



Figure S1. Transient absorption spectra of (a) **2b** and (b) **4b** collected (●) 2 μs and (○) 52 μs following the laser pulse ($\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$, 5 mJ/pulse, fwhm $\sim 8 \text{ ns}$).

Table S1. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C-9-an})_4]\cdot(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2$ (**3**).

Mo(1A)-O(2A)#1	2.102(2)
Mo(1A)-Mo(1A)#1	2.1041(3)
Mo(1A)-O(1A)	2.106(2)
Mo(1A)-O(1B)	2.1075(14)
Mo(1A)-O(2B)#1	2.1209(14)
O(1A)-C(15A)	1.271(2)
O(2A)-C(15A)	1.276(3)
O(1B)-C(15B)	1.270(3)
O(2B)-C(15B)	1.274(3)
O(3A)-C(16A)	1.433(3)
O(3A)-C(19A)	1.435(3)
C(1A)-C(2A)	1.358(3)
C(1A)-C(13A)	1.430(3)
C(1A)-H(1A)	0.95
C(2A)-C(3A)	1.420(4)
C(2A)-H(2A)	0.95
C(3A)-C(4A)	1.348(4)
C(3A)-H(3A)	0.95
C(4A)-C(14A)	1.431(4)
C(4A)-H(4A)	0.95
C(5A)-C(6A)	1.357(4)
C(5A)-C(11A)	1.429(4)
C(5A)-H(5A)	0.95
C(6A)-C(7A)	1.417(4)
C(6A)-H(6A)	0.95
C(7A)-C(8A)	1.363(3)
C(7A)-H(7A)	0.95
C(8A)-C(12A)	1.431(3)

C(8A)-H(8A)	0.95
C(9A)-C(12A)	1.411(3)
C(9A)-C(13A)	1.417(3)
C(9A)-C(15A)	1.489(3)
C(10A)-C(11A)	1.389(4)
C(10A)-C(14A)	1.389(4)
C(10A)-H(10A)	0.95
C(11A)-C(12A)	1.435(3)
C(13A)-C(14A)	1.439(3)
C(1B)-C(2B)	1.359(4)
C(1B)-C(13B)	1.428(3)
C(1B)-H(1B)	0.95
C(2B)-C(3B)	1.426(4)
C(2B)-H(2B)	0.95
C(3B)-C(4B)	1.349(4)
C(3B)-H(3B)	0.95
C(4B)-C(14B)	1.424(4)
C(4B)-H(4B)	0.95
C(5B)-C(6B)	1.352(4)
C(5B)-C(11B)	1.426(3)
C(5B)-H(5B)	0.95
C(6B)-C(7B)	1.419(3)
C(6B)-H(6B)	0.95
C(7B)-C(8B)	1.357(3)
C(7B)-H(7B)	0.95
C(8B)-C(12B)	1.423(3)
C(8B)-H(8B)	0.95
C(9B)-C(13B)	1.396(3)
C(9B)-C(12B)	1.403(3)

C(9B)-C(15B)	1.501(3)
C(10B)-C(11B)	1.387(3)
C(10B)-C(14B)	1.395(4)
C(10B)-H(10B)	0.95
C(11B)-C(12B)	1.442(3)
C(13B)-C(14B)	1.442(3)
C(16A)-C(17A)	1.535(4)
C(16A)-H(16A)	0.99
C(16A)-H(16B)	0.99
C(17A)-C(18A)	1.529(4)
C(17A)-H(17A)	0.99
C(17A)-H(17B)	0.99
C(18A)-C(19A)	1.512(4)
C(18A)-H(18A)	0.99
C(18A)-H(18B)	0.99
C(19A)-H(19A)	0.99
C(19A)-H(19B)	0.99
Mo(1B)-Mo(1B)#2	2.1049(4)
Mo(1B)-O(1C)	2.108(2)
Mo(1B)-O(1D)	2.109(2)
Mo(1B)-O(2C)#2	2.112(2)
Mo(1B)-O(2D)#2	2.135(2)
O(1C)-C(15C)	1.272(3)
O(2C)-C(15C)	1.279(3)
O(1D)-C(15D)	1.274(3)
O(2D)-C(15D)	1.269(3)
O(3B)-C(19B)	1.436(3)
O(3B)-C(16B)	1.437(3)
C(1C)-C(2C)	1.361(3)

