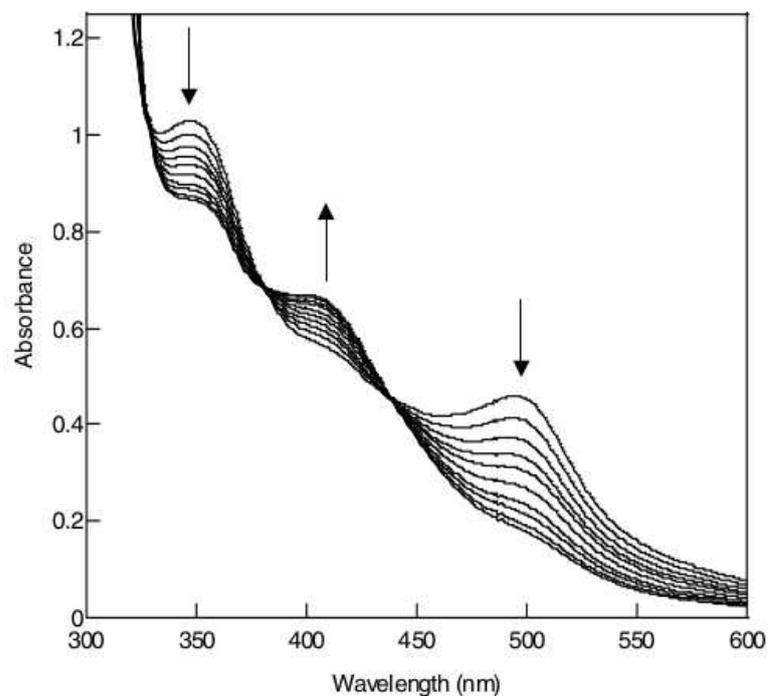
#### 3.3.1 Données expérimentales

La figure 9 résume la séquence de réaction observée à température ambiante après la photoexcitation de l'isomère *cis* et de l'isomère *trans*.<sup>21,24</sup> Dans la discussion qui va suivre, les spectres d'absorption expérimentaux des isomères présentés dans cette figure vont être décrits. Pour cela nous allons nous appuyer sur l'évolution dans le temps des spectres d'absorption des états métastables *cis*-OO, *cis*-SO et *trans*-OO en liquide ionique. Il est important de noter que les valeurs des maxima d'absorption expérimentaux en liquide ionique et dans le DMSO sont les mêmes (les spectres d'absorption calculés présentés plus tard ont été obtenus dans le DMSO).



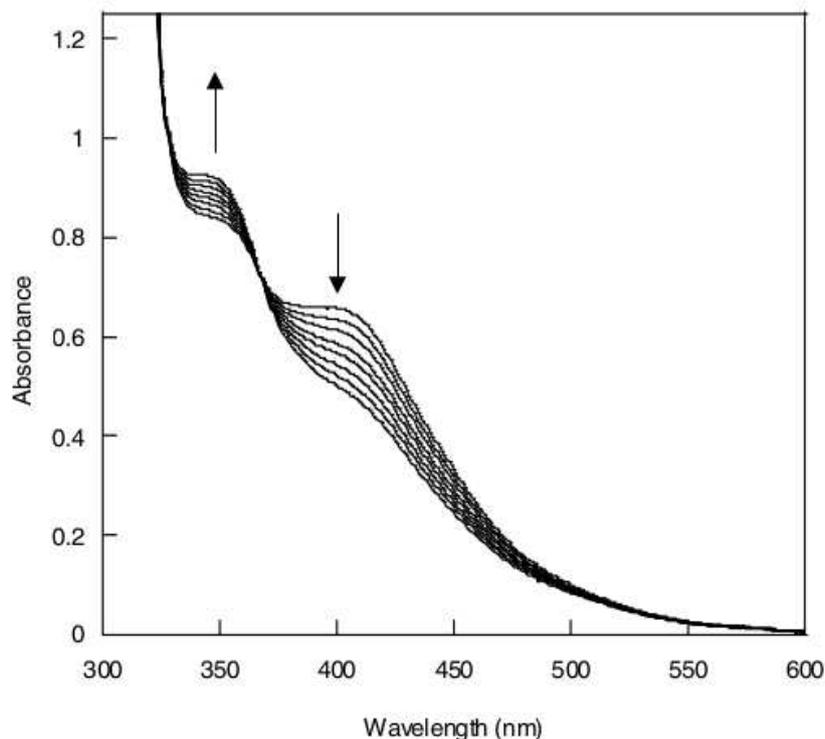
**Figure 9.** Séquence de réactions observées expérimentalement après la photoexcitation de l'isomère *cis* (à gauche) et de l'isomère *trans* (à droite). Cette séquence a été observée dans le DMSO et en liquide ionique.

L'irradiation prolongée de l'isomère *cis*-SS stable permet de former l'isomère *cis*-OO métastable. A température ambiante et dans le noir, la conversion thermique de ce dernier donne lieu à la formation de l'isomère *cis*-SO également métastable. L'évolution du spectre d'absorption de l'isomère *cis*-OO pendant cette étape est donnée figure 10.



**Figure 10.** Evolution dans le temps du spectre d'absorption de l'isomère *cis*-OO en liquide ionique.<sup>24</sup>

Le spectre d'absorption de l'isomère *cis*-OO présente deux bandes d'absorption dont les maxima sont situés à 347 nm et 496 nm. Le dernier spectre enregistré est celui de l'isomère *cis*-SO et présente une bande d'absorption dont le maxima est situé à environ 410 nm. L'isomère *cis*-SO étant également métastable, sa conversion thermique a lieu (dans le noir et à température ambiante) et aboutit à la reformation de l'isomère stable *cis*-SS. L'évolution dans le temps du spectre d'absorption de l'isomère *cis*-SO pendant cette étape est donnée figure 11.



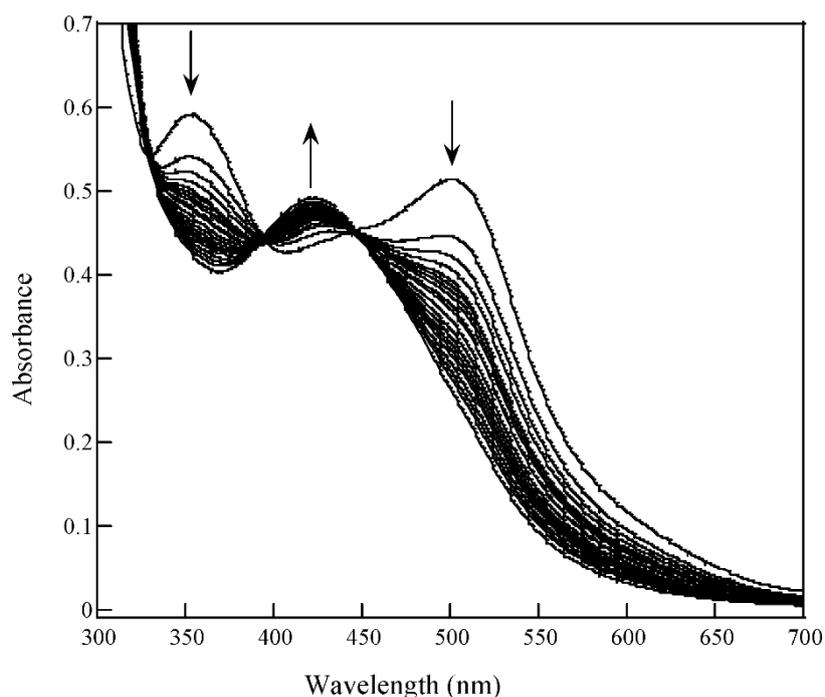
**Figure 11.** Evolution dans le temps du spectre d'absorption de l'isomère *cis*-SO en liquide ionique.<sup>24</sup>

Le dernier spectre enregistré est celui de l'isomère *cis*-SS et présente une bande d'absorption située à 348 nm.

L'isomère *cis*-SS est le seul dont la structure a été caractérisée par diffraction des rayons X. Les spectres d'absorption des isomères *cis*-SO et *cis*-OO ont été attribués sur la base du déplacement bathochrome de la bande d'absorption située à 348 nm de l'isomère *cis*-SS. Les données obtenues en RMN  $^1\text{H}$  (résonance des protons des groupements méthyles du ligand DMSO) et en spectroscopie IR (fréquences de vibration des liaisons S-O, Ru-S et Ru-O) ont également permis d'appuyer l'attribution des spectres des isomères *cis*-SO et *cis*-OO.

L'irradiation prolongée de l'isomère stable *trans*-SO permet la formation de l'isomère métastable *trans*-OO (*cf* figure 9). La conversion thermique de ce dernier a ensuite lieu (dans le noir et à température ambiante) et aboutit à la reformation de l'isomère stable *trans*-SO. L'évolution dans le temps du spectre d'absorption de l'isomère *trans*-SO associée à cette étape est donnée figure 12. Le premier spectre enregistré (*trans*-OO) présente deux bandes d'absorption situées à 351 nm et 497 nm et le dernier spectre enregistré (*trans*-SO) présente une seule bande d'absorption située à 420 nm. L'attribution des spectres d'absorption des isomères *trans*-SO et *trans*-OO a été effectuée par comparaison avec les spectres d'absorption des isomères *cis*-SO et *cis*-OO. Le faible déplacement bathochrome des bandes d'absorption des

isomères *trans* par rapport aux isomères *cis* (*cis*-SO : ~ 410 nm, *trans*-SO : 420 nm, *cis*-OO : 347 et 496 nm, *trans*-OO : 351 et 497 nm) a été expliqué par un champ de ligand plus faible pour les isomères *trans* du fait de la répulsion stérique des hydrogènes H<sub>a</sub>. Cet effet a également été observé pour les isomères *cis* et *trans* du complexe [Ru(bpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. L'isomère *trans*-SS n'a pas encore été observé expérimentalement par conséquent aucune donnée n'est disponible pour celui-ci.

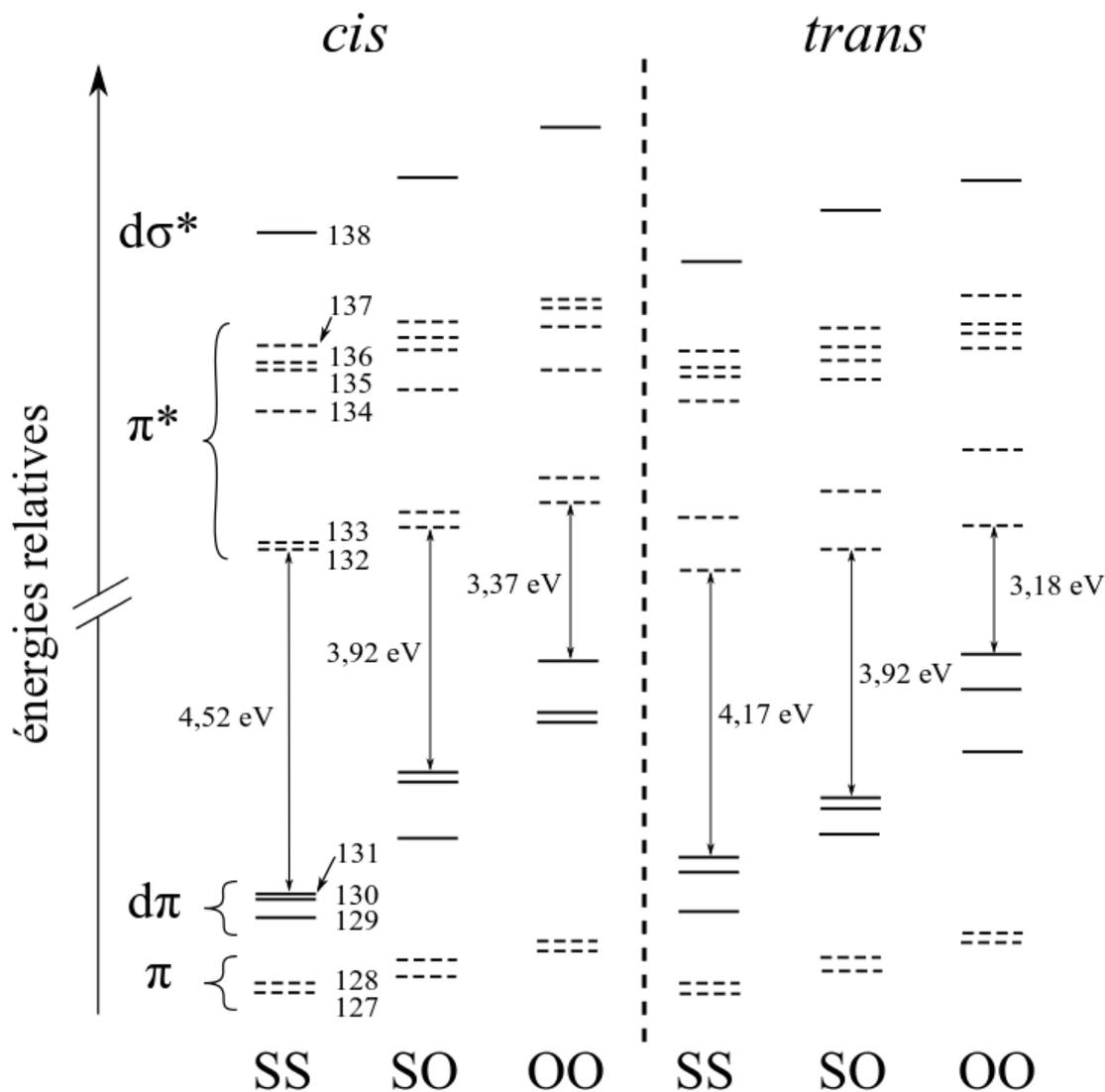


**Figure 12.** Evolution dans le temps du spectre d'absorption en liquide ionique de l'isomère *trans*-OO.<sup>24</sup>

### 3.3.2 Principales orbitales canoniques impliquées dans les monoexcitations qui décrivent les transitions électroniques verticales

Avant de présenter et de commenter les spectres d'absorption calculés, il est utile de présenter les orbitales qui vont être impliquées dans les monoexcitations qui servent à décrire les transitions électroniques verticales en TDDFT. La figure 13 donne la nature et l'énergie relative de ces orbitales pour tous les isomères. Dans tous les cas, les deux orbitales les plus basses en énergie sur cette figure sont des orbitales  $\pi$  (127 et 128) centrées sur les ligands bipyridines. L'énergie de ces orbitales évolue peu entre les différents isomères. Au-dessus de ces orbitales, on trouve les trois orbitales  $d\pi$  (129-131) essentiellement centrées sur le ruthénium. L'énergie de ces orbitales augmente fortement entre les isomères de liaison SS, SO et OO. En effet, l'énergie de l'orbitale  $d\pi$  de plus basse énergie augmente de ~ 0,49 eV entre les

isomères *cis*-SS et *cis*-SO et de  $\sim 0,73$  eV entre les isomères *cis*-SO et *cis*-OO (*trans*-SS  $\rightarrow$  *trans*-SO : 0,44 eV; *trans*-SO  $\rightarrow$  *trans*-OO : 0,55 eV).



**Figure 13.** Diagramme d'énergie des principales orbitales canoniques qui sont impliquées dans les monoexcitations qui décrivent les transitions électroniques calculées. Ces orbitales ont été calculées au niveau de calcul PBE0/BS2 dans le DMSO (PCM) sur les géométries optimisées des isomères en phase gaz.

Les énergies des deux orbitales dπ de plus haute énergie suivent la même tendance. L'évolution de l'énergie des orbitales dπ est en accord avec les résultats obtenus lors de l'analyse des interactions métal-ligands, à savoir que le ligand DMSO S-lié qui est un bon π-accepteur stabilise les orbitales dπ. Au-dessus des orbitales dπ, on trouve un ensemble d'orbitales π\* (132-

137) centrées sur les ligands bipyridines. L'énergie de ces orbitales évolue peu entre les différents isomères. Le gap d'énergie HOMO-LUMO (131-132) est évidemment considérablement modifié entre les isomères SS, SO et OO compte tenu de l'évolution de l'énergie des orbitales  $d\pi$  (cf figure 13). Pour tous les isomères, l'orbitale 138 est une orbitale  $d\sigma^*$  pour laquelle il existe des interactions antiliantes avec l'atome coordonné au ruthénium de chaque ligand DMSO. Pour les isomères *trans*, cette orbitale implique uniquement des interactions antiliantes avec les ligands DMSO (pseudo  $d_{z^2}$ ) et pour les isomères *cis* cette orbitale implique également des interactions antiliantes avec les atomes N<sub>1</sub>, N<sub>4</sub> (pseudo  $d_{x^2-y^2}$ ) (les orbitales  $d\sigma^*$  138 de tous les isomères sont représentées figure A2). L'énergie relative de cette orbitale augmente significativement entre les différents isomères de liaison SS, SO et OO mais dans une moindre mesure que les orbitales  $d\pi$  (cf figure 13). Ce résultat est assez surprenant puisque l'analyse des interactions métal-ligands a montré que le ligand DMSO est plus  $\sigma$ -donneur lorsqu'il est S-lié que lorsqu'il est O-lié. Par conséquent on s'attend à ce que l'orbitale  $d\sigma^*$  soit déstabilisée lorsque le ligand DMSO est S-lié par rapport à lorsqu'il est O-lié. De manière générale, l'énergie de stabilisation issue de l'interaction de deux orbitales dépend du recouvrement entre ces dernières et de leurs énergies relatives. Compte tenu de la forte charge positive sur le soufre lorsque le DMSO est S-lié ( $\sim + 1,5 |e^-|$ ) et de la forte charge négative sur l'oxygène ( $\sim - 1 |e^-|$ ), il est possible que le doublet non-liant du soufre responsable de la donation  $\sigma$  soit plus bas en énergie que le doublet non-liant de l'oxygène responsable de cette interaction. Par conséquent, il est probable que la différence d'énergie entre les orbitales  $d\sigma$  du ruthénium et le doublet non-liant de l'oxygène soit plus petite que la différence d'énergie entre les orbitales  $d\sigma$  et le doublet non-liant du soufre. D'où une plus forte déstabilisation des orbitales  $d\sigma^*$  lorsque le ligand DMSO est O-lié que lorsque il est S-lié.

La position de l'autre orbitale  $d\sigma^*$  ( $\neq 138$ ) qui implique des interactions antiliantes avec les atomes d'azotes  $N_2$  et  $N_3$  (pseudo  $d_{z^2}$ ) pour les isomères *cis* et qui implique des interactions antiliantes avec tous les atomes d'azotes (pseudo  $d_{x^2-y^2}$ ) pour les isomères *trans* varie selon les isomères (ces orbitales sont représentées figure A3). Le tableau 11 donne la position et l'énergie relative de cette orbitale dans les différents isomères.

	position	énergie
<i>cis</i> -SS	139	<b>0,00</b>
<i>cis</i> -SO	140	0,42
<i>cis</i> -OO	146	1,16
<i>trans</i> -SS	139	0,25
<i>trans</i> -SO	142	0,62
<i>trans</i> -OO	146	1,16

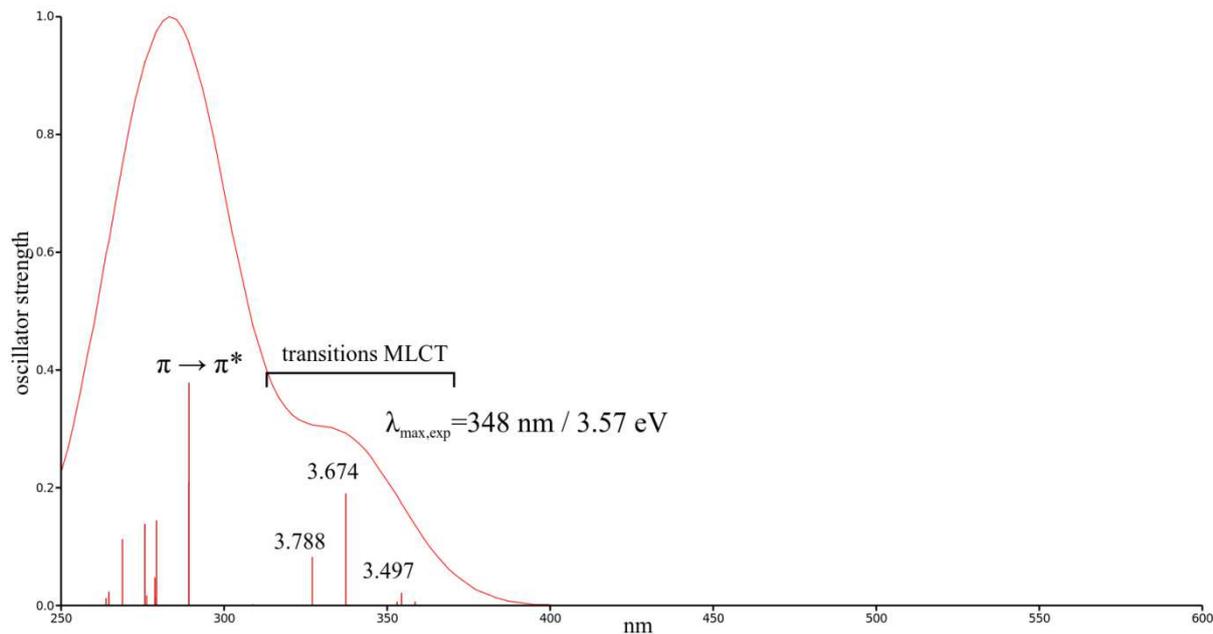
**Tableau 11.** Position et énergie relative (en eV) de l'orbitale  $d\sigma^*$  qui implique des interactions antiliantes avec les atomes d'azote  $N_2$  et  $N_3$  dans les isomères *cis* et avec tous les atomes d'azotes dans les isomères *trans* (PBE0/BS2/DMSO).

On peut constater que l'énergie de cette orbitale augmente fortement pour les isomères *cis* et *trans* dans l'ordre SS, SO et OO. Cette augmentation est en accord avec l'augmentation de la donation  $\sigma$  des atomes d'azotes lorsqu'un ligand DMSO devient O-lié.

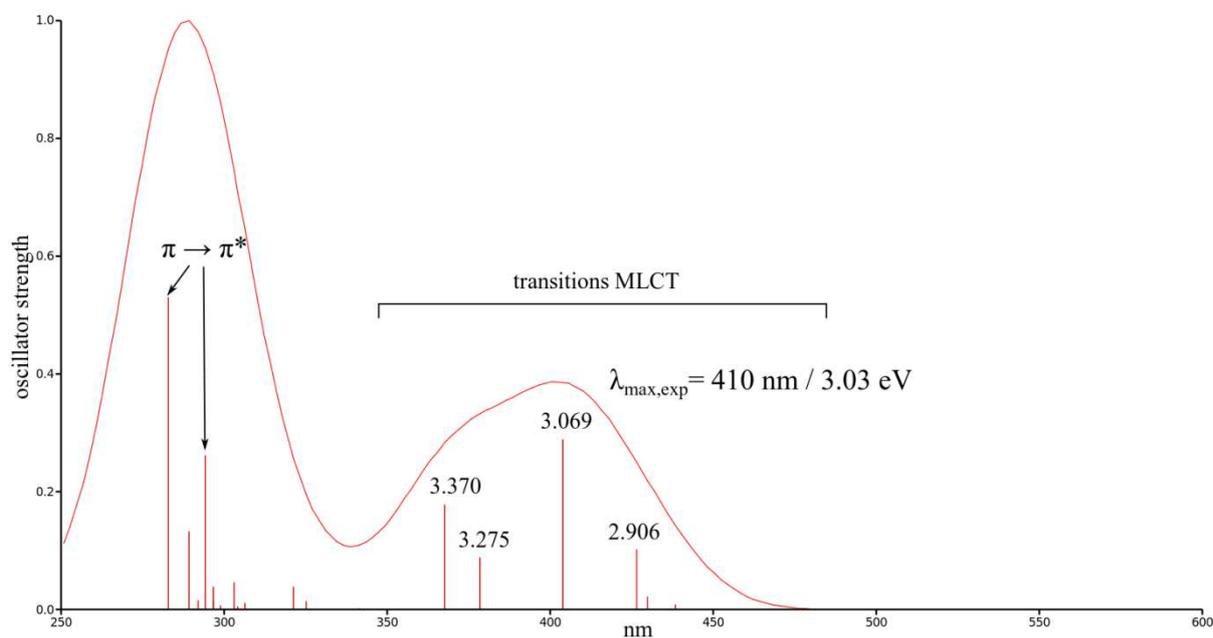
### 3.3.3 Spectres d'absorption calculés par TDDFT

Les spectres d'absorption de tous les isomères ont été obtenus avec la méthode TDDFT en calculant les 20 premières racines singulets dans le DMSO (PCM). Ces calculs ont été effectués sur les géométries optimisées en phase gaz des isomères (PBE0/BS2). La fonctionnelle PBE0 a été choisie pour les calculs TDDFT après avoir testé plusieurs autres fonctionnelles (B3LYP,  $\omega$ B97XD, LC $\omega$ PBE) pour sa capacité à reproduire quantitativement les résultats expérimentaux. Les spectres d'absorption calculés sont donnés figures 14-19. L'enveloppe de ces spectres a été obtenue en utilisant des fonctions gaussiennes (largeur à mi-hauteur de 25 nm) centrées sur chaque transition électronique. De plus, ces spectres ont été normés. Les NTO associées aux transitions électroniques avec une force d'oscillateur supérieure à 0,01 ont été calculées pour déterminer la nature de ces transitions. Celles-ci sont représentées dans les tableaux A16-A18 en annexe. Enfin, les tableaux A18-A24 donnent les informations

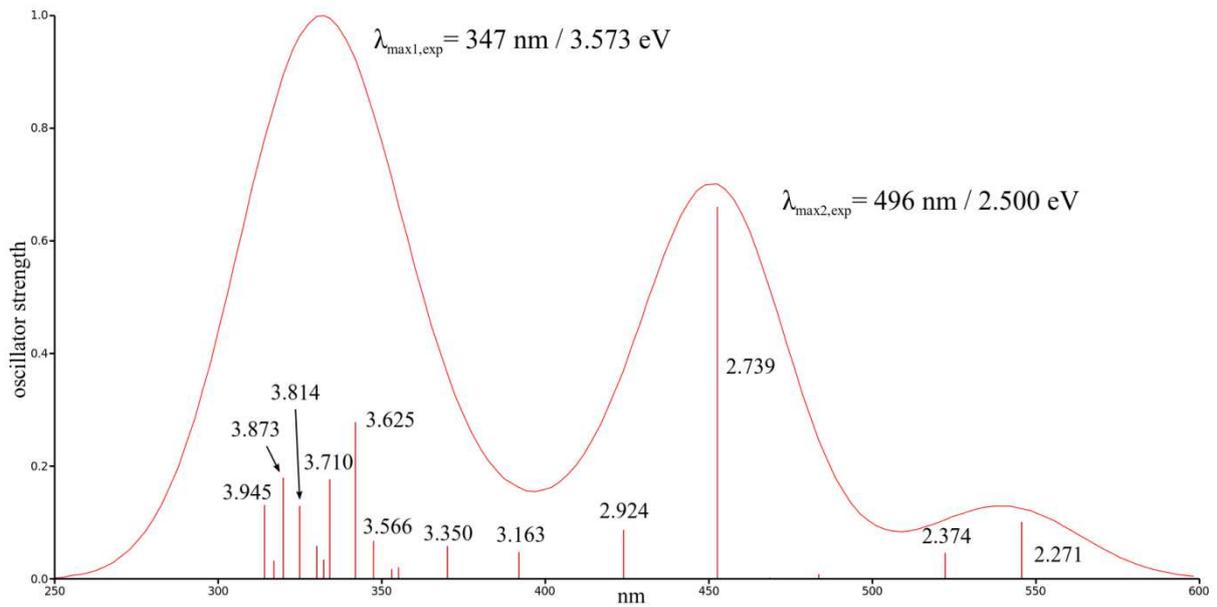
importantes sur l'intégralité des transitions électroniques calculées (monoexcitations avec leur coefficient, énergie en eV et en longueur d'onde et force d'oscillateur).



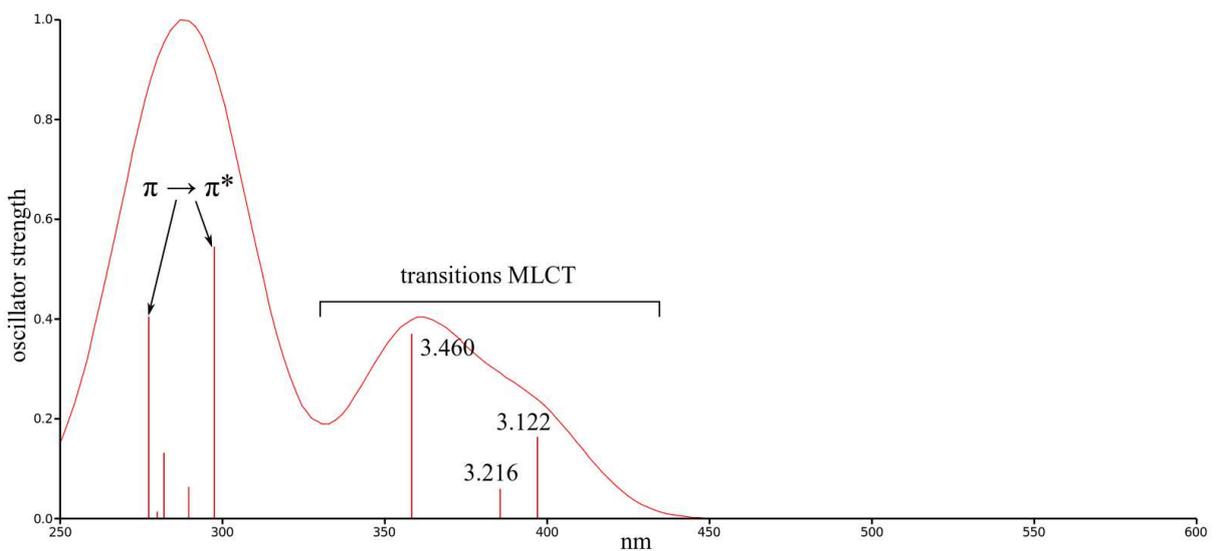
**Figure 14.** Spectre d'absorption simulé de l'isomère *cis*-SS



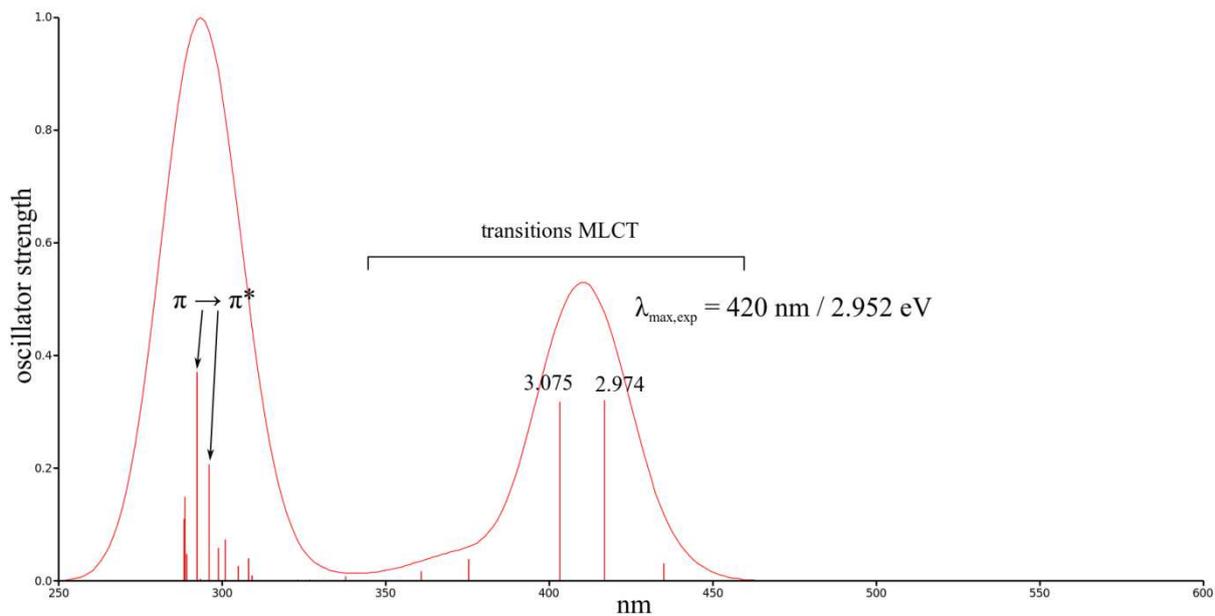
**Figure 15.** Spectre d'absorption simulé de l'isomère *cis*-SO



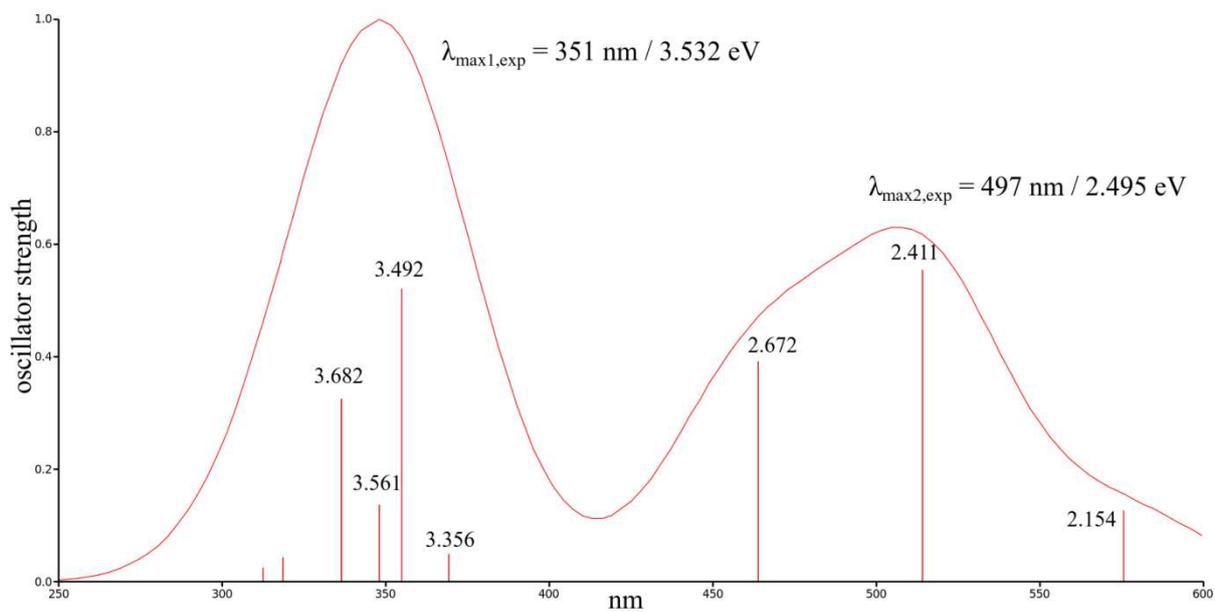
**Figure 16.** Spectre d'absorption simulé de l'isomère *cis*-OO



**Figure 17.** Spectre d'absorption simulé de l'isomère *trans*-SS



**Figure 18.** Spectre d'absorption simulé de l'isomère *trans*-SO.



**Figure 19.** Spectre d'absorption simulé de l'isomère *trans*-OO.

Dans les conditions de calcul, les spectres d'absorption de tous les isomères présentent chacun deux bandes d'absorption, sauf celui de l'isomère *cis*-OO qui en présente trois. Le tableau 12 permet de comparer les valeurs des maxima d'absorption calculées et expérimentales. Pour l'isomère *cis*-OO, nous avons considéré que les deux bandes d'absorption de plus basse énergie peuvent être associées à la large bande d'absorption située entre 450 et 600 nm sur le spectre expérimental (*cf* figure 10). Par conséquent, nous avons considéré que les deux bandes d'absorptions calculées forment en fait une seule bande dont le maximum est situé à 451 nm.

isomère	énergie du maximum d'absorption calculé	énergie du maximum d'absorption expérimental
<i>cis</i> -SS	3.69 (336)	3.57 (348)
<i>cis</i> -SO	3.11 (398)	3.03 (410)
<i>cis</i> -OO	3.73 (332)	3.57 (347)
	2.75 (451)	2.50 (496)
<i>trans</i> -SS	3.40 (365)	n. r.
<i>trans</i> -SO	3.02 (410)	2.95 (420)
<i>trans</i> -OO	3.56 (348)	3.53 (351)
	2.43 (511)	2.49 (497)

**Tableau 12.** Energies calculées et expérimentales<sup>21,24</sup> en eV (nm) des maxima d'absorption de chaque isomère. Pour l'isomère *trans*-SS, seule l'énergie calculée est présentée puisque celui-ci n'a pas encore été observé expérimentalement.

On peut constater que l'on a un très bon accord avec l'expérience pour tous les isomères car l'écart maximal entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales est de 0,25 eV ce qui est de l'ordre de la précision avec laquelle les énergies de transition électroniques sont calculées en TDDFT (~ 0,3 eV).

L'analyse des NTO montre que les transitions électroniques qui composent la bande d'absorption de plus basse énergie des spectres d'absorption calculés des isomères *cis*-SS, *cis*-SO, *trans*-SS et *trans*-SO sont toutes de nature MLCT (*cf* tableaux A16-A18). De plus, ces transitions sont uniquement décrites par des monoexcitations entre les orbitales  $d\pi$  du ruthénium et les deux première orbitales virtuelles  $\pi^*$ . La bande d'absorption de plus haute

énergie est composée de transitions électroniques de nature MLCT et LC. Les transitions MLCT sont principalement décrites par des monoexcitations des orbitales  $d\pi$  vers des orbitales  $\pi^*$  plus hautes en énergie (133-137) mais peuvent également comporter de faibles contributions de monoexcitations vers des orbitales encore plus hautes en énergie (>137). La nature de ces dernières est parfois difficile à déterminer car la TDDFT est connue pour moins bien décrire les états excités de haute énergie. Il est intéressant de noter que des transitions MC ont également été obtenues pour les isomères discutés mais les forces d'oscillateur de ces transitions sont toujours négligeables (< 0,01). Les transitions LC sont décrites par des monoexcitations des orbitales  $\pi$  vers les orbitales  $\pi^*$  et sont particulièrement intenses. Dans les isomères discutés celles-ci sont situées entre 270 et 290 nm ce qui est en bon accord avec les valeurs communément observées pour les complexes polypyridyles de ruthénium.

L'analyse des NTO montre que toutes les transitions électroniques des spectres d'absorption calculés des isomères *cis*-OO et *trans*-OO sont de nature MLCT. Les transitions au-delà de 400 nm sont décrites par des transitions électroniques des orbitales  $d\pi$  vers les deux premières orbitales  $\pi^*$ . Les transitions qui composent la bande d'absorption de plus haute énergie sont principalement décrites par des monoexcitations d'orbitales  $d\pi$  vers les orbitales  $\pi^*$  plus hautes en énergie (134-137) mais comportent également de faibles contributions de monoexcitations vers des orbitales plus hautes en énergie (>137). On ne trouve aucune transition de nature LC sur les spectres des isomères *cis*-OO et *trans*-OO présentés figures 10 et 12. Néanmoins, en augmentant le nombre de racines calculées à 30, on retrouve les transitions LC situées autour de 290 nm (les spectres d'absorption calculés avec 30 racines sont donnés figures A4 et A5).

## **Bilan**

Pour résumer, les informations obtenues montrent que tous les spectres d'absorption calculés sont composés de deux ensembles de transitions électroniques : le premier ensemble est composé uniquement de transitions MLCT décrites par des monoexcitations des orbitales  $d\pi$  vers les deux premières orbitales  $\pi^*$  et le deuxième ensemble est composé de transitions MLCT décrites par des monoexcitations entre les orbitales  $d\pi$  et des orbitales plus hautes en énergie (>133) et des transitions LC (non visibles sur les spectres des isomères *cis*-OO et *trans*-OO présentés figures 16 et 19). Compte tenu de l'écart d'énergie entre les orbitales  $\pi^*$  133 et 134 (*cf* figure 13), ces deux ensembles de transitions donnent lieu à des bandes d'absorption bien séparées (sauf pour l'isomère *cis*-SS). Il est intéressant de noter que la bande d'absorption à 347 nm sur le spectre d'absorption expérimentale l'isomère *cis*-OO et à 351 nm sur celui de l'isomère

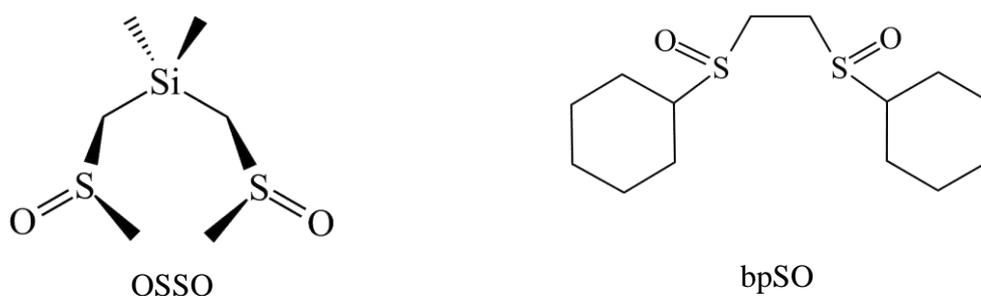
*trans*-OO est due au déplacement hypsochrome des transitions MLCT de haute énergie. Dans les isomères *cis*-SS, *cis*-SO, *trans*-SS et *trans*-SO, ces transitions sont proches en énergie des transitions LC de forte intensité et par conséquent il n'est pas possible de les distinguer. Dans les isomères *cis*-OO et *trans*-OO, comme les orbitales  $d\pi$  ne sont plus stabilisées par aucun ligand DMSO S-lié, les transitions à partir de ces orbitales vers les orbitales supérieures à 133 deviennent suffisamment basses en énergie pour donner lieu à une bande d'absorption bien séparée des transitions LC.

### 3.4 Etude de la photoisomérisation S → O des ligands sulfoxydes dans le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$

#### 3.4.1 Contexte

L'introduction de plusieurs ligands sulfoxydes photoisomérisables au lieu d'un seul dans les complexes polypyridyles de ruthénium est une stratégie qui permet d'augmenter le nombre d'isomères de liaison qui peuvent être formés après l'irradiation de ces complexes. Par exemple, l'irradiation de l'isomère SS (deux ligands sulfoxydes S-liés) du complexe *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$  permet de former les isomères de liaison SO et OO.<sup>2121</sup> Les trois isomères SS, SO et OO ayant des propriétés d'absorption différentes, le comportement photochrome du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$  est enrichi par rapport à celui des complexes avec un seul ligand sulfoxyde photoisomérisable (seuls les deux isomères de liaison S et O existent dans ce cas). La caractérisation d'un point de vue mécanistique de la photoisomérisation de plusieurs ligands sulfoxydes dans les complexes polypyridyles sulfoxydes de ruthénium est nécessaire pour pouvoir contrôler ces réactions et pour orienter la synthèse de nouveaux complexes. Plusieurs études expérimentales effectuées sur les complexes, *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OSSO})]^{2+}$ <sup>32</sup> où OSSO = diméthylbis(méthylsulfinylméthyl)silane et *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpSO})]^{2+}$ <sup>43</sup> où bpSO = 1,2-bis(phénylsulfinyl)éthane) (*cf* figure 20) ont permis d'apporter des informations importantes aux questions suivantes :

- i) Pour les complexes où la photoisomérisation de plusieurs ligands sulfoxydes est observée, est-ce que les ligands sulfoxydes sont isomérisés séquentiellement ou simultanément ?
- ii) La photoisomérisation de plusieurs ligands sulfoxydes est-elle possible avec un seul photon ou est-ce qu'un photon est requis pour photoisomériser chaque ligand sulfoxyde ?



**Figure 20.** Représentation schématique de la structure des ligands, OSSO et bpSO.

L'évolution du spectre d'absorption des complexes mentionnés ci-dessus pendant l'irradiation continue de l'isomère SS (le plus stable) montre clairement que la photoisomérisation des deux groupements sulfoxydes s'effectue séquentiellement et qu'un photon est requis pour photoisomériser chaque groupement sulfoxyde. En effet, la formation de l'isomère SO à l'état fondamental est d'abord observée, puis ensuite celle de l'isomère OO.

Pour approfondir la caractérisation du mécanisme de photoisomérisation des complexes polypyridyles de ruthénium avec plusieurs ligands sulfoxydes photoisomérisables, nous avons choisi d'étudier le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$  dont la photoisomérisation  $\text{SS} \rightarrow \text{OO}$  n'a pas été caractérisée de manière aussi approfondie que celle des complexes mentionnés précédemment. Plus particulièrement, les points abordés dans les questions i) et ii) restent à éclaircir. De plus, le comportement photochimique des deux isomères *cis* et *trans* de ce complexe ont été étudiés expérimentalement et des différences importantes ont été mises en évidence entre ces deux isomères. Il nous a également paru intéressant de rationaliser ces différences.

### 3.4.2 Données expérimentales

Les réactions d'isomérisation des isomères *cis* et *trans* à l'état fondamental ont bien été caractérisées expérimentalement (conversions thermiques  $\text{OO} \rightarrow \text{SO}$  des isomères *cis* et *trans* et  $\text{SO} \rightarrow \text{SS}$  de l'isomère *cis*).<sup>21,24</sup> En revanche, le peu de données disponibles sur les processus qui interviennent à l'état excité après l'irradiation des isomères *cis* et *trans* ne permettent pas de proposer un mécanisme détaillé des réactions de photoisomérisation ( $\text{SS} \rightarrow \text{OO}$  pour l'isomère *cis* et  $\text{SO} \rightarrow \text{OO}$  pour l'isomère *trans*). Il est néanmoins utile de présenter les informations qui ont été obtenues sur ces réactions car elles nous ont permis d'orienter l'étude théorique de la photoisomérisation du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$ . Tout d'abord, Keene *et al.* ont proposé, sur la base des données obtenues en RMN  $^1\text{H}$ , que la photoisomérisation  $\text{SS} \rightarrow \text{OO}$  de l'isomère *cis* dans une solution de DMSO s'effectue selon un mécanisme intermoléculaire avec

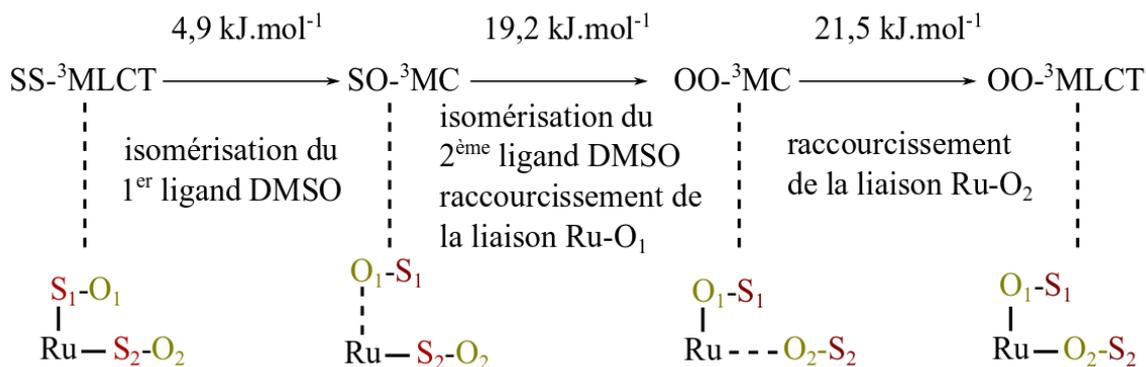
la photosubstitution des ligands DMSO S-lié par des ligands DMSO du solvant. L'autre argument qui a permis à Keene *et. al.* d'appuyer cette affirmation est que la photoisomérisation de l'isomère *cis* n'est pas observée en l'absence de DMSO. Au contraire, en présence de solvant coordinant comme l'acétonitrile la photosolvatation est observée. Rack *et. al.* ont par la suite montré que le mécanisme intramoléculaire est également possible puisqu'ils ont pu observer la photoisomérisation des isomères *cis* et *trans* en liquide ionique et dans des milieux fortement structurés (solide, matrice polymère). Rack *et. al.* ont également pu obtenir des informations importantes sur l'état excité en étudiant la dépendance en température des propriétés photochimiques et d'émission des isomères *cis* et *trans*. A température ambiante, aucune émission n'est observée pour les deux isomères et leur photoisomérisation a lieu. Ceci tend à montrer que la désactivation de l'état excité pendant la photoisomérisation s'effectue par un processus non radiatif. A basse température ( $T = 77$  K), la photoisomérisation des isomères *cis* et *trans* n'est plus observée, l'isomère *cis* présente une bande d'émission dont le maximum est situé à 465 nm et aucune émission n'est observée pour l'isomère *trans*. L'émission de l'isomère *cis* a été attribuée à un état  $SS\text{-}^3\text{MLCT}$ . Par conséquent, on peut en déduire que l'énergie d'activation qui permet la relaxation de cet état est significative ce qui est sans doute la raison pour laquelle la photoisomérisation est bloquée à basse température. Le fait qu'aucune émission ne soit observée pour l'isomère *trans* même à basse température montre que la désactivation non radiative de l'état excité est particulièrement efficace pour cet isomère. Cet argument a été avancé pour expliquer que l'isomère *trans* des complexes du type  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}_2]^{2+}$  présentent à basse température une émission beaucoup plus faible que celle de l'isomère *cis*. Cependant, il est assez rare qu'aucune émission ne soit observée. Il est donc probable, dans le cas de l'isomère *trans* que l'énergie d'activation qui permet à la désactivation de l'état  $^3\text{MLCT}$  soit très faible ou inexistante. L'étude de la photoisomérisation du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{OSO}]^+$  a montré qu'il est possible à l'aide de la DFT de déterminer les processus adiabatiques qui permettent l'isomérisation sur la PES de l'état triplet de plus basse énergie et leur énergie d'activation. De plus, l'optimisation des MECP permet de déterminer la présence des ISC triplet/singulet et d'estimer l'énergie d'activation qui caractérise la désactivation non radiative via ces ISC. Par conséquent, nous avons estimé que les outils théoriques utilisés pour le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{OSO}]^+$  sont également pertinents pour expliquer les observations expérimentales présentées plus haut pour le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$ .

### 3.4.3 Résumé de l'article : Unravelling the S→O linkage photoisomerization mechanisms in cis and trans-Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> using density functional theory.

Nous avons uniquement étudié la photoisomérisation de liaison intramoléculaire des isomères *cis* et *trans* du complexe [Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. L'étude théorique de cette réaction est similaire à celle effectuée pour le complexe [Ru(bpy)<sub>2</sub>OSO]<sup>+</sup>. La PES de l'état triplet de plus basse énergie des isomères *cis* et *trans* a été explorée pour déterminer les structures (minima et états de transition) susceptibles d'être impliquées dans la photoisomérisation de ces isomères. Ceci a permis d'identifier un chemin réactionnel qui permet l'isomérisation adiabatique SS → OO de l'isomère *cis* et un chemin réactionnel qui permet l'isomérisation adiabatique SO → OO de l'isomère *trans*. Ensuite, nous avons cherché s'il existe des MECP accessibles à partir de ces chemins pour savoir si des désactivations non radiatives peuvent avoir lieu pendant l'isomérisation adiabatique des isomères *cis* et *trans*.

#### a) Isomère *cis*

La figure 21 résume les informations importantes qui caractérisent le chemin réactionnel obtenu pour l'isomère *cis*. L'irradiation de l'isomère SS le plus stable donne lieu au peuplement d'états SS-<sup>1</sup>MLCT excités qui, après relaxation vers l'état excité triplet de plus basse énergie, mènent au peuplement d'un état SS-<sup>3</sup>MLCT. La relaxation adiabatique de cet état entraîne l'isomérisation du premier ligand DMSO et le peuplement d'un état SO-<sup>3</sup>MC. L'énergie d'activation de Gibbs de cette étape est faible ( $\Delta G^\ddagger=4,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Ensuite, l'isomérisation du deuxième ligand DMSO a lieu, ce qui entraîne le peuplement d'un état OO-<sup>3</sup>MC ( $\Delta G^\ddagger=19,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Enfin, la dernière étape du chemin réactionnel est le raccourcissement de la liaison Ru-O<sub>2</sub>, ce qui aboutit au peuplement d'un état OO-<sup>3</sup>MLCT ( $\Delta G^\ddagger=21,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Dans le chemin réactionnel qui vient d'être décrit, l'isomérisation des ligands DMSO s'effectue séquentiellement.



**Figure 21.** Représentation schématique du chemin réactionnel qui permet l'isomérisation adiabatique SS → OO de l'isomère *cis* sur la PES de l'état excité triplet de plus basse énergie. Les minima, les principaux changements structuraux qui caractérisent le passage d'un minima à un autre et les énergies d'activation de Gibbs calculées dans le DMSO ( $\omega$ B97XD/BS2) sont également spécifiés.

Deux MECP accessibles à partir du chemin réactionnel présenté précédemment ont été localisés. Chacun de ces MECP est respectivement proche des minima SO-<sup>3</sup>MC et OO-<sup>3</sup>MC. Le tableau 13 donne les énergies d'activation qui permettent d'atteindre ces MECP à partir de ces minima.

	énergies d'activation
SO- <sup>3</sup> MC → SO-MECP	20,0
OO- <sup>3</sup> MC → OO-MECP	3,6

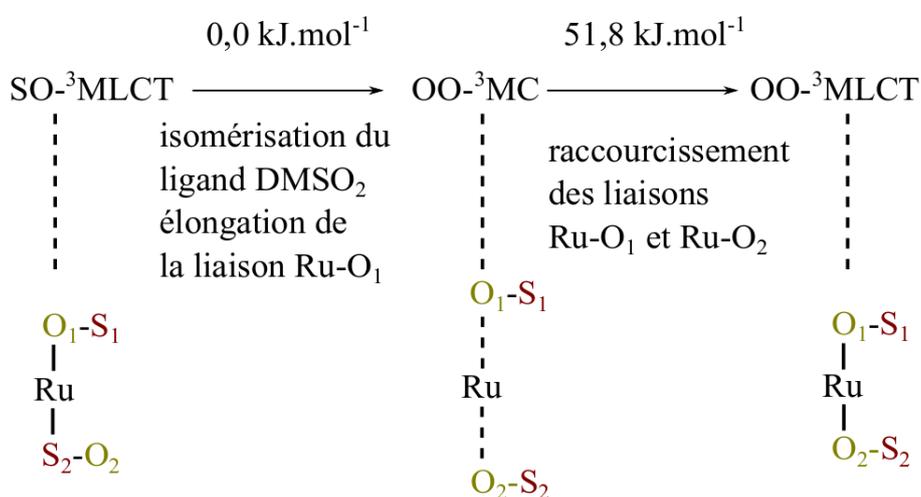
**Tableau 13.** Energie d'activation dans le DMSO des processus non adiabatiques (PBE0/BS2).

L'énergie d'activation qui caractérise la relaxation adiabatique de l'état SO-<sup>3</sup>MC (SO-<sup>3</sup>MC → OO-<sup>3</sup>MC :  $\Delta G^\ddagger=19,2$  kJ.mol<sup>-1</sup>) et celle qui permet d'atteindre le MECP à partir de cet état (SO-<sup>3</sup>MC → SO-MECP :  $\Delta E^\ddagger=20,0$  kJ.mol<sup>-1</sup>) sont toutes deux relativement faibles. Par conséquent, la désactivation non radiative de l'état excité et l'isomérisation adiabatique du deuxième ligand DMSO peuvent toutes deux avoir lieu à partir de l'état SO-<sup>3</sup>MC. Ce résultat montre que l'isomérisation SS → OO de l'isomère *cis* peut être effectuée selon deux mécanismes différents. Dans le cas où la désactivation non radiative de l'état excité a lieu à partir de l'état SO-<sup>3</sup>MC, un deuxième photon est requis pour isomériser le deuxième ligand DMSO, ce qui entraîne un mécanisme à deux photons pour lequel un photon est requis pour isomériser chaque ligand DMSO. Dans le cas où l'isomérisation du deuxième ligand DMSO a lieu directement à partir de l'état SO-<sup>3</sup>MC, les deux ligands DMSO sont isomérisés avec un seul photon. L'énergie d'activation qui caractérise la relaxation adiabatique de l'état OO-<sup>3</sup>MC (OO-<sup>3</sup>MC → OO-

$^3\text{MLCT}$  :  $\Delta G^\ddagger=21,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et celle qui permet d'atteindre le MECP à partir de cet état ( $\text{OO-}^3\text{MC} \rightarrow \text{OO-MECP}$  :  $\Delta E^\ddagger=3,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) sont également relativement faibles. La désactivation non radiative de l'état excité à partir de l'état  $\text{OO-}^3\text{MC}$  ainsi que le peuplement de l'état  $\text{OO-}^3\text{MLCT}$  émissif peuvent donc tous deux avoir lieu. Cependant, le fait que l'énergie d'activation associée à la désactivation non radiative soit particulièrement faible montre que ce processus est le plus favorable.

### b) Isomère *trans*

La figure 22 résume les informations importantes qui caractérisent le chemin réactionnel obtenu pour l'isomère *trans*.



**Figure 22.** Représentation schématique du chemin réactionnel qui permet l'isomérisation adiabatique  $\text{SO} \rightarrow \text{OO}$  de l'isomère *trans* sur la PES de l'état excité triplet de plus basse énergie. Les minima, les principaux changements structuraux qui caractérisent le passage d'un minima à un autre et les énergies d'activation de Gibbs calculées dans le DMSO ( $\omega\text{B97XD/BS2}$ ) sont également spécifiés.

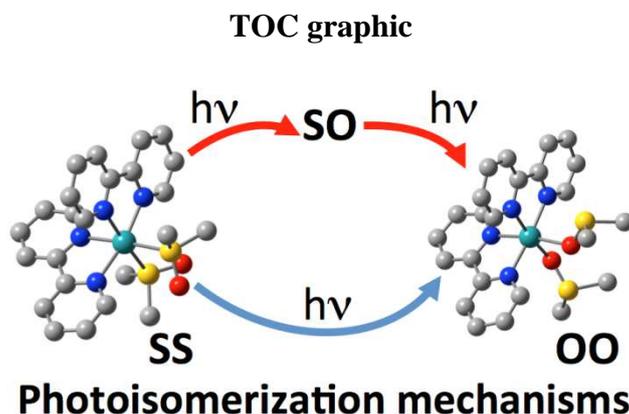
L'irradiation de l'isomère  $\text{SO}$  le plus stable donne lieu au peuplement d'états excités  $\text{SO-}^1\text{MLCT}$  qui, après relaxation vers l'état excité triplet de plus basse énergie, mènent au peuplement d'un état  $\text{SO-}^3\text{MLCT}$ . La particularité de l'isomère *trans* est que nous n'avons pas trouvé de minimum sur la PES triplet correspondant à une structure  $\text{SO-}^3\text{MLCT}$ . Au contraire, la topologie de cette PES montre que l'isomérisation du ligand  $\text{DMSO}$  S-lié ( $\text{DMSO}_2$ ) s'effectue sans barrière d'activation immédiatement après la population de l'état triplet. Ce résultat explique pourquoi aucune émission n'est observée pour l'isomère *trans* même à basse température. L'isomérisation du ligand  $\text{DMSO}$  S-lié mène au peuplement d'un état  $\text{OO-}^3\text{MC}$  pour lequel les deux liaisons  $\text{Ru-O}$  sont grandes ( $\sim 2,45 \text{ \AA}$ ). Le raccourcissement de ces deux liaisons entraîne le peuplement

d'un état  $OO\text{-}^3\text{MLCT}$ . Cependant, l'énergie d'activation de Gibbs dans le DMSO de cette étape est relativement élevée ( $\Delta G^\ddagger=51,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Nous avons localisé un MECP proche de l'état  $OO\text{-}^3\text{MC}$ . L'énergie d'activation qui permet d'atteindre ce MECP est de  $11,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , par conséquent la désactivation non radiative de l'état  $OO\text{-}^3\text{MC}$  est beaucoup plus favorable que le peuplement de l'état  $OO\text{-}^3\text{MLCT}$ . Par conséquent, la désactivation de l'état excité lors de la photoisomérisation  $SO \rightarrow OO$  de l'isomère *trans* s'effectue selon un processus non adiabatique.

### 3.4.4 Unravelling the S→O linkage photoisomerization mechanisms in *cis* and *trans*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> using density functional theory.

#### Abstract

A mechanistic study of the intramolecular S→O linkage photoisomerization in the *cis* and *trans* isomers of Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub><sup>2+</sup> was performed using density functional theory. This study reveals that for the *cis* isomer the linkage photoisomerization of the two DMSO ligands occurs sequentially in the lowest triplet excited state and can either be achieved by a one-photon or by a two-photon mechanism. A mechanistic picture of the S→O photoisomerization of the *trans* isomer is also proposed. This work especially highlights that both adiabatic and non-adiabatic processes are involved in these mechanisms and that their coexistence is responsible for the rich photophysics and photochemical properties observed experimentally for the studied complexes. The different luminescent behavior experimentally observed at low temperature between the *cis* and *trans* isomers is rationalized based on the peculiarity of the topology of the triplet excited-state potential energy surfaces.



---

**Unravelling the S→O linkage photoisomerization mechanisms in *cis* and *trans*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> using density functional theory.**

## 1. INTRODUCTION

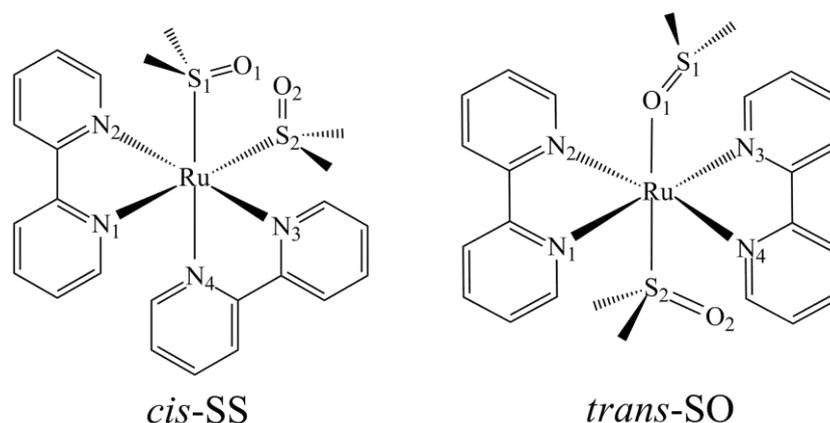
Photoswitchable molecules and materials are compounds that display the capability to switch, under irradiation, between different isomers. Among these compounds, those which feature significantly different absorption properties following their photoswitching are said to be photochromic. Such compounds have been used in molecular computing<sup>1-3</sup> (logic gates), in photomechanical or opto-mechanical materials<sup>4-8</sup> and for biological applications.<sup>9,10</sup> Phototriggered linkage isomerization reactions are of particular interest for photochromism because they can imply drastic changes in the electronic structure and consequently, dramatic changes in the absorption properties.<sup>11-16</sup> In this latter case, there has been a growing interest over the last decade in designing photochromic polypyridyl sulfoxide ruthenium complexes<sup>17-24</sup> since the report of a phototriggered S→O linkage isomerization in *cis*-Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub><sup>2+</sup> (where bpy: 2,2'-bipyridine and DMSO: dimethylsulfoxide).<sup>25</sup> These complexes are particularly valuable for photochromism since they combine the well-known absorption properties of ruthenium polypyridyl complexes (low energy singlet metal-to-ligand charge transfer excitations) together with the linkage isomerization capability of the ambidentate sulfoxide ligands. The history and recent advances in this area have been recently reviewed.<sup>26,27</sup> Theoretical studies of photochromic compounds aiming at describing the photoisomerization mechanism are largely limited to organic chromophores.<sup>28-39</sup> To our knowledge, the first study dealing with the excited state mechanism of ruthenium polypyridine photochromism has shown that DFT could be used to investigate such complex mechanisms.<sup>40</sup> In a recent paper, DFT calculations have shown that low lying triplet metal centered excited states (<sup>3</sup>MC) play a crucial role in the intramolecular linkage photoisomerization of the bidentate OSO ligand (where OSO: 2-methylsulfinylbenzoate) in Ru(bpy)<sub>2</sub>(OSO)<sup>+</sup>.<sup>41</sup> The antibonding character of MC states enables the large structural rearrangement occurring during the adiabatic isomerization on the lowest triplet excited-state potential energy surface (PES) and they also permit non-radiative deactivation of the complex towards the ground state (GS) by intersystem crossing (ISC).<sup>41,42</sup> In order to further advance our theoretical investigation of phototriggered linkage isomerization in ruthenium polypyridyl sulfoxide complexes, we were interested in studying the photochemistry of *cis* and *trans*-Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub><sup>2+</sup>. These complexes are particularly interesting since a lot of data have been reported in two detailed experimental investigations.<sup>18,25</sup> The coordination scheme around the ruthenium of the *cis* and *trans* isomers is depicted in Scheme 1. For the *cis* isomer, both DMSO ligands are S-bonded (*cis*-SS) and for the *trans*

**Unravelling the S→O linkage photoisomerization mechanisms in *cis* and *trans*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> using density functional theory.**

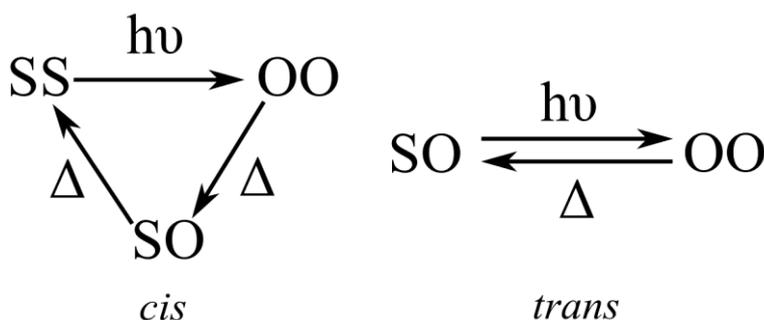
isomer, one DMSO ligand is S-bonded and the other one is O-bonded (*trans*-SO). Irradiation of the *cis*-SS isomer leads to the S→O linkage isomerization of both DMSO ligands which results in the formation of a photoisomer with two O-bonded DMSO ligands (*cis*-OO) (Scheme 2). This metastable species reverts at room temperature and in the dark to the stable *cis*-SS state in a two-step process with the sequential O→S linkage isomerization of each DMSO ligand. During this process, an intermediate species is formed, in which one DMSO ligand is S-bonded and the other one is O-bonded (*cis*-SO). For the *trans* isomer, irradiation of the *trans*-SO complex yields the linkage isomerization of the S-bonded DMSO ligand and the formation the *trans*-OO isomer (Scheme 2). This metastable species reverts at room temperature and in the dark to the stable *trans*-SO state. Experimental data for the thermal back isomerization reactions have been reported<sup>25</sup> but the photoisomerization mechanism remains unclear. Nevertheless, Rack *et al.* reported some important information on the excited state behavior. The photochromism of Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub><sup>2+</sup> is temperature dependent, with both *cis* and *trans* isomers displaying photochromic properties at room temperature but not at 77 K.<sup>18</sup> They also observed that the *trans* isomer was not emissive, whereas the *cis* isomer displayed low temperature emission from a doubly S-bonded structure (*cis*-SS).

In this article, we report a mechanistic study of the intramolecular S→O linkage photoisomerization in the *cis* and *trans*-Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub><sup>2+</sup> complexes. We identified an adiabatic isomerization path on the lowest triplet excited-state PES that allows the SS→OO isomerization of the *cis* isomer and the SO→OO isomerization of the *trans* isomer. We also localized some accessible deactivation funnels involved in non-adiabatic routes towards the GS in the vicinity of these paths. These data enabled us to compute the Gibbs activation energies of the adiabatic processes and the activation energies of the non-adiabatic processes and then, to establish a mechanistic picture of the linkage photoisomerization of the *cis* and *trans*-Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub><sup>2+</sup> complexes in DMSO. We propose two different accessible mechanisms for the *cis* isomer : a two-photon mechanism in which the absorption of each photon results in the linkage isomerization of one DMSO ligand, and a one-photon mechanism in which the absorption of one photon results in the sequential linkage isomerization of the two DMSO ligands. For the *trans* isomer, we propose a one-photon mechanism which results in its SO→OO linkage photoisomerization. We also show that the different topology of the triplet excited-state PES in the vicinity of the Franck-Condon states between the *cis* and *trans* isomers highlights their different emission properties experimentally observed at low temperature.

Unravelling the S→O linkage photoisomerization mechanisms in *cis* and *trans*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> using density functional theory.



**Scheme 1.** Coordination scheme around the ruthenium of the *cis*-SS and *trans*-SO structures.



**Scheme 2.** Sequence of reactions experimentally observed at room temperature after photoexcitation for the *cis* (left) and *trans* (right) isomers.

## 2. Computational details

For this study, Gaussian 09<sup>43</sup> (G09) and ORCA 2.9<sup>44</sup> codes were used to perform density functional theory (DFT) calculations. This theory has recently been applied to optimize triplet excited states of ruthenium polypyridine complexes and compare their relative energies in order to rationalize their photophysical properties.<sup>45-52</sup> In particular, DFT has been shown to describe reliably the relative energy of the relaxed <sup>3</sup>MLCT and <sup>3</sup>MC states versus *ab initio* methods.<sup>53</sup> G09 was used for the gas phase optimization of all ground state and triplet excited state stationary points, and for their subsequent characterization as minimum or transition state (TS) using analytical harmonic vibrational frequency calculations. For these calculations, the MPWB1K<sup>54</sup> functional was used with two basis sets of increasing complexity: the simplest one denoted BS1 and the most extended one denoted BS2. BS2 is made of a Stuttgart relativistic small-core effective potential<sup>55</sup> for the ruthenium with its associated polarized basis set

**Unravelling the S→O linkage photoisomerization mechanisms in *cis* and *trans*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> using density functional theory.**

including two f and one g polarization functions,<sup>56</sup> a correlation-consistent polarized double- $\zeta$  basis set (cc-pVDZ)<sup>57</sup> for H atoms, and a correlation-consistent polarized triple- $\zeta$  basis set (cc-pVTZ)<sup>57</sup> for C, N, O and S atoms. This calculation level (MPWB1K/BS2) was also used in the previous linkage photoisomerization study<sup>41</sup> of Ru(bpy)<sub>2</sub>(OSO)<sup>+</sup> and provided a mechanistic picture consistent with the experimental observations.<sup>42</sup> All calculations were performed without any symmetry constraints except for the GS structures *cis*-SS ( $C_2$ ), *trans*-SS ( $C_i$ ) and *trans*-OO ( $C_i$ ). We also used G09 to perform gas phase intrinsic reaction coordinate<sup>58</sup> (IRC) calculations starting from the optimized triplet TS structures. This enabled us to identify the full isomerization reaction path on the triplet PES and to get detailed insight on the structural changes along this path. The MPWB1K functional was also used for IRC calculations but with a smaller basis set (BS1) because such calculations are very time consuming. BS1 is composed of a double- $\zeta$  quality LANL2DZ<sup>59</sup> basis set for all atoms but the oxygen and the sulfur which were described by the 6-31G\*<sup>60</sup> split valence Pople basis plus one polarization function. To compute the activation energies of the adiabatic processes in DMSO, we performed single point energy calculations at the  $\omega$ B97XD<sup>61</sup>/BS2 computation level on the gas phase optimized geometries and we used MPWB1K/BS2 to compute enthalpic and entropic corrections at 298 K. The  $\omega$ B97XD functional was chosen for its ability to reproduce the experimental data (Tables S1, S2). In particular, this functional includes dispersion effects that are important to best reproduce the experimental observations. We used the polarized continuum model<sup>62</sup> (PCM) as implemented in G09 to take solvent effects into account.

In order to find nonadiabatic routes along the photoisomerization pathway, we searched for minimum energy crossing points (MECPs) between the ground and lowest triplet states with Orca 2.8. Since MPWB1K is not available in the ORCA package, the calculation level PBE0-D3<sup>63,64</sup>/BS2 was used because it is in good agreement with experiment for the *cis*-SS structure. Triplet excited states and MECPs were thus optimized at this level, in the gas phase. Subsequently, activation energies in DMSO between a local minimum and the neighboring MECP were computed by performing single point energy calculations with the conductor like screening model (COSMO).<sup>65</sup>

The 0→0 emission energies from the SS-<sup>3</sup>MLCT and OO-<sup>3</sup>MLCT states for the *cis* isomer were obtained with G09 using the energy differences respectively with the SS-GS and OO-GS structures computed at the  $\omega$ B97XD/BS2/PCM calculation level, including the zero point energy correction. Emission from the SS-<sup>3</sup>MLCT state was computed in ethanol and emission

---

**Unravelling the S→O linkage photoisomerization mechanisms in *cis* and *trans*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> using density functional theory.**

from the OO-<sup>3</sup>MLCT state was computed in DMSO to comply with the experimental conditions.<sup>18</sup>

In order to get insight in the electronic structure of the minima and of the TS, we used the canonical highest occupied molecular orbital (HOMO) and the canonical lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) for the singlet closed shell structures and the singly occupied natural orbitals (SONOs) for the triplet structures. The SONOs are useful in case of open shell states to identify the localization of the unpaired electrons (two in triplet states) and thus, to quickly assess the MLCT or MC nature of a given excited state. In addition, the spin density on the ruthenium atom is used to characterize the nature of the excited state: typically around 0.8 e<sup>-</sup> for <sup>3</sup>MLCT states and 1.8 e<sup>-</sup> for <sup>3</sup>MC states. For TS between <sup>3</sup>MLCT and <sup>3</sup>MC states, this spin density was found to be between 1.1 e<sup>-</sup> and 1.3 e<sup>-</sup>, showing the mixing of the two electronic states occurring at this structure.

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Structures of the ground state minima

We optimized the three isomers SS, SO and OO for *cis* and *trans*-Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub><sup>2+</sup> and their relevant geometrical parameters are reported in Table 1 (see Scheme 1 for atom labelling). The *trans*-SS isomer was not observed experimentally but our calculations show that this structure exists as a minimum on the ground state PES. The geometries in cartesian coordinates and the canonical HOMO and LUMO of these minima are reported in Tables S3, S5 and S7 for the *cis* isomer and in Tables S19, S21 and S23 for the *trans* isomer. For each structure, the HOMO is a dπ metal centered orbital with some contributions of the ligands and the LUMO is a dπ\* orbital localized on one or two bipyridine ligands. The deviations with respect to experiment<sup>25</sup> on the computed metal-ligand bond lengths are less than ~0.01 Å for Ru-N bonds, and less than ~0.03 Å for Ru-S bonds.

