

Electronic Supplementary Information

Infrared spectra of ovalene ($C_{32}H_{14}$) and hydrogenated ovalene ($C_{32}H_{15}\bullet$) in solid *para*-hydrogen

Masashi Tsuge,^{*,a} Mohammed Bahou,^a Yu-Jong Wu,^b Louis Allamandola,^c and Yuan-Pern Lee^{*,a,d}

^a*Department of Applied Chemistry and Institute of Molecular Sciences, National Chiao Tung University, 1001 Ta-Hsueh Road, Hsinchu 30010, Taiwan, E-mail: (MT) tsuge@nctu.edu.tw (YPL) yplee@mail.nctu.edu.tw, Tel: +886-3-5131459*

^b*National Synchrotron Radiation Research Center, 101, Hsin-Ann Road, Hsinchu 30076, Taiwan*

^c*The Astrophysics and Astrochemistry Laboratory, NASA Ames Research Center, Moffett Field, CA 94035, USA*

^d*Institute of Molecular Sciences, Academia Sinica, Taipei 10617, Taiwan*

Vibrational wavenumbers and IR intensities of $C_{32}H_{14}$ and 7- $C_{32}H_{15}\bullet$ are shown in Table S1 and Table S2, respectively; predicted wavenumbers and IR intensities of 1-, 2-, and 3- $C_{32}H_{15}\bullet$ isomers are listed in Table S3; predicted wavenumbers and IR intensities of 2a-, 6a-, 2a¹-, 6a¹-, and 6a²- $C_{32}H_{15}\bullet$ isomers are listed in Table S4.

Geometries of 7- $C_{32}H_{15}\bullet$ and 6a- $C_{32}H_{15}\bullet$ are shown in Fig. S1. Scaled harmonic vibrational spectra of hydrogenated ovalene isomers ($C_{32}H_{15}\bullet$) are shown in Fig. S2. Partial IR spectra of electron bombarded ovalene/*p*-H₂ matrix is shown in Fig. S3.

Table S1 Comparison of experimental observation with vibrational wavenumbers (cm⁻¹) and intensities of neutral ovalene (C₃₂H₁₄) predicted with the B3PW91 method

Mode	Sym.	Calculation (B3PW91)			Experiment	
		6-31G(d,p)		6-311++G(2d,2p)	Neon ^c	<i>p</i> -H ₂
		Harmonic ^a	Anharmonic ^b	Harmonic ^a		
ν_1	A_g	3072 (0) ^d	3067 (0) ^e	3058 (0) ^f		
ν_{99}	B_{2u}	3071 (86)	3068 (118)	3057 (87)	3069	3065 (41) ^g
ν_{77}	B_{1u}	3071 (81)	3059 (100)	3057 (84)		
ν_{45}	B_{3g}	3071 (0)	3057 (0)	3057 (0)		
ν_{100}	B_{2u}	3069 (12)	3062 (250)	3055 (11)	3048	3053 (5)
ν_2	A_g	3069 (0)	3058 (0)	3055 (0)		
ν_{78}	B_{1u}	3054 (1)	3056 (2)	3042 (8)		
ν_3	A_g	3054 (0)	3049 (0)	3042 (0)		
ν_{46}	B_{3g}	3054 (0)	3059 (0)	3040 (0)		
ν_{79}	B_{1u}	3053 (19)	3053 (186)	3040 (15)		
ν_{101}	B_{2u}	3053 (4)	3052 (36)	3039 (4)		
ν_4	A_g	3052 (0)	3042 (0)	3039 (0)		
ν_{47}	B_{3g}	3052 (0)	3041 (0)	3038 (0)		
ν_{80}	B_{1u}	3052 (1)	3046 (0)	3038 (0)		
$\nu_{24} + \nu_{121}$	B_{2u}	—	1941 (7)	—		
$\nu_{33} + \nu_{67}$	B_{2u}	—	1938 (12)	—	1925	1924.5 (2)
$\nu_{24} + \nu_{67}$	B_{1u}	—	1937 (11)	—	1920	1919.4 (3)
$\nu_{33} + \nu_{121}$	B_{1u}	—	1934 (13)	—	1918	1917.4 (3)
$\nu_{34} + \nu_{68}$	B_{2u}	—	1897 (24)	—	1906	1905.7 (1)
					/1894	/1892.7 (8)
$\nu_{35} + \nu_{122}$	B_{1u}	—	1811 (21)	—	1766	1766.1 (9)
$\nu_{25} + \nu_{123}$	B_{2u}	—	1704 (9)	—		
$\nu_{25} + \nu_{69}$	B_{1u}	—	1688 (9)	—	1688	1686.9 (4)
$\nu_{61} + \nu_{93}$	B_{2u}	—	1665 (19)	—	—	1661.2 (2)
ν_{81}	B_{1u}	1654 (11)	1656 (24)	1637 (9)	1621	1620.6 (7)
$\nu_{66} + \nu_{109}$	B_{1u}	—	1655 (5)	—		
ν_{48}	B_{3g}	1646 (0)	1649 (0)	1630 (0)		
ν_5	A_g	1640 (0)	1639 (0)	1623 (0)		
ν_{102}	B_{2u}	1638 (15)	1635 (6)	1621 (14)	1619	1618.4 (10)
ν_6	A_g	1628 (0)	1629 (0)	1613 (0)		
ν_{49}	B_{3g}	1619 (0)	1623 (0)	1604 (0)		
ν_{103}	B_{2u}	1604 (0)	1607 (0)	1587 (1)		
ν_{82}	B_{1u}	1581 (0)	1584 (2)	1571 (0)		
ν_{83}	B_{1u}	1547 (3)	1548 (3)	1534 (4)	—	1529.3 (2)
ν_{50}	B_{3g}	1532 (0)	1537 (0)	1521 (0)		
ν_{51}	B_{3g}	1523 (0)	1523 (0)	1511 (0)		
ν_{104}	B_{2u}	1523 (1)	1523 (3)	1505 (2)	—	1515.9 (2)