C(1C)-C(13C)	1.427(3)
C(1C)-H(1C)	0.95
C(2C)-C(3C)	1.416(4)
C(2C)-H(2C)	0.95
C(3C)-C(4C)	1.342(4)
C(3C)-H(3C)	0.95
C(4C)-C(14C)	1.424(4)
C(4C)-H(4C)	0.95
C(5C)-C(6C)	1.340(4)
C(5C)-C(11C)	1.427(4)
C(5C)-H(5C)	0.95
C(6C)-C(7C)	1.416(4)
C(6C)-H(6C)	0.95
C(7C)-C(8C)	1.361(4)
C(7C)-H(7C)	0.95
C(8C)-C(12C)	1.428(3)
C(8C)-H(8C)	0.95
C(9C)-C(13C)	1.416(3)
C(9C)-C(12C)	1.416(3)
C(9C)-C(15C)	1.498(3)
C(10C)-C(14C)	1.384(4)
C(10C)-C(11C)	1.386(4)
C(10C)-H(10C)	0.95
C(11C)-C(12C)	1.439(3)
C(13C)-C(14C)	1.438(3)
C(1D)-C(2D)	1.358(4)
C(1D)-C(13D)	1.430(4)
C(1D)-H(1D)	0.95
C(2D)-C(3D)	1.423(5)

C(2D)-H(2D)	0.95
C(3D)-C(4D)	1.340(5)
C(3D)-H(3D)	0.95
C(4D)-C(14D)	1.421(4)
C(4D)-H(4D)	0.95
C(5D)-C(6D)	1.340(5)
C(5D)-C(11D)	1.428(4)
C(5D)-H(5D)	0.95
C(6D)-C(7D)	1.412(4)
C(6D)-H(6D)	0.95
C(7D)-C(8D)	1.367(4)
C(7D)-H(7D)	0.95
C(8D)-C(12D)	1.416(4)
C(8D)-H(8D)	0.95
C(9D)-C(13D)	1.398(3)
C(9D)-C(12D)	1.402(3)
C(9D)-C(15D)	1.503(3)
C(10D)-C(14D)	1.390(4)
C(10D)-C(11D)	1.392(4)
C(10D)-H(10D)	0.95
C(11D)-C(12D)	1.442(4)
C(13D)-C(14D)	1.442(4)
C(16B)-C(17B)	1.514(4)
C(16B)-H(16C)	0.99
C(16B)-H(16D)	0.99
C(17B)-C(18B)	1.491(4)
C(17B)-H(17C)	0.99
C(17B)-H(17D)	0.99
C(18B)-C(19B)	1.502(4)

C(18B)-H(18C)	0.99
C(18B)-H(18D)	0.99
C(19B)-H(19C)	0.99
C(19B)-H(19D)	0.99
O(2A)#1-Mo(1A)-Mo(1A)#1	91.26(4)
O(2A)#1-Mo(1A)-O(1A)	176.67(6)
Mo(1A)#1-Mo(1A)-O(1A)	91.93(4)
O(2A)#1-Mo(1A)-O(1B)	88.29(6)
Mo(1A)#1-Mo(1A)-O(1B)	93.07(4)
O(1A)-Mo(1A)-O(1B)	90.58(6)
O(2A)#1-Mo(1A)-O(2B)#1	91.30(6)
Mo(1A)#1-Mo(1A)-O(2B)#1	90.40(4)
O(1A)-Mo(1A)-O(2B)#1	89.63(6)
O(1B)-Mo(1A)-O(2B)#1	176.52(5)
C(15A)-O(1A)-Mo(1A)	117.28(14)
C(15A)-O(2A)-Mo(1A)#1	118.01(13)
C(15B)-O(1B)-Mo(1A)	116.06(13)
C(15B)-O(2B)-Mo(1A)#1	117.79(13)
C(16A)-O(3A)-C(19A)	106.5(2)
C(2A)-C(1A)-C(13A)	121.6(2)
C(2A)-C(1A)-H(1A)	119.2
C(13A)-C(1A)-H(1A)	119.2
C(1A)-C(2A)-C(3A)	121.1(3)
C(1A)-C(2A)-H(2A)	119.4
C(3A)-C(2A)-H(2A)	119.4
C(4A)-C(3A)-C(2A)	119.5(2)
C(4A)-C(3A)-H(3A)	120.2
C(2A)-C(3A)-H(3A)	120.2