**Unravelling the S→O linkage photoisomerization mechanisms in *cis* and *trans*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> using density functional theory.**

**Table 1.** Computed bond lengths (Å) of the *cis* and *trans* SS, SO and OO isomers and experimental bond lengths<sup>25</sup> in parenthesis.

bond	<i>cis</i>			<i>trans</i>		
	SS (C <sub>2</sub> )	SO	OO	SS (C <sub>i</sub> )	SO	OO (C <sub>i</sub> )
Ru-S <sub>1</sub>	2.308 (2.281)	-	-	2.324	-	-
Ru-S <sub>2</sub>	2.308 (2.291)	2.270	-	2.324	2.232	-
Ru-O <sub>1</sub>	-	2.124	2.123	-	2.130	2.101
Ru-O <sub>2</sub>	-	-	2.154	-	-	2.101
Ru-N <sub>1</sub>	2.087 (2.093)	2.082	2.024	2.101	2.085	2.063
Ru-N <sub>2</sub>	2.092 (2.097)	2.094	2.055	2.096	2.103	2.079
Ru-N <sub>3</sub>	2.092 (2.086)	2.054	2.052	2.101	2.084	2.063
Ru-N <sub>4</sub>	2.087 (2.099)	2.044	2.032	2.096	2.074	2.079

### 3.2 Ground state isomerization pathway.

In order to characterize the thermal isomerization pathway, we investigated the ground state potential energy profiles (Fig. S1 and S2). The optimization of the TS connecting the SS-GS and SO-GS minima and the SO-GS and OO-GS minima enables us to get the energetic data for all the stationary points in the ground electronic state. We can notice that the solvent (DMSO) has a dramatic effect since it strongly stabilizes the S-bonded coordination mode of the DMSO ligand compared to the O-bonded one. This is probably due to the fact that when a DMSO ligand is S-bonded, its terminal oxygen atom has a large solvent accessible surface. In the case of the *cis* isomer, taking the solvent into account changes the energy ordering obtained for the SS, SO and OO isomers and it is necessary to reproduce the relative stability SS > SO > OO observed experimentally in DMSO. For the *trans* isomer, both the results obtained in gas

**Unravelling the S→O linkage photoisomerization mechanisms in *cis* and *trans*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> using density functional theory.**

phase and in DMSO reproduce the relative stability observed experimentally with the SO minimum as the most stable one. Note that, for the GS isomerization reactions *cis*-OO→*cis*-SO and *cis*-SO→*cis*-SS in DMSO, the agreement between the experimental activation enthalpies<sup>25</sup>  $\Delta H^\ddagger$  and the corresponding computed ones is satisfactory (within 2 kJ.mol<sup>-1</sup> for the *cis*-SO→*cis*-SS step and ~20 kJ.mol<sup>-1</sup> for the *cis*-OO→*cis*-SO step), despite the fact that the experimental mechanism was reported to be intermolecular in DMSO solution and that the computed mechanism is intramolecular.

**Table 2.** Computed relative gas phase energies, energies in DMSO and Gibbs energies in DMSO at 298 K for the *cis* and *trans*-SS, SO and OO isomers and their corresponding transition states (kJ.mol<sup>-1</sup>).

	<i>cis</i>			<i>trans</i>		
	$\Delta E_{\text{gas}}$	$\Delta E_{\text{DMSO}}$	$\Delta G_{\text{DMSO}}$	$\Delta E_{\text{gas}}$	$\Delta E_{\text{DMSO}}$	$\Delta G_{\text{DMSO}}$
SS	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>	25.6	4.5	6.0
SS→SO TS	93.2	110.3	97.8	87.1	80.7	77.8
SO	-12.6	15.1	3.8	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>
SO→OO TS	79.8	118.5	90.6	120.0	134.8	123.4
OO	-5.1	35.5	8.5	19.0	43.5	39.8

### 3.3 Exploration of the lowest triplet excited-state potential energy surfaces.

In order to identify a reaction path which allows possible adiabatic *cis*-SS→*cis*-OO and *trans*-SO→*trans*-OO photoisomerizations, we explored the lowest triplet excited-state PESs. The geometry, the SONOs and the Ru spin density of each stationary point involved along these paths are reported in Tables S8-S18 for the *cis* isomer and in Tables S24-S30 for the *trans* isomer. The gas phase energy profiles of the adiabatic reaction paths obtained from the IRC calculations are reported in Figures S1-S6. The electronic structure of the <sup>3</sup>MLCT states encountered along the isomerization path of the *cis* and *trans* isomers is described by a SONO localized on the ruthenium ( $d\pi$ ) and a SONO localized on one or two bipyridine ligands ( $d\pi^*$ ). <sup>3</sup>MC states are described by the occupation of two metal-centered SONOs, a  $d\pi$  orbital and a  $d\sigma^*$  orbital which involves antibonding interactions between the metal and the ligands.

We will now describe the full adiabatic isomerization paths obtained for the *cis* (Figure 1) and the *trans* (Figure 2) isomers in terms of Gibbs energies in DMSO at 298 K. Gas phase energies, energies in DMSO and Gibbs energies in DMSO at 298 K are reported in Table S31 for the *cis*

**Unravelling the S→O linkage photoisomerization mechanisms in *cis* and *trans*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> using density functional theory.**

isomer and Table S32 for the *trans* isomer. The metal-ligand bond distances in the structures of the minima are reported in Table 3 for the *cis* isomer and in Table 4 for the *trans* isomer.

**a) Adiabatic SS→OO isomerization path of *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>**

After photoexcitation, the commonly accepted relaxation scheme of the Franck-Condon state in polypyridyl ruthenium complexes involves ultrafast non-radiative processes which result in the population of the lowest energy <sup>3</sup>MLCT excited state.<sup>66</sup> Optimization of this state (SS-<sup>3</sup>MLCT) leads to the significant elongation (~0.08 Å) of the two Ru-S bonds with respect to the SS-GS structure. This is in agreement with the substantial nuclear displacements observed in the <sup>3</sup>MLCT excited state after irradiation of another Ru(II) sulfoxide complex.<sup>20</sup> This shows that the Ru-S bond is weakened in the SS-<sup>3</sup>MLCT state, which is favorable in view of the future linkage isomerization of the DMSO ligand. It should be noticed that the SS-<sup>3</sup>MLCT structure has C<sub>1</sub> symmetry and that the promoted electron is localized on one single bipyridine ligand. This means that the C<sub>2</sub> symmetry of the SS-GS structure is broken during the relaxation of the Franck-Condon state towards the lowest triplet excited state. Subsequently, the SS-<sup>3</sup>MLCT state can relax to a SO-<sup>3</sup>MC state (Fig. S3) which is characterized by a strong distortion of the coordination sphere, as shown by the elongation of the Ru-N<sub>4</sub> bond in *trans* position to O<sub>1</sub> (Ru-O<sub>1</sub>=2.525 Å, Ru-N<sub>4</sub>=2.377 Å, Table 3). This geometry is usual for <sup>3</sup>MC states that are σ-antibonding along one single axis (N<sub>4</sub>-Ru-O<sub>1</sub> in this case). The SS-<sup>3</sup>MLCT→SO-<sup>3</sup>MC step corresponds to the linkage isomerization of DMSO<sub>1</sub>. The TS connecting the SS-<sup>3</sup>MLCT and SO-<sup>3</sup>MC minima is easily accessible from the SS-<sup>3</sup>MLCT minimum since the corresponding Gibbs activation energy in DMSO is only 4.9 kJ.mol<sup>-1</sup> (Table S31). Its structure displays only little geometrical changes with respect to the SS-<sup>3</sup>MLCT state, with an elongation of 0.131 Å for Ru-S<sub>1</sub> (Table 3). Note that the spin density on the ruthenium for this TS (1.17 e<sup>-</sup>) has an intermediate value between the usual ones obtained for a <sup>3</sup>MLCT state (~0.8 e<sup>-</sup>) and a <sup>3</sup>MC state (~1.8 e<sup>-</sup>). This shows that the energy barrier of the SS-<sup>3</sup>MLCT→SO-<sup>3</sup>MC step is mainly associated with the changing nature of the electronic structure from <sup>3</sup>MLCT to <sup>3</sup>MC. The SONO of the promoted electron involves significant contributions both from the ruthenium orbitals and from the bipyridine orbitals with the mixing of a metal-centered dσ\*-like orbital and a bipyridine-centered π\*-like orbital. The adiabatic linkage isomerization of the second S-bonded DMSO (DMSO<sub>2</sub>) occurs from the SO-<sup>3</sup>MC state to another <sup>3</sup>MC state (OO-<sup>3</sup>MC, Fig. S4).<sup>67</sup> This step combines four elementary events: (i) re-coordination of the first isomerized DMSO ligand; (ii) shortening of the Ru-N<sub>4</sub> bond in *trans* position to DMSO<sub>1</sub> (Ru-O<sub>1</sub>=2.089 Å, Ru-

**Unravelling the S→O linkage photoisomerization mechanisms in *cis* and *trans*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> using density functional theory.**

N<sub>4</sub>=2.067 Å); (iii) decoordination and pirouetting of DMSO<sub>2</sub> and (iv) elongation of the Ru-N<sub>1</sub> bond in *trans* position to DMSO<sub>2</sub>. The structure of the TS along the SO-<sup>3</sup>MC→OO-<sup>3</sup>MC step displays elongated metal-DMSO distances (Ru-S<sub>2</sub>=2.629 Å, Ru-O<sub>1</sub>=2.295 Å), which shows that the concomitant decoordination of the two DMSO ligands is required. The Gibbs activation energy along this step is relatively small ( $\Delta G_{\text{DMSO}}^\ddagger=19.2$  kJ.mol<sup>-1</sup>). The last event of the adiabatic isomerization is the re-coordination of DMSO<sub>2</sub> with a shortening of the Ru-O<sub>2</sub> bond from 2.601 to 2.032 Å together with the shortening of the Ru-N<sub>1</sub> bond in *trans* position from 2.391 to 1.995 Å, to populate the OO-<sup>3</sup>MLCT state (Fig. S5). The TS of the OO-<sup>3</sup>MC→OO-<sup>3</sup>MLCT step has an intermediate spin density value on the ruthenium (~1.34 e<sup>-</sup>), with the promoted electron localized both on the bipyridine and on the ruthenium. The Gibbs activation energy in DMSO along this step is  $\Delta G_{\text{DMSO}}^\ddagger=21.5$  kJ.mol<sup>-1</sup>.

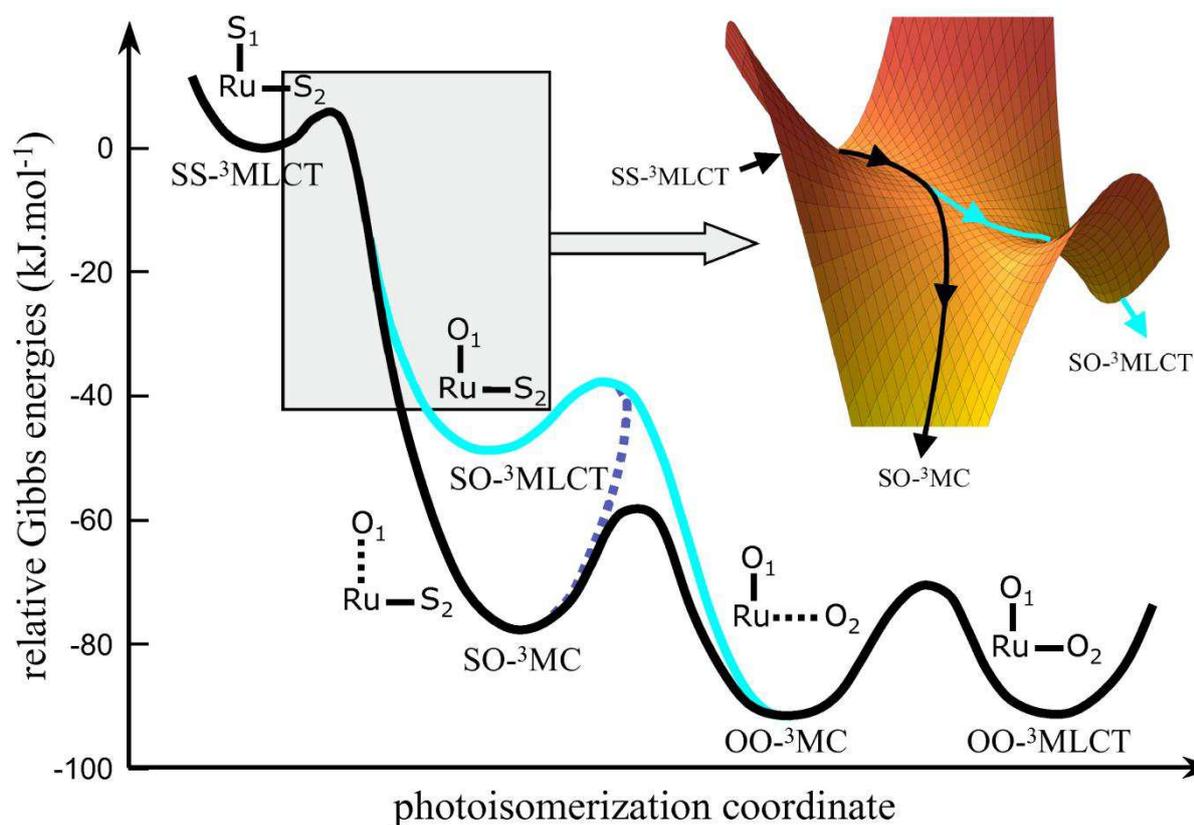
**Table 3.** Metal-ligand distances (Å) in the triplet excited-state minima involved in the adiabatic SS→OO isomerization of the *cis* isomer.

bonds	SS- <sup>3</sup> MLCT	SO- <sup>3</sup> MC	SO- <sup>3</sup> MLCT	OO- <sup>3</sup> MC	OO- <sup>3</sup> MLCT
Ru-S <sub>1</sub>	2.377	-	-	-	-
Ru-S <sub>2</sub>	2.383	2.329	2.379	-	-
Ru-O <sub>1</sub>	-	2.525	2.062	2.089	2.033
Ru-O <sub>2</sub>	-	-	-	2.601	2.082
Ru-N <sub>1</sub>	2.083	2.091	2.049	2.366	1.995
Ru-N <sub>2</sub>	2.116	2.089	2.100	2.120	2.027
Ru-N <sub>3</sub>	1.982	2.142	2.032	2.055	2.075
Ru-N <sub>4</sub>	2.041	2.377	1.980	2.067	2.036

It is worth noting that a <sup>3</sup>MLCT minimum associated with a SO coordination scheme (SO-<sup>3</sup>MLCT) with a lower energy than the SS-<sup>3</sup>MLCT minimum was found. The population of the SO-<sup>3</sup>MLCT state probably occurs from the same transition state as found in the SS-<sup>3</sup>MLCT→SO-<sup>3</sup>MC step. Indeed, we could not find another TS connecting the SS-<sup>3</sup>MLCT and SO-<sup>3</sup>MLCT minima. Thus, we believe that the SO-<sup>3</sup>MLCT minimum can be directly populated from the SS-<sup>3</sup>MLCT minimum following a post-transition-state reaction pathway bifurcation<sup>68</sup> (see inset in Fig. 1).

**Unravelling the S→O linkage photoisomerization mechanisms in *cis* and *trans*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> using density functional theory.**

The SO<sup>-3</sup>MLCT state can relax to the OO<sup>-3</sup>MC minimum (cyan path in Fig. 1 and Fig. S6) with the decoordination and linkage isomerization of the second S-bonded DMSO ligand (Ru-O<sub>2</sub>=2.601 Å) together with the elongation of the Ru-N<sub>1</sub> bond in *trans* position from 2.049 to 2.366 Å. The Gibbs activation energy to overcome the transition state is small ( $\Delta G_{\text{DMSO}}^\ddagger=10.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Alternatively, the SO<sup>-3</sup>MLCT state can relax back to the SO<sup>-3</sup>MC minimum (purple dashed line in Fig. 1) with the stretching of the Ru-O<sub>1</sub> distance (Ru-O<sub>1</sub>=2.525 Å). Note that the same transition state is probably involved in both paths, as no other TS was located between the SO<sup>-3</sup>MLCT and SO<sup>-3</sup>MC minima.<sup>69</sup> Thus, another bifurcation is likely to occur after this transition state.



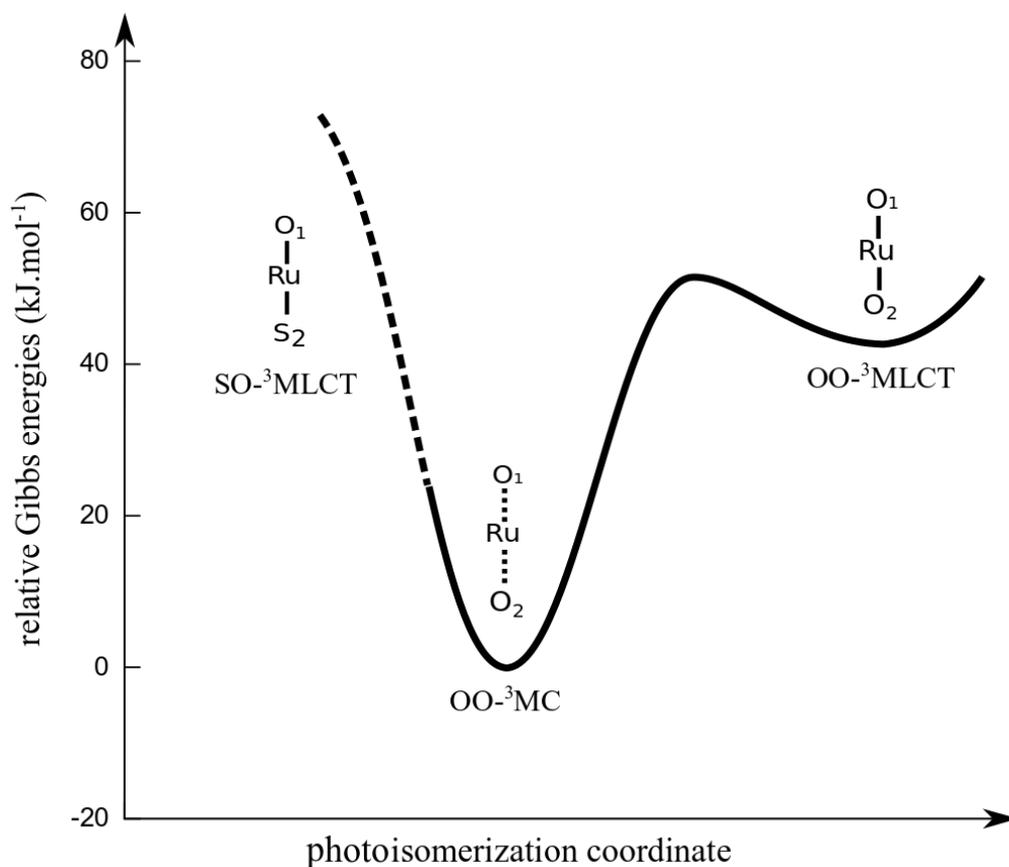
**Figure 1.** Gibbs energy profile in DMSO at 298 K of the adiabatic *cis*-SS→*cis*-OO photoisomerization paths. The Gibbs energies (Table S31) are arbitrarily given relative to the SS<sup>-3</sup>MLCT state. The black line represents the lowest energy reaction path and the cyan line, an alternative path. The inset schematically shows the probable bifurcation occurring after the first transition state encountered along the back path. Another bifurcation (purple dashed line) is expected after the TS encountered along the cyan path.

---

**Unravelling the S→O linkage photoisomerization mechanisms in *cis* and *trans*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> using density functional theory.**

**b) Adiabatic SO→OO isomerization path of *trans*-Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub><sup>2+</sup>.**

Similarly to the *cis* isomer, for the *trans* isomer we assume that the lowest energy <sup>3</sup>MLCT excited state is populated after photoexcitation of SO-GS and relaxation of the Franck-Condon state. Nevertheless, we did not find any stationary point on the triplet PES corresponding to a SO-bonded structure. Starting from the triplet state at the SO-GS geometry, an IRC calculation, which follows the minimum energy path, leads to the inevitable linkage isomerization of DMSO<sub>2</sub> (Fig. S7) and to the population of a OO-<sup>3</sup>MC state where the two DMSO ligands are decoordinated (Ru-O>2.45 Å, Table 4). It is worth noting that we found two minima corresponding to SS structures (SS-<sup>3</sup>MLCT and SS-<sup>3</sup>MC, Tables S24 and S26) with energies in DMSO lower than the SO-<sup>3</sup>MLCT energy at the SO-GS geometry (Table S32). Thus, following excitation of SO-GS, both the SS structures and the OO-<sup>3</sup>MC minimum may be populated, but the IRC calculation clearly shows that the S→O linkage isomerization of DMSO<sub>2</sub> is the most favorable relaxation path. The OO-<sup>3</sup>MC state is connected to a OO-<sup>3</sup>MLCT structure through a TS with a large Gibbs activation energy ( $\Delta G_{\text{DMSO}}^\ddagger=51.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Along the OO-<sup>3</sup>MC→OO-<sup>3</sup>MLCT step (Fig. S8), the two Ru-O bonds shrink, ending at Ru-O<sub>1</sub>=2.025 Å and Ru-O<sub>2</sub>=2.000 Å.

Unravelling the S→O linkage photoisomerization mechanisms in *cis* and *trans*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> using density functional theory.

**Figure 2.** Gibbs energy profile in DMSO at 298 K of the adiabatic *trans*-SO→*trans*-OO photoisomerization path. The dashed line is based on the energetic data in DMSO (Table S32) and specifies that the Gibbs energy in DMSO is not available for the SO-<sup>3</sup>MLCT structure since it is not a stationary point. The Gibbs energies are arbitrarily given relative to the OO-<sup>3</sup>MC structure.

**Table 5.** Metal-ligand distances (Å) in the triplet excited states involved in the adiabatic *trans*-SO→*trans*-OO isomerization.

bonds	OO- <sup>3</sup> MC	OO- <sup>3</sup> MLCT (C <sub>1</sub> )
Ru-O <sub>1</sub>	2.450	2.025
Ru-O <sub>2</sub>	2.456	2.000
Ru-N <sub>1</sub>	2.095	2.082

**Unravelling the S→O linkage photoisomerization mechanisms in *cis* and *trans*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> using density functional theory.**

Ru-N <sub>2</sub>	2.085	2.104
Ru-N <sub>3</sub>	2.085	2.022
Ru-N <sub>4</sub>	2.095	2.043

**c) Non-adiabatic deactivation processes**

Since <sup>3</sup>MC states are known to deactivate non-radiatively towards the GS in ruthenium polypyridyl complexes, we were interested in finding accessible deactivation funnels along the triplet adiabatic isomerization paths previously described. We performed ground-state energy calculations along the triplet adiabatic isomerization paths obtained from the IRC calculations (Fig. S9, S10). As expected, for the *cis* and *trans* isomers, the triplet-singlet energy difference becomes small in the region of <sup>3</sup>MC states. Thus, we searched for MECPs starting from <sup>3</sup>MC structures (*cis*-SO-<sup>3</sup>MC, *cis*-OO-<sup>3</sup>MC and *trans*-OO-<sup>3</sup>MC). For each <sup>3</sup>MC minimum, a structurally similar MECP was found (Fig. S11-S13). The main geometrical difference between the <sup>3</sup>MC state and its corresponding MECP is that the metal-ligand distances are even larger for the MECP.

The <sup>3</sup>MC→MECP activation energies in DMSO are respectively 20.0, 3.6 and 11.1 kJ.mol<sup>-1</sup> from the *cis*-SO-<sup>3</sup>MC, *cis*-OO-<sup>3</sup>MC and *trans*-OO-<sup>3</sup>MC minima. Since these values are small, non-radiative deactivation towards the GS can be easily achieved from all three <sup>3</sup>MC minima.

**3.4 Mechanisms for the SS→OO photoisomerization of *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> and for the SO→OO photoisomerization of *trans*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.**

At this stage of our study, the computation of the adiabatic isomerization paths on the lowest triplet PES together with the localization of deactivation funnels toward the GS allow one to propose a mechanistic picture for the photoisomerization of the *cis* and *trans* isomers. The various photophysical processes (photoexcitation, adiabatic relaxation and intersystem crossing) and the minima involved in the isomerization mechanism, together with their connections, are reported in Figure 3 (*cis* isomer) and Figure 4 (*trans* isomer). For clarity, the alternative reaction path *cis*-SS-<sup>3</sup>MLCT→*cis*-SO-<sup>3</sup>MLCT (dashed line in Fig. 1) is not displayed.

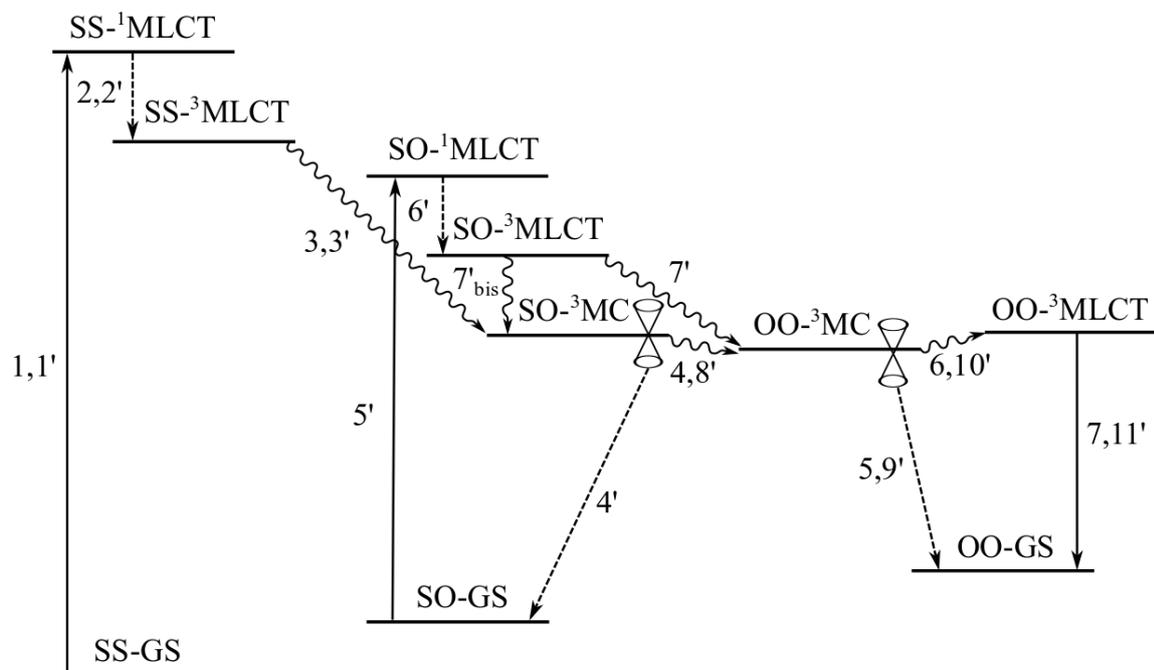
**Unravelling the S→O linkage photoisomerization mechanisms in *cis* and *trans*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> using density functional theory.**

**a) *cis* isomer.**

We identified two different routes which result in the population of the OO-<sup>3</sup>MC state: one route where both DMSO ligands are isomerized sequentially with one photon (one-photon mechanism) and another one where one photon is required to isomerize sequentially each DMSO ligand (two-photon mechanism). The photoexcitation of the SS-GS structure leads to the population of the Franck-Condon state SS-<sup>1</sup>MLCT (**1**, **1'**). After relaxation to the lowest triplet excited state, the SS-<sup>3</sup>MLCT minimum is populated (**2**, **2'**) and the linkage isomerization of one DMSO ligand can take place to populate the SO-<sup>3</sup>MC minimum (**3**, **3'**). This minimum can be depopulated in two different ways which give rise to the two different routes mentioned previously (one-photon mechanism and two-photon mechanism) : (i) adiabatic relaxation towards the OO-<sup>3</sup>MC state (**4**) ( $\Delta E^\ddagger_{\text{DMSO}}=18.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $\Delta G^\ddagger_{\text{DMSO}}=19.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), or (ii) non-radiative deactivation to SO-GS through intersystem crossing (**4'**) ( $\Delta E^\ddagger_{\text{DMSO}}=20.0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). On the basis of the magnitude of the activation energies, these two processes are equally favorable. However, other factors such as spin-orbit coupling (SOC) and nuclear reorganization will come into play to discriminate the mechanisms. Indeed, the population of the SO-GS minimum from the SO-<sup>3</sup>MC state (**4'**) implies little structural changes but requires SOC, whereas the population of OO-<sup>3</sup>MC requires large nuclear rearrangement but no SOC (**4**). Note that for the **4'** step, we cannot rule out that the SS-GS and OO-GS states be populated directly from the SO-<sup>3</sup>MC state, but these deactivation pathways should be less favorable than **4'** since they would require major structural reorganizations. In case that the SO-GS minimum is populated, a second photoexcitation is required to isomerize the second S-bonded DMSO ligand and can take place under the experimental conditions, since SO-GS and SS-GS absorb in the same region ( $\lambda_{\text{max}} \sim 410$  and  $348 \text{ nm}$ , respectively).<sup>18</sup> Thus, the photoexcitation of the SO-GS state (**5'**) results in the population of the SO-<sup>3</sup>MLCT minimum after relaxation of the SO-<sup>1</sup>MLCT Franck-Condon state (**6'**). The SO-<sup>3</sup>MLCT state can either adiabatically relax directly to the OO-<sup>3</sup>MC minimum (**7'**) with the linkage isomerization of the second DMSO ligand or relax to this minimum in a two-step process via the SO-<sup>3</sup>MC minimum (**7'**<sub>bis</sub>, **8'**). The same barrier of about  $10 \text{ kJ.mol}^{-1}$  is involved in **7'** and **7'**<sub>bis</sub>, thus both pathways are equally probable from a kinetic point of view. Finally, the depopulation of the OO-<sup>3</sup>MC state can be achieved by two major processes : (i) non-adiabatic deactivation to OO-GS through intersystem crossing in the vicinity of the OO-<sup>3</sup>MC state (**5**, **9'**) ( $\Delta E^\ddagger_{\text{DMSO}}=3.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) or (ii) adiabatic relaxation towards the OO-<sup>3</sup>MLCT minimum (**6**, **10'**) ( $\Delta E^\ddagger_{\text{DMSO}}=18.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $\Delta G^\ddagger_{\text{DMSO}}=21.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Since <sup>3</sup>MLCT

**Unravelling the S→O linkage photoisomerization mechanisms in *cis* and *trans*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> using density functional theory.**

states are radiative in most ruthenium polypyridyl complexes, the population of the OO-<sup>3</sup>MLCT state should lead to the emission of a photon (see subsection 3.5) and concomitant population of the OO-GS minimum (7, 11').

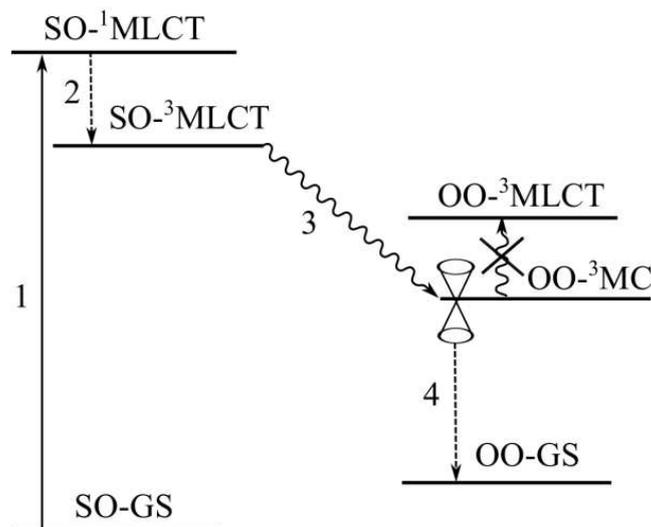


**Figure 3.** Schematic depiction of the major events involved in the *cis*-SS→*cis*-OO photoisomerization mechanism. The various steps are labelled sequentially for the one-photon mechanism (1-7) and the two-photon mechanism (1'-11'). Solid arrows are used for absorption and emission, dashed arrows for intersystem crossings and curly arrows for adiabatic relaxation processes.

**b) *trans* isomer.**

Photoexcitation of SO-GS (1) and subsequent relaxation of the Franck-Condon state (SO-<sup>1</sup>MLCT) (2) result in the population of a SO-<sup>3</sup>MLCT state. Since this state is not a minimum on the triplet PES, the adiabatic linkage isomerization of the S-bonded DMSO and the population of the OO-<sup>3</sup>MC minimum occurs directly (3). Then, the OO-<sup>3</sup>MC minimum can either non-adiabatically deactivate due to a nearby MECP ( $\Delta E^{\ddagger}_{\text{DMSO}}=11.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) (4) or adiabatically relax to the OO-<sup>3</sup>MLCT state ( $\Delta E^{\ddagger}_{\text{DMSO}}=35.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta G^{\ddagger}_{\text{DMSO}}=51.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Since the energy barrier of the adiabatic process is much larger than the one computed for the non-adiabatic process, we expect the non-radiative deactivation of OO-<sup>3</sup>MC to OO-GS to be favored. Deactivation of OO-<sup>3</sup>MC to the SO-GS minimum (not shown on Fig. 4) cannot be excluded.

**Unravelling the S→O linkage photoisomerization mechanisms in *cis* and *trans*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> using density functional theory.**



**Figure 4.** Schematic depiction of the SO→OO photoisomerization mechanism of the *trans* isomer. The various steps which result in the population of the OO-GS state are labelled sequentially (**1-4**) and their nature is specified using the same code as in Figure 3.

### 3.5 Emission properties

For the *cis* isomer, the 0→0 emission energy from the SS-<sup>3</sup>MLCT state is predicted around 2.77 eV (448 nm), which is in good agreement with the experimental observation of 2.67 eV (465 nm) at 77 K. At low temperature in frozen medium, the population of the SO-<sup>3</sup>MC state becomes less efficient and, consequently, the SS-<sup>3</sup>MLCT state becomes emissive. This is consistent with the fact that at low temperature, the *cis* isomer displays no photochromism. Besides, the OO-<sup>3</sup>MLCT state may be populated at room temperature during the photoisomerization of the *cis* isomer and in this case, the 0→0 emission energy is predicted around 1.620 eV (765 nm).

The *trans* isomer is non-emissive at room or low temperature. This is consistent with the fact that no SO-<sup>3</sup>MLCT minimum was found on the triplet PES, and that the OO-<sup>3</sup>MLCT state is hardly accessible after photoexcitation of *trans*-SO-GS. If the OO-<sup>3</sup>MLCT state could nevertheless be populated, no emission would be anticipated due to the presence of the more stable and non-radiative OO-<sup>3</sup>MC state. In addition, since the thermodynamics of the SO-<sup>3</sup>MLCT→OO-<sup>3</sup>MC step is so favorable, we believe that the *trans* isomer could display photochromism even at low temperature.

---

**Unravelling the S→O linkage photoisomerization mechanisms in *cis* and *trans*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> using density functional theory.**

#### 4. Conclusion

In this article, we report a mechanistic study of the intramolecular S→O linkage photoisomerization of the *cis* and *trans*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> complexes. Reaction pathways that allow the adiabatic SS→OO isomerization of the *cis* isomer on the lowest triplet excited PES were identified. Along these paths, the S→O linkage isomerization of the two S-bonded DMSO ligands occurs sequentially following one-photon excitation of the SS isomer and is thermodynamically allowed throughout. As for the linkage photoisomerization of the bidentate OSO ligand in [Ru(bpy)<sub>2</sub>(OSO)]<sup>+</sup>,<sup>41</sup> the population of highly distorted <sup>3</sup>MC states is required to allow the large structural rearrangements occurring during the linkage isomerization of DMSO ligands. In addition, some non-radiative deactivations towards the GS are favorable from <sup>3</sup>MC states, especially after the linkage isomerization of the first DMSO ligand. In this case, the SO-ground state is populated and a second photoexcitation is required to isomerize the second S-bonded DMSO ligand, which results in the proposed two-photon mechanism.

For the *trans* isomer, an adiabatic reaction pathway that allows the SO→OO isomerization on the lowest triplet PES was identified. Similarly to the *cis* isomer, a <sup>3</sup>MC state is involved along this path but non-radiative deactivation is predicted to occur predominantly after the linkage isomerization of the S-bonded DMSO ligand. It is noteworthy that the isomerization on the triplet PES is a barrierless process. This peculiarity implies that the *trans* isomer has probably the same behavior at room temperature and at low temperature, namely the absence of emission from the SO-<sup>3</sup>MLCT state and a photochromic behavior.

Finally, this study highlights the variety of processes that can be involved in the linkage photoisomerization of sulfoxide ligands in ruthenium polypyridyl complexes. The specificity of the topology of the triplet PES together with the coexistence of adiabatic and non-adiabatic processes in these complexes are responsible for their rich photophysical and photochemical properties. Furthermore, this study confirms that DFT calculations can be an efficient tool to investigate excited state events involved in the linkage photoisomerization of ambidentate ligands in transition metal complexes.

**Unravelling the S→O linkage photoisomerization mechanisms in *cis* and *trans*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> using density functional theory.**

**Références**

- (1) Straight, S. D.; Andreasson, J.; Kodis, G.; Bandyopadhyay, S.; Mitchell, R. H.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9403–9409.
- (2) Straight, S. D.; Andreasson, J.; Kodis, G.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2717–2724.
- (3) Bonnet, S.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4024–4034.
- (4) Yu, Y. L.; Nakano, M.; Ikeda, T. *Nature* **2003**, *425*, 145–145.
- (5) Schaefer, L. V.; Mueller, E. M.; Gaub, H. E.; Grubmueller, H. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2007**, *46*, 2232–2237.
- (6) Eelkema, R.; Pollard, M. M.; Vicario, J.; Katsonis, N.; Ramon, B. S.; Bastiaansen, C. W. M.; Broer, D. J.; Feringa, B. L. *Nature* **2006**, *440*, 163–163.
- (7) Natansohn, A.; Rochon, P. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4139–4175.
- (8) Hugel, T.; Holland, N. B.; Cattani, A.; Moroder, L.; Seitz, M.; Gaub, H. E. *Science* **2002**, *296*, 1103–1106.
- (9) Al-Atar, U.; Fernandes, R.; Johnsen, B.; Baillie, D.; Branda, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15966–15967.
- (10) Gorostiza, P.; Isacoff, E. Y. *Science* **2008**, *322*, 395–399.
- (11) Guetlich, P.; Garcia, Y.; Woike, T. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*, 839–879.
- (12) Coppens, P.; Novozhilova, I.; Kovalevsky, A. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 861–883.
- (13) Bitterwolf, T. E. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1196–1207.
- (14) To, T. T.; Heilweil, E. J.; Duke, C. B.; Ruddick, K. R.; Webster, C. E.; Burkey, T. J. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 2666–2676.
- (15) Johnson, D. A.; Dew, V. C. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3273–3274.
- (16) Sylvester, S. O.; Cole, J. M.; Waddell, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11860–11863.
- (17) Rack, J. J.; Winkler, J. R.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2432–2433.
- (18) Rack, J. J.; Mockus, N. V. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5792–5794.
- (19) Lutterman, D. A.; Rachford, A. A.; Rack, J. J.; Turro, C. J. *Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3371–3375.
- (20) McClure, B. A.; Abrams, E. R.; Rack, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5428–5436.
- (21) McClure, B. A.; Rack, J. J. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7586–7590.
- (22) Porter, B. L.; McClure, B. A.; Abrams, E. R.; Engle, J. T.; Ziegler, C. J.; Rack, J. J. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2011**, *217*, 341–346.

---

**Unravelling the S→O linkage photoisomerization mechanisms in *cis* and *trans*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> using density functional theory.**

- (23) Jin, Y.; Rack, J. J. *Isr. J. Chem.* **2013**, *53*, 280–287.
- (24) King, A. W.; Jin, Y.; Engle, J. T.; Ziegler, C. J.; Rack, J. J. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2086–2093.
- (25) Smith, M. K.; Gibson, J. A.; Young, C. G.; Broomhead, J. A.; Junk, P. C.; Keene, F. R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *6*, 1365–1370.
- (26) Rack, J. J. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 78–85 and references therein.
- (27) McClure, B. A.; Rack, J. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *25*, 3895–3904.
- (28) (a) Celani, P.; Bernardi, F.; Olivucci, M.; Robb, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10815–10820; (b) Boggio-Pasqua, M.; Bearpark, M. J.; Hunt, P. A.; Robb, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1456–1470; (c) Boggio-Pasqua, M.; Ravaglia, M.; Bearpark, M. J.; Garavelli, M.; Robb, M. A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 11139–11152; (d) Gomez, I.; Reguero, M.; Robb, M. A. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 3986–3991; (e) Boggio-Pasqua, M.; Bearpark, M. J.; Robb, M. A. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4497–4503; (f) Tomasello, G.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Robb, M. A.; Garavelli, M. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10096–10107; (g) Tomasello, G.; Bearpark, M. J.; Robb, M. A.; Orlandi, G.; Garavelli, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2913–2916.
- (29) (a) Zgierski, M. Z.; Grabowska, A. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 6329–6337; (b) Zgierski, M. Z.; Grabowska, A. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7845–7852.
- (30) Migani, A.; Gentili, P. L.; Negri, F.; Olivucci, M.; Romani, A.; Favaro, G.; Becker, R. *S. J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8684–8692.
- (31) Ortiz-Sánchez, J. M.; Gelabert, R.; Moreno, M.; Lluch, J. M. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4649–4656.
- (32) Maurel, F.; Aubard, J.; Millie, P.; Dognon, J. P.; Rajzmann, M.; Guglielmetti, R.; Samat, A. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4759–4771.
- (33) Nakamura, S.; Yokojima, S.; Uchida, K.; Tsujioka, T.; Goldberg, A.; Murakami, A.; Shinoda, K.; Mikami, M.; Kobayashi, T.; Kobatake, S.; Matsuda, K.; Irie, M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2008**, *200*, 10–18.
- (34) Mikhailov, I. A.; Belfield, K. D.; Masunov, A. E. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 7080–7089.
- (35) Sanchez-Lozano, M.; Estevez, C. M.; Hermida-Ramon, J.; Serrano-Andres, L. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9128–9138.

**Unravelling the S→O linkage photoisomerization mechanisms in *cis* and *trans*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> using density functional theory.**

- (36) Nenov, A.; Schreier, W. J.; Koller, F. O.; Braun, M.; de Vivie-Riedle, R.; Zinth, W.; Pugliesi, I. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 10518–10528.
- (37) Raymo, F. M. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 11888–11895.
- (38) Schoenborn, J. B.; Hartke, B. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2013**, *263*, 34–40.
- (39) Liu, F.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10693–10702.
- (40) Ciofini, I.; Daul, C. A.; Adamo, C. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 11182–11190.
- (41) Goettle, A. J.; Dixon, I. M.; Alary, F.; Heully, J.-L.; Boggio-Pasqua, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9172–9174.
- (42) McClure, B. A.; Mockus, N. V.; Butcher, D. P.; Lutterman, D. A.; Turro, C.; Petersen, J. L.; Rack, J. J. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8084–8091.
- (43) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision A.1*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- (44) Neese, F. *ORCA - an ab initio, DFT and semiempirical program package, Version 2.9*. University of Bonn.
- (45) Alary, F.; Heully, J.-L.; Bijeire, L.; Vicendo, P. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3154–3165.
- (46) Alary, F.; Boggio-Pasqua, M.; Heully, J.-L.; Marsden, C. J.; Vicendo, P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5259–5266.
- (47) Heully, J.-L.; Alary, F.; Boggio-Pasqua, M. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 184308.
- (48) Lebon, E.; Bastin, S.; Sutra, P.; Vendier, L.; Piau, R. E.; Dixon, I. M.; Boggio-Pasqua, M.; Alary, F.; Heully, J.-L.; Igau, A.; Juris, A. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 741–743.
- (49) Piau, R. E.; Guillon, T.; Lebon, E.; Perrot, N.; Alary, F.; Boggio-Pasqua, M.; Heully, J.-L.; Juris, A.; Sutra, P.; Igau, A. *New J. Chem.* **2012**, *36*, 2484–2492.

**Unravelling the S→O linkage photoisomerization mechanisms in *cis* and *trans*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> using density functional theory.**

- (50) Österman, T.; Abrahamsson, M.; Becker, H.-C.; Hammarström, L.; Persson, P. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 1041–1050.
- (51) Vallett, P. J.; Damrauer, N. H. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 6489–6507.
- (52) Garino, C.; Salassa, L. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2013**, *371*, 20120134.
- (53) Guillon, T.; Boggio-Pasqua, M.; Alary, F.; Heully, J.-L.; Lebon, E.; Sutra, P.; Igau, A. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8862–8872.
- (54) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6908–6918.
- (55) Andrae, D.; Haussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- (56) Martin, J. M. L.; Sundermann, A. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 3408–3420.
- (57) Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- (58) (a) Hratchian, H. P.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 9918–9924. (b) Hratchian, H. P.; Schlegel, H. B. In *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*; Dykstra, C. E.; Frenking, G.; Kim, K. S.; Scuseria, G. E., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2005, pp 195–249.
- (59) (a) Dunning, Jr., T. H.; Hay, P. J. In *Modern Theoretical Chemistry*; Schaefer, III, H. F., Ed.; Plenum: New York, 1976; pp 1–28. (b) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310.
- (60) (a) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261. (b) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222. (c) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665.
- (61) Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615–6620.
- (62) (a) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3093. (b) G. Scalmani and M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 114110.
- (63) Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- (64) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- (65) Klamt, A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2224–2235.
- (66) Damrauer, N. H.; Cerullo, G.; Yeh, A.; Boussie, T. R.; Shank, C. V.; McCusker, J. K. *Science* **1997**, *275*, 54–57.

**Unravelling the S→O linkage photoisomerization mechanisms in *cis* and *trans*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> using density functional theory.**

(67) Another minimum of <sup>3</sup>MC nature with two O-bonded DMSO ligands (OO-<sup>3</sup>MC', Table S14) was found on the isomerization path but it has a very similar geometry and it is almost degenerate with OO-<sup>3</sup>MC, so we did not report it in the discussion for clarity.

(68) Ess, D. H.; Wheeler, S. E.; Iafe, R. G.; Xu, L.; Celebi-Olçüm, N.; Houk, K. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7592–7601.

(69) A TS search between the SO-<sup>3</sup>MLCT and SO-<sup>3</sup>MC minima leads to the SO-<sup>3</sup>MLCT/OO<sup>3</sup>MC TS.

## Conclusion

L'étude théorique de la photoisomérisation du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{OSO}]^+$  et des isomères *cis* et *trans* du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$  a permis d'apporter des informations importantes sur le mécanisme de cette réaction. En effet, nous avons clarifié le rôle des états  $^3\text{MC}$ . Ces états permettent l'élongation de la liaison Ru-S et le réarrangement structural qui accompagne l'isomérisation d'un groupement sulfoxyde. De plus, nous avons montré qu'il existe des désactivations non radiatives facilement accessibles à partir des états  $^3\text{MC}$ . Ces désactivations permettent à la réaction de photoisomérisation de s'effectuer sans passer par le peuplement d'un état  $^3\text{MLCT}$  O-lié émissif. Pour l'isomère *cis* du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$ , nous avons montré que les deux ligands DMSO S-liés sont isomérisés de manière séquentielle. De plus, nous avons mis en évidence le fait que la double isomérisation peut s'effectuer selon deux mécanismes différents. Un mécanisme à un photon pour lequel un seul photon est nécessaire pour isomériser les deux ligands DMSO et un mécanisme à deux photons pour lequel un photon est nécessaire pour isomériser chaque ligand DMSO. Nous avons également pu rationaliser le fait qu'aucune émission n'ait été observée expérimentalement à basse température pour l'isomère *trans* du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$ . Ce comportement est lié au fait qu'il n'existe pas de minimum sur la PES de l'état excité de plus basse énergie correspondant à un état  $\text{SO-}^3\text{MLCT}$ . Au final, la topologie des chemins réactionnels obtenus pour les complexes que nous avons étudiés peut servir de référence pour aider à rationaliser le comportement photochimique d'autres complexes.

L'étude des interactions métal-ligands par la méthode d'analyse NBO dans les isomères du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$  a permis de mettre clairement en évidence l'importance du caractère  $\sigma$ -donneur et  $\pi$ -accepteur du groupement sulfoxyde S-lié. Au contraire le même groupement O-lié est peu  $\sigma$ -donneur et n'est pas  $\pi$ -accepteur. Ces résultats sont en accord avec les observations expérimentales qui caractérisent les complexes sulfoxydes de ruthénium. L'utilisation de la méthode d'analyse NBO est donc adaptée pour caractériser les interactions métal-ligands dans les complexes de coordination.

## Références bibliographiques

- (1) Kawata, S.; Kawata, Y. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1777–1788.
- (2) Al-Atar, U.; Fernandes, R.; Johnsen, B.; Baillie, D.; Branda, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15966–15967.
- (3) Gorostiza, P.; Isacoff, E. Y. *Science* **2008**, 322, 395–399.
- (4) Straight, S. D.; Andreasson, J.; Kodis, G.; Bandyopadhyay, S.; Mitchell, R. H.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9403–9409.
- (5) Bonnet, S.; Collin, J. P.; Sauvage, P. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 4024–4034.
- (6) Straight, S. D.; Andreasson, J.; Kodis, G.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2717–2724.
- (7) Silvi, S.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Beves, J. E.; Dunphy, E. L.; Tomasulo, M.; Raymo, F. M.; Credi, A. *Chem.-Eur. J.* **2009**, 15, 178–185.
- (8) Browne, W. R.; Feringa, B. L. In *Annual Review of Physical Chemistry*; **2009**; Vol. 60, pp. 407–428.
- (9) Delaire, J. A.; Nakatani, K. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1817–1845.
- (10) Feringa, B. L.; van Delden, R. A.; Koumura, N.; Geertsema, E. M. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1789–1816.
- (11) Ichimura, K. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1847–1873.
- (12) Tamai, N.; Miyasaka, H. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1875–1890.
- (13) Irie, M. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1685–1716.
- (14) Coppens, P.; Novozhilova, I.; Kovalevsky, A. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 861–883.
- (15) Bitterwolf, T. E. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1196–1207.
- (16) Rack, J. J. Z. *Krist.* **2008**, 223, 356–362.
- (17) Rack, J. J. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 78–85.
- (18) McClure, B. A.; Rack, J. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3895–3904.
- (19) Burmeister, J. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 105, 77–133.
- (20) Yeh, A.; Scott, N.; Taube, H. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2542–2545.
- (21) Smith, M. K.; Gibson, J. A.; Young, C. G.; Broomhead, J. A.; Junk, P. C.; Keene, F. R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1365–1370.
- (22) Rack, J. J.; Winkler, J. R.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2432–2433.
- (23) Ciofini, I.; Daul, C. A.; Adamo, C. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 11182–11190.

- (24) Rack, J. J.; Mockus, N. V. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5792–5794.
- (25) Rack, J. J.; Rachford, A. A.; Shelker, A. M. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7357–7359.
- (26) Rachford, A. A.; Petersen, J. L.; Rack, J. J. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8065–8075.
- (27) Butcher, D. P.; Rachford, A. A.; Petersen, J. L.; Rack, J. J. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 9178–9180.
- (28) Mockus, N. V.; Petersen, J. L.; Rack, J. J. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8–10.
- (29) Rachford, A. A.; Petersen, J. L.; Rack, J. J. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 5953–5960.
- (30) Rachford, A. A.; Rack, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14318–14324.
- (31) Rachford, A. A.; Petersen, J. L.; Rack, J. J. *Dalton Trans.* **2007**, 3245–3251.
- (32) Mockus, N. V.; Rabinovich, D.; Petersen, J. L.; Rack, J. J. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2008**, 47, 1458–1461.
- (33) Mockus, N. V.; Marquard, S.; Rack, J. J. *J. Photoch. Photobio. A* **2008**, 200, 39–43.
- (34) Dieckmann, V.; Eicke, S.; Rack, J. J.; Woike, T.; Imlau, M. *Opt. Express* **2009**, 17, 15052–15060.
- (35) Lutterman, D. A.; Rachford, A. A.; Rack, J. J.; Turro, C. J. *Phys. Chem. A* **2009**, 113, 11002–11006.
- (36) McClure, B. A.; Mockus, N. V.; Butcher, D. P.; Lutterman, D. A.; Turro, C.; Petersen, J. L.; Rack, J. J. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 8084–8091.
- (37) Grusenmeyer, T. A.; McClure, B. A.; Ziegler, C. J.; Rack, J. J. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 4466–4470.
- (38) Lutterman, D. A.; Rachford, A. A.; Rack, J. J.; Turro, C. J. *Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 3371–3375.
- (39) Goettle, A. J.; Dixon, I. M.; Alary, F.; Heully, J.-L.; Boggio-Pasqua, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9172–9174.
- (40) McClure, B. A.; Rack, J. J. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 7586–7590.
- (41) Porter, B. L.; McClure, B. A.; Abrams, E. R.; Engle, J. T.; Ziegler, C. J.; Rack, J. J. *J. Photochem. Photobiol. -Chem.* **2011**, 217, 341–346.
- (42) Jin, Y.; Rack, J. J. *Isr. J. Chem.* **2013**, 53, 280–287.
- (43) King, A. W.; Jin, Y.; Engle, J. T.; Ziegler, C. J.; Rack, J. J. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 2086–2093.
- (44) Alary, F.; Boggio-Pasqua, M.; Heully, J.-L.; Marsden, C. J.; Vicendo, P. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 5259–5266.
- (45) Heully, J.-L.; Alary, F.; Boggio-Pasqua, M. *J. Chem. Phys.* **2009**, 131.

- (46) Lebon, E.; Bastin, S.; Sutra, P.; Vendier, L.; Piau, R. E.; Dixon, I. M.; Boggio-Pasqua, M.; Alary, F.; Heully, J.-L.; Igau, A.; Juris, A. *Chem. Comm.* **2012**, 48, 741–743.
- (47) Gottle, A. J.; Dixon, I. M.; Alary, F.; Heully, J. L.; Boggio-Pasqua, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9172–9174.
- (48) Alessio, E.; Serli, B.; Zangrando, E.; Calligaris, M.; Panina, N. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3160–3166.
- (49) Hecker, C.; Fanwick, P.; Mcmillin, D. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 659–666.
- (50) Calligaris, M.; Carugo, O. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 153, 83–154.
- (51) Stener, M.; Calligaris, M. *J. Mol. Struct.-Theochem* **2000**, 497, 91–104.
- (52) Calligaris, M. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 351–375.
- (53) Matsubara, T.; Ford, P. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1107–1110.
- (54) Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Vonzelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 84, 85–277.
- (55) Guillon, T.; Boggio-Pasqua, M.; Alary, F.; Heully, J.-L.; Lebon, E.; Sutra, P.; Igau, A. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 8862–8872.



# Chapitre IV

---

---

## **Photodissociation des ligands thioéthers dans les complexes polypyridyles de ruthénium**

## Introduction

Les premiers efforts de recherche sur les complexes polypyridyles de ruthénium portaient essentiellement sur la compréhension et la maîtrise de leur luminescence.<sup>1-3</sup> L'observation de réactions de photosubstitution,<sup>4,5</sup> considérées alors comme parasites, a rapidement poussé les expérimentateurs à adopter des stratégies pour limiter celles-ci. Il est ensuite apparu que les réactions de photosubstitution pouvaient présenter un intérêt dans certains domaines d'application. On peut citer par exemple la création de machines moléculaires,<sup>6-14</sup> la libération photocontrôlée de principes actifs *in vivo*<sup>15-22</sup> et la formation de complexes aqua qui présentent une activité anticancéreuse.<sup>23-25</sup> C'est pourquoi de nombreuses études sur les complexes polypyridyles de ruthénium visent actuellement à contrôler et à améliorer l'efficacité des réactions de photosubstitution.

Les complexes polypyridyles de ruthénium (II) à ligands thioéthers sont particulièrement intéressants pour cette réaction car la liaison Ru-S peut être facilement rompue sous irradiation.<sup>25-31</sup> Les complexes de ruthénium à ligands terpyridyles et/ou qui possèdent des ligands encombrés présentent également un intérêt pour la photosubstitution.<sup>32-36</sup> En effet, les contraintes stériques qui existent dans ces complexes (angle de pince des ligands terpyridyles, présence de groupements encombrants) empêchent la coordination optimale des ligands et par conséquent implique une diminution du champ de ligand par rapport aux complexes similaires non contraints. Cette diminution entraîne la stabilisation des états <sup>3</sup>MC responsables de la labilité de certaines liaisons métal-ligand après photoexcitation.<sup>1,3</sup>

Récemment, Bonnet *et al.* ont étudié l'influence de l'encombrement stérique du ligand bidentate spectateur L-L dans la série de complexes [Ru(tpy)(L-L)mte]<sup>2+</sup> où L-L = bpy (**1**), biq (**2**), dcbpy (**3**) ou dmbpy (**4**) (bpy = 2,2'-bipyridine; biq = 2,2'-biquinoline, dcbpy = 6,6'-dichloro-2,2'-bipyridine, dmbpy = 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine) sur la dynamique de l'échange thermique entre les ligands mte (mte : méthylthioéthanol) et aqua dans l'eau et sur la photosubstitution du ligand mte par un ligand aqua.<sup>37</sup> Dans cette étude, la réaction de substitution à l'état fondamental a bien été caractérisée en mettant notamment en évidence que celle-ci s'effectue selon un mécanisme d'échange associatif pour les complexes non encombré **1** ou peu encombré **2** et qu'en revanche, celle-ci s'effectue selon un mécanisme d'échange dissociatif pour les complexes plus encombrés **3** et **4** (des précisions sont données dans la partie suivante sur les différents mécanismes possibles pour les réactions de substitution). En revanche, le mécanisme de la réaction de photosubstitution reste inconnu.

Lors d'un séjour de 3 mois à Leiden, aux Pays-Bas dans le laboratoire de Sylvestre Bonnet, nous avons eu l'occasion d'étudier le mécanisme de cette réaction. Cependant, de manière générale, les réactions de substitution sont particulièrement délicates à modéliser car elles nécessitent de traiter explicitement au moins une molécule d'eau. Un problème qui se pose est le grand nombre de configurations possibles pour positionner la molécule d'eau. De manière similaire, il est difficile d'anticiper un chemin réactionnel pour la substitution. Pour simplifier le problème, nous avons choisi de ne pas traiter explicitement de molécule de solvant et de ne considérer que l'étape de la photodissociation du ligand mte. Le but de cette étude était de connaître l'influence de l'encombrement stérique sur la topologie de la PES triplet excitée de plus basse énergie. Dans cette étude nous avons uniquement considéré les complexes **1**, **3** et **4**.

Ce chapitre suit le déroulement suivant. Tout d'abord, nous verrons quelles sont les principales informations qui ont été obtenues par Bonnet *et. al.* sur la réaction de photosubstitution du ligand mte par un ligand aqua et sur les réactions de substitution thermiques à l'état fondamental des ligands aqua et mte (§4.1). Ensuite, les caractéristiques structurales des complexes optimisés à l'état fondamental seront commentées (§4.2). Par la suite, nous verrons quels sont les états excités et les différents processus qui jouent un rôle dans la photodissociation du ligand mte (§4.3, §4.4 et §4.5). Enfin, les résultats obtenus pour les différents complexes seront comparés et discutés de manière à mettre en évidence les informations importantes qui ressortent de l'étude de la photodissociation du ligand mte et qui peuvent servir à rationaliser le mécanisme de la photosubstitution (§4.6).

## 4.1 Contexte de l'étude

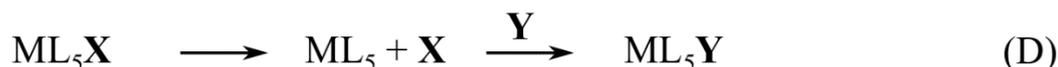
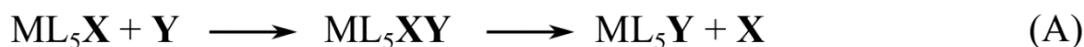
Le mécanisme de la réaction de substitution à l'état fondamental du ligand aqua par le ligand mte dans la série de complexes **1**, **2**, **3** et **4** a été caractérisé en détail par Bonnet *et al.* Pour les complexes encombrés **2**, **3** et **4**, cette réaction est observée à température ambiante et pour le complexe non encombré **1** cette réaction a lieu pour des températures supérieures à  $T = 323$  K. L'étude de la cinétique de la substitution aqua  $\rightarrow$  mte montre que la constante de vitesse  $k_i$  de cette réaction augmente avec l'augmentation de l'encombrement stérique du ligand bidentate (*cf* tableau 1). La même tendance est observée pour les constantes de vitesses  $k_{-i}$  qui caractérisent la réaction de substitution inverse (mte  $\rightarrow$  aqua). Pour les complexes encombrés **2**, **3** et **4**, un équilibre rapide est observé entre les complexes aqua et thioéther.

complexes	$k_i$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{-i}$ (s <sup>-1</sup> )
<b>1</b>	$1,5 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^{-8}$
<b>2</b>	$6,4 \times 10^{-3}$	$4,5 \times 10^{-5}$
<b>3</b>	$2,5 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-4}$
<b>4</b>	$1,2 \times 10^{-1}$	$3,3 \times 10^{-3}$

**Tableau 1.** Constantes de vitesse qui caractérisent la cinétique des substitutions thermiques aqua  $\rightarrow$  mte ( $k_i$ ) et mte  $\rightarrow$  aqua ( $k_{-i}$ ) à température ambiante, dans le noir et dans l'eau pure (pH  $\sim$ 7).<sup>37</sup>

Les paramètres d'activation ( $\Delta H^\ddagger$  et  $\Delta S^\ddagger$ ) qui caractérisent la cinétique de la réaction de substitution du ligand aqua par le ligand mte donnent des informations mécanistiques importantes. Pour tous les complexes, les valeurs de  $\Delta H^\ddagger$  sont similaires et ne permettent pas d'expliquer la différence de comportement observée entre les différents complexes (augmentation de la labilité du ligand mte avec l'augmentation de l'encombrement stérique). En revanche, les valeurs de  $\Delta S^\ddagger$  sont très différentes entre les complexes **1**, **2** et les complexes **3**, **4**.  $\Delta S^\ddagger$  est négative pour les complexes pas et peu encombrés (**1** :  $-48$  J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et **2** :  $-20$  J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) et celle-ci est positive pour les complexes encombrés (**3** :  $+38$  J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, **4** :  $+20$  J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>). L'entropie d'activation est donc le paramètre important qui permet d'expliquer la tendance observée pour les constantes de vitesse  $k_i$  (*cf* tableau 1). De plus, le changement du signe de  $\Delta S^\ddagger$  entre les complexes **1**, **2** et **3**, **4** montre que la nature du mécanisme de la substitution aqua  $\rightarrow$  mte dépend de l'augmentation de l'encombrement stérique du ligand L-L. Pour les complexes pas ou peu encombrés **1** et **2**, cette réaction s'effectue selon un mécanisme d'échange associatif alors que pour les complexes plus encombrés **3** et **4**, cette réaction s'effectue selon un mécanisme d'échange dissociatif. La figure 1 permet de préciser les

différents mécanismes possibles pour les réactions de substitution dans les complexes hexacoordinés.



**Figure 1.** Mécanismes possibles pour les réactions d'échange de ligands ( $\text{X} \rightarrow \text{Y}$ ) dans les complexes hexacoordinés : (A) mécanisme associatif, (I) mécanisme d'échange et (D) mécanisme dissociatif.

Les mécanismes de substitution associatif (A) et dissociatif (D) s'effectuent en deux étapes en passant par un intermédiaire réactionnel. Pour le mécanisme associatif le nombre de coordination de l'intermédiaire réactionnel augmente de 1 par rapport à celui du complexe d'origine (complexe heptacoordiné dans notre cas). A l'inverse, le nombre de coordination de l'intermédiaire réactionnel du mécanisme dissociatif diminue de 1 (complexe pentacoordiné). Le mécanisme d'échange s'effectue en une seule étape. De plus, il est possible de préciser le caractère dissociatif ou associatif de ce dernier en connaissant la structure du TS associé à la réaction d'échange de ligand. Dans le cas où la rupture de la liaison entre le métal et le ligand partant est prédominante au niveau du TS, on parle de mécanisme d'échange dissociatif et dans le cas où c'est la formation de la liaison entre le métal et le ligand entrant qui prédomine, on parle de mécanisme d'échange associatif.

Pour la réaction de substitution du ligand mte par le ligand  $\text{H}_2\text{O}$ , seul le paramètre d'activation  $\Delta G^\ddagger$  est disponible. La valeur de ce dernier évolue, entre les différents complexes, de manière similaire à celle obtenue pour la photosubstitution  $\text{aqua} \rightarrow \text{mte}$ .<sup>37</sup> Par conséquent, il est probable que pour un complexe donné, la nature des mécanismes des réactions de substitution  $\text{aqua} \rightarrow \text{mte}$  et  $\text{mte} \rightarrow \text{aqua}$  soient identiques (**1, 2** : échange associatif ; **3, 4** : échange dissociatif).

Pour la réaction de photosubstitution du ligand mte par le ligand aqua, les grandeurs expérimentales qui ont été déterminées sont : le rendement quantique de photosubstitution ( $\phi_i$ ) et la constante de vitesse ( $k_{\phi_i}$ ). Les valeurs de ces grandeurs dans les différents complexes sont données dans le tableau 2. Pour les complexes encombrés **2, 3** et **4**, les valeurs de  $k_{\phi_i}$  ont été obtenues avec une stratégie expérimentale qui permet de tenir compte de la conversion

thermique à l'état fondamental puisque celle-ci modifie significativement la composition de la solution durant l'irradiation. En revanche, pour le complexe **1**, les constantes de vitesse  $k_i$  et  $k_{-i}$  étant très faibles (*cf* tableau 1), la modification des concentrations en complexes aqua et thioéther pendant l'irradiation est uniquement attribuée à la réaction de photosubstitution. La constante de vitesse  $k_{\phi-i}$  et le rendement quantique de la photosubstitution pour le complexe **1** n'étant pas obtenus de la même manière que pour les complexes **2**, **3** et **4**, leurs valeurs ne peuvent pas être comparées aux valeurs obtenues pour les complexes encombrés.<sup>1</sup>

complexes	$\phi_{-i}$	$k_{\phi-i}$ (s <sup>-1</sup> )
<b>2</b>	0,12	$4,2 \times 10^{-4}$
<b>3</b>	0,13	$1,1 \times 10^{-3}$
<b>4</b>	0,30	$2,0 \times 10^{-3}$

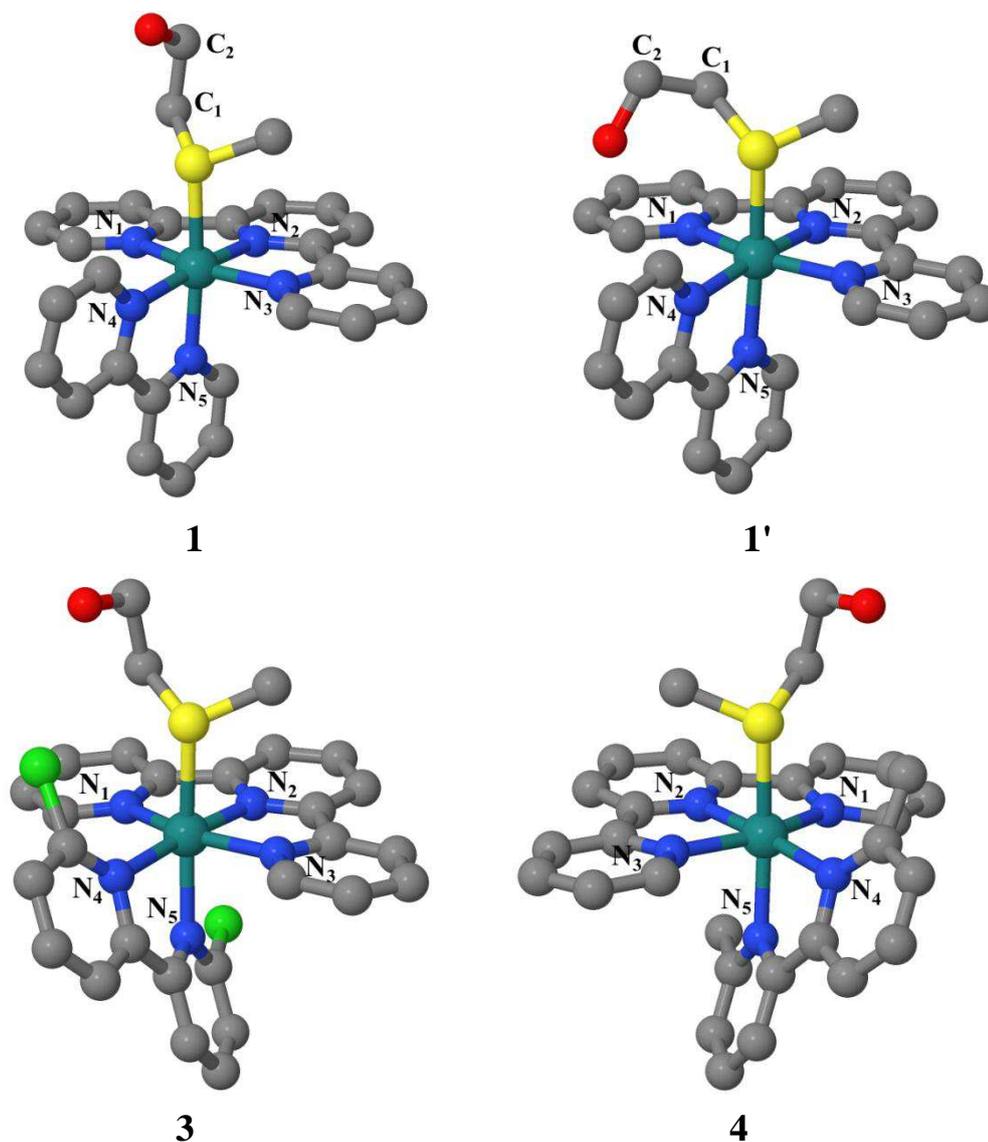
**Tableau 2.** Rendement quantique et constante de vitesse de la photosubstitution du ligand mte par un ligand aqua dans les complexes **2**, **3** et **4**. T = 297 K, solvant = eau Milli-Q, pH ~ 7, flux de photon  $9,8 \times 10^{-10}$  einstein.s<sup>-1</sup> pour **2** et  $3,9 \times 10^{-9}$  einstein.s<sup>-1</sup> pour **3** et **4**.<sup>37</sup>

La constante de vitesse qui caractérise la cinétique de la photosubstitution mte → aqua augmente entre les différents complexes avec l'augmentation de l'encombrement stérique du ligand L-L. Les rendements quantiques suivent la même tendance. Par conséquent, comme pour la substitution thermique mte → aqua, les résultats obtenus pour la réaction de photosubstitution montrent que l'augmentation de l'encombrement stérique du ligand bidentate entraîne l'augmentation de la labilité du ligand mte. Les mécanismes des réactions de substitution thermique et de photosubstitution doivent donc probablement présenter des similarités. Cependant, on peut noter que la constante de vitesse  $k_{-i}$  augmente d'un ordre de grandeur entre les complexes **3** et **4** (*cf* tableau 1) alors que la constante de vitesse  $k_{\phi-i}$  n'est qu'environ multiplié par deux. Il doit donc exister des facteurs propres à la réaction de substitution thermique et/ou à la réaction de photosubstitution qui influencent la constante de vitesse de ces réactions.

<sup>1</sup> Pour le complexe **1**,  $k_{\phi-i} = 2,8 \times 10^{-3}$  s<sup>-1</sup> et  $\phi_{-i} = 0,022$  dans les conditions expérimentales utilisée (SI).<sup>37</sup>

## 4.2 Caractérisation des structures des complexes $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{L-L})\text{mte}]^{2+}$ à l'état fondamental où $\text{L-L} = \text{bpy}$ , $\text{dc bpy}$ et $\text{dmbpy}$ .

Les structures optimisées dans l'eau des différents complexes à l'état fondamental sont représentées figure 2.



**Figure 2.** Structures optimisées dans l'eau des isomères **1** et **1'** et des complexes **3** et **4** (MPWB1K/BS2).

Nous verrons plus loin que les isomères **1** et **1'** ont été optimisés en utilisant des conditions de calculs différentes. La principale différence structurale entre ces isomères est l'orientation du groupement  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Dans l'isomère **1**, l'axe de la liaison  $\text{C}_1\text{-C}_2$  est quasiment perpendiculaire au plan défini par le ligand terpyridine alors que dans l'isomère **1'**, ce même axe est à peu près parallèle à ce plan. De plus, on observe une rotation d'environ  $21^\circ$  du ligand

mté autour de la liaison Ru-S entre les deux isomères. Les structures des isomères **1** et **1'** ont respectivement été obtenues en optimisant en phase gaz et dans l'eau (PCM) la structure expérimentale du complexe  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{mte}]^{2+}$  cristallisé. Le fait que l'orientation du groupement  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  dans l'isomère **1** soit à peu près la même que dans la structure expérimentale est dû à la contrainte stérique exercée par la cavité construite dans le cadre du modèle PCM (*cf* §2.1.5.b). La réorientation du groupement  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  qui a lieu lors de l'optimisation en phase gaz est probablement due à des interactions électrostatiques attractives entre le groupement alcool et les ligands polypyridyles. Après l'optimisation dans l'eau de la structure de l'isomère **1'** en partant de sa structure optimisée en phase gaz, on trouve que la différence d'énergie entre les isomères **1** et **1'** est de  $\sim 4,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (l'isomère **1** est le plus stable). Les structures pour lesquelles le groupement  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  est orienté comme dans l'isomère **1** sont sous doute privilégiées en solution aqueuse car dans cette configuration, la position du groupement alcool est appropriée pour former des liaisons hydrogènes avec les molécules de solvant de la première sphère de solvation. C'est pourquoi nous avons uniquement considéré l'isomère **1** dans la suite de la discussion. La réorientation du groupement  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  n'a pas lieu lors de l'optimisation en phase gaz des complexes **3** et **4** en partant d'une structure où le groupement  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  est perpendiculaire au ligand terpyridine, du fait de la contrainte stérique du ligand bidentate.

Les distances entre le ruthénium et les atomes qui lui sont coordonnés (Ru-L) dans les structures des complexes **1**, **3** et **4** optimisées dans l'eau sont données dans le tableau 3.