ν_7	A_g	1503 (0)	1503 (0)	1490 (0)		
ν_8	A_g	1489 (0)	1488 (0)	1475 (0)		
ν_{84}	B_{1u}	1473 (2)	1473 (0)	1458 (3)	—	1462.6 (7)
ν_9	A_g	1456 (0)	1459 (0)	1446 (0)		
ν_{85}	B_{1u}	1454 (3)	1458 (8)	1445 (3)	—	1444.3 (3)
ν_{105}	B_{2u}	1444 (0)	1447 (3)	1435 (1)	—	1423.2 (1)
ν_{52}	B_{3g}	1441 (0)	1442 (0)	1425 (0)		
ν_{106}	B_{2u}	1439 (4)	1444 (3)	1422 (6)	—	1420.6 (2)
$\nu_{63} + \nu_{93}$	B_{2u}	—	1431 (33)	—	1417	1416.1 (2)
ν_{53}	B_{3g}	1412 (0)	1417 (0)	1409 (0)		
ν_{86}	B_{1u}	1412 (0)	1413 (0)	1402 (0)		
ν_{54}	B_{3g}	1416 (0)	1413 (0)	1396 (0)		
ν_{107}	B_{2u}	1412 (6)	1416 (1)	1394 (8)	1399	1399.1 (5)
ν_{108}	B_{2u}	1390 (5)	1402 (6)	1382 (4)	1387	1386.1 (3)
ν_{10}	A_g	1399 (0)	1405 (0)	1380 (0)		
ν_{11}	A_g	1381 (0)	1388 (0)	1380 (0)		
ν_{109}	B_{2u}	1342 (3)	1345 (3)	1324 (4)		
ν_{12}	A_g	1319 (0)	1332 (0)	1314 (0)		
$\nu_{35} + \nu_{67}$	B_{1u}	—	1330 (6)	—		
ν_{55}	B_{3g}	1317 (0)	1325 (0)	1313 (0)		
ν_{87}	B_{1u}	1312 (11)	1320 (20)	1307 (15)	1313	1312.8 (11)
$\nu_{30} + \nu_{67}$	B_{1u}	—	1293 (5)	—	1307	1306.8 (9)
ν_{88}	B_{1u}	1277 (9)	1282 (10)	1271 (5)	1272	1272.2 (4)
ν_{13}	A_g	1270 (0)	1274 (0)	1257 (0)		
ν_{110}	B_{2u}	1247 (14)	1254 (26)	1238 (16)	1242	1241.8 (7)
					1240	1239.8 (12)
ν_{56}	B_{3g}	1226 (0)	1233 (0)	1221 (0)		
ν_{89}	B_{1u}	1223 (0)	1230 (1)	1221 (0)		
ν_{14}	A_g	1224 (0)	1232 (0)	1214 (0)		
ν_{111}	B_{2u}	1215 (1)	1225 (2)	1205 (1)		
$\nu_{33} + \nu_{75}$	B_{2u}	—	1221 (5)	—		
ν_{57}	B_{3g}	1194 (0)	1211 (0)	1190 (0)		
ν_{112}	B_{2u}	1175 (5)	1185 (12)	1165 (5)	1166	1167.3 (4)
$\nu_{63} + \nu_{118}$	B_{1u}	—	1174 (14)	—	—	1165.4 (1)
ν_{15}	A_g	1162 (0)	1172 (0)	1155 (0)		
ν_{90}	B_{1u}	1158 (13)	1171 (15)	1154 (17)	1159	1158.9 (14)
ν_{58}	B_{3g}	1148 (0)	1160 (0)	1144 (0)		
ν_{16}	A_g	1142 (0)	1146 (0)	1136 (0)		
ν_{113}	B_{2u}	1142 (0)	1148 (7)	1132 (0)		
ν_{59}	B_{3g}	1109 (0)	1123 (0)	1109 (0)		
ν_{114}	B_{2u}	1073 (1)	1081 (2)	1067 (1)		
ν_{91}	B_{1u}	1063 (1)	1078 (1)	1065 (1)		
ν_{17}	A_g	1047 (0)	1055 (0)	1043 (0)		

ν_{115}	B_{2u}	978 (2)	985 (6)	973 (3)	975	974.8 (2)
ν_{33}	B_{2g}	959 (0)	967 (0)	967 (0)		
ν_{67}	A_u	957 (0)	967 (0)	965 (0)		
ν_{121}	B_{3u}	954 (0)	971 (1)	964 (0)		
ν_{24}	B_{1g}	952 (0)	969 (0)	962 (0)		
ν_{34}	B_{2g}	937 (0)	948 (0)	948 (0)		
ν_{68}	A_u	937 (0)	947 (0)	947 (0)		
ν_{92}	B_{1u}	898 (3)	920 (6)	908 (4)	—	918.1 (2)
ν_{18}	A_g	907 (0)	912 (0)	905 (0)		
ν_{122}	B_{3u}	879 (100)	906 (100)	888 (100)	885	885.3 (100)
ν_{35}	B_{2g}	876 (0)	903 (0)	886 (0)		
ν_{60}	B_{3g}	888 (0)	895 (0)	885 (0)		
ν_{61}	B_{3g}	859 (0)	875 (0)	865 (0)		
ν_{25}	B_{1g}	846 (0)	853 (0)	844 (0)		
ν_{123}	B_{3u}	834 (44)	850 (298)	836 (77)	841	840.8 (72)
ν_{69}	A_u	815 (0)	834 (0)	815 (0)		
ν_{36}	B_{2g}	798 (0)	836 (0)	800 (0)		
ν_{26}	B_{1g}	784 (0)	802 (0)	785 (0)		
ν_{93}	B_{1u}	782 (0)	788 (1)	780 (1)		
ν_{124}	B_{3u}	768 (4)	800 (4)	776 (1)		
ν_{116}	B_{2u}	771 (4)	778 (5)	773 (5)	777	777.7 (5)
ν_{70}	A_u	765 (0)	999 (0)	772 (0)		
ν_{125}	B_{3u}	747 (0)	861 (31)	754 (5)		
ν_{37}	B_{2g}	751 (0)	928 (0)	754 (0)		
ν_{19}	A_g	748 (0)	758 (0)	750 (0)		
ν_{27}	B_{1g}	729 (0)	784 (0)	737 (0)		
ν_{94}	B_{1u}	698 (2)	703 (2)	700 (2)		
ν_{62}	B_{3g}	699 (0)	708 (0)	699 (0)		
ν_{38}	B_{2g}	687 (0)	1002 (0)	685 (0)		
ν_{117}	B_{2u}	673 (1)	679 (2)	671 (2)		
ν_{71}	A_u	648 (0)	678 (0)	652 (0)		
ν_{95}	B_{1u}	645 (0)	658 (0)	647 (0)		
ν_{63}	B_{3g}	630 (0)	642 (0)	633 (0)		
ν_{126}	B_{3u}	626 (14)	644 (40)	629 (35)	634 ^h	634.0 (29)
ν_{72}	A_u	605 (0)	673 (0)	596 (0)		
ν_{20}	A_g	573 (0)	581 (0)	572 (0)		
ν_{96}	B_{1u}	570 (1)	577 (4)	570 (1)	— ^h	574.0 (1)
ν_{28}	B_{1g}	564 (0)	572 (0)	562 (0)		
ν_{40}	B_{2g}	557 (0)	577 (0)	549 (0)		
ν_{127}	B_{3u}	544 (7)	565 (24)	535 (14)	549 ^h	545.1 (14)
ν_{39}	B_{2g}	613 (0)	1142 (0)	534 (0)		
ν_{64}	B_{3g}	529 (0)	537 (0)	531 (0)		
ν_{118}	B_{2u}	525 (0)	533 (0)	526 (0)		

ν_{29}	B_{1g}	523 (0)	534 (0)	518 (0)
ν_{41}	B_{2g}	494 (0)	500 (0)	494 (0)
ν_{97}	B_{1u}	485 (0)	491 (0)	486 (0)
ν_{65}	B_{3g}	468 (0)	475 (0)	468 (0)
ν_{73}	A_u	467 (0)	470 (0)	468 (0)
ν_{21}	A_g	445 (0)	448 (0)	445 (0)
ν_{128}	B_{3u}	424 (0)	428 (0)	425 (0)
ν_{119}	B_{2u}	419 (2)	422 (7)	419 (2)
ν_{22}	A_g	414 (0)	413 (0)	413 (0)
ν_{120}	B_{2u}	389 (3)	390 (8)	388 (5)
ν_{42}	B_{2g}	340 (0)	342 (0)	336 (0)
ν_{129}	B_{3u}	343 (4)	346 (12)	335 (8)
ν_{74}	A_u	335 (0)	337 (0)	328 (0)
ν_{30}	B_{1g}	323 (0)	325 (0)	319 (0)
ν_{23}	A_g	317 (0)	317 (0)	317 (0)
ν_{66}	B_{3g}	310 (0)	310 (0)	310 (0)
ν_{98}	B_{1u}	274 (3)	272 (7)	273 (5)
ν_{43}	B_{2g}	271 (0)	269 (0)	265 (0)
ν_{75}	A_u	254 (0)	255 (0)	250 (0)
ν_{130}	B_{3u}	210 (0)	208 (0)	207 (0)
ν_{31}	B_{1g}	197 (0)	197 (0)	191 (0)
ν_{44}	B_{2g}	152 (0)	148 (0)	149 (0)
ν_{32}	B_{1g}	125 (0)	102 (0)	122 (0)
ν_{131}	B_{3u}	107 (3)	98 (7)	104 (5)
ν_{132}	B_{3u}	63 (0)	7 (0)	61 (1)
ν_{76}	A_u	60 (0)	17 (0)	59 (0)

^a Scaling factors 0.958 and 0.978 were used for regions above and below 2500 cm⁻¹, respectively.

^b Combination bands with IR intensities greater than 2.3 km mol⁻¹ are also listed.

