Electronic Supplementary Information for:

O–H bond fission in 4-substituted phenols: S₁ state predissociation viewed in a Hammett-like framework.

Tolga N.V. Karsili, Andreas M. Wenge, Daniel Murdock, Stephanie J. Harris,

Jeremy N. Harvey, Richard N. Dixon and Michael N.R. Ashfold

School of Chemistry, University of Bristol, Cantock's Close, Bristol BS8 1TS, UK

Calculated ground state anharmonic wavenumbers (in cm⁻¹):

Modes are sequenced by symmetry species, in descending wavenumber (*i.e.* Herzberg notation ¹). Modes specifically referenced in the main text are indicated by their Wilson label 2 also.

|--|

A' $3637 (v_{OH})$ $3526 (v_{OH})$ 3078 A' 3064 3103 3068 A' 3076 3090 3057 A' 3056 3081 3047 A' 3038 3068 3032 A' 2967 3042 1547 A' 1603 1604 1510 A' 1593 1504 1450 A' 1492 1465 1409 A' 1334 1355 1317 A' 1327 1349 1248 A' 11247 1315 1151 A' 1160 1110 992 A' 1062 1078 991 A' 1025 982 974 A' 997 976 968 A' 814 805 911 A' 625 562 791 A' <t< th=""><th>Symmetry</th><th>PhOH</th><th>PhOH⁺</th><th>PhO</th></t<>	Symmetry	PhOH	PhOH ⁺	PhO
A' 3064 3103 3068 A' 3076 3090 3057 A' 3056 3081 3047 A' 3038 3068 3032 A' 2967 3042 1547 A' 1603 1604 1510 A' 1492 1465 1409 A' 1465 1417 1392 A' 1334 1365 1317 A' 1327 1349 1248 A' 1164 1182 1150 A' 1164 1182 1150 A' 1160 1110 992 A' 1062 1078 991 A' 1062 1078 991 A' 1062 1078 991 A' 997 976 968 A' 814 805 911 A' 625 562 791 A' 982 <td< td=""><td>A'</td><td>3637 (v_{OH})</td><td>3526 (v_{OH})</td><td>3078</td></td<>	A'	3637 (v _{OH})	3526 (v _{OH})	3078
A' 3076 3090 3057 A' 3056 3081 3047 A' 3038 3068 3032 A' 2967 3042 1547 A' 1603 1604 1510 A' 1593 1504 1450 A' 1492 1465 1409 A' 1334 1365 1317 A' 1327 1349 1248 A' 1327 1349 1248 A' 1164 1182 1150 A' 1160 1110 992 A' 1160 1110 992 A' 1062 1078 991 A' 1062 1078 991 A' 1062 1078 991 A' 997 976 968 A' 814 805 911 A' 625 562 791 A' 982	A'	3064	3103	3068
A' 3056 3081 3047 A' 3038 3068 3032 A' 2967 3042 1547 A' 1603 1604 1510 A' 1593 1504 1450 A' 1492 1465 1409 A' 1334 1365 1317 A' 1327 1349 1248 A' 1164 1182 1150 A' 1164 1182 1150 A' 1160 1110 992 A' 1062 1078 991 A' 814 805 911 A' 625 562 791 A' 982 1016 792 A'' 961 <td< td=""><td>A'</td><td>3076</td><td>3090</td><td>3057</td></td<>	A'	3076	3090	3057
A' 3038 3068 3032 A' 2967 3042 1547 A' 1603 1604 1510 A' 1593 1504 1450 A' 1492 1465 1409 A' 1334 1365 1317 A' 1327 1349 1248 A' 1164 1182 1150 A' 1164 1182 1150 A' 1160 1110 992 A' 1062 1078 991 A' 1025 982 974 A' 1025 982 974 A' 814 805 911 A' 625 562 791 A' 625 562 791 A' 982 1016 792 A'' 982 1016 792 A'' 983 650 590 A'' 815 803 </td <td>A'</td> <td>3056</td> <td>3081</td> <td>3047</td>	A'	3056	3081	3047
A' 2967 3042 1547 A' 1603 1604 1510 A' 1593 1504 1450 A' 1492 1465 1409 A' 1465 1417 1392 A' 1334 1365 1317 A' 1327 1349 1248 A' 1247 1315 1151 A' 1160 1156 1074 A' 1160 1110 992 A' 1062 1078 991 A' 1025 982 974 A' 1062 1078 991 A' 1062 1078 991 A' 814 805 911 A' 530 519 A' 814 805 911 A' 404 409 A' 982 1016 792 A' 889 935	A'	3038	3068	3032