	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Ru-N <sub>1</sub>	2,075 (2,066)	2,068 (2,074)	2,073
Ru-N <sub>2</sub>	1,962 (1,961)	1,956 (1,962)	1,958
Ru-N <sub>3</sub>	2,075 (2,061)	2,092 (2,084)	2,087
Ru-N <sub>4</sub>	2,099 (2,092)	2,136 (2,126)	2,125
Ru-N <sub>5</sub>	2,062 (2,064)	2,121 (2,115)	2,112
Ru-S	2,377 (2,369)	2,389 (2,382)	2,391

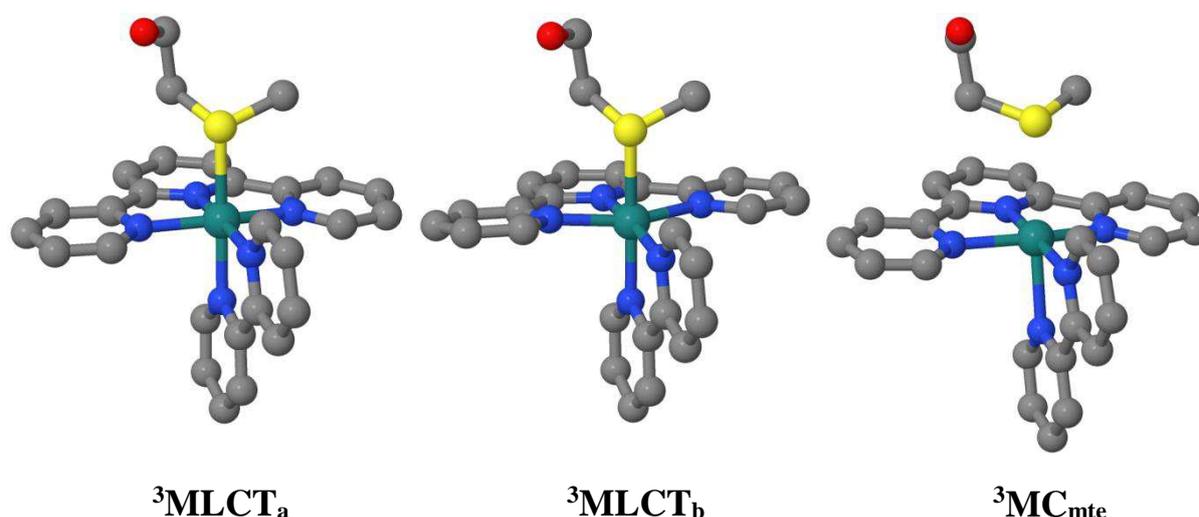
**Tableau 3.** Distances Ru-L (Å) dans les structures optimisées dans l'eau des complexes **1**, **3** et **4** à l'état fondamental (MPWB1K/BS2). Les distances expérimentales pour les complexes **1** et **3** sont données entre parenthèses.<sup>31,37</sup>

Pour les complexes **1** et **3**, on trouve un bon accord entre les distances Ru-L calculées et expérimentales puisque les écarts entre celles-ci sont inférieurs à  $\sim 0,015$  Å. Ceci montre la qualité du niveau de calcul utilisé (MPWB1K/BS2).

### 4.3 Etude de la photodissociation du ligand mte dans le complexe $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{mte}]^{2+}$

#### 4.3.1 Caractérisation des minima de la PES excitée triplet de plus basse énergie

Les structures optimisées dans l'eau des minima de la PES excitée de plus basse énergie du complexe **1** sont représentées figure 3 et les distances Ru-L dans ces structures sont données dans le tableau 4.



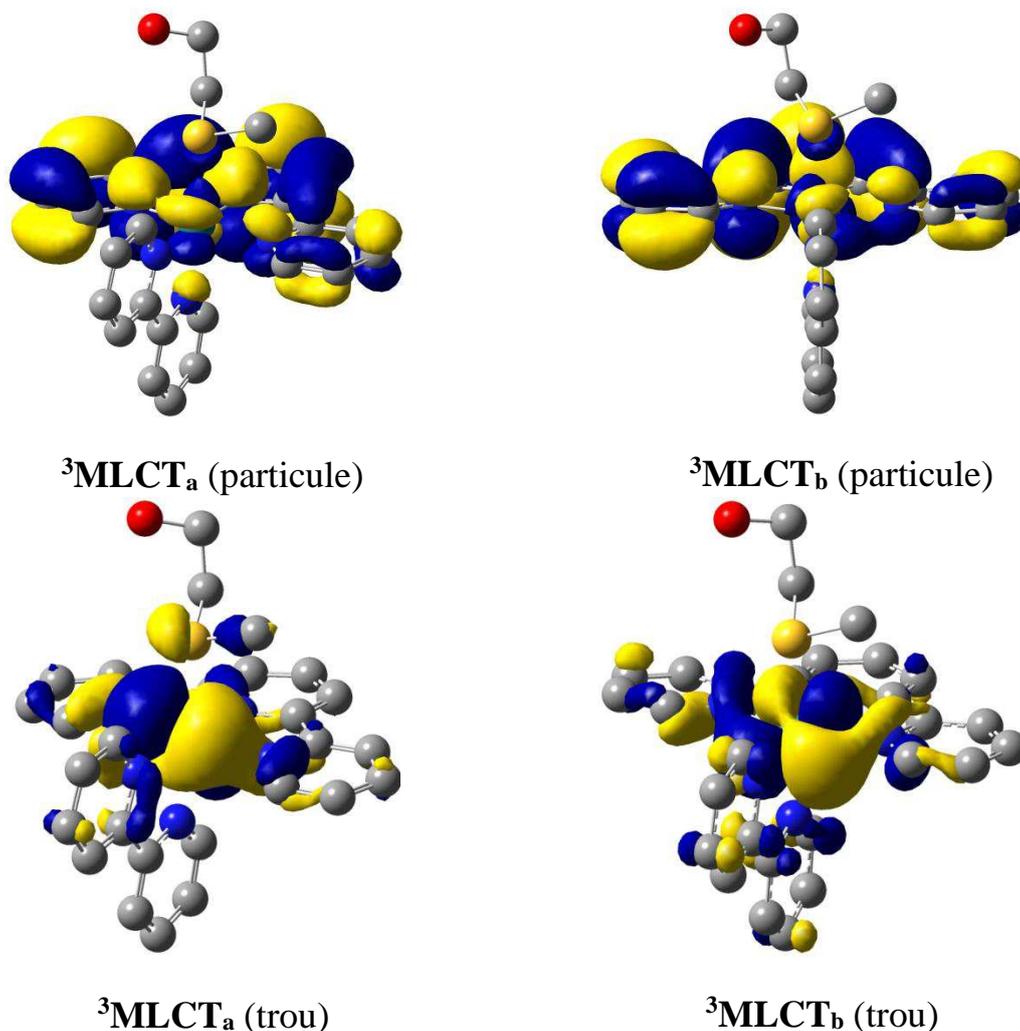
**Figure 3.** Structures des états  ${}^3\text{MLCT}_a$ ,  ${}^3\text{MLCT}_b$  et  ${}^3\text{MC}_{mte}$  du complexe **1** optimisées dans l'eau (MPWB1K/BS2).

	EF	${}^3\text{MLCT}_a$	${}^3\text{MLCT}_b$	${}^3\text{MC}_{mte}$
Ru-N <sub>1</sub>	2,075	2,036	2,034	2,103
Ru-N <sub>2</sub>	1,962	1,977	1,978	1,982
Ru-N <sub>3</sub>	2,075	2,080	2,074	2,100
Ru-N <sub>4</sub>	2,099	2,086	2,093	2,123
Ru-N <sub>5</sub>	2,062	2,059	2,063	2,348
Ru-S	2,377	2,394	2,401	3,059

**Tableau 4.** Distances Ru-L (Å) dans les structures optimisées dans l'eau de l'état fondamental et des états  ${}^3\text{MLCT}_a$ ,  ${}^3\text{MLCT}_b$  et  ${}^3\text{MC}_{mte}$  du complexe **1** (MPWB1K/BS2).

Nous avons trouvé trois minima : deux états  ${}^3\text{MLCT}$  et un état  ${}^3\text{MC}$ . Les états  ${}^3\text{MLCT}_a$  et  ${}^3\text{MLCT}_b$  ont été obtenus avec des stratégies de calcul différentes qui seront précisées dans la partie suivante (§4.3.2). Les géométries de ces états sont similaires puisque les écarts entre les

distances Ru-L dans celles-ci sont inférieurs à 0,01 Å. Les orbitales naturelles simplement occupées (SONO) des états  ${}^3\text{MLCT}_a$  et  ${}^3\text{MLCT}_b$  sont représentées figure 4. Les SONO qui correspondent au trou et celles qui correspondent à la particule sont respectivement des orbitales  $d\pi$  métalliques et des orbitales  $\pi^*_{\text{tpy}}$  centrées sur le ligand terpyridine. Cependant, si les SONO  $\pi^*_{\text{tpy}}$  sont semblables pour les états  ${}^3\text{MLCT}_a$  et  ${}^3\text{MLCT}_b$ , les SONO  $d\pi$  ne le sont pas. Par conséquent, les deux états  ${}^3\text{MLCT}_a$  et  ${}^3\text{MLCT}_b$  ont des trous différents (le calcul de fréquence sur les états  ${}^3\text{MLCT}_a$  et  ${}^3\text{MLCT}_b$  a confirmé qu'il s'agit bien de minima).



**Figure 4.** SONO qui correspondent au trou et à la particule des états  ${}^3\text{MLCT}_a$  et  ${}^3\text{MLCT}_b$ .

Si l'on compare les distances de liaison Ru-L entre la structure de l'état fondamental et celles des états  ${}^3\text{MLCT}_a$  et  ${}^3\text{MLCT}_b$ , on peut observer une légère élongation de la liaison Ru-S dans les états  ${}^3\text{MLCT}$  ( ${}^3\text{MLCT}_a$  : + 0,017 Å;  ${}^3\text{MLCT}_b$  : + 0,024 Å). Cette élongation a déjà été relevée pour d'autres complexes polypyridyles de ruthénium à ligands thioéthers<sup>25</sup> et a été expliquée par le caractère  $\pi$ -accepteur de ces ligands.<sup>38</sup> En effet, comme dans les états  ${}^3\text{MLCT}$  une orbitale  $d\pi$  n'est plus doublement occupée, la rétrodonation  $\pi$  du ruthénium vers le ligand thioéther

diminue, ce qui entraîne un affaiblissement de la liaison Ru-S. De manière similaire, l'élongation de la liaison Ru-S dans les états  $^3\text{MLCT}$  a également été observée pour les complexes polypyridyles de ruthénium à ligands sulfoxydes dont le caractère  $\pi$ -accepteur a clairement été mis en évidence dans le chapitre 3 (§3.2.5). La liaison Ru-N<sub>1</sub> est significativement raccourcie dans les états  $^3\text{MLCT}$  par rapport à l'état fondamental (- 0,04 Å). Ceci peut s'expliquer par le fait que la probabilité de présence de l'électron de l'orbitale  $\pi^*_{\text{tpy}}$  n'est pas homogène sur tout le ligand terpyridine. En effet, les lobes de la surface d'isodensité qui représente cette orbitale sont plus volumineux sur le groupement pyridine qui comporte l'atome N<sub>1</sub> que sur le groupement pyridine qui comporte l'atome N<sub>3</sub> (cf figure 4). Par conséquent, la densité électronique sur l'atome N<sub>1</sub> est plus importante que sur l'atome N<sub>3</sub> et donc le transfert de charge lié à la donation  $\sigma$  de l'atome N<sub>1</sub> est plus important. Ceci est sans doute à l'origine du renforcement de la liaison Ru-N<sub>1</sub> dans l'état  $^3\text{MLCT}$ .

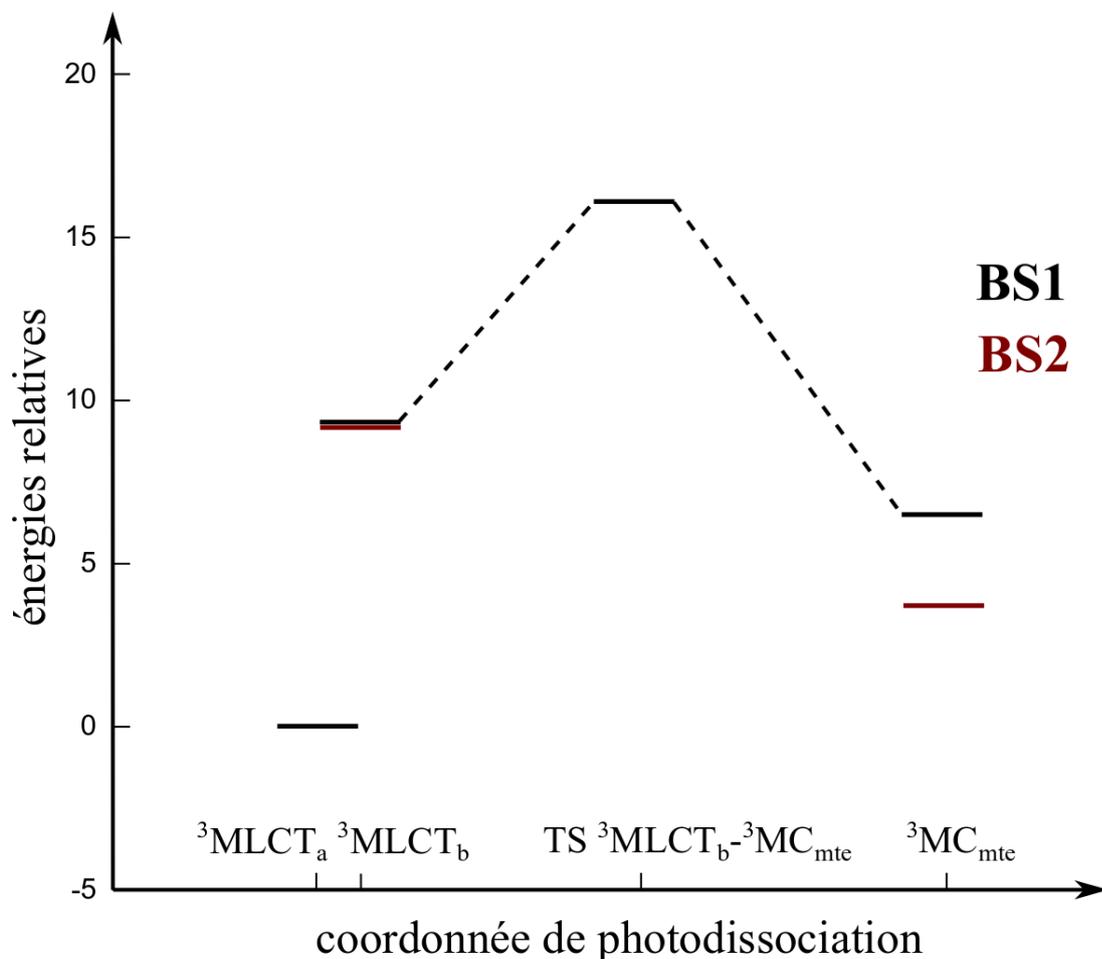
Dans la structure de l'état  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$ , les distances Ru-N<sub>5</sub> et Ru-S sont particulièrement grandes (Ru-N<sub>5</sub> = 2,348 Å et Ru-S = 3,059 Å). Cette augmentation est due à la population d'une orbitale  $d\sigma^*$  pour laquelle il existe des interactions antiliantes entre le ruthénium et les atomes N<sub>5</sub> et S (cf figure A6). La forte élongation de la liaison Ru-S fait que la géométrie de l'état  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  est appropriée pour la substitution du ligand mte par un ligand aqua dans l'eau.

#### 4.3.2 Description du processus de photodissociation du ligand mte

Le diagramme d'énergie figure 5 et le tableau 5 donnent les énergies relatives des états  $^3\text{MLCT}_a$ ,  $^3\text{MLCT}_b$  et  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  du complexe **1** et du TS de l'étape réactionnelle  $^3\text{MLCT}_b \rightarrow ^3\text{MC}_{\text{mte}}$  optimisés dans l'eau.

	BS1	BS2
$^3\text{MLCT}_a$	0,0	0,0
$^3\text{MLCT}_b$	9,2	9,3
TS $^3\text{MLCT}_b$ - $^3\text{MC}_{\text{mte}}$	16,1	-
$^3\text{MC}_{\text{mte}}$	3,7	6,5

**Tableau 5.** Energies relatives (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , vs  $^3\text{MLCT}_a$ ) des structures optimisées dans l'eau présentées figure 3 et de celle du TS associé à la conversion  $^3\text{MLCT}_b \rightarrow ^3\text{MC}_{\text{mte}}$  du complexe **1**. Ce dernier n'ayant pu être optimisé avec BS2 (cf discussion), aucune donnée énergétique n'est disponible pour celui-ci.



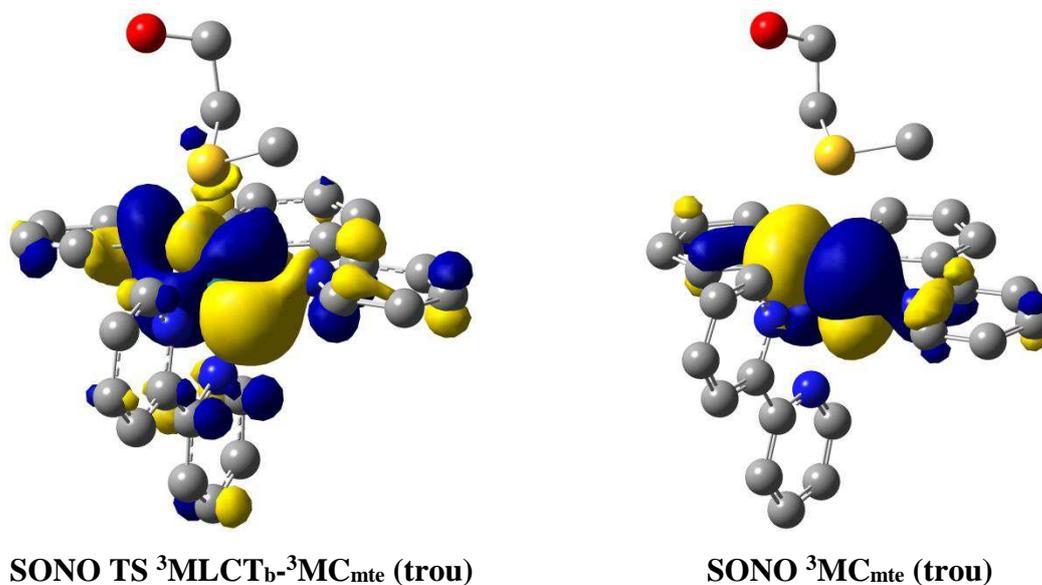
**Figure 5.** Diagramme des niveaux d'énergie (en  $\text{kJ.mol}^{-1}$  vs  ${}^3\text{MLCT}_a$ ) des structures optimisées dans l'eau présentées figure 3 et de celle du TS  ${}^3\text{MLCT}_b$ - ${}^3\text{MC}_{\text{mte}}$  du complexe **1** (MPWB1K/BS1 en noir et MPWB1K/BS2 en rouge).

La différence d'énergie calculée avec BS1 et BS2 entre les états  ${}^3\text{MLCT}_a$  et  ${}^3\text{MLCT}_b$  est d'environ  $10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . La caractérisation de ces états effectuée dans la partie précédente (§4.3.1) implique que cette différence d'énergie est essentiellement due au facteur électronique (trous différents). De plus, comme ces états ont des géométries similaires, l'énergie d'activation qui permet la conversion  ${}^3\text{MLCT}_b \rightarrow {}^3\text{MLCT}_a$  doit être très faible et celle qui permet la conversion  ${}^3\text{MLCT}_a \rightarrow {}^3\text{MLCT}_b$  doit être quasiment égale à la différence d'énergie entre ces deux états ( $\sim 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). L'interconversion  ${}^3\text{MLCT}_a$ - ${}^3\text{MLCT}_b$  doit donc être possible à température ambiante.

Nous avons localisé avec BS1 un TS avec une densité de spin de  $1,26 |e^-|$  sur le ruthénium. Cette valeur est intermédiaire entre celles communément observées pour les états  ${}^3\text{MLCT}$  ( $\sim 0,8 |e^-|$ ) et pour les états  ${}^3\text{MC}$  ( $\sim 1,8 |e^-|$ ). Par conséquent, ce TS est associé au passage d'un état  ${}^3\text{MLCT}$  à un état  ${}^3\text{MC}$  (la SONO correspondant à la particule de ce TS possèdent des contributions sur

le métal et sur le ligand terpyridine (*cf* figure A7). Un calcul d'IRC effectué à partir de la structure de ce TS montre que celui-ci connecte les états  $^3\text{MLCT}_b$  et  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  (*cf* figure A8). C'est à l'aide de ce calcul que l'état  $^3\text{MLCT}_b$  a pu être trouvé alors que l'optimisation de la structure de l'état fondamental sur la PES de l'état excité triplet de plus basse énergie a permis d'obtenir la structure de l'état  $^3\text{MLCT}_a$ .

La SONO qui correspond au trou du TS  $^3\text{MLCT}_b$ - $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  est représentée figure 6. Celle-ci est similaire à celle de l'état  $^3\text{MLCT}_b$ . Il est donc probable que le TS qui permet la conversion  $^3\text{MLCT}_a \rightarrow ^3\text{MC}_{\text{mte}}$  soit différent du TS  $^3\text{MLCT}_b$ - $^3\text{MC}_{\text{mte}}$ . Plus particulièrement, de manière similaire aux états  $^3\text{MLCT}_a$  et  $^3\text{MLCT}_b$ , les TS  $^3\text{MLCT}_a$ - $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  et  $^3\text{MLCT}_b$ - $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  ont sans doute des structures très proches mais des trous différents. La SONO qui correspond au trou de l'état  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  est représentée figure 6. On peut constater que celle-ci est similaire à celle de l'état  $^3\text{MLCT}_a$ . Par conséquent, le trou du TS  $^3\text{MLCT}_b$ - $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  doit changer pendant la relaxation de ce TS vers l'état  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$ . Pour résumer, nous pensons que les états  $^3\text{MLCT}_a$  et  $^3\text{MLCT}_b$  peuvent tous deux se relaxer vers le même état  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  mais en passant par des TS différents.



**Figure 6.** SONO (trou) du TS  $^3\text{MLCT}_b$ - $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  et de l'état  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  du complexe **1**.

Le mode de déformation associé à la dérivée seconde négative qui caractérise le TS  $^3\text{MLCT}_b$ - $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  implique essentiellement l'étirement des liaisons Ru-N<sub>1</sub>, Ru-N<sub>3</sub>, Ru-N<sub>5</sub> et Ru-S. De plus, ces liaisons sont significativement allongées dans la structure du TS par rapport aux structures des états  $^3\text{MLCT}$  calculées avec BS1 (Ru-N<sub>1</sub> : + 0,045 Å; Ru-N<sub>3</sub> : + 0,040 Å; Ru-N<sub>5</sub> : + 0,033 Å et Ru-S : + 0,223 Å).

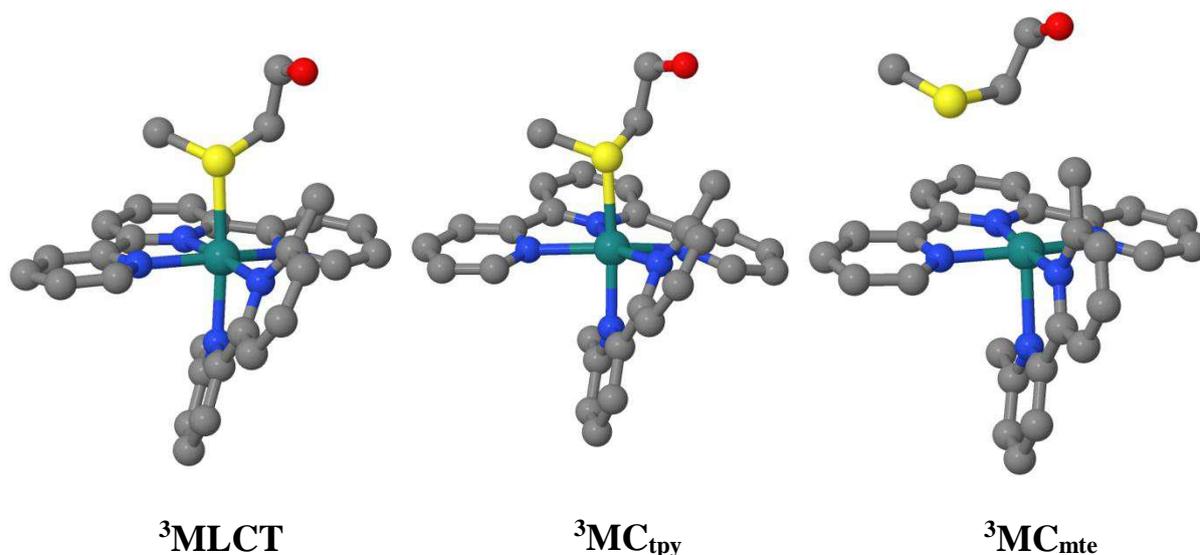
L'énergie d'activation de la conversion  ${}^3\text{MLCT}_b \rightarrow {}^3\text{MC}_{\text{mte}}$  calculée avec BS1 est de  $\sim 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et celle associée à la conversion  ${}^3\text{MLCT}_a \rightarrow {}^3\text{MC}_{\text{mte}}$  est probablement du même ordre de grandeur. Par conséquent, l'état  ${}^3\text{MC}_{\text{mte}}$  peut être facilement peuplé à température ambiante à partir des états  ${}^3\text{MLCT}_a$  et  ${}^3\text{MLCT}_b$ .

Le TS discuté précédemment (TS  ${}^3\text{MLCT}_b$ - ${}^3\text{MC}_{\text{mte}}$ ) n'a pas pu être optimisé avec BS2. Les raisons de cela méritent d'être expliquées. Pour tenter de localiser ce TS avec BS2, nous avons effectué une optimisation de géométrie en partant de la structure du TS optimisée avec BS1 et en utilisant le Hessien obtenu au même niveau de calcul (BS1). Lors de cette optimisation, nous avons eu des problèmes liés à la convergence du cycle SCF et au fait que pour certains pas d'optimisation l'énergie chute brutalement. Le calcul de la densité de spin sur le ruthénium dans les géométries pour lesquelles cela a lieu donne des valeurs d'environ  $1,8 |e^-|$ , ce qui montre que l'on passe brutalement sur un état  ${}^3\text{MC}$ . Ces problèmes peuvent être expliqués en considérant la topologie de la PES excitée triplet de plus basse énergie proche du TS  ${}^3\text{MLCT}_b$ - ${}^3\text{MC}_{\text{mte}}$  optimisé avec BS1. Le tracé de l'énergie potentielle obtenu par un calcul d'IRC à partir de la structure de ce dernier (*cf* figure A8) montre que la courbe prend presque la forme d'un pic au niveau du TS. Ceci montre que le passage de l'état  ${}^3\text{MLCT}$  à l'état  ${}^3\text{MC}_{\text{mte}}$  se fait brutalement. La valeur de la fréquence associée à la dérivée seconde négative qui caractérise le TS  ${}^3\text{MLCT}_b$ - ${}^3\text{MC}_{\text{mte}}$  confirme également ce passage brutal puisque celle-ci est de  $1197 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui est particulièrement élevé. Par conséquent un petit déplacement à partir de la structure du TS peut entraîner une chute brutale de l'énergie. Ces raisons sont sans doute à l'origine des problèmes rencontrés lors de l'optimisation avec BS2. Le passage brutal d'une configuration MLCT à une configuration MC a également été observé lors d'une étude théorique par DFT effectuée par Persson *et. al.* sur des complexes bis-tridentates polypyridyles de Ruthénium (II).<sup>39</sup> Il est intéressant de noter qu'une autre étude effectuée par Persson *et. al.* sur le même type de complexes mais avec la méthode TD-DFT pour le calcul des états excités semblent décrire le passage MLCT  $\rightarrow$  MC de manière plus progressive.<sup>40</sup>

## 4.4 Photodissociation du ligand mte dans le complexe $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dmbpy})(\text{mte})]^{2+}$

### 4.4.1 Caractérisation des minima de la PES triplet excitée de plus basse énergie

Les structures des minima de la PES excitée triplet de plus basse énergie pour le complexe **4** sont représentées figure 7. Les distances Ru-L dans ces structures sont données dans le tableau 6.



**Figure 7.** Structures optimisées dans l'eau des états  ${}^3\text{MLCT}$ ,  ${}^3\text{MC}_{\text{tpy}}$  et  ${}^3\text{MC}_{\text{mte}}$  du complexe **4** (MPWB1K/BS2).

	EF	${}^3\text{MLCT}$	${}^3\text{MC}_{\text{tpy}}$	${}^3\text{MC}_{\text{mte}}$
Ru-N <sub>1</sub>	2,073	2,031	2,419	2,089
Ru-N <sub>2</sub>	1,958	1,977	2,317	1,977
Ru-N <sub>3</sub>	2,087	2,088	2,216	2,084
Ru-N <sub>4</sub>	2,125	2,113	2,132	2,125
Ru-N <sub>5</sub>	2,112	2,114	2,089	2,318
Ru-S	2,391	2,408	2,395	4,074

**Tableau 6.** Distances Ru-L (Å) dans les structures optimisées dans l'eau de l'état fondamental et des états excités triplets présentés figure 7 du complexe **4** (MPWB1K/BS2).

Nous avons trouvé trois minima : un état  ${}^3\text{MLCT}$  et deux états  ${}^3\text{MC}$ . Comme pour le complexe **1**, la liaison Ru-N<sub>1</sub> est raccourcie (- 0,042 Å) et les liaisons Ru-N<sub>2</sub>, Ru-N<sub>4</sub> et Ru-S sont légèrement allongées (Ru-N<sub>2</sub> : + 0,019 Å; Ru-N<sub>4</sub> : + 0,012 Å; Ru-S : + 0,017 Å) dans l'état  ${}^3\text{MLCT}$  par rapport à l'état fondamental. Dans la structure de l'état  ${}^3\text{MC}_{\text{tpy}}$ , les distances Ru-N<sub>1</sub>, Ru-N<sub>2</sub> et Ru-N<sub>3</sub> sont grandes (Ru-N<sub>1</sub> : + 0,388 Å, Ru-N<sub>2</sub> : + 0,340 Å et Ru-N<sub>3</sub> : + 0,128 Å). Ces élongations sont dues à l'occupation d'une orbitale  $d\sigma^*$  qui implique essentiellement des

interactions antiliantes avec les atomes d'azote du ligand terpyridine (*cf* figure A10). Les liaisons Ru-S et Ru-N<sub>5</sub> sont respectivement légèrement raccourcies de 0,013 Å et de 0,025 Å dans l'état <sup>3</sup>MC<sub>tpy</sub> par rapport à l'état <sup>3</sup>MLCT. Le renforcement de ces liaisons permet sans doute de compenser partiellement la diminution du transfert de charge du ligand terpyridine vers le ruthénium du fait des interactions antiliantes. Dans l'état <sup>3</sup>MC<sub>mte</sub>, les distances Ru-N<sub>5</sub> et Ru-S sont particulièrement grandes (Ru-N<sub>5</sub> : 2,318 Å et Ru-S : 4,074 Å). En fait, dans cet état l'atome de soufre n'est plus situé dans l'axe défini par les atomes Ru et N<sub>5</sub>. Par conséquent, on peut considérer que le ligand mte est complètement dissocié et que le fragment [Ru(tpy)(dmbpy)]<sup>2+</sup> correspond à un complexe pentacoordiné. Il est intéressant de noter que le ligand dmbpy est redevenu quasiment plan du fait de l'éjection du ligand mte de son site de coordination. La structure de l'état <sup>3</sup>MC<sub>mte</sub> est donc appropriée pour la réaction de substitution.

#### 4.4.2 Description du processus de photodissociation

Le diagramme d'énergie figure 8 et le tableau 7 donnent les énergies relatives des états <sup>3</sup>MLCT, <sup>3</sup>MC<sub>tpy</sub> et <sup>3</sup>MC<sub>mte</sub> et du TS associé aux conversions <sup>3</sup>MC<sub>tpy</sub> → <sup>3</sup>MC<sub>mte</sub> et <sup>3</sup>MLCT → <sup>3</sup>MC.

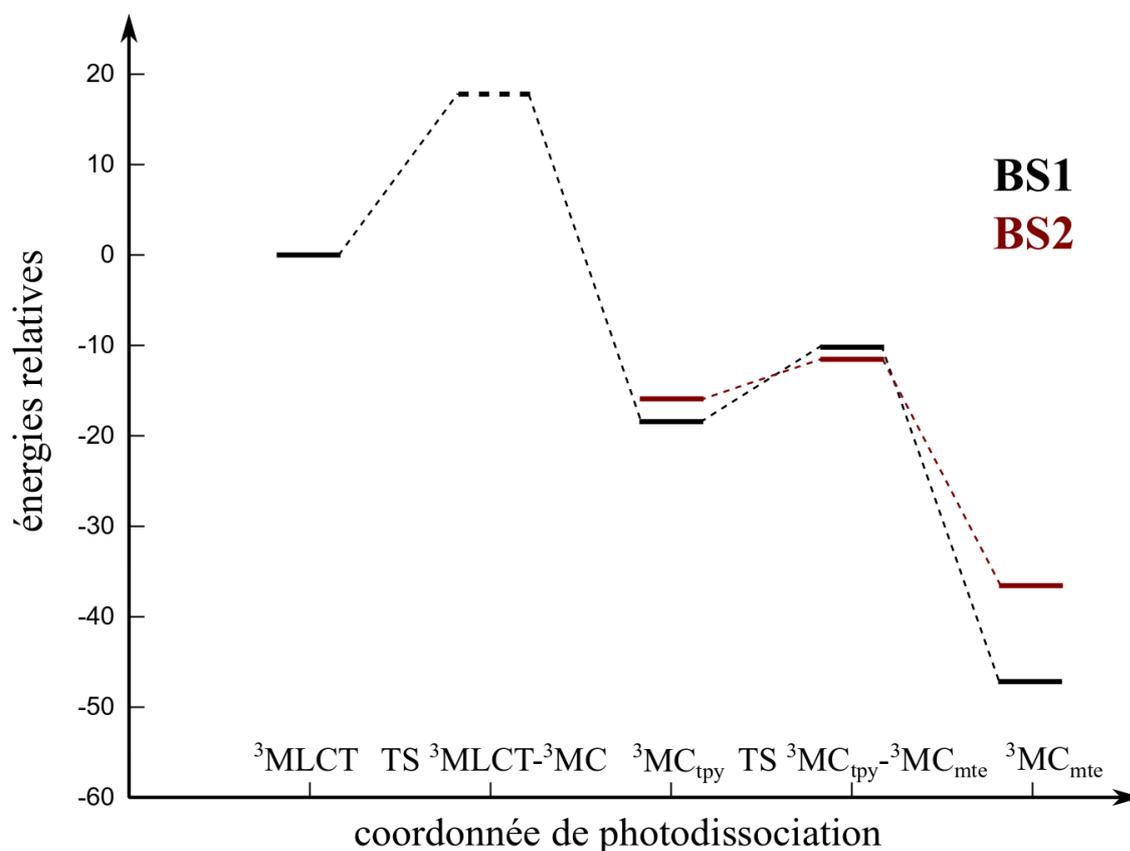
	BS1	BS2
<sup>3</sup> MLCT	0,0	0,0
TS <sup>3</sup> MLCT- <sup>3</sup> MC (SP)	17,8	-
<sup>3</sup> MC <sub>tpy</sub>	-18,3	-15,9
TS <sup>3</sup> MC <sub>tpy</sub> - <sup>3</sup> MC <sub>mte</sub>	-10,1	-11,1
<sup>3</sup> MC <sub>mte</sub>	-47,2	-36,6

**Tableau 7.** Energies relatives (kJ.mol<sup>-1</sup>, vs <sup>3</sup>MLCT) des structures présentées figure 7 et du TS <sup>3</sup>MC<sub>tpy</sub>-<sup>3</sup>MC<sub>mte</sub> optimisés dans l'eau. L'énergie relative du TS <sup>3</sup>MLCT-<sup>3</sup>MC a été obtenue par un calcul d'énergie dans l'eau sur la structure optimisée en phase gaz. Aucune donnée énergétique n'a pu être obtenue avec BS2 pour ce TS (*cf* discussion).

Nous avons optimisé, en phase gaz et avec BS1, un TS avec une densité de spin de 1,25 |e<sup>-</sup>|. <sup>2</sup> Comme nous l'avons vu précédemment, cette valeur est caractéristique des TS associés aux conversions <sup>3</sup>MLCT-<sup>3</sup>MC. Nous n'avons pas effectué de calcul d'IRC à partir de la structure de

<sup>2</sup> Le TS <sup>3</sup>MLCT-<sup>3</sup>MC n'a pas pu être optimisé avec un autre niveau de calcul du fait de la variation brutale de l'énergie lors du changement de configuration MLCT → MC. En effet, la fréquence imaginaire associée au mode de vibration qui permet ce changement de configuration est de 3811 cm<sup>-1</sup> (MPWB1K/BS1/gaz).

ce dernier, c'est pourquoi nous nous sommes basés sur les distances Ru-L et sur le mode de déformation qui permet la conversion MLCT-MC au niveau du TS pour déduire les minima connectés.



**Figure 8.** Diagramme des niveaux d'énergie (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , vs  ${}^3\text{MLCT}$ ) des structures présentées figure 7 et du TS  ${}^3\text{MC}_{\text{tpy}}\text{-}{}^3\text{MC}_{\text{mte}}$  optimisées dans l'eau pour le complexe **4** (MPWB1K/BS1 en noir et MPWB1K/BS2 en rouge). Le niveau d'énergie en pointillé du TS  ${}^3\text{MLCT}\text{-}{}^3\text{MC}$  a été calculé sur la géométrie optimisée en phase gaz.

Dans la structure du TS  ${}^3\text{MLCT}\text{-}{}^3\text{MC}$ , la distance Ru-S est allongée de  $0,291 \text{ \AA}$  par rapport à la structure du  ${}^3\text{MLCT}$  optimisée en phase gaz (les distances Ru-L dans les structures de l'état  ${}^3\text{MLCT}$  et du TS  ${}^3\text{MLCT}\text{-}{}^3\text{MC}$  optimisées en phase gaz sont données dans le tableau A26), les autres élongations étant toutes inférieures à  $0,030 \text{ \AA}$ . La relaxation de ce TS vers l'état  ${}^3\text{MC}_{\text{mte}}$  est donc le chemin le plus probable. Cependant, le mode de déformation qui permet la conversion  ${}^3\text{MLCT}\text{-}{}^3\text{MC}$  au niveau du TS implique l'étirement de la liaison Ru-S mais également celui des liaisons Ru-N<sub>1</sub> et Ru-N<sub>3</sub>. Il n'est donc pas exclu que l'état  ${}^3\text{MC}_{\text{tpy}}$  puisse être peuplé lors de la conversion  ${}^3\text{MLCT} \rightarrow {}^3\text{MC}$ . L'énergie d'activation de la conversion  ${}^3\text{MLCT} \rightarrow {}^3\text{MC}$  est de  $17,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Cette dernière est donc possible à température ambiante.

Nous avons optimisé un TS qui permet la conversion  ${}^3\text{MC}_{\text{tpy}} \rightarrow {}^3\text{MC}_{\text{mte}}$ . L'énergie d'activation de l'étape réactionnelle  ${}^3\text{MC}_{\text{tpy}} \rightarrow {}^3\text{MC}_{\text{mte}}$  est respectivement de 8,2 kJ.mol<sup>-1</sup> et de 4,8 kJ.mol<sup>-1</sup> avec BS1 et BS2. L'état  ${}^3\text{MC}_{\text{mte}}$  peut donc être peuplé par deux chemins différents : soit en une seule étape directement à partir de l'état  ${}^3\text{MLCT}$  (le plus probable), soit en deux étapes en passant par l'état  ${}^3\text{MC}_{\text{tpy}}$ .

Comme des désactivations non radiatives peuvent être facilement accessibles à partir des états  ${}^3\text{MC}$  (cf §1.3.4), nous avons cherché s'il existe des MECP facilement accessibles à partir des états  ${}^3\text{MC}_{\text{tpy}}$  et  ${}^3\text{MC}_{\text{mte}}$ . Nous avons localisé deux MECP, un proche de chaque minimum  ${}^3\text{MC}^3$  (les structures de ces MECP sont représentées figure A12 et les distances Ru-L dans celles-ci sont données dans le tableau A27). Nous appellerons par la suite  $\text{MECP}_{\text{tpy}}$  et  $\text{MECP}_{\text{mte}}$  les MECP dont les structures sont respectivement proches des états  ${}^3\text{MC}_{\text{tpy}}$  et  ${}^3\text{MC}_{\text{mte}}$ . La structure du  $\text{MECP}_{\text{tpy}}$  et celle de l'état  ${}^3\text{MC}_{\text{tpy}}$  sont dégénérées dans les conditions de calcul utilisées puisque la différence d'énergie  ${}^3\text{MC}_{\text{tpy}}\text{-MECP}_{\text{tpy}}$  calculée est inférieure à 1 kJ.mol<sup>-1</sup>. Par conséquent, l'efficacité de la désactivation non radiative à partir de l'état  ${}^3\text{MC}_{\text{tpy}}$  doit essentiellement dépendre du SOC. La distance de liaison Ru-S dans le  $\text{MECP}_{\text{tpy}}$  étant quasiment égale à celle à l'état fondamental, cette désactivation doit principalement mener à la reformation du complexe thioéther d'origine à l'état fondamental. La désactivation de l'état excité au niveau de l'état  ${}^3\text{MC}_{\text{tpy}}$  est donc une voie parasite pour la photosubstitution

La différence d'énergie  ${}^3\text{MC}_{\text{mte}}\text{-MECP}_{\text{mte}}$  est d'environ 10 kJ.mol<sup>-1</sup>, par conséquent la désactivation non radiative de l'état excité au niveau de l'état  ${}^3\text{MC}_{\text{mte}}$  est possible à température ambiante. Dans nos conditions de calcul (pas de molécule d'eau traitée explicitement) cette désactivation abouti nécessairement à la reformation du complexe thioéther. Cependant, compte tenu de la grande distance Ru-S dans la structure du  $\text{MECP}_{\text{mte}}$  (3,459 Å, cf tableau A27), on peut penser qu'en présence de molécules d'eau la formation du complexe aqua peut avoir lieu. Cette désactivation non radiative joue donc un rôle crucial dans la photosubstitution.

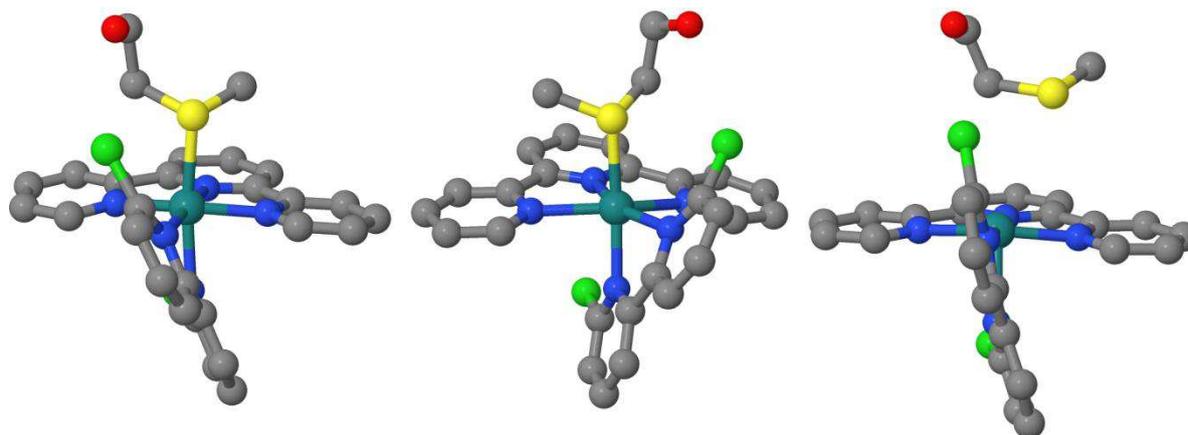
---

<sup>3</sup> Les MECP ont été optimisés avec le niveau de calcul PBE0/BS2 et en phase gaz. Les énergies d'activation  ${}^3\text{MC}\text{-MECP}$  ont été calculées par un single point dans l'eau sur les géométries optimisées en phase gaz des états  ${}^3\text{MC}$  et des MECP.

## 4.5 Photodissociation du ligand mte dans le complexe $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dcbpy})(\text{mte})]^{2+}$

### 4.5.1 Caractérisation des minima de la PES triplet excitée de plus basse énergie

Les structures optimisées dans l'eau des minima de la PES excitée triplet de plus basse énergie pour le complexe **3** sont représentées figure 9 et les distances Ru-L dans ces structures sont données dans le tableau 8.



**Figure 9.** Structures optimisées dans l'eau des états  ${}^3\text{MLCT}$ ,  ${}^3\text{MC}_{\text{tpy}}$  et  ${}^3\text{MC}_{\text{mte}}$  du complexe **3** (MPWB1K/BS2).

	EF	${}^3\text{MLCT}$	${}^3\text{MC}_{\text{tpy}}$	${}^3\text{MC}_{\text{mte}}$
Ru-N <sub>1</sub>	2,068	2,066	2,381	2,088
Ru-N <sub>2</sub>	1,956	1,964	2,293	1,975
Ru-N <sub>3</sub>	2,092	2,050	2,224	2,089
Ru-N <sub>4</sub>	2,136	2,133	2,166	2,138
Ru-N <sub>5</sub>	2,121	2,146	2,108	2,361
Ru-S	2,389	2,377	2,389	3,818

**Tableau 8.** Distances Ru-L (Å) dans les structures optimisées dans l'eau de l'état fondamental et des états triplets  ${}^3\text{MLCT}$ ,  ${}^3\text{MC}_{\text{tpy}}$  et  ${}^3\text{MC}_{\text{mte}}$  du complexe **3** (MPWB1K/BS2).

Comme pour le complexe **4**, nous avons trouvé trois minima : un état  ${}^3\text{MLCT}$  et deux états  ${}^3\text{MC}$ . Dans l'état  ${}^3\text{MLCT}$ , les liaisons Ru-N<sub>3</sub> et Ru-S sont respectivement raccourcies de 0,042 Å et de 0,012 Å et la liaison Ru-N<sub>5</sub> est allongée de 0,025 Å par rapport à l'état fondamental. Les structures des deux états  ${}^3\text{MC}_{\text{tpy}}$  et  ${}^3\text{MC}_{\text{mte}}$  du complexe **3** sont similaires à celles des états  ${}^3\text{MC}_{\text{tpy}}$  et  ${}^3\text{MC}_{\text{mte}}$  du complexe **4**. En effet, dans le  ${}^3\text{MC}_{\text{tpy}}$ , les distances Ru-N<sub>1</sub>, Ru-N<sub>2</sub> et Ru-N<sub>3</sub> sont particulièrement grandes (Ru-N<sub>1</sub> : 2,381 Å, Ru-N<sub>2</sub> : 2,293 Å et Ru-N<sub>3</sub> : 2,224 Å) du fait de l'occupation d'une orbitale  $d\sigma^*$  qui implique des interactions antiliantes entre le ruthénium et les atomes d'azote du ligand terpyridine (*cf* figure A14). De la même manière, dans l'état

$^3\text{MC}_{\text{mte}}$ , les distances Ru-N<sub>5</sub> et Ru-S sont grandes (Ru-N<sub>5</sub> : 2,361 Å, Ru-S : 3,818 Å) du fait de l'occupation d'une orbitale  $d\sigma^*$  qui implique des interactions antiliantes entre le ruthénium et les atomes d'azote N<sub>5</sub> et de soufre (*cf* figure A15). Comme pour le complexe **4**, l'atome de soufre n'est plus positionné dans l'axe défini par les atomes Ru et N<sub>5</sub> et le ligand dcbpy a tendance à se placer perpendiculairement au ligand terpyridine du fait de l'éjection du ligand mte de son site de coordination. On peut donc considérer que le ligand mte est complètement dissocié et que le fragment  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dcbpy})]^{2+}$  correspond à un complexe pentacoordiné. La structure de l'état  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  est donc appropriée pour la substitution du ligand mte.

#### 4.5.2 Description du processus de photodissociation du ligand mte

Les énergies relatives des structures présentées figure 9 et de celle TS associé à l'étape réactionnelle  $^3\text{MC}_{\text{tpy}} \rightarrow ^3\text{MC}_{\text{mte}}$  sont données dans le tableau 9 et sur le diagramme d'énergie figure 10.

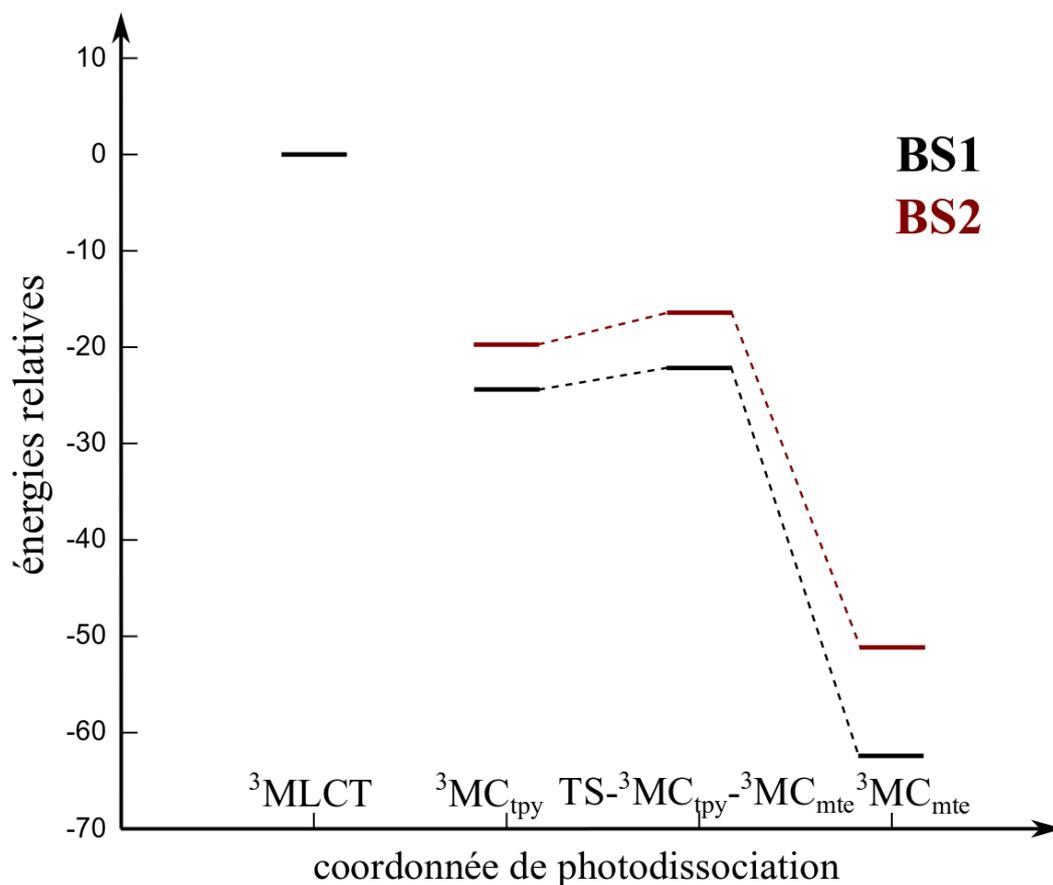
	BS1	BS2
$^3\text{MLCT}$	0,0	0,0
$^3\text{MC}_{\text{tpy}}$	-24,4	-19,7
TS $^3\text{MC}_{\text{tpy}}\text{-}^3\text{MC}_{\text{mte}}$	-22,1	-17,8
$^3\text{MC}_{\text{mte}}$	-62,4	-51,4

**Tableau 9.** Energies relatives ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , vs  $^3\text{MLCT}$ ) dans l'eau des structures présentées figure 9 et du TS associé à la conversion  $^3\text{MC}_{\text{tpy}}\text{-}^3\text{MC}_{\text{mte}}$  du complexe **3**.

Nous n'avons pas pu localiser de TS associé à la conversion de l'état  $^3\text{MLCT}$  vers les états  $^3\text{MC}_{\text{tpy}}$  et  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$ . Pour chercher ce TS, nous avons effectué un scan relaxé de la liaison Ru-S à partir de la structure de l'état  $^3\text{MLCT}$  (MPWB1K/BS1/gaz). Nous avons ensuite essayé d'optimiser le TS en partant de la structure du scan pour laquelle l'énergie est maximale et en lisant le Hessien obtenu par un calcul de fréquence sur cette structure. Cette optimisation n'a pas abouti à cause des mêmes problèmes qui ont été discutés précédemment pour les complexes **1** et **4**. Néanmoins, le TS  $^3\text{MLCT}\text{-}^3\text{MC}$  existe nécessairement et on peut penser que sa structure est analogue à celle du TS  $^3\text{MLCT}\text{-}^3\text{MC}$  optimisé pour le complexe **4**. Il est également probable que l'énergie d'activation associée à la conversion  $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}$  soit du même ordre de grandeur pour le complexe **3** que celle obtenue pour le complexe **4** ( $\sim 17,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

La différence d'énergie entre les états  $^3\text{MLCT}$  et  $^3\text{MC}_{\text{tpy}}$  dans le complexe **3** (tableau 9) est similaire à celle entre ces états dans le complexe **4** (tableau 7). En revanche, l'état  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  est

plus stabilisé par rapport à l'état  $^3\text{MLCT}$  dans le complexe **3** que dans le complexe **4**. Ceci est sans doute dû à l'existence d'interactions faibles entre le ligand mte et le chlore situé à proximité.



**Figure 10.** Diagramme des niveaux d'énergies dans l'eau ( $\text{kJ.mol}^{-1}$  vs  $^3\text{MLCT}$ ) des structures présentées figure 9 et du TS  $^3\text{MC}_{\text{tpy}}\text{-}^3\text{MC}_{\text{mte}}$  du complexe **3** (MPWB1K/PCM).

L'énergie d'activation de la conversion  $^3\text{MC}_{\text{tpy}}\text{-}^3\text{MC}_{\text{mte}}$  est respectivement de  $2,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$  avec BS1 et de  $1,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$  avec BS2. Par conséquent, dans le cas où l'état  $^3\text{MC}_{\text{tpy}}$  est peuplé à partir de l'état  $^3\text{MLCT}$ , celui-ci peut facilement se relaxer vers l'état  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$ .

Faute de temps, nous n'avons pas pu optimiser les MECP proches des états  $^3\text{MC}_{\text{tpy}}$  et  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  cependant, ils doivent exister et des désactivations non radiatives à partir de ces derniers doivent être possibles à température ambiante.

## 4.6 Discussion

L'exploration de la PES excitée triplet de plus basse énergie des complexes **1**, **3** et **4** a permis de caractériser le chemin réactionnel qui permet l'élongation de la distance Ru-S nécessaire à la photosubstitution du ligand mte. Pour les trois complexes, cette élongation a lieu grâce à la population d'un état  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  pour lequel il existe des interactions antiliantes entre le ruthénium et le soufre.

Dans les complexes **1**, **3** et **4**, l'état  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  peut être directement peuplé à partir de l'état  $^3\text{MLCT}$  ( $^3\text{MLCT}_a$  et  $^3\text{MLCT}_b$  pour le complexe **1**) peuplé après la photoexcitation. L'énergie d'activation de la conversion  $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}_{\text{mte}}$  est comparable pour les complexes **1** et **4**, par conséquent celle-ci est peu sensible à l'encombrement stérique du ligand bidentate. En revanche, on observe une forte augmentation de la différence d'énergie  $^3\text{MLCT}-^3\text{MC}_{\text{mte}}$  entre les complexes encombrés et le complexe non encombré. Dans le complexe **1**, les états  $^3\text{MLCT}_a$ ,  $^3\text{MLCT}_b$  et  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  sont tous situés dans une gamme d'énergie d'environ  $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  alors que dans les complexes **3** et **4**, l'état  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  est respectivement plus stable de  $51,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et de  $36,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  par rapport à l'état  $^3\text{MLCT}$ . Le fait que l'état  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  soit beaucoup plus bas en énergie que l'état  $^3\text{MLCT}$  dans les complexes encombrés peut s'expliquer par l'importance relative des interactions stériques entre ces deux états. Dans l'état  $^3\text{MLCT}$ , le ligand bidentate est courbé à cause des interactions stériques entre le groupement en position  $\alpha$  de l'atome  $\text{N}_5$  et le ligand mte (*cf* figures 7 et 9). En revanche, dans l'état  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$ , la grande distance Ru-S diminue ces interactions stériques et le ligand bidentate encombré peut redevenir plan et se positionner quasiment perpendiculairement au ligand terpyridine. Pour le complexe non encombré, le fait que les états  $^3\text{MLCT}$  et  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  soient proches en énergie et que le TS  $^3\text{MLCT}-^3\text{MC}_{\text{mte}}$  soit facilement accessible, fait que la conversion  $^3\text{MC}_{\text{mte}} \rightarrow ^3\text{MLCT}$  est possible. Cette conversion diminue la population de l'état  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  et favorise la désactivation radiative du complexe **1** à partir de l'état  $^3\text{MLCT}$ . A l'inverse, la conversion  $^3\text{MC}_{\text{mte}} \rightarrow ^3\text{MLCT}$  est impossible pour les complexes encombrés (la déstabilisation de l'état  $^3\text{MLCT}$  augmente l'énergie d'activation de cette conversion). La forte déstabilisation de l'état  $^3\text{MLCT}$  par rapport à l'état  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  est un facteur qui va dans le sens de l'augmentation de la cinétique et du rendement quantique de la photosubstitution pour les ligands encombrés.

De manière générale, pour la réaction de photosubstitution, l'effet du SOC va jouer un rôle en conférant au  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  un caractère singulet nécessaire à la formation de la liaison Ru-O. En effet, les règles de Wigner sur le spin interdisent la réactivité entre deux molécules avec des

multiplicités de spin différentes. Par conséquent, dans la photosubstitution, la formation de la liaison Ru-O est conditionnée par le SOC, ce qui n'est pas le cas de la substitution thermique. Comme nous n'avons pas d'information sur l'efficacité du SOC, il n'est pas possible de dire si cet effet joue un rôle important dans la cinétique de la formation de la liaison Ru-O lors de la photosubstitution.

Dans les complexes encombrés **3** et **4**, nous avons optimisé un état  ${}^3\text{MC}_{\text{tpy}}$  pour lequel les distances entre le ruthénium et les atomes d'azote du ligand terpyridine sont grandes du fait de l'existence d'interactions antiliantes entre ces atomes.<sup>4</sup> L'état  ${}^3\text{MC}_{\text{tpy}}$  peut être peuplé à partir de l'état  ${}^3\text{MLCT}$  même si la population de l'état  ${}^3\text{MC}_{\text{mte}}$  est privilégiée. Nous avons montré pour le complexe **4**, qu'une désactivation non radiative aboutissant à la reformation du complexe thioéther d'origine est facilement accessible à partir de l'état  ${}^3\text{MC}_{\text{tpy}}$ . Par conséquent, la population de ce dernier est une voie parasite qui diminue le rendement quantique de la photosubstitution des complexes encombrés. L'utilisation de ligands tridentates azotés à champ fort peut être une stratégie intéressante pour limiter la formation de l'état  ${}^3\text{MC}_{\text{tpy}}$  en augmentant l'énergie de l'orbitale  $d\sigma^*$  qui implique des interactions antiliantes entre le ruthénium et les atomes d'azote du ligand tridentate.<sup>41,42</sup>

Il est important de noter que la géométrie de l'état  ${}^3\text{MC}_{\text{mte}}$  du complexe non encombré **1** et celle de l'état  ${}^3\text{MC}_{\text{mte}}$  des complexes encombrés **3** et **4** présentent des différences importantes. Pour le complexe non encombré, la distance Ru-S est allongée d'environ 0,7 Å par rapport à l'état fondamental (cf tableau 4) alors que celle-ci est respectivement allongée de ~ 1,4 Å et de ~ 1,7 Å dans les complexes encombrés **3** et **4** (cf tableaux 6 et 8). L'augmentation de l'encombrement stérique augmente donc certainement le caractère dissociatif de la photosubstitution. Cette observation peut être reliée à l'augmentation de la vitesse des réactions de substitution thermiques avec l'augmentation de l'encombrement stérique mise en évidence par les expérimentateurs et qui, dans le cas de la substitution aqua  $\rightarrow$  mte, a été justifié par l'évolution de l'entropie d'activation.

---

<sup>4</sup> Nous avons effectué plusieurs optimisations de géométrie pour le complexe **1** en partant de structures pour lesquelles nous avons allongé les distances entre le ruthénium et les atomes d'azote du ligand terpyridine. Ces optimisations ont toutes abouti au raccourcissement des distances Ru-N<sub>tpy</sub> et à l'élongation de la liaison Ru-S pour finalement former l'état  ${}^3\text{MC}_{\text{mte}}$ . L'analyse des orbitales canoniques des géométries de départ, montre que l'orbitale  $d\sigma^*$  qui implique des interactions antiliantes entre le ruthénium et les atomes d'azote N<sub>tpy</sub> est peuplée. Il est donc probable que l'état  ${}^3\text{MC}_{\text{tpy}}$  ne soit pas un minimum dans le complexe **1**.

Pour le complexe non encombré, l'élongation modérée de la distance Ru-S et l'absence de gêne stérique entre les ligands bpy et mte laisse penser que la photosubstitution peut s'effectuer selon un mécanisme d'échange. Cependant, il n'est pas possible dans les conditions de calcul utilisées (absence de molécules d'eau traitées explicitement) de préciser la nature associative ou dissociative de ce dernier. Pour obtenir cette information, il aurait fallu déterminer la structure du TS qui caractérise l'échange de ligand en prenant en compte au moins une molécule d'eau explicitement. Pour les complexes encombrés, on peut considérer que le ligand mte est complètement dissocié dans l'état  $^3MC_{mte}$ , ce qui entraîne la formation d'un complexe pentacoordiné. La formation effective de cet intermédiaire en solution dépend des contraintes stériques du solvant et de sa dynamique. Si la liaison Ru-O est formée de manière efficace avant la décoordination complète du ligand mte, la photosubstitution peut être effectuée selon un mécanisme d'échange. Cependant, comme pour le complexe non encombré, il n'est pas possible de préciser la nature associative ou dissociative de celui-ci dans les conditions de calcul utilisées. Néanmoins, compte tenu de la forte élongation de la distance Ru-S dans l'état  $^3MC_{mte}$  des complexes encombrés, il est peu probable que la nature du mécanisme d'échange soit associative. Dans le cas où la formation de la liaison Ru-O n'a pas le temps de s'effectuer avant la dissociation complète du ligand mte, la réaction de photosubstitution s'effectue selon un mécanisme purement dissociatif, ce qui implique la formation d'un intermédiaire réactionnel : le complexe pentacoordiné.

## Conclusion

L'étude de la photodissociation du ligand mte dans les complexes **1**, **3** et **4** a permis d'apporter des informations importantes sur l'influence de l'encombrement stérique sur cette réaction. Tout d'abord, l'encombrement stérique entraîne la déstabilisation de l'état  $^3\text{MLCT}$  par rapport à l'état  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  responsable de l'élongation de la liaison Ru-S. Cette déstabilisation permet d'augmenter l'efficacité de la population de ce dernier. De plus, l'encombrement stérique a une influence considérable sur l'élongation de la liaison Ru-S dans l'état  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$ . En effet, dans le complexe non encombré, cette élongation est uniquement due aux interactions antiliantes entre le ruthénium et le soufre alors que dans les complexes encombrés, les interactions stériques agissent comme une force motrice supplémentaire qui peut entraîner la dissociation complète du ligand mte et la formation d'un intermédiaire pentacoordiné. Au vu des résultats obtenus, il est probable que la photosubstitution du ligand mte par le ligand aqua s'effectue selon un mécanisme d'échange pour le complexe non encombré **1**. Pour les complexes encombrés **3** et **4**, il est possible d'envisager un mécanisme dissociatif puisque le peuplement de l'état  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  entraîne la formation d'un complexe pentacoordiné. Cependant, la formation effective de ce dernier dépend également de la dynamique du solvant. L'ajout d'une ou plusieurs molécules d'eau explicitement dans le calcul permettrait sans doute de préciser le mécanisme de la photosubstitution. Des calculs préliminaires non présentés dans cette thèse ont été effectués avec l'ajout d'une molécule d'eau et pour les réactions de substitution aqua  $\rightarrow$  mte et mte  $\rightarrow$  aqua à l'état fondamental. Les difficultés rencontrées, notamment pour localiser le TS qui permet l'échange des ligands n'ont pas permis d'envisager d'effectuer de tels calculs pour la réaction de photosubstitution.

## Références bibliographiques

- (1) Juris, A.; Balzani, V.; Barigeletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Vonzelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 84, 85–277.
- (2) Durham, B.; Walsh, J. L.; Carter, C. L.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 860.
- (3) Campagna, S.; Punterio, F.; Nastasi, F.; Bergamini, G.; Balzani, V. *Top. Curr. Chem.* **2007**, 280, 117–214.
- (4) Durham, B.; Caspar, J. V.; Nagle, J. K.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4803.
- (5) Ford, P. C. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 44, 61–82.
- (6) Ashton, P. R.; Ballardini, R.; Balzani, V.; Constable, E. C.; Credi, A.; Kocian, O.; Langford, S. J.; Preece, J. A.; Prodi, L.; Schofield, E. R.; Spencer, N.; Stoddart, J. F.; Wenger, S. *Chem.-Eur. J.* **1998**, 4, 2413–2422.
- (7) Ashton, P. R.; Ballardini, R.; Balzani, V.; Credi, A.; Dress, K. R.; Ishow, E.; Kleverlaan, C. J.; Kocian, O.; Preece, J. A.; Spencer, N.; Stoddart, J. F.; Venturi, M.; Wenger, S. *Chem.-Eur. J.* **2000**, 6, 3558–3574.
- (8) Baranoff, E.; Collin, J. P.; Furusho, J.; Furusho, Y.; Laemmel, A. C.; Sauvage, J. P. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1215–1222.
- (9) Mobian, P.; Kern, J. M.; Sauvage, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2016–2017.
- (10) Mobian, P.; Kern, J. M.; Sauvage, J. P. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2004**, 43, 2392–2395.
- (11) Collin, J. P.; Heitz, V.; Bonnet, S.; Sauvage, J. P. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 1063–1074.
- (12) Collin, J. P.; Jouvenot, D.; Koizumi, M.; Sauvage, J. P. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4693–4698.
- (13) Bonnet, S.; Collin, J. P.; Koizumi, M.; Mobian, P.; Sauvage, J. P. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1239–1250.
- (14) Nguyen, T. D.; Leung, K. C.-F.; Liong, M.; Liu, Y.; Stoddart, J. F.; Zink, J. I. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 2101–2110.
- (15) Zayat, L.; Salierno, M.; Etchenique, R. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1728–1731.
- (16) Zayat, L.; Calero, C.; Albores, P.; Baraldo, L.; Etchenique, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 882–883.
- (17) Adams, S. R.; Tsien, R. Y. *Annu. Rev. Physiol.* **1993**, 55, 755–784.
- (18) Gianferrara, T.; Bergamo, A.; Bratsos, I.; Milani, B.; Spagnul, C.; Sava, G.; Alessio, E. *J. Med. Chem.* **2010**, 53, 4678–4690.

- (19) Garner, R. N.; Turro, C. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **2011**, 242.
- (20) Goldbach, R. E.; Rodriguez-Garcia, I.; van Lenthe, J. H.; Siegler, M. A.; Bonnet, S. *Chem.-Eur. J.* **2011**, 17, 9924–9929.
- (21) Howerton, B. S.; Heidary, D. K.; Glazer, E. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 8324–8327.
- (22) Wachter, E.; Heidary, D. K.; Howerton, B. S.; Parkin, S.; Glazer, E. C. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9649–9651.
- (23) Garner, R. N.; Gallucci, J. C.; Dunbar, K. R.; Turro, C. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 9213–9215.
- (24) Singh, T. N.; Turro, C. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7260–7262.
- (25) Garner, R. N.; Joyce, L. E.; Turro, C. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 4384–4391.
- (26) Bonnet, S.; Collin, J. P.; Gruber, N.; Sauvage, J. P.; Schofield, E. R. *Dalton Trans.* **2003**, 4654–4662.
- (27) Bonnet, S.; Collin, J. P.; Sauvage, J. P.; Schofield, E. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8346–8354.
- (28) Collin, J.-P.; Jouvenot, D.; Koizumi, M.; Sauvage, J.-P. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 923–930.
- (29) Bonnet, S.; Limburg, B.; Meeldijk, J. D.; Gebbink, R. J. M. K.; Killian, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 252–261.
- (30) Goldbach, R. E.; Rodriguez-Garcia, I.; van Lenthe, J. H.; Siegler, M. A.; Bonnet, S. *Chem.-Eur. J.* **2011**, 17, 9924–9929.
- (31) Bahreman, A.; Limburg, B.; Siegler, M. A.; Koning, R.; Koster, A. J.; Bonnet, S. *Chem.-Eur. J.* **2012**, 18, 10271–10280.
- (32) Van Houten, J.; Watts, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4853.
- (33) Hecker, C. R.; Fanwick, P. E.; MCMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 659.
- (34) Laemmel, A. C.; Collin, J. P.; Sauvage, J. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 383–386.
- (35) Baranoff, E.; Collin, J. P.; Furusho, Y.; Laemmel, A. C.; Sauvage, J. P. *Chem. Commun.* **2000**, 1935–1936.
- (36) Bonnet, S.; Collin, J. P.; Gruber, N.; Sauvage, J. P.; Schofield, E. R. *Dalton Trans.* **2003**, 4654–4662.
- (37) Bahreman, A.; Limburg, B.; Siegler, M. A.; Bouwman, E.; Bonnet, S. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 9456–9469.

- (38) Kroghjespersen, K.; Zhang, X.; Ding, Y.; Westbrook, J.; Potenza, J.; Schugar, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4345–4353.
- (39) Osterman, T.; Abrahamsson, M.; Becker, H.-C.; Hammarstrom, L.; Persson, P. *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 1041–1050.
- (40) Osterman, T.; Persson, P. *Chem. Phys.* **2012**, 407, 76–82.
- (41) Abrahamsson, M.; Jager, M.; Osterman, T.; Eriksson, L.; Persson, P.; Becker, H.-C.; Johansson, O.; Hammarstrom, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12616–12617.
- (42) Abrahamsson, M.; Jager, M.; Kumar, R. J.; Osterman, T.; Persson, P.; Becker, H.-C.; Johansson, O.; Hammarstrom, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15533–15542.

# Conclusion et perspectives

---

---

De manière générale, la méthode DFT a pu à de nombreuses occasions démontrer sa capacité à apporter des informations importantes sur les propriétés photophysiques et photochimiques des complexes polypyridyles de ruthénium. Les travaux effectués au cours de cette thèse constituent une avancée supplémentaire dans ce domaine avec l'identification de profils réactionnels sur la PES excitée triplet de plus basse énergie. L'obtention de tels profils n'est cependant pas une tâche de routine et a nécessité un certain savoir-faire, notamment lors de l'optimisation des TS  $^3\text{MLCT}$ - $^3\text{MC}$  et des MECP. L'optimisation de ces structures a été un point central de cette thèse de même que l'optimisation des états  $^3\text{MC}$ . Ces derniers jouent un double rôle dans les réactions de photoisomérisation de liaison, de photodissociation et de photosubstitution qui ont été étudiées puisqu'ils permettent d'allonger significativement certaines liaisons métal-ligand et d'atteindre des zones de la PES excitée de plus basse énergie à partir desquelles des désactivations non radiatives peuvent avoir lieu.

L'identification du chemin réactionnel qui permet l'isomérisation adiabatique de liaison  $\text{S} \rightarrow \text{O}$  du ligand OSO du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{OSO}]^+$  et l'optimisation de MECP facilement accessibles à partir des états  $^3\text{MC}$  peuplés le long de ce profil, ont permis de mettre en évidence la diversité des processus qui peuvent intervenir dans la photoisomérisation. L'élongation de la liaison Ru-S qui permet d'initier l'isomérisation du groupement sulfoxyde a lieu sur la PES excitée triplet de plus basse énergie. En revanche, les étapes adiabatiques suivantes qui permettent d'achever l'isomérisation sur cette surface (isomérisation du groupement sulfoxyde, formation de la liaison Ru-O) sont en compétition avec des désactivations non radiatives. Ces dernières peuvent donner lieu à la reformation de l'isomère S-lié initial mais également à la formation de l'isomère O-lié à l'état fondamental. Le calcul de l'énergie d'activation associée à la formation de la liaison Ru-O sur la PES excitée de plus basse énergie (processus adiabatique) et de celle associée à la désactivation non radiative aboutissant à la formation de l'isomère O-lié à l'état fondamental (processus non adiabatique), a permis de démontrer clairement que le mécanisme non adiabatique est privilégié.

Le même type d'étude effectuée sur la photoisomérisation  $\text{S} \rightarrow \text{O}$  des ligands DMSO de l'isomère *cis* du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$  (identification du chemin réactionnel sur la PES excitée triplet de plus basse énergie et optimisation des MECP) a permis de montrer que

la réaction de double isomérisation observée expérimentalement pour ce complexe peut être effectuée selon deux mécanismes différents. Un mécanisme à un photon pour lequel les deux ligands DMSO sont isomérisés avec un seul photon et un mécanisme à deux photons pour lequel un photon est nécessaire pour isomériser chaque ligand DMSO. En ce qui concerne l'isomère *trans*, nous avons pu expliquer le fait qu'aucune émission n'est observée pour celui-ci, même à basse température, en montrant qu'il existe un chemin sur la PES triplet excitée de plus basse énergie qui permet d'effectuer l'isomérisation du ligand DMSO S-lié sans peupler au préalable un état  $^3\text{MLCT}$  émissif.

Pour compléter l'étude des complexes polypyridyles de ruthénium à ligands sulfoxydes nous nous sommes employés à définir le caractère  $\pi$ -accepteur et  $\sigma$ -donneur des ligands sulfoxydes selon leur mode de coordination. Pour cela, la méthode d'analyse NBO s'est avérée être un outil précieux. En effet, nous avons pu clairement mettre en évidence le fait que le groupement sulfoxyde S-lié est à la fois un bon  $\pi$ -accepteur et un bon  $\sigma$ -donneur alors que celui-ci est un faible  $\sigma$ -donneur et n'est pas  $\pi$ -accepteur lorsqu'il est O-lié. Ces informations ont permis d'appuyer les arguments qui ont été avancés par les expérimentateurs pour expliquer les propriétés caractéristiques des isomères S-lié et O-lié.