^c C. Joblin, L. d'Hendecourt, A. Léger and D. Défourneau, *Astron. Astrophys.* 1994, **281**, 923.

^d Predicted IR intensities listed in parentheses are normalized to that of ν_{122} (125.6 km mol⁻¹).

^e Predicted IR intensities listed in parentheses are normalized to that of ν_{122} (46.8 km mol⁻¹).

^f Predicted IR intensities listed in parentheses are normalized to that of ν_{122} (97.8 km mol⁻¹).

^g Integrated intensities of observed lines are normalized to that of ν_{122} and listed in parentheses.

^h Lines at 633.6, 573.7, and 545.2 cm⁻¹ were observed in a Kr matrix: A. L. Mattioda, A. Ricca, J. Tucker, C. W. Bauschlicher Jr. and L. J. Allamandola, *Astron. J.* 2009, **137**, 4054.

Table S2 Comparison of experimental observation with vibrational wavenumbers (cm⁻¹) and intensities of 7-C₃₂H₁₅• predicted with the B3PW91 method

Mode	Sym.	Calculations (B3PW91)			Experiment <i>p</i> -H ₂ matrix
		6-31G(d,p)		6-311++G(2d,2p)	
		Harmonic ^a	Anharmonic ^b	Harmonic ^a	
ν_1	A_1	3072 (36) ^c	3067 (4) ^d	3058 (20) ^e	3055.4 (45) ^{f, g}
ν_{92}	B_2	3071 (228)	3071 (53)	3058 (116)	
ν_2	A_1	3070 (89)	3062 (16)	3057 (51)	
ν_{93}	B_2	3070 (18)	3066 (15)	3056 (10)	
ν_3	A_1	3068 (51)	3068 (194)	3054 (22)	
ν_{94}	B_2	3068 (6)	3063 (73)	3054 (1)	3040.3 (7) ^g
ν_4	A_1	3056 (16)	3055 (10)	3044 (8)	
ν_{95}	B_2	3053 (17)	3062 (3)	3040 (9)	
ν_5	A_1	3053 (7)	3064 (1)	3040 (3)	
ν_{96}	B_2	3052 (0)	3048 (19)	3039 (0)	
ν_6	A_1	3052 (1)	3049 (35)	3038 (1)	2962.1 (5) ^g
ν_7	A_1	3047 (41)	3038 (10)	3034 (24)	
ν_{97}	B_2	3047 (0)	3036 (13)	3034 (0)	
$\nu_{103} + \nu_{107}$	A_1	—	2948 (13)	—	
$\nu_{98} + \nu_{113}$	A_1	—	2947 (30)	—	2946 (38) ^g
ν_{67}	B_1	2899 (22)	2859 (25)	2885 (8)	2858 (9)
ν_8	A_1	2876 (56)	2892 (8)	2872 (34)	
$\nu_{48} + \nu_{68}$	B_2	—	1933 (9)	—	
$\nu_{53} + \nu_{54}$	A_1	—	1806 (5)	—	
$\nu_{73} + \nu_{76}$	A_1	—	1802 (6)	—	
ν_9	A_1	1637 (10)	1639 (0)	1621 (4)	1582.3 (4)
ν_{98}	B_2	1633 (28)	1634 (17)	1616 (11)	
ν_{10}	A_1	1620 (1)	1620 (0)	1605 (0)	
ν_{99}	B_2	1614 (5)	1615 (2)	1599 (2)	
ν_{11}	A_1	1605 (5)	1608 (0)	1590 (2)	
ν_{100}	B_2	1594 (0)	1598 (0)	1579 (0)	1525.5 (4)
ν_{12}	A_1	1579 (7)	1583 (1)	1567 (4)	
ν_{101}	B_2	1562 (0)	1568 (0)	1548 (0)	
ν_{13}	A_1	1537 (8)	1548 (0)	1526 (8)	
$\nu_{58} + \nu_{68}$	B_2	—	1541 (6)	—	
ν_{102}	B_2	1532 (2)	1540 (0)	1519 (1)	1505.8 (4)
$\nu_{53} + \nu_{80}$	B_2	—	1524 (5)	—	
ν_{14}	A_1	1517 (0)	1523 (0)	1505 (0)	
ν_{103}	B_2	1516 (15)	1522 (2)	1505 (13)	
$\nu_{58} + \nu_{76}$	B_2	—	1518 (5)	—	
ν_{104}	B_2	1495 (1)	1497 (0)	1482 (1)	1465 (1)
ν_{15}	A_1	1480 (2)	1487 (0)	1465 (1)	

ν_{16}	A_1	1449 (3)	1457 (0)	1440 (1)	
ν_{17}	A_1	1443 (1)	1454 (3)	1435 (2)	
ν_{105}	B_2	1446 (0)	1452 (1)	1434 (0)	
ν_{18}	A_1	1431 (5)	1444 (0)	1420 (1)	
ν_{106}	B_2	1434 (1)	1444 (3)	1417 (1)	
ν_{107}	B_2	1421 (5)	1427 (0)	1416 (3)	
ν_{19}	A_1	1419 (12)	1430 (2)	1413 (15)	1409.4 (9)
ν_{108}	B_2	1417 (3)	1430 (0)	1401 (2)	
ν_{20}	A_1	1404 (7)	1413 (0)	1389 (3)	
ν_{109}	B_2	1389 (0)	1399 (5)	1379 (0)	
ν_{21}	A_1	1383 (2)	1388 (3)	1364 (1)	
ν_{110}	B_2	1373 (17)	1385 (1)	1364 (12)	1362.8 (6)
ν_{111}	B_2	1368 (8)	1371 (4)	1351 (2)	
ν_{22}	A_1	1356 (6)	1365 (2)	1339 (5)	
ν_{23}	A_1	1320 (4)	1330 (0)	1314 (1)	
ν_{112}	B_2	1316 (18)	1323 (0)	1305 (5)	
ν_{113}	B_2	1303 (6)	1314 (1)	1292 (15)	1291.2 (7)
$\nu_{70} + \nu_{85}$	A_1	—	1306 (11) ^h	—	
ν_{24}	A_1	1277 (20)	1292 (0)	1274 (9)	1279.5 (3)
ν_{25}	A_1	1265 (0)	1277 (0)	1256 (0)	
$\nu_{62} + \nu_{71}$	B_2	—	1262 (11) ^h	—	
ν_{114}	B_2	1234 (35)	1243 (8)	1226 (20)	1229.6 (12)
ν_{26}	A_1	1228 (0)	1242 (0)	1225 (0)	
ν_{115}	B_2	1226 (0)	1233 (3)	1217 (0)	
ν_{116}	B_2	1218 (9)	1229 (0)	1212 (4)	
ν_{27}	A_1	1225 (0)	1234 (0)	1211 (0)	
ν_{47}	A_2	1193 (0)	1213 (0)	1197 (0)	
ν_{28}	A_1	1192 (0)	1202 (0)	1184 (0)	
ν_{117}	B_2	1183 (8)	1193 (1)	1178 (1)	
ν_{118}	B_2	1182 (2)	1191 (24)	1175 (4)	
$\nu_{129} + \nu_{131}$	A_1	—	1183 (7)	—	
ν_{29}	A_1	1159 (3)	1168 (12)	1152 (3)	
ν_{30}	A_1	1150 (33)	1165 (24)	1145 (21)	1150.1 (10)
ν_{119}	B_2	1148 (2)	1162 (1)	1142 (0)	
ν_{120}	B_2	1144 (1)	1159 (5)	1138 (2)	1137.4 (7) ^g
ν_{31}	A_1	1143 (0)	1156 (1)	1136 (0)	
ν_{121}	B_2	1111 (2)	1133 (0)	1111 (1)	
ν_{122}	B_2	1065 (0)	1082 (0)	1059 (0)	
ν_{32}	A_1	1052 (1)	1069 (1)	1052 (1)	
ν_{33}	A_1	1029 (5)	1040 (0)	1026 (2)	
ν_{123}	B_2	969 (0)	979 (0)	965 (0)	
ν_{68}	B_1	954 (1)	965 (2)	962 (0)	
ν_{48}	A_2	952 (0)	967 (0)	961 (0)	