A' 1603 1604 1510 A' 1593 1504 1450 A' 1492 1465 1409 A' 1465 1417 1392 A' 1334 1365 1317 A' 1327 1349 1248 A' 1247 1315 1151 A' 1164 1182 1150 A' 1160 1110 992 A' 1062 1078 991 A' 1025 982 974 A' 1025 982 974 A' 625 562 791 A' 814 805 911 A' 625 562 791 A' 404 409 409	A'	2967	3042	1547
A' 1593 1504 1450 A' 1492 1465 1409 A' 1465 1417 1392 A' 1334 1365 1317 A' 1327 1349 1248 A' 1247 1315 1151 A' 1164 1182 1150 A' 1160 1110 992 A' 1062 1078 991 A' 625 562 791 A' 814 805 911 A' 404 409 409	A'	1603	1604	1510
A' 1492 1465 1409 A' 1465 1417 1392 A' 1334 1365 1317 A' 1327 1349 1248 A' 1247 1315 1151 A' 1164 1182 1150 A' 1160 1110 992 A' 1062 1078 991 A' 1062 1078 991 A' 1062 1078 991 A' 1062 1078 991 A' 1025 982 974 A' 997 976 968 A' 814 805 911 A' 625 562 791 A' 982 1016 792 A' 982 1016 792 A' 961 1010 792 A'' 889 935 650 A'' 815 803	A'	1593	1504	1450
A' 1465 1417 1392 A' 1334 1365 1317 A' 1327 1349 1248 A' 1247 1315 1151 A' 1164 1182 1150 A' 1160 1110 992 A' 1160 1110 992 A' 1062 1078 991 A' 814 805 911 A' 625 562 791 A' 404 409 409 A'' 982 1016 792 A'' 889 935 650 A'' 815 803 <td>A'</td> <td>1492</td> <td>1465</td> <td>1409</td>	A'	1492	1465	1409
A' 1334 1365 1317 A' 1327 1349 1248 A' 1247 1315 1151 A' 1164 1182 1150 A' 1170 1156 1074 A' 1160 1110 992 A' 1062 1078 991 A' 1025 982 974 A' 997 976 968 A' 814 805 911 A' 625 562 791 A' 625 562 791 A' 625 562 791 A' 982 1016 792 A' 982 1016 792 A'' 961 1010 792 A'' 889 935 650 A'' 815 803 590 A'' 722 636 478 A'' 722 636	A'	1465	1417	1392
A' 1327 1349 1248 A' 1247 1315 1151 A' 1164 1182 1150 A' 1170 1156 1074 A' 1160 1110 992 A' 1062 1078 991 A' 1025 982 974 A' 997 976 968 A' 814 805 911 A' 625 562 791 A' 625 562 791 A' 625 562 791 A' 625 562 791 A' 982 1016 792 A' 961 1010 792 A" 982 1016 792 A" 815 803 590 A" 815 803 590 A" 722 636 478 A" 722 636 47	A'	1334	1365	1317
A'124713151151A'116411821150A'117011561074A'11601110992A'10621078991A'1025982974A'997976968A'814805911A'625562791A'530519 $$	A'	1327	1349	1248
A'116411821150A'117011561074A'11601110992A'10621078991A'1025982974A'997976968A'814805911A'625562791A'530519 $$	A'	1247	1315	1151
A'117011561074A'11601110992A'10621078991A'1025982974A'997976968A'814805911A'625562791A'530519 $$	A'	1164	1182	1150
A'11601110992A'10621078991A'1025982974A'997976968A'814805911A'625562791A'530519 $$	A'	1170	1156	1074
A'10621078991A'1025982974A'997976968A'814805911A'625562791A'530519 (1100) A'404409 (1100) A''9821016792A''9611010792A''889935650A''815803590A''761807525A''511 (v_{16b})592 (τ_{OH})443 (v_{16b})A''227183183	A'	1160	1110	992
A'1025982974A'997976968A'814805911A'625562791A'530519 $(12, 1)$ A'404409 $(12, 1)$ A'9821016792A''9611010792A''889935650A''815803590A''761807525A''511 (v_{16b})592 (τ_{OH})443 (v_{16b})A''292 (τ_{OH})436 (v_{16b})373 (v_{16a})A''292 (τ_{OH})357 (v_{16a})183A''227183183	A'	1062	1078	991