L'étude de la photodissociation du ligand thioéther mte dans la série de complexes  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{L-L})\text{mte}]^{2+}$  où L-L = bpy, dc bpy ou dmbpy, a permis de préciser l'influence de l'encombrement stérique sur les états excités peuplés le long du chemin réactionnel qui permet la dissociation du ligand mte. Nous avons pu constater que l'augmentation de l'encombrement stérique entraîne une forte déstabilisation de l'état  $^3\text{MLCT}$  par rapport à l'état  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  responsable de l'élongation de la liaison Ru-S nécessaire pour envisager la substitution du ligand mte par un ligand aqua. Cette déstabilisation permet d'augmenter l'efficacité de la population de l'état  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  à partir de l'état  $^3\text{MLCT}$ . De plus, l'encombrement stérique a un effet important sur la structure de l'état  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$ . En effet, l'élongation de la liaison Ru-S dans les complexes encombrés (L-L = dc bpy ou dmbpy) est beaucoup plus importante que dans le complexe non encombré (L-L = bpy). Ce résultat permet d'envisager un mécanisme dissociatif pour la photosubstitution du ligand mte par un ligand aqua dans le cas des complexes encombrés et un mécanisme d'échange pour le complexe non encombré. Lors de la détermination des chemins réactionnels qui permettent la dissociation du ligand mte, nous avons particulièrement été confrontés à la difficulté d'obtenir les TS  $^3\text{MLCT}$ - $^3\text{MC}$ . En effet, le passage de la configuration  $^3\text{MLCT}$  à la configuration  $^3\text{MC}$  est brutal dans les complexes étudiés. Par conséquent, nous avons uniquement pu obtenir ces TS pour les complexes où L-L = bpy ou

dmbpy et avec un niveau de calcul moins élevé que celui utilisé pour caractériser les minima  $^3\text{MLCT}$  et  $^3\text{MC}$ .

L'étude de la photodissociation du ligand mte dans les complexes  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{N-N})\text{mte}]^{2+}$  peut être considérée comme une étape préliminaire à celle de la photosubstitution  $\text{mte} \rightarrow \text{aqua}$ . Cette dernière peut être effectuée en prenant en compte explicitement une ou plusieurs molécules d'eau dans les calculs et en cherchant un chemin de réaction qui permet l'échange des ligands mte et aqua. L'optimisation de la structure du TS d'un tel chemin permettrait d'apporter des informations supplémentaires quant à la nature du mécanisme de photosubstitution et notamment de savoir si la formation d'un intermédiaire pentacoordiné ( $^3\text{MC}_{\text{mte}}$ ) pour les complexes encombrés (dcbpy et dmbpy) est possible.

Pour conclure cette thèse, il nous paraît important de souligner l'importance du dialogue théorie/expérience. En effet, les travaux qui ont été présentés ont toujours eu comme point de départ l'examen attentif des données expérimentales pour pouvoir orienter au mieux les calculs. De plus, au cours de cette thèse, nous avons eu la chance de pouvoir discuter directement avec les expérimentateurs, notamment avec le Professeur Jeffrey J. Rack lors de sa venue au sein du Laboratoire de Chimie et de Physique Quantiques de Toulouse et lors d'un déplacement à Leiden au Pays-Bas dans l'équipe du Docteur Sylvestre Bonnet.







# Annexes



## Tables des annexes

<b>Tableau A1.</b> Energies relatives (kJ.mol <sup>-1</sup> ) entre les structures des isomères S et O du complexe .....	180
<b>Tableau A2</b> Interactions donneur-accepteur pour le DMSO.....	181
<b>Figure A1.</b> Représentation schématique du DMSO .....	181
<b>Tableau A3.</b> Charges naturelles dans les isomères du complexe [Ru(bpy) <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> .....	182
<b>Tableau A4.</b> Informations sur les NBO d'intérêt de l'isomère <i>cis</i> -SS .....	182
<b>Tableau A5.</b> Informations sur les NBO d'intérêt de l'isomère <i>cis</i> -SO .....	183
<b>Tableau A6.</b> Informations sur les NBO d'intérêt de l'isomère <i>cis</i> -OO.....	183
<b>Tableau A7.</b> Informations sur les NBO d'intérêt de l'isomère <i>trans</i> -SS .....	184
<b>Tableau A8.</b> Informations sur les NBO d'intérêt de l'isomère <i>trans</i> -SO.....	184
<b>Tableau A9.</b> Informations sur les NBO d'intérêt de l'isomère <i>trans</i> -OO .....	185
<b>Tableau A10.</b> Interactions donneur-accepteur bipyridine-ruthénium ( <i>cis</i> -SS) .....	185
<b>Tableau A11.</b> Interactions donneur-accepteur DMSO S-lié-uthénium ( <i>cis</i> -SS).....	186
<b>Tableau A12.</b> Interactions donneur-accepteur ruthénium-bipyridine ( <i>cis</i> -SS) .....	186
<b>Tableau A13.</b> Interactions donneur-accepteur ruthénium-DMSO S-lié ( <i>cis</i> -SS).....	187
<b>Tableau A14.</b> Interactions donneur-accepteur DMSO O-lié-ruthénium ( <i>cis</i> -SO) .....	187
<b>Tableau A15.</b> Interactions donneur-accepteur ruthénium-DMSO O-lié ( <i>cis</i> -SO) .....	188
<b>Figure A2.</b> Orbitale canonique dσ* 138 des isomères du complexe [Ru(bpy) <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	188
<b>Figure A3.</b> Orbitale canonique dσ* >138 des isomères du complexe [Ru(bpy) <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> .....	188
<b>Tableau A16.</b> NTO de l'isomère <i>cis</i> -SS .....	189
<b>Tableau A17.</b> NTO de l'isomère <i>cis</i> -SO.....	194
<b>Tableau A18.</b> NTO de l'isomère <i>cis</i> -OO .....	198
<b>Tableau A19.</b> Informations sur les transitions électroniques pour l'isomère <i>cis</i> -SS.....	202
<b>Tableau A20.</b> Informations sur les transitions électroniques pour l'isomère <i>cis</i> -SO .....	203
<b>Tableau A21.</b> Informations sur les transitions électroniques pour l'isomère <i>cis</i> -OO.....	205
<b>Tableau A22.</b> Informations sur les transitions électroniques pour l'isomère <i>trans</i> -SS .....	207
<b>Tableau A23.</b> Informations sur les transitions électroniques pour l'isomère <i>trans</i> -SO.....	209
<b>Tableau A24.</b> Informations sur les transitions électroniques pour l'isomère <i>trans</i> -OO.....	211
<b>Figure A4.</b> Spectre d'absorption simulé de l'isomère <i>cis</i> -OO (30 racines).....	213
<b>Figure A5.</b> Spectre d'absorption simulé de l'isomère <i>trans</i> -OO (30 racines).....	213

<b>Tableau A25.</b> Distances Ru-L dans les structures d'intérêt du complexe 1 (MPWB1K/BS1)	214
.....	214
<b>Figure A6.</b> SONO de l'état $^3\text{MC}_{\text{mte}}$ du complexe 1	214
<b>Figure A7.</b> SONO du TS associé à la conversion $^3\text{MLCT}_b\text{-}^3\text{MC}_{\text{mte}}$ du complexe 1	214
<b>Figure A8.</b> IRC à partir du TS $^3\text{MLCT}_b\text{-}^3\text{MC}_{\text{mte}}$ du complexe 1	215
<b>Figure A9.</b> SONO de l'état $^3\text{MLCT}$ du complexe 4	215
<b>Figure A10.</b> SONO de l'état $^3\text{MC}_{\text{tpy}}$ du complexe 4	216
<b>Figure A11.</b> SONO de l'état $^3\text{MC}_{\text{mte}}$ du complexe 4	216
<b>Tableau A26.</b> Distances Ru-L dans les structures d'intérêt du complexe 4 (MPWB1K/BS1)	216
.....	216
<b>Figure A12.</b> Structures des $\text{MECP}_{\text{tpy}}$ et $\text{MECP}_{\text{mte}}$ du complexe 4	217
<b>Tableau A27.</b> Distances Ru-L dans les structures des $\text{MECP}_{\text{tpy}}$ et $\text{MECP}_{\text{mte}}$ du complexe 4	217
<b>Figure A13.</b> SONO de l'état $^3\text{MLCT}$ du complexe 3	218
<b>Figure A14.</b> SONO de l'état $^3\text{MC}_{\text{tpy}}$ du complexe 3	218
<b>Figure A15.</b> SONO de l'état $^3\text{MC}_{\text{mte}}$ du complexe 3	218

**Tableau A1.** Energies relatives en phase gaz (vs S<sup>-1</sup>GS et en kJ.mol<sup>-1</sup>) des différents états électroniques d'intérêt des isomères S et O du complexe [Ru(bpy)<sub>2</sub>(OSO)]<sup>+</sup>.<sup>a</sup>

Structure	B3LYP	PBE0	MPWB1K	MPW1B95	M06	ωB97X-D	LC-ωPBE
S <sup>-1</sup> GS	0	0	0	0	0	0	0
S <sup>-3</sup> MLCT	168.1	167.2	186.5	183.4	169.2	174.9	162.3
S <sup>-3</sup> MC	152.4	183.7	179.4	187.9	148.5	178.4	174.0
O <sup>-1</sup> GS 1	-13.4	3.1	-2.2	-2.1	2.9	13.0	11.3
O <sup>-3</sup> MLCT 1	135.0	148.5	151.7	154.7	150.7	160.9	139.5
O <sup>-3</sup> MC 1	141.1	167.7	161.9	172.1	134.7	167.7	159.4
O <sup>-1</sup> GS 2	4.6	22.6	20.9	20.0	21.7	35.2	32.5
O <sup>-3</sup> MLCT 2	164.7	177.6	185.0	187.0	181.0	191.6	170.9
O <sup>-3</sup> MC 2	163.1	190.0	185.5	192.9	156.2	193.3	182.8

a. Ru : Pseudopotentiel relativiste de Stuttgart (28 électrons de cœurs) avec sa base associée + une fonction f (exposant 0,96);<sup>1</sup> C, N, O, S : Base triple-ξ (VTZ) de Ahlrichs plus une fonction de polarisation;<sup>2</sup> H : Base double-ξ (VDZ) de Ahlrichs plus une fonction de polarisation.<sup>2</sup>

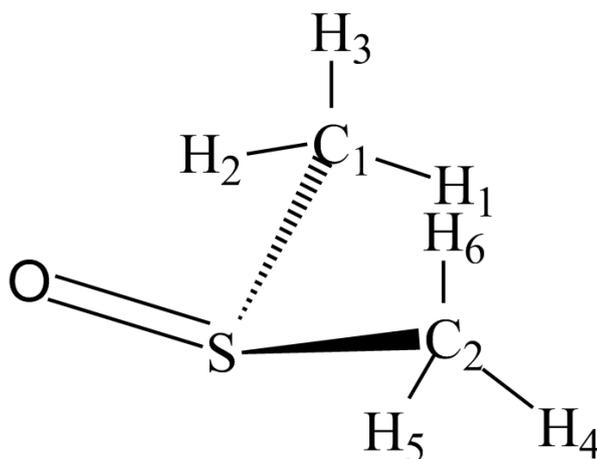
1. Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H.; Pitzer, R. M. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 5852-5859. (Pseudo + base)

2. Schafer, H. Horn and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571 (VDZ, VTZ)

**Tableau A2.** Energies de stabilisation (en kcal.mol<sup>-1</sup>) issues des interactions donneur-accepteur entre les NBO de type Lewis et les NBO de type non Lewis du DMSO libre. Les atomes sont numérotés comme dans la figure A1.

NBO donneur	NBO accepteur	Energie de stabilisation
BD <sub>1</sub> S-C <sub>3</sub>	BD* <sub>1</sub> S-O	1.72
BD <sub>1</sub> S-C <sub>3</sub>	BD* <sub>1</sub> C <sub>2</sub> -H <sub>6</sub>	2.04
BD <sub>1</sub> S-C <sub>4</sub>	BD* <sub>1</sub> S-O	1.72
BD <sub>1</sub> S-C <sub>4</sub>	BD* <sub>1</sub> C <sub>1</sub> -H <sub>2</sub>	2.04
BD <sub>1</sub> C <sub>1</sub> -H <sub>5</sub>	BD* <sub>1</sub> S-O	2.00
BD <sub>1</sub> C <sub>1</sub> -H <sub>6</sub>	BD* <sub>1</sub> S-C <sub>2</sub>	1.46
BD <sub>1</sub> C <sub>2</sub> -H <sub>8</sub>	BD* <sub>1</sub> S-O	2.00
BD <sub>1</sub> C <sub>2</sub> -H <sub>10</sub>	BD* <sub>1</sub> S-C <sub>1</sub>	1.46
CR <sub>1</sub> O	RY* <sub>5</sub> S	1.35
LP <sub>1</sub> S	BD* <sub>1</sub> C <sub>1</sub> -H <sub>3</sub>	3.01
LP <sub>1</sub> S	BD* <sub>1</sub> C <sub>2</sub> -H <sub>5</sub>	3.01
LP <sub>1</sub> O	RY* <sub>3</sub> S	1.95
LP <sub>1</sub> O	RY* <sub>5</sub> S	3.66
LP <sub>2</sub> O	RY* <sub>1</sub> S	20.45
LP <sub>2</sub> O	BD* <sub>1</sub> S-C <sub>1</sub>	9.24
LP <sub>2</sub> O	BD* <sub>1</sub> S-C <sub>2</sub>	9.24
LP <sub>3</sub> O	RY* <sub>2</sub> S	14.56
LP <sub>3</sub> O	RY* <sub>11</sub> S	1.35
LP <sub>3</sub> O	RY* <sub>6</sub> O	0.84
LP <sub>3</sub> O	BD* <sub>1</sub> S-C <sub>1</sub>	16.26
LP <sub>3</sub> O	BD* <sub>1</sub> S-C <sub>2</sub>	16.27

**Figure A1.** Représentation schématique du DMSO libre avec numérotation des atomes.



**Tableau A3.** Charges naturelles portées par les atomes de ruthénium, d'oxygène, de soufre et d'azote dans tous les isomères du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$ .

atomes	<i>cis</i>			<i>trans</i>		
	SS-GS	SO-GS	OO-GS	SS-GS	SO-GS	OO-GS
Ru	0,142	0,399	0,659	0,156	0,374	0,664
S <sub>1</sub>	1,506	1,265	1,258	1,485	1,248	1,253
O <sub>1</sub>	-0,986	-0,969	-0,954	-0,971	-0,965	-0,941
S <sub>2</sub>	1,506	1,511	1,255	1,485	1,544	1,253
O <sub>2</sub>	-0,986	-1,000	-0,972	-0,971	-0,982	-0,941
N <sub>1</sub>	-0,431	-0,415	-0,361	-0,430	-0,406	-0,397
N <sub>2</sub>	-0,429	-0,426	-0,409	-0,416	-0,419	-0,396
N <sub>3</sub>	-0,429	-0,410	-0,409	-0,430	-0,415	-0,397
N <sub>4</sub>	-0,431	-0,384	-0,381	-0,416	-0,402	-0,396

**Tableau A4.** NBO centrées sur les atomes de ruthénium, de soufre, d'oxygène et d'azote dans l'isomère *cis*-SS, population de ces NBO et contribution (en % et > 1%) des différents atomes dans les NLMO associées à ces NBO.

NBO	population	Contributions (en %) des atomes dans la NLMO correspondante
LP N <sub>1</sub>	1,68	83,4 N <sub>1</sub> / 9,2 Ru / 3,6 S <sub>2</sub>
LP N <sub>2</sub>	1,67	80,8 N <sub>2</sub> / 16,2 Ru
LP N <sub>3</sub>	1,67	80,9 N <sub>3</sub> / 15,7 Ru
LP N <sub>4</sub>	1,68	83,0 N <sub>4</sub> / 9,6 Ru / 3,7 S <sub>2</sub>
LP <sub>1</sub> Ru	1,94	97,0 Ru
LP <sub>2</sub> Ru	1,93	96,6 Ru
LP <sub>3</sub> Ru	1,89	94,3 Ru
LP S <sub>1</sub>	1,58	74,6 S <sub>1</sub> / 22,0 Ru
LP <sub>1</sub> O <sub>1</sub>	1,98	99,1 O <sub>1</sub>
LP <sub>2</sub> O <sub>1</sub>	1,87	93,6 O <sub>1</sub> / 3,2 S <sub>1</sub>
LP <sub>3</sub> O <sub>1</sub>	1,82	91,3 O <sub>1</sub> / 4,8 S <sub>1</sub> / 1,6 C / 1,6 C
LP <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	1,58	73,5 S <sub>2</sub> / 23,9 Ru
LP <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	1,98	99,1 O <sub>2</sub>
LP <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,87	93,6 O <sub>2</sub> / 3,2 S <sub>2</sub>
LP <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1,82	91,3 O <sub>2</sub> / 4,8 S <sub>2</sub> / 1,6 C / 1,6 C
LP* <sub>1</sub> Ru	0,93	
LP* <sub>2</sub> Ru	0,82	
LP* <sub>3</sub> Ru	0,29	

**Tableau A5.** NBO centrées sur les atomes de ruthénium, de soufre, d'oxygène et d'azote dans l'isomère *cis*-SO, population de ces NBO et contribution (en % et > 1%) des différents atomes dans les NLMO associées à ces NBO.

NBO	Population	Contributions (en %) des atomes dans la NLMO correspondante
LP N <sub>1</sub>	1,68	82,2 N <sub>1</sub> / 11,5 Ru / 3,8 S <sub>2</sub>
LP N <sub>2</sub>	1,68	83,5 N <sub>2</sub> / 9,3 Ru / 2,1 N <sub>3</sub>
LP N <sub>3</sub>	1,67	80,3 N <sub>3</sub> / 17,5 Ru
LP N <sub>4</sub>	1,65	78,2 N <sub>4</sub> / 18,8 Ru
LP <sub>1</sub> Ru	1,95	97,5 Ru
LP <sub>2</sub> Ru	1,92	96,2 Ru
LP <sub>3</sub> Ru	1,87	93,5 Ru / 1,1 N <sub>4</sub>
LP S <sub>1</sub>	1,97	98,6 S <sub>1</sub>
LP <sub>1</sub> O <sub>1</sub>	1,97	98,5 O <sub>1</sub>
LP <sub>2</sub> O <sub>1</sub>	1,90	94,8 O <sub>1</sub> / 2,9 S <sub>1</sub> / 1,0 C
LP <sub>3</sub> O <sub>1</sub>	1,76	86,6 O <sub>1</sub> / 8,9 Ru / 2,1 N <sub>4</sub> / 1,1 S <sub>1</sub>
LP <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	1,97	73,7 S <sub>2</sub> / 24,8 Ru
LP <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	1,98	99,2 O <sub>2</sub>
LP <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,88	93,8 O <sub>2</sub> / 3,1 S <sub>2</sub>
LP <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1,83	91,5 O <sub>2</sub> / 4,7 S <sub>2</sub> / 1,5 C
LP* <sub>1</sub> Ru	0,85	
LP* <sub>2</sub> Ru	0,71	
LP* <sub>3</sub> Ru	0,25	

**Tableau A6.** NBO centrées sur les atomes de ruthénium, de soufre, d'oxygène et d'azote dans l'isomère *cis*-OO, population de ces NBO et contribution (en % et > 1%) des différents atomes dans les NLMO associées à ces NBO

NBO	Population	Contributions (en %) des atomes dans la NLMO correspondante
LP N <sub>1</sub>	1,64	78,9 N <sub>1</sub> / 17,9 Ru
LP N <sub>2</sub>	1,68	82,8 N <sub>2</sub> / 12,3 Ru / 2,5 N <sub>3</sub>
LP N <sub>3</sub>	1,68	80,3 N <sub>3</sub> / 17,5 Ru
LP N <sub>4</sub>	1,66	80,9 N <sub>4</sub> / 14,3 Ru / 1,5 N <sub>1</sub>
LP <sub>1</sub> Ru	1,95	97,5 Ru
LP <sub>2</sub> Ru	1,92	96,4 Ru
LP <sub>3</sub> Ru	1,85	92,7 Ru
LP S <sub>1</sub>	1,97	98,5 S <sub>1</sub>
LP <sub>1</sub> O <sub>1</sub>	1,97	98,5 O <sub>1</sub>
LP <sub>2</sub> O <sub>1</sub>	1,89	94,3 O <sub>1</sub> / 3,1 S <sub>1</sub> / 1,3 C
LP <sub>3</sub> O <sub>1</sub>	1,77	88,2 O <sub>1</sub> / 7,3 Ru / 1,3 S <sub>1</sub> / 1,5 C
LP <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	1,97	98,5 S <sub>2</sub>
LP <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	1,97	98,5 O <sub>2</sub>
LP <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,88	94,2 O <sub>2</sub> / 3,2 S <sub>2</sub> / 1,2 C
LP <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1,79	89,2 O <sub>2</sub> / 6,3 Ru / 1,3 S <sub>2</sub> / 1,5 N <sub>1</sub>
LP* <sub>1</sub> Ru	0,71	

LP* <sub>2</sub> Ru	0,64
LP* <sub>3</sub> Ru	0,22

**Tableau A7.** NBO centrées sur les atomes de ruthénium, de soufre, d'oxygène et d'azote dans l'isomère *trans*-SS, population de ces NBO et contribution (en % et > 1%) des différents atomes dans les NLMO associées à ces NBO.

NBO	Population	Contributions (en %) des atomes dans la NLMO correspondante
LP N <sub>1</sub>	1,67	81,6 N <sub>1</sub> / 12,4 Ru / 1,1 N <sub>4</sub> / 1,0 N <sub>2</sub>
LP N <sub>2</sub>	1,67	80,6 N <sub>2</sub> / 15,5 Ru
LP N <sub>3</sub>	1,67	82,5 N <sub>3</sub> / 10,7 Ru / 1,2 N <sub>1</sub>
LP N <sub>4</sub>	1,67	81,0 N <sub>4</sub> / 14,4 Ru / 1,0 N <sub>2</sub>
LP <sub>1</sub> Ru	1,97	98,4 Ru
LP <sub>2</sub> Ru	1,93	96,6 Ru
LP <sub>3</sub> Ru	1,88	94,0 Ru
LP S <sub>1</sub>	1,61	76,6 S <sub>1</sub> / 20,7 Ru / 1,34 S <sub>2</sub>
LP <sub>1</sub> O <sub>1</sub>	1,98	99,3 O <sub>1</sub>
LP <sub>2</sub> O <sub>1</sub>	1,87	93,3 O <sub>1</sub> / 3,4 S <sub>1</sub>
LP <sub>3</sub> O <sub>1</sub>	1,82	91,0 O <sub>1</sub> / 5,1 S <sub>2</sub> / 1,8 C / 1,6 C
LP <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	1,61	76,4 S <sub>2</sub> / 20,7 Ru / 1,5 S <sub>2</sub>
LP <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	1,98	99,3 O <sub>2</sub>
LP <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,87	93,3 O <sub>2</sub> / 3,4 S <sub>2</sub>
LP <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1,82	91,0 O <sub>2</sub> / 5,1 S <sub>2</sub> / 1,8 C / 1,6 C
LP* <sub>1</sub> Ru	0,98	
LP* <sub>2</sub> Ru	0,75	
LP* <sub>3</sub> Ru	0,27	

**Tableau A8.** NBO centrées sur les atomes de ruthénium, de soufre, d'oxygène et d'azote dans l'isomère *trans*-SO, population de ces NBO et contribution (en % et > 1%) des différents atomes dans les NLMO associées à ces NBO.

NBO	Population	Contributions (en %) des atomes dans la NLMO correspondante
LP N <sub>1</sub>	1,68	81,0 N <sub>1</sub> / 13,2 Ru / 1,2 N <sub>2</sub> / 1,1 N <sub>4</sub>
LP N <sub>2</sub>	1,68	82,0 N <sub>2</sub> / 12,0 Ru / 2,7 N <sub>4</sub>
LP N <sub>3</sub>	1,67	82,8 N <sub>3</sub> / 9,8 Ru / 2,1 N <sub>1</sub>
LP N <sub>4</sub>	1,67	78,7 N <sub>4</sub> / 17,9 Ru
LP <sub>1</sub> Ru	1,96	98,1 Ru
LP <sub>2</sub> Ru	1,92	96,1 Ru / 1,3 S <sub>2</sub>
LP <sub>3</sub> Ru	1,86	93,0 Ru
LP S <sub>1</sub>	1,97	98,6 S <sub>1</sub>
LP <sub>1</sub> O <sub>1</sub>	1,97	98,5 O <sub>1</sub>
LP <sub>2</sub> O <sub>1</sub>	1,89	94,4 O <sub>1</sub> / 3,0 S <sub>1</sub> / 1,4 C

LP <sub>3</sub> O <sub>1</sub>	1,77	87,3 O <sub>1</sub> / 7,5 Ru / 2,7 S <sub>2</sub> / 1,3 S <sub>1</sub>
LP <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	1,55	71,8 S <sub>2</sub> / 26,7
LP <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	1,98	99,2 O <sub>2</sub>
LP <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,87	93,3 O <sub>2</sub> / 3,5 S <sub>2</sub> / 1,0 Ru
LP <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1,82	91,1 O <sub>2</sub> / 5,1 S <sub>2</sub> / 1,6 C / 1,7 C
LP* <sub>1</sub> Ru	0,83	
LP* <sub>2</sub> Ru	0,74	
LP* <sub>3</sub> Ru	0,26	

**Tableau A9.** NBO centrées sur les atomes de ruthénium, de soufre, d'oxygène et d'azote dans l'isomère *trans*-OO, population de ces NBO et contribution (en % et > 1%) des différents atomes dans les NLMO associées à ces NBO.

NBO	Population	Contributions (en %) des atomes dans la NLMO correspondante
LP N <sub>1</sub>	1,69	81,7 N <sub>1</sub> / 15,0 Ru
LP N <sub>2</sub>	1,69	82,8 N <sub>2</sub> / 11,9 Ru
LP N <sub>3</sub>	1,69	82,0 N <sub>3</sub> / 14,1 Ru
LP N <sub>4</sub>	1,69	83,7 N <sub>4</sub> / 10,8 Ru / 1,0 N <sub>2</sub>
LP <sub>1</sub> Ru	1,97	98,3 Ru
LP <sub>2</sub> Ru	1,95	97,5 Ru
LP <sub>3</sub> Ru	1,84	92,1 Ru
LP S <sub>1</sub>	1,97	98,6 S <sub>1</sub>
LP <sub>1</sub> O <sub>1</sub>	1,97	98,5 O <sub>1</sub>
LP <sub>2</sub> O <sub>1</sub>	1,89	94,3 O <sub>1</sub> / 3,1 S <sub>1</sub> / 1,3 C
LP <sub>3</sub> O <sub>1</sub>	1,76	86,6 O <sub>1</sub> / 11,1 Ru / 1,2 S <sub>1</sub>
LP <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	1,97	98,6 S <sub>2</sub>
LP <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	1,97	98,5 O <sub>2</sub>
LP <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,89	94,3 O <sub>2</sub> /
LP <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1,76	86,7 O <sub>2</sub> / 10,7 Ru / 1,2 S <sub>2</sub>
LP* <sub>1</sub> Ru	0,72	
LP* <sub>2</sub> Ru	0,59	
LP* <sub>3</sub> Ru	0,22	

**Tableau A10.** Energies de stabilisation (en kcal.mol<sup>-1</sup>) issues des interactions donneur-accepteur entre les NBO de type Lewis du ligand bpy et les NBO de type non Lewis du ruthénium dans l'isomère *cis*-SS.

NBO donneur	NBO accepteur	énergie de stabilisation	NBO donneur	NBO accepteur	énergie de stabilisation
BD <sub>1</sub> C <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	LP* <sub>5</sub> Ru	4.37	LP <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	RY* <sub>28</sub> Ru	4.36
BD <sub>1</sub> C <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	LP* <sub>6</sub> Ru	2.59	LP <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	RY* <sub>30</sub> Ru	2.95
BD <sub>1</sub> N <sub>2</sub> -C <sub>2</sub>	LP* <sub>5</sub> Ru	4.76	LP <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	RY* <sub>14</sub> Ru	6.71
BD <sub>1</sub> N <sub>2</sub> -C <sub>2</sub>	LP* <sub>6</sub> Ru	1.02	LP <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	RY* <sub>16</sub> Ru	3.62
BD <sub>1</sub> C <sub>5</sub> -N <sub>1</sub>	LP* <sub>4</sub> Ru	4.34	LP <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	RY* <sub>18</sub> Ru	5.91
BD <sub>1</sub> C <sub>5</sub> -N <sub>1</sub>	LP* <sub>5</sub> Ru	1.35	LP <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	RY* <sub>25</sub> Ru	5.15
BD <sub>1</sub> C <sub>5</sub> -N <sub>1</sub>	LP* <sub>6</sub> Ru	1.31	LP <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	RY* <sub>26</sub> Ru	7.51

BD <sub>1</sub> N <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	LP* <sub>4</sub> Ru	3.67	LP <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	RY* <sub>25</sub> Ru	3.21
BD <sub>1</sub> N <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	LP* <sub>5</sub> Ru	1.62	LP <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	RY* <sub>26</sub> Ru	4.37
CR <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	LP* <sub>5</sub> Ru	3.23	LP <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	RY* <sub>28</sub> Ru	2.76
CR <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	LP* <sub>6</sub> Ru	2.61	LP <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	RY* <sub>30</sub> Ru	1.94
CR <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	LP* <sub>4</sub> Ru	2.68	LP <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	LP* <sub>4</sub> Ru	90.72
CR <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	LP* <sub>5</sub> Ru	1.23	LP <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	LP* <sub>5</sub> Ru	46.66
CR <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	LP* <sub>6</sub> Ru	1.61	LP <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	LP* <sub>6</sub> Ru	31.46
LP <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	LP* <sub>5</sub> Ru	88.01	LP <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	RY* <sub>4</sub> Ru	1.18
LP <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	LP* <sub>6</sub> Ru	36.05	LP <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	RY* <sub>11</sub> Ru	2.64
LP <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	RY* <sub>13</sub> Ru	1.25	LP <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	RY* <sub>13</sub> Ru	2.26
LP <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	RY* <sub>14</sub> Ru	3.70	LP <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	RY* <sub>18</sub> Ru	2.97
LP <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	RY* <sub>16</sub> Ru	2.04			

**Tableau A11.** Energies de stabilisation (en kcal.mol<sup>-1</sup>) issues des interactions donneur-accepteur entre les NBO de type Lewis du ligand DMSO et les NBO de type non Lewis du ruthénium dans l'isomère *cis*-SS.

NBO donneur	NBO accepteur	énergie de stabilisation
CR <sub>2</sub> S <sub>1</sub>	LP* <sub>4</sub> Ru	4.85
CR <sub>2</sub> S <sub>1</sub>	LP* <sub>5</sub> Ru	2.41
CR <sub>2</sub> S <sub>1</sub>	LP* <sub>6</sub> Ru	5.08
LP <sub>1</sub> S <sub>1</sub>	LP* <sub>4</sub> Ru	100.27
LP <sub>1</sub> S <sub>1</sub>	LP* <sub>5</sub> Ru	56.28
LP <sub>1</sub> S <sub>1</sub>	LP* <sub>6</sub> Ru	62.86
LP <sub>1</sub> S <sub>1</sub>	RY* <sub>2</sub> Ru	1.33
LP <sub>1</sub> S <sub>1</sub>	RY* <sub>11</sub> Ru	1.54
LP <sub>1</sub> S <sub>1</sub>	RY* <sub>13</sub> Ru	2.39
LP <sub>1</sub> S <sub>1</sub>	RY* <sub>14</sub> Ru	8.50
LP <sub>1</sub> S <sub>1</sub>	RY* <sub>16</sub> Ru	6.73
LP <sub>1</sub> S <sub>1</sub>	RY* <sub>18</sub> Ru	10.10
LP <sub>1</sub> S <sub>1</sub>	RY* <sub>25</sub> Ru	6.64
LP <sub>1</sub> S <sub>1</sub>	RY* <sub>26</sub> Ru	10.61
LP <sub>1</sub> S <sub>1</sub>	RY* <sub>28</sub> Ru	7.08
LP <sub>1</sub> S <sub>1</sub>	RY* <sub>30</sub> Ru	5.61

**Tableau A12.** Energies de stabilisation (en kcal.mol<sup>-1</sup>) issues des interactions donneur-accepteur entre les NBO de type Lewis du ruthénium et les NBO de type non Lewis du ligand bipyridine dans l'isomère *cis*-SS.

NBO donneur	NBO accepteur	énergie de stabilisation
CR1 Ru	BD*1 N3-C4	1,31
CR1 Ru	BD*1 N8-C9	1,29
LP1 Ru	RY*1 N3	2,80
LP1 Ru	RY*1 N8	2,08
LP1 Ru	RY*1 N8	1,22
LP1 Ru	BD*2 C2-N3	2,26
LP2 Ru	RY*2 N3	1,92
LP2 Ru	RY*3 N8	1,17
LP2 Ru	BD*2 C2-N3	1,90

LP3 Ru                      RY\*2 N8                      2,34

**Tableau A13.** Energies de stabilisation (en kcal.mol<sup>-1</sup>) issues des interactions donneur-accepteur entre les NBO de type Lewis du ruthénium et les NBO de type non Lewis du ligand DMSO dans l'isomère *cis*-SS.

NBO donneur	NBO accepteur	énergie de stabilisation
LP1 Ru	RY*7 S1	2.47
LP1 Ru	BD*1 S1-C1	1.93
LP2 Ru	BD*1 S1-C1	1.23
LP3 Ru	BD*1 S1-O1	1.74
LP3 Ru	BD*1 S1-C1	2.11

**Tableau A14.** Energies de stabilisation en kcal.mol<sup>-1</sup> (> 1 kcal.mol<sup>-1</sup>) des interactions donneur-accepteur entre les NBO de type Lewis du ligand DMSO O-bonded et les NBO de type non-Lewis du ruthénium dans l'isomère *cis*-SO.

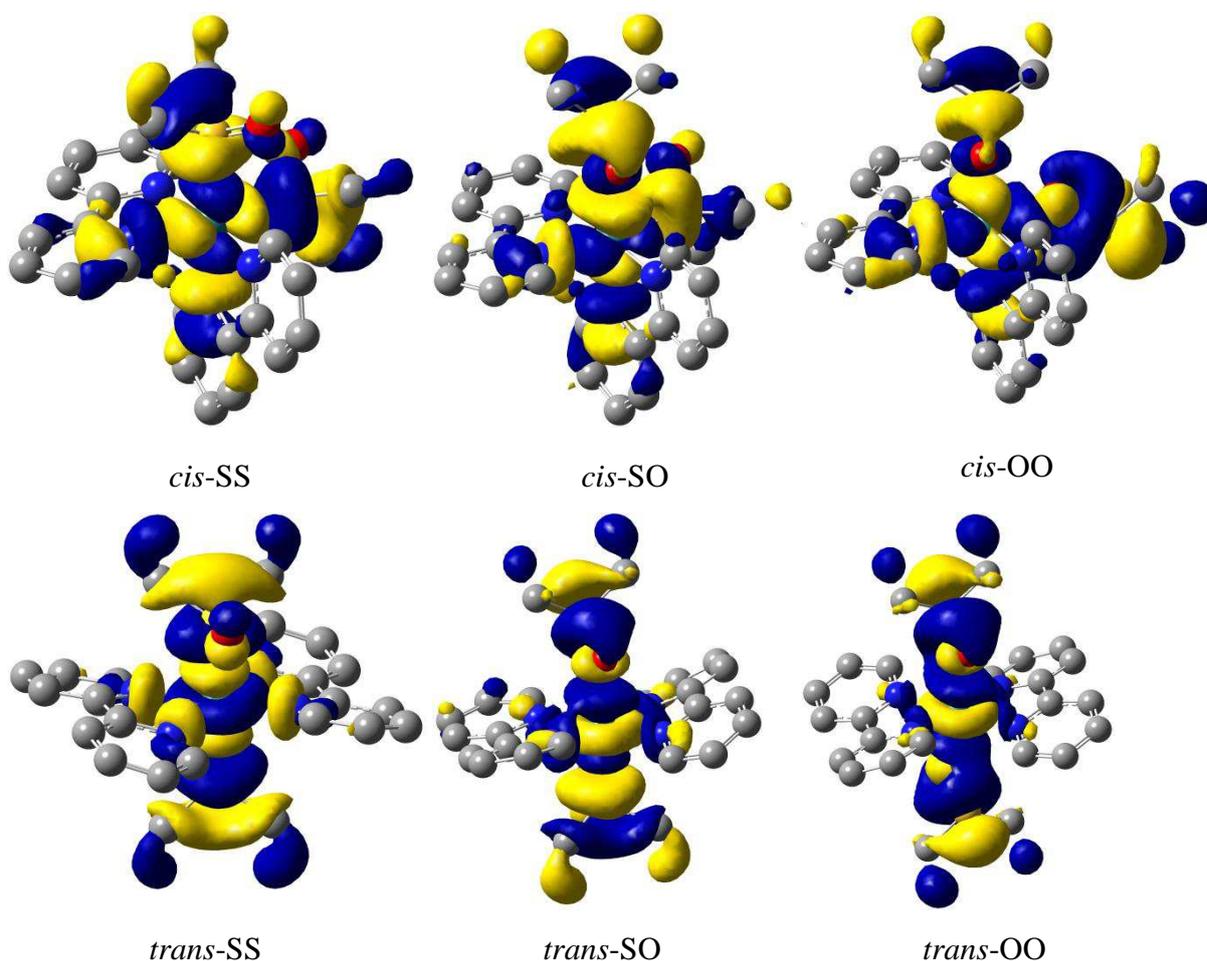
NBO donneur	NBO accepteur	énergie de stabilisation
BD1 S1-O1	LP*5 Ru	1.86
BD1 S1-O1	RY*1 Ru	1.85
BD1 S1-O1	RY*2 Ru	1.06
CR1 O1	LP*5 Ru	2.79
CR1 O1	LP*6 Ru	2.76
LP1 S1	LP*6 Ru	1.77
LP1 O1	LP*5 Ru	7.19
LP1 O1	LP*6 Ru	6.02
LP3 O1	LP*4 Ru	4.26
LP3 O1	LP*5 Ru	62.30
LP3 O1	LP*6 Ru	39.58
LP3 O1	RY*3 Ru	1.73
LP3 O1	RY*4 Ru	2.20
LP3 O1	RY*8 Ru	1.58
LP3 O1	RY*11 Ru	1.20
LP3 O1	RY*12 Ru	3.05
LP3 O1	RY*13 Ru	1.41
LP3 O1	RY*14 Ru	5.07
LP3 O1	RY*15 Ru	2.60
LP3 O1	RY*16 Ru	2.17
LP3 O1	RY*17 Ru	3.58
LP3 O1	RY*18 Ru	2.95
LP3 O1	RY*19 Ru	2.34
LP3 O1	RY*21 Ru	2.90
LP3 O1	RY*23 Ru	5.21
LP3 O1	RY*24 Ru	1.94

LP3 O1	RY*25 Ru	3.07
LP3 O1	RY*26 Ru	3.60
LP3 O1	RY*30 Ru	2.77

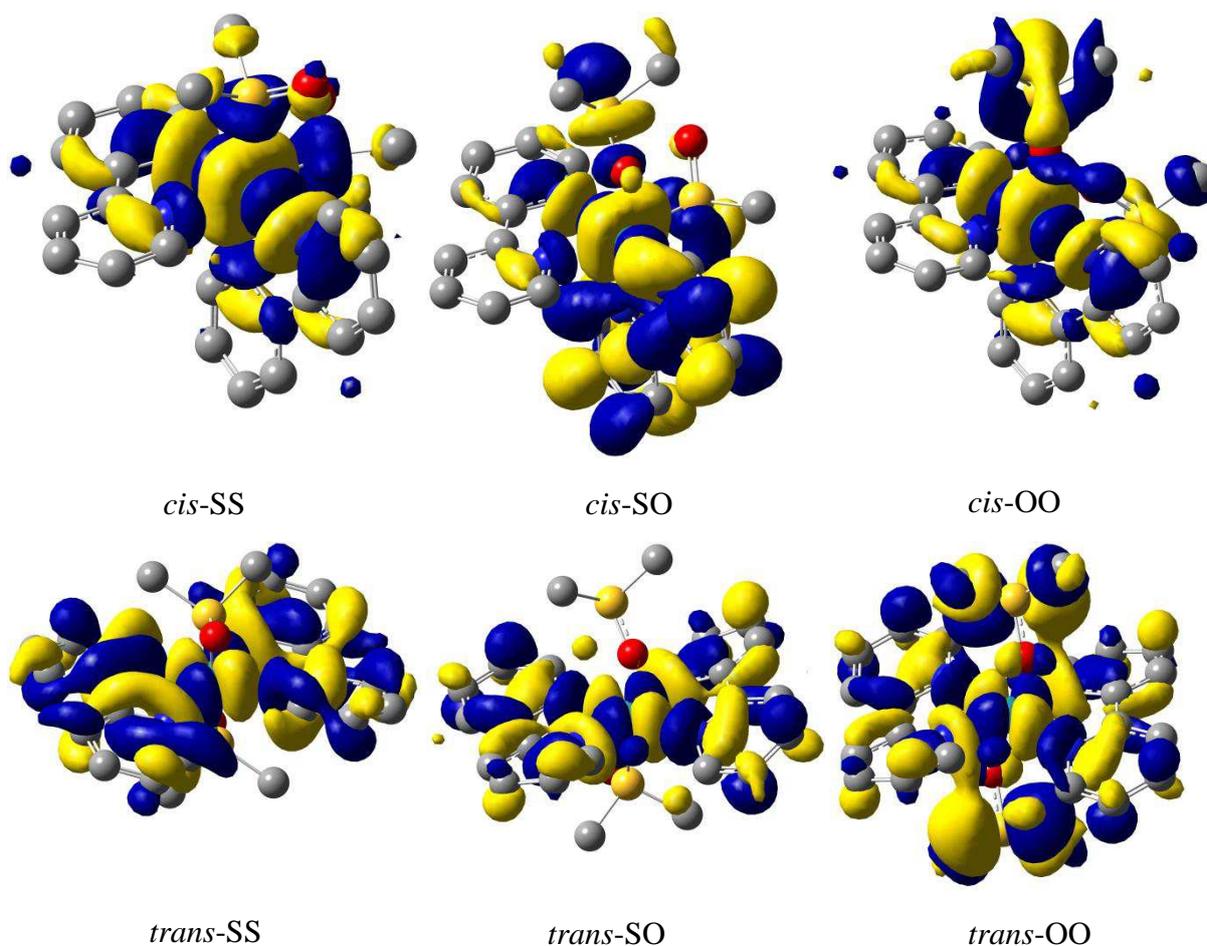
**Tableau A15.** Energies de stabilisation en kcal.mol<sup>-1</sup> (> 1 kcal.mol<sup>-1</sup>) des interactions donneur-accepteur entre les NBO de type Lewis du ruthénium et les NBO de type non-Lewis du ligand DMSO O-bonded dans l'isomères *cis*-SO.

NBO donneur	NBO accepteur	énergie de stabilisation
CR1 Ru	BD*1 S1-O1	1.07

**Figure A2.** Orbitale canonique dσ\* 138 des isomères du complexe [Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.



**Figure A3.** Orbitale canonique dσ\* 139 des isomères *cis*-SS et *trans*-SS, 140 de l'isomère *cis*-SO, 142 de l'isomère *trans*-SO et 146 des isomères *cis*-OO et *trans*-OO.

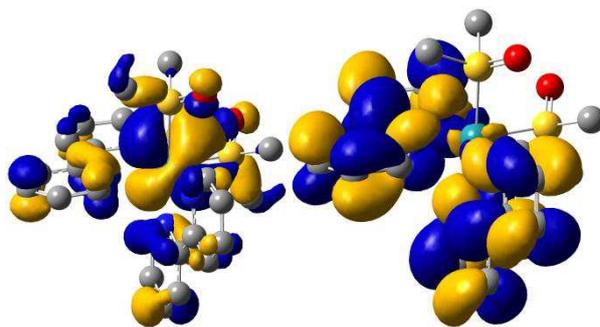


**Tableau A16.** Energie en eV/nm, force d'oscillateur, NTO et coefficients de ces NTO des transitions électronique des principales ( $f > 0,01$ ) transitions électroniques calculées pour l'isomère *cis*-SS.

énergie eV / nm	force d'oscillateur	NTO	coefficient
3,497 / 354	0,012		0,91

3,674 / 337

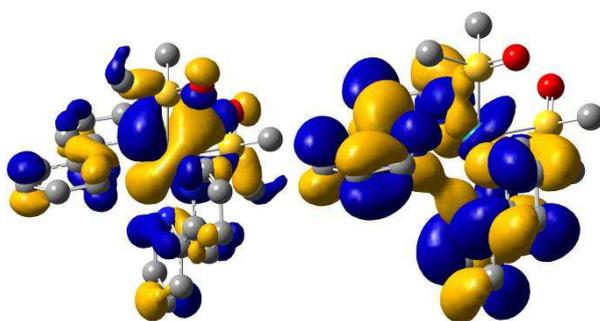
0,107



0,96

3,788 / 327

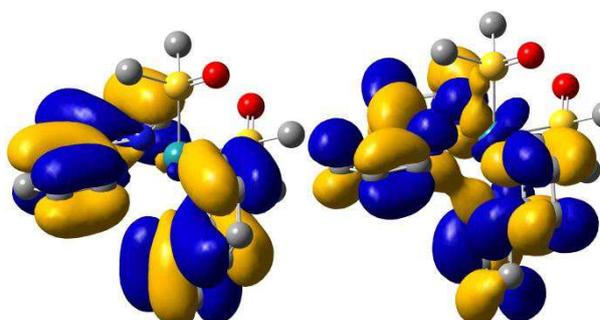
0,046



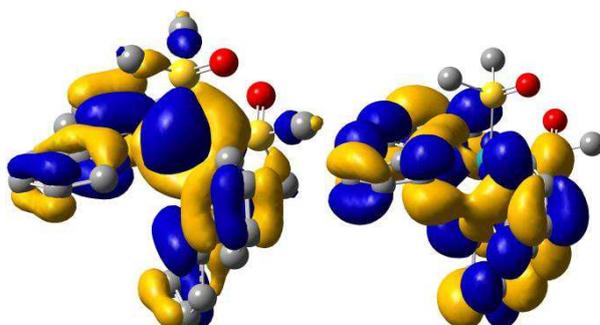
0,90

4,284 / 289

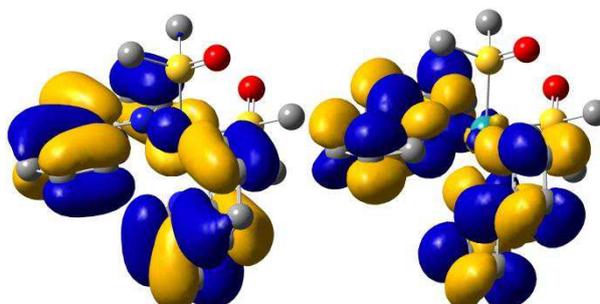
0,212



0,37



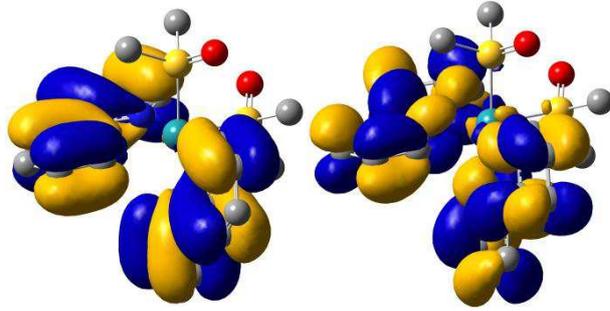
0,31



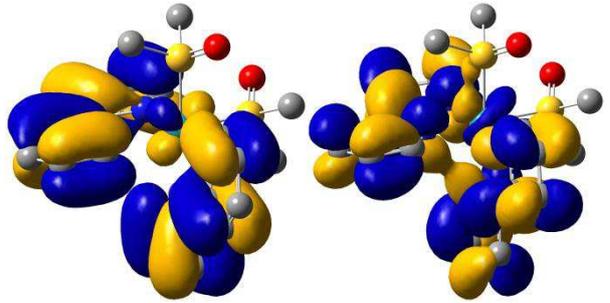
0,26

4,284 / 289

0,118



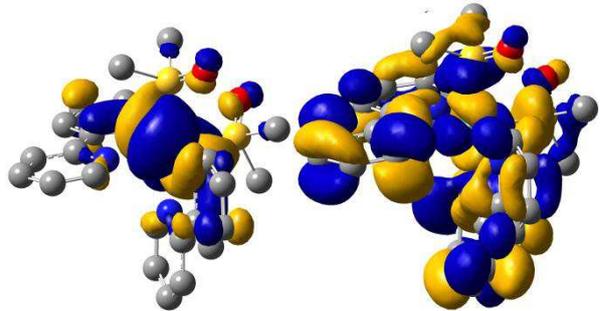
0,62



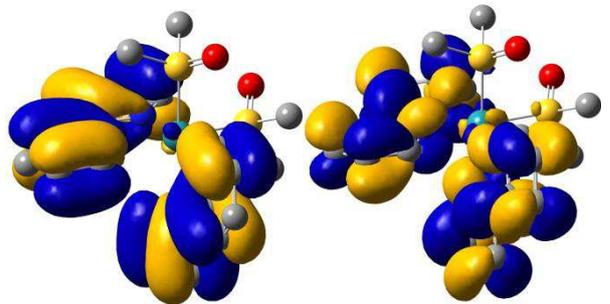
0,22

4,438 / 279

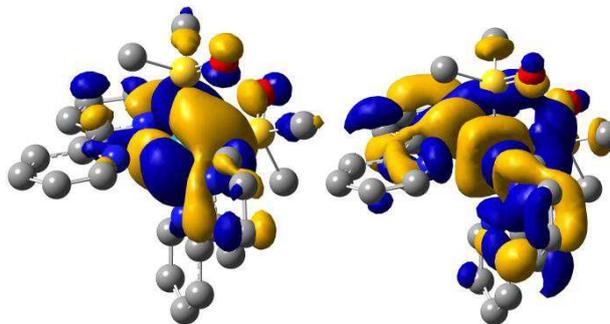
0,081



0,50



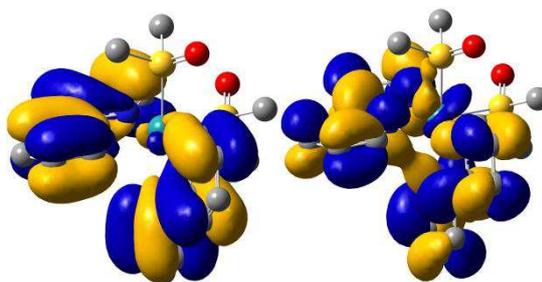
0,30



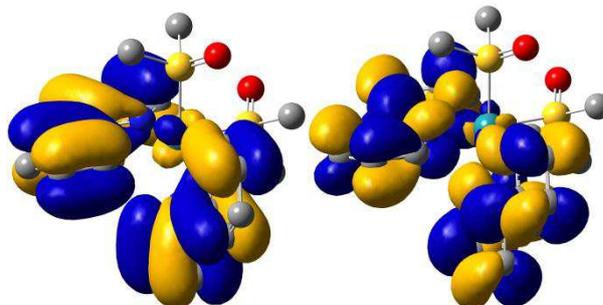
0,15

4,444 / 279

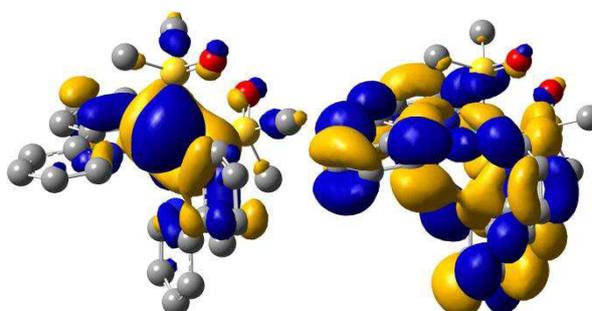
0,026



0,54



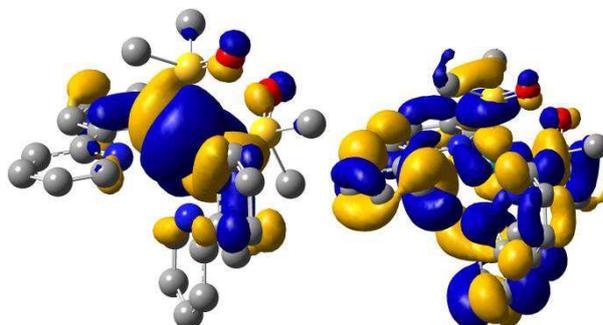
0,28



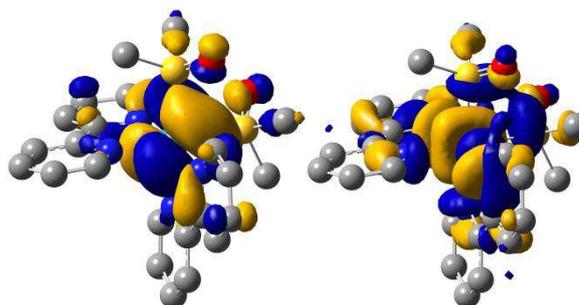
0,14

4,494 / 276

0,077



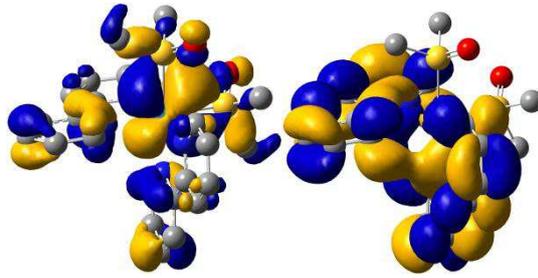
0,73



0,19

4,610 / 269

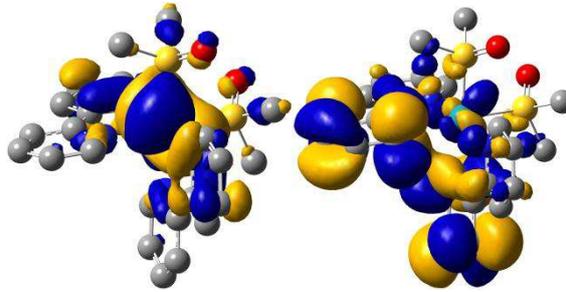
0,063



0,87

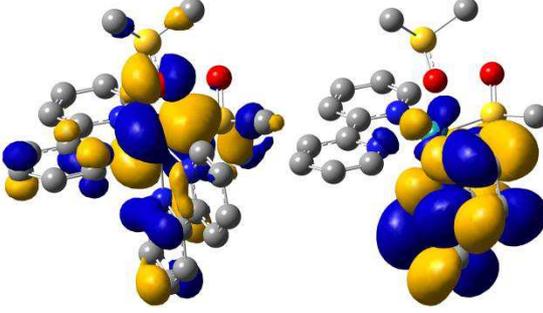
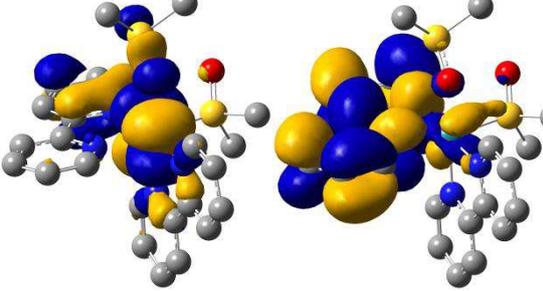
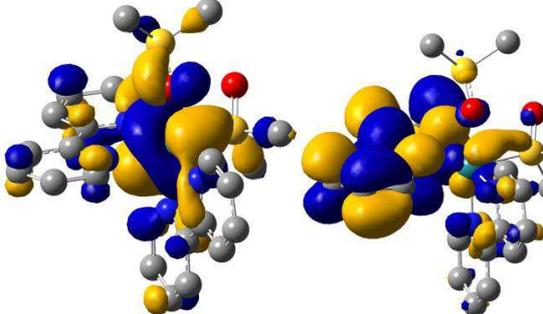
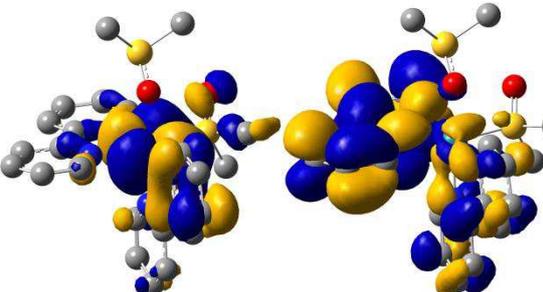
4,685 / 265

0,013



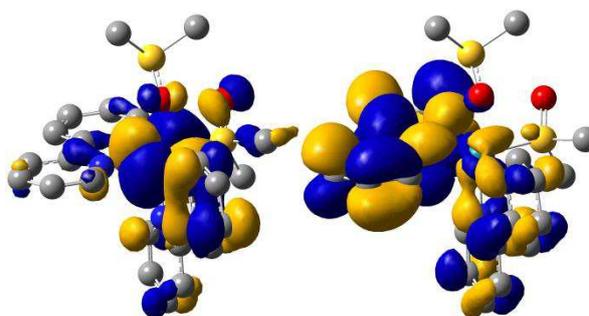
0,90

**Tableau A17.** Energie en eV/nm, force d'oscillateur, NTO et coefficients de ces NTO des transitions électronique des principales ( $f > 0,01$ ) transitions électroniques calculées pour l'isomère *cis*-SO.

énergie eV / nm	force d'oscillateur	NTO	coefficient
2,906 / 427	0,027		0,71
			0,28
3,069 / 404	0,077		0,93
3,275 / 378	0,024		0,99

3,370 / 368

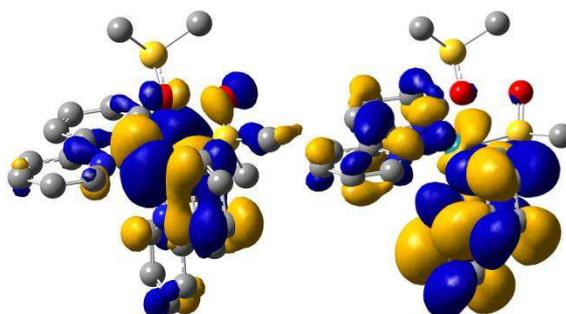
0,048



0,92

3,857 / 321

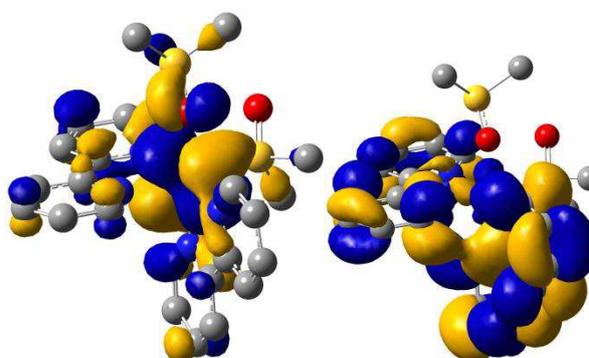
0,010



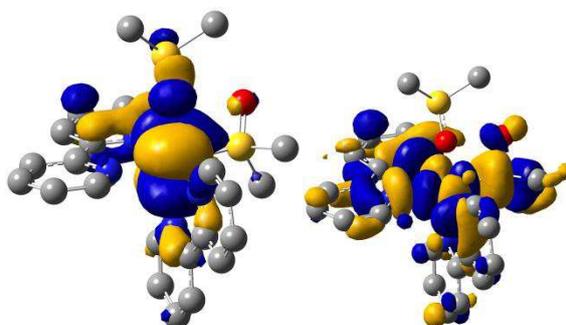
0,98

4,090 / 303

0,012



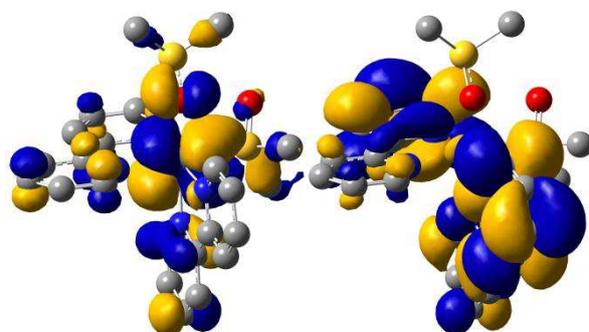
0,84



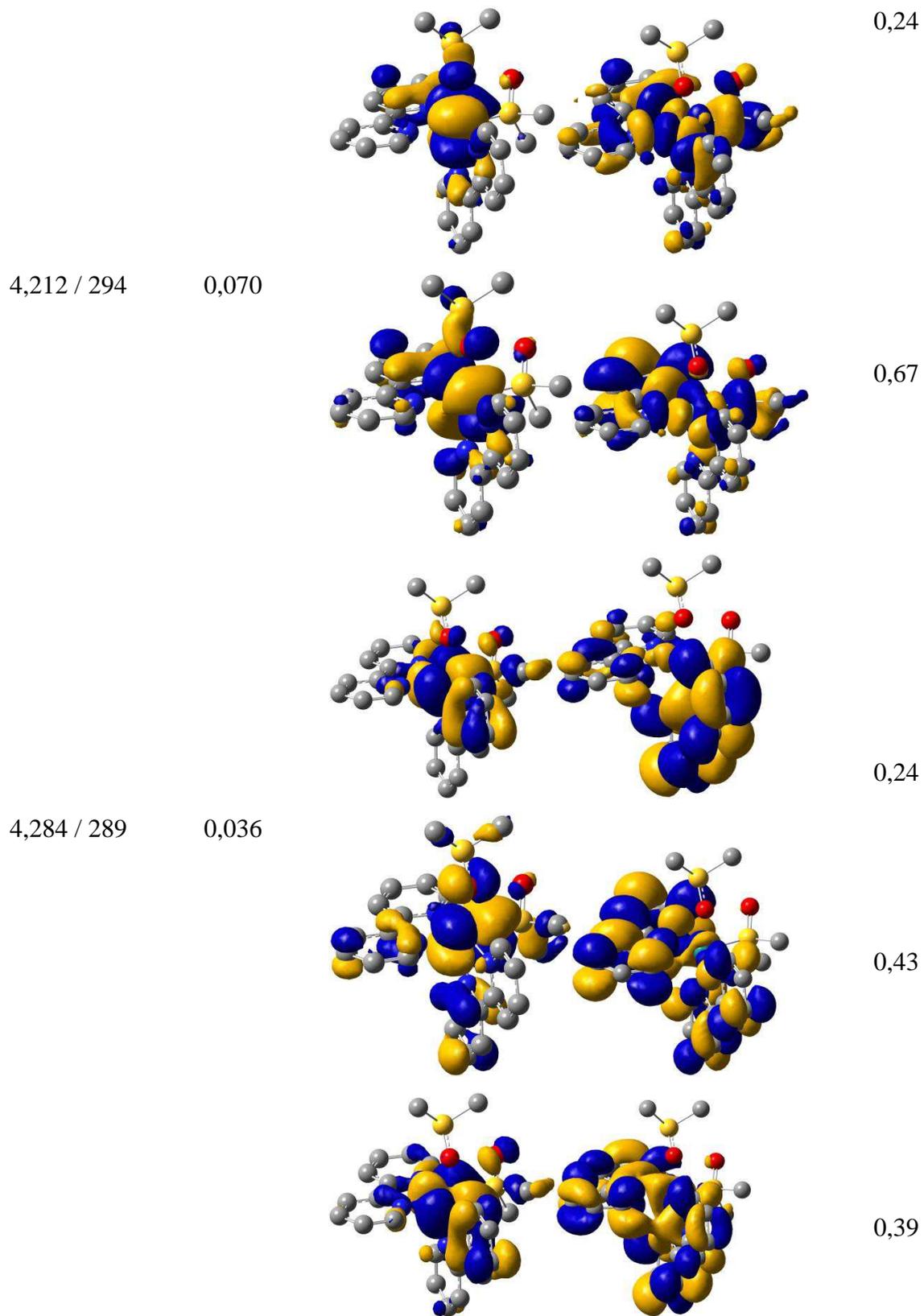
0,14

4,176 / 297

0,010

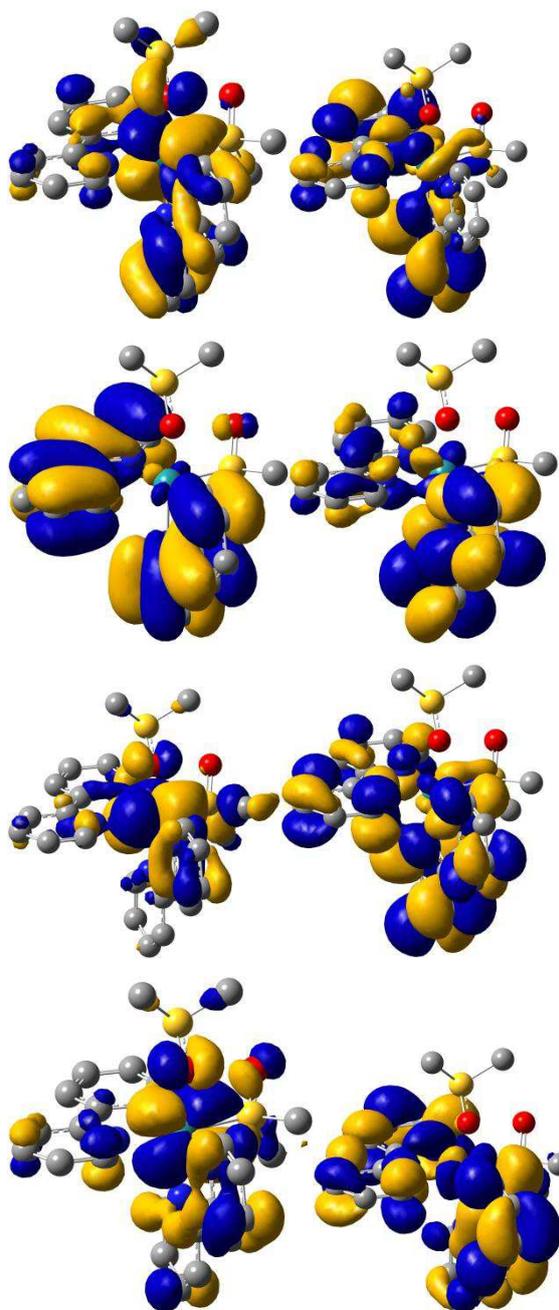


0,60



4,383 / 283

0,142



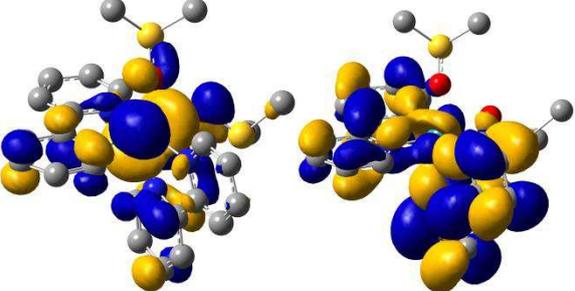
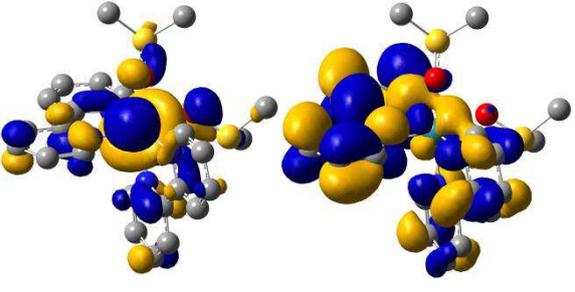
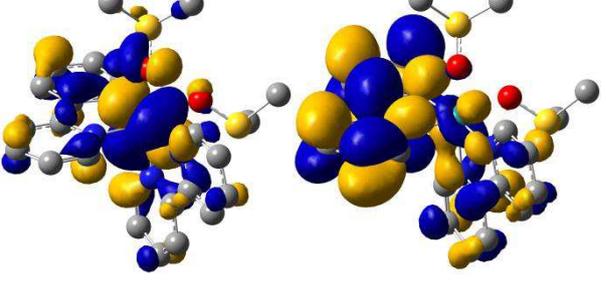
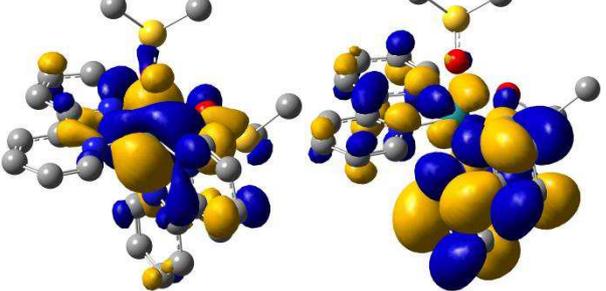
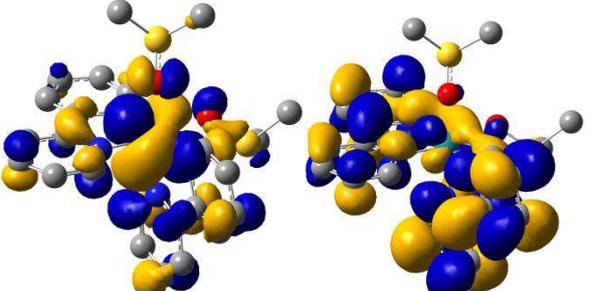
0,10

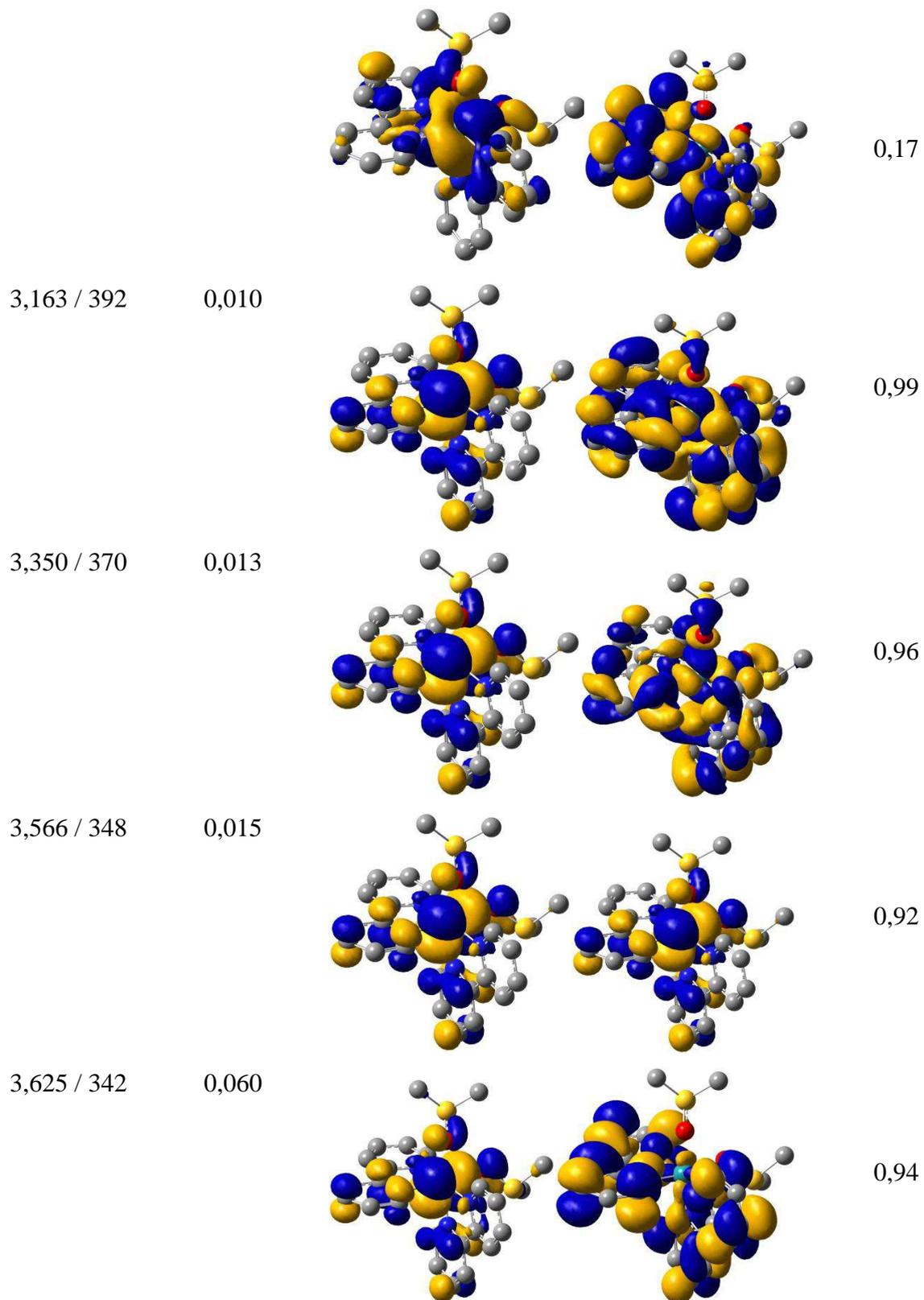
0,54

0,34

0,10

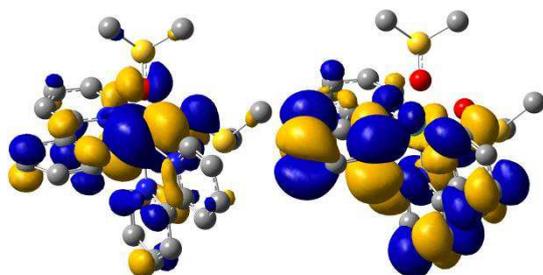
**Tableau A18.** Energie en eV/nm, force d'oscillateur, NTO et coefficients de ces NTO des transitions électronique des principales ( $f > 0,01$ ) transitions électroniques calculées pour l'isomère *cis*-SO.