C(3A)-C(4A)-C(14A)	121.5(2)
C(3A)-C(4A)-H(4A)	119.3
C(14A)-C(4A)-H(4A)	119.3
C(6A)-C(5A)-C(11A)	121.1(3)
C(6A)-C(5A)-H(5A)	119.4
C(11A)-C(5A)-H(5A)	119.4
C(5A)-C(6A)-C(7A)	119.9(3)
C(5A)-C(6A)-H(6A)	120.0
C(7A)-C(6A)-H(6A)	120.0
C(8A)-C(7A)-C(6A)	120.8(3)
C(8A)-C(7A)-H(7A)	119.6
C(6A)-C(7A)-H(7A)	119.6
C(7A)-C(8A)-C(12A)	121.5(2)
C(7A)-C(8A)-H(8A)	119.3
C(12A)-C(8A)-H(8A)	119.3
C(12A)-C(9A)-C(13A)	121.0(2)
C(12A)-C(9A)-C(15A)	119.5(2)
C(13A)-C(9A)-C(15A)	119.5(2)
C(11A)-C(10A)-C(14A)	121.9(2)
C(11A)-C(10A)-H(10A)	119.0
C(14A)-C(10A)-H(10A)	119.0
C(10A)-C(11A)-C(5A)	121.1(2)
C(10A)-C(11A)-C(12A)	119.4(2)
C(5A)-C(11A)-C(12A)	119.4(2)
C(9A)-C(12A)-C(8A)	123.5(2)
C(9A)-C(12A)-C(11A)	119.2(2)
C(8A)-C(12A)-C(11A)	117.2(2)
C(9A)-C(13A)-C(1A)	124.7(2)
C(9A)-C(13A)-C(14A)	118.4(2)

C(1A)-C(13A)-C(14A)	116.9(2)
C(10A)-C(14A)-C(4A)	120.8(2)
C(10A)-C(14A)-C(13A)	119.9(2)
C(4A)-C(14A)-C(13A)	119.3(2)
O(1A)-C(15A)-O(2A)	121.4(2)
O(1A)-C(15A)-C(9A)	120.0(2)
O(2A)-C(15A)-C(9A)	118.6(2)
C(2B)-C(1B)-C(13B)	121.2(2)
C(2B)-C(1B)-H(1B)	119.4
C(13B)-C(1B)-H(1B)	119.4
C(1B)-C(2B)-C(3B)	120.4(3)
C(1B)-C(2B)-H(2B)	119.8
C(3B)-C(2B)-H(2B)	119.8
C(4B)-C(3B)-C(2B)	120.2(2)
C(4B)-C(3B)-H(3B)	119.9
C(2B)-C(3B)-H(3B)	119.9
C(3B)-C(4B)-C(14B)	121.5(2)
C(3B)-C(4B)-H(4B)	119.3
C(14B)-C(4B)-H(4B)	119.3
C(6B)-C(5B)-C(11B)	121.6(2)
C(6B)-C(5B)-H(5B)	119.2
C(11B)-C(5B)-H(5B)	119.2
C(5B)-C(6B)-C(7B)	120.1(2)
C(5B)-C(6B)-H(6B)	119.9
C(7B)-C(6B)-H(6B)	119.9
C(8B)-C(7B)-C(6B)	120.3(2)
C(8B)-C(7B)-H(7B)	119.8
C(6B)-C(7B)-H(7B)	119.8
C(7B)-C(8B)-C(12B)	121.7(2)

C(7B)-C(8B)-H(8B)	119.1
C(12B)-C(8B)-H(8B)	119.1
C(13B)-C(9B)-C(12B)	122.1(2)
C(13B)-C(9B)-C(15B)	119.7(2)
C(12B)-C(9B)-C(15B)	118.0(2)
C(11B)-C(10B)-C(14B)	122.3(2)
C(11B)-C(10B)-H(10B)	118.9
C(14B)-C(10B)-H(10B)	118.9
C(10B)-C(11B)-C(5B)	122.6(2)
C(10B)-C(11B)-C(12B)	119.1(2)
C(5B)-C(11B)-C(12B)	118.3(2)
C(9B)-C(12B)-C(8B)	123.4(2)
C(9B)-C(12B)-C(11B)	118.8(2)
C(8B)-C(12B)-C(11B)	117.9(2)
C(9B)-C(13B)-C(1B)	123.2(2)
C(9B)-C(13B)-C(14B)	118.7(2)
C(1B)-C(13B)-C(14B)	118.1(2)
C(10B)-C(14B)-C(4B)	122.3(2)
C(10B)-C(14B)-C(13B)	119.1(2)
C(4B)-C(14B)-C(13B)	118.6(2)
O(1B)-C(15B)-O(2B)	122.6(2)
O(1B)-C(15B)-C(9B)	120.3(2)
O(2B)-C(15B)-C(9B)	117.0(2)
O(3A)-C(16A)-C(17A)	106.0(2)
O(3A)-C(16A)-H(16A)	110.5
C(17A)-C(16A)-H(16A)	110.5
O(3A)-C(16A)-H(16B)	110.5
C(17A)-C(16A)-H(16B)	110.5
H(16A)-C(16A)-H(16B)	108.7