A'997976968A'814805911A'625562791A'530519A'404409A''9821016792A''9611010792A''889935650A''815803590A''761807525A''511 (v_{16b})592 (τ_{OH})443 (v_{16b})A''292 (τ_{OH})436 (v_{16b})373 (v_{16a})A''292 (τ_{OH})357 (v_{16a})183A''227183183	A'	1025	982	974
A'814805911A' 625 562 791 A' 530 519 A' 404 409 A' 982 1016 A'' 982 1016 792 A'' 961 1010 792 A'' 889 935 650 A'' A'' 815 803 590 A'' 761 807 525 A'' $511 (v_{16b})$ $592 (\tau_{OH})$ $443 (v_{16b})$ A'' $417 (v_{16a})$ $436 (v_{16b})$ A'' $292 (\tau_{OH})$ $357 (v_{16a})$ A'' 227 183	A'	997	976	968
A' 625 562 791 A' 530 519 A' 404 409 A'' 982 1016 A'' 982 1016 A'' 961 1010 792A''A'' 889 935 650 A'' 815 803 590 A'' 761 807 525 A'' 722 636 478 A'' $511 (v_{16b})$ $592 (\tau_{OH})$ $443 (v_{16b})$ A'' $292 (\tau_{OH})$ $357 (v_{16a})$ A'' 227 183	A'	814	805	911
A'530519A'404409A"9821016A"9611010792A"961A"889935A"815803A"761807525A"722A"511 (v_{16b})592 (τ_{OH})A"417 (v_{16a})436 (v_{16b})A"292 (τ_{OH})357 (v_{16a})A"227183	A'	625	562	791
A'404409A"9821016792A"9611010792A"889935650A"815803590A"761807525A"722636478A"511 (v_{16b})592 (τ_{OH})443 (v_{16b})A"292 (τ_{OH})436 (v_{16b})373 (v_{16a})A"292 (τ_{OH})357 (v_{16a})183	A'	530	519	
A"9821016792A"9611010792A"889935650A"815803590A"761807525A"722636478A"511 (v _{16b})592 (τ_{OH})443 (v_{16b})A"292 (τ_{OH})436 (v_{16b})373 (v_{16a})A"292 (τ_{OH})357 (v_{16a})183	A'	404	409	
A"9821016792A"9611010792A"889935650A"815803590A"761807525A"722636478A"511 (v_{16b})592 (τ_{OH})443 (v_{16b})A"292 (τ_{OH})436 (v_{16b})373 (v_{16a})A"292 (τ_{OH})357 (v_{16a})183				
A"9611010792A"889935650A"815803590A"761807525A"722636478A"511 (v_{16b})592 (τ_{OH})443 (v_{16b})A"417 (v_{16a})436 (v_{16b})373 (v_{16a})A"292 (τ_{OH})357 (v_{16a})183	A''	982	1016	792
A"889935650A"815803590A"761807525A"722636478A"511 (v_{16b})592 (τ_{OH})443 (v_{16b})A"417 (v_{16a})436 (v_{16b})373 (v_{16a})A"292 (τ_{OH})357 (v_{16a})183A"227183183	A''	961	1010	792
A"815803590A"761807525A"722636478A"511 (v_{16b})592 (τ_{OH})443 (v_{16b})A"417 (v_{16a})436 (v_{16b})373 (v_{16a})A"292 (τ_{OH})357 (v_{16a})183A"227183183	A''	889	935	650
A"761807525A"722636478A"511 (v_{16b})592 (τ_{OH})443 (v_{16b})A"417 (v_{16a})436 (v_{16b})373 (v_{16a})A"292 (τ_{OH})357 (v_{16a})183A"227183183	A''	815	803	590
A"722636478A"511 (v_{16b})592 (τ_{OH})443 (v_{16b})A"417 (v_{16a})436 (v_{16b})373 (v_{16a})A"292 (τ_{OH})357 (v_{16a})183A"227183183	A''	761	807	525
A" $511 (v_{16b})$ $592 (\tau_{OH})$ $443 (v_{16b})$ A" $417 (v_{16a})$ $436 (v_{16b})$ $373 (v_{16a})$ A" $292 (\tau_{OH})$ $357 (v_{16a})$ 183 A" 227 183	A''	722	636	478
A"417 (v_{16a})436 (v_{16b})373 (v_{16a})A"292 (τ_{OH})357 (v_{16a})183A"227183	A"	511 (v _{16b})	592 (τ _{OH})	443 (v_{16b})
A" $292 (\tau_{OH})$ $357 (v_{16a})$ 183 A" 227 183	A''	$417 (v_{16a})$	$436(v_{16b})$	$373(v_{16a})$
A" 227 183	A"	292 (тон)	357 (V ₁₆₂)	183
	A"	227	183	