énergie eV / nm	force d'oscillateur	NTO	coefficient
2,271 / 546	0,022		0,99
2,374 / 522	0,01		0,96
2,739 / 453	0,143		0,66
			0,32
2,924 / 424	0,019		0,75

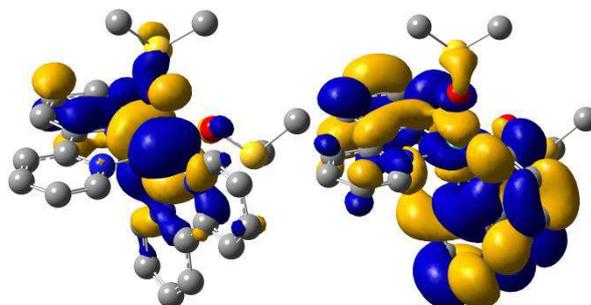


3,710 / 334

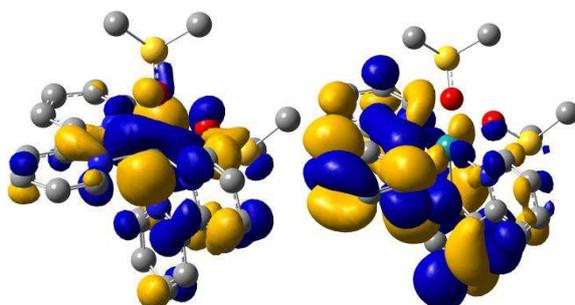
0,038



0,46



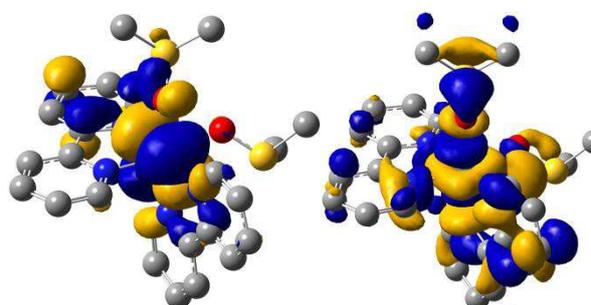
0,37



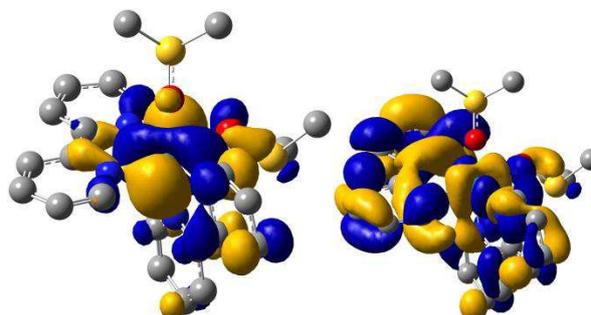
0,14

3,753 / 330

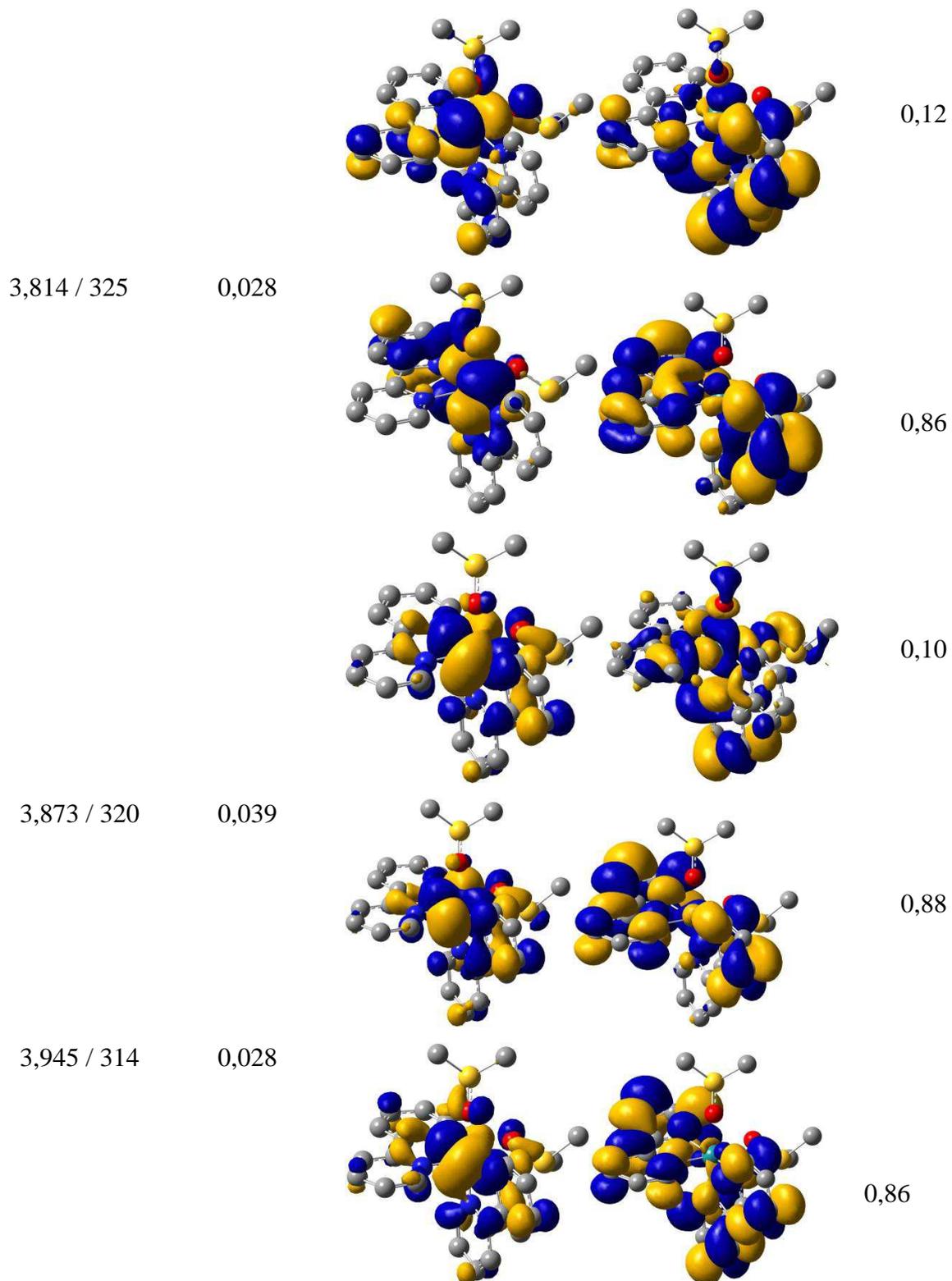
0,013



0,59



0,27



**Tableau A19.** Energie en eV (nm), force d'oscillateur et monoexcitations des transitions électroniques verticales calculées pour l'isomère *cis*-SS.

	énergie eV (nm)	f	monoexcitation	coefficient		énergie eV (nm)	f	monoexcitation	coefficient
1	3,4514 (359,23)	0,0001	130 -> 132	-0,16540	13	4,4412 (279,17)	0,0010	127 -> 133	-0,34107
			131 -> 133	0,67792				128 -> 132	0,32774
2	3,4576 (358,59)	0,0039	130 -> 133	-0,16634				130 -> 134	0,20922
			131 -> 132	0,68206				130 -> 138	0,35290
3	3,4966 (354,5)	0,0122	129 -> 132	0,11872				131 -> 139	0,26997
			130 -> 133	0,67166	14	4,4443 (278,97)	0,0264	127 -> 132	-0,37471
			131 -> 132	0,16675				128 -> 133	0,51982
4	3,5118 353,05	0,0036	129 -> 133	0,18434				131 -> 134	0,24785
			130 -> 132	0,66076	15	4,4479 (278,75)	0,0080	127 -> 133	0,40251
			131 -> 133	0,15165				128 -> 132	-0,23776
5	3,6742 (337,45)	0,1068	129 -> 132	0,69041				130 -> 134	-0,11337
			130 -> 133	-0,11213				130 -> 138	0,38806
6	3,7882 (327,29)	0,0463	129 -> 133	0,66501				131 -> 139	0,29007
			130 -> 132	-0,16646	16	4,4851 276,44	0,0098	127 -> 133	0,27450
7	4,0115 (309,07)		130 -> 139	0,49887				130 -> 134	0,61795
		0,0012	131 -> 138	-0,46143	17	4,4941 (275,88)	0,0773	127 -> 132	0,17638
8	4,0314 (307,55)	0,0001	129 -> 139	-0,16835				129 -> 134	-0,17973
			130 -> 138	-0,41301				129 -> 138	0,23894
			131 -> 139	0,51685				130 -> 139	-0,28913
9	4,1786 (296,72)	0,0006	129 -> 138	0,59805				131 -> 134	0,37371
			130 -> 139	0,25116				131 -> 138	-0,35939
			131 -> 138	0,21429	18	4,6105 (268,91)	0,0633	127 -> 132	0,12318
10	4,2837 (289,43)	0,2117	127 -> 132	0,35939				129 -> 134	0,65153
			128 -> 133	0,42355				130 -> 136	0,11240
			129 -> 134	-0,10128	19	4,6848 (264,65)	0,0130	129 -> 136	-0,11931
			131 -> 134	-0,37568				130 -> 137	0,10749
11	4,2843 (289,39)	0,1180	127 -> 133	0,32531				131 -> 135	0,57949
			128 -> 132	0,54985				131 -> 136	0,28599
			130 -> 134	-0,18835				131 -> 139	-0,13828
			131 -> 135	-0,12286	20	4,6957 (264,04)	0,0075	125 -> 133	0,16933
12	4,4377 (279,39)	0,0808	127 -> 132	0,38131				126 -> 132	0,51597
			129 -> 138	-0,22027				130 -> 135	-0,31123
			130 -> 136	0,11051				130 -> 136	-0,28894
			130 -> 139	0,23228				131 -> 137	-0,12047
			131 -> 134	0,37139					
			131 -> 138	0,26476					

**Tableau A20.** Energie en eV (nm), force d'oscillateur et monoexcitations des transitions électroniques verticales calculées pour l'isomère *cis*-SO.

	énergie eV (nm)	f	monoexcitation	coefficient					
1	2,8270 (438,57)	0,0021	130 -> 132	0,44659	9	3,8111 (325,33)	0,0037	130 -> 134	-0,21563
			130 -> 133	-0,28382				131 -> 134	0,61608
			131 -> 132	-0,42129				131 -> 138	0,17018
2	2,8830 (430,05)	0,0058	131 -> 133	0,17055	10	3,8574 (321,42)	0,0105	130 -> 134	0,63077
			130 -> 132	0,14706				130 -> 135	0,10377
			130 -> 133	-0,27806				130 -> 138	0,12404
3	2,9063 (426,61)	0,0275	131 -> 132	0,49219	11	4,0468 (306,38)	0,0031	131 -> 134	0,22203
			131 -> 133	0,38374				128 -> 132	0,11300
			130 -> 132	-0,44470				128 -> 133	0,11450
4	3,0691 (403,98)	0,0774	131 -> 132	-0,24688	12	4,0729 (304,41)	0,0014	130 -> 135	-0,36631
			131 -> 133	0,46721				130 -> 136	-0,26084
			129 -> 133	0,20084				131 -> 135	0,49228
5	3,2751 (378,57)	0,0237	130 -> 132	0,26694	13	4,0902 (303,12)	0,0122	129 -> 134	0,12913
			130 -> 133	0,54196				130 -> 135	-0,12246
			131 -> 133	0,26456				130 -> 136	0,45861
6	3,3700 (367,91)	0,0478	129 -> 132	0,57890	14	4,1478 (298,92)	0,0020	131 -> 135	0,15262
			129 -> 133	0,38959				131 -> 136	-0,41561
			129 -> 132	-0,36580				130 -> 135	0,40184
7	3,6307 (341,49)	0,0007	129 -> 133	0,52981	13	4,0902 (303,12)	0,0122	130 -> 136	0,21455
			130 -> 133	-0,15440				130 -> 140	-0,10210
			131 -> 133	-0,15192				131 -> 135	0,42437
8	3,7039 (334,74)	0,0002	130 -> 134	0,11285	14	4,1478 (298,92)	0,0020	131 -> 136	0,16436
			130 -> 138	-0,23761				131 -> 138	-0,10018
			130 -> 139	-0,13580				127 -> 132	-0,15277
8	3,7039 (334,74)	0,0002	130 -> 140	-0,19689	14	4,1478 (298,92)	0,0020	127 -> 133	0,11393
			130 -> 143	-0,13023				128 -> 132	-0,13046
			131 -> 134	-0,19378				129 -> 134	-0,26397
			131 -> 138	0,47997				130 -> 135	-0,18957
			131 -> 143	0,13442				130 -> 136	0,33911
			130 -> 134	-0,15921				130 -> 137	-0,21346
			130 -> 135	0,10357				131 -> 136	0,29142
130 -> 138	0,41440	131 -> 137	0,10788						
			130 -> 139	0,12038					
			130 -> 140	0,17427					
			130 -> 143	0,16223					
			131 -> 138	0,36951					

15	4,1758 (296,91)	0,0103	127 -> 132	-0,12315	18	4,2425 (292,24)	0,0044	128 -> 133	0,12647
			128 -> 133	0,13854				129 -> 134	-0,20219
			129 -> 134	-0,28807				130 -> 135	0,17900
			129 -> 135	-0,10214				130 -> 137	0,36401
			129 -> 138	-0,12812				130 -> 138	-0,29767
			130 -> 135	-0,19004				130 -> 139	0,15321
			130 -> 136	0,10677				130 -> 140	0,21529
			130 -> 137	0,31388				130 -> 142	-0,17755
			130 -> 138	0,26578	19	4,2841 (289,41)	0,0356	127 -> 132	-0,16085
			130 -> 139	-0,10221				129 -> 134	0,36375
			130 -> 140	-0,15078				129 -> 135	-0,20474
			130 -> 142	0,14736				129 -> 136	-0,10091
			131 -> 135	-0,10903				130 -> 135	-0,11441
16	4,1778 (296,77)	0,0039	129 -> 134	-0,17983				130 -> 137	0,21938
			129 -> 138	0,40568				131 -> 136	0,22039
			129 -> 139	-0,19070				131 -> 137	-0,36318
			129 -> 140	-0,26912	20	4,3829 (282,88)	0,1421	127 -> 132	0,21486
			129 -> 142	0,24350				128 -> 132	0,44441
			130 -> 137	0,18103				129 -> 135	0,20633
			131 -> 136	-0,11231				129 -> 136	0,25558
			131 -> 137	-0,11313				130 -> 136	0,11929
17	4,2119 (294,36)	0,0702	128 -> 132	0,10350				131 -> 136	0,27722
			128 -> 133	0,10995					
			129 -> 134	0,30516					
			129 -> 140	-0,10191					
			130 -> 137	0,12710					
			131 -> 136	0,12005					
			131 -> 137	0,54033					

**Tableau A21.** Energie en eV (nm), force d'oscillateur et monoexcitations des transitions électroniques verticales calculées pour l'isomère *cis*-OO.

	énergie		monoexcitation	coefficient	énergie eV		monoexcitation	coefficient
	eV (nm)	f			(nm)	f		
1	2,2715 (545,82)	0,0217	131 -> 132	0,67153	9	3,4897 (355,29)	130 -> 134	0,12484
			131 -> 133	-0,14434				
2	2,3738 (522,31)	0,0101	129 -> 133	-0,17978	10	3,5120 (353,03)	129 -> 134	0,10260
			130 -> 132	0,14657			130 -> 134	0,61409
			130 -> 133	0,15975			130 -> 138	0,15333
			131 -> 132	0,12698			131 -> 135	-0,15675
			131 -> 133	0,62774			131 -> 137	-0,14521
3	2,5625 (483,85)	0,0017	129 -> 132	-0,13401	11	3,5657 (347,72)	129 -> 134	0,60462
			130 -> 132	0,50902			129 -> 138	0,20692
			130 -> 133	-0,44295			130 -> 134	-0,18464
4	2,6444 (468,86)	0,0006	129 -> 132	0,42647	12	3,6247 (342,05)	129 -> 138	-0,10403
			129 -> 133	0,42253			131 -> 136	0,55268
			130 -> 132	0,32269			131 -> 137	0,38689
5	2,7391 (452,64)	0,1429	130 -> 133	0,15504	13	3,7098 (334,21)	129 -> 133	0,10810
			129 -> 132	0,45724			129 -> 134	0,12697
			129 -> 133	-0,10283			129 -> 135	-0,19299
			130 -> 132	-0,25505			129 -> 137	-0,13861
			130 -> 133	-0,42388			130 -> 134	0,18666
6	2,9243 (423,98)	0,0188	131 -> 132	0,12308	14	3,7299 (332,41)	130 -> 135	0,26837
			129 -> 132	-0,25923			130 -> 137	-0,11268
			129 -> 133	0,48439			130 -> 138	-0,17838
			130 -> 132	-0,17078			131 -> 136	-0,27457
			130 -> 133	-0,22738			131 -> 137	0,36731
7	3,1634 (391,93)	0,0104	131 -> 133	0,24631	14	3,7299 (332,41)	129 -> 134	-0,20713
			131 -> 136	0,11084			129 -> 135	0,10695
			131 -> 137	-0,14545			129 -> 138	0,35962
			131 -> 134	0,56165			129 -> 144	-0,11408
8	3,3499 (370,11)	f=0,0126	131 -> 138	0,36333	14	3,7299 (332,41)	129 -> 146	-0,15830
			131 -> 147	-0,10999			130 -> 138	0,27964
			131 -> 134	-0,40632			130 -> 139	0,11858
			131 -> 138	0,50821			130 -> 146	0,15638
			131 -> 147	-0,14157			131 -> 137	0,22190

	énergie eV (nm)	f	monoexcitation	coefficient
15	3,7533 (330,34)	0,0126	129 -> 134	0,16937
			129 -> 135	-0,17346
			129 -> 138	-0,27288
			130 -> 135	-0,12204
			130 -> 136	-0,16492
			130 -> 138	0,31016
			130 -> 139	0,16699
			130 -> 141	0,11502
			130 -> 146	0,24128
			131 -> 136	-0,19679
			131 -> 137	0,12196
			16	3,8141 (325,06)
129 -> 138	-0,16070			
130 -> 135	0,57887			
130 -> 136	0,15918			
130 -> 137	0,11283			
130 -> 138	0,14989			
17	3,8391 (322,95)	0,0002	129 -> 135	-0,13192
			130 -> 136	0,50272
			130 -> 137	-0,43146
18	3,8733 (320,10)	0,0388	129 -> 135	0,49167
			129 -> 137	-0,40993
			130 -> 137	-0,20689
19	3,9111 (317,00)	0,0071	129 -> 135	0,15175
			129 -> 136	-0,32433
			129 -> 137	0,37988
			130 -> 136	-0,24774
20	3,9453 (314,26)	0,0285	130 -> 137	-0,32885
			127 -> 132	-0,13026
			128 -> 133	-0,10098
			129 -> 136	0,55438
			129 -> 137	0,16907
			130 -> 136	-0,23206
			130 -> 137	-0,23987

**Tableau A22.** Energie en eV (nm), force d'oscillateur et monoexcitations des transitions électroniques verticales calculées pour l'isomère *trans*-SS.

	énergie eV (nm)	f	monoexcitation	coefficient		énergie eV (nm)	f	monoexcitation	coefficient
1	3,1222 (397,10)	0,0554	129 -> 132	0,17432	8	3,8174 (324,79)	0,0000	129 -> 133	0,20030
			131 -> 132	0,67994				129 -> 139	-0,12435
2	3,2157 (385,55)	0,0202	129 -> 132	0,12836				130 -> 137	0,11675
			130 -> 132	0,69153				130 -> 138	0,52882
3	3,3974 (364,94)	0,0000	129 -> 133	0,22705				131 -> 138	-0,29806
			130 -> 133	-0,20093	9	3,9390 (314,76)	0,0000	129 -> 138	-0,22614
			131 -> 133	0,61554				130 -> 137	0,18261
4	3,4604 (358,29)	0,1247	129 -> 132	0,67011				130 -> 138	0,28030
			130 -> 132	-0,11566				130 -> 139	0,16512
			131 -> 132	-0,17998				131 -> 138	0,52404
5	3,4948 (354,77)	0,0000	129 -> 133	0,23810	10	4,0716 (304,51)	0,0000	129 -> 133	-0,14928
			130 -> 133	0,64181				129 -> 138	0,58297
			131 -> 133	0,11040				130 -> 138	0,13854
6	3,7465 (330,94)	0,0000	129 -> 133	0,55695				130 -> 139	-0,11874
			129 -> 138	0,12512				131 -> 138	0,24007
			130 -> 133	-0,14906	11	4,1216 (300,82)	0,0000	126 -> 132	0,59494
			130 -> 138	-0,15709				128 -> 132	0,36376
			131 -> 133	-0,26278	12	4,1660 (297,61)	0,0000	126 -> 132	-0,33872
			131 -> 138	0,18527				127 -> 133	0,20227
7	3,8064 (325,73)	0,0000	129 -> 137	0,15122				128 -> 132	0,51517
			129 -> 139	0,21938				130 -> 135	-0,17739
			129 -> 141	-0,10370				131 -> 135	0,14566
			130 -> 137	0,13149	13	4,1660 (297,61)	0,1838	127 -> 132	0,55043
			130 -> 139	0,14134				128 -> 133	0,14330
			131 -> 137	0,35045				130 -> 134	0,28241
			131 -> 139	0,43305				131 -> 134	-0,23767
			131 -> 141	-0,20868				131 -> 136	0,12541

	énergie eV (nm)	f	monoexcitation	coefficient
14	4,2775 (289,85)	0,0216	127 -> 132	0,14977
			130 -> 134	0,18273
			131 -> 134	0,64652
15	4,3193 (287,05)	0,0000	129 -> 138	-0,13970
			130 -> 135	0,12120
			130 -> 137	-0,23183
			130 -> 139	-0,20224
			130 -> 141	0,10141
			131 -> 133	-0,11508
			131 -> 135	0,52865
			131 -> 137	0,13391
16	4,3938 (282,18)	0,0442	127 -> 132	-0,17925
			130 -> 134	0,50098
			131 -> 136	-0,44690
17	4,4248 (280,20)	0,0049	126 -> 133	0,62874
			128 -> 133	0,30087
18	4,4578 (278,13)	0,0000	128 -> 132	0,16947
			129 -> 138	-0,11776
			130 -> 135	0,35242
			130 -> 137	-0,31549
			130 -> 138	0,10330
			130 -> 139	-0,18664
			131 -> 135	-0,35188
			131 -> 138	0,10230
19	4,4671 (277,55)	0,1365	126 -> 133	-0,12297
			127 -> 132	-0,32860
			128 -> 133	0,15525
			129 -> 136	0,17588
			130 -> 134	0,30092
			131 -> 136	0,46704
			129 -> 135	0,17596
20	4,4857 (276,40)	0,0000	129 -> 137	0,19816
			129 -> 139	0,18082
			130 -> 135	0,45813
			130 -> 137	0,12344
			130 -> 139	0,11885
			131 -> 135	0,16976
			131 -> 137	-0,28986

**Tableau A23.** Energie en eV (nm), force d'oscillateur et monoexcitations des transitions électroniques verticales calculées pour l'isomère *trans*-SO.

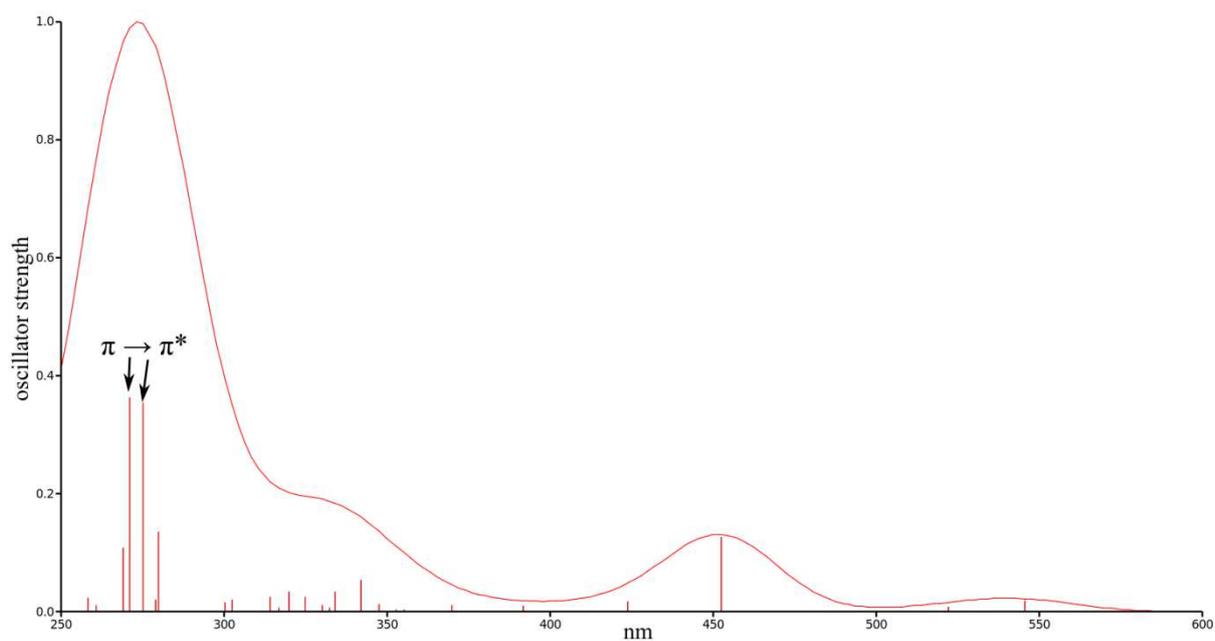
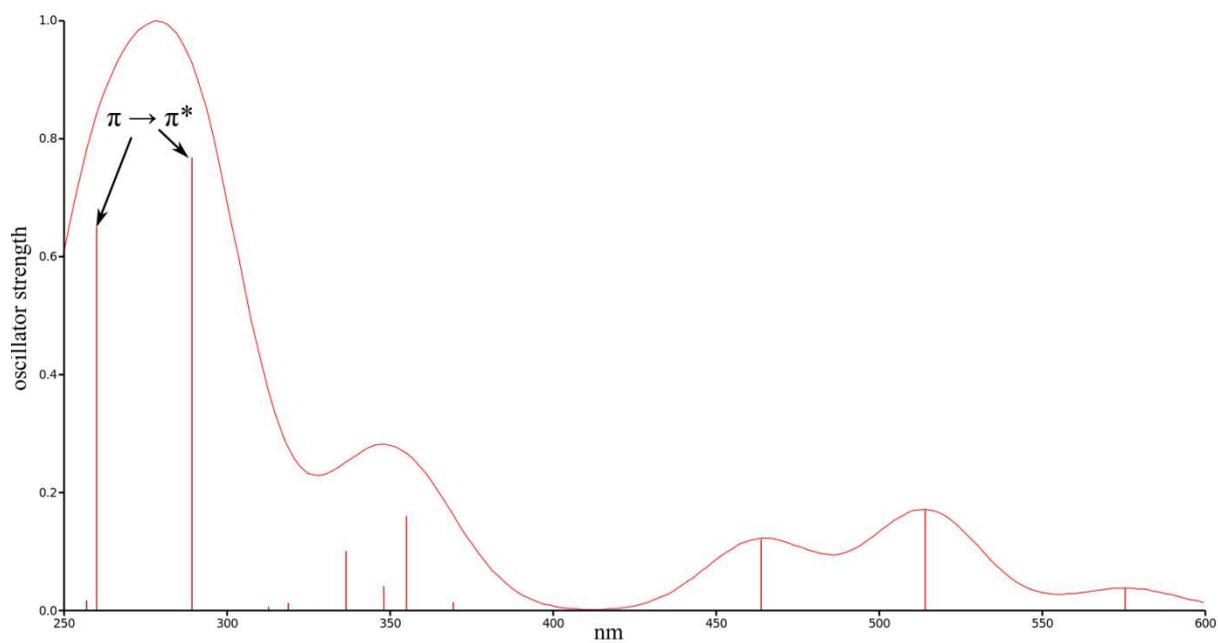
	énergie eV (nm)	f	monoexcitation	coefficient		énergie eV (nm)	f	monoexcitation	coefficient
1	2,8493 (435,14)	0,009	130 -> 132	0,25312	9	3,8369 (323,14)	0,0006	129 -> 136	-0,10442
			131 -> 132	0,64904				129 -> 137	0,27887
2	2,9736 (416,95)	0,0935	129 -> 132	-0,37161				129 -> 140	0,11972
			130 -> 132	0,5576				129 -> 142	0,34701
			131 -> 132	-0,19442				130 -> 137	-0,27883
3	3,0746 (403,25)	0,0928	129 -> 132	0,59122				130 -> 142	-0,26672
			130 -> 132	0,3317				131 -> 137	0,17635
			131 -> 132	-0,16866				131 -> 142	0,16737
4	3,1599 (392,37)	0,0001	130 -> 133	0,29531	10	4,0095 (309,22)	0,003	128 -> 132	0,16752
			131 -> 133	0,62685				129 -> 134	0,2169
5	3,3031 (375,36)	0,0115	129 -> 133	0,62873				129 -> 138	-0,40288
			129 -> 135	0,10964				130 -> 138	0,15982
			130 -> 133	-0,26334				131 -> 134	0,42314
6	3,4354 (360,90)	0,0052	129 -> 133	0,27006	11	4,0241 (308,11)	0,0119	128 -> 132	0,27083
			129 -> 138	-0,1108				129 -> 134	-0,12662
			130 -> 133	0,55226				129 -> 138	0,30626
			131 -> 133	-0,28231				130 -> 134	0,29172
			131 -> 137	0,10553				131 -> 134	0,36037
7	3,6693 (337,90)	0,0024	130 -> 138	0,25061				131 -> 135	0,11999
			131 -> 134	-0,17782				131 -> 138	0,15941
			131 -> 138	0,55924	12	4,0651 (305,00)	0,0076	127 -> 132	0,30594
131 -> 143	0,10418	128 -> 133	-0,12053						
8	3,7943 (326,76)	0,0005	129 -> 138	0,26019				130 -> 134	-0,15942
			130 -> 134	-0,15943				130 -> 135	0,14594
			130 -> 137	0,14979				131 -> 135	0,53671
			130 -> 138	0,45679					
			130 -> 142	0,11674					
			131 -> 137	0,1347					
			131 -> 138	-0,21601					
			131 -> 142	0,15545					

	énergie eV (nm)	f	monoexcitation	coefficient		énergie eV (nm)	f	monoexcitation	coefficient		
13	4,1167 (301,17)	0,0216	127 -> 132	0,23693	17	4,2395 (292,45)	0,1082	128 -> 132	-0,1393		
			129 -> 138	-0,10537				129 -> 135	-0,12251		
			130 -> 134	0,38538				130 -> 134	0,10055		
			130 -> 135	0,24248				130 -> 135	0,28929		
			130 -> 136	-0,1695				130 -> 136	0,30667		
			131 -> 134	-0,15216				131 -> 136	0,49177		
			131 -> 137	0,28952				18	4,2869 (289,21)	0,0139	127 -> 132
131 -> 142	0,14319	129 -> 134	0,52952								
14	4,1474 (298,94)	0,0169	128 -> 132	-0,25297				129 -> 135	-0,22449		
			129 -> 138	0,13624			129 -> 138	0,19722			
			129 -> 142	-0,10085			131 -> 135	-0,12486			
			130 -> 134	-0,18803			131 -> 137	-0,16824			
			130 -> 135	0,19612	19	4,2929 (288,81)	0,0436	126 -> 132	-0,2724		
			130 -> 138	-0,18497				127 -> 132	-0,22207		
			131 -> 134	0,29449				128 -> 132	-0,17898		
			131 -> 135	-0,19618				129 -> 134	0,30053		
			131 -> 136	-0,23207				129 -> 135	0,20706		
			131 -> 137	0,12565				130 -> 135	-0,1383		
131 -> 138	0,20707	130 -> 138	-0,12146								
127 -> 132	-0,12118			131 -> 135				0,19788			
128 -> 132	-0,28573			131 -> 137				0,24159			
130 -> 134	0,35075			131 -> 142				0,12604			
15	4,1859 (296,19)	0,0606	130 -> 136	0,24269	20	4,2985 (288,43)	0,032	126 -> 132	0,26616		
			130 -> 137	0,10644				127 -> 132	-0,24447		
			130 -> 138	0,15132				128 -> 132	0,28502		
			131 -> 136	-0,30584				129 -> 134	0,17459		
			131 -> 137	-0,19436				129 -> 137	-0,13405		
			127 -> 132	-0,25572						129 -> 142	-0,11333
			129 -> 135	-0,23533						130 -> 135	0,12925
			129 -> 137	0,1654						130 -> 136	0,33323
16	4,2234 (293,57)	0,001	129 -> 142	0,13779				131 -> 135	0,12963		
			130 -> 135	0,34138			131 -> 136	-0,16126			
			130 -> 136	-0,22842			131 -> 137	0,13202			
			130 -> 137	0,2474							
			130 -> 138	-0,12421							
			131 -> 135	0,14124							
			131 -> 137	-0,16425							

**Tableau A24.** Energie en eV (nm), force d'oscillateur et monoexcitations des transitions électroniques verticales calculées pour l'isomère *trans*-OO.

	énergie eV (nm)	f	monoexcitation	coefficient		énergie eV (nm)	f	monoexcitation	coefficient	
1	2,1540 (575,60)	0,0272	130 -> 132	0,21688	8	3,1365 (395,30)	0,0000	129 -> 138	0,10483	
			131 -> 132	0,66989				130 -> 133	0,18581	
2	2,4113 (514,17)	0,1197	129 -> 132	0,18197				130 -> 137	-0,18474	
			130 -> 132	0,65154			130 -> 138	0,48535		
			131 -> 132	-0,19813			130 -> 144	0,20524		
3	2,4860 (498,73)	0,0000	130 -> 133	0,27726				131 -> 133	-0,1062	
			131 -> 133	0,63182			131 -> 137	-0,14358		
4	2,6722 (463,98)	0,0847	129 -> 132	0,6782				131 -> 138	-0,22406	
5	2,7605 (449,14)	0,0000	130 -> 132	-0,15681	9	3,3561 (369,43)	0,0106	131 -> 134	0,69428	
			129 -> 133	0,32165	10	3,3870 (366,06)	0,0000	130 -> 135	0,12397	
			130 -> 133	0,54266			131 -> 133	0,11279		
			131 -> 133	-0,2136			131 -> 135	0,6073		
6	2,9164 (425,13)	0,0000	131 -> 138	0,1249				131 -> 137	-0,24519	
			129 -> 133	-0,14531					131 -> 138	0,12956
			130 -> 138	0,22415	11	3,4920 (355,05)	0,1124	131 -> 136	0,68663	
			131 -> 135	-0,12885	12	3,5233 (351,90)	0,0000	129 -> 138	0,16673	
			131 -> 138	0,56335			130 -> 133	0,1587		
			131 -> 141	0,10254			130 -> 135	0,448		
			131 -> 144	0,15783			131 -> 135	0,11961		
			131 -> 148	0,13348			131 -> 137	0,43662		
7	3,0436 (407,36)	0,0000	129 -> 133	0,54321	13	3,5609 (348,18)	0,0296	130 -> 134	0,69489	
			129 -> 135	-0,14168	14	3,6514 (339,55)	0,0000	129 -> 137	-0,11155	
			130 -> 133	-0,21467			129 -> 138	0,26227		
			130 -> 138	0,24528			129 -> 144	0,10535		
			131 -> 133	0,13533			130 -> 135	0,13186		
			131 -> 137	0,15273			130 -> 137	0,53003		
							131 -> 137	-0,2415		
					15	3,6823 (336,71)	0,0702	128 -> 132	0,1134	
								130 -> 136	0,69	

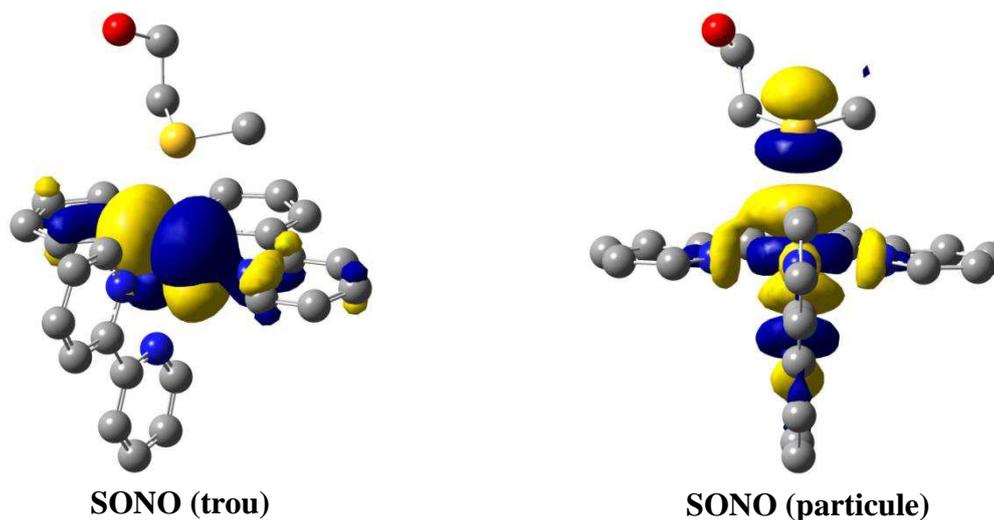
	énergie eV (nm)	f	monoexcitation	coefficient
16	3,7814 (327,88)	0,0000	129 -> 137	0,41475
			129 -> 138	-0,24608
			129 -> 144	-0,13516
			129 -> 146	-0,1825
			129 -> 148	0,12465
			130 -> 135	0,34813
			130 -> 138	0,10171
			131 -> 135	-0,1663
			131 -> 137	-0,13051
17	3,8133 (325,13)	0,0000	129 -> 135	0,38369
			129 -> 137	-0,28271
			129 -> 138	-0,37872
			129 -> 146	0,15835
			129 -> 148	-0,17192
			130 -> 135	0,12158
			130 -> 137	0,12444
18	3,8887 (318,83)	0,0092	130 -> 138	0,10266
			129 -> 134	0,70297
			129 -> 133	0,21746
19	3,9004 (317,88)	0,0000	129 -> 135	0,48375
			129 -> 137	0,11142
			129 -> 138	0,31852
			130 -> 137	-0,13182
			130 -> 138	-0,10577
20	3,9643 (312,75)	0,0054	129 -> 136	0,69806

**Figure A4.** Spectre d'absorption simulé de l'isomère *cis*-OO (30 racines).**Figure A5.** Spectre d'absorption simulé de l'isomère *trans*-OO (30 racines).

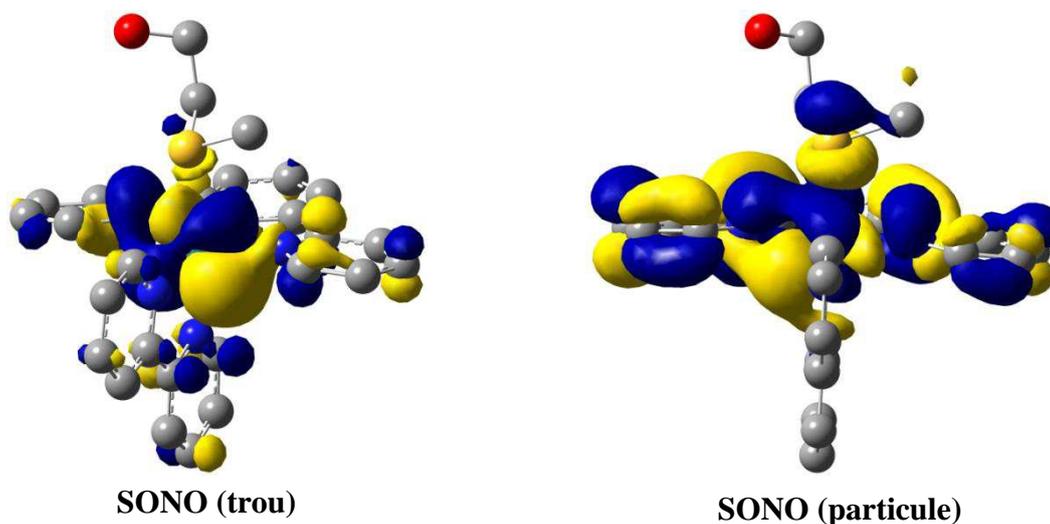
**Tableau A25.** Distances Ru-L (en Å) dans les structures des états  $^3\text{MLCT}_a$ ,  $^3\text{MLCT}_b$  et  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$ , et dans la structure du TS  $^3\text{MLCT}_b$ - $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  du complexe **1** (MPWB1K/BS1). Ces structures ont été optimisées dans l'eau.

	$^3\text{MLCT}_a$	$^3\text{MLCT}_b$	TS $^3\text{MLCT}_b \rightarrow ^3\text{MC}_{\text{mte}}$	$^3\text{MC}_{\text{mte}}$
Ru-N <sub>1</sub>	2,049	2,046	2,091	2,121
Ru-N <sub>2</sub>	1,996	1,995	2,000	2,004
Ru-N <sub>3</sub>	2,085	2,082	2,122	2,120
Ru-N <sub>4</sub>	2,091	2,101	2,106	2,122
Ru-N <sub>5</sub>	2,059	2,066	2,099	2,317
Ru-S	2,437	2,439	2,662	3,063

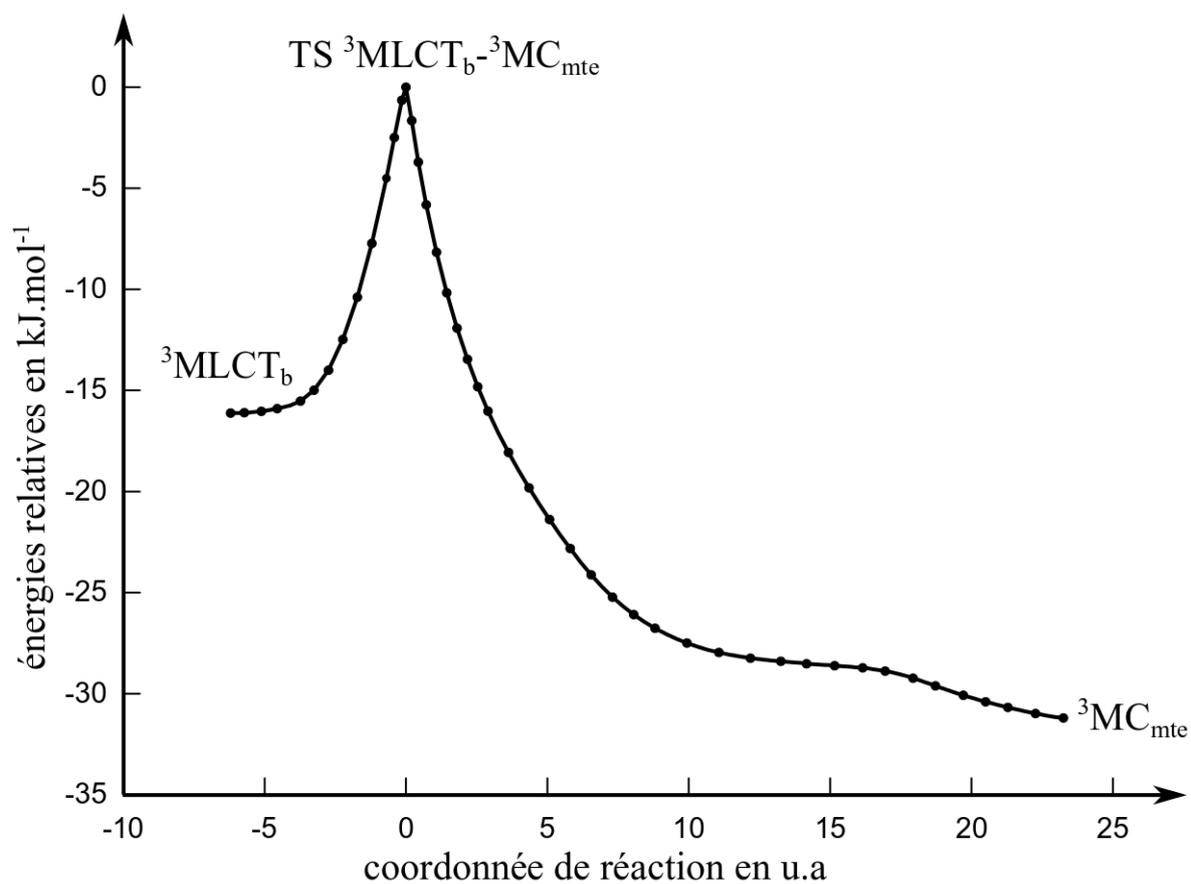
**Figure A6.** SONO de l'état  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  du complexe **1**.



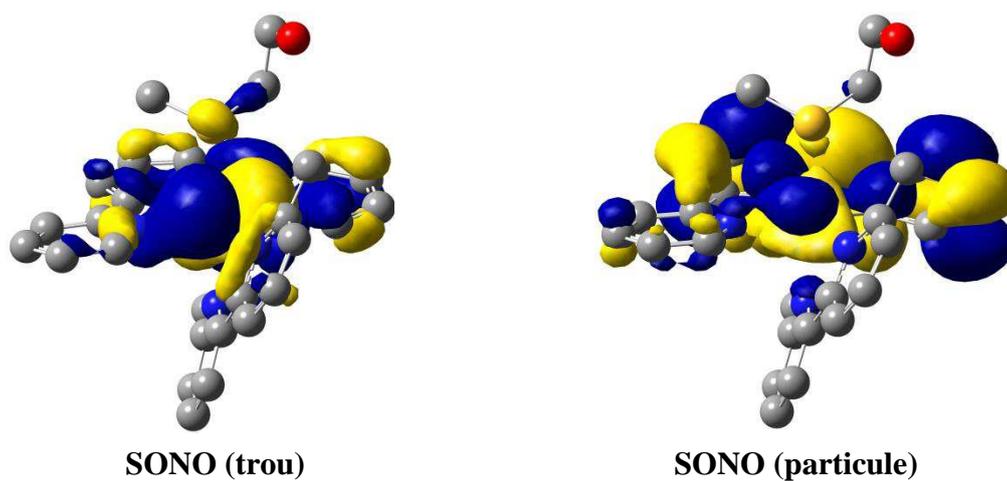
**Figure A7.** SONO du TS associé à la conversion  $^3\text{MLCT}_b$ - $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  du complexe **1**.

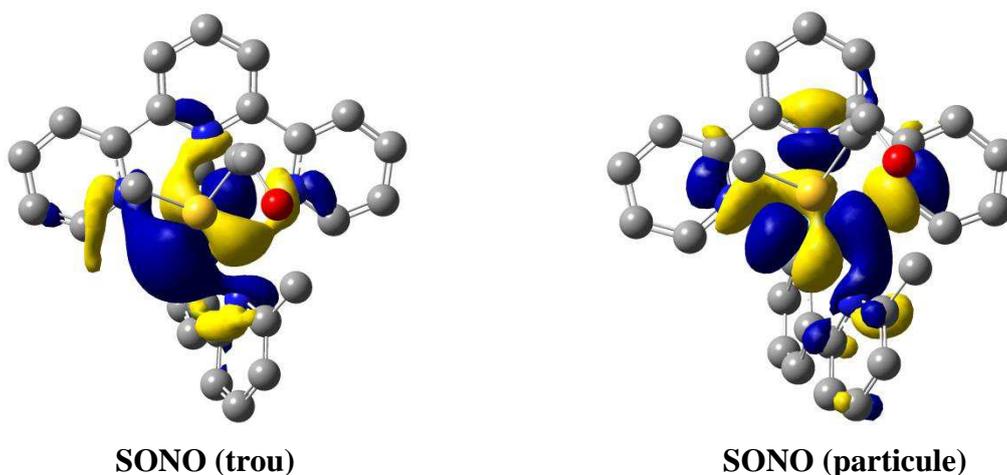
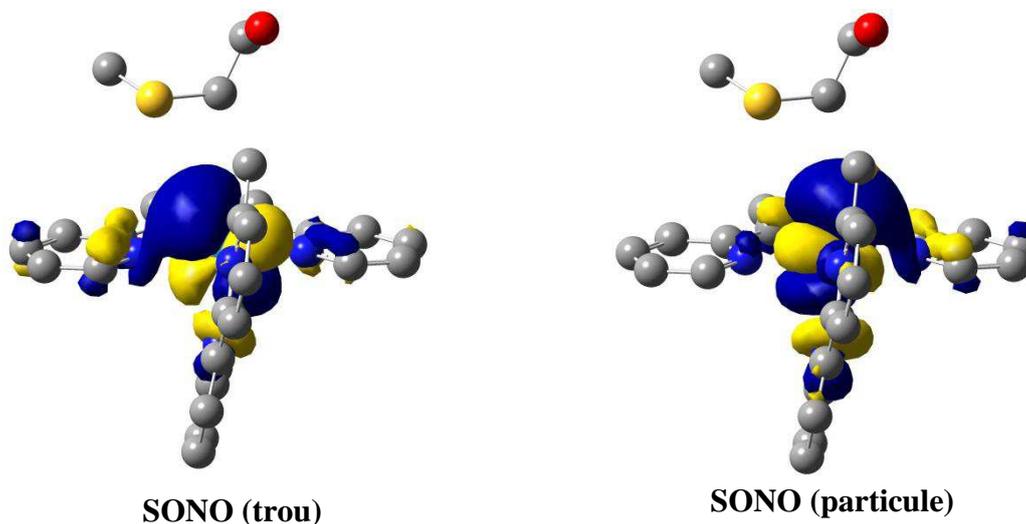


**Figure A8.** Calcul d'IRC qui caractérise la relaxation du TS  ${}^3\text{MLCT}_b$ - ${}^3\text{MC}_{\text{mte}}$  du complexe **1** (MPWB1K/BS1/gaz).



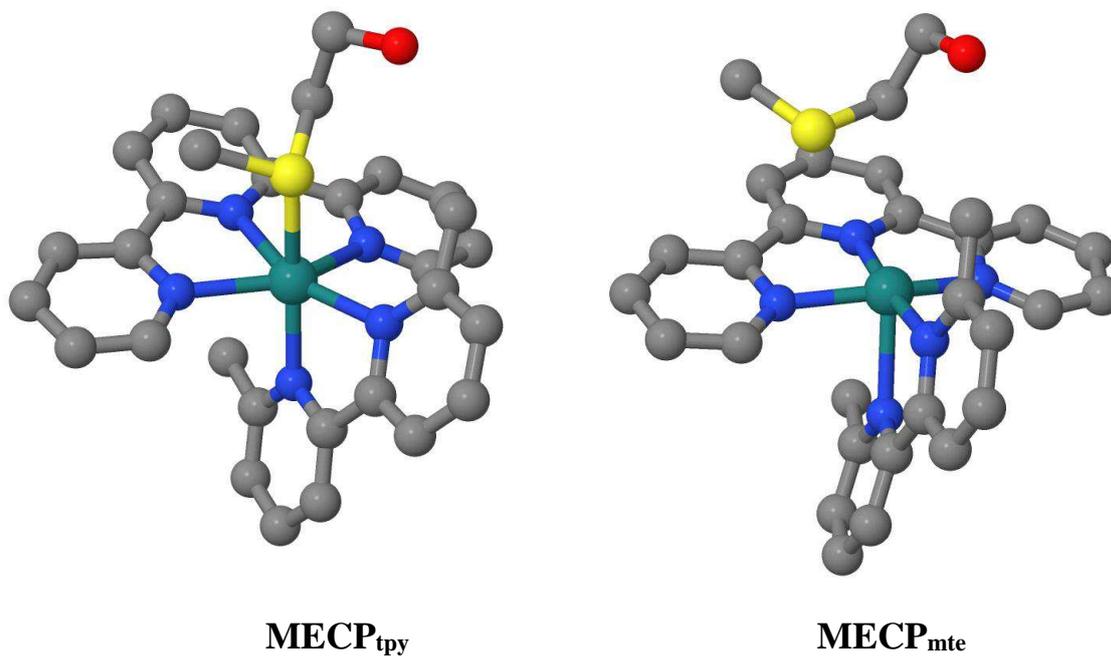
**Figure A9.** SONO de l'état  ${}^3\text{MLCT}$  du complexe **4**.



**Figure A10.** SONO de l'état  ${}^3\text{MC}_{\text{tpy}}$  du complexe **4**.**Figure A11.** SONO de l'état  ${}^3\text{MC}_{\text{mte}}$  du complexe **4**.**Tableau A26.** Distances Ru-L (en Å) dans les structures des états  ${}^3\text{MLCT}$ ,  ${}^3\text{MC}_{\text{tpy}}$  et  ${}^3\text{MC}_{\text{mte}}$ , et dans les structures des TS  ${}^3\text{MLCT}$ - ${}^3\text{MC}$  et  ${}^3\text{MC}_{\text{tpy}}$ - ${}^3\text{MC}_{\text{mte}}$  du complexe **4** (MPWB1K/BS1). Les valeurs sans parenthèse correspondent à des structures optimisées dans l'eau et les valeurs entre parenthèse à des structures optimisées en phase gaz.

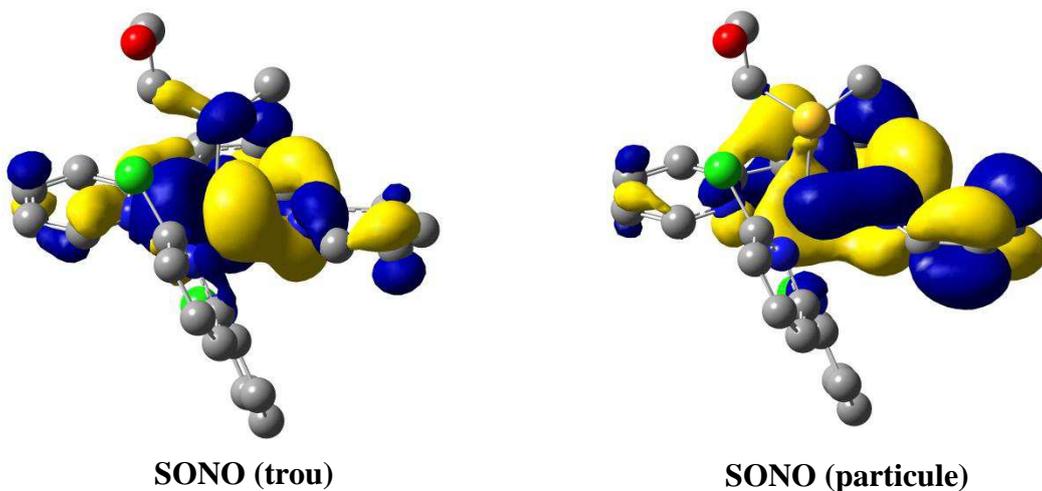
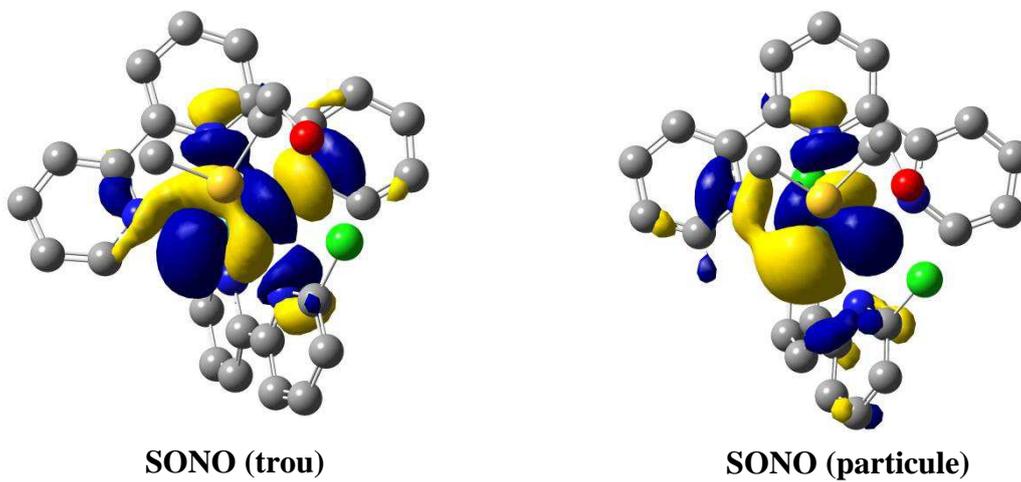
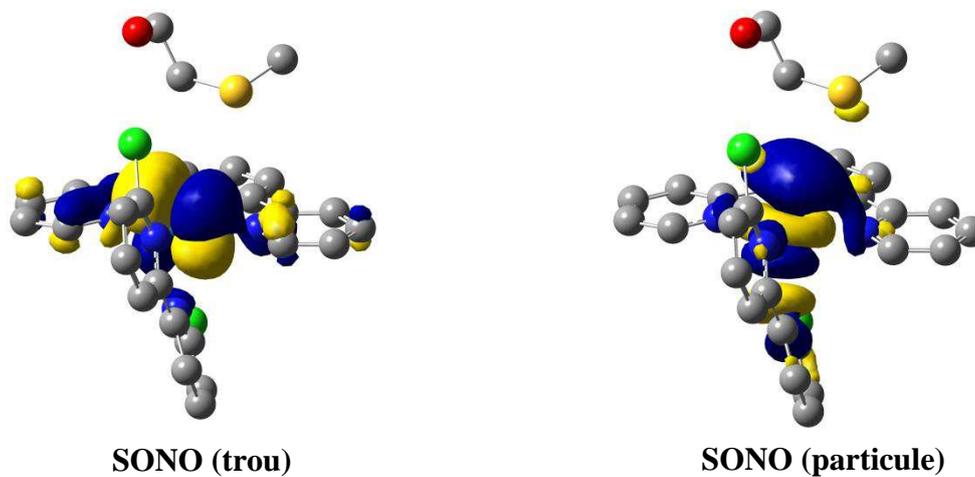
	${}^3\text{MLCT}$	TS ${}^3\text{MLCT} \rightarrow {}^3\text{MC}$	${}^3\text{MC}_{\text{tpy}}$	TS ${}^3\text{MC}_{\text{tpy}} \rightarrow {}^3\text{MC}_{\text{mte}}$	${}^3\text{MC}_{\text{mte}}$
Ru-N <sub>1</sub>	2,041 (2,051)	(2,081)	2,345	2,267	2,106
Ru-N <sub>2</sub>	1,997 (1,991)	(1,971)	2,286	2,098	2,000
Ru-N <sub>3</sub>	2,098 (2,095)	(2,093)	2,242	2,331	2,103
Ru-N <sub>4</sub>	2,115 (2,125)	(2,143)	2,168	2,098	2,128
Ru-N <sub>5</sub>	2,113 (2,121)	(2,122)	2,103	2,225	2,301
Ru-S	2,453 (2,450)	(2,741)	2,439	2,540	4,061

**Figure A12.** Structures optimisées en phase gaz du  $\text{MECP}_{\text{tpy}}$  et  $\text{MECP}_{\text{mte}}$  du complexe **4** (PBE0-D2/BS2).



**Tableau A27.** Distances Ru-L (Å) dans les structures présentées figure A12.

	$\text{MECP}_{\text{tpy}}$	$\text{MECP}_{\text{mte}}$
Ru-S	2,349	3,459
Ru-N <sub>1</sub>	2,362	2,055
Ru-N <sub>2</sub>	2,303	1,973
Ru-N <sub>3</sub>	2,187	2,073
Ru-N <sub>4</sub>	2,105	2,138
Ru-N <sub>5</sub>	2,076	2,356

**Figure A13.** SONO de l'état  $^3\text{MLCT}$  du complexe **3**.**Figure A14.** SONO de l'état  $^3\text{MC}_{\text{tpy}}$  du complexe **3**.**Figure A15.** SONO de l'état  $^3\text{MC}_{\text{mte}}$  du complexe **3**.





# **Supporting Information**

**Adiabatic Versus Nonadiabatic Photoisomerization in  
Photochromic Ruthenium Sulfoxide Complexes: a Mechanistic  
Picture from Density Functional Theory Calculations**

## Table of Contents

<b>Computational details</b> .....	221
<b>Table S1.</b> Structure, energies and orbitals of S-MLCT <sub>1</sub> .....	223
<b>Table S2.</b> Structure, energies and orbitals of S-MLCT-TS.....	224
<b>Table S3.</b> Structure, energies and orbitals of S-MLCT <sub>2</sub> .....	225
<b>Table S4.</b> Structure, energies and orbitals of S-MLCT-MC-TS.....	226
<b>Table S5.</b> Structure, energies and orbitals of S-MC <sub>1</sub> .....	227
<b>Table S6.</b> Structure, energies and orbitals of S-MC-TS.....	228
<b>Table S7.</b> Structure, energies and orbitals of S-MC <sub>2</sub> .....	229
<b>Table S8.</b> Structure, energies and orbitals of SO-MC-TS.....	230
<b>Table S9.</b> Structure, energies and orbitals of O-MC <sub>1</sub> .....	231
<b>Table S10.</b> Structure, energies and orbitals of O-MC-MLCT-TS.....	232
<b>Table S11.</b> Structure, energies and orbitals of O-MLCT <sub>1</sub> .....	233
<b>Figure S1.</b> IRC for S-MLCT <sub>1</sub> → S-MLCT <sub>2</sub> step 1 of photoisomerization.....	234
<b>Figure S2.</b> IRC for S-MLCT <sub>2</sub> → S-MC <sub>1</sub> step 2 of photoisomerization.....	235
<b>Figure S3.</b> IRC for S-MC <sub>1</sub> → S-MC <sub>2</sub> step 3 of photoisomerization.....	236
<b>Figure S4.</b> IRC for S-MC <sub>2</sub> → O-MC <sub>1</sub> step 4 of photoisomerization.....	237
<b>Figure S5.</b> IRC for O-MC <sub>1</sub> → O-MLCT <sub>1</sub> step 5 of photoisomerization.....	238
<b>Figure S6.</b> Complete ground- and excited-state profiles along photoisomerization.....	239
<b>Figure S7.</b> Characterization of S-MECP <sub>1</sub> .....	240
<b>Figure S8.</b> Characterization of S-MECP <sub>2</sub> .....	241
<b>Figure S9.</b> Characterization of O-MECP <sub>1</sub> .....	242
<b>Description of the animations</b> .....	243
<b>References bibliographiques</b> .....	244

## Computational details.

Density Functional Theory (DFT) calculations were performed using the Gaussian 09 package.<sup>1</sup> The choice of functional was based on the results of a number of benchmark calculations. The MPWB1K functional<sup>2</sup> was finally chosen as this functional outperformed the standard B3LYP functional<sup>3</sup> used in the previous study of the [Ru(bpy)(tpy)(dmsO)]<sup>2+</sup> complex.<sup>4</sup> In particular, there is a much better description of the Ru–S bond length (which is highly overestimated with B3LYP) and the relative energy between *S*-bonded and *O*-bonded isomers is more reliable suggesting a more balanced description of the Ru–S and Ru–O bond energies.

The MPWB1K functional was used with two different sets of basis, denoted BS1 and BS2, respectively. BS1 is a fairly small basis set, which was first used for exploratory calculations. It is composed of a double- $\zeta$  quality LANL2DZ<sup>5</sup> basis set for all atoms but oxygen and sulfur which were described by the 6-31G\*<sup>6</sup> split valence Pople basis plus one polarization function. This is the exact same basis set as the one used in the previous study of the [Ru(bpy)(tpy)(dmsO)]<sup>2+</sup> complex.<sup>4</sup> A much larger basis set, BS2, was used for production results. It is made of a Stuttgart relativistic small-core effective potential<sup>7</sup> for ruthenium with its associated polarized basis set including two *f* and one *g* polarization functions, a correlation-consistent polarized double- $\zeta$  basis set (cc-pVDZ) for H atoms,<sup>8</sup> and a correlation-consistent polarized triple- $\zeta$  basis set (cc-pVTZ) for C, N, O and S atoms.<sup>8</sup> This basis set also improves the description of the Ru–S bond length and the relative stability of *S*-bonded and *O*-bonded isomers with respect to experimental data.

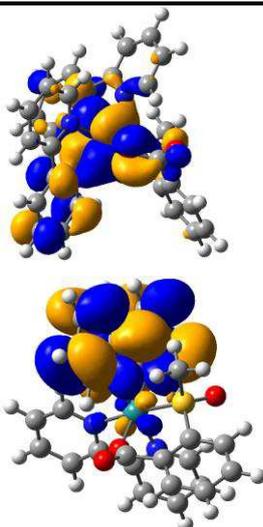
The complete triplet potential energy profile was constructed by optimizing all the minima and transition states along the photoisomerization pathway (Tables S1-S11) at the MPWB1K/BS2 level using unrestricted wavefunctions. Analytical harmonic vibrational frequency calculations were performed at this same level to characterize the nature (minimum vs. transition state) of the stationary points found on this potential energy surface and to obtain the enthalpic and entropic corrections necessary to calculate the Gibbs energies. Mulliken spin density on the ruthenium atom was computed in order to highlight the MLCT ( $\sim 1 e^-$ ) or MC character ( $\sim 2 e^-$ ) of the triplet wavefunction. Spin contamination was found negligible in all cases.

In order to build the complete potential energy profile, intrinsic reaction coordinate (IRC)<sup>9</sup> calculations, which provide an accurate description of the reaction pathway, were

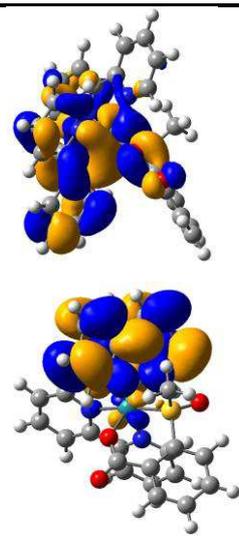
performed from all transition structures in order to connect all the stationary points (Figures S1-S6). Because of the very high computational demand to perform such calculations, we had to use the smaller BS1 basis set. Although there are differences in the relative energies and energy barriers between the MPWB1K/BS1 and MPWB1K/BS2 levels, we verified that the topology of the triplet potential energy surface remains the same at both levels of calculation (all the minima and transition states present similar molecular and electronic structures). Thus, we are confident that the MPWB1K/BS1 level provides a reliable description of the reaction pathway. The complete triplet potential energy profile shown in Figure 2 of the article was then deduced from the MPWB1K/BS2 energies, including corrections to take into account solvent effects using the polarized continuum model<sup>10</sup> for methanol and the Gibbs energy contributions.

In order to find nonadiabatic routes along the photoisomerization pathway, we searched for minimum energy crossing points (MECPs) between the ground and lowest triplet states (Figures S7-S9). These MECPs were fully optimized using the ORCA package.<sup>11</sup> Because the MPWB1K functional is not available in this program, we had to use a more standard functional. We used the PBE0 functional<sup>12</sup> with the BS1 basis set, as it is also more reliable than B3LYP for the description of the Ru–S bond length and the relative stability of *S*-bonded and *O*-bonded isomers in  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OSO})]^+$ . The barriers for accessing the MECPs were computed as the difference in energy between the MECPs and the corresponding nearby minima at the PBE0/BS1 level of calculation (Figures S7-S9). Note that spin-orbit effects have not been taken into account in this study, but these effects are not expected to change the qualitative picture of the photoisomerization mechanism summarized in Figure 2 of the article.

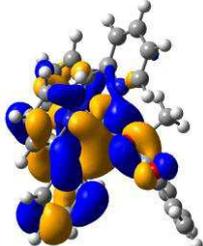
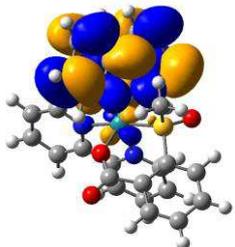
**Table S1.** Optimized cartesian coordinates, energies, geometrical and electronic structures of the  $S$ -MLCT<sub>1</sub> structure at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at  $T = 298.15$  K and  $P = 1$  Atm.

Ru	0.08950349	-0.18816563	0.20965208	Energies (a.u.)	
S	-1.19364222	1.24924784	-1.02180012	$E(T1)$	-2018.194661
O	1.56826065	-0.07326618	-1.06009772	Zero-point correction	0.471157
O	2.95376365	1.35304419	-1.99646281	Sum of electronic and thermal enthalpies	-2017.692003
O	-2.61047387	0.87983741	-1.12589467	Sum of electronic and thermal free energies	-2017.786107
N	0.69519629	1.37319138	1.37248132	$E(PCM, \text{methanol})$	-2018.258771
N	-1.32153775	-0.24225941	1.68386536	Main Geometrical parameters (Å and deg)	
N	1.23345066	-1.60292854	1.19870765	Ru-S	2.287
N	-0.48697004	-1.94871210	-0.74608827	S-O <sub>1</sub>	1.468
C	1.78791683	2.12069710	1.16464867	Ru-O <sub>1</sub>	3.196
H	2.41272679	1.83005629	0.33575006	Ru-O <sub>2</sub>	1.952
C	2.10908391	3.18072141	1.94950699	Ru-N' <sub>b1</sub>	2.071
H	2.99946776	3.74540026	1.74338751	Ru-N'' <sub>b1</sub>	2.085
C	1.25896059	3.50141804	3.02367008	Ru-N' <sub>b2</sub>	2.041
H	1.48237176	4.34003991	3.66056270	Ru-N'' <sub>b2</sub>	2.039
C	0.16335670	2.74275380	3.25872558	O <sub>1</sub> -S-Ru	114.9
H	-0.48724100	2.97098081	4.08355435	O <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	36.9
C	-0.13458980	1.64596822	2.43042459	Electronic structure (in vacuo)	
C	-1.22230438	0.77580969	2.59632671		
C	-2.17557167	0.86201443	3.62511980		
H	-2.10095624	1.65551732	4.34628193	SOMO (hole $\beta$ )	
C	-3.17618380	-0.04555222	3.70952704		
H	-3.90454661	0.02573787	4.49906676		
C	-3.25709643	-1.07900327	2.76378795		
H	-4.03906144	-1.81467915	2.79434059		
C	-2.31579192	-1.12763234	1.78720389	SOMO (electron $\alpha$ )	
H	-2.34458299	-1.89628736	1.03479226		
C	2.03885752	-1.34031815	2.21311132		
H	2.02179268	-0.33131372	2.58490328	$\langle S^2 \rangle$	2.0196
C	2.85813324	-2.29698253	2.76101124	Spin density on Ru	0.891
H	3.49919179	-2.04159553	3.58554403		

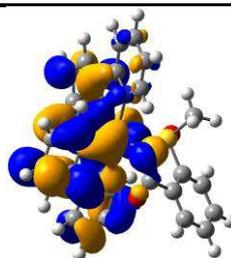
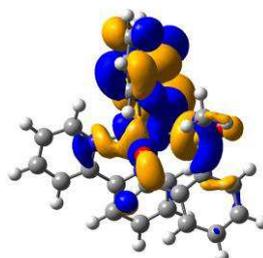
**Table S2.** Optimized cartesian coordinates, energies, geometrical and electronic structures of the *S*-MLCT-TS structure at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at  $T = 298.15$  K and  $P = 1$  Atm.

Ru	0.05875264	-0.25767605	0.17288600	Energies (a.u.)	
S	-1.20630805	1.04095932	-1.18617383	$E(T1)$	-2018.189975
O	1.60067025	-0.00408114	-1.00466779	Zero-point correction	0.470408
O	2.87884894	-0.00152464	-2.76674987	Sum of electronic and thermal enthalpies	-2017.688538
O	-2.65339090	0.80657024	-1.16909890	Sum of electronic and thermal free energies	-2017.782211
N	0.68516133	1.30743586	1.31931747	$E(PCM, \text{methanol})$	-2018.256238
N	-1.41880429	-0.17551187	1.56874136	Main Geometrical parameters (Å and deg)	
N	1.22766196	-1.61306282	1.24935253	Ru-S	2.266
N	-0.48274376	-2.06820048	-0.71762815	S-O <sub>1</sub>	1.466
C	1.81152082	2.00389039	1.12407739	Ru-O <sub>1</sub>	3.208
H	2.37942993	1.72838687	0.25204857	Ru-O <sub>2</sub>	1.957
C	2.22555567	2.98357439	1.96788341	Ru-N' <sub>b1</sub>	2.089
H	3.13568323	3.51605860	1.76194594	Ru-N'' <sub>b1</sub>	2.089
C	1.43949002	3.27072656	3.09915137	Ru-N' <sub>b2</sub>	2.034
H	1.73681379	4.04596712	3.78431166	Ru-N'' <sub>b2</sub>	2.039
C	0.30802787	2.56358774	3.32181515	O <sub>1</sub> -S-Ru	116.9
H	-0.30053858	2.76948075	4.18379550	O <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	11.3
C	-0.08698149	1.55190133	2.42743624	Electronic structure (in vacuo)	
C	-1.22027402	0.74133635	2.56772553		
C	-2.15982276	0.82650614	3.60910485		
H	-1.99926571	1.52805220	4.40754443		
C	-3.26111770	0.04000636	3.60023164		
H	-3.98021763	0.10963457	4.39843876		
C	-3.47097313	-0.85241017	2.53609049		
H	-4.34847635	-1.46915215	2.47971451		
C	-2.53559447	-0.90924966	1.55575318		
H	-2.65929913	-1.56448077	0.71116170		
C	2.02279064	-1.31068086	2.25943567		
H	1.97145235	-0.29960042	2.62130546	$\langle S^2 \rangle$	2.0205
C	2.87784734	-2.23060926	2.81819954	Spin density on Ru	0.870
H	3.50807885	-1.94242564	3.64023470		

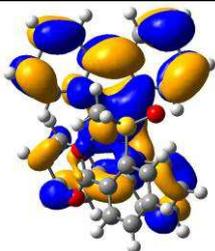
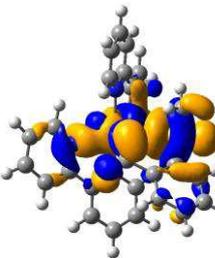
**Table S3.** Optimized cartesian coordinates, energies, geometrical and electronic structures of the *S*-MLCT<sub>2</sub> structure at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at  $T = 298.15$  K and  $P = 1$  Atm.

Ru	0.07358689	-0.23325357	0.28550352	<b>Energies (a.u.)</b>	
S	-1.09336193	1.21851832	-1.13092465	$E(T1)$	-2018.192972
O	1.48042883	0.20130178	-1.03513063	Zero-point correction	0.471011
O	2.30439184	-1.21408571	-2.52143077	Sum of electronic and thermal enthalpies	-2017.690463
O	-2.55579658	1.22440531	-1.06802663	Sum of electronic and thermal free energies	-2017.784706
N	0.65588276	1.33500393	1.43588010	$E(\text{PCM, methanol})$	-2018.256622
N	-1.41540827	-0.24216114	1.62475023	<b>Main Geometrical parameters (Å and deg)</b>	
N	1.24654524	-1.61637107	1.25844698	Ru–S	2.340
N	-0.43259720	-1.99036826	-0.72201689	S–O <sub>1</sub>	1.464
C	1.76184876	2.06217881	1.27318519	Ru–O <sub>1</sub>	3.297
H	2.38799815	1.76843071	0.44678589	Ru–O <sub>2</sub>	1.978
C	2.08194387	3.10508407	2.08580801	Ru–N' <sub>b1</sub>	2.058
H	2.98553353	3.66138841	1.91753366	Ru–N'' <sub>b1</sub>	2.088
C	1.20300708	3.42344087	3.13437391	Ru–N' <sub>b2</sub>	2.003
H	1.42015584	4.24837244	3.79127319	Ru–N'' <sub>b2</sub>	2.030
C	0.08112617	2.68737881	3.31933902	O <sub>1</sub> –S–Ru	118.3
H	-0.59539984	2.92269796	4.12082533	N' <sub>b1</sub> –Ru–N' <sub>b2</sub>	96.0
C	-0.20680696	1.60930703	2.46256032	O <sub>3</sub> –C <sub>1</sub> –C <sub>2</sub> –C <sub>3</sub>	-16.1
C	-1.31645889	0.75821312	2.56954874	<b>Electronic structure (in vacuo)</b>	
C	-2.30773811	0.85453023	3.55961739		
H	-2.23433843	1.62566327	4.30475725		
C	-3.34659557	-0.01164817	3.57625154		
H	-4.10451686	0.07007099	4.33648955		
C	-3.43567809	-1.01755214	2.59404000	$\langle S^2 \rangle$	2.0197
H	-4.25302164	-1.71392856	2.57174491	Spin density on Ru	0.825
C	-2.46085066	-1.08169211	1.65875114		
H	-2.48519773	-1.82821052	0.88421735		
C	2.02379356	-1.35047618	2.29653353		
H	1.90814553	-0.37641228	2.73755251		
C	2.93149275	-2.26025937	2.77717119		
H	3.54375087	-2.00829517	3.62422761		

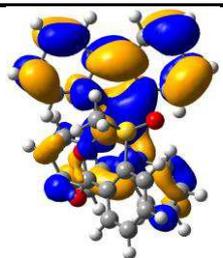
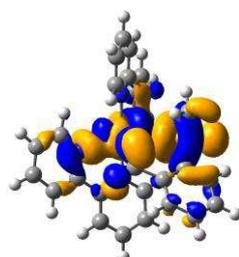
**Table S4.** Optimized cartesian coordinates, energies, geometrical and electronic structures of the S-MLCT-MC-TS structure at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at  $T = 298.15$  K and  $P = 1$  Atm.