C(18A)-C(17A)-C(16A)	104.4(2)
C(18A)-C(17A)-H(17A)	110.9
C(16A)-C(17A)-H(17A)	110.9
C(18A)-C(17A)-H(17B)	110.9
C(16A)-C(17A)-H(17B)	110.9
H(17A)-C(17A)-H(17B)	108.9
C(19A)-C(18A)-C(17A)	104.4(2)
C(19A)-C(18A)-H(18A)	110.9
C(17A)-C(18A)-H(18A)	110.9
C(19A)-C(18A)-H(18B)	110.9
C(17A)-C(18A)-H(18B)	110.9
H(18A)-C(18A)-H(18B)	108.9
O(3A)-C(19A)-C(18A)	104.8(2)
O(3A)-C(19A)-H(19A)	110.8
C(18A)-C(19A)-H(19A)	110.8
O(3A)-C(19A)-H(19B)	110.8
C(18A)-C(19A)-H(19B)	110.8
H(19A)-C(19A)-H(19B)	108.9
Mo(1B)#2-Mo(1B)-O(1C)	90.99(4)
Mo(1B)#2-Mo(1B)-O(1D)	92.42(4)
O(1C)-Mo(1B)-O(1D)	88.39(6)
Mo(1B)#2-Mo(1B)-O(2C)#2	92.27(4)
O(1C)-Mo(1B)-O(2C)#2	176.61(6)
O(1D)-Mo(1B)-O(2C)#2	90.54(6)
Mo(1B)#2-Mo(1B)-O(2D)#2	90.88(4)
O(1C)-Mo(1B)-O(2D)#2	91.16(6)
O(1D)-Mo(1B)-O(2D)#2	176.68(6)
O(2C)#2-Mo(1B)-O(2D)#2	89.72(6)
C(15C)-O(1C)-Mo(1B)	118.44(14)

C(15C)-O(2C)-Mo(1B)#2	116.87(13)
C(15D)-O(1D)-Mo(1B)	117.11(14)
C(15D)-O(2D)-Mo(1B)#2	117.34(14)
C(19B)-O(3B)-C(16B)	109.3(2)
C(2C)-C(1C)-C(13C)	121.2(2)
C(2C)-C(1C)-H(1C)	119.4
C(13C)-C(1C)-H(1C)	119.4
C(1C)-C(2C)-C(3C)	121.0(3)
C(1C)-C(2C)-H(2C)	119.5
C(3C)-C(2C)-H(2C)	119.5
C(4C)-C(3C)-C(2C)	119.9(3)
C(4C)-C(3C)-H(3C)	120.1
C(2C)-C(3C)-H(3C)	120.1
C(3C)-C(4C)-C(14C)	121.5(3)
C(3C)-C(4C)-H(4C)	119.3
C(14C)-C(4C)-H(4C)	119.3
C(6C)-C(5C)-C(11C)	121.2(3)
C(6C)-C(5C)-H(5C)	119.4
C(11C)-C(5C)-H(5C)	119.4
C(5C)-C(6C)-C(7C)	119.6(3)
C(5C)-C(6C)-H(6C)	120.2
C(7C)-C(6C)-H(6C)	120.2
C(8C)-C(7C)-C(6C)	121.5(3)
C(8C)-C(7C)-H(7C)	119.3
C(6C)-C(7C)-H(7C)	119.3
C(7C)-C(8C)-C(12C)	121.3(2)
C(7C)-C(8C)-H(8C)	119.4
C(12C)-C(8C)-H(8C)	119.4
C(13C)-C(9C)-C(12C)	121.1(2)