Table S2: 4-FPhOH

Symmetry	4-FPhOH	4-FPhOH ⁺	4-FPhO
A'	3640 (v _{OH})	3535 ((v _{oh})	3077
Α'	3081	3113	3069
Α'	3068	3109	3067
Α'	3052	3107	3056
A'	3006	3025	1555
A'	1612	1620	1497
A'	1606	1490	1464
A'	1503	1487	1403
Α'	1433	1452	1401
A'	1319	1379	1276
A'	1290	1361	1239
A'	1251	1293	1230
A'	1209	1284	1128
A'	1161	1182	1086
A'	1151	1167	972
A'	1093	1091	803
A'	1008	973	752
A'	842	833	616
A'	743	750	458
A'	646	602	453
A'	458	452	368
A'	446	441	
A'	343	363	
A''	950	1000	973
A''	937	994	963
A''	841	872	856
A''	797	786	777
A''	744	775	735
A"	515 (v _{16b})	572 (τ _{OH})	506 (v _{16b})
A"	$428 (v_{16a})$	518 (v _{16b})	383 (v _{16a})
A''	368	$372(v_{16a})$	322
A''	250 (т _{он})	318	130
A''	153	128	

Table S3: 4-ClPhOH

Symmetry	4-ClPhOH	4-ClPhOH ⁺	4-ClPhO
A'	3637 (v _{OH})	3542 (v _{он})	3083
Α'	3072	3094	3075
Α'	3075	3093	3064
Α'	3070	3091	3063
Α'	3011	3085	1544
Α'	1600	1613	1473
Α'	1590	1605	1466
Α'	1485	1484	1410
Α'	1424	1445	1392
Α'	1321	1355	1262
Α'	1289	1325	1237
Α'	1249	1277	1155
Α'	1170	1193	1098
A'	1165	1164	1063
A'	1101	1097	987
A'	1080	1092	793
A'	1017	994	641
Α'	836	818	608
Α'	642	654	452
Α'	636	600	374
A'	420	425	272
A'	375	384	
A'	261	275	
A"	958	1003	974
A"	941	998	968
A"	837	866	852
A"	803	794	780
A''	725	759	720
A"	509 (v _{16b})	568 (t _{oh})	490 (v _{16b})
A"	421 (v _{16a})	510 (v _{16b})	376 (v _{16a})
A"	323	371 (v _{16a})	277
A''	280 (τ _{OH})	285	105
A''	123	106	