ν_{69}	B_1	944 (2)	968 (0)	955 (1)	
ν_{49}	A_2	940 (0)	959 (0)	951 (0)	
ν_{70}	B_1	938 (0)	959 (0)	948 (0)	
ν_{50}	A_2	931 (0)	958 (0)	942 (0)	
ν_{71}	B_1	911 (16)	935 (9)	911 (13)	921.7 (3)
ν_{34}	A_1	900 (1)	922 (0)	901 (0)	
ν_{35}	A_1	885 (1)	911 (3)	890 (1)	
ν_{124}	B_2	880 (2)	891 (1)	878 (2)	
ν_{72}	B_1	856 (212)	875 (58)	863 (98)	863.2 (75)
ν_{125}	B_2	852 (1)	872 (1)	858 (1)	
ν_{51}	A_2	841 (0)	858 (0)	840 (0)	
ν_{73}	B_1	830 (100)	856 (100)	832 (100)	836.7 (100)
ν_{52}	A_2	813 (0)	833 (0)	814 (0)	
ν_{74}	B_1	797 (0)	840 (0)	798 (0)	
ν_{53}	A_2	776 (0)	808 (0)	777 (0)	
ν_{36}	A_1	777 (0)	785 (0)	775 (0)	
ν_{54}	A_2	760 (0)	994 (0)	769 (0)	
ν_{126}	B_2	762 (10)	774 (5)	763 (6)	
ν_{75}	B_1	762 (8)	777 (4)	759 (8)	768.5 (10)
ν_{76}	B_1	751 (0)	942 (37)	755 (0)	
ν_{77}	B_1	733 (2)	885 (16)	741 (1)	
ν_{37}	A_1	735 (4)	747 (1)	736 (3)	
ν_{55}	A_2	723 (0)	783 (0)	730 (0)	
ν_{127}	B_2	702 (0)	714 (0)	702 (0)	
ν_{38}	A_1	698 (3)	712 (2)	700 (2)	
ν_{128}	B_2	670 (6)	680 (3)	668 (5)	665.5 (30) ^g
ν_{56}	A_2	647 (0)	686 (0)	649 (0)	
ν_{78}	B_1	684 (2)	1150 (3)	645 (25)	631.2 (24)
ν_{39}	A_1	641 (1)	655 (0)	642 (1)	
ν_{129}	B_2	632 (0)	648 (0)	635 (0)	
ν_{79}	B_1	620 (31)	696 (32)	607 (16)	
ν_{57}	A_2	595 (0)	671 (0)	589 (0)	
ν_{40}	A_1	572 (2)	585 (1)	571 (1)	
ν_{58}	A_2	561 (0)	576 (0)	559 (0)	
ν_{80}	B_1	596 (1)	716 (61)	553 (0)	
ν_{81}	B_1	557 (0)	581 (1)	538 (0)	
ν_{41}	A_1	550 (1)	561 (1)	550 (1)	
ν_{130}	B_2	528 (0)	540 (0)	529 (0)	
ν_{131}	B_2	522 (1)	533 (1)	523 (1)	
ν_{82}	B_1	515 (15)	527 (8)	513 (15)	516.5 (11)
ν_{59}	A_2	503 (0)	517 (0)	499 (0)	
ν_{42}	A_1	480 (1)	493 (1)	481 (1)	
ν_{60}	A_2	467 (0)	477 (0)	467 (0)	

ν_{132}	B_2	467 (0)	478 (0)	467 (0)
ν_{83}	B_1	461 (3)	474 (3)	461 (2)
ν_{43}	A_1	445 (0)	454 (0)	445 (0)
ν_{133}	B_2	418 (2)	425 (1)	418 (1)
ν_{44}	A_1	410 (0)	418 (0)	409 (0)
ν_{134}	B_2	389 (8)	397 (4)	388 (7)
ν_{84}	B_1	380 (3)	391 (2)	376 (2)
ν_{85}	B_1	338 (7)	348 (4)	331 (7)
ν_{61}	A_2	332 (0)	342 (0)	325 (0)
ν_{62}	A_2	321 (0)	328 (0)	317 (0)
ν_{45}	A_1	309 (0)	314 (0)	308 (0)
ν_{135}	B_2	307 (0)	314 (0)	306 (0)
ν_{46}	A_1	269 (2)	271 (2)	268 (4)
ν_{86}	B_1	266 (0)	277 (0)	262 (0)
ν_{87}	B_1	263 (1)	271 (0)	258 (0)
ν_{63}	A_2	251 (0)	262 (0)	247 (0)
ν_{64}	A_2	193 (0)	199 (0)	187 (0)
ν_{88}	B_1	176 (2)	186 (0)	173 (1)
ν_{65}	A_2	122 (0)	135 (0)	119 (0)
ν_{89}	B_1	108 (11)	126 (5)	105 (9)
ν_{90}	B_1	101 (1)	118 (2)	98 (0)
ν_{66}	A_2	57 (0)	63 (0)	56 (0)
ν_{91}	B_1	38 (0)	68 (0)	35 (0)

^a Scaling factors 0.958 and 0.978 were used for regions above and below 2500 cm⁻¹, respectively.

^b Combination bands with IR intensities greater than 4.4 km mol⁻¹ are listed.

^c Relative intensities are listed in parentheses; the predicted IR intensities are normalized to that of ν_{73} (48.4 km mol⁻¹).

^d Relative intensities are listed in parentheses; the predicted IR intensities are normalized to that of ν_{73} (87.4 km mol⁻¹).

^e Relative intensities are listed in parentheses; the predicted IR intensities are normalized to that of ν_{73} (74.6 km mol⁻¹).

^f Integrated intensities of observed lines are normalized to that of ν_{73} and listed in parentheses.

^g Tentative assignments. The band at 3055.4 cm⁻¹ might contain ν_1 - ν_3 , ν_{92} , and ν_{93} .

^h These transitions were predicted to be intense. However, they were unobserved possibly because they might be blended with impurity absorptions at 1308 and 1269 cm⁻¹.

Table S3 Scaled vibrational wavenumbers (cm⁻¹) and relative intensities of 1-, 2-, and 3-C₃₂H₁₅• predicted with the B3PW91/6-311++G(2d,2p) method^a