Ru	-0.00032352	-0.22657530	0.45254512	<hr/>	
S	-1.10287186	1.31833032	-1.25094695	Energies (a.u.)	
O	1.38784694	0.34570240	-0.93284370	<hr/>	
O	2.29837631	-1.23151579	-2.19347697	$E(T1)$	-2018.184470
O	-2.56580514	1.47185588	-1.28943351	Zero-point correction	0.468929
N	0.51621794	1.37677957	1.59499484	Sum of electronic and thermal enthalpies	-2017.684218
N	-1.64039850	-0.05371270	1.62140042	Sum of electronic and thermal free energies	-2017.777961
N	1.36507332	-1.60989881	1.18978159	$E(PCM, \text{methanol})$	-2018.249703
N	-0.50781713	-1.93806823	-0.61110964	<hr/>	
C	1.62658483	2.09759257	1.44411081	Main Geometrical parameters (Å and deg)	
H	2.24382346	1.81845303	0.60648797	Ru-S	2.550
C	1.95340632	3.11791091	2.29005771	S-O <sub>1</sub>	1.471
H	2.85664096	3.67835659	2.12932101	Ru-O <sub>1</sub>	3.536
C	1.09534773	3.40811359	3.34417569	Ru-O <sub>2</sub>	2.043
H	1.31956972	4.21149305	4.02485194	Ru-N' <sub>b1</sub>	2.079
C	-0.03849031	2.66721898	3.50868046	Ru-N'' <sub>b1</sub>	2.078
H	-0.71748407	2.88327756	4.31317216	Ru-N' <sub>b2</sub>	2.021
C	-0.32303041	1.63722181	2.61836985	Ru-N'' <sub>b2</sub>	2.035
C	-1.46951857	0.78445796	2.68690604	O <sub>1</sub> -S-Ru	120.7
C	-2.35831299	0.76595653	3.75242931	N' <sub>b1</sub> -Ru-N' <sub>b2</sub>	112.6
H	-2.19082880	1.41335759	4.59427539	<hr/>	
C	-3.43096161	-0.07492524	3.73603388	Electronic structure (in vacuo)	
H	-4.12640769	-0.09037964	4.55678764	<hr/>	
C	-3.60757185	-0.91822267	2.63642697	SOMO (hole $\beta$ )	
H	-4.45009901	-1.58297125	2.57097683	SOMO (electron $\alpha$ )	
C	-2.70161113	-0.88190080	1.62917073	< $S^2$ >	2.0258
H	-2.80743978	-1.51420667	0.76617288	Spin density on Ru	1.199
C	2.27360941	-1.35422581	2.11762384	<hr/>	
H	2.20779682	-0.39273201	2.59641193		
C	3.25188228	-2.25522387	2.45164979		
H	3.97040835	-2.00949341	3.21283366	<hr/>	

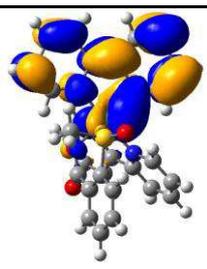
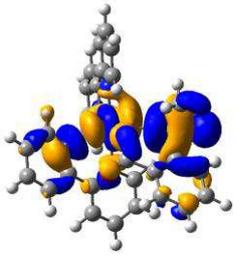
**Table S5.** Optimized cartesian coordinates, energies, geometrical and electronic structures of the S-MC<sub>1</sub> structure at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at  $T = 298.15$  K and  $P = 1$  Atm.

Ru	0.08458757	-0.10804522	0.70690628	<hr/>	
S	-1.10894044	1.52524946	-1.15028617	Energies (a.u.)	
O	1.40965424	0.73863989	-0.78393175	$E(T1)$	-2018.195998
O	2.48630151	-0.77631258	-1.99514069	Zero-point correction	0.471080
O	-2.58109912	1.67632405	-1.22290027	Sum of electronic and thermal enthalpies	-2017.692601
N	0.58614737	1.50875415	1.85226932	Sum of electronic and thermal free energies	-2017.790188
N	-1.68737572	0.24693837	1.78248483	$E(PCM, \text{methanol})$	-2018.264646
N	1.75010722	-1.48131834	1.00974661	<hr/>	
N	-0.40492544	-1.73684411	-0.48438979	Main Geometrical parameters (Å and deg)	
C	1.75199127	2.13418092	1.75453476	Ru-S	2.746
H	2.43689922	1.71611961	1.03607967	S-O <sub>1</sub>	1.482
C	2.04408023	3.25447632	2.49321735	Ru-O <sub>1</sub>	3.744
H	3.00302146	3.72899384	2.38338128	Ru-O <sub>2</sub>	2.167
C	1.09107807	3.74894227	3.35401261	Ru-N' <sub>b1</sub>	2.180
H	1.28618314	4.62628694	3.94652310	Ru-N'' <sub>b1</sub>	2.076
C	-0.12444292	3.11284512	3.43873578	Ru-N' <sub>b2</sub>	2.103
H	-0.88897798	3.49378760	4.09013114	Ru-N'' <sub>b2</sub>	2.044
C	-0.35422861	1.99147249	2.67168142	O <sub>1</sub> -S-Ru	121.7
C	-1.61926688	1.25955814	2.65739159	N' <sub>b1</sub> -Ru-N' <sub>b2</sub>	132.8
C	-2.68656370	1.57390692	3.46896846	<hr/>	
H	-2.61701832	2.38523269	4.16945667	Electronic structure (in vacuo)	
C	-3.84437267	0.83938632	3.37714234	<hr/>	
H	-4.68748275	1.07605951	4.00332360	SOMO (hole $\beta$ )	
C	-3.90678063	-0.19845456	2.47684077	<hr/>	
H	-4.79154965	-0.79982547	2.36926084	SOMO (electron $\alpha$ )	
C	-2.80538515	-0.45892817	1.70205300	<hr/>	
H	-2.80628879	-1.26634140	0.99198900	$\langle S^2 \rangle$	
C	2.79600951	-1.27762185	1.78914128	Spin density on Ru	2.0128
H	2.78361490	-0.37595972	2.37809741	<hr/>	
C	3.84817259	-2.15498992	1.86178307	$\langle S^2 \rangle$	
H	4.68044911	-1.94848896	2.51061850	Spin density on Ru	1.722

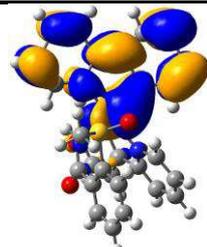
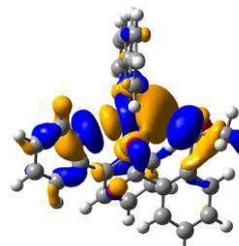
**Table S6.** Optimized cartesian coordinates, energies, geometrical and electronic structures of the S-MC-TS structure at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at  $T = 298.15$  K and  $P = 1$  Atm.

Ru	0.04651213	-0.19090305	0.82344581	<hr/>	
S	-1.17048284	1.59910360	-0.94007459	Energies (a.u.)	
O	1.34858252	0.72687954	-0.57599309	$E(T1)$	-2018.195945
O	2.43822972	-0.67607341	-1.90141297	Zero-point correction	0.470756
O	-2.63520804	1.79033452	-1.04648165	Sum of electronic and thermal enthalpies	-2017.693651
N	0.49986512	1.34373813	2.08803712	Sum of electronic and thermal free energies	-2017.788965
N	-1.70989162	-0.02196210	1.95315010	$E(PCM, \text{methanol})$	-2018.264332
N	1.72505707	-1.60387174	1.09166081	<hr/>	
N	-0.39970105	-1.75161531	-0.47618401	Main Geometrical parameters (Å and deg)	
C	1.64573106	2.01016349	2.04156111	Ru-S	2.792
H	2.34058818	1.67441288	1.29006168	S-O <sub>1</sub>	1.481
C	1.90675611	3.07080261	2.87371194	Ru-O <sub>1</sub>	3.823
H	2.84957783	3.58354923	2.80310207	Ru-O <sub>2</sub>	2.120
C	0.94411505	3.45713797	3.77834778	Ru-N' <sub>b1</sub>	2.210
H	1.11519692	4.28549651	4.44421275	Ru-N'' <sub>b1</sub>	2.079
C	-0.24826750	2.77434333	3.81604643	Ru-N' <sub>b2</sub>	2.095
H	-1.01686096	3.06852451	4.50643974	Ru-N'' <sub>b2</sub>	2.040
C	-0.44745950	1.71700959	2.95497897	O <sub>1</sub> -S-Ru	124.0
C	-1.68024680	0.93408829	2.89282132	N' <sub>b1</sub> -Ru-N' <sub>b2</sub>	128.5
C	-2.75502481	1.14629153	3.72732843	<hr/>	
H	-2.71766005	1.91470650	4.47692863	Electronic structure (in vacuo)	
C	-3.87882990	0.36680450	3.59402111	<hr/>	
H	-4.72738784	0.52446732	4.23748318	SOMO (hole $\beta$ )	
C	-3.90057703	-0.61422587	2.62993738	<hr/>	
H	-4.75746314	-1.24829771	2.48926434	<hr/>	
C	-2.79499470	-0.77334766	1.83410158	<hr/>	
H	-2.76396102	-1.53189480	1.07229030	SOMO (electron $\alpha$ )	
C	2.76398957	-1.44082486	1.88839794	<hr/>	
H	2.72614358	-0.59361458	2.55335790	<hr/>	
C	3.84042051	-2.29176203	1.88560487	< $S^2$ >	2.0130
H	4.66697817	-2.12219839	2.55228807	Spin density on Ru	1.728

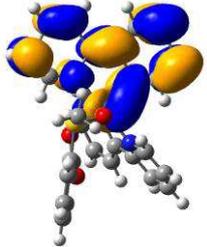
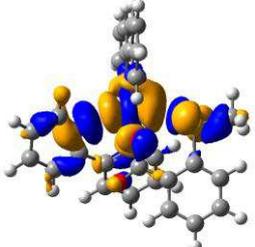
**Table S7.** Optimized cartesian coordinates, energies, geometrical and electronic structures of the S-MC<sub>2</sub> structure at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at  $T = 298.15$  K and  $P = 1$  Atm.

Ru	-0.10442516	0.05622636	0.59814709	<hr/>	
S	-1.10051928	1.97974903	-1.40929802	Energies (a.u.)	
O	1.25362055	0.77816478	-0.70454548	$E(T1)$	-2018.197358
O	2.35686948	-0.75231976	-1.86532105	Zero-point correction	0.471142
O	-2.48764113	2.37599796	-1.73661819	Sum of electronic and thermal enthalpies	-2017.693990
N	0.32200344	1.55591551	1.92624156	Sum of electronic and thermal free energies	-2017.791732
N	-1.49779522	-0.29536617	2.09126097	$E(PCM, \text{methanol})$	-2018.265839
N	1.29366541	-1.75620241	1.09275909	<hr/>	
N	-0.65234063	-1.50050457	-0.71060105	Main Geometrical parameters ( $\text{\AA}$ and deg)	
C	1.29833033	2.43894907	1.76828947	Ru-S	2.953
H	1.89262830	2.30991299	0.87941864	S-O <sub>1</sub>	1.479
C	1.53038648	3.44241087	2.67644844	Ru-O <sub>1</sub>	4.064
H	2.33435534	4.13689453	2.50849057	Ru-O <sub>2</sub>	2.016
C	0.72207369	3.53365530	3.78669454	Ru-N' <sub>b1</sub>	2.342
H	0.87476361	4.30986233	4.51672564	Ru-N'' <sub>b1</sub>	2.106
C	-0.28521307	2.61386518	3.95428688	Ru-N' <sub>b2</sub>	2.072
H	-0.92433948	2.66460601	4.81624598	Ru-N'' <sub>b2</sub>	2.048
C	-0.46330479	1.62905979	3.00712287	O <sub>1</sub> -S-Ru	129.9
C	-1.48881510	0.59172940	3.09578375	N' <sub>b1</sub> -Ru-N' <sub>b2</sub>	96.8
C	-2.39134234	0.49686243	4.13300044	<hr/>	
H	-2.37851085	1.21356884	4.93284730	Electronic structure (in vacuo)	
C	-3.31264562	-0.52255086	4.13560547	<hr/>	
H	-4.02525309	-0.60526465	4.93843970	SOMO (hole $\beta$ )	
C	-3.30988268	-1.43254035	3.10300177	<hr/>	
H	-4.01119384	-2.24677864	3.06687897	SOMO (electron $\alpha$ )	
C	-2.38400134	-1.28156283	2.10322372	<hr/>	
H	-2.33728725	-1.96616688	1.27454974	$\langle S^2 \rangle$	2.0123
C	2.31512629	-1.74462486	1.92710065	Spin density on Ru	1.797
H	2.30584081	-0.97429627	2.68166606	<hr/>	
C	3.34534237	-2.65078556	1.85464005	<hr/>	
H	4.15907911	-2.60364097	2.55639190	<hr/>	

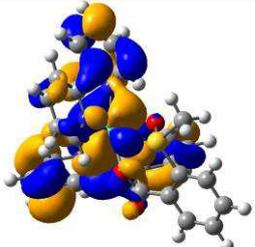
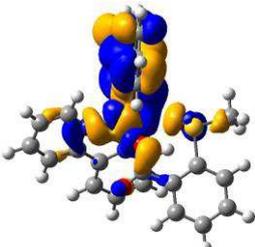
**Table S8.** Optimized cartesian coordinates, energies, geometrical and electronic structures of the *SO*-MC-TS structure at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at  $T = 298.15$  K and  $P = 1$  Atm.

Ru	0.03058514	0.10595563	0.77998693	<b>Energies (a.u.)</b>	
S	-0.76029846	2.31865958	-1.33015679	$E(T1)$	-2018.192162
O	1.48102061	0.76640616	-0.41709900	Zero-point correction	0.470546
O	2.78125466	-0.47916343	-1.68872036	Sum of electronic and thermal enthalpies	-2017.690026
O	-2.19571724	1.95165673	-1.13502604	Sum of electronic and thermal free energies	-2017.785949
N	0.41744916	1.59995012	2.12619768	$E(PCM, \text{methanol})$	-2018.259106
N	-1.43741506	-0.22224228	2.19710380	<b>Main Geometrical parameters (Å and deg)</b>	
N	1.36841593	-1.72721095	1.24174894	Ru-S	3.158
N	-0.51391139	-1.38706557	-0.58956480	S-O <sub>1</sub>	1.494
C	1.39347646	2.48674398	1.99560999	Ru-O <sub>1</sub>	3.468
H	2.01909194	2.35422219	1.12899725	Ru-O <sub>2</sub>	1.993
C	1.58265092	3.49975003	2.90368177	Ru-N' <sub>b1</sub>	2.316
H	2.38838063	4.19793432	2.76191080	Ru-N'' <sub>b1</sub>	2.098
C	0.72889500	3.59649872	3.97857198	Ru-N' <sub>b2</sub>	2.067
H	0.84838706	4.38001080	4.70710991	Ru-N'' <sub>b2</sub>	2.048
C	-0.28450571	2.67743255	4.11123287	O <sub>1</sub> -S-Ru	88.9
H	-0.96357997	2.73794402	4.94139327	<b>Electronic structure (in vacuo)</b>	
C	-0.41865831	1.68420507	3.16647161		
C	-1.45736306	0.65670236	3.20826450		
C	-2.40275575	0.56741901	4.20654169	SOMO (hole $\beta$ )	
H	-2.41044955	1.27635484	5.01333146		
C	-3.33976190	-0.43646376	4.16104801		
H	-4.08581726	-0.51518422	4.93332341	SOMO (electron $\alpha$ )	
C	-3.31009324	-1.33569094	3.11969650	$\langle S^2 \rangle$	
H	-4.02353164	-2.13668260	3.04565992		
C	-2.34067947	-1.19194273	2.16088622	Spin density on Ru	1.817
H	-2.27139202	-1.86856141	1.32745119	<hr/>	
C	2.35722235	-1.75368313	2.11470898		
H	2.30995318	-1.02807217	2.91063188		
C	3.40027019	-2.64374660	2.02854815		
H	4.18603270	-2.62927590	2.76278391		

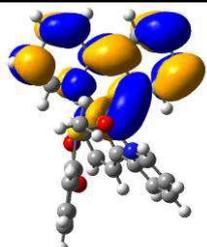
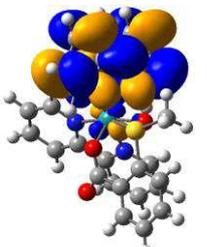
**Table S9.** Optimized cartesian coordinates, energies, geometrical and electronic structures of the  $O$ - $MC_1$  structure at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at  $T = 298.15$  K and  $P = 1$  Atm.

Ru	-0.04291709	0.12989490	0.73716455	<b>Energies (a.u.)</b>	
S	-0.40872059	2.86202810	-1.21828403	$E(T1)$	-2018.204035
O	1.22758293	0.89497121	-0.63603539	Zero-point correction	0.470988
O	1.92225357	-0.71936010	-1.98566326	Sum of electronic and thermal enthalpies	-2017.700825
O	-1.35451033	1.83152425	-0.65297985	Sum of electronic and thermal free energies	-2017.798753
N	0.43150879	1.61399029	2.06028552	$E(PCM, \text{methanol})$	-2018.264349
N	-1.30780598	-0.29214013	2.32152756	<b>Main Geometrical parameters (<math>\text{\AA}</math> and deg)</b>	
N	1.25808726	-1.81198358	1.20130755	Ru-S	3.380
N	-0.66065918	-1.38470784	-0.59083735	S-O <sub>1</sub>	1.509
C	1.35238630	2.54256215	1.83968537	Ru-O <sub>1</sub>	2.559
H	1.87575918	2.45757776	0.90298417	Ru-O <sub>2</sub>	2.021
C	1.61539928	3.54127906	2.74463011	Ru-N' <sub>b1</sub>	2.383
H	2.37382379	4.27147870	2.52455069	Ru-N'' <sub>b1</sub>	2.107
C	0.89753144	3.58227255	3.91806953	Ru-N' <sub>b2</sub>	2.071
H	1.07857857	4.35215609	4.64837975	Ru-N'' <sub>b2</sub>	2.044
C	-0.05727899	2.62107448	4.14702465	S-O <sub>1</sub> -Ru	109.7
H	-0.62928252	2.63340420	5.05634261	<b>Electronic structure (in vacuo)</b>	
C	-0.27081026	1.64368020	3.19915315		
C	-1.24743583	0.56893175	3.34555114		
C	-2.05596106	0.41389991	4.45196016	SOMO (hole $\beta$ )	
H	-1.99918327	1.10915920	5.26876205		
C	-2.93633048	-0.63892548	4.50236808		
H	-3.57447088	-0.77031227	5.35952649	SOMO (electron $\alpha$ )	
C	-2.98832959	-1.52101431	3.44639964	$\langle S^2 \rangle$	
H	-3.66080984	-2.36008089	3.44538339		
C	-2.15534294	-1.31007653	2.37819942	Spin density on Ru	1.845
H	-2.15260841	-1.97035446	1.52841312	$\langle S^2 \rangle$	
C	2.27843617	-1.88604097	2.03291127		
H	2.33059046	-1.12209016	2.79262409	$\langle S^2 \rangle$	
C	3.23519987	-2.86909363	1.95235734		
H	4.05218186	-2.89091510	2.65169492	$\langle S^2 \rangle$	

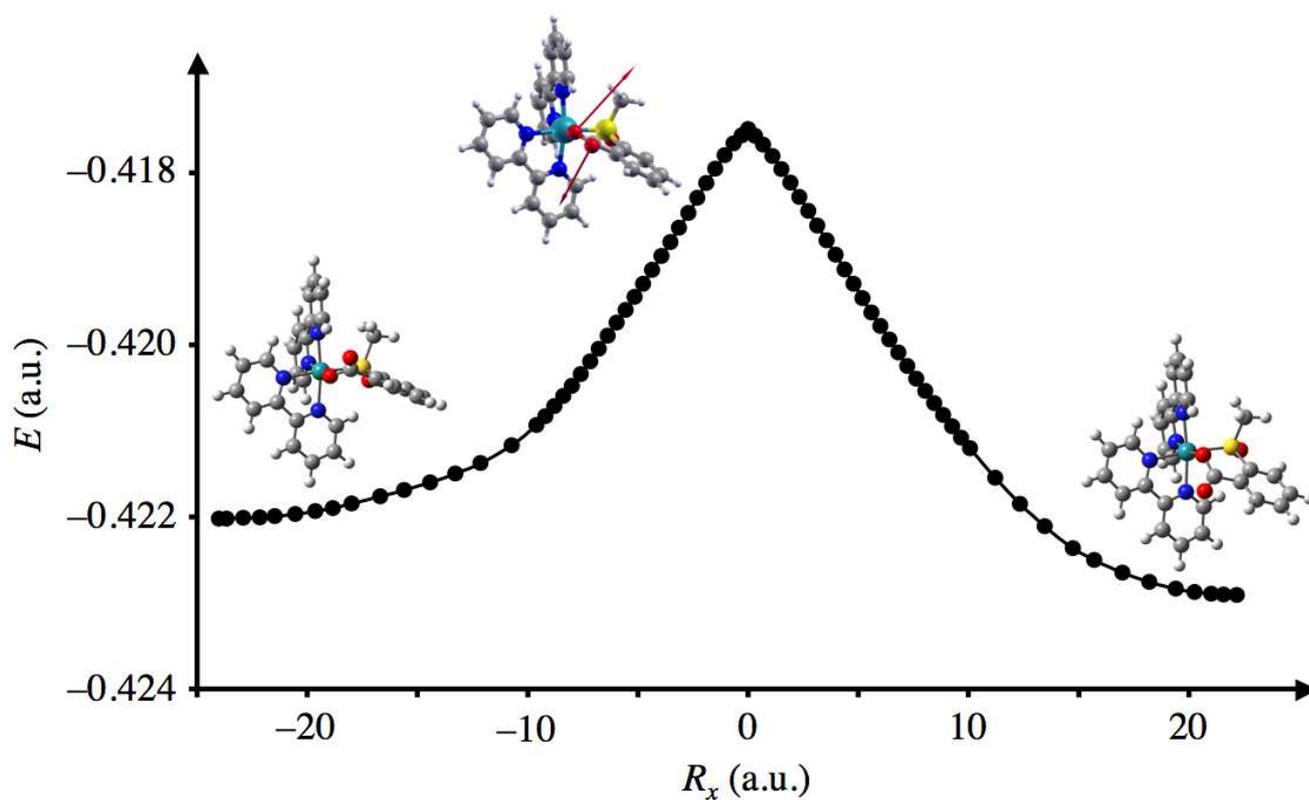
**Table S10.** Optimized cartesian coordinates, energies, geometrical and electronic structures of the *O*-MC-MLCT-TS structure at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at  $T = 298.15$  K and  $P = 1$  Atm.

Ru	-0.02772564	0.04747097	0.72569494	<hr/>	
S	-0.49094860	2.69002923	-1.07618861	Energies (a.u.)	
O	1.25385806	0.82815951	-0.69926643	$E(T1)$	-2018.193726
O	1.82594861	-0.77253235	-2.12286962	Zero-point correction	0.468838
O	-1.30148560	1.53654964	-0.50234046	Sum of electronic and thermal enthalpies	-2017.693488
N	0.48551766	1.54174834	2.00527171	Sum of electronic and thermal free energies	-2017.788052
N	-1.57400258	-0.03316431	2.04512093	$E(PCM, \text{methanol})$	-2018.252930
N	1.38860235	-1.42469207	1.15200274	<hr/>	
N	-0.60452509	-1.48898190	-0.52085851	Main Geometrical parameters ( $\text{\AA}$ and deg)	
C	1.51417503	2.37040306	1.84076658	Ru-S	3.232
H	2.07289948	2.23315554	0.93067476	S-O <sub>1</sub>	1.522
C	1.83252807	3.32968048	2.76069908	Ru-O <sub>1</sub>	2.313
H	2.67103915	3.97975917	2.58627529	Ru-O <sub>2</sub>	2.069
C	1.05344086	3.44238790	3.90165005	Ru-N' <sub>b1</sub>	2.087
H	1.27329257	4.19169370	4.64277012	Ru-N'' <sub>b1</sub>	2.061
C	-0.00428063	2.59395513	4.07458507	Ru-N' <sub>b2</sub>	2.034
H	-0.62823748	2.67415953	4.94590027	Ru-N'' <sub>b2</sub>	2.033
C	-0.27955032	1.63723270	3.10807850	S-O <sub>1</sub> -Ru	113.3
C	-1.35789672	0.68704267	3.17849942	<hr/>	
C	-2.12617467	0.47686125	4.31190809	Electronic structure (in vacuo)	
H	-1.92019635	1.03629447	5.20660010	<hr/>	
C	-3.13257806	-0.44680160	4.29534849	SOMO (hole $\beta$ )	
H	-3.73581270	-0.61375316	5.17056816	<hr/>	
C	-3.35609515	-1.17228737	3.12782737	SOMO (electron $\alpha$ )	
H	-4.14566123	-1.89962089	3.06344436	<hr/>	
C	-2.55974103	-0.94509799	2.05078058	$\langle S^2 \rangle$	2.0254
H	-2.69869833	-1.48696175	1.13173283	Spin density on Ru	1.357
C	2.38125483	-1.29096242	2.01677917	<hr/>	
H	2.42604795	-0.35485329	2.54681158	<hr/>	
C	3.30830949	-2.27926979	2.22764653	<hr/>	
H	4.10151200	-2.12944886	2.93799352	<hr/>	

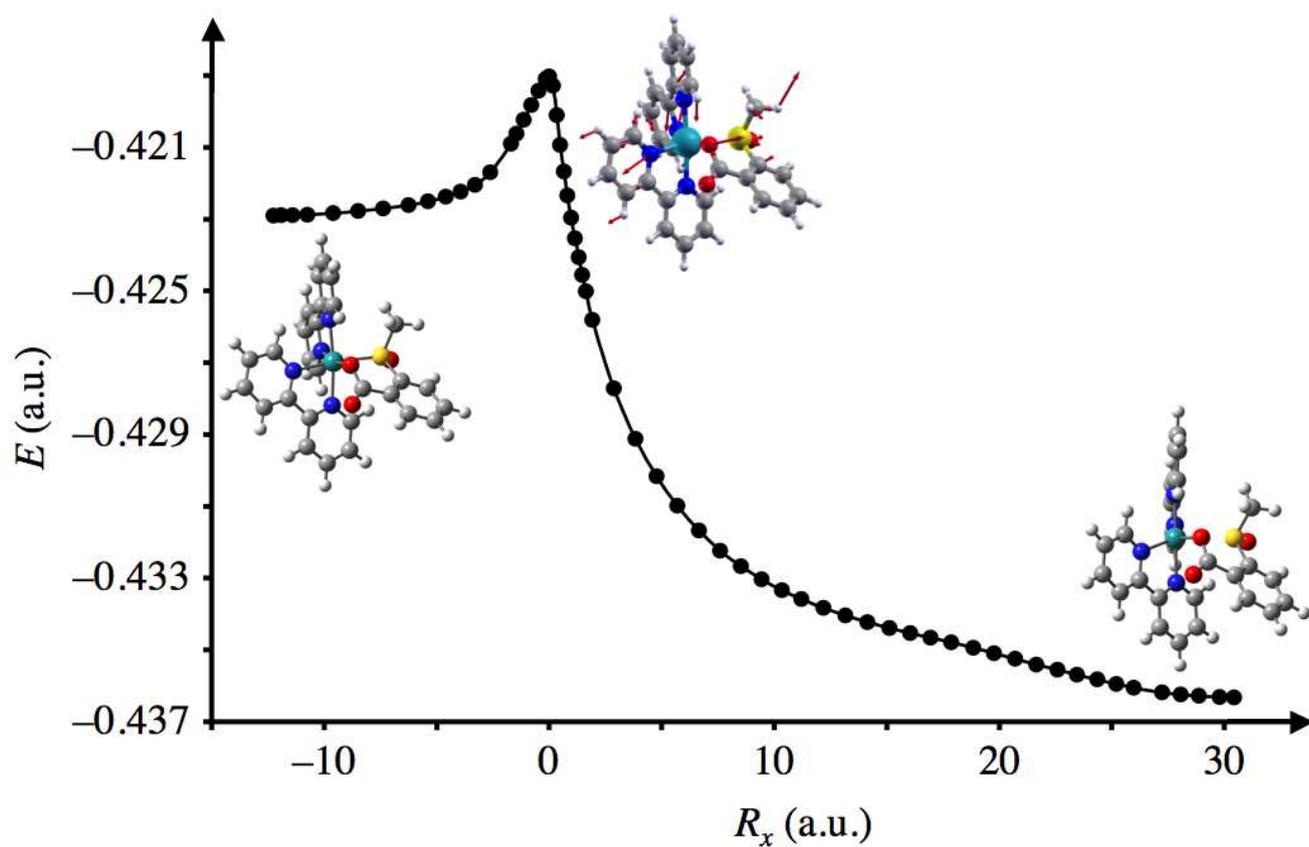
**Table S11.** Optimized cartesian coordinates, energies, geometrical and electronic structures of the  $O$ -MLCT<sub>1</sub> structure at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at  $T = 298.15$  K and  $P = 1$  Atm.

Ru	0.02480670	0.11418073	0.57173851	<hr/>	
S	-0.37239741	2.67744137	-1.00378171	Energies (a.u.)	
O	1.33355819	0.77925556	-0.79377341	$E(T1)$	-2018.207932
O	1.89670703	-0.74604925	-2.30476067	Zero-point correction	0.471216
O	-1.16313146	1.50736261	-0.38541239	Sum of electronic and thermal enthalpies	-2017.705501
N	0.59232059	1.56276797	1.88055954	Sum of electronic and thermal free energies	-2017.798977
N	-1.30588047	-0.21772616	2.02879473	$E(PCM, \text{methanol})$	-2018.268355
N	1.21843490	-1.38101774	1.23206940	<hr/>	
N	-0.54191054	-1.42728114	-0.67887628	Main Geometrical parameters (Å and deg)	
C	1.60179141	2.41671998	1.71893184	Ru-S	3.035
H	2.15845376	2.30114357	0.80383581	S-O <sub>1</sub>	1.542
C	1.91618334	3.37059884	2.63803388	Ru-O <sub>1</sub>	2.066
H	2.74340287	4.03401035	2.46516400	Ru-O <sub>2</sub>	2.005
C	1.13329179	3.45336829	3.79883499	Ru-N' <sub>b1</sub>	2.024
H	1.34999345	4.19732079	4.54660842	Ru-N'' <sub>b1</sub>	2.064
C	0.10295865	2.59173549	3.97963226	Ru-N' <sub>b2</sub>	2.001
H	-0.49991116	2.64736401	4.86786090	Ru-N'' <sub>b2</sub>	2.033
C	-0.18062086	1.61633207	3.00716821	S-O <sub>1</sub> -Ru	113.7
C	-1.20289457	0.65914817	3.08884194	<hr/>	
C	-2.10079258	0.52865137	4.16199546	Electronic structure (in vacuo)	
H	-2.03175298	1.20951090	4.99104709	<hr/>	
C	-3.04187694	-0.44288831	4.15735586	SOMO (hole $\beta$ )	
H	-3.72616007	-0.53505423	4.98342533		
C	-3.12057223	-1.33577021	3.06891224	SOMO (electron $\alpha$ )	
H	-3.85444004	-2.11923252	3.03244116		
C	-2.24018392	-1.17817100	2.05376080	$\langle S^2 \rangle$	
H	-2.26030022	-1.83119100	1.19794827	2.0186	
C	2.07403089	-1.26252336	2.23627828	Spin density on Ru	0.901
H	2.06296004	-0.32061490	2.75563900	<hr/>	
C	2.92503483	-2.27835685	2.59033379		
H	3.60546384	-2.14320672	3.41166076	<hr/>	

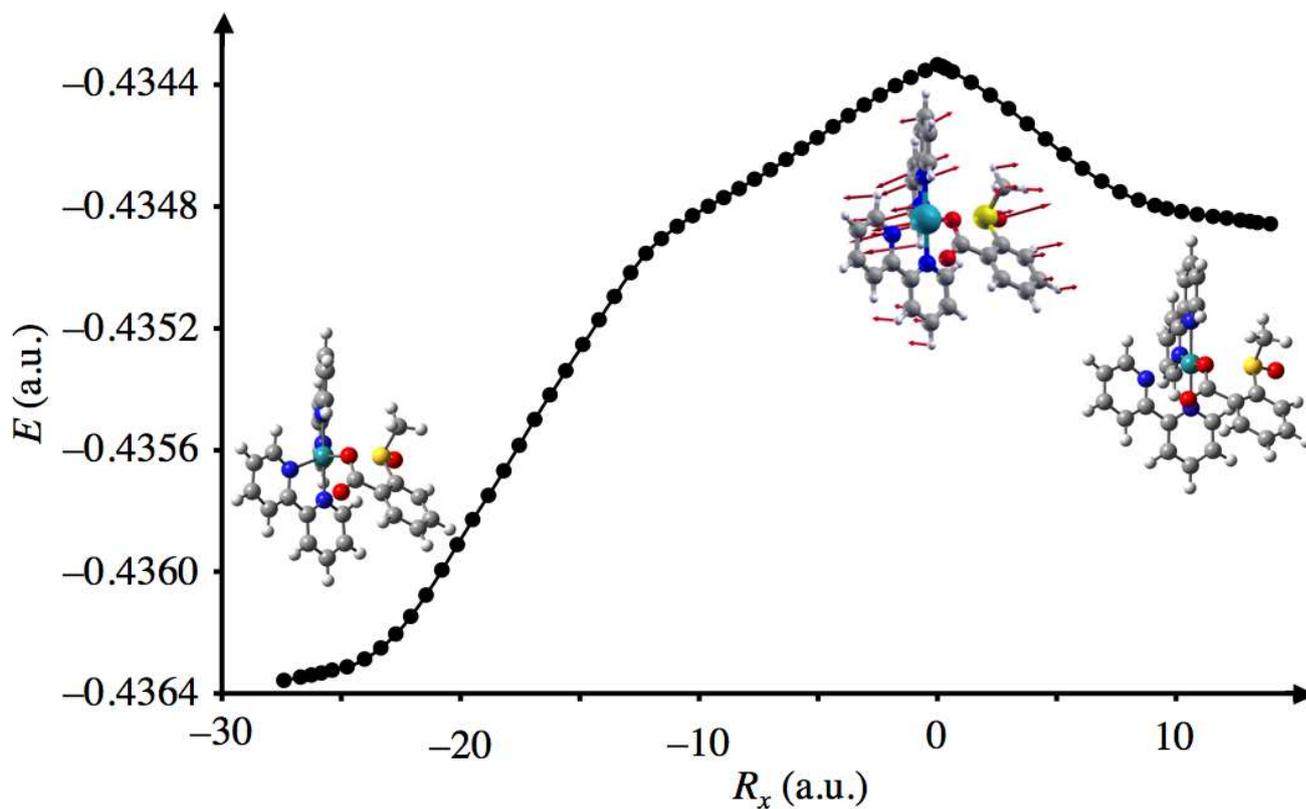
**Figure S1.** Intrinsic reaction coordinate (IRC) for  $S\text{-MLCT}_1 \rightarrow S\text{-MLCT}_2$  step 1 of photoisomerization. IRC performed at the MPWB1K/BS1 level. The energy of the lowest triplet excited state  $E$  is represented as a function of the reaction coordinate ( $R_x$ ). Structures (Tables S1-S3 for cartesian coordinates optimized at the MPWB1K/BS2 level) and transition vector are shown.



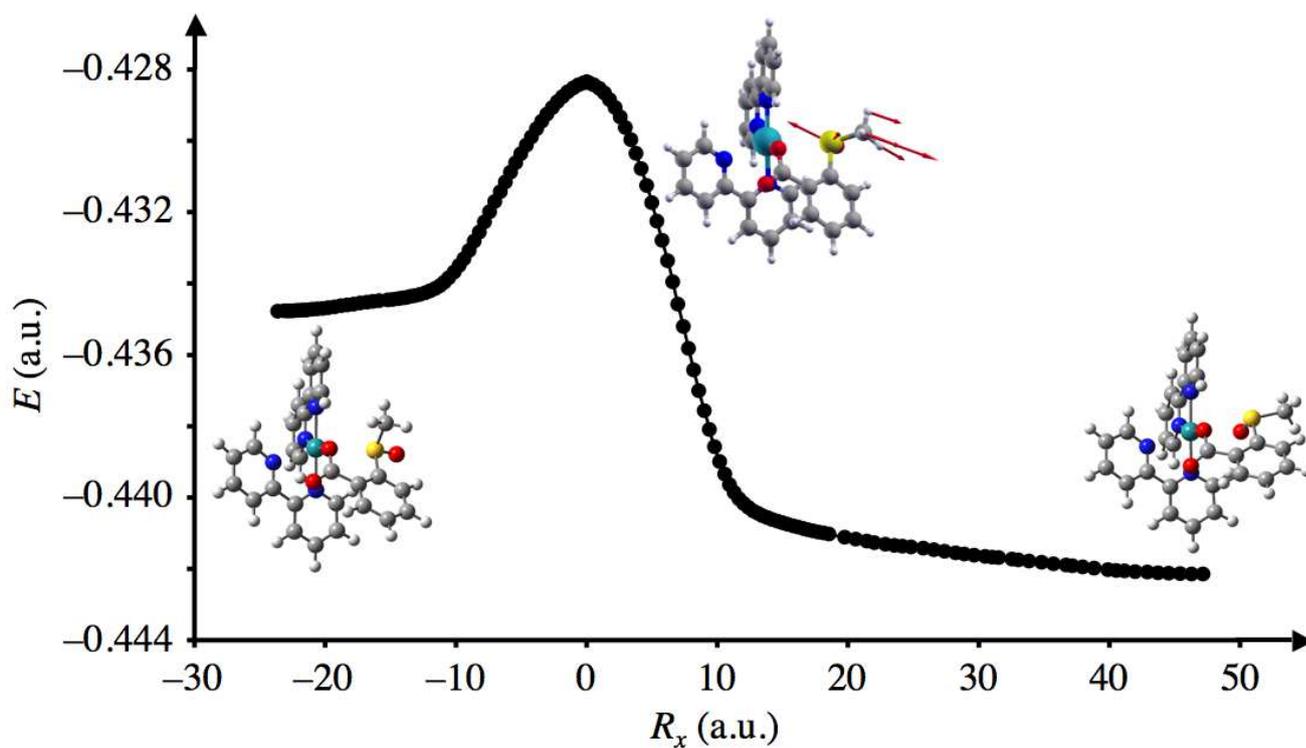
**Figure S2.** Intrinsic reaction coordinate (IRC) for  $S\text{-MLCT}_2 \rightarrow S\text{-MC}_1$  step 2 of photoisomerization. IRC performed at the MPWB1K/BS1 level. The energy of the lowest triplet excited state  $E$  is represented as a function of the reaction coordinate ( $R_x$ ). Structures (Tables S3-S5 for cartesian coordinates optimized at the MPWB1K/BS2 level) and transition vector are shown.



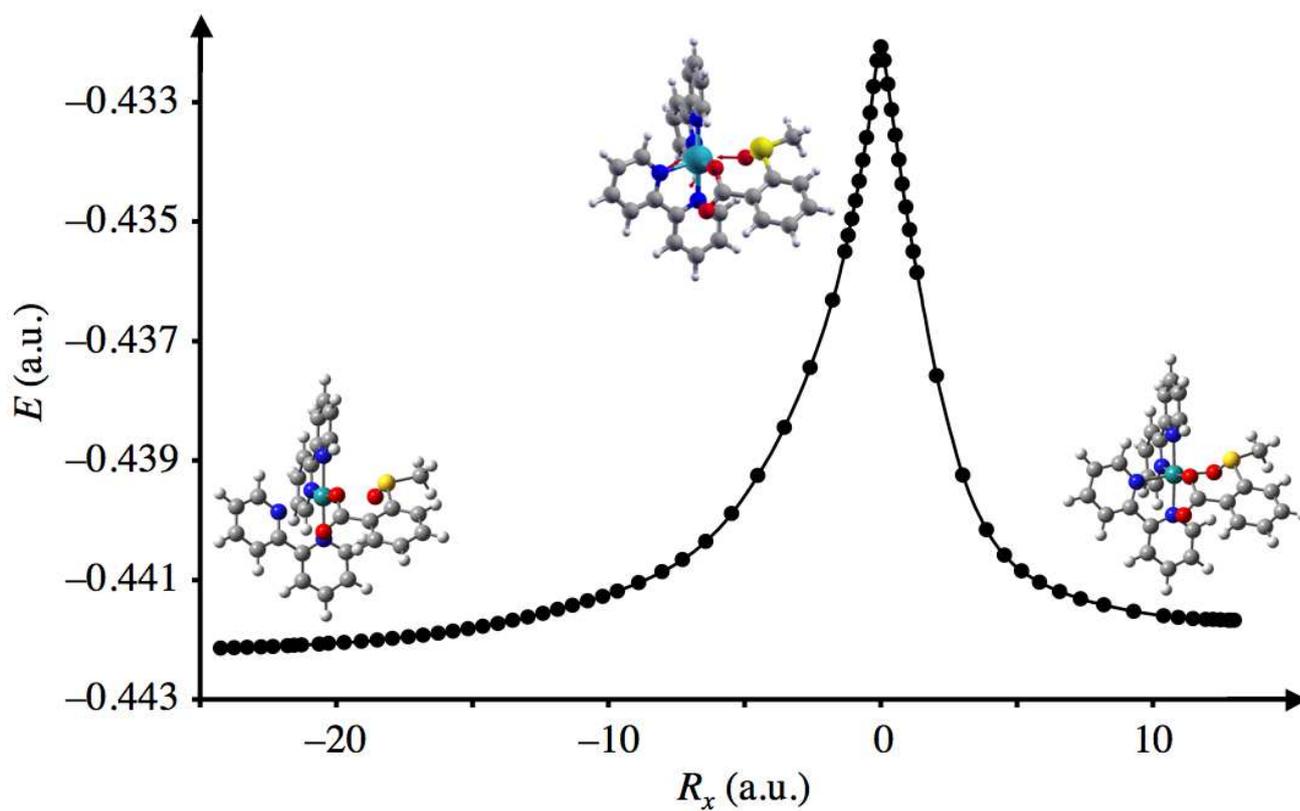
**Figure S3.** Intrinsic reaction coordinate (IRC) for  $S\text{-MC}_1 \rightarrow S\text{-MC}_2$  step 3 of photoisomerization. IRC performed at the MPWB1K/BS1 level. The energy of the lowest triplet excited state  $E$  is represented as a function of the reaction coordinate ( $R_x$ ). Structures (Tables S5-S7 for cartesian coordinates optimized at the MPWB1K/BS2 level) and transition vector are shown.



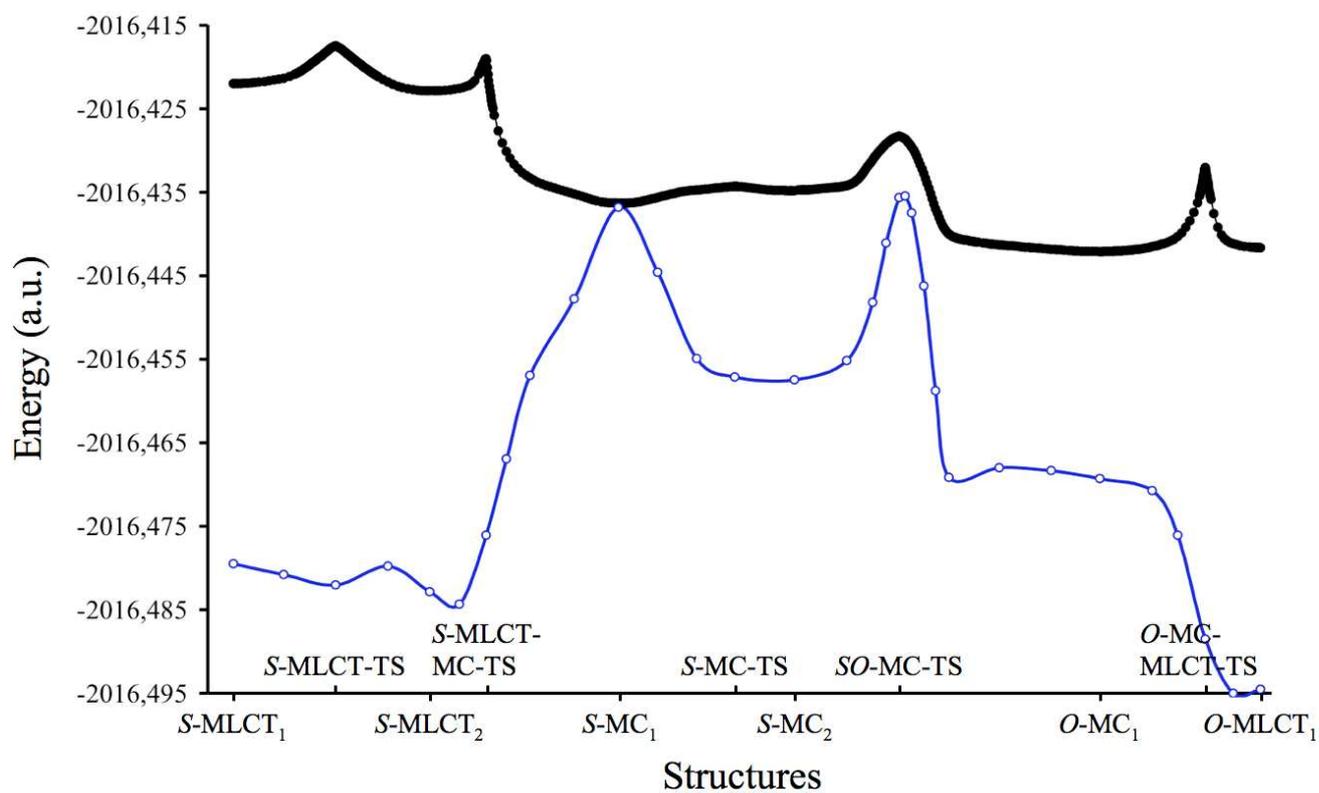
**Figure S4.** Intrinsic reaction coordinate (IRC) for  $S\text{-MC}_2 \rightarrow O\text{-MC}_1$  step 4 of photoisomerization. IRC performed at the MPWB1K/BS1 level. The energy of the lowest triplet excited state  $E$  is represented as a function of the reaction coordinate ( $R_x$ ). Structures (Tables S7-S9 for cartesian coordinates optimized at the MPWB1K/BS2 level) and transition vector are shown.



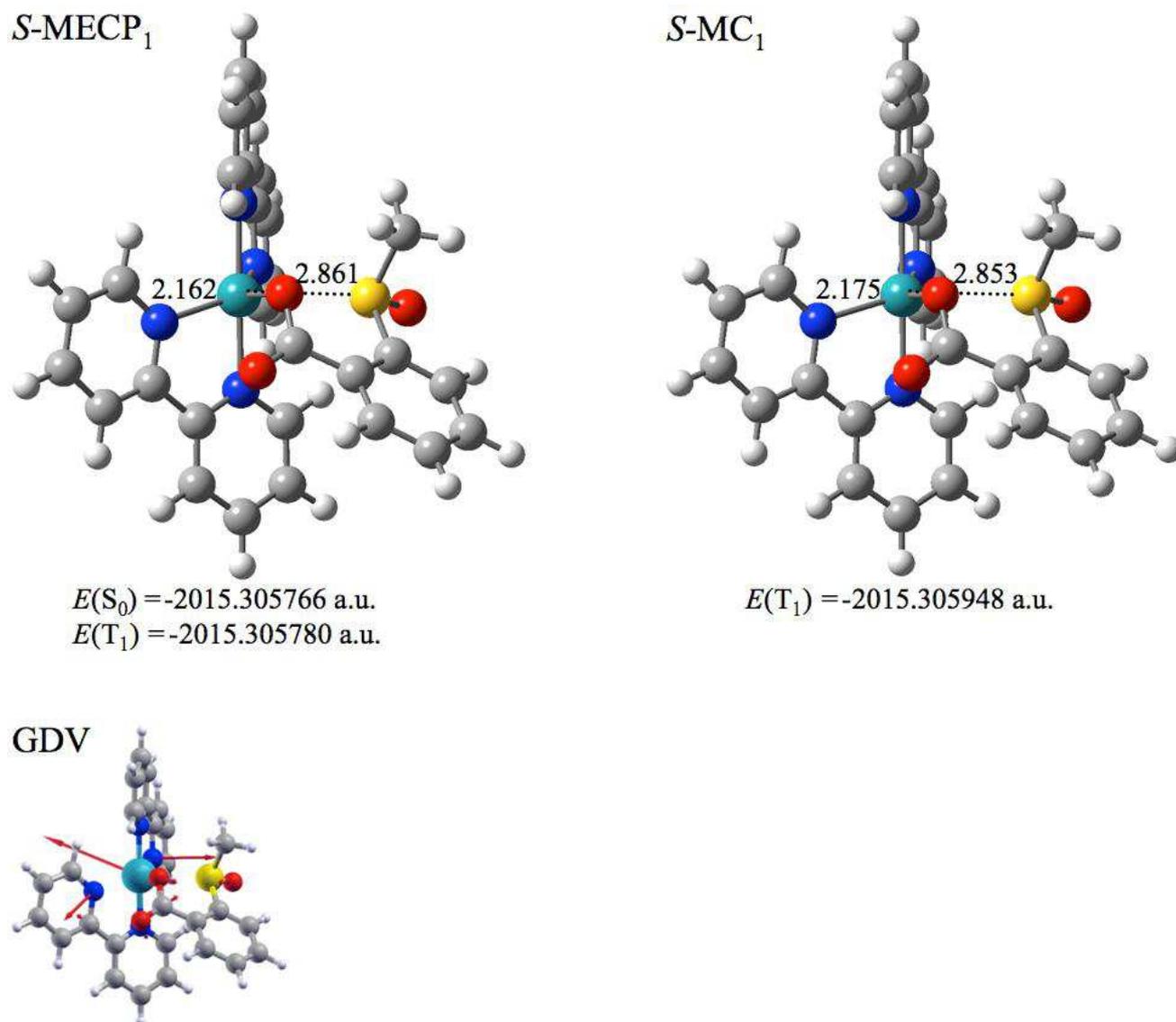
**Figure S5.** Intrinsic reaction coordinate (IRC) for  $O\text{-MC}_1 \rightarrow O\text{-MLCT}_1$  step 5 of photoisomerization. IRC performed at the MPWB1K/BS1 level. The energy of the lowest triplet excited state  $E$  is represented as a function of the reaction coordinate ( $R_x$ ). Structures (Tables S9-S11 for cartesian coordinates optimized at the MPWB1K/BS2 level) and transition vector are shown.



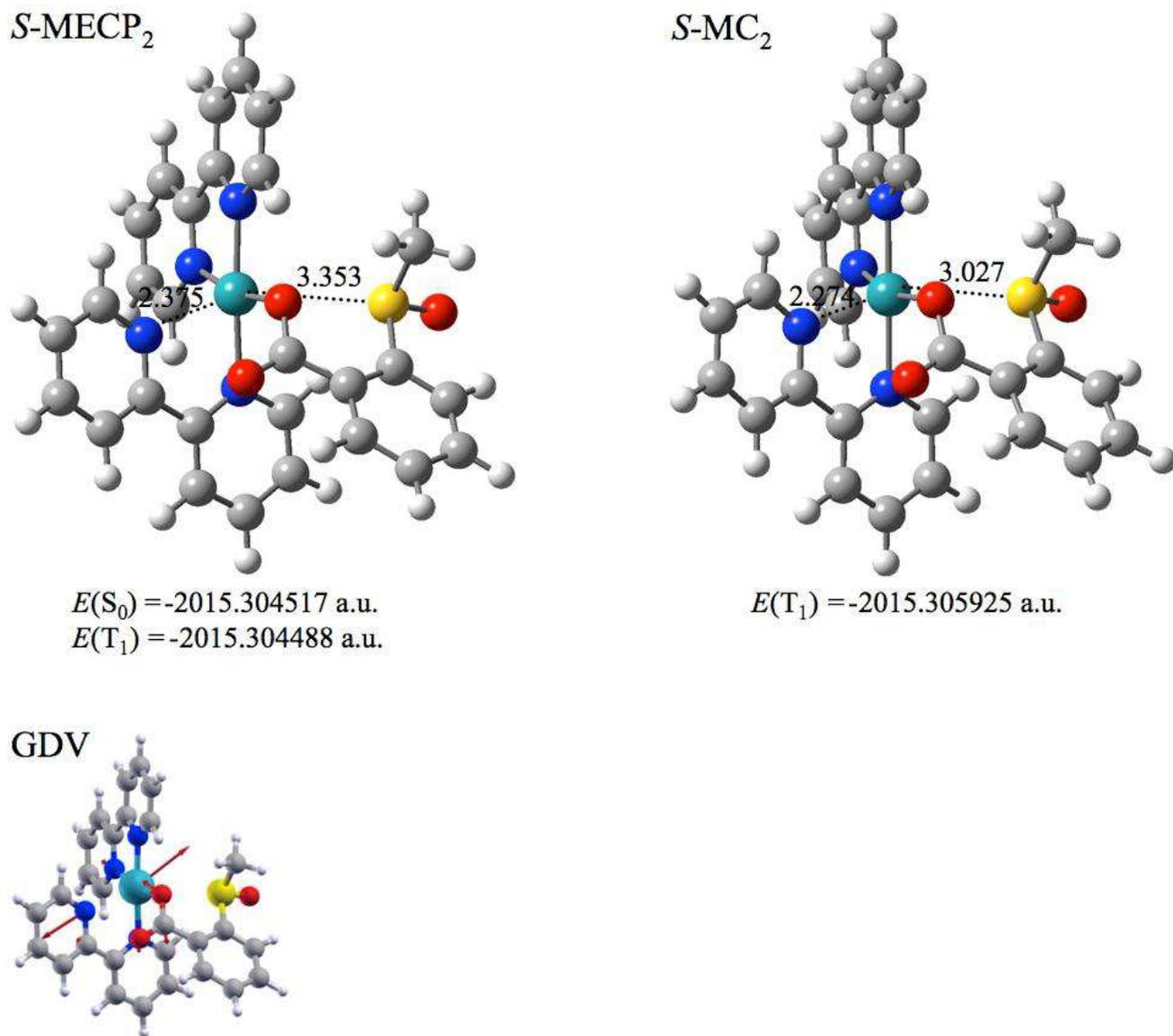
**Figure S6.** Complete ground- and excited-state profiles along photoisomerization computed at the MPWB1K/BS1 level. The potential energy profile of the triplet excited state (black dotted line) results from the IRC calculations shown in Figures S1-S5. The ground-state potential energy profile (blue dotted line) results from single-point energy calculations along the triplet excited-state profile.



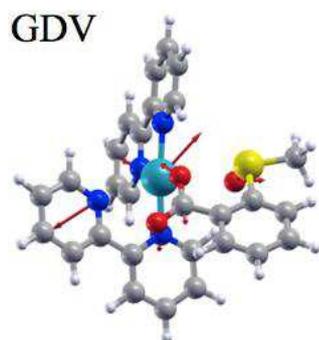
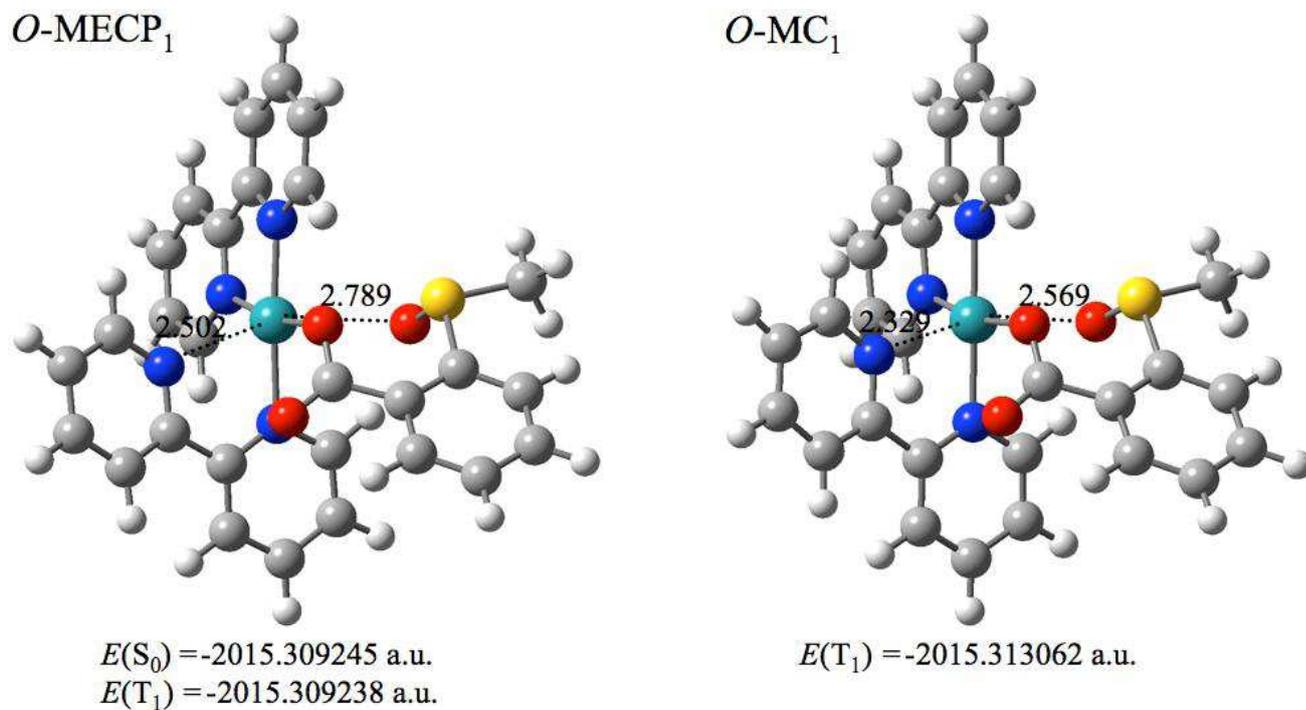
**Figure S7.** Minimum energy crossing point  $S$ -MECP<sub>1</sub> computed at the PBE0/BS1 level. Comparison with the  $S$ -MC<sub>1</sub> minimum structure (distances in Å) and energy computed at the same level. The gradient difference vector (GDV) represents a degeneracy-lifting coordinate at the MECP.



**Figure S8.** Minimum energy crossing point  $S$ -MECP<sub>2</sub> computed at the PBE0/BS1 level. Comparison with the  $S$ -MC<sub>2</sub> minimum structure (distances in Å) and energy computed at the same level. The gradient difference vector (GDV) represents a degeneracy-lifting coordinate at the MECP.



**Figure S9.** Minimum energy crossing point  $O$ -MECP<sub>1</sub> computed at the PBE0/BS1 level. Comparison with the  $O$ -MC<sub>1</sub> minimum structure (distances in Å) and energy computed at the same level. The gradient difference vector (GDV) represents a degeneracy-lifting coordinate at the MECP.



### Description of the animations.

- Animation 1 illustrating the data in Figure S1 of the IRC for the  $S\text{-MLCT}_1 \rightarrow S\text{-MLCT}_2$  step.
- Animation 2 illustrating the data in Figure S2 of the IRC for the  $S\text{-MLCT}_2 \rightarrow S\text{-MC}_1$  step.
- Animation 3 illustrating the data in Figure S3 of the IRC for the  $S\text{-MC}_1 \rightarrow S\text{-MC}_2$  step.
- Animation 4 illustrating the data in Figure S4 of the IRC for the  $S\text{-MC}_2 \rightarrow O\text{-MC}_1$  step.
- Animation 5 illustrating the data in Figure S5 of the IRC for the  $O\text{-MC}_1 \rightarrow O\text{-MLCT}_1$  step.

**References bibliographiques.**

- (1) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *GAUSSIAN 09*, revision A.2; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2009.
- (2) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6908–6918.
- (3) (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652. (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- (4) Ciofini, I.; Daul, C. A.; Adamo, C. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 11182–11190.
- (5) (a) Dunning, Jr., T. H.; Hay, P. J. In *Modern Theoretical Chemistry*; Schaefer, III, H. F., Ed.; Plenum: New York, 1976; pp 1–28. (b) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310.
- (6) (a) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261. (b) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222. (c) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665.
- (7) Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H.; Pitzer, R. M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5852–5859.
- (8) Dunning, Jr., T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- (9) (a) Hratchian, H. P.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 9918–9924. (b) Hratchian, H. P.; Schlegel, H. B. In *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*; Dykstra, C. E.; Frenking, G.; Kim, K. S.; Scuseria, G. E., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2005, pp 195–249.
- (10) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3093, and reference therein.
- (11) Neese, F. with contributions from Becker, U.; Ganyushin, D.; Liakos, D.; Kossmann, S.; Petrenko, T.; Riplinger, C.; Wennmohs, F. *ORCA*, version 2.8, an ab initio, density functional and semiempirical program package, Universität Bonn, 2009.





# Supporting Information

**Unravelling the S→O linkage photoisomerization mechanisms in *cis* and *trans*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> using density functional theory.**

## Table of contents

<b>Table S1.</b> Testing of different functionals for the energy calculation of <i>cis</i> -SS,SO and OO isomers .....	248
<b>Tables S2.</b> Testing of different functionals for the energy calculation of <i>trans</i> -SS,SO and OO isomers .....	248
<b>Table S3.</b> Structure, energies and orbitals of <i>cis</i> -SS-GS .....	249
<b>Table S4.</b> Structure, energies and orbitals of <i>cis</i> -SS-GS/ <i>cis</i> -SO-GS TS .....	250
<b>Table S5.</b> Structure, energies and orbitals of <i>cis</i> -SO-GS .....	251
<b>Table S6.</b> Structure, energies and orbitals of <i>cis</i> -SO-GS/ <i>cis</i> -OO-GS TS .....	252
<b>Table S7.</b> Structure, energies and orbitals of <i>cis</i> -OO-GS .....	253
<b>Table S8.</b> Structure, energies and orbitals of <i>cis</i> -SS- <sup>3</sup> MLCT .....	254
<b>Table S9.</b> Structure, energies and orbitals of <i>cis</i> -SS- <sup>3</sup> MLCT/ <i>cis</i> -SO- <sup>3</sup> MC TS .....	255
<b>Table S10.</b> Structure, energies and orbitals of <i>cis</i> -SO- <sup>3</sup> MC .....	256
<b>Table S11.</b> Structure, energies and orbitals of <i>cis</i> -SO- <sup>3</sup> MC/ <i>cis</i> -OO- <sup>3</sup> MC TS .....	257
<b>Table S12.</b> Structure, energies and orbitals of <i>cis</i> -OO- <sup>3</sup> MC .....	258
<b>Table S13.</b> Structure, energies and orbitals of <i>cis</i> -OO- <sup>3</sup> MC/ <i>cis</i> -OO- <sup>3</sup> MC' TS .....	259
<b>Table S14.</b> Structure, energies and orbitals of <i>cis</i> -OO- <sup>3</sup> MC' .....	260
<b>Table S15.</b> Structure, energies and orbitals of <i>cis</i> -OO- <sup>3</sup> MC'/ <i>cis</i> -OO- <sup>3</sup> MLCT TS .....	261
<b>Table S16.</b> Structure, energies and orbitals of <i>cis</i> -OO- <sup>3</sup> MLCT .....	262
<b>Table S17.</b> Structure, energies and orbitals of <i>cis</i> -SO- <sup>3</sup> MLCT .....	263
<b>Table S18.</b> Structure, energies and orbitals of <i>cis</i> -SO- <sup>3</sup> MLCT/ <i>cis</i> -OO- <sup>3</sup> MC TS .....	264
<b>Table S19.</b> Structure, energies and orbitals of <i>trans</i> -SS-GS .....	265
<b>Table S20.</b> Structure, energies and orbitals of <i>trans</i> -SS-GS/ <i>trans</i> -SO-GS TS .....	266
<b>Table S21.</b> Structure, energies and orbitals of <i>trans</i> -SO-GS .....	267
<b>Table S22.</b> Structure, energies and orbitals of <i>trans</i> -SO-GS/ <i>trans</i> -OO-GS TS .....	268
<b>Table S23.</b> Structure, energies and orbitals of <i>trans</i> -OO-GS .....	269
<b>Table S24.</b> Structure, energies and orbitals of <i>trans</i> -SS- <sup>3</sup> MLCT .....	270
<b>Table S25.</b> Structure, energies and orbitals of <i>trans</i> -SS- <sup>3</sup> MLCT/ <i>trans</i> -SS- <sup>3</sup> MC TS .....	271
<b>Table S26.</b> Structure, energies and orbitals of <i>trans</i> -SS- <sup>3</sup> MC .....	272
<b>Table S27.</b> Structure, energies and orbitals of <i>trans</i> -SO- <sup>3</sup> MLCT .....	273
<b>Table S28.</b> Structure, energies and orbitals of <i>trans</i> -OO- <sup>3</sup> MC .....	274
<b>Table S29.</b> Structure, energies and orbitals of <i>trans</i> -OO- <sup>3</sup> MC/ <i>trans</i> -OO- <sup>3</sup> MLCT TS .....	275
<b>Table S30.</b> Structure, energies and orbitals of <i>trans</i> -OO- <sup>3</sup> MLCT .....	276

---

<b>Table S31.</b> Energetic data for the stationary points involved in the triplet adiabatic SS→OO isomerization path of the <i>cis</i> isomer.....	277
<b>Table S32.</b> Energetic data for the SS structures and for the stationary points involved in the triplet adiabatic SO→OO isomerization path of the <i>trans</i> isomer .....	277
<b>Figure S1.</b> SS → OO GS isomerization profile in Gibbs energy for the <i>cis</i> isomer .....	278
<b>Figure S2.</b> SS → OO GS isomerization profile in Gibbs energy for the <i>trans</i> isomer .....	278
<b>Figure S3.</b> IRC for the <i>cis</i> -SS- <sup>3</sup> MLCT → <i>cis</i> -SO- <sup>3</sup> MC step.....	279
<b>Figure S4.</b> IRC for the <i>cis</i> -SO- <sup>3</sup> MC → <i>cis</i> -OO- <sup>3</sup> MC step .....	279
<b>Figure S5.</b> IRC for the <i>cis</i> -OO- <sup>3</sup> MC' → <i>cis</i> -OO- <sup>3</sup> MLCT step.....	280
<b>Figure S6.</b> IRC for the <i>cis</i> -SO- <sup>3</sup> MLCT → <i>cis</i> -OO- <sup>3</sup> MC step.....	280
<b>Figure S7.</b> IRC for the <i>trans</i> -SO- <sup>3</sup> MLCT → <i>trans</i> -OO- <sup>3</sup> MC step .....	281
<b>Figure S8.</b> IRC for the <i>trans</i> -OO- <sup>3</sup> MC → <i>trans</i> -OO- <sup>3</sup> MLCT step .....	281
<b>Figure S9.</b> Singlet-triplet energy difference along the SS→OO adiabatic isomerization path of the <i>cis</i> isomer .....	282
<b>Figure S10.</b> Singlet-triplet energy difference along the SS→OO adiabatic isomerization path of the <i>trans</i> isomer.....	282
<b>Figure S11.</b> Comparison between <i>cis</i> -SO-MECP and <i>cis</i> -SO- <sup>3</sup> MC.....	283
<b>Figure S12.</b> Comparison between <i>cis</i> -OO-MECP and <i>cis</i> -OO- <sup>3</sup> MC .....	283
<b>Figure S13.</b> Comparison between <i>trans</i> -OO-MECP and <i>trans</i> -OO- <sup>3</sup> MC .....	284

**Table S1.** Computed relative energies of *cis*-SS, *cis*-SO and *cis*-OO isomers (kJ.mol<sup>-1</sup>) in the ground electronic state with different functionals and BS2. The relative energies in DMSO are computed by performing single point energy calculations on the gas phase optimized geometries with the PCM model. The calculations with PBE and PBE-D3 functionals were made with ORCA 2.9, all the other calculations were made with Gaussian 09.

	<b>SS</b>	<b>SO</b>	<b>OO</b>
MPWB1K	0.0	-26.6	-30.2
MPWB1K (DMSO)	0.0	1.1	10.2
PBE0	0.0	-21.3	-23.5
PBE0 (PCM)	0.0	4.6	15.7
B3LYP	0.0	-40.8	-62.2
CAMB3LYP	0.0	-38.5	-53.4
LC $\omega$ PBE	0.0	-25.0	-25.2
$\omega$ B97X	0.0	-26.7	-29.6
$\omega$ B97XD	0.0	-12.5	-5.0
$\omega$ B97XD (DMSO)	0.0	17.7	36.9
PBE	0.0	-21.2	-26.9
PBE-D3	0.0	-6.7	0.6

**Tables S2.** Computed relative energies of *trans*-SS, *trans*-SO and *trans*-OO isomers (kJ.mol<sup>-1</sup>) in the ground electronic state with different functionals and BS2. The energies in DMSO are computed by performing single point energy calculations on the gas phase optimized geometries with the PCM model. The calculations with PBE and PBE-D3 functionals were made with ORCA 2.9, all the other calculations were made with Gaussian 09.

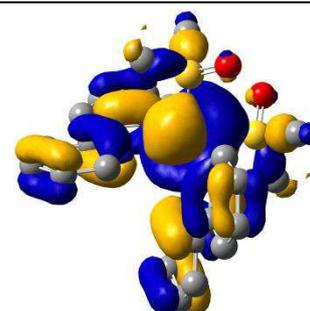
	<b>SS</b>	<b>SO</b>	<b>OO</b>
PBE	0.0	-34.7	-27.1
PBE-D3	0.0	-17.6	7.7
$\omega$ B97XD	0.0	-25.8	-11.8
$\omega$ B97XD (DMSO)	0.0	-2.9	37.7
MPWB1K	0.0	-34.2	-28.7
MPWB1K (DMSO)	0.0	-12.6	17.3

**Table S3.** Gas phase cartesian coordinates, energies, geometrical parameters and electronic structure of the *cis*-SS-GS state computed at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at T = 298.15 K and P = 1 Atm.

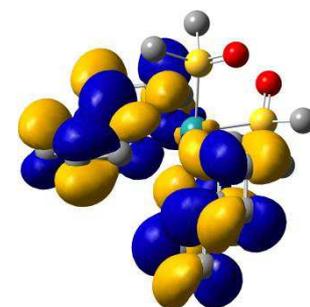
C	-0.811771	3.905659	-1.184282
C	-0.767527	2.559453	-0.893837
N	0.000000	2.082648	0.097708
C	0.718567	2.939790	0.815537
C	0.721323	4.292802	0.573598
C	-0.056017	4.786516	-0.446590
C	-1.551206	1.564855	-1.627531
N	-1.397566	0.300717	-1.222895
C	-2.086514	-0.658454	-1.825420
C	-2.960163	-0.411108	-2.854485
C	-3.123856	0.887415	-3.279118
C	-2.410902	1.884544	-2.657456
Ru	0.000000	0.000000	0.298299
N	1.397566	-0.300717	-1.222895
C	1.551206	-1.564855	-1.627531
C	2.410902	-1.884544	-2.657456
C	3.123856	-0.887415	-3.279118
C	2.960163	0.411108	-2.854485
C	2.086514	0.658454	-1.825420
C	0.767527	-2.559453	-0.893837
N	0.000000	-2.082648	0.097708
C	-0.718567	-2.939790	0.815537
C	-0.721323	-4.292802	0.573598
C	0.056017	-4.786516	-0.446590
C	0.811771	-3.905659	-1.184282
H	-1.288010	-2.517659	1.625956
H	-1.931431	-1.659070	-1.461716
H	1.288010	2.517659	1.625956
H	1.931431	1.659070	-1.461716
H	-1.324069	-4.938298	1.187849
H	-3.498107	-1.224607	-3.308021
H	1.324069	4.938298	1.187849
H	3.498107	1.224607	-3.308021
H	1.432257	-4.270217	-1.981499
H	2.528759	-2.903653	-2.975071
H	-2.528759	2.903653	-2.975071
H	-1.432257	4.270217	-1.981499
H	3.799550	-1.123629	-4.083430
H	0.080951	-5.840575	-0.664860
H	-3.799550	1.123629	-4.083430
H	-0.080951	5.840575	-0.664860
S	-1.584286	0.161480	1.969448
O	-1.508908	-0.914170	2.970906
C	-3.246209	0.174095	1.346939
H	-3.908599	0.231199	2.204709
H	-3.391105	1.018692	0.681269
H	-3.403691	-0.759125	0.817433
C	-1.583203	1.697482	2.850454
H	-2.323427	1.595880	3.637865
H	-0.590159	1.816041	3.269563
H	-1.832446	2.511534	2.178410
S	1.584286	-0.161480	1.969448
O	1.508908	0.914170	2.970906
C	1.583203	-1.697482	2.850454
H	2.323427	-1.595880	3.637865
H	0.590159	-1.816041	3.269563
H	1.832446	-2.511534	2.178410
C	3.246209	-0.174095	1.346939
H	3.908599	-0.231199	2.204709
H	3.391105	-1.018692	0.681269
H	3.403691	0.759125	0.817433

Energies (a.u)	
Energy :	-2191.5595973
Zero point correction:	0.499635
Sum of electronic and thermal enthalpies:	-2191.027849
Sum of electronic and thermal free energies:	-2191.119856
Selected bond lengths (Å)	
Ru-S <sub>1</sub>	2.308
Ru-S <sub>2</sub>	2.308
Ru-N <sub>1</sub>	2.087(5)
Ru-N <sub>2</sub>	2.092
Ru-N <sub>3</sub>	2.092
Ru-N <sub>4</sub>	2.087(5)
Electronic structure (in vacuo)	

HOMO



LUMO

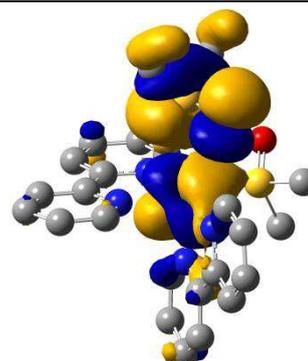


**Table S4.** Gas phase cartesian coordinates, energies, geometrical parameters and electronic structure of the *cis*-SS-GS→*cis*-SO-GS TS computed at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at T = 298.15 K and P = 1 Atm.