Table S4: 4-CNPhOH

Symmetry	4-CNPhOH	4-CNPhOH ⁺	4-CNPhO
A'	3631 (v _{он})	3525 (v _{он})	3087
A'	3074	3094	3076
A'	3064	3093	3062
A'	3049	3092	3049
A'	3013	3091	2251
A'	2291	2200	1548
A'	1609	1599	1461
Α'	1581	1478	1460
A'	1503	1475	1400
A'	1429	1442	1400
A'	1328	1356	1266
A'	1296	1350	1251
A'	1264	1269	1205
A'	1200	1220	1141
A'	1174	1177	1093
A'	1160	1121	975
A'	1108	1096	790
A'	1011	974	699
A'	842	822	629
A'	697	701	549
A'	656	614	437
A'	560	541	406
A'	414	405	157
A'	403	405	
A'	157	151	
A''	970	1004	983
A''	958	1000	974
A''	849	871	861
A''	813	796	789
A''	770	779	734
A''	559	595 (τ _{OH})	544
A"	478 (v _{16b})	545	428 (v _{16b})
A"	$414 (v_{16a})$	402 (v _{16b})	369 (v _{16a})
A''	328 (t _{oh})	363 (v _{16a})	225
A''	263	226	92
A"	105	88	

Table S5: 4-MePhOH

Symmetry	4-MePhOH	4-MePhOH ⁺	4-MePhO
Α'	3638 (v _{OH})	3541 (v _{OH})	3062
A'	3061	3078	3060
Α'	3029	3059	3029
A'	3007	3051	3028
A'	3002	3027	2954
A'	2945	2989	2905
A'	2938	2880	1556
A'	1612	1623	1483
Α'	1593	1488	1468
Α'	1509	1476	1440
A'	1465	1454	1429
A'	1415	1361	1402
Α'	1390	1361	1384
Α'	1327	1347	1282
Α'	1295	1287	1244
Α'	1247	1227	1212
A'	1209	1191	1154
A'	1176	1187	1107
A'	1164	1090	981
A'	1124	978	971
Α'	1008	970	802
A'	994	823	737
Α'	844	729	617
Α'	735	598	458
Α'	651	454	453
Α'	463	426	325
A'	426	323	
A'	311	208	
A"	2913	2931	2904
A"	1446	1441	1434
A"	1044	1408	1020
A"	960	1011	971
A"	932	998	968
A"	829	977	844
A"	807	848	786
A"	744	790	711
A"	514 (v _{16b})	737	499 (v _{16b})
A''	421 (v _{16a})	582 (т _{он})	376 (v _{16a})
A"	329	507 (v _{16b})	284
A"	281 (τ _{OH})	$365 (v_{16a})$	138
A"	139	280	116
A"	40	112	

Table S6: 4-MeOPhOH

Symmetry	4-MeOPhOH	4-MeOPhOH ⁺	4-MeOPhO
Α'	3664 (v _{OH})	3575 (v _{он})	3054
A'	3080	3107	3053
A'	3078	3074	3053
A'	3015	3061	3044
Α'	3019	3053	3001
Α'	2983	3037	2977
A'	2850	2962	1563
A'	1613	1630	1490
A'	1595	1505	1479
A'	1504	1497	1504
A'	1464	1465	1471
A'	1447	1463	1431
A'	1436	1431	1396
A'	1335	1372	1285
A'	1257	1351	1264
A'	1249	1311	1230
A'	1224	1289	1178
Α'	1181	1178	1145
Α'	1168	1174	1094
Α'	1160	1157	1012
Α'	1105	1113	964
A'	1034	969	803
A'	1003	954	738
A'	836	836	618
A'	728	735	519
A'	647	612	446
A'	533	517	393
Α'	431	430	231
Α'	374	385	
Α'	219	233	
A"	2919	3006	2952
A"	1453	1457	1471
A"	1148	1132	1143
A"	951	991	965
A"	918	971	946
A"	833	860	845
A"	786	783	764
A"	751	775	742
A"	520	574 (τ _{OH})	506
A"	431(v _{16a})	515	$384 (v_{16a})$
A"	428 (τ _{OH})	$389(v_{16a})$	329
A"	372	333	199
A"	278	203	137
A"	151	183	85
A"	81	90	

References

¹ G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, van Nostrand, Princeton, NJ, 1945.

² E.B. Wilson, *Phys. Rev.* 1934, **45**, 706.