Mode	Sym.	1-C ₃₂ H ₁₅ •	2-C ₃₂ H ₁₅ •	3-C ₃₂ H ₁₅ •
ν_1	A'	3057 (38) ^b	3057 (40) ^c	3057 (68) ^d
ν_2	A'	3057 (128)	3057 (145)	3056 (124)
ν_3	A'	3056 (50)	3056 (68)	3056 (69)
ν_4	A'	3055 (29)	3055 (7)	3056 (31)
ν_5	A'	3055 (10)	3053 (36)	3055 (4)
ν_6	A'	3043 (20)	3046 (48)	3042 (10)
ν_7	A'	3041 (6)	3041 (12)	3040 (4)
ν_8	A'	3040 (4)	3041 (2)	3040 (7)
ν_9	A'	3039 (13)	3039 (9)	3039 (33)
ν_{10}	A'	3038 (11)	3039 (6)	3038 (12)
ν_{11}	A'	3038 (1)	3038 (4)	3037 (2)
ν_{12}	A'	3037 (0)	3037 (0)	3036 (1)
ν_{13}	A'	3029 (21)	3034 (19)	3033 (21)
ν_{14}	A'	2853 (63)	2842 (98)	2837 (111)
ν_{15}	A'	1628 (8)	1635 (7)	1626 (16)
ν_{16}	A'	1621 (13)	1624 (9)	1617 (13)
ν_{17}	A'	1613 (6)	1616 (9)	1610 (2)
ν_{18}	A'	1612 (1)	1609 (1)	1602 (3)
ν_{19}	A'	1591 (4)	1601 (2)	1594 (6)
ν_{20}	A'	1585 (6)	1589 (1)	1577 (2)
ν_{21}	A'	1565 (3)	1568 (1)	1576 (10)
ν_{22}	A'	1552 (2)	1552 (6)	1555 (3)
ν_{23}	A'	1524 (2)	1530 (8)	1527 (8)
ν_{24}	A'	1503 (0)	1507 (8)	1516 (1)
ν_{25}	A'	1498 (0)	1504 (3)	1495 (2)
ν_{26}	A'	1483 (0)	1490 (2)	1488 (6)
ν_{27}	A'	1468 (1)	1469 (5)	1483 (1)
ν_{28}	A'	1460 (1)	1467 (1)	1463 (3)
ν_{29}	A'	1446 (4)	1440 (4)	1445 (5)
ν_{30}	A'	1440 (3)	1437 (0)	1441 (1)
ν_{31}	A'	1438 (3)	1432 (3)	1430 (2)
ν_{32}	A'	1429 (0)	1427 (4)	1427 (4)
ν_{33}	A'	1419 (3)	1416 (11)	1421 (4)
ν_{34}	A'	1412 (1)	1411 (2)	1411 (1)
ν_{35}	A'	1405 (18)	1405 (8)	1404 (15)
ν_{36}	A'	1399 (0)	1401 (3)	1396 (2)
ν_{37}	A'	1391 (6)	1395 (0)	1387 (3)
ν_{38}	A'	1388 (6)	1388 (10)	1385 (4)
ν_{39}	A'	1381 (6)	1379 (11)	1376 (9)

ν_{40}	A'	1372 (5)	1365 (1)	1371 (3)
ν_{41}	A'	1364 (8)	1356 (0)	1346 (9)
ν_{42}	A'	1338 (12)	1340 (2)	1342 (2)
ν_{43}	A'	1314 (8)	1320 (16)	1317 (9)
ν_{44}	A'	1309 (3)	1306 (2)	1308 (8)
ν_{45}	A'	1303 (10)	1298 (27)	1302 (16)
ν_{46}	A'	1290 (1)	1296 (1)	1289 (10)
ν_{47}	A'	1260 (8)	1267 (4)	1267 (12)
ν_{48}	A'	1237 (2)	1238 (17)	1243 (1)
ν_{49}	A'	1230 (15)	1231 (7)	1236 (15)
ν_{50}	A'	1219 (0)	1219 (1)	1220 (0)
ν_{51}	A'	1215 (1)	1215 (2)	1208 (1)
ν_{52}	A'	1208 (3)	1208 (2)	1192 (6)
ν_{53}	A'	1198 (2)	1185 (2)	1184 (3)
ν_{54}	A'	1177 (4)	1176 (7)	1179 (0)
ν_{55}	A'	1166 (8)	1165 (4)	1159 (10)
ν_{56}	A'	1150 (12)	1152 (14)	1150 (27)
ν_{57}	A'	1145 (7)	1145 (7)	1146 (2)
ν_{58}	A'	1136 (1)	1136 (2)	1137 (2)
ν_{59}	A'	1129 (4)	1134 (0)	1123 (3)
ν_{60}	A'	1097 (1)	1120 (3)	1108 (1)
ν_{61}	A'	1082 (6)	1073 (1)	1073 (0)
ν_{62}	A'	1059 (1)	1062 (1)	1049 (2)
ν_{63}	A'	1039 (2)	1042 (2)	1038 (2)
ν_{64}	A'	1008 (29)	1009 (25)	1013 (36)
ν_{65}	A'	960 (3)	963 (2)	967 (12)
ν_{66}	A'	904 (1)	902 (8)	905 (6)
ν_{67}	A'	897 (1)	896 (2)	889 (5)
ν_{68}	A'	873 (2)	869 (1)	879 (1)
ν_{69}	A'	858 (2)	861 (2)	852 (0)
ν_{70}	A'	775 (2)	774 (2)	774 (2)
ν_{71}	A'	764 (4)	767 (5)	765 (1)
ν_{72}	A'	735 (1)	739 (1)	745 (5)
ν_{73}	A'	699 (2)	699 (3)	700 (1)
ν_{74}	A'	694 (1)	693 (2)	671 (1)
ν_{75}	A'	662 (2)	663 (9)	662 (3)
ν_{76}	A'	643 (1)	642 (1)	645 (0)
ν_{77}	A'	620 (1)	620 (0)	631 (1)
ν_{78}	A'	570 (1)	572 (2)	569 (1)
ν_{79}	A'	565 (0)	563 (2)	566 (2)
ν_{80}	A'	528 (0)	530 (2)	527 (1)
ν_{81}	A'	525 (2)	522 (1)	523 (1)
ν_{82}	A'	482 (1)	481 (1)	480 (0)

ν_{83}	A'	463 (0)	465 (1)	463 (2)
ν_{84}	A'	443 (1)	441 (0)	437 (1)
ν_{85}	A'	414 (1)	417 (2)	415 (10)
ν_{86}	A'	409 (1)	411 (0)	412 (0)
ν_{87}	A'	386 (9)	383 (7)	382 (7)
ν_{88}	A'	312 (1)	315 (0)	313 (0)
ν_{89}	A'	308 (0)	307 (0)	307 (0)
ν_{90}	A'	270 (5)	271 (5)	271 (10)
ν_{91}	A''	2858 (12)	2844 (18)	2837 (18)
ν_{92}	A''	1174 (0)	1167 (0)	1170 (0)
ν_{93}	A''	964 (0)	966 (0)	965 (1)
ν_{94}	A''	959 (0)	964 (0)	963 (0)
ν_{95}	A''	956 (0)	960 (0)	958 (0)
ν_{96}	A''	948 (0)	947 (0)	950 (0)
ν_{97}	A''	943 (0)	946 (0)	945 (0)
ν_{98}	A''	919 (4)	899 (6)	909 (0)
ν_{99}	A''	880 (100)	886 (97)	886 (100)
ν_{100}	A''	868 (53)	861 (100)	873 (83)
ν_{101}	A''	838 (26)	837 (7)	838 (42)
ν_{102}	A''	821 (77)	828 (97)	812 (54)
ν_{103}	A''	807 (2)	806 (1)	808 (27)
ν_{104}	A''	784 (1)	782 (0)	788 (2)
ν_{105}	A''	777 (1)	774 (0)	775 (6)
ν_{106}	A''	768 (0)	766 (1)	766 (9)
ν_{107}	A''	759 (0)	760 (0)	762 (3)
ν_{108}	A''	746 (4)	746 (10)	744 (0)
ν_{109}	A''	719 (0)	715 (13)	733 (0)
ν_{110}	A''	704 (10)	691 (2)	716 (3)
ν_{111}	A''	675 (1)	674 (2)	678 (0)
ν_{112}	A''	634 (14)	647 (0)	632 (10)
ν_{113}	A''	616 (34)	614 (55)	619 (44)
ν_{114}	A''	580 (4)	580 (6)	585 (0)
ν_{115}	A''	559 (0)	556 (0)	556 (0)
ν_{116}	A''	544 (1)	542 (2)	536 (1)
ν_{117}	A''	532 (8)	539 (7)	531 (23)
ν_{118}	A''	528 (6)	526 (16)	516 (0)
ν_{119}	A''	496 (0)	501 (2)	509 (0)
ν_{120}	A''	474 (0)	473 (0)	482 (0)
ν_{121}	A''	438 (0)	436 (0)	420 (0)
ν_{122}	A''	350 (1)	350 (0)	361 (0)
ν_{123}	A''	331 (8)	333 (11)	330 (13)
ν_{124}	A''	327 (4)	330 (1)	322 (1)
ν_{125}	A''	325 (0)	324 (0)	317 (0)

ν_{126}	A''	278 (1)	267 (1)	282 (1)
ν_{127}	A''	259 (0)	259 (0)	258 (0)
ν_{128}	A''	205 (1)	218 (1)	214 (1)
ν_{129}	A''	191 (0)	191 (0)	191 (0)
ν_{130}	A''	170 (1)	173 (1)	178 (3)
ν_{131}	A''	146 (0)	124 (1)	139 (1)
ν_{132}	A''	106 (5)	108 (7)	111 (6)
ν_{133}	A''	94 (5)	102 (3)	89 (2)
ν_{134}	A''	58 (0)	59 (1)	58 (1)
ν_{135}	A''	47 (0)	49 (0)	51 (1)

^a Scaling factors 0.958 and 0.978 were used for regions above and below 2500 cm⁻¹, respectively.