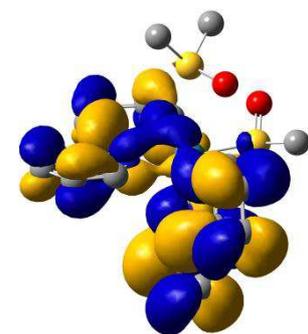
C	3.464310	2.256188	-0.355139
C	2.301786	1.605779	-0.004306
N	1.776234	0.644730	-0.777678
C	2.416911	0.304383	-1.890509
C	3.579946	0.913867	-2.297207
C	4.111475	1.913554	-1.518991
C	1.575222	1.899414	1.231880
N	0.468398	1.177610	1.432943
C	-0.231389	1.365024	2.543905
C	0.129541	2.275981	3.504655
C	1.263207	3.028182	3.302591
C	1.993062	2.835112	2.153929
Ru	-0.037040	-0.149335	-0.089019
N	-1.207646	1.255624	-0.904800
C	-2.495832	1.255848	-0.535265
C	-3.375594	2.197093	-1.025233
C	-2.930503	3.151776	-1.907131
C	-1.606144	3.141452	-2.280916
C	-0.780040	2.179977	-1.757133
C	-2.875182	0.196306	0.394267
N	-1.882274	-0.634668	0.737692
C	-2.136369	-1.625192	1.584187
C	-3.384844	-1.829845	2.123312
C	-4.409700	-0.983449	1.772213
C	-4.149164	0.043646	0.894686
H	-1.301763	-2.265112	1.810525
H	-1.110531	0.757557	2.663489
H	1.988697	-0.504919	-2.455017
H	0.260235	2.136804	-2.023300
H	-3.539200	-2.647019	2.805666
H	-0.471455	2.387870	4.389519
H	4.052554	0.596496	-3.209938
H	-1.208631	3.866228	-2.969041
H	-4.934341	0.718548	0.608240
H	-4.405531	2.184355	-0.720263
H	2.883307	3.411048	1.984063
H	3.868972	3.026597	0.274064
H	-3.608586	3.891686	-2.296626
H	-5.399685	-1.116663	2.174020
H	1.579455	3.755789	4.030499
H	5.019332	2.416491	-1.805569
S	1.829316	-2.172908	0.980510
O	0.485135	-2.839030	0.959564
C	2.479781	-2.393765	2.618575
H	2.421169	-3.450889	2.861485
H	3.506661	-2.042561	2.649038
H	1.865483	-1.816531	3.300125
C	2.948688	-3.225715	0.096083
H	2.879328	-4.218983	0.530708
H	2.618040	-3.232121	-0.935618
H	3.955494	-2.828499	0.182831
S	-0.369483	-1.671703	-1.781620
O	0.881627	-2.311015	-2.222864
C	-1.519417	-2.965870	-1.408545
H	-1.521432	-3.633912	-2.263964
H	-1.137255	-3.467198	-0.526701
H	-2.505103	-2.547395	-1.234613
C	-1.144883	-0.981389	-3.220956
H	-1.218298	-1.769067	-3.963785
H	-2.125317	-0.592432	-2.964310
H	-0.505458	-0.184522	-3.585366

Energies (a.u)	
Energy	-2191.5281546
Zero point correction	0.497975
Sum of electronic and thermal enthalpies	-2190.998006
Sum of electronic and thermal free energies	-2191.091820
Selected bond lengths (Å)	
Ru-S1	2.953
Ru-O1	3.934
Ru-S2	2.301
Ru-N1	2.081
Ru-N2	2.096
Ru-N3	2.079
Ru-N4	2.002
Electronic structure (in vacuo)	

HOMO



LUMO



**Table S5.** Gas phase cartesian coordinates, energies, geometrical parameters and electronic structure of the *cis*-SO-GS state computed at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at T = 298.15 K and P = 1 Atm.

C	2.045039	-7.596496	-4.042481
C	2.066012	-6.259704	-3.705185
N	2.935114	-5.789065	-2.804083
C	3.781458	-6.621686	-2.213381
C	3.810454	-7.964053	-2.501066
C	2.928324	-8.458487	-3.435786
C	1.165071	-5.256950	-4.273749
N	1.326426	-4.011543	-3.803609
C	0.545896	-3.045956	-4.270211
C	-0.421676	-3.264387	-5.219404
C	-0.591561	-4.538977	-5.708551
C	0.213004	-5.544467	-5.227763
Ru	2.779391	-3.784798	-2.384082
S	4.421858	-3.278608	-3.867572
C	3.845108	-2.702448	-5.443639
N	2.307020	-1.815099	-1.853492
C	1.292618	-1.692234	-0.985490
C	0.808628	-0.456365	-0.613493
C	1.381296	0.682123	-1.128254
C	2.442595	0.551641	-1.991797
C	2.874994	-0.709402	-2.322752
C	0.764189	-2.944656	-0.443100
N	1.341076	-4.058518	-0.903221
C	0.952032	-5.229583	-0.421721
C	-0.032540	-5.354951	0.526711
C	-0.642221	-4.214663	0.994648
C	-0.235237	-2.996513	0.505277
S	5.042861	-2.683313	-0.327774
C	6.765692	-2.994950	-0.590760
O	4.322323	-3.897460	-0.928714
C	4.971324	-2.994150	1.417233
O	5.371720	-2.273802	-3.352301
C	5.398408	-4.660395	-4.400149
H	4.439723	-6.172135	-1.488770
H	1.452471	-6.097543	-0.811688
H	3.728497	-0.848396	-2.962155
H	0.712715	-2.063983	-3.863129
H	4.512633	-8.604998	-1.997865
H	-0.309791	-6.330285	0.885214
H	2.942051	1.409252	-2.406560
H	-1.026879	-2.444302	-5.563144
H	1.344532	-7.966992	-4.768000
H	0.097801	-6.547383	-5.595447
H	-0.693324	-2.095287	0.867382
H	-0.010468	-0.378083	0.076581
H	-1.339403	-4.749444	-6.453743
H	2.923563	-9.505165	-3.688061
H	-1.421702	-4.269585	1.735280
H	1.009765	1.653160	-0.848592
H	5.343124	-3.993164	1.620073
H	5.572044	-2.243807	1.922888
H	3.935894	-2.901094	1.724319
H	7.001410	-3.998551	-0.251054
H	6.946633	-2.869417	-1.651252
H	7.326928	-2.253799	-0.028951
H	6.164961	-4.277003	-5.065579
H	5.852470	-5.084339	-3.511423
H	4.775047	-5.396046	-4.897349
H	4.712305	-2.448526	-6.044531
H	3.245912	-3.472678	-5.918759
H	3.242954	-1.818072	-5.263515

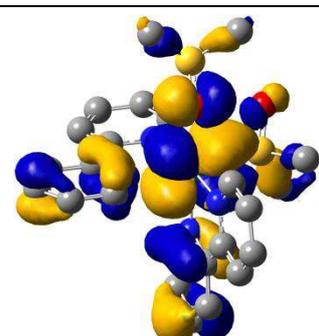
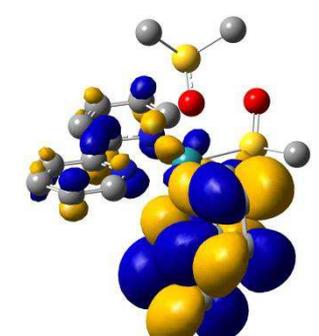
  

Energies (a.u)	
Energy	-2191.5697182
Zero point correction	0.498083
Sum of electronic and thermal enthalpies	-2191.038870
Sum of electronic and thermal free energies	-2191.134348

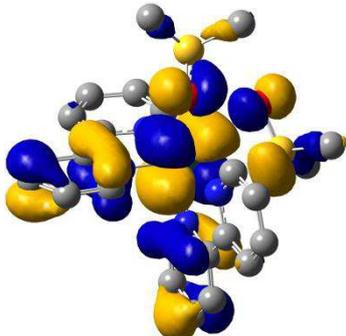
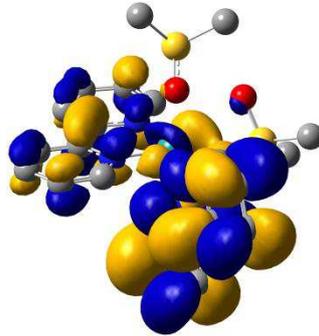
  

Selected bond lengths (Å)	
Ru-O <sub>1</sub>	2.124
Ru-S <sub>2</sub>	2.270
Ru-N <sub>1</sub>	2.082
Ru-N <sub>2</sub>	2.094
Ru-N <sub>3</sub>	2.054
Ru-N <sub>4</sub>	2.044

Electronic structure (in vacuo)	
HOMO	
LUMO	

**Table S6.** Gas phase cartesian coordinates, energies, geometrical parameters and electronic structure of the *cis*-SO-GS→*cis*-OO-GS TS computed at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at T = 298.15 K and P = 1 Atm.

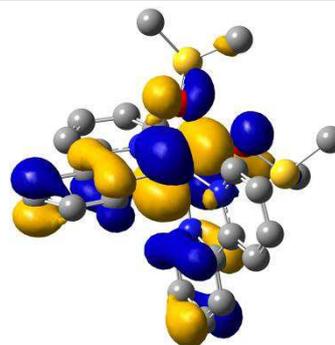
C	-3.933322	-0.936710	-1.255340	<b>Energies (a.u)</b>	
C	-2.704871	-0.827098	-0.639456	Energy	-2191.5373158
N	-1.744096	-0.049381	-1.149826	Zero point correction	0.495871
C	-1.972349	0.625224	-2.268393	Sum of electronic and thermal enthalpies	-2191.008389
C	-3.172692	0.558944	-2.932776	Sum of electronic and thermal free energies	-2191.106203
C	-4.170537	-0.235802	-2.414743	<b>Selected bond lengths (Å)</b>	
C	-2.336427	-1.536406	0.586299	Ru-O <sub>1</sub>	2.109
N	-1.094563	-1.300258	1.035152	Ru-S <sub>2</sub>	2.967
C	-0.685243	-1.919347	2.134618	Ru-O <sub>2</sub>	2.971
C	-1.479608	-2.789093	2.840069	Ru-N <sub>1</sub>	1.988
C	-2.755720	-3.032315	2.388286	Ru-N <sub>2</sub>	2.065
C	-3.185214	-2.396971	1.247423	Ru-N <sub>3</sub>	2.057
Ru	0.010530	0.000738	-0.076741	Ru-N <sub>4</sub>	2.037
S	-1.463191	2.131537	1.378100	<b>Electronic structure (in vacuo)</b>	
C	-1.815688	2.405642	3.097834	HOMO	
N	1.761872	-0.114838	1.011545	LUMO	
C	2.578797	-1.109329	0.646050		
C	3.771119	-1.337994	1.298169		
C	4.132599	-0.521366	2.343866		
C	3.296199	0.511136	2.701243		
C	2.123230	0.683513	2.007500		
C	2.105796	-1.894434	-0.489349		
N	0.920632	-1.513237	-0.988168		
C	0.431224	-2.153856	-2.042141		
C	1.085034	-3.199981	-2.642368		
C	2.296452	-3.605264	-2.132253		
C	2.809429	-2.940763	-1.044620		
S	1.967086	2.370187	-1.059656		
C	1.282766	3.966955	-1.404168		
O	0.864111	1.374458	-1.430538		
C	3.091892	2.250898	-2.425493		
O	-0.108542	2.715420	1.113798		
C	-2.654554	3.252757	0.685505		
H	-1.148635	1.222907	-2.620864		
H	-0.516733	-1.808276	-2.410555		
H	1.447599	1.493291	2.222392		
H	0.318594	-1.701697	2.454353		
H	-3.315220	1.118894	-3.840101		
H	0.642397	-3.683332	-3.495084		
H	3.544752	1.183080	3.503508		
H	-1.095526	-3.264196	3.725326		
H	-4.700110	-1.564858	-0.840956		
H	-4.176347	-2.576045	0.873448		
H	3.756441	-3.234214	-0.630778		
H	4.414479	-2.143688	0.996064		
H	-3.408037	-3.708885	2.913263		
H	-5.123897	-0.313655	-2.909038		
H	2.836334	-4.424612	-2.574854		
H	5.058973	-0.687099	2.866846		
H	2.543400	2.374949	-3.353515		
H	3.851446	3.019015	-2.313997		
H	3.552683	1.270652	-2.382282		
H	0.860356	3.964369	-2.404009		
H	0.531736	4.147460	-0.644762		
H	2.081745	4.698197	-1.322473		
H	-2.445817	4.248837	1.065270		
H	-2.538102	3.225936	-0.392071		
H	-3.654432	2.931425	0.960801		
H	-1.648419	3.456979	3.313666		
H	-2.842069	2.119557	3.306180		
H	-1.134580	1.789871	3.674151		

**Table S7.** Gas phase cartesian coordinates, energies, geometrical parameters and electronic structure of the *cis*-OO-GS state computed at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at T = 298.15 K and P = 1 Atm.

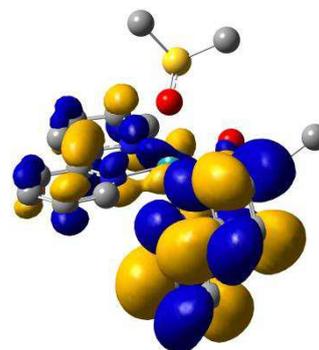
C	-3.691692	-1.352117	-1.397677
C	-2.511282	-1.090376	-0.735041
N	-1.626996	-0.208649	-1.215534
C	-1.890945	0.424369	-2.350687
C	-3.047057	0.210832	-3.060614
C	-3.963875	-0.694441	-2.573927
C	-2.115730	-1.731107	0.518200
N	-0.931473	-1.335489	1.009532
C	-0.504944	-1.868988	2.148110
C	-1.222497	-2.807040	2.847152
C	-2.436628	-3.218785	2.347035
C	-2.884846	-2.671751	1.168861
Ru	0.082384	0.028350	-0.104290
S	-2.232139	1.692418	1.401189
C	-2.101724	2.076577	3.127931
N	1.805135	0.089274	1.015189
C	2.742627	-0.798279	0.665204
C	3.939787	-0.879094	1.345274
C	4.175233	-0.029874	2.399682
C	3.208541	0.888078	2.745983
C	2.040570	0.915543	2.025772
C	2.389229	-1.649599	-0.468776
N	1.171667	-1.432999	-0.985454
C	0.783986	-2.159489	-2.024689
C	1.572889	-3.128495	-2.593036
C	2.821785	-3.358490	-2.065317
C	3.231733	-2.606711	-0.990711
S	1.576399	2.713021	-0.947146
C	0.498558	4.023088	-1.464768
O	0.916169	1.436766	-1.457179
C	2.905431	2.982171	-2.088433
O	-0.798277	1.729042	0.882264
C	-2.951246	3.210651	0.834083
H	-1.127747	1.106624	-2.684438
H	-0.196242	-1.947985	-2.412167
H	1.252474	1.617293	2.239758
H	0.451813	-1.525961	2.500356
H	-3.217060	0.741391	-3.980828
H	1.206416	-3.687153	-3.435856
H	3.353849	1.575837	3.560133
H	-0.826348	-3.207875	3.763363
H	-4.393450	-2.064547	-1.004779
H	-3.828422	-2.979726	0.757575
H	4.204374	-2.765336	-0.562996
H	4.682995	-1.599860	1.058337
H	-3.025610	-3.956801	2.863949
H	-4.879249	-0.890386	-3.105720
H	3.469070	-4.109939	-2.483646
H	5.103324	-0.083162	2.942721
H	2.519179	2.926049	-3.101002
H	3.343209	3.955236	-1.886266
H	3.641226	2.204939	-1.917247
H	0.307025	3.932073	-2.529260
H	-0.414113	3.910684	-0.891678
H	0.969473	4.973971	-1.233480
H	-2.312318	4.039658	1.122426
H	-3.039554	3.141423	-0.244668
H	-3.938994	3.310972	1.274380
H	-1.521794	2.985792	3.250922
H	-3.103331	2.194183	3.531264
H	-1.612157	1.236731	3.608453

Energies (a.u)	
Energy	-2191.5710881
Zero point correction	0.496787
Sum of electronic and thermal enthalpies	-2191.040973
Sum of electronic and thermal free energies	-2191.138905
Selected bond lengths (Å)	
Ru-O1	2.123
Ru-O2	2.154
Ru-N1	2.024
Ru-N2	2.055
Ru-N3	2.052
Ru-N4	2.032
Electronic structure (in vacuo)	

HOMO



LUMO

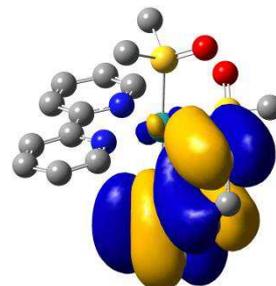


**Table S8.** Gas phase cartesian coordinates, energies, geometrical parameters and electronic structure of the *cis*-SS-<sup>3</sup>MLCT state computed at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at T = 298.15 K and P = 1 Atm.

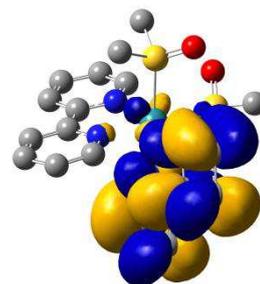
C 1.065783 -0.400222 -0.697444  
 C 1.520339 -1.696737 -0.985684  
 N 2.581385 -1.862878 -1.878325  
 C 3.170937 -0.755211 -2.404285  
 C 2.749166 0.494566 -2.141307  
 C 1.651692 0.678644 -1.262062  
 C 0.989706 -2.868240 -0.435490  
 N 1.562536 -4.032084 -0.860774  
 C 1.113729 -5.201309 -0.390947  
 C 0.108464 -5.295532 0.516971  
 C -0.491944 -4.113072 0.971891  
 C -0.058468 -2.919832 0.501051  
 Ru 2.993981 -3.757741 -2.289322  
 N 1.427821 -3.957229 -3.647858  
 C 1.161917 -5.195866 -4.075954  
 C 0.094875 -5.442195 -4.910459  
 C -0.709673 -4.398824 -5.305933  
 C -0.427755 -3.130570 -4.855033  
 C 0.649409 -2.950254 -4.023179  
 C 2.073339 -6.233557 -3.596842  
 N 3.063135 -5.809786 -2.799303  
 C 3.939581 -6.689982 -2.326731  
 C 3.863113 -8.030616 -2.616547  
 C 2.850205 -8.475157 -3.433633  
 C 1.948808 -7.562928 -3.932295  
 H 4.728072 -6.293843 -1.708153  
 H 1.603288 -6.086345 -0.759692  
 H 4.022463 -0.931342 -3.036978  
 H 0.905519 -1.977019 -3.644114  
 H 4.594218 -8.704109 -2.205301  
 H -0.206923 -6.259652 0.871594  
 H 3.252380 1.332003 -2.589017  
 H -1.029893 -2.284793 -5.135940  
 H 1.153469 -7.890527 -4.575565  
 H -0.113198 -6.439600 -5.250336  
 H -0.509649 -2.006888 0.843835  
 H 0.241934 -0.272777 -0.018985  
 H -1.547900 -4.577894 -5.957676  
 H 2.760958 -9.518605 -3.684428  
 H -1.291077 -4.153206 1.691955  
 H 1.297123 1.669846 -1.038669  
 S 4.744565 -3.667887 -0.675530  
 O 5.813027 -4.618774 -1.005277  
 C 4.135226 -4.021130 0.947869  
 H 4.982378 -3.964402 1.624497  
 H 3.367183 -3.298395 1.205228  
 H 3.725094 -5.024501 0.938587  
 C 5.433968 -2.059967 -0.431706  
 H 6.229364 -2.189532 0.296810  
 H 5.829579 -1.735706 -1.386743  
 H 4.660619 -1.391323 -0.069458  
 S 4.674589 -3.356201 -3.921427  
 O 5.630401 -2.309686 -3.543809  
 C 5.617493 -4.787601 -4.357675  
 H 6.361365 -4.447889 -5.072063  
 H 6.099232 -5.124568 -3.445578  
 H 4.978836 -5.553293 -4.783489  
 C 3.972607 -2.918025 -5.488790  
 H 4.797711 -2.711515 -6.163659  
 H 3.351895 -3.727634 -5.859015  
 H 3.381864 -2.020227 -5.336518

Energies (a.u)	
Energy	-2191.4524995
Zero point correction	0.495991
Sum of electronic and thermal enthalpies	-2190.923700
Sum of electronic and thermal free energies	-2191.019339
Selected bond lengths (Å)	
Ru-S1	2.377
Ru-S2	2.383
Ru-N1	2.083
Ru-N2	2.116
Ru-N3	1.982
Ru-N4	2.041
Electronic structure (in vacuo)	

SONO (hole)



SONO (electron)

<S<sup>2</sup>>: 2.0200

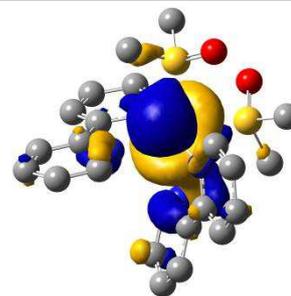
spin density on ruthenium: 0.881

**Table S9.** Gas phase cartesian coordinates, energies, geometrical parameters and electronic structure of the *cis*-SS-<sup>3</sup>MLCT→*cis*-SO-<sup>3</sup>MC TS computed at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at T = 298.15 K and P = 1 Atm.

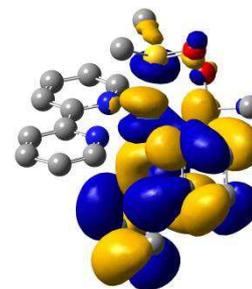
C 1.191229 -0.366909 -0.467101  
 C 1.557639 -1.647217 -0.886942  
 N 2.539465 -1.799454 -1.815162  
 C 3.153696 -0.714884 -2.310165  
 C 2.814925 0.550231 -1.943541  
 C 1.806924 0.725374 -0.995060  
 C 0.960296 -2.848033 -0.422387  
 N 1.623207 -4.006318 -0.738210  
 C 1.050743 -5.185086 -0.397911  
 C -0.107626 -5.270052 0.292365  
 C -0.787212 -4.089824 0.635561  
 C -0.251552 -2.897447 0.267522  
 Ru 2.928635 -3.751872 -2.295443  
 N 1.338284 -3.986176 -3.579572  
 C 1.102381 -5.229378 -4.017250  
 C 0.032181 -5.496804 -4.841269  
 C -0.802815 -4.470896 -5.218759  
 C -0.553983 -3.198511 -4.756782  
 C 0.523893 -2.998032 -3.932246  
 C 2.047449 -6.241547 -3.554799  
 N 3.040641 -5.787054 -2.776033  
 C 3.950798 -6.641929 -2.321206  
 C 3.904549 -7.985173 -2.605795  
 C 2.886059 -8.460392 -3.398763  
 C 1.950646 -7.575036 -3.883018  
 H 4.744238 -6.219180 -1.726746  
 H 1.602157 -6.071805 -0.660161  
 H 3.950068 -0.897931 -3.011729  
 H 0.752110 -2.024510 -3.535621  
 H 4.661981 -8.637800 -2.208747  
 H -0.483746 -6.234225 0.584848  
 H 3.330152 1.387044 -2.379281  
 H -1.184271 -2.368617 -5.022798  
 H 1.150653 -7.926906 -4.507606  
 H -0.153928 -6.496400 -5.187671  
 H -0.769953 -1.980706 0.485229  
 H 0.435889 -0.253182 0.289143  
 H -1.642168 -4.666361 -5.864445  
 H 2.819057 -9.507232 -3.642230  
 H -1.721145 -4.130977 1.167801  
 H 1.529131 1.713833 -0.671266  
 S 4.803394 -3.604066 -0.745218  
 O 5.888672 -4.513624 -1.146038  
 C 4.288645 -4.011109 0.899831  
 H 5.175118 -3.984447 1.526165  
 H 3.542379 -3.294819 1.227745  
 H 3.866656 -5.009262 0.879286  
 C 5.487133 -1.993837 -0.483394  
 H 6.322581 -2.132379 0.196752  
 H 5.830450 -1.637382 -1.447547  
 H 4.731579 -1.341833 -0.058897  
 S 4.735228 -3.394541 -3.998094  
 O 5.581996 -2.238414 -3.674751  
 C 5.789335 -4.769709 -4.365405  
 H 6.499355 -4.418087 -5.108517  
 H 6.296517 -5.024797 -3.441702  
 H 5.199650 -5.598263 -4.742972  
 C 3.997959 -3.117841 -5.588923  
 H 4.800404 -2.884202 -6.282407  
 H 3.454051 -4.004196 -5.900977  
 H 3.328082 -2.269440 -5.496408

Energies (a.u)	
Energy	-2191.448324
Zero point correction	0.493900
Sum of electronic and thermal enthalpies	-2190.921573
Sum of electronic and thermal free energies	-2191.017947
Selected bond lengths (Å)	
Ru-S1	2.508
Ru-S2	2.437
Ru-N1	2.057
Ru-N2	2.094
Ru-N3	2.048
Ru-N4	2.048
Electronic structure (in vacuo)	

SONO (hole)



SONO (electron)

<S<sup>2</sup>>: 2.0228

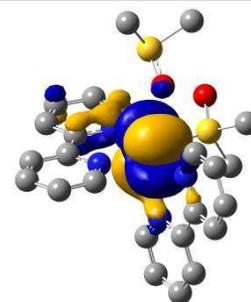
spin density on ruthenium: 1.168

**Table S10.** Gas phase cartesian coordinates, energies, geometrical parameters and electronic structure of the *cis*-SO<sup>-3</sup>MC state computed at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at T = 298.15 K and P = 1 Atm.

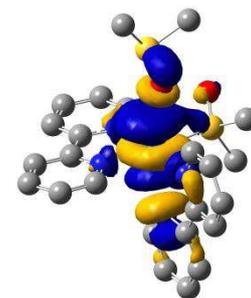
C	2.075086	-7.627031	-4.019600
C	2.011346	-6.273520	-3.758867
N	2.785993	-5.721296	-2.820220
C	3.617403	-6.489498	-2.122434
C	3.723113	-7.841574	-2.331116
C	2.938571	-8.420221	-3.302612
C	1.084360	-5.373949	-4.461953
N	1.019341	-4.137876	-3.984017
C	0.192636	-3.270539	-4.537113
C	-0.609932	-3.587764	-5.608193
C	-0.537937	-4.863327	-6.119032
C	0.318490	-5.771071	-5.539249
Ru	2.636218	-3.645825	-2.312491
S	4.412581	-3.203779	-3.752071
C	3.928963	-2.952173	-5.440021
N	2.316145	-1.708056	-1.599976
C	1.326414	-1.586190	-0.698925
C	0.966311	-0.356575	-0.198029
C	1.632615	0.771241	-0.619271
C	2.656030	0.637860	-1.525994
C	2.969603	-0.616682	-1.987879
C	0.681314	-2.830563	-0.286972
N	1.139792	-3.936642	-0.880737
C	0.611786	-5.106754	-0.551945
C	-0.389344	-5.236697	0.377630
C	-0.867980	-4.102781	0.991250
C	-0.325106	-2.886565	0.653102
S	5.326460	-2.774711	-0.092954
C	7.015947	-2.791960	-0.633757
O	4.650179	-3.926051	-0.815290
C	5.574052	-3.356002	1.566982
O	5.252950	-2.058891	-3.356432
C	5.507748	-4.582505	-3.947018
H	4.210400	-5.981007	-1.379431
H	1.009848	-5.970223	-1.053772
H	3.785716	-0.772135	-2.671597
H	0.171624	-2.282310	-4.104242
H	4.408223	-8.422199	-1.739206
H	-0.780593	-6.211192	0.609787
H	3.215834	1.486892	-1.875840
H	-1.271395	-2.850396	-6.027685
H	1.442792	-8.065339	-4.768968
H	0.384877	-6.768802	-5.932121
H	-0.685098	-1.990488	1.122817
H	0.170560	-0.271869	0.517910
H	-1.143454	-5.152602	-6.961134
H	2.991316	-9.478042	-3.496925
H	-1.653768	-4.161976	1.724819
H	1.356226	1.738792	-0.235697
H	6.091830	-4.309395	1.538123
H	6.151270	-2.614625	2.111630
H	4.596638	-3.466283	2.022532
H	7.422247	-3.789771	-0.498443
H	7.012433	-2.498540	-1.677357
H	7.570609	-2.065495	-0.047060
H	6.340037	-4.232051	-4.549296
H	5.838929	-4.850555	-2.949903
H	4.996848	-5.410884	-4.424445
H	4.826738	-2.763470	-6.020151
H	3.399421	-3.828166	-5.801079
H	3.280232	-2.083378	-5.463453

Energies (a.u)	
Energy	-2191.4974822
Zero point correction	0.496111
Sum of electronic and thermal enthalpies	-2190.967375
Sum of electronic and thermal free energies	-2191.068946
Selected bond lengths (Å)	
Ru-O <sub>1</sub>	2.525
Ru-S <sub>2</sub>	2.329
Ru-N <sub>1</sub>	2.091
Ru-N <sub>2</sub>	2.089
Ru-N <sub>3</sub>	2.142
Ru-N <sub>4</sub>	2.377
Electronic structure (in vacuo)	

SONO (hole)



SONO (electron)

<S<sup>2</sup>>: 2.0108

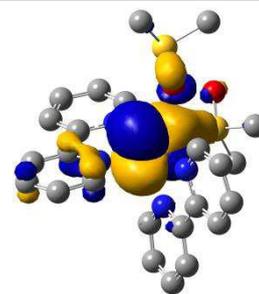
spin density on ruthenium: 1.865

**Table S11.** Gas phase cartesian coordinates, energies, geometrical parameters and electronic structure of the *cis*-SO-<sup>3</sup>MC→*cis*-OO-<sup>3</sup>MC TS computed at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at T = 298.15 K and P = 1 Atm.

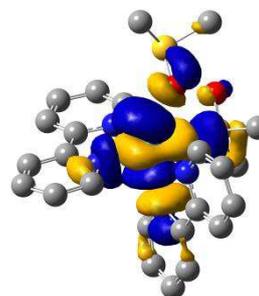
C	2.252743	-7.573415	-4.007876
C	2.118100	-6.258038	-3.613056
N	2.838941	-5.772715	-2.593523
C	3.680315	-6.575676	-1.951658
C	3.849235	-7.895539	-2.288117
C	3.123108	-8.402561	-3.341032
C	1.193756	-5.325337	-4.277964
N	1.259125	-4.055451	-3.885077
C	0.456742	-3.161137	-4.434106
C	-0.453837	-3.480136	-5.412940
C	-0.532029	-4.791593	-5.823204
C	0.297626	-5.726721	-5.248861
Ru	2.644702	-3.776894	-2.039432
S	4.491004	-3.205887	-3.821612
C	3.987966	-2.857100	-5.488136
N	2.261490	-1.828507	-1.437208
C	1.185472	-1.651295	-0.655679
C	0.805809	-0.398310	-0.229370
C	1.544153	0.699441	-0.605254
C	2.653946	0.509470	-1.392610
C	2.980378	-0.767225	-1.783204
C	0.465070	-2.869159	-0.285876
N	0.960010	-4.005234	-0.788835
C	0.377680	-5.159341	-0.492355
C	-0.724441	-5.244175	0.319141
C	-1.244468	-4.079746	0.837796
C	-0.644369	-2.881214	0.531598
S	5.452081	-2.698535	-0.362558
C	7.140759	-2.896229	-0.860805
O	4.700437	-3.857549	-1.022244
C	5.609111	-3.196190	1.334025
O	5.362793	-2.093528	-3.382464
C	5.536212	-4.608992	-4.113311
H	4.235093	-6.117315	-1.150373
H	0.819783	-6.040467	-0.924293
H	3.854670	-0.959739	-2.383645
H	0.550660	-2.149737	-4.070764
H	4.540258	-8.505519	-1.733770
H	-1.161168	-6.202604	0.536416
H	3.270829	1.332802	-1.706491
H	-1.085905	-2.719454	-5.836109
H	1.685102	-7.952132	-4.837166
H	0.232319	-6.754548	-5.554047
H	-1.039880	-1.966618	0.932181
H	-0.060441	-0.274433	0.393411
H	-1.236510	-5.088291	-6.581699
H	3.231664	-9.430479	-3.642596
H	-2.110268	-4.102751	1.477673
H	1.256367	1.685114	-0.281616
H	6.050089	-4.186607	1.380412
H	6.230535	-2.468361	1.847633
H	4.615565	-3.197427	1.767600
H	7.451028	-3.918214	-0.666219
H	7.184723	-2.651605	-1.915215
H	7.742538	-2.193671	-0.291472
H	6.356414	-4.283628	-4.745910
H	5.897576	-4.926952	-3.141736
H	4.966104	-5.402288	-4.586453
H	4.880764	-2.644430	-6.067959
H	3.446546	-3.706771	-5.891410
H	3.347412	-1.982836	-5.455968

Energies (a.u)	
Energy	-2191.4918131
Zero point correction	0.495122
Sum of electronic and thermal enthalpies	-2190.963243
Sum of electronic and thermal free energies	-2191.063028
Selected bond lengths (Å)	
Ru-O <sub>1</sub>	2.295
Ru-S <sub>2</sub>	2.629
Ru-N <sub>1</sub>	2.110(5)
Ru-N <sub>2</sub>	2.075
Ru-N <sub>3</sub>	2.080
Ru-N <sub>4</sub>	2.325
Electronic structure (in vacuo)	

SONO (hole)



SONO (electron)



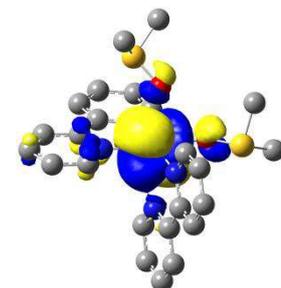
$\langle S^2 \rangle$ : 2.0102  
spin density on ruthenium: 1.802

**Table S12.** Gas phase cartesian coordinates, energies, geometrical parameters and electronic structure of the *cis*-OO-<sup>3</sup>MC state computed at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at T = 298.15 K and P = 1 Atm.

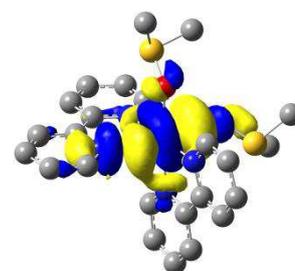
C	-0.164169	-3.853860	-1.911922
C	-0.315012	-2.566172	-1.444707
N	0.419201	-2.106684	-0.423013
C	1.308281	-2.909596	0.146961
C	1.507393	-4.202373	-0.269194
C	0.756784	-4.683214	-1.318195
C	-1.267036	-1.608890	-1.999306
N	-1.276469	-0.405711	-1.409945
C	-2.119425	0.521952	-1.844726
C	-2.987712	0.304746	-2.883765
C	-2.984365	-0.928861	-3.495503
C	-2.115587	-1.894491	-3.047323
Ru	0.056289	-0.167663	0.152367
S	2.125667	0.037102	-2.859773
C	2.216701	1.355103	-4.048576
N	-0.396314	1.840811	0.657638
C	-1.354451	2.133514	1.543032
C	-1.632745	3.443874	1.877029
C	-0.917363	4.464214	1.299714
C	0.066258	4.152424	0.389265
C	0.291439	2.830987	0.097021
C	-2.090980	1.000306	2.125781
N	-1.773899	-0.198410	1.652332
C	-2.395222	-1.265892	2.115618
C	-3.369772	-1.198445	3.083522
C	-3.702151	0.039485	3.582873
C	-3.056920	1.154447	3.100029
S	2.078854	0.899131	2.442292
C	3.563204	1.374332	1.598829
O	1.543811	-0.276018	1.614621
C	2.774437	0.109873	3.864995
O	1.839320	0.697902	-1.532670
C	3.850857	-0.388686	-2.827206
H	1.863796	-2.480012	0.962212
H	-2.098758	-2.212965	1.693079
H	1.039316	2.524789	-0.616102
H	-2.087932	1.466814	-1.330932
H	2.236966	-4.817449	0.227144
H	-3.851953	-2.094292	3.432890
H	0.649840	4.915971	-0.093821
H	-3.653507	1.088040	-3.199722
H	-0.760986	-4.210543	-2.730867
H	-2.103088	-2.863481	-3.510714
H	-3.309263	2.123741	3.487696
H	-2.410354	3.670705	2.581833
H	-3.653947	-1.139069	-4.312094
H	0.884302	-5.692825	-1.669607
H	-4.458295	0.139893	4.342947
H	-1.129956	5.488394	1.555136
H	3.445429	-0.679652	3.543029
H	3.301606	0.861910	4.444922
H	1.952732	-0.292733	4.446336
H	4.224851	0.517289	1.527385
H	3.259180	1.703550	0.610289
H	4.028410	2.188638	2.146609
H	4.430189	0.492471	-2.569748
H	3.977641	-1.162667	-2.078703
H	4.136546	-0.771775	-3.802359
H	2.917106	2.105279	-3.694956
H	2.532453	0.945424	-5.003442
H	1.221819	1.775386	-4.142819

Energies (a.u)	
Energy	-2191.510971
Zero point correction	0.494667
Sum of electronic and thermal enthalpies	-2190.981552
Sum of electronic and thermal free energies	-2191.086534
Selected bond lengths (Å)	
Ru-O <sub>1</sub>	2.089
Ru-O <sub>2</sub>	2.601
Ru-N <sub>1</sub>	2.367
Ru-N <sub>2</sub>	2.120
Ru-N <sub>3</sub>	2.055
Ru-N <sub>4</sub>	2.067
Electronic structure (in vacuo)	

SONO (hole)



SONO (electron)

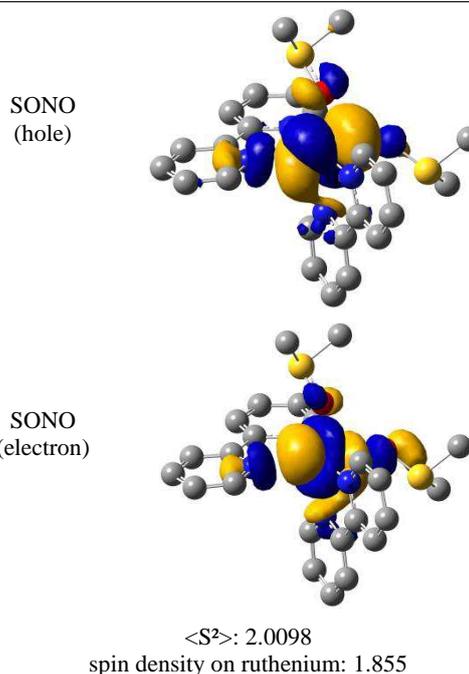


<S<sup>2</sup>>: 2.0096  
spin density on ruthenium : 1.857

**Table S13.** Gas phase cartesian coordinates, energies, geometrical parameters and electronic structure of the *cis*-OO-<sup>3</sup>MC→*cis*-OO-<sup>3</sup>MC' TS computed at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at T = 298.15 K and P = 1 Atm.

C	-0.041127	-3.843116	-1.926452
C	-0.209334	-2.561127	-1.449987
N	0.551583	-2.082388	-0.457298
C	1.489241	-2.858790	0.070002
C	1.709777	-4.143877	-0.358890
C	0.928448	-4.645798	-1.375061
C	-1.206008	-1.628835	-1.966925
N	-1.221451	-0.425920	-1.378451
C	-2.100475	0.481973	-1.781603
C	-3.002287	0.243479	-2.787002
C	-2.994517	-0.991229	-3.396884
C	-2.087578	-1.936064	-2.981312
Ru	0.173329	-0.146707	0.123153
S	1.938048	-0.047980	-3.005403
C	1.798519	1.172348	-4.289560
N	-0.261410	1.872981	0.614666
C	-1.225600	2.194052	1.483857
C	-1.471404	3.511463	1.814246
C	-0.719047	4.510946	1.246936
C	0.268527	4.170742	0.351489
C	0.462093	2.842825	0.063492
C	-1.997651	1.081705	2.060791
N	-1.640059	-0.133932	1.666778
C	-2.285244	-1.185244	2.135329
C	-3.325068	-1.083500	3.029240
C	-3.703712	0.173276	3.442069
C	-3.034707	1.271026	2.953169
S	1.963944	0.801713	2.662711
C	3.541042	1.469399	2.205906
O	1.672156	-0.241400	1.577902
C	2.452611	-0.177443	4.054389
O	1.717425	0.694811	-1.710087
C	3.690064	-0.325361	-3.107784
H	2.067277	-2.413998	0.861018
H	-1.953789	-2.147532	1.778037
H	1.209546	2.516245	-0.640484
H	-2.069319	1.428545	-1.270714
H	2.479790	-4.736724	0.102124
H	-3.823251	-1.967254	3.386976
H	0.880097	4.917046	-0.123920
H	-3.696903	1.011055	-3.078625
H	-0.660872	-4.215476	-2.721031
H	-2.070736	-2.905510	-3.443662
H	-3.327520	2.255153	3.268168
H	-2.246798	3.760458	2.513936
H	-3.690063	-1.218120	-4.186889
H	1.070779	-5.650576	-1.734546
H	-4.515179	0.301142	4.138306
H	-0.905124	5.540805	1.500305
H	3.233240	-0.866935	3.750100
H	2.802399	0.492347	4.834573
H	1.574371	-0.712594	4.397156
H	4.244506	0.655590	2.063640
H	3.397867	2.018267	1.281716
H	3.870153	2.143607	2.991289
H	4.205928	0.618958	-2.965156
H	3.951474	-1.025071	-2.322118
H	3.922441	-0.756578	-4.076964
H	2.457888	2.003926	-4.061531
H	2.059532	0.715481	-5.239504
H	0.765184	1.499779	-4.311914

Energies (a.u)	
Energy	-2191.5106574
Zero point correction	0.494337
Sum of electronic and thermal enthalpies	-2190.982333
Sum of electronic and thermal free energies	-2191.085314
Selected bond lengths (Å)	
Ru-O <sub>1</sub>	2.091
Ru-O <sub>2</sub>	2.540
Ru-N <sub>1</sub>	2.381
Ru-N <sub>2</sub>	2.124
Ru-N <sub>3</sub>	2.056
Ru-N <sub>4</sub>	2.068
Electronic structure (in vacuo)	

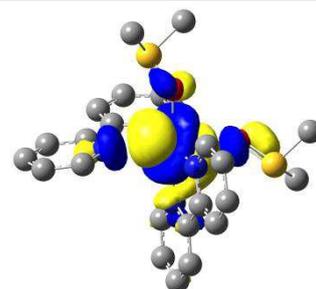


**Table S14.** Gas phase cartesian coordinates, energies, geometrical parameters and electronic structure of the *cis*-OO-<sup>3</sup>MC' state computed at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at T = 298.15 K and P = 1 Atm.

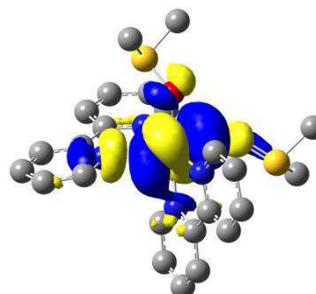
C -0.596663 -3.869323 -1.646142  
 C -0.704961 -2.528533 -1.337908  
 N 0.200435 -1.927876 -0.558097  
 C 1.211821 -2.641139 -0.072301  
 C 1.374389 -3.977796 -0.339774  
 C 0.450832 -4.603499 -1.144957  
 C -1.802163 -1.691240 -1.848625  
 N -1.720615 -0.397060 -1.566674  
 C -2.665799 0.420675 -1.990650  
 C -3.746834 -0.006771 -2.724859  
 C -3.842874 -1.348438 -3.015766  
 C -2.861491 -2.203651 -2.572348  
 Ru 0.104189 0.146264 -0.119639  
 S 1.678804 -0.318950 -2.904132  
 C 1.694076 0.806375 -4.271257  
 N -0.005440 2.128677 0.414017  
 C -0.823266 2.422434 1.432949  
 C -0.967782 3.716252 1.884675  
 C -0.256066 4.724789 1.280682  
 C 0.587557 4.412828 0.238572  
 C 0.683789 3.103913 -0.163350  
 C -1.525852 1.279468 2.007304  
 N -1.247988 0.097232 1.442445  
 C -1.845758 -0.995483 1.898084  
 C -2.742870 -0.970381 2.935209  
 C -3.035565 0.240880 3.521216  
 C -2.420939 1.376461 3.051196  
 S 2.158157 0.657323 2.829824  
 C 3.800456 1.314327 2.659607  
 O 1.928569 -0.189362 1.601187  
 C 2.481618 -0.488030 4.149330  
 O 1.405866 0.585466 -1.696822  
 C 3.412915 -0.670064 -2.798974  
 H 1.894500 -2.099528 0.561330  
 H -1.586766 -1.916094 1.404649  
 H 1.324754 2.801138 -0.972960  
 H -2.550107 1.460743 -1.728880  
 H 2.208459 -4.510871 0.081144  
 H -3.202146 -1.883355 3.270171  
 H 1.164072 5.170047 -0.262632  
 H -4.493336 0.694880 -3.052974  
 H -1.322028 -4.340775 -2.282190  
 H -2.934827 -3.253662 -2.786229  
 H -2.640864 2.330203 3.493883  
 H -1.629283 3.938284 2.701525  
 H -4.676762 -1.729390 -3.580658  
 H 0.542265 -5.650051 -1.381274  
 H -3.737863 0.302039 4.335090  
 H -0.359409 5.741114 1.620462  
 H 3.272549 -1.165974 3.844314  
 H 2.765335 0.069903 5.036737  
 H 1.563568 -1.032949 4.337447  
 H 4.488997 0.498052 2.465208  
 H 3.785809 2.006979 1.825854  
 H 4.064856 1.841692 3.571333  
 H 3.958300 0.262103 -2.693727  
 H 3.559789 -1.301613 -1.930117  
 H 3.710419 -1.202414 -3.697752  
 H 2.373039 1.624344 -4.053626  
 H 2.007600 0.261099 -5.156696  
 H 0.680610 1.167721 -4.403384

Energies (a.u)	
Energy	-2191.5106986
Zero point correction	0.494274
Sum of electronic and thermal enthalpies	-2190.981502
Sum of electronic and thermal free energies	-2191.088214
Selected bond lengths (Å)	
Ru-O1	2.091(5)
Ru-O2	2.530
Ru-N1	2.391
Ru-N2	2.122
Ru-N3	2.056
Ru-N4	2.067
Electronic structure (in vacuo)	

SONO (hole)



SONO (electron)

 $\langle S^2 \rangle$ : 2.0100

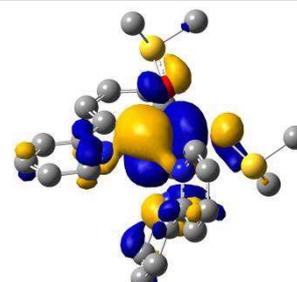
spin density on ruthenium: 1.857

**Table S15.** Gas phase cartesian coordinates, energies, geometrical parameters and electronic structure of the *cis*-OO-<sup>3</sup>MC' → *cis*-OO-<sup>3</sup>MLCT TS computed at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at T = 298.15 K and P = 1 Atm.

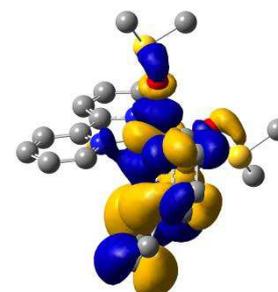
C	2.043349	-7.816060	-3.919896
C	1.998311	-6.468287	-3.590223
N	2.917493	-5.935403	-2.762251
C	3.888806	-6.704599	-2.272076
C	3.984228	-8.035492	-2.564078
C	3.035613	-8.601616	-3.404040
C	1.018030	-5.537869	-4.075048
N	1.377269	-4.224983	-3.977978
C	0.476119	-3.298632	-4.372530
C	-0.738509	-3.615747	-4.886189
C	-1.106451	-4.959566	-4.990211
C	-0.219436	-5.911756	-4.575130
Ru	2.704040	-3.926199	-2.399901
S	4.313588	-4.324931	-5.110496
C	3.911260	-3.197625	-6.416991
N	2.372009	-1.925217	-2.014906
C	1.383970	-1.653856	-1.155909
C	1.073060	-0.356248	-0.812687
C	1.793519	0.676488	-1.365061
C	2.809204	0.386000	-2.247625
C	3.066384	-0.929522	-2.546074
C	0.687799	-2.826166	-0.628948
N	1.144612	-4.007752	-1.066169
C	0.568313	-5.127822	-0.651930
C	-0.483589	-5.129584	0.229159
C	-0.960375	-3.922065	0.685422
C	-0.370219	-2.758507	0.249086
S	4.756270	-2.883667	0.058254
C	6.396717	-2.493692	-0.492546
O	4.287346	-3.992308	-0.879600
C	5.157198	-3.725825	1.565482
O	4.193919	-3.484754	-3.827884
C	6.062988	-4.445713	-5.360792
H	4.582994	-6.208651	-1.615409
H	0.971674	-6.043799	-1.046874
H	3.843098	-1.222025	-3.232514
H	0.792961	-2.272391	-4.281976
H	4.777945	-8.623112	-2.138898
H	-0.917928	-6.061956	0.543060
H	3.395301	1.163964	-2.704004
H	-1.396634	-2.832605	-5.219686
H	1.316081	-8.225345	-4.597997
H	-0.480198	-6.955026	-4.616310
H	-0.736766	-1.808032	0.590045
H	0.277134	-0.148581	-0.121558
H	-2.070374	-5.237429	-5.378404
H	3.086145	-9.646890	-3.657365
H	-1.788275	-3.883488	1.372899
H	1.562252	1.696361	-1.109067
H	5.827986	-4.549834	1.345086
H	5.618381	-3.013764	2.243756
H	4.228649	-4.088961	1.990840
H	6.985630	-3.404355	-0.530813
H	6.303968	-2.055714	-1.480213
H	6.831178	-1.772537	0.193636
H	6.501395	-3.453800	-5.328960
H	6.458903	-5.070070	-4.568015
H	6.236610	-4.920643	-6.322028
H	4.510317	-2.298440	-6.316387
H	4.106342	-3.692676	-7.363967
H	2.853249	-2.976465	-6.332290

Energies (a.u)	
Energy	-2191.4962922
Zero point correction	0.492483
Sum of electronic and thermal enthalpies	-2190.970116
Sum of electronic and thermal free energies	-2191.070726
Selected bond lengths (Å)	
Ru-O <sub>1</sub>	2.196
Ru-O <sub>2</sub>	2.110
Ru-N <sub>1</sub>	2.054
Ru-N <sub>2</sub>	2.064(5)
Ru-N <sub>3</sub>	2.053
Ru-N <sub>4</sub>	2.083
Electronic structure (in vacuo)	

SONO  
(hole)



SONO  
(electron)



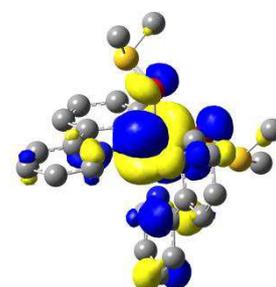
<S<sup>2</sup>>: 2.0314  
spin density on ruthenium: 1.341

**Table S16.** Gas phase cartesian coordinates, energies, geometrical parameters and electronic structure of the *cis*-OO-<sup>3</sup>MLCT state computed at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at T = 298.15 K and P = 1 Atm.

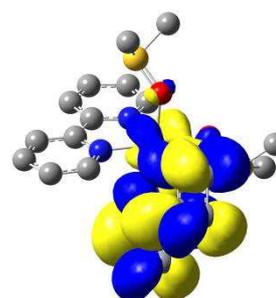
C 1.998877 -7.776952 -3.854683  
 C 1.970021 -6.395485 -3.594513  
 N 2.946628 -5.844724 -2.804867  
 C 3.918133 -6.622584 -2.308354  
 C 3.987825 -7.956187 -2.546946  
 C 2.988217 -8.545955 -3.342470  
 C 1.028307 -5.489465 -4.097687  
 N 1.215529 -4.171655 -3.743728  
 C 0.354417 -3.237961 -4.185499  
 C -0.691538 -3.521613 -4.993652  
 C -0.899674 -4.863328 -5.372357  
 C -0.055765 -5.821984 -4.927832  
 Ru 2.711035 -3.861504 -2.460207  
 S 4.039913 -4.345181 -5.239265  
 C 4.247410 -3.179261 -6.553903  
 N 2.345824 -1.856793 -2.055477  
 C 1.430803 -1.626297 -1.108489  
 C 1.090314 -0.341455 -0.746935  
 C 1.706998 0.717336 -1.372278  
 C 2.651700 0.467537 -2.342387  
 C 2.942771 -0.837739 -2.655500  
 C 0.844752 -2.827015 -0.512414  
 N 1.318447 -3.990177 -0.980794  
 C 0.830841 -5.135594 -0.522749  
 C -0.145511 -5.177794 0.441314  
 C -0.635496 -3.991176 0.935865  
 C -0.136258 -2.803318 0.452059  
 S 4.511711 -2.921234 0.074983  
 C 6.016711 -2.071964 -0.317770  
 O 4.295757 -3.872572 -1.109516  
 C 5.104335 -3.989876 1.355958  
 O 3.979060 -3.430477 -3.989673  
 C 5.669215 -5.036778 -5.187670  
 H 4.645543 -6.116340 -1.696961  
 H 1.241839 -6.031599 -0.953484  
 H 3.663803 -1.101139 -3.411151  
 H 0.550511 -2.228598 -3.866555  
 H 4.785372 -8.539178 -2.124036  
 H -0.514500 -6.127327 0.785978  
 H 3.153569 1.268108 -2.856424  
 H -1.342518 -2.735295 -5.328749  
 H 1.231994 -8.217246 -4.466001  
 H -0.208814 -6.849230 -5.205403  
 H -0.517165 -1.868940 0.820639  
 H 0.351652 -0.162788 0.012492  
 H -1.728028 -5.123394 -6.008512  
 H 3.010067 -9.603304 -3.543087  
 H -1.406085 -3.986878 1.688012  
 H 1.449661 1.728015 -1.104438  
 H 5.938313 -4.571400 0.976780  
 H 5.404961 -3.373687 2.198449  
 H 4.283083 -4.634687 1.647258  
 H 6.778290 -2.801818 -0.572399  
 H 5.810602 -1.419918 -1.158865  
 H 6.309504 -1.480241 0.544841  
 H 6.393402 -4.242162 -5.042090  
 H 5.689992 -5.746182 -4.367978  
 H 5.838859 -5.557906 -6.125679  
 H 5.075418 -2.516784 -6.324330  
 H 4.432844 -3.736364 -7.467702  
 H 3.317372 -2.629732 -6.646351

Energies (a.u)	
Energy	-2191.5040139
Zero point correction	0.494515
Sum of electronic and thermal enthalpies	-2190.975827
Sum of electronic and thermal free energies	-2191.075953
Selected bond lengths (Å)	
Ru-O <sub>1</sub>	2.033
Ru-O <sub>2</sub>	2.082
Ru-N <sub>1</sub>	1.995
Ru-N <sub>2</sub>	2.027
Ru-N <sub>3</sub>	2.077(5)
Ru-N <sub>4</sub>	2.036
Electronic structure (in vacuo)	

SONO (hole)



SONO (electron)

<S<sup>2</sup>>: 2.0158

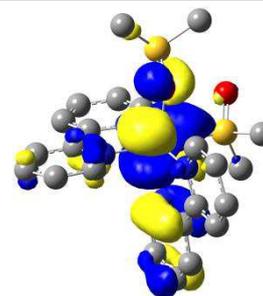
spin density on ruthenium: 0.923

**Table S17.** Gas phase cartesian coordinates, energies, geometrical parameters and electronic structure of the *cis*-SO<sup>-3</sup>MLCT state computed at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at T = 298.15 K and P = 1 Atm.

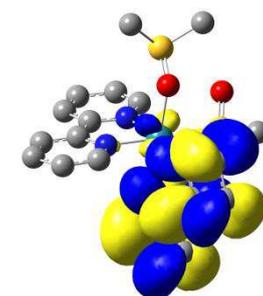
C 2.272635 -7.532616 -4.165311  
 C 2.156786 -6.200681 -3.729202  
 N 2.929519 -5.777372 -2.684546  
 C 3.773181 -6.622816 -2.086218  
 C 3.909668 -7.918856 -2.471647  
 C 3.135098 -8.377097 -3.548494  
 C 1.293723 -5.236762 -4.270885  
 N 1.332738 -3.983222 -3.681203  
 C 0.483742 -3.023531 -4.107158  
 C -0.390274 -3.209519 -5.116946  
 C -0.429479 -4.473576 -5.748799  
 C 0.393145 -5.460257 -5.324791  
 Ru 2.715999 -3.798508 -2.275999  
 S 4.374331 -3.399212 -3.934274  
 C 3.684682 -2.934746 -5.495341  
 N 2.281359 -1.804334 -1.779675  
 C 1.280290 -1.656821 -0.900898  
 C 0.834240 -0.409097 -0.525897  
 C 1.429199 0.710399 -1.059816  
 C 2.469410 0.551454 -1.944733  
 C 2.868081 -0.721285 -2.274083  
 C 0.716750 -2.898908 -0.374178  
 N 1.272259 -4.024469 -0.839444  
 C 0.832319 -5.203612 -0.419374  
 C -0.182532 -5.318567 0.496740  
 C -0.763040 -4.169894 0.982748  
 C -0.308659 -2.947670 0.542162  
 S 5.061382 -2.618065 -0.363978  
 C 6.772750 -2.925502 -0.683990  
 O 4.344051 -3.825883 -1.011110  
 C 5.008969 -2.999449 1.366213  
 O 5.306308 -2.351383 -3.483829  
 C 5.316129 -4.826951 -4.380659  
 H 4.344309 -6.208596 -1.271996  
 H 1.312732 -6.068534 -0.840332  
 H 3.699575 -0.889884 -2.936928  
 H 0.550072 -2.077301 -3.598985  
 H 4.593822 -8.566684 -1.955078  
 H -0.509251 -6.293292 0.812434  
 H 2.974938 1.395876 -2.378707  
 H -1.039246 -2.409795 -5.422707  
 H 1.670585 -7.877803 -4.986179  
 H 0.357907 -6.429343 -5.788994  
 H -0.756228 -2.043882 0.911427  
 H 0.027688 -0.306019 0.175980  
 H -1.117640 -4.652332 -6.556781  
 H 3.221110 -9.397390 -3.880900  
 H -1.566470 -4.221340 1.697960  
 H 1.086530 1.692386 -0.781012  
 H 5.386229 -4.004352 1.524532  
 H 5.617405 -2.266253 1.888159  
 H 3.978433 -2.916265 1.692169  
 H 7.017707 -3.936536 -0.374987  
 H 6.921451 -2.775746 -1.746685  
 H 7.346302 -2.194714 -0.120438  
 H 6.066834 -4.498491 -5.092730  
 H 5.780821 -5.197254 -3.474008  
 H 4.659305 -5.580252 -4.803625  
 H 4.512226 -2.707657 -6.160238  
 H 3.076251 -3.751810 -5.870317  
 H 3.070403 -2.055510 -5.333961

Energies (a.u)	
Energy	-2191.4836204
Zero point correction	0.495423
Sum of electronic and thermal enthalpies	-2190.955034
Sum of electronic and thermal free energies	-2191.052429
Selected bond lengths (Å)	
Ru-O <sub>1</sub>	2.062
Ru-S <sub>2</sub>	2.379
Ru-N <sub>1</sub>	2.048
Ru-N <sub>2</sub>	2.100
Ru-N <sub>3</sub>	2.032
Ru-N <sub>4</sub>	1.980
Electronic structure (in vacuo)	

SONO  
(hole)



SONO  
(electron)



$\langle S^2 \rangle$ : 2.0185  
 spin density on ruthenium: 0.887

**Table S18.** Gas phase cartesian coordinates, energies, geometrical parameters and electronic structure of the *cis*-SO-<sup>3</sup>MLCT→*cis*-OO-<sup>3</sup>MC TS computed at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at T = 298.15 K and P = 1 Atm.

C	2.101892	-7.542357	-4.147336
C	2.069960	-6.210739	-3.743090
N	2.922228	-5.771578	-2.792944
C	3.784963	-6.618707	-2.230787
C	3.853870	-7.934142	-2.585403
C	2.991559	-8.401928	-3.571032
C	1.163488	-5.222599	-4.242033
N	1.462629	-3.926375	-3.908081
C	0.605586	-2.954586	-4.302157
C	-0.507884	-3.202386	-5.029765
C	-0.819458	-4.523635	-5.372674
C	0.018114	-5.520528	-4.967480
Ru	2.695007	-3.801001	-2.309231
S	4.571167	-3.302521	-3.929402
C	4.044244	-2.925803	-5.578100
N	2.248337	-1.830779	-1.782111
C	1.217730	-1.694529	-0.936649
C	0.753658	-0.452728	-0.563961
C	1.363401	0.674417	-1.063619
C	2.435226	0.527261	-1.912030
C	2.848805	-0.740658	-2.243058
C	0.650497	-2.944462	-0.434279
N	1.246302	-4.062692	-0.870079
C	0.815234	-5.246345	-0.448697
C	-0.228263	-5.374921	0.430836
C	-0.854949	-4.233294	0.877749
C	-0.411370	-3.007130	0.439826
S	5.110970	-2.619549	-0.400907
C	6.842068	-2.859134	-0.677288
O	4.439773	-3.831857	-1.079027
C	5.036844	-3.024726	1.324304
O	5.414751	-2.192919	-3.439759
C	5.624258	-4.693447	-4.239002
H	4.422694	-6.194517	-1.473208
H	1.330257	-6.107602	-0.835635
H	3.703791	-0.899725	-2.878574
H	0.879958	-1.950079	-4.028648
H	4.562468	-8.584488	-2.104933
H	-0.541192	-6.352606	0.751341
H	2.955127	1.377578	-2.316554
H	-1.130346	-2.384182	-5.345998
H	1.437523	-7.883909	-4.920338
H	-0.213459	-6.546649	-5.191904
H	-0.892868	-2.109335	0.779959
H	-0.075896	-0.360084	0.112114
H	-1.707629	-4.749099	-5.936143
H	3.026491	-9.432413	-3.880867
H	-1.683836	-4.294873	1.562439
H	1.008939	1.652297	-0.785442
H	5.450926	-4.015376	1.480484
H	5.599985	-2.274609	1.872179
H	3.995719	-2.990128	1.624564
H	7.112049	-3.870351	-0.389908
H	7.018491	-2.670868	-1.729421
H	7.374848	-2.128587	-0.074892
H	6.430312	-4.357391	-4.884058
H	6.010315	-5.013156	-3.277624
H	5.049912	-5.490298	-4.700094
H	4.928154	-2.701661	-6.166976
H	3.497280	-3.772152	-5.980353
H	3.397916	-2.056939	-5.521780

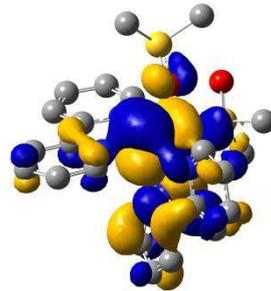
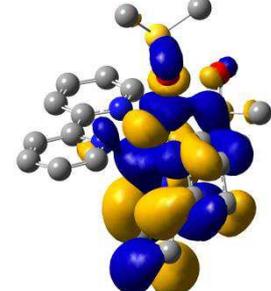
  

Energies (a.u)	
Energy	-2191.4779155
Zero point correction	0.493194
Sum of electronic and thermal enthalpies	-2190.951533
Sum of electronic and thermal free energies	-2191.049558

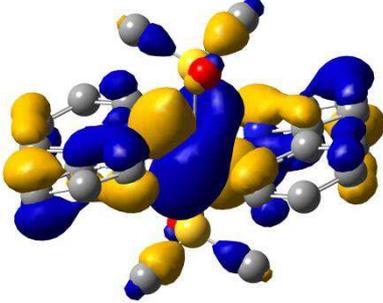
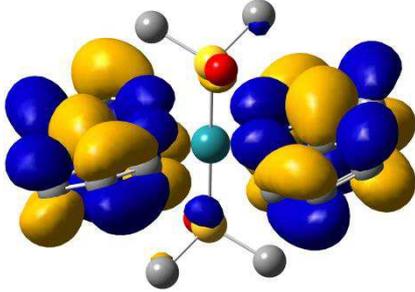
  

Selected bond lengths (Å)	
Ru-O <sub>1</sub>	2.135
Ru-S <sub>2</sub>	2.528(5)
Ru-N <sub>1</sub>	2.059
Ru-N <sub>2</sub>	2.088
Ru-N <sub>3</sub>	2.042
Ru-N <sub>4</sub>	2.022(5)

Electronic structure (in vacuo)	
SONO (hole)	
SONO (electron)	
$\langle S^2 \rangle$ : 2.0272 spin density on ruthenium: 1.203	

**Table S19.** Gas phase cartesian coordinates, energies, geometrical parameters and electronic structure of the *trans*-SS-GS state computed at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at T = 298.15 K and P = 1 Atm.

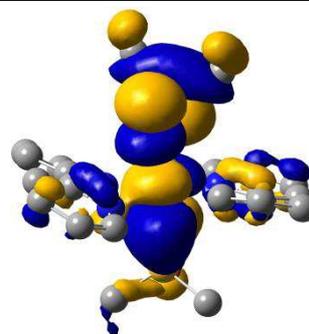
C	3.986557	1.458842	0.326575	<b>Energies (a.u)</b>	
C	2.833719	0.728903	0.138494	Energy	-2191.5385608
N	1.633272	1.320024	0.062700	Zero point correction	0.497771
C	1.584244	2.646165	0.043117	Sum of electronic and thermal enthalpies	-2191.007718
C	2.695454	3.436576	0.208938	Sum of electronic and thermal free energies	-2191.103738
C	3.916375	2.831039	0.388757	<b>Selected bond lengths (Å)</b>	
C	2.831419	-0.707257	-0.131925	Ru-O <sub>1</sub>	2.324
N	1.641680	-1.210853	-0.483489	Ru-S <sub>2</sub>	2.324
C	1.599316	-2.447926	-0.953206	Ru-N <sub>1</sub>	2.101
C	2.700728	-3.263848	-1.025386	Ru-N <sub>2</sub>	2.096
C	3.907736	-2.779478	-0.580128	Ru-N <sub>3</sub>	2.101
C	3.974115	-1.476951	-0.146323	Ru-N <sub>4</sub>	2.096
Ru	0.000000	0.000000	0.000000	<b>Electronic structure (in vacuo)</b>	
S	-0.267093	0.794200	-2.167650	HOMO	
N	-1.641680	1.210853	0.483489	LUMO	
C	-2.831419	0.707257	0.131925		
C	-3.974115	1.476951	0.146323		
C	-3.907736	2.779478	0.580128		
C	-2.700728	3.263848	1.025386		
C	-1.599316	2.447926	0.953206		
C	-2.833719	-0.728903	-0.138494		
N	-1.633272	-1.320024	-0.062700		
C	-1.584244	-2.646165	-0.043117		
C	-2.695454	-3.436576	-0.208938		
C	-3.916375	-2.831039	-0.388757		
C	-3.986557	-1.458842	-0.326575		
S	0.267093	-0.794200	2.167650		
H	-0.623554	-3.080157	0.159073		
H	0.642828	-2.795493	-1.296213		
H	0.623554	3.080157	-0.159073		
H	-0.642828	2.795493	1.296213		
H	-2.594433	-4.507095	-0.184683		
H	2.602456	-4.261280	-1.415431		
H	2.594433	4.507095	0.184683		
H	-2.602456	4.261280	1.415431		
C	1.519611	-0.012430	3.150254		
C	-1.150472	-0.474055	3.183231		
C	-1.519611	0.012430	-3.150254		
C	1.150472	0.474055	-3.183231		
H	-4.938394	-0.965924	-0.397294		
H	-4.914403	1.062152	-0.166760		
H	4.914403	-1.062152	0.166760		
H	4.938394	0.965924	0.397294		
H	-4.790285	3.395896	0.592513		
H	-4.808204	-3.415821	-0.536789		
H	4.790285	-3.395896	-0.592513		
H	4.808204	3.415821	0.536789		
H	0.992225	0.984351	-4.127806		
H	2.012748	0.889016	-2.673478		
H	1.270223	-0.594796	-3.326053		
H	-1.465262	0.433912	-4.148841		
H	-1.363895	-1.061591	-3.163498		
H	-2.475955	0.256654	-2.703211		
O	-0.520581	2.239536	-2.175017		
H	1.465262	-0.433912	4.148841		
H	2.475955	-0.256654	2.703211		
H	1.363895	1.061591	3.163498		
H	-0.992225	-0.984351	4.127806		
H	-1.270223	0.594796	3.326053		
H	-2.012748	-0.889016	2.673478		
O	0.520581	-2.239536	2.175017		

**Table S20.** Gas phase cartesian coordinates, energies, geometrical parameters and electronic structure of the *trans*-SS-GS→*trans*-SO-GS TS computed at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at T = 298.15 K and P = 1 Atm.

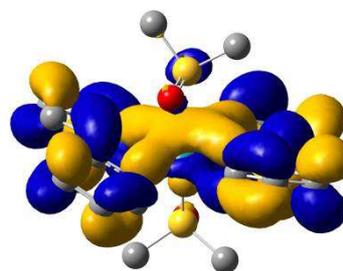
C	2.594237	0.796062	2.318368
C	1.699568	1.685760	1.765925
N	2.009477	2.977032	1.597787
C	3.250148	3.370935	1.855593
C	4.198215	2.535037	2.392937
C	3.853331	1.230765	2.661142
C	0.414709	1.285408	1.196284
N	-0.214292	2.243682	0.503198
C	-1.286057	1.908728	-0.195986
C	-1.818137	0.642663	-0.197824
C	-1.218251	-0.324338	0.572063
C	-0.076226	0.000937	1.265845
Ru	0.493095	4.197909	0.847971
S	1.932395	3.853756	-1.668319
N	1.274291	6.097372	1.158087
C	0.890980	6.989888	0.241224
C	1.516423	8.210580	0.118200
C	2.525173	8.540821	0.990892
C	2.855004	7.653607	1.989591
C	2.206879	6.444904	2.030395
C	-0.321128	6.624856	-0.491393
N	-0.864158	5.453447	-0.127616
C	-2.101884	5.177737	-0.515232
C	-2.809657	5.988447	-1.368632
C	-2.212009	7.135093	-1.837412
C	-0.960397	7.467853	-1.372994
S	-0.837591	4.231201	2.580138
H	-2.541467	4.295136	-0.087523
H	-1.732233	2.685600	-0.785827
H	3.490263	4.380654	1.581107
H	2.438001	5.722932	2.794464
H	-3.812446	5.719898	-1.649881
H	-2.693800	0.432670	-0.785719
H	5.188461	2.907386	2.586819
H	3.604933	7.885851	2.724709
C	-0.236556	3.353349	3.997808
C	-1.026737	5.855290	3.263017
C	1.825928	4.533791	-3.305802
C	2.923480	2.424853	-2.032090
H	-0.501861	8.392169	-1.672599
H	1.210163	8.908241	-0.639061
H	0.430277	-0.745333	1.849664
H	2.324122	-0.234597	2.455685
H	3.026766	9.489881	0.909076
H	-2.727311	7.784721	-2.524330
H	-1.619607	-1.322177	0.619684
H	4.564378	0.549425	3.096533
H	3.860859	2.764853	-2.463017
H	3.107146	1.914760	-1.092456
H	2.388864	1.773047	-2.716131
H	2.835228	4.749567	-3.644668
H	1.331270	3.825284	-3.962988
H	1.248523	5.448929	-3.238716
O	2.775724	4.782138	-0.855770
H	-0.936485	3.524474	4.809380
H	-0.229191	2.300831	3.739630
H	0.760842	3.696949	4.251567
H	-1.792901	5.786749	4.028619
H	-0.085125	6.202492	3.673000
H	-1.354612	6.502883	2.457780
O	-2.173556	3.722559	2.272058

Energies (a.u)	
Energy	-2191.51320189
Zero point correction	0.496923
Sum of electronic and thermal enthalpies	-2190.983571
Sum of electronic and thermal free energies	-2191.080036
Selected bond lengths (Å)	
Ru-S <sub>1</sub>	2.919
Ru-O <sub>1</sub>	2.908
Ru-S <sub>2</sub>	2.184
Ru-N <sub>1</sub>	2.077
Ru-N <sub>2</sub>	2.090
Ru-N <sub>3</sub>	2.107
Ru-N <sub>4</sub>	2.086
Electronic structure (in vacuo)	

HOMO



LUMO

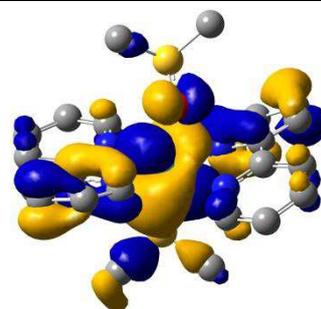


**Table S21.** Gas phase cartesian coordinates, energies, geometrical parameters and electronic structure of the *trans*-SO-GS state computed at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at T = 298.15 K and P = 1 Atm.