C(13C)-C(9C)-C(15C)	118.7(2)
C(12C)-C(9C)-C(15C)	120.2(2)
C(14C)-C(10C)-C(11C)	122.5(2)
C(14C)-C(10C)-H(10C)	118.7
C(11C)-C(10C)-H(10C)	118.7
C(10C)-C(11C)-C(5C)	120.6(2)
C(10C)-C(11C)-C(12C)	119.3(2)
C(5C)-C(11C)-C(12C)	120.0(2)
C(9C)-C(12C)-C(8C)	124.8(2)
C(9C)-C(12C)-C(11C)	118.7(2)
C(8C)-C(12C)-C(11C)	116.4(2)
C(9C)-C(13C)-C(1C)	124.2(2)
C(9C)-C(13C)-C(14C)	118.6(2)
C(1C)-C(13C)-C(14C)	117.2(2)
C(10C)-C(14C)-C(4C)	121.2(2)
C(10C)-C(14C)-C(13C)	119.6(2)
C(4C)-C(14C)-C(13C)	119.3(2)
O(1C)-C(15C)-O(2C)	121.4(2)
O(1C)-C(15C)-C(9C)	118.3(2)
O(2C)-C(15C)-C(9C)	120.3(2)
C(2D)-C(1D)-C(13D)	120.6(3)
C(2D)-C(1D)-H(1D)	119.7
C(13D)-C(1D)-H(1D)	119.7
C(1D)-C(2D)-C(3D)	120.7(3)
C(1D)-C(2D)-H(2D)	119.7
C(3D)-C(2D)-H(2D)	119.7
C(4D)-C(3D)-C(2D)	120.4(3)
C(4D)-C(3D)-H(3D)	119.8
C(2D)-C(3D)-H(3D)	119.8

C(3D)-C(4D)-C(14D)	121.7(3)
C(3D)-C(4D)-H(4D)	119.2
C(14D)-C(4D)-H(4D)	119.2
C(6D)-C(5D)-C(11D)	121.5(3)
C(6D)-C(5D)-H(5D)	119.3
C(11D)-C(5D)-H(5D)	119.3
C(5D)-C(6D)-C(7D)	120.7(3)
C(5D)-C(6D)-H(6D)	119.7
C(7D)-C(6D)-H(6D)	119.7
C(8D)-C(7D)-C(6D)	120.2(3)
C(8D)-C(7D)-H(7D)	119.9
C(6D)-C(7D)-H(7D)	119.9
C(7D)-C(8D)-C(12D)	121.3(3)
C(7D)-C(8D)-H(8D)	119.3
C(12D)-C(8D)-H(8D)	119.3
C(13D)-C(9D)-C(12D)	121.6(2)
C(13D)-C(9D)-C(15D)	119.0(2)
C(12D)-C(9D)-C(15D)	119.3(2)
C(14D)-C(10D)-C(11D)	122.8(3)
C(14D)-C(10D)-H(10D)	118.6
C(11D)-C(10D)-H(10D)	118.6
C(10D)-C(11D)-C(5D)	122.9(3)
C(10D)-C(11D)-C(12D)	118.7(3)
C(5D)-C(11D)-C(12D)	118.3(3)
C(9D)-C(12D)-C(8D)	123.0(2)
C(9D)-C(12D)-C(11D)	119.0(2)
C(8D)-C(12D)-C(11D)	118.0(2)
C(9D)-C(13D)-C(1D)	122.5(2)
C(9D)-C(13D)-C(14D)	119.3(3)

C(1D)-C(13D)-C(14D)	118.2(3)
C(10D)-C(14D)-C(4D)	123.1(3)
C(10D)-C(14D)-C(13D)	118.5(3)
C(4D)-C(14D)-C(13D)	118.3(3)
O(2D)-C(15D)-O(1D)	122.2(2)
O(2D)-C(15D)-C(9D)	120.3(2)
O(1D)-C(15D)-C(9D)	117.5(2)
O(3B)-C(16B)-C(17B)	104.8(2)
O(3B)-C(16B)-H(16C)	110.8
C(17B)-C(16B)-H(16C)	110.8
O(3B)-C(16B)-H(16D)	110.8
C(17B)-C(16B)-H(16D)	110.8
H(16C)-C(16B)-H(16D)	108.9
C(18B)-C(17B)-C(16B)	102.4(2)
C(18B)-C(17B)-H(17C)	111.3
C(16B)-C(17B)-H(17C)	111.3
C(18B)-C(17B)-H(17D)	111.3
C(16B)-C(17B)-H(17D)	111.3
H(17C)-C(17B)-H(17D)	109.2
C(17B)-C(18B)-C(19B)	102.4(2)
C(17B)-C(18B)-H(18C)	111.3
C(19B)-C(18B)-H(18C)	111.3
C(17B)-C(18B)-H(18D)	111.3
C(19B)-C(18B)-H(18D)	111.3
H(18C)-C(18B)-H(18D)	109.2
O(3B)-C(19B)-C(18B)	106.1(2)
O(3B)-C(19B)-H(19C)	110.5
C(18B)-C(19B)-H(19C)	110.5
O(3B)-C(19B)-H(19D)	110.5

C(18B)-C(19B)-H(19D)	110.5
H(19C)-C(19B)-H(19D)	108.7

Complete list of Gaussian 98 reference (reference 26)

Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y. N., A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.