^b Relative intensities are listed in parentheses; the predicted IR intensities are normalized to that of ν_{99} (59.9 km mol⁻¹).

^c Relative intensities are listed in parentheses; the predicted IR intensities are normalized to that of ν_{100} (49.6 km mol⁻¹).

^d Relative intensities are listed in parentheses; the predicted IR intensities are normalized to that of ν_{99} (51.0 km mol⁻¹).

Table S4 Vibrational wavenumbers (cm^{-1}) and relative intensities of 2a-, 6a-, 2a¹-, 6a¹- and 6a²-C₃₂H₁₅• predicted with the B3PW91/6-311++G(2d,2p) method^a

Mode	2a-C ₃₂ H ₁₅ •	6a-C ₃₂ H ₁₅ •	2a ¹ -C ₃₂ H ₁₅ •	6a ¹ -C ₃₂ H ₁₅ •	6a ² -C ₃₂ H ₁₅ •
ν_1	3057 (32) ^b	3057 (17) ^c	3058 (5) ^d	3058 (29) ^e	3058 (1) ^f
ν_2	3057 (100)	3057 (72)	3057 (100)	3057 (100)	3057 (83)
ν_3	3056 (60)	3056 (39)	3057 (91)	3056 (82)	3057 (74)
ν_4	3055 (6)	3055 (11)	3057 (5)	3056 (10)	3056 (1)
ν_5	3052 (79)	3055 (7)	3056 (5)	3055 (10)	3056 (0)
ν_6	3051 (23)	3053 (20)	3055 (7)	3054 (16)	3055 (1)
ν_7	3042 (10)	3042 (5)	3041 (7)	3043 (7)	3048 (5)
ν_8	3040 (2)	3041 (4)	3041 (3)	3040 (5)	3042 (6)
ν_9	3039 (18)	3040 (1)	3040 (7)	3040 (0)	3040 (0)
ν_{10}	3039 (15)	3039 (13)	3039 (8)	3039 (14)	3040 (4)
ν_{11}	3038 (7)	3038 (5)	3038 (2)	3039 (0)	3039 (4)
ν_{12}	3037 (7)	3038 (0)	3038 (0)	3038 (4)	3039 (2)
ν_{13}	3032 (3)	3037 (0)	3036 (19)	3036 (6)	3038 (0)
ν_{14}	3031 (4)	3033 (3)	3034 (0)	3032 (15)	3038 (0)
ν_{15}	2694 (24)	2627 (18)	2639 (17)	2662 (19)	2671 (8)
ν_{16}	1651 (0)	1645 (1)	1632 (5)	1622 (7)	1631 (1)
ν_{17}	1618 (5)	1626 (3)	1623 (4)	1616 (5)	1626 (3)
ν_{18}	1616 (16)	1614 (6)	1615 (4)	1609 (8)	1611 (1)
ν_{19}	1611 (3)	1605 (2)	1603 (3)	1598 (6)	1604 (3)
ν_{20}	1600 (5)	1597 (0)	1591 (1)	1588 (2)	1598 (0)
ν_{21}	1591 (5)	1591 (1)	1572 (12)	1583 (4)	1594 (0)
ν_{22}	1567 (12)	1569 (1)	1569 (0)	1574 (4)	1567 (0)
ν_{23}	1558 (3)	1547 (1)	1536 (0)	1535 (1)	1552 (2)
ν_{24}	1526 (3)	1541 (6)	1527 (3)	1529 (8)	1524 (0)
ν_{25}	1519 (7)	1511 (0)	1508 (0)	1515 (0)	1521 (2)
ν_{26}	1503 (5)	1495 (0)	1500 (0)	1504 (2)	1502 (2)
ν_{27}	1480 (2)	1491 (0)	1484 (1)	1487 (6)	1484 (1)
ν_{28}	1477 (1)	1476 (4)	1478 (0)	1478 (2)	1476 (7)
ν_{29}	1466 (3)	1463 (4)	1460 (1)	1463 (0)	1469 (0)
ν_{30}	1448 (5)	1458 (0)	1444 (2)	1448 (4)	1435 (1)
ν_{31}	1437 (2)	1432 (1)	1437 (3)	1428 (0)	1430 (5)
ν_{32}	1428 (1)	1423 (2)	1432 (1)	1423 (2)	1429 (0)
ν_{33}	1425 (0)	1414 (5)	1419 (2)	1422 (3)	1417 (0)
ν_{34}	1417 (1)	1414 (2)	1414 (1)	1410 (1)	1413 (3)
ν_{35}	1403 (0)	1404 (0)	1410 (0)	1407 (0)	1405 (0)
ν_{36}	1399 (4)	1397 (1)	1390 (0)	1399 (2)	1397 (5)
ν_{37}	1391 (1)	1393 (1)	1387 (1)	1387 (8)	1388 (3)
ν_{38}	1388 (0)	1389 (0)	1373 (1)	1381 (2)	1384 (2)
ν_{39}	1381 (2)	1377 (14)	1372 (2)	1366 (3)	1370 (1)

v_{40}	1367 (3)	1366 (0)	1353 (5)	1355 (4)	1367 (0)
v_{41}	1349 (9)	1345 (2)	1338 (2)	1344 (7)	1358 (8)
v_{42}	1339 (1)	1341 (2)	1332 (3)	1329 (3)	1335 (1)
v_{43}	1323 (31)	1315 (7)	1320 (2)	1324 (6)	1328 (14)
v_{44}	1310 (1)	1306 (0)	1306 (14)	1310 (8)	1294 (1)
v_{45}	1297 (21)	1298 (2)	1299 (3)	1282 (0)	1272 (2)
v_{46}	1281 (0)	1272 (2)	1270 (2)	1274 (6)	1267 (3)
v_{47}	1263 (4)	1254 (9)	1259 (7)	1253 (9)	1248 (4)
v_{48}	1237 (2)	1238 (9)	1248 (2)	1232 (4)	1227 (0)
v_{49}	1228 (11)	1224 (0)	1220 (1)	1224 (13)	1221 (8)
v_{50}	1219 (1)	1218 (0)	1216 (10)	1219 (2)	1218 (1)
v_{51}	1210 (1)	1211 (2)	1212 (1)	1212 (4)	1216 (2)
v_{52}	1207 (3)	1205 (0)	1207 (1)	1207 (2)	1204 (0)
v_{53}	1205 (2)	1195 (1)	1197 (1)	1201 (1)	1200 (1)
v_{54}	1188 (0)	1184 (0)	1184 (1)	1189 (1)	1189 (1)
v_{55}	1166 (5)	1166 (3)	1170 (2)	1176 (4)	1169 (0)
v_{56}	1158 (2)	1155 (10)	1166 (13)	1172 (5)	1167 (1)
v_{57}	1152 (7)	1144 (1)	1156 (4)	1154 (7)	1156 (2)
v_{58}	1144 (10)	1140 (2)	1147 (0)	1150 (21)	1154 (9)
v_{59}	1141 (2)	1133 (3)	1141 (12)	1142 (7)	1144 (2)
v_{60}	1132 (1)	1127 (4)	1134 (1)	1134 (3)	1136 (0)
v_{61}	1109 (1)	1122 (1)	1130 (1)	1120 (1)	1128 (2)
v_{62}	1098 (3)	1089 (2)	1106 (5)	1111 (5)	1118 (0)
v_{63}	1066 (1)	1072 (1)	1086 (0)	1092 (1)	1106 (1)
v_{64}	1049 (2)	1060 (1)	1056 (2)	1055 (1)	1054 (0)
v_{65}	1040 (3)	1042 (0)	1028 (1)	1038 (1)	1044 (0)
v_{66}	1020 (12)	1013 (4)	1027 (1)	1014 (0)	1013 (0)
v_{67}	967 (4)	965 (0)	965 (0)	965 (0)	965 (0)
v_{68}	963 (2)	963 (0)	962 (0)	961 (0)	964 (0)
v_{69}	962 (0)	962 (0)	959 (2)	954 (2)	960 (0)
v_{70}	956 (0)	959 (0)	958 (1)	950 (0)	959 (0)
v_{71}	954 (2)	951 (1)	947 (0)	948 (3)	957 (0)
v_{72}	946 (0)	942 (0)	939 (3)	946 (0)	947 (0)
v_{73}	936 (0)	938 (0)	916 (1)	940 (0)	947 (0)
v_{74}	901 (3)	899 (3)	900 (5)	901 (3)	900 (1)
v_{75}	890 (29)	895 (1)	886 (90)	891 (1)	897 (3)
v_{76}	887 (55)	886 (50)	882 (9)	879 (71)	886 (44)
v_{77}	877 (20)	877 (2)	881 (13)	874 (48)	884 (0)
v_{78}	872 (74)	860 (0)	871 (0)	872 (31)	850 (11)
v_{79}	855 (4)	839 (2)	859 (0)	857 (4)	849 (0)
v_{80}	838 (41)	836 (100)	840 (28)	841 (5)	841 (100)
v_{81}	822 (40)	821 (7)	831 (9)	840 (1)	840 (0)
v_{82}	811 (9)	807 (1)	817 (45)	833 (94)	820 (0)