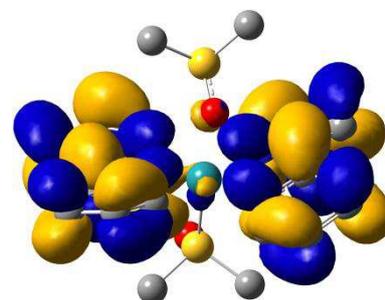
C	-3.935626	-1.318603	-0.124785
C	-2.791330	-0.552306	-0.155581
N	-1.645576	-1.027532	-0.663313
C	-1.660323	-2.204765	-1.273113
C	-2.773824	-3.009222	-1.306667
C	-3.921455	-2.574709	-0.686139
C	-2.765739	0.871691	0.176936
N	-1.599718	1.480073	-0.065320
C	-1.564103	2.804794	-0.058513
C	-2.646014	3.581844	0.269715
C	-3.822430	2.955536	0.614528
C	-3.885830	1.584860	0.547720
Ru	-0.002246	0.162324	-0.186608
S	0.376379	0.409503	-2.372510
N	1.626263	-1.168127	-0.197707
C	2.829567	-0.587715	-0.098443
C	3.992252	-1.286114	-0.336623
C	3.926219	-2.625083	-0.643531
C	2.694651	-3.233543	-0.671380
C	1.577240	-2.466782	-0.448101
C	2.804747	0.795155	0.371802
N	1.582134	1.315888	0.524036
C	1.468520	2.474073	1.158103
C	2.549783	3.210129	1.576274
C	3.812347	2.719512	1.338546
C	3.937189	1.484278	0.748779
S	-0.367853	-1.568866	2.493153
H	0.468561	2.812738	1.353613
H	-0.626955	3.255684	-0.335780
H	-0.753396	-2.480134	-1.780333
H	0.601000	-2.911496	-0.460615
H	2.395019	4.147092	2.081278
H	-2.561047	4.653968	0.255848
H	-2.732853	-3.954577	-1.817959
H	2.588964	-4.284133	-0.875350
C	-1.704807	-1.606704	3.654474
C	0.988436	-1.446016	3.630148
C	1.747602	1.442832	-2.820369
C	-0.928797	1.264782	-3.215141
H	4.910141	1.051156	0.607859
H	4.945038	-0.792855	-0.279906
H	-4.810104	1.078806	0.757141
H	-4.842013	-0.929458	0.301409
H	4.824758	-3.184369	-0.840586
H	4.686617	3.272650	1.636512
H	-4.688553	3.527764	0.899935
H	-4.808117	-3.185493	-0.674508
H	-0.703852	1.234774	-4.276305
H	-1.846459	0.724180	-3.011516
H	-1.001471	2.285654	-2.855925
H	1.772619	1.512687	-3.902866
H	1.641479	2.420300	-2.360834
H	2.645663	0.949638	-2.466587
O	0.561835	-0.881632	-3.046194
H	-1.660898	-0.715551	4.272251
H	-2.625520	-1.635861	3.082998
H	-1.615090	-2.507847	4.253850
H	0.840033	-0.579649	4.266674
H	1.034039	-2.360925	4.213782
H	1.893875	-1.341994	3.042448
O	-0.476886	-0.183973	1.860972

Energies (a.u)	
Energy	-2191.55159200
Zero point correction	0.497758
Sum of electronic and thermal enthalpies	-2191.020844
Sum of electronic and thermal free energies	-2191.117357
Selected bond lengths (Å)	
Ru-O <sub>1</sub>	2.130
Ru-S <sub>2</sub>	2.232
Ru-N <sub>1</sub>	2.085
Ru-N <sub>2</sub>	2.103
Ru-N <sub>3</sub>	2.084
Ru-N <sub>4</sub>	2.074
Electronic structure (in vacuo)	

HOMO



LUMO

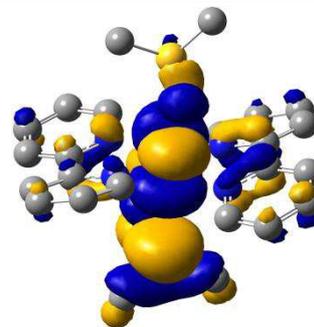


**Table S22.** Gas phase cartesian coordinates, energies, geometrical parameters and electronic structure of the *trans*-SO-GS→*trans*-OO-GS TS computed at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at T = 298.15 K and P = 1 Atm.

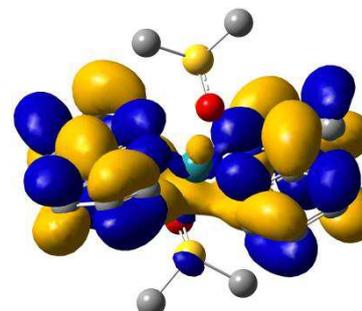
C	1.791846	0.750108	2.416134
C	0.929466	1.625958	1.793718
N	1.374773	2.735798	1.190401
C	2.682114	2.915310	1.071166
C	3.601015	2.068559	1.642215
C	3.145722	0.987532	2.361355
C	-0.487095	1.343379	1.563842
N	-1.108596	2.237203	0.786178
C	-2.299287	1.931623	0.292683
C	-2.964474	0.774545	0.613456
C	-2.370248	-0.103218	1.491532
C	-1.107547	0.177092	1.956151
Ru	-0.137290	4.060464	0.687585
S	0.280546	3.478474	-2.083613
N	0.822694	5.918603	0.564776
C	0.130219	6.837414	-0.119608
C	0.719159	7.994260	-0.578809
C	2.040693	8.238909	-0.288670
C	2.725931	7.331064	0.483630
C	2.078724	6.187416	0.882496
C	-1.302324	6.563214	-0.225334
N	-1.680342	5.382064	0.276165
C	-2.973175	5.152282	0.451210
C	-3.947938	6.032830	0.049988
C	-3.565465	7.208309	-0.553888
C	-2.223705	7.484932	-0.672705
S	0.252508	4.919138	3.642796
H	-3.227244	4.231671	0.944763
H	-2.725367	2.645476	-0.390530
H	2.984318	3.751628	0.468110
H	2.581271	5.456934	1.489623
H	-4.984205	5.795125	0.212970
H	-3.930139	0.574088	0.184315
H	4.652312	2.258057	1.516857
H	3.749892	7.494097	0.769297
C	-0.076676	4.114810	5.184250
C	-0.583544	6.457322	3.927780
C	0.007008	4.138919	-3.710633
C	0.683091	1.808852	-2.537077
H	-1.900817	8.423546	-1.084081
H	0.151752	8.704562	-1.151636
H	-0.601920	-0.520526	2.598248
H	1.417102	-0.127095	2.910970
H	2.519775	9.135296	-0.643635
H	-4.299806	7.916532	-0.897840
H	-2.869941	-1.009989	1.786756
H	3.835633	0.313426	2.839789
H	1.557674	1.833733	-3.180779
H	0.904532	1.273063	-1.620324
H	-0.163625	1.353853	-3.041951
H	0.927262	4.020369	-4.275822
H	-0.818152	3.615824	-4.183847
H	-0.230053	5.190666	-3.598558
O	1.532740	4.109099	-1.561628
H	-1.150328	4.063308	5.332769
H	0.354624	3.122002	5.127753
H	0.405168	4.682599	5.974718
H	-1.609736	6.256787	4.217976
H	-0.052299	7.000237	4.704299
H	-0.546719	7.015548	2.998549
O	-0.654408	4.160109	2.665131

Energies (a.u)	
Energy	-2191.50962757
Zero point correction	0.495648
Sum of electronic and thermal enthalpies	-2190.980787
Sum of electronic and thermal free energies	-2191.079744
Selected bond lengths (Å)	
Ru-O <sub>1</sub>	2.046
Ru-S <sub>2</sub>	2.862
Ru-O <sub>2</sub>	2.802
Ru-N <sub>1</sub>	2.073
Ru-N <sub>2</sub>	2.095
Ru-N <sub>3</sub>	2.072
Ru-N <sub>4</sub>	2.068
Electronic structure (in vacuo)	

HOMO



LUMO

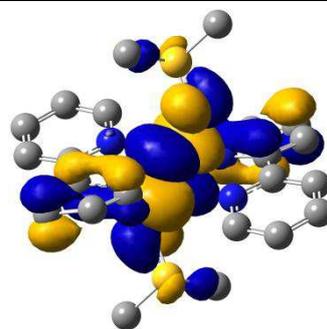


**Table S23.** Gas phase cartesian coordinates, energies, geometrical parameters and electronic structure of the *trans*-OO-GS state computed at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at T = 298.15 K and P = 1 Atm.

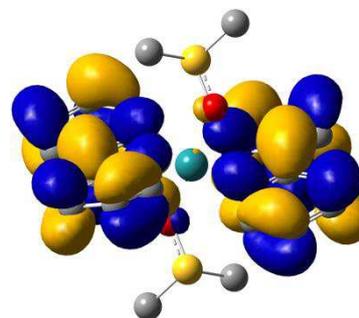
C	1.368394	-3.245335	2.295425
C	0.731415	-2.403228	1.408694
N	1.294180	-1.257689	1.005216
C	2.541663	-1.001598	1.372381
C	3.246634	-1.805453	2.234170
C	2.633138	-2.932395	2.733575
C	-0.510001	-2.745347	0.718064
N	-0.881297	-1.869754	-0.222768
C	-1.843618	-2.221640	-1.061659
C	-2.533524	-3.403800	-0.962092
C	-2.212801	-4.267069	0.060097
C	-1.174577	-3.939290	0.898068
Ru	0.000305	-0.000997	-0.000021
S	0.971515	-0.968365	-2.903695
N	0.881902	1.867743	0.222766
C	0.510653	2.743348	-0.718070
C	1.175201	3.937320	-0.897983
C	2.213352	4.265107	-0.059924
C	2.534029	3.401815	0.962259
C	1.844151	2.219631	1.061741
C	-0.730702	2.401220	-1.408805
N	-1.293541	1.255722	-1.005314
C	-2.540992	0.999646	-1.372596
C	-3.245847	1.803463	-2.234516
C	-2.632262	2.930352	-2.733932
C	-1.367556	3.243284	-2.295666
S	-0.970849	0.966270	2.903724
H	-2.986456	0.119431	-0.944927
H	-2.062194	-1.525378	-1.851560
H	2.987052	-0.121338	0.944726
H	2.062690	1.523351	1.851637
H	-4.255698	1.547024	-2.501993
H	-3.306865	-3.635226	-1.672837
H	4.256504	-1.548999	2.501560
H	3.307310	3.633242	1.673069
C	-0.496931	-0.077793	4.259287
C	-2.612588	1.374022	3.429631
C	0.497763	0.075571	-4.259410
C	2.613283	-1.376251	-3.429412
H	-0.893217	4.149790	-2.623777
H	0.873834	4.618102	-1.672547
H	-0.873182	-4.620050	1.672640
H	0.894121	-4.151883	2.623517
H	2.743817	5.193337	-0.186070
H	-3.144392	3.576372	-3.426420
H	-2.743292	-5.195275	0.186316
H	3.145364	-3.578450	3.425959
H	3.176807	-0.459098	-3.567420
H	3.057696	-1.987790	-2.652682
H	2.548678	-1.943654	-4.353038
H	1.209492	0.890502	-4.345170
H	0.476658	-0.523755	-5.165087
H	-0.497769	0.452875	-4.049194
O	1.192666	-0.015186	-1.734150
H	-1.208616	-0.892765	4.345011
H	0.498605	-0.455030	4.048962
H	-0.475788	0.521436	5.165028
H	-3.176049	0.456823	3.567593
H	-2.547934	1.941334	4.353309
H	-3.057102	1.985613	2.653000
O	-1.192078	0.013219	1.734089

Energies (a.u)	
Energy	-2191.54949889
Zero point correction	0.497046
Sum of electronic and thermal enthalpies	-2191.019312
Sum of electronic and thermal free energies	-2191.116656
Selected bond lengths (Å)	
Ru-O <sub>1</sub>	2.101
Ru-O <sub>2</sub>	2.101
Ru-N <sub>1</sub>	2.063
Ru-N <sub>2</sub>	2.079
Ru-N <sub>3</sub>	2.063
Ru-N <sub>4</sub>	2.079
Electronic structure (in vacuo)	

HOMO



LUMO

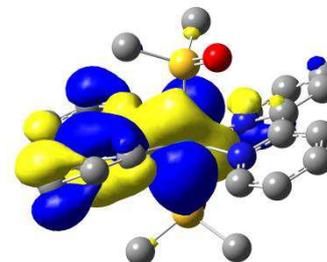


**Table S24.** Gas phase cartesian coordinates, energies, geometrical parameters and electronic structure of the *trans*-SS-<sup>3</sup>MLCT state computed at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at T = 298.15 K and P = 1 Atm.

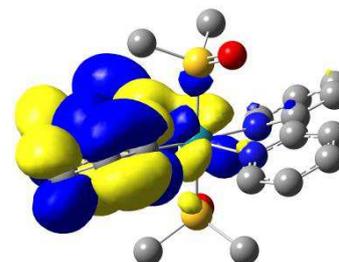
C	3.929087	-1.413641	-0.445086
C	2.804852	-0.696767	-0.109119
N	1.631637	-1.311393	0.126304
C	1.597150	-2.639264	0.166146
C	2.690888	-3.413678	-0.132249
C	3.866315	-2.789196	-0.481410
C	2.807723	0.739363	0.154212
N	1.619567	1.249253	0.493836
C	1.566104	2.488784	0.961393
C	2.670951	3.298203	1.043454
C	3.882978	2.804073	0.619541
C	3.953358	1.500717	0.189204
Ru	-0.017485	0.012381	0.061450
S	-0.408547	-0.695310	2.297038
N	-1.672484	-1.171671	-0.349606
C	-2.861125	-0.514401	-0.186833
C	-4.068013	-1.229056	-0.228705
C	-4.062135	-2.562362	-0.475594
C	-2.843230	-3.208565	-0.700846
C	-1.698659	-2.480036	-0.618285
C	-2.756202	0.871094	-0.024710
N	-1.459026	1.362398	-0.096342
C	-1.289905	2.685848	-0.371055
C	-2.301873	3.569097	-0.336804
C	-3.605701	3.102951	-0.020899
C	-3.822106	1.772630	0.100898
S	0.428166	0.408256	-2.241779
H	-0.290544	2.988043	-0.636999
H	0.602145	2.841800	1.282485
H	0.669416	-3.076971	0.482897
H	-0.749472	-2.951990	-0.790124
H	-2.119250	4.605433	-0.555876
H	2.572891	4.296908	1.430503
H	2.613407	-4.485432	-0.085280
H	-2.794904	-4.257233	-0.930162
C	0.814962	-1.118660	-3.057780
C	-1.040041	0.864930	-3.118674
C	-1.880987	-0.053074	3.036428
C	0.824968	-0.087946	3.411775
H	-4.817683	1.397274	0.259095
H	-4.995965	-0.705312	-0.086414
H	4.898108	1.078661	-0.098821
H	4.852462	-0.909150	-0.661810
H	-4.986418	-3.112521	-0.516310
H	-4.421726	3.798754	0.066932
H	4.768470	3.415775	0.648824
H	4.737723	-3.364137	-0.746070
H	0.631963	-0.538049	4.380847
H	1.787816	-0.411961	3.032292
H	0.775044	0.995098	3.462253
H	-1.880133	-0.361568	4.077378
H	-1.899409	1.027522	2.935735
H	-2.714962	-0.502683	2.511172
O	-0.425335	-2.155142	2.363049
H	0.976038	-0.885268	-4.105975
H	1.727108	-1.509448	-2.620934
H	-0.010109	-1.813602	-2.934429
H	-0.805966	0.844922	-4.178243
H	-1.830424	0.164389	-2.865006
H	-1.304555	1.868864	-2.808935
O	1.494131	1.375596	-2.488842

Energies (a.u)	
Energy	-2191.43681411
Zero point correction	0.495650
Sum of electronic and thermal enthalpies	-2190.908133
Sum of electronic and thermal free energies	-2191.004144
Selected bond lengths (Å)	
Ru-S <sub>1</sub>	2.379
Ru-S <sub>2</sub>	2.377
Ru-N <sub>1</sub>	1.981
Ru-N <sub>2</sub>	2.076
Ru-N <sub>3</sub>	2.116
Ru-N <sub>4</sub>	2.097
Electronic structure (in vacuo)	

SONO (hole)



SONO (electron)

<S<sup>2</sup>>: 2.0227

spin density on ruthenium: 0.873

**Table S25.** Gas phase cartesian coordinates, energies, geometrical parameters and electronic structure of the *trans*-SS-<sup>3</sup>MLCT→*trans*-SS-<sup>3</sup>MC TS computed at the MPWB1K/BS2 level.

Thermochemical data are given at T = 298.15 K and P = 1 Atm.

C	3.860775	-1.626053	0.108259	<b>Energies (a.u)</b>	
C	2.724296	-0.846042	0.068856	Energy	-2191.43187418
N	1.511366	-1.392762	-0.072269	Zero point correction	-2190.938241
C	1.403947	-2.717289	-0.093638	Sum of electronic and thermal enthalpies	-2190.905346
C	2.490594	-3.553268	-0.059395	Sum of electronic and thermal free energies	-2191.001216
C	3.746450	-2.993557	0.022006	<b>Selected bond lengths (Å)</b>	
C	2.745745	0.600557	0.284382	Ru-S <sub>1</sub>	2.412
N	1.552330	1.170877	0.507162	Ru-S <sub>2</sub>	2.364
C	1.513015	2.451501	0.845747	Ru-N <sub>1</sub>	2.023
C	2.637096	3.233649	0.941586	Ru-N <sub>2</sub>	2.096
C	3.857148	2.671283	0.654183	Ru-N <sub>3</sub>	2.170
C	3.909257	1.334346	0.333832	Ru-N <sub>4</sub>	2.104
Ru	-0.124744	0.033044	-0.057982	<b>Electronic structure (in vacuo)</b>	
S	-0.645581	-0.634330	2.149031		
N	-1.712673	-1.180773	-0.690557		
C	-2.914301	-0.719510	-0.294966	SONO (hole)	
C	-4.059618	-1.483835	-0.461518		
C	-3.974739	-2.692905	-1.089005		
C	-2.747770	-3.114020	-1.583387		
C	-1.654132	-2.329217	-1.362507		
C	-2.878187	0.620638	0.191581		
N	-1.717215	1.275019	-0.172582		
C	-1.661394	2.622721	0.019346		
C	-2.637495	3.299850	0.668887		
C	-3.764086	2.612695	1.148639		
C	-3.882309	1.274696	0.876917		
S	0.335849	0.929617	-2.249423		
H	-0.826594	3.122512	-0.442845		
H	0.540983	2.863191	1.046958		
H	0.406047	-3.116924	-0.119646		
H	-0.688919	-2.618474	-1.741851		
H	-2.562357	4.368971	0.765783		
H	2.543210	4.267377	1.222949		
H	2.348072	-4.619119	-0.088055		
H	-2.646580	-4.035185	-2.128370		
C	1.512578	0.022206	-3.217622		
C	-1.081958	0.856726	-3.304528		
C	-1.014941	0.814216	3.101177		
C	0.776749	-1.226479	3.028367		
H	-4.754293	0.726674	1.190153		
H	-5.008099	-1.099879	-0.131478		
H	4.854272	0.869000	0.122500		
H	4.827963	-1.175238	0.232451		
H	-4.855895	-3.294470	-1.232784		
H	-4.539366	3.135388	1.679916		
H	4.759048	3.258206	0.689196		
H	4.625881	-3.614539	0.049102		
H	0.485812	-1.344808	4.067466		
H	1.039239	-2.190098	2.608328		
H	1.593605	-0.518791	2.924618		
H	-1.308713	0.474510	4.090101		
H	-0.133831	1.446289	3.152066		
H	-1.837641	1.329986	2.618748		
O	-1.722451	-1.606715	2.284051		
H	1.599255	0.517096	-4.180162		
H	2.461478	0.064748	-2.695053		
H	1.179994	-1.004971	-3.332654		
H	-0.820441	1.366135	-4.226863		
H	-1.349832	-0.179596	-3.483535		
H	-1.883082	1.375802	-2.792392		
O	0.787445	2.318279	-2.136216		

**Table S26.** Gas phase cartesian coordinates, energies, geometrical parameters and electronic structure of the *trans*-SS-<sup>3</sup>MC state computed at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at T = 298.15 K and P = 1 Atm.

C	4.105696	-1.757960	0.258986
C	2.940810	-1.020534	0.173606
N	1.770667	-1.594936	-0.087014
C	1.728489	-2.907712	-0.238976
C	2.840610	-3.712807	-0.169912
C	4.056412	-3.119786	0.077680
C	2.916822	0.432637	0.398556
N	1.722194	1.031562	0.372018
C	1.645115	2.339979	0.584871
C	2.741089	3.120883	0.843745
C	3.976580	2.517931	0.866553
C	4.060907	1.164681	0.641011
Ru	-0.078905	0.028231	-0.144207
S	-0.589697	-0.502375	2.097988
N	-1.831937	-1.050964	-0.679763
C	-3.032418	-0.607641	-0.305849
C	-4.159901	-1.380705	-0.475205
C	-4.049656	-2.630669	-1.033804
C	-2.810910	-3.069435	-1.444501
C	-1.734726	-2.243638	-1.251830
C	-3.093933	0.773959	0.186507
N	-2.044492	1.524798	-0.132458
C	-2.076294	2.820553	0.126045
C	-3.135006	3.420732	0.769347
C	-4.192606	2.632469	1.164625
C	-4.181092	1.289788	0.858517
S	0.235064	0.926402	-2.275080
H	-1.234772	3.396324	-0.225513
H	0.661478	2.771305	0.530413
H	0.759314	-3.346206	-0.407995
H	-0.749925	-2.538185	-1.573760
H	-3.127525	4.481250	0.950351
H	2.621248	4.176592	1.008852
H	2.747684	-4.776292	-0.302786
H	-2.677209	-4.029151	-1.910945
C	1.597045	0.298105	-3.217146
C	-1.106433	0.639844	-3.392562
C	-0.757690	0.970667	3.072865
C	0.729073	-1.294317	2.978571
H	-5.002260	0.658606	1.146154
H	-5.122563	-0.996860	-0.191707
H	5.021129	0.685109	0.651261
H	5.046353	-1.286755	0.473432
H	-4.923078	-3.246036	-1.167024
H	-5.028885	3.060428	1.691162
H	4.867552	3.092482	1.054818
H	4.955660	-3.708712	0.140444
H	0.408596	-1.418159	4.008122
H	0.888266	-2.260862	2.516024
H	1.625704	-0.685341	2.912520
H	-0.990954	0.662509	4.087448
H	0.161365	1.547458	3.041155
H	-1.585371	1.535914	2.657626
O	-1.808672	-1.296916	2.264452
H	1.656577	0.865629	-4.140773
H	2.491068	0.456153	-2.623860
H	1.450663	-0.759920	-3.410277
H	-0.918266	1.225788	-4.286819
H	-1.178250	-0.418959	-3.619564
H	-2.003015	0.985851	-2.890670
O	0.409252	2.375537	-2.112921

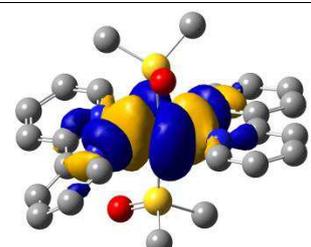
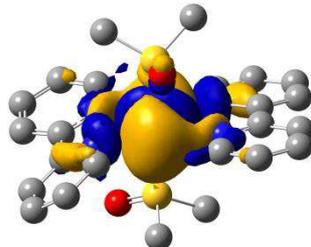
  

Energies (a.u)	
Energy	-2191.45984457
Zero point correction	0.495567
Sum of electronic and thermal enthalpies	-2190.930229
Sum of electronic and thermal free energies	-2191.030767

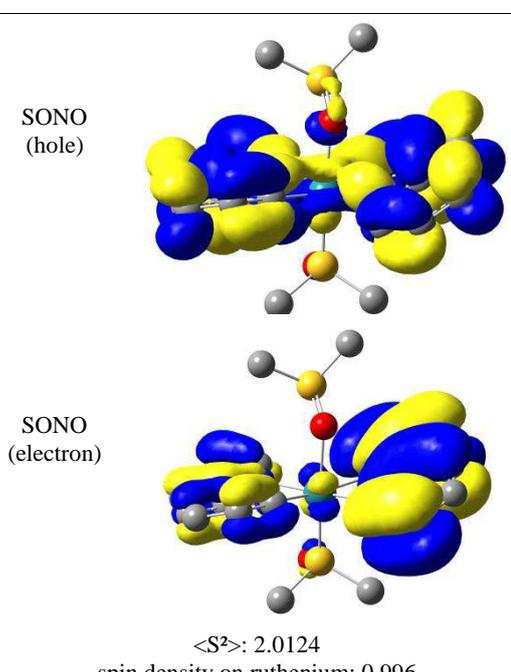
  

Selected bond lengths (Å)	
Ru-S <sub>1</sub>	2.334
Ru-S <sub>2</sub>	2.360
Ru-N <sub>1</sub>	2.470
Ru-N <sub>2</sub>	2.127
Ru-N <sub>3</sub>	2.461
Ru-N <sub>4</sub>	2.125

Electronic structure (in vacuo)	
SONO (hole)	
SONO (electron)	
$\langle S^2 \rangle$ : 2.109 spin density on ruthenium: 1.847	

**Table S27.** Gas phase cartesian coordinates of the *trans*-SO-GS state computed at the MPWB1K/BS2 level, energy calculated by single point with triplet multiplicity, and electronic structure of the *trans*-SO-<sup>3</sup>MLCT state (not a stationary point).

C	-3.935626	-1.318603	-0.124785	<b>Energies (a.u.)</b>	
C	-2.791330	-0.552306	-0.155581	Energy	-2191.44405553
N	-1.645576	-1.027532	-0.663313	Zero point correction	-
C	-1.660323	-2.204765	-1.273113	Sum of electronic and thermal enthalpies	-
C	-2.773824	-3.009222	-1.306667	Sum of electronic and thermal free energies	-
C	-3.921455	-2.574709	-0.686139	<b>Selected bond lengths (Å)</b>	
C	-2.765739	0.871691	0.176936	Ru-O <sub>1</sub>	2.130
N	-1.599718	1.480073	-0.065320	Ru-S <sub>2</sub>	2.232
C	-1.564103	2.804794	-0.058513	Ru-N <sub>1</sub>	2.085
C	-2.646014	3.581844	0.269715	Ru-N <sub>2</sub>	2.103
C	-3.822430	2.955536	0.614528	Ru-N <sub>3</sub>	2.084
C	-3.885830	1.584860	0.547720	Ru-N <sub>4</sub>	2.074
Ru	-0.002246	0.162324	-0.186608	<b>Electronic structure (in vacuo)</b>	
S	0.376379	0.409503	-2.372510		
N	1.626263	-1.168127	-0.197707		
C	2.829567	-0.587715	-0.098443		
C	3.992252	-1.286114	-0.336623		
C	3.926219	-2.625083	-0.643531		
C	2.694651	-3.233543	-0.671380		
C	1.577240	-2.466782	-0.448101		
C	2.804747	0.795155	0.371802		
N	1.582134	1.315888	0.524036		
C	1.468520	2.474073	1.158103		
C	2.549783	3.210129	1.576274		
C	3.812347	2.719513	1.338546		
C	3.937189	1.484278	0.748779		
S	-0.367853	-1.568866	2.493153		
H	0.468561	2.812738	1.353613		
H	-0.626955	3.255684	-0.335780		
H	-0.753396	-2.480134	-1.780333		
H	0.601000	-2.911496	-0.460615		
H	2.395019	4.147092	2.081278		
H	-2.561047	4.653968	0.255848		
H	-2.732853	-3.954577	-1.817959		
H	2.588964	-4.284133	-0.875350		
C	-1.704807	-1.606704	3.654474		
C	0.988436	-1.446016	3.630148		
C	1.747602	1.442832	-2.820369		
C	-0.928797	1.264782	-3.215141		
H	4.910141	1.051156	0.607859		
H	4.945038	-0.792855	-0.279906		
H	-4.810104	1.078806	0.757141		
H	-4.842013	-0.929458	0.301409		
H	4.824758	-3.184369	-0.840586		
H	4.686617	3.272650	1.636512		
H	-4.688553	3.527764	0.899935		
H	-4.808117	-3.185493	-0.674508		
H	-0.703852	1.234774	-4.276305		
H	-1.846459	0.724180	-3.011516		
H	-1.001471	2.285654	-2.855925		
H	1.772619	1.512687	-3.902866		
H	1.641479	2.420300	-2.360834		
H	2.645663	0.949638	-2.466587		
O	0.561835	-0.881632	-3.046194		
H	-1.660898	-0.715551	4.272251		
H	-2.625520	-1.635861	3.082998		
H	-1.615090	-2.507847	4.253850		
H	0.840033	-0.579649	4.266674		
H	1.034039	-2.360925	4.213782		
H	1.893875	-1.341994	3.042448		
O	-0.476886	-0.183973	1.860972		

**Table S28.** Gas phase cartesian coordinates, energies, geometrical parameters and electronic structure of the *trans*-OO-<sup>3</sup>MC state computed at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at T = 298.15 K and P = 1 Atm.

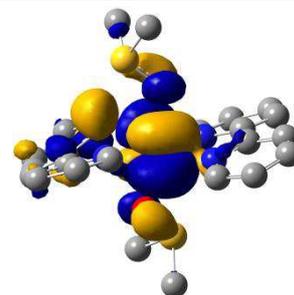
C	-3.667877	1.540941	-1.298426	<b>Energies (a.u)</b>	
C	-2.582820	1.132227	-0.553031	Energy	-2191.50151081
N	-1.385863	0.947282	-1.115452	Zero point correction	0.494483
C	-1.215700	1.268508	-2.389481	Sum of electronic and thermal enthalpies	-2190.972072
C	-2.242346	1.710626	-3.185073	Sum of electronic and thermal free energies	-2191.080882
C	-3.500167	1.816298	-2.634079	<b>Selected bond lengths (Å)</b>	
C	-2.592972	1.025639	0.902151	Ru-O <sub>1</sub>	2.469
N	-1.394240	0.806519	1.460382	Ru-O <sub>2</sub>	2.444
C	-1.279717	0.943701	2.773733	Ru-N <sub>1</sub>	2.099
C	-2.341150	1.221756	3.597090	Ru-N <sub>2</sub>	2.080
C	-3.589353	1.356965	3.034430	Ru-N <sub>3</sub>	2.081
C	-3.710277	1.274777	1.668452	Ru-N <sub>4</sub>	2.099
Ru	-0.001334	-0.000446	0.113751	<b>Electronic structure (in vacuo)</b>	
S	1.555672	3.264327	0.105985		
N	1.275372	-0.888496	-1.269852		
C	2.509831	-1.117722	-0.814499	<p>&lt;S<sup>2</sup>&gt;: 2.0104 spin density on ruthenium: 1.895</p>	
C	3.527220	-1.500725	-1.661350		
C	3.254120	-1.702544	-2.992723		
C	1.960832	-1.548622	-3.437877		
C	1.006265	-1.136296	-2.542724		
C	2.639766	-1.080680	0.638196		
N	1.496787	-0.864290	1.303859		
C	1.488805	-1.052016	2.616868		
C	2.609101	-1.380878	3.336664		
C	3.803225	-1.515367	2.665481		
C	3.811853	-1.379520	1.298677		
S	-1.489657	-3.255047	-0.366525		
H	0.537022	-0.949717	3.105081		
H	-0.289164	0.843734	3.177822		
H	-0.211881	1.178683	-2.767362		
H	-0.018704	-1.007353	-2.843640		
H	2.540194	-1.525224	4.400228		
H	-2.185098	1.327533	4.655908		
H	-2.055700	1.963507	-4.213728		
H	1.691066	-1.741708	-4.460949		
C	-2.914636	-3.737016	-1.311303		
C	-1.916170	-4.061889	1.158411		
C	3.163132	3.602029	0.783445		
C	1.707148	4.230068	-1.378195		
H	4.723116	-1.525013	0.748894		
H	4.519989	-1.665072	-1.285671		
H	-4.666772	1.423041	1.202575		
H	-4.630202	1.669761	-0.838822		
H	4.036345	-2.004934	-3.667880		
H	4.710486	-1.750783	3.195316		
H	-4.452749	1.552818	3.647081		
H	-4.336185	2.139688	-3.230573		
H	2.564264	3.877375	-1.943282		
H	0.792972	4.099603	-1.946081		
H	1.819427	5.275361	-1.106136		
H	3.919922	3.314424	0.060514		
H	3.227870	4.659855	1.020348		
H	3.260552	3.018299	1.691650		
O	1.603972	1.820096	-0.340690		
H	-3.810736	-3.413165	-0.791648		
H	-2.839584	-3.254074	-2.278834		
H	-2.901537	-4.815419	-1.438512		
H	-2.882183	-3.696918	1.492851		
H	-1.937231	-5.135017	0.993600		
H	-1.144075	-3.819443	1.879822		
O	-1.665478	-1.774765	-0.108878		

**Table S29.** Gas phase cartesian coordinates, energies, geometrical parameters and electronic structure of the *trans*-OO-<sup>3</sup>MC→*trans*-OO-<sup>3</sup>MLCT TS computed at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at T = 298.15 K and P = 1 Atm.

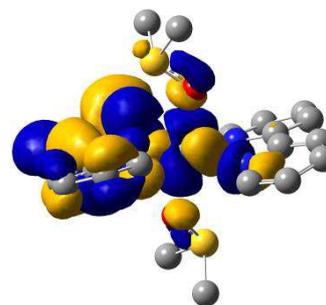
C 1.926955 1.070634 2.794980  
 C 1.447074 1.759180 1.698336  
 N 2.108682 2.827514 1.162424  
 C 3.307375 3.133078 1.710323  
 C 3.836359 2.477171 2.775597  
 C 3.121953 1.429044 3.360013  
 C 0.241138 1.425594 0.995276  
 N -0.242478 2.417283 0.230752  
 C -1.257511 2.160795 -0.589081  
 C -1.881297 0.946575 -0.641746  
 C -1.433659 -0.061635 0.197154  
 C -0.359963 0.176212 1.008841  
 Ru 0.684065 4.248199 0.555155  
 S 1.982770 2.968172 -2.004625  
 N 1.603917 6.111073 0.825523  
 C 1.139800 7.107351 0.062668  
 C 1.793199 8.319014 -0.008068  
 C 2.921394 8.529607 0.747113  
 C 3.353368 7.525777 1.581874  
 C 2.667101 6.337607 1.583858  
 C -0.156101 6.872081 -0.579697  
 N -0.748978 5.723204 -0.257964  
 C -2.000428 5.518106 -0.634876  
 C -2.705307 6.414372 -1.400033  
 C -2.071682 7.569354 -1.799249  
 C -0.786594 7.807402 -1.373423  
 S -0.272222 5.298805 3.431977  
 H -2.455908 4.603206 -0.296652  
 H -1.569870 2.969433 -1.226670  
 H 3.862588 3.911359 1.212682  
 H 2.977677 5.526200 2.218167  
 H -3.723547 6.205529 -1.676896  
 H -2.701075 0.791390 -1.319901  
 H 4.814895 2.747822 3.133601  
 H 4.209934 7.651232 2.220167  
 C 0.625252 4.641104 4.810897  
 C -1.923226 5.163389 4.055732  
 C 1.632548 3.297450 -3.709535  
 C 3.750472 3.066453 -2.054377  
 H -0.291806 8.719662 -1.650175  
 H 1.413055 9.106070 -0.631879  
 H 0.047946 -0.605795 1.623824  
 H 1.354512 0.253358 3.198763  
 H 3.439988 9.471973 0.700456  
 H -2.579420 8.289042 -2.418768  
 H -1.904968 -1.029669 0.187769  
 H 3.512115 0.901602 4.212232  
 H 4.043659 4.038735 -2.436693  
 H 4.110421 2.913493 -1.044092  
 H 4.112578 2.266574 -2.694020  
 H 2.083944 4.242545 -3.992386  
 H 2.029133 2.477938 -4.301665  
 H 0.554746 3.337342 -3.817252  
 O 1.542560 4.277311 -1.317250  
 H 0.225938 3.662410 5.056566  
 H 1.663475 4.561886 4.505888  
 H 0.533070 5.330266 5.645346  
 H -2.113303 4.130724 4.329352  
 H -2.016474 5.824388 4.912689  
 H -2.594703 5.486733 3.268562  
 O -0.191552 4.164207 2.395881

Energies (a.u)	
Energy	-2191.47912504
Zero point correction	0.492845
Sum of electronic and thermal enthalpies	-2190.952820
Sum of electronic and thermal free energies	-2191.052465
Selected bond lengths (Å)	
Ru-O <sub>1</sub>	2.065
Ru-O <sub>2</sub>	2.0115
Ru-N <sub>1</sub>	2.185
Ru-N <sub>2</sub>	2.085
Ru-N <sub>3</sub>	2.073
Ru-N <sub>4</sub>	2.073
Electronic structure (in vacuo)	

SONO  
(hole)



SONO  
(electron)



$\langle S^2 \rangle$ : 2.0352  
 spin density on ruthenium: 1.313

**Table S30.** Gas phase cartesian coordinates, energies, geometrical parameters and electronic structure of the *trans*-OO<sup>-3</sup>MLCT state computed at the MPWB1K/BS2 level. Thermochemical data are given at T = 298.15 K and P = 1 Atm.

C	-3.870140	1.081209	0.645552
C	-2.702079	0.395752	0.275355
N	-1.526092	0.650123	0.948681
C	-1.574575	1.394627	2.068131
C	-2.692798	2.024946	2.494482
C	-3.870343	1.898465	1.725020
C	-2.625697	-0.627649	-0.679415
N	-1.390994	-1.199411	-0.806416
C	-1.276791	-2.336896	-1.504370
C	-2.306724	-2.904179	-2.180743
C	-3.552929	-2.260605	-2.157316
C	-3.709368	-1.143795	-1.406461
Ru	0.104000	-0.047863	-0.024012
S	-0.185468	-2.679300	1.677654
N	1.687753	1.069656	0.794745
C	2.887922	0.509298	0.597272
C	4.005734	0.942498	1.276104
C	3.902421	2.007566	2.138002
C	2.685444	2.635728	2.269743
C	1.609402	2.131348	1.583668
C	2.940122	-0.473291	-0.481973
N	1.769212	-0.715779	-1.080948
C	1.752161	-1.387277	-2.224433
C	2.885645	-1.923191	-2.780869
C	4.082223	-1.760943	-2.119020
C	4.111889	-1.011800	-0.966550
S	-0.098342	2.735579	-1.514716
H	0.795433	-1.482211	-2.705890
H	-0.307703	-2.805919	-1.488598
H	-0.663702	1.444879	2.638799
H	0.644810	2.599056	1.661025
H	2.824048	-2.458713	-3.711509
H	-2.157660	-3.823154	-2.717496
H	-2.676185	2.596223	3.404615
H	2.562117	3.501117	2.896345
C	-1.702361	3.437854	-1.246231
C	0.118049	3.109993	-3.229870
C	0.751730	-3.340607	3.023147
C	-1.682767	-2.253131	2.520631
H	5.045795	-0.826446	-0.469318
H	4.955513	0.464933	1.121976
H	-4.668881	-0.663163	-1.340674
H	-4.772289	0.929763	0.079718
H	4.765971	2.357780	2.677241
H	4.989891	-2.186332	-2.512340
H	-4.384040	-2.666059	-2.708191
H	-4.767644	2.416347	2.016478
H	-1.460582	-1.565129	3.329927
H	-2.349978	-1.804267	1.793758
H	-2.114644	-3.177345	2.895091
H	0.800031	-2.607983	3.821667
H	0.263217	-4.253370	3.351454
H	1.740883	-3.570500	2.644229
O	0.563135	-1.342455	1.430357
H	-2.402695	2.990238	-1.944005
H	-1.986562	3.220172	-0.221744
H	-1.627334	4.512016	-1.391145
H	-0.710451	2.686405	-3.788237
H	0.156789	4.190152	-3.336369
H	1.060654	2.675269	-3.541832
O	-0.358884	1.217969	-1.534987

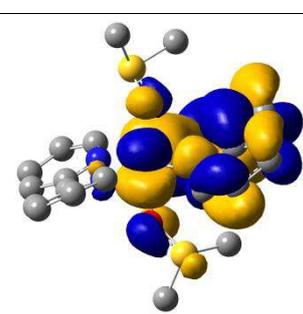
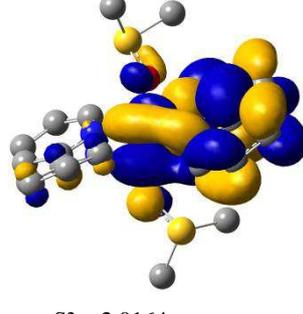
  

Energies (a.u)	
Energy	-2191.48622236
Zero point correction	0.495480
Sum of electronic and thermal enthalpies	-2190.957671
Sum of electronic and thermal free energies	-2191.054570

Selected bond lengths (Å)	
Ru-O <sub>1</sub>	2.025
Ru-O <sub>2</sub>	2.000
Ru-N <sub>1</sub>	2.082
Ru-N <sub>2</sub>	2.104
Ru-N <sub>3</sub>	2.022
Ru-N <sub>4</sub>	2.043

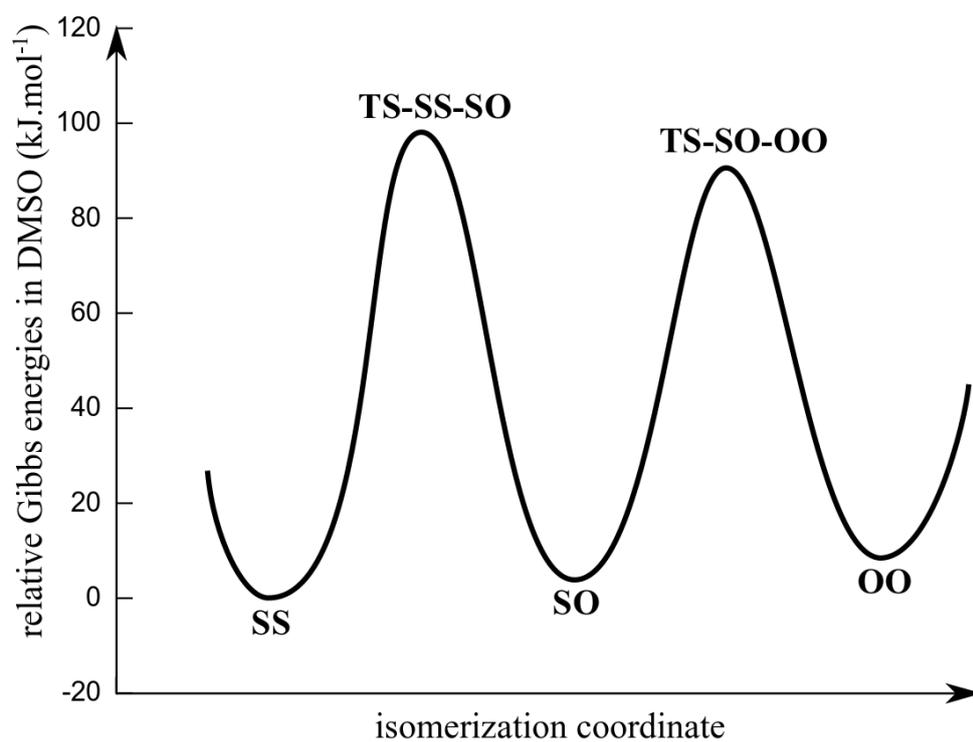
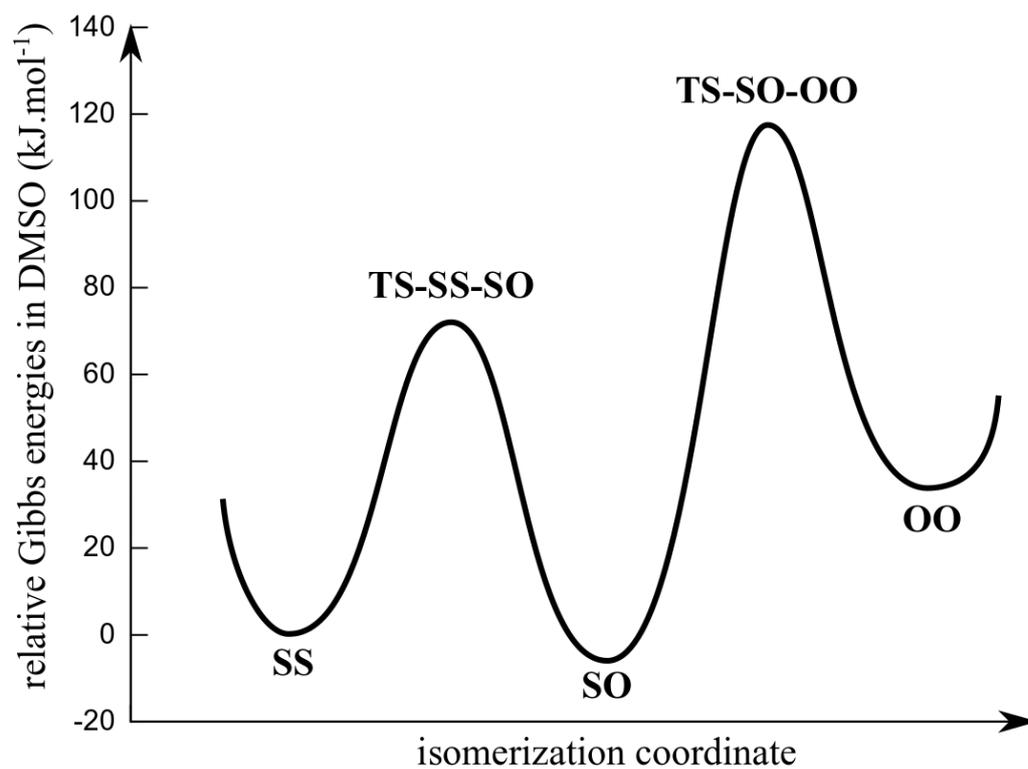
Electronic structure (in vacuo)	
SONO (hole)	
SONO (electron)	
$\langle S^2 \rangle$ : 2.0164 spin density on ruthenium: 0.921	

**Table S31.** Computed relative gas phase energies, energies in DMSO and Gibbs energies in DMSO at 298 K (kJ.mol<sup>-1</sup>) of the stationary points involved in the triplet adiabatic SS→OO isomerization path of the *cis* isomer.

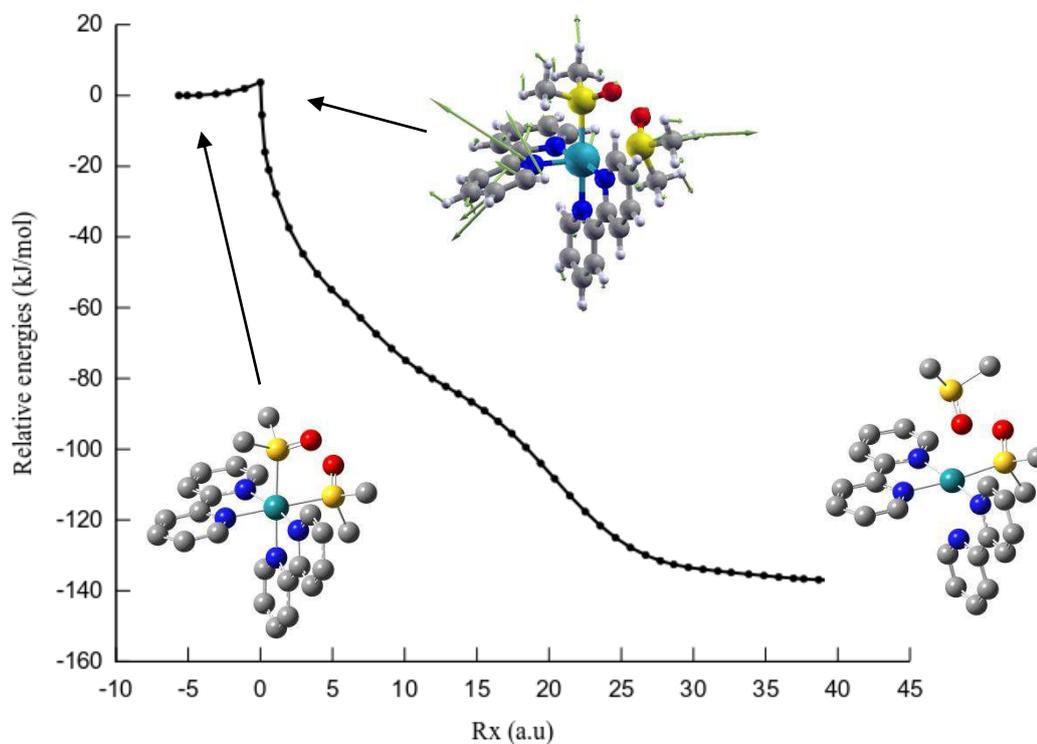
structures	$\Delta E_{\text{gas}}$	$\Delta E_{\text{DMSO}}$	$\Delta G_{\text{DMSO}}$
SS- <sup>3</sup> MLCT	0.0	0.0	0.0
SS- <sup>3</sup> MLCT → SO- <sup>3</sup> MC TS	12.6	12.2	4.9
SO- <sup>3</sup> MC	-101.9	-65.3	-77.4
SO- <sup>3</sup> MC → OO- <sup>3</sup> MC TS	-82.4	-46.8	-58.2
OO- <sup>3</sup> MC	-125.4	-69.3	-92.2
OO- <sup>3</sup> MC → OO- <sup>3</sup> MLCT TS	-92.4	-50.8	-70.7
OO- <sup>3</sup> MLCT	-107.7	-77.8	-91.2
SO- <sup>3</sup> MLCT	-66.0	-44.1	-49.3
SO- <sup>3</sup> MLCT → OO- <sup>3</sup> MC TS	-53.2	-26.4	-39.0

**Table S32.** Computed relative gas phase energies, energies in DMSO and Gibbs energies in DMSO at 298 K (kJ.mol<sup>-1</sup>) of the stationary points involved in the triplet adiabatic SO→OO isomerization path of the *trans* isomer. The energetic data of the SS structures are also reported for information. Since the SO-<sup>3</sup>MLCT structure is not a minimum the relative Gibbs energy are given with respect to the OO-<sup>3</sup>MC structure.

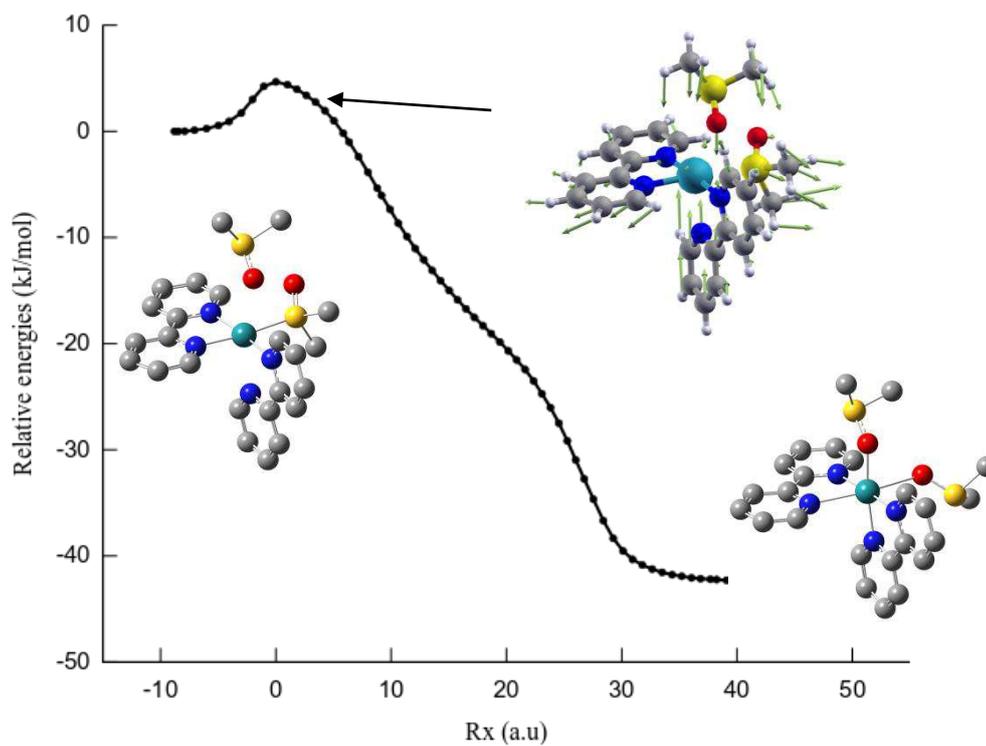
structures	$\Delta E_{\text{gas}}$	$\Delta E_{\text{DMSO}}$	$\Delta G_{\text{DMSO}}$
SS- <sup>3</sup> MLCT	-4.3	-25.1	119.2
SS- <sup>3</sup> MLCT → SS- <sup>3</sup> MC TS	7.3	-19.1	119.5
SS- <sup>3</sup> MC	-64.8	-79.9	55.0
SO- <sup>3</sup> MLCT (single point)	0.0	0.0	not relevant
OO- <sup>3</sup> MC	-147.6	-112.6	0.0
OO- <sup>3</sup> MC → OO- <sup>3</sup> MLCT TS	-95.8	-76.7	51.8
OO- <sup>3</sup> MLCT	-113.1	-98.6	43.1

**Figure S1.** SS → OO GS isomerization profile in Gibbs energy for the *cis* isomer.**Figure S2.** SS → OO GS isomerization profile in Gibbs energy for the *trans* isomer.

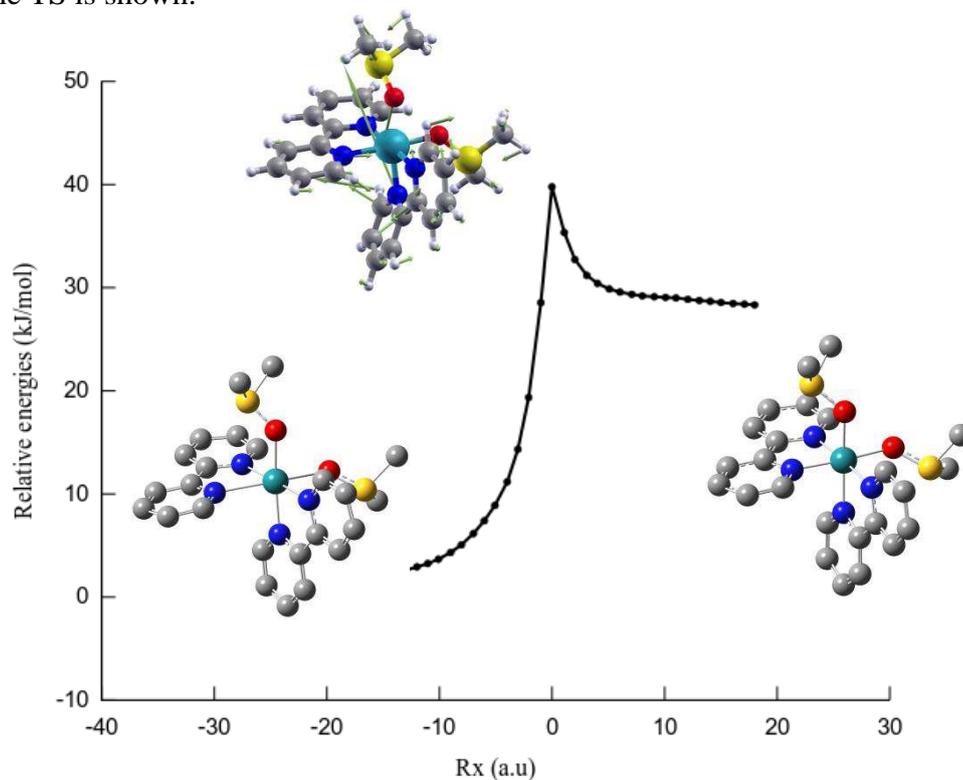
**Figure S3.** Gas phase relative energy of the triplet excited state as a function of the reaction coordinate ( $R_x$ ) for the *cis*-SS-<sup>3</sup>MLCT→*cis*-SO-<sup>3</sup>MC step (MPWB1K/BS1). The transition vector of the TS is shown.



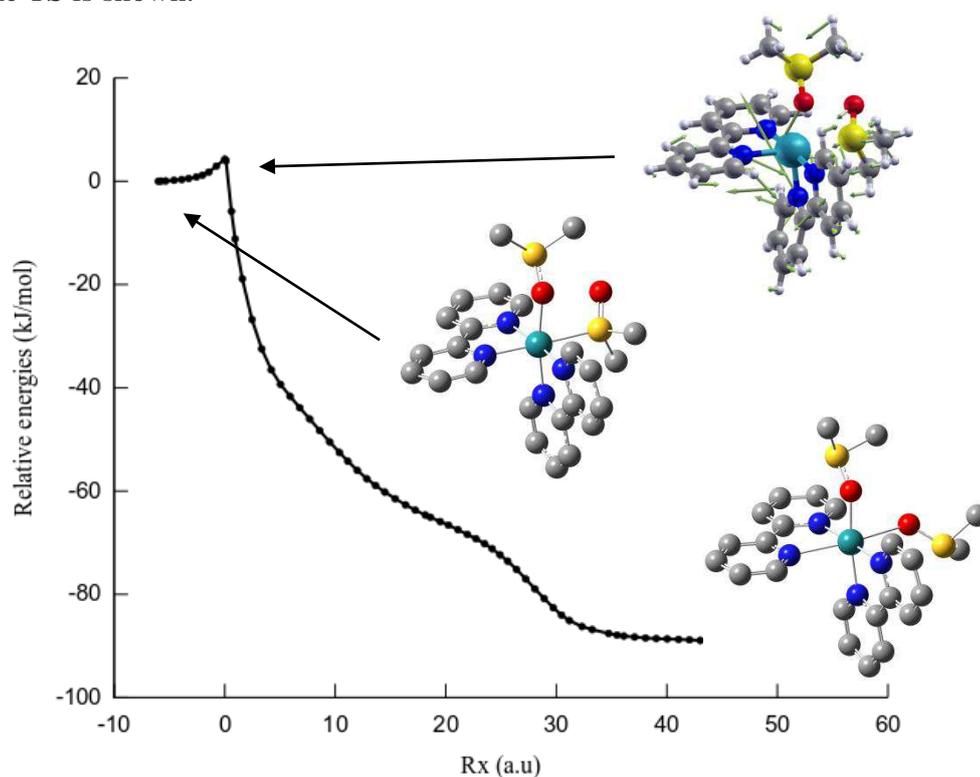
**Figure S4.** Gas phase relative energy of the triplet excited state as a function of the reaction coordinate ( $R_x$ ) for the *cis*-SO-<sup>3</sup>MC→*cis*-OO-<sup>3</sup>MC step (MPWB1K/BS1). The transition vector of the TS is shown.



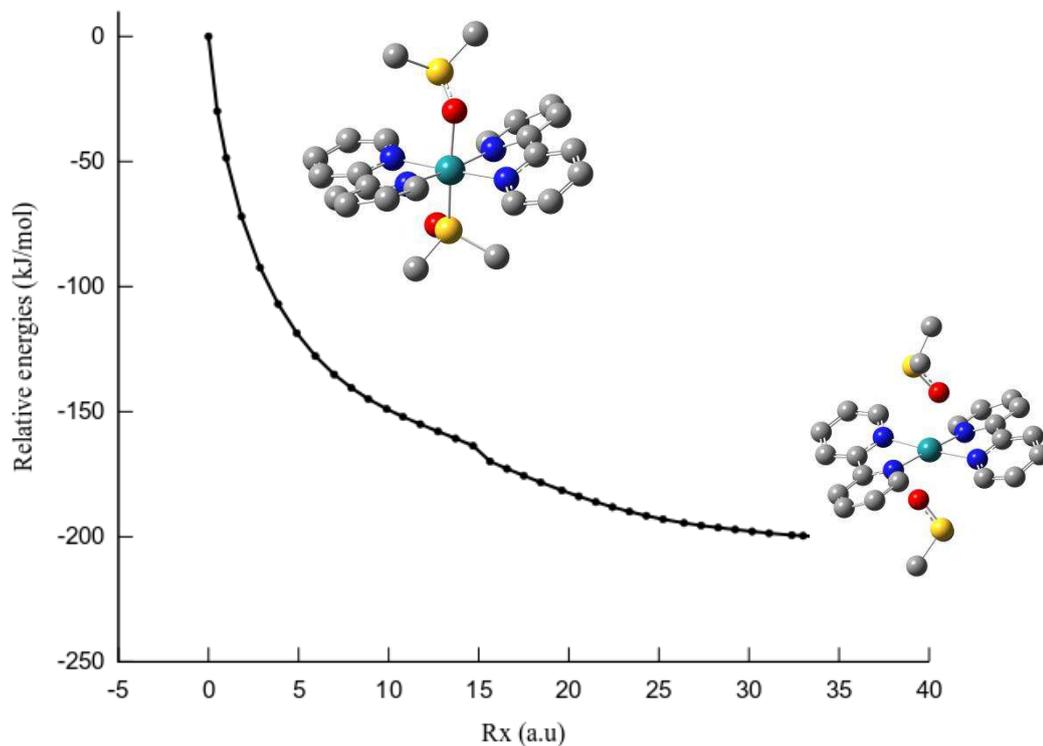
**Figure S5.** Gas phase relative energy of the triplet excited state as a function of the reaction coordinate ( $R_x$ ) for the  $\text{cis-OO-}^3\text{MC}^* \rightarrow \text{cis-OO-}^3\text{MLCT}$  step (MPWB1K/BS1). The transition vector of the TS is shown.



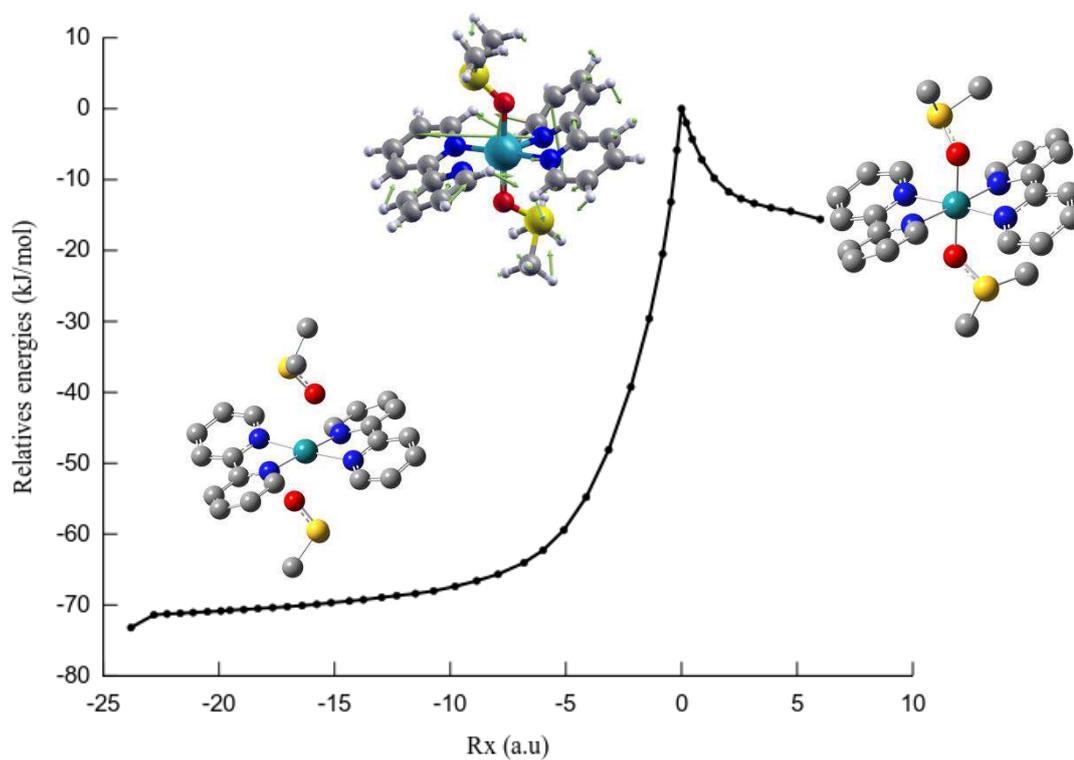
**Figure S6.** Gas phase relative energy of the triplet excited state as a function of the reaction coordinate ( $R_x$ ) for the  $\text{cis-SO-}^3\text{MLCT} \rightarrow \text{cis-OO-}^3\text{MC}$  step (MPWB1K/BS1). The transition vector of the TS is shown.



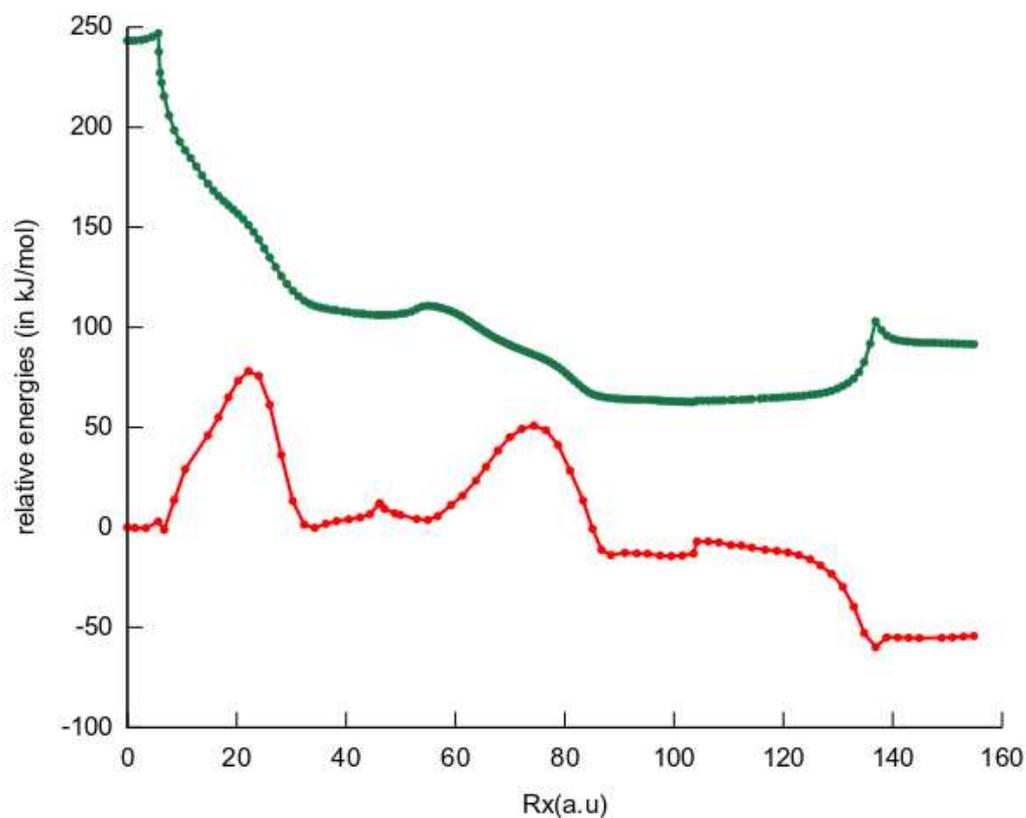
**Figure S7.** Gas phase relative energy of the triplet excited state as a function of the reaction coordinate ( $R_x$ ) for the *trans*-SO-<sup>3</sup>MLCT→*trans*-OO-<sup>3</sup>MC step (MPWB1K/BS1).



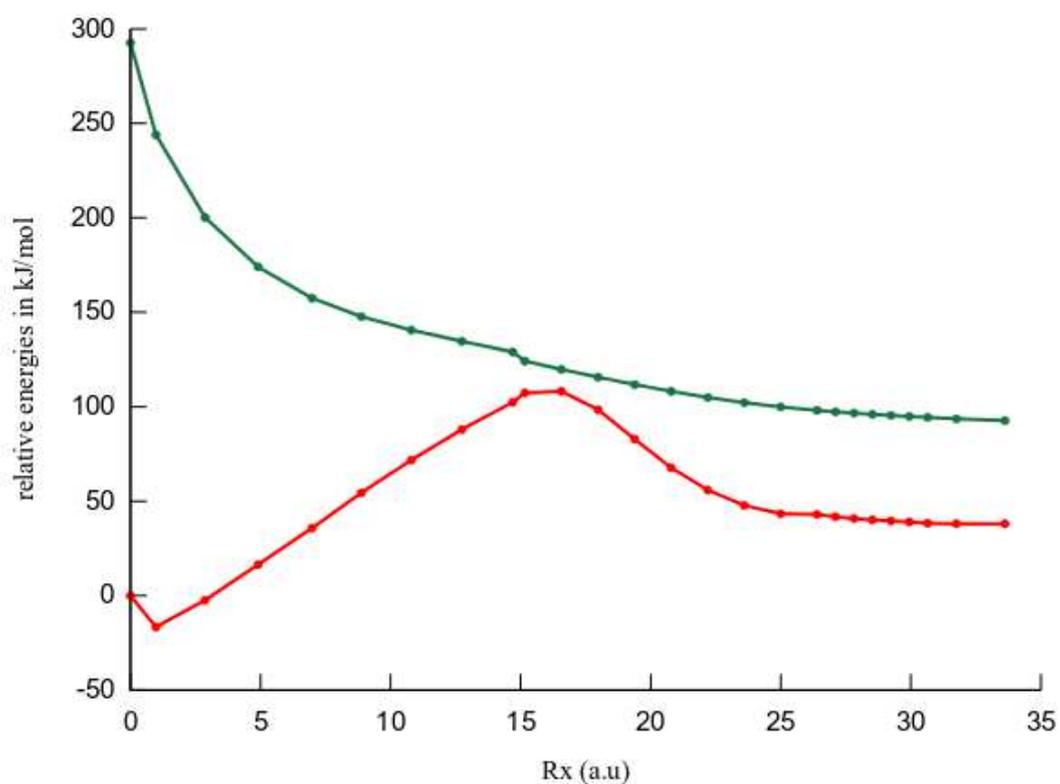
**Figure S8.** Gas phase relative energy of the triplet excited state as a function of the reaction coordinate ( $R_x$ ) for the *trans*-OO-<sup>3</sup>MC→*trans*-OO-<sup>3</sup>MLCT step (MPWB1K/BS1). The transition vector of the TS is shown.



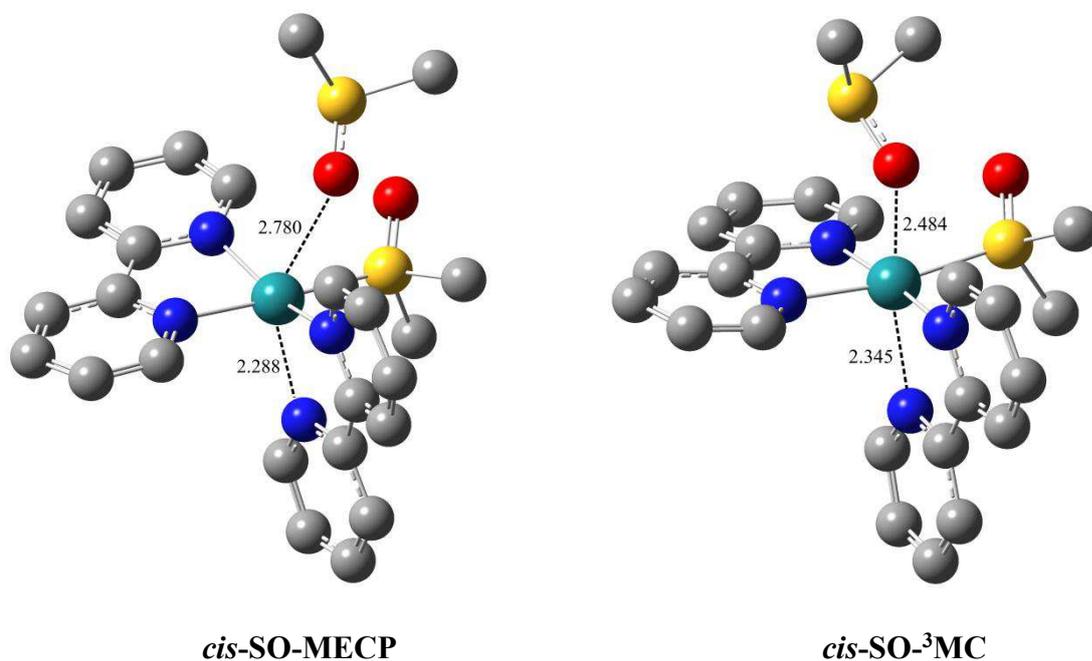
**Figure S9.** Gas phase relative energies of the GS (red line) and the triplet excited state (green line) along the SS→OO adiabatic isomerization path of the *cis* isomer.



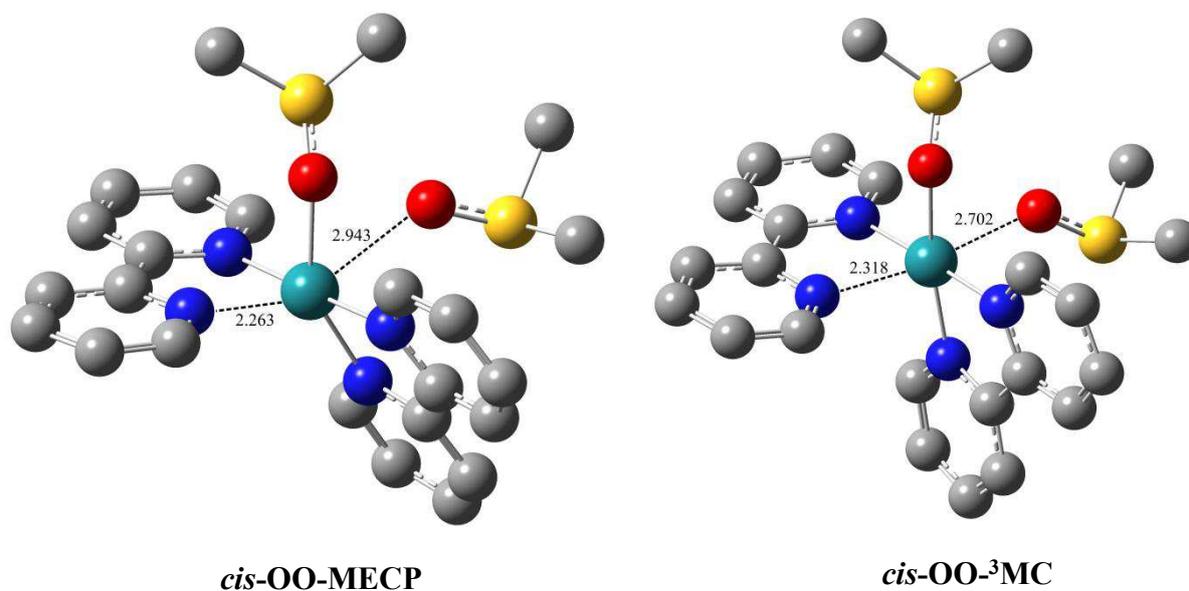
**Figure S10.** Gas phase relative energies of the GS (red line) and the triplet excited state (green line) along the adiabatic *trans*-SO<sup>-3</sup>MLCT→*trans*-OO<sup>-3</sup>MC step of the *trans* isomer.



**Figure S11.** Minimum energy crossing point *cis*-SO-MECP computed at the PBE0-D3/BS2 level. Comparison with the *cis*-SO-<sup>3</sup>MC minimum structure (distances in Å) computed at the same level.



**Figure S12.** Minimum energy crossing point *cis*-OO-MECP computed at the PBE0-D3/BS2 level. Comparison with the *cis*-OO-<sup>3</sup>MC minimum structure (distances in Å) computed at the same level.



**Figure S13.** Minimum energy crossing point *trans*-OO-MECP computed at the PBE0-D3/BS2 level. Comparison with the *trans*-OO-<sup>3</sup>MC minimum structure (distances in Å) computed at the same level.