v_{83}	797 (32)	802 (2)	807 (12)	811 (1)	819 (3)
v_{84}	786 (2)	786 (0)	787 (3)	797 (2)	805 (0)
v_{85}	779 (5)	780 (1)	781 (4)	791 (5)	793 (1)
v_{86}	774 (2)	769 (0)	779 (4)	788 (3)	782 (0)
v_{87}	771 (1)	764 (2)	775 (2)	779 (0)	776 (1)
v_{88}	766 (1)	752 (0)	769 (5)	770 (6)	766 (3)
v_{89}	759 (10)	747 (5)	767 (3)	755 (10)	754 (3)
v_{90}	744 (3)	738 (3)	749 (4)	753 (2)	751 (2)
v_{91}	739 (4)	731 (1)	745 (1)	745 (0)	741 (0)
v_{92}	712 (5)	710 (1)	736 (0)	734 (6)	738 (0)
v_{93}	704 (6)	705 (2)	722 (1)	728 (0)	733 (1)
v_{94}	698 (3)	695 (2)	698 (1)	699 (0)	697 (0)
v_{95}	680 (6)	688 (1)	692 (3)	692 (1)	695 (2)
v_{96}	658 (14)	665 (3)	661 (5)	661 (5)	662 (1)
v_{97}	647 (2)	647 (1)	647 (1)	650 (1)	645 (6)
v_{98}	639 (5)	641 (1)	645 (0)	639 (0)	645 (1)
v_{99}	628 (1)	628 (2)	633 (8)	631 (1)	640 (3)
v_{100}	626 (4)	621 (18)	620 (2)	624 (8)	625 (0)
v_{101}	610 (35)	616 (10)	617 (24)	612 (40)	610 (17)
v_{102}	599 (7)	594 (2)	591 (3)	598 (1)	607 (0)
v_{103}	568 (0)	571 (0)	570 (1)	569 (1)	572 (0)
v_{104}	565 (3)	562 (1)	566 (1)	565 (1)	566 (1)
v_{105}	549 (3)	546 (2)	553 (2)	555 (2)	556 (0)
v_{106}	540 (12)	544 (2)	535 (13)	545 (2)	554 (4)
v_{107}	532 (23)	530 (6)	533 (5)	533 (11)	532 (13)
v_{108}	522 (10)	523 (5)	525 (0)	527 (3)	525 (0)
v_{109}	520 (0)	511 (2)	519 (0)	519 (3)	523 (0)
v_{110}	509 (5)	510 (1)	511 (1)	502 (5)	506 (0)
v_{111}	485 (0)	483 (1)	490 (0)	489 (0)	489 (1)
v_{112}	476 (1)	480 (1)	470 (0)	476 (2)	481 (0)
v_{113}	458 (1)	466 (0)	462 (0)	465 (1)	466 (0)
v_{114}	449 (3)	456 (1)	455 (0)	464 (0)	463 (0)
v_{115}	436 (1)	441 (0)	435 (0)	440 (0)	441 (0)
v_{116}	413 (0)	412 (2)	419 (1)	420 (0)	423 (0)
v_{117}	412 (6)	410 (0)	413 (3)	410 (0)	415 (2)
v_{118}	410 (0)	394 (2)	407 (0)	402 (2)	394 (0)
v_{119}	379 (4)	384 (5)	381 (6)	385 (7)	388 (3)
v_{120}	330 (5)	333 (5)	335 (6)	333 (1)	337 (6)
v_{121}	327 (4)	324 (1)	330 (0)	328 (2)	321 (0)
v_{122}	322 (1)	319 (0)	320 (1)	314 (5)	319 (1)
v_{123}	310 (1)	310 (1)	311 (0)	309 (1)	307 (1)
v_{124}	307 (0)	302 (0)	306 (1)	307 (0)	305 (0)
v_{125}	294 (2)	295 (2)	302 (1)	301 (2)	296 (0)

ν_{126}	270 (5)	268 (1)	270 (5)	271 (6)	273 (2)
ν_{127}	254 (1)	259 (0)	255 (0)	258 (0)	252 (0)
ν_{128}	236 (0)	237 (1)	236 (0)	242 (0)	246 (0)
ν_{129}	191 (0)	194 (0)	203 (0)	201 (0)	202 (0)
ν_{130}	187 (0)	178 (0)	190 (0)	184 (0)	189 (0)
ν_{131}	146 (0)	138 (0)	140 (0)	144 (0)	144 (0)
ν_{132}	109 (2)	113 (0)	118 (0)	119 (0)	121 (0)
ν_{133}	94 (5)	104 (4)	103 (5)	103 (6)	105 (4)
ν_{134}	60 (1)	59 (0)	59 (1)	59 (0)	57 (0)
ν_{135}	55 (0)	51 (0)	56 (0)	55 (0)	56 (0)

^a Scaling factors 0.958 and 0.978 were used for regions above and below 2500 cm⁻¹, respectively.

^b Relative intensities are listed in parentheses; the predicted IR intensities are normalized to that of ν_2 (60.0 km mol⁻¹).

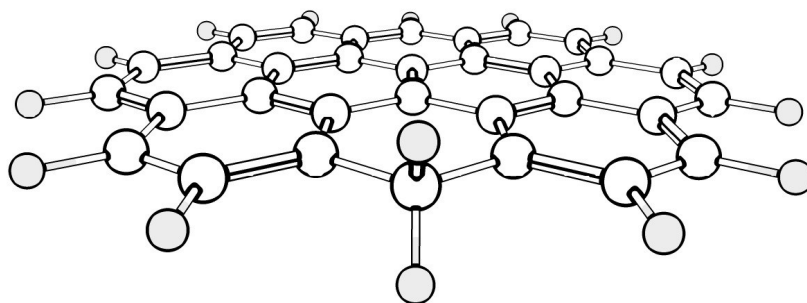
^c Relative intensities are listed in parentheses; the predicted IR intensities are normalized to that of ν_{80} (107.4 km mol⁻¹).

^d Relative intensities are listed in parentheses; the predicted IR intensities are normalized to that of ν_2 (79.4 km mol⁻¹).

^e Relative intensities are listed in parentheses; the predicted IR intensities are normalized to that of ν_2 (69.6 km mol⁻¹).

^f Relative intensities are listed in parentheses; the predicted IR intensities are normalized to that of ν_{80} (110.1 km mol⁻¹).

(a) 7-C₃₂H₁₅•



(b) 6a-C₃₂H₁₅•

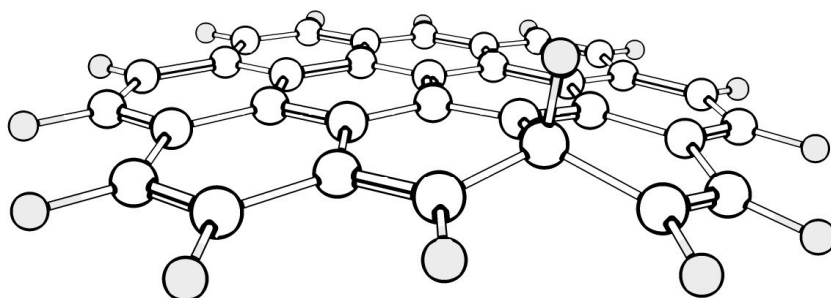


Fig. S1 Structures of (a) 7-C₃₂H₁₅• and (b) 6a-C₃₂H₁₅• isomers optimized with the B3PW91/6-311++G(2d,2p) method.

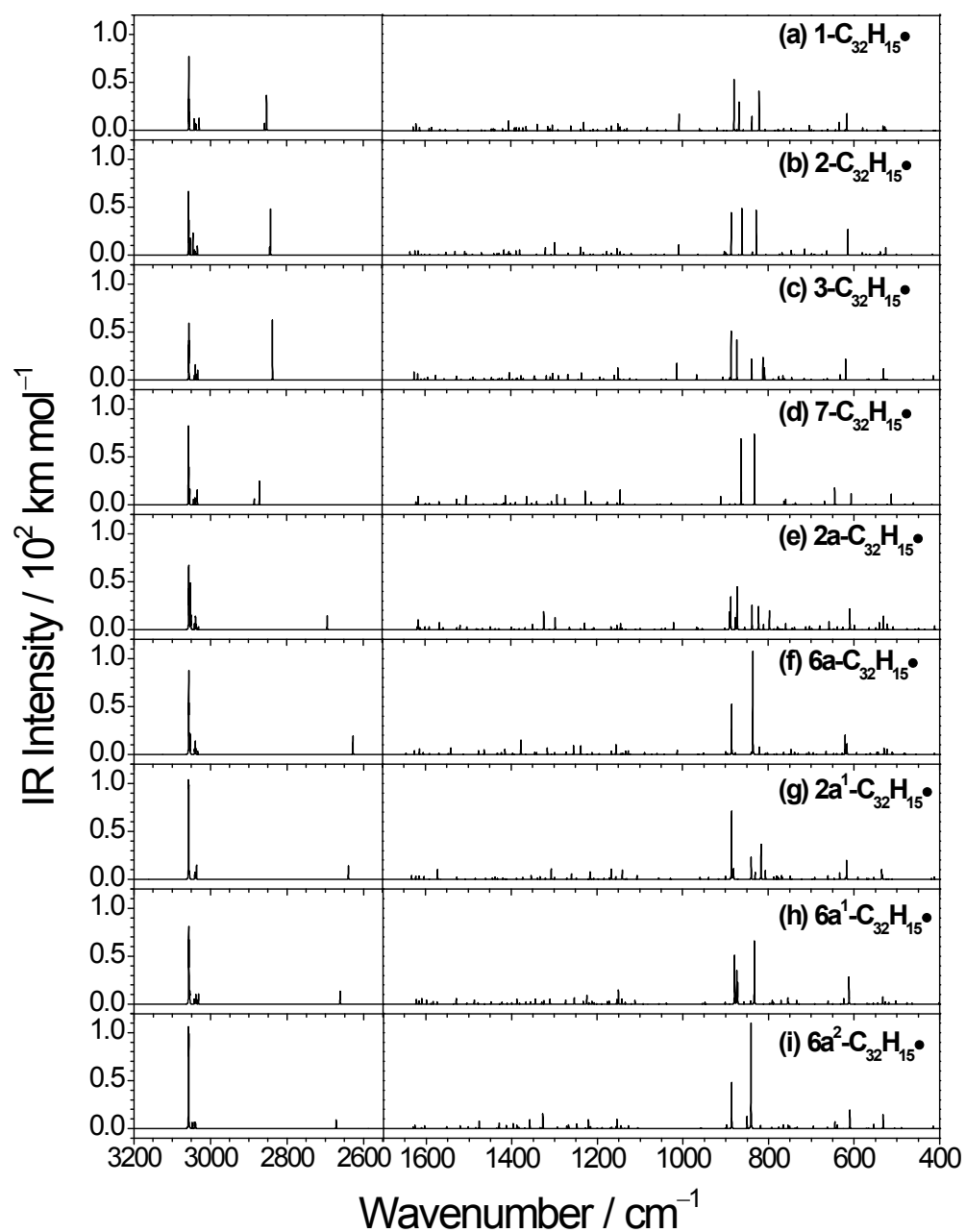


Fig. S2 Scaled harmonic vibrational spectra of hydrogenated ovalene isomers ($\text{C}_{32}\text{H}_{15}\bullet$) predicted with the B3PW91/6-311++G(2d,2p) method. Vibrational wavenumbers are scaled with factors of 0.958 and 0.978 for regions above and below 2500 cm^{-1} , respectively.

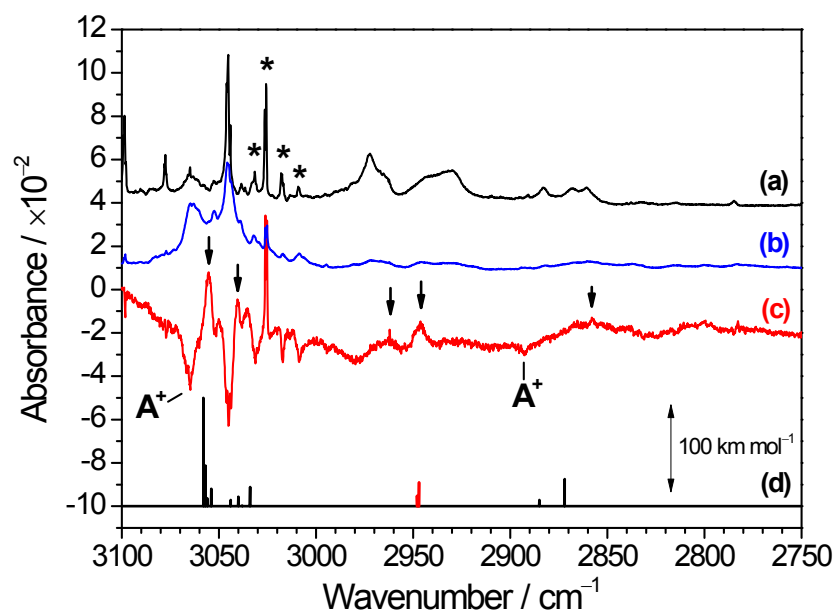


Fig. S3 Partial IR spectra of ovalene/*p*-H₂ matrix in the region 2750–3100 cm⁻¹. (a) ovalene/*p*-H₂ matrix deposited without electron bombardment, (b) an electron bombarded ovalene/*p*-H₂ matrix, (c) difference spectrum after maintaining the electron-bombarded matrix in darkness for 20 h, and (d) scaled ($\times 0.958$) harmonic spectrum of 7-C₃₂H₁₅• predicted with the B3PW91/6-311++G(2d,2p) method (shown in black) and combination transitions predicted with the anharmonic calculations using the B3PW91/6-31G(d,p) method (shown in red). Lines in group A are indicated by arrows. Lines marked with * are from methane in solid *p*-H₂.