

Table S1: Representative data for the oxidation of aromatic hydrocarbons by  $[\text{Ru}^{\text{VI}}(\text{L})(\text{O})_2]^{2+}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

<i>Substrate</i>	<i>Temp. / K</i>	<i>Conc.</i>	$k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$			$k_2 / M^{-1} \text{s}^{-1}$	
9,10-dihydroanthracene	288	1 $10^{-3}$	(2.38	0.02)	$10^{-2}$	23.55	0.15
		2 $10^{-3}$	(4.81	0.03)	$10^{-2}$		
		4 $10^{-3}$	(9.37	0.09)	$10^{-2}$		
		8 $10^{-3}$	(1.89	0.05)	$10^{-1}$		
	298	1 $10^{-3}$	(2.94	0.03)	$10^{-2}$	29.80	0.58
		2 $10^{-3}$	(6.49	0.02)	$10^{-2}$		
		4 $10^{-3}$	(1.19	0.05)	$10^{-1}$		
		8 $10^{-3}$	(2.40	0.02)	$10^{-1}$		
	303	1 $10^{-3}$	(4.26	0.04)	$10^{-2}$	43.38	1.18
		2 $10^{-3}$	(8.93	0.02)	$10^{-2}$		
		4 $10^{-3}$	(1.84	0.01)	$10^{-1}$		
		8 $10^{-3}$	(3.47	0.04)	$10^{-1}$		
	308	1 $10^{-3}$	(6.01	0.08)	$10^{-2}$	59.63	0.47
		2 $10^{-3}$	(1.24	0.02)	$10^{-1}$		
		4 $10^{-3}$	(2.43	0.04)	$10^{-1}$		
		8 $10^{-3}$	(4.79	0.03)	$10^{-1}$		
	318	1 $10^{-3}$	(1.18	0.02)	$10^{-1}$	109.32	1.44
		2 $10^{-3}$	(2.30	0.04)	$10^{-1}$		
		4 $10^{-3}$	(4.35	0.01)	$10^{-1}$		
		8 $10^{-3}$	(8.85	0.06)	$10^{-1}$		
Fluorene	298	2 $10^{-3}$	(6.30	0.02)	$10^{-3}$	3.16	0.04
		4 $10^{-3}$	(1.30	0.04)	$10^{-2}$		
		8 $10^{-3}$	(2.52	0.03)	$10^{-2}$		
		1 $10^{-2}$	(3.18	0.04)	$10^{-2}$		
	308	2 $10^{-3}$	(1.30	0.01)	$10^{-2}$	6.64	0.11
		4 $10^{-3}$	(2.54	0.02)	$10^{-2}$		
		8 $10^{-3}$	(5.25	0.04)	$10^{-2}$		
		1 $10^{-2}$	(6.68	0.05)	$10^{-2}$		
	313	2 $10^{-3}$	(2.15	0.03)	$10^{-2}$	10.42	0.25
		4 $10^{-3}$	(4.14	0.04)	$10^{-2}$		
		8 $10^{-3}$	(8.17	0.07)	$10^{-2}$		
		1 $10^{-2}$	(1.06	0.05)	$10^{-1}$		
	318	2 $10^{-3}$	(3.11	0.03)	$10^{-2}$	14.82	0.31
		4 $10^{-3}$	(5.97	0.05)	$10^{-2}$		
		8 $10^{-3}$	(1.21	0.01)	$10^{-1}$		
		1 $10^{-2}$	(1.48	0.03)	$10^{-1}$		
	328	2 $10^{-3}$	(6.59	0.06)	$10^{-2}$	29.84	0.61

4	$10^{-3}$	(1.24 0.01)	$10^{-1}$
---	-----------	-------------	-----------

<i>Substrates</i>	<i>Temp. / K</i>	<i>Conc.</i>	<i>k<sub>obs</sub> / s<sup>-1</sup></i>	<i>k<sub>2</sub> / M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></i>
		8 $10^{-3}$	(2.49 0.03) $10^{-1}$	
		1 $10^{-2}$	(3.02 0.05) $10^{-1}$	
<i>Xanthene</i>	289	1 $10^{-3}$	(6.83 0.10) $10^{-2}$	74.26 2.18
		2 $10^{-3}$	(1.33 0.02) $10^{-1}$	
		4 $10^{-3}$	(3.04 0.03) $10^{-1}$	
		8 $10^{-3}$	(5.83 0.05) $10^{-1}$	
	298	1 $10^{-3}$	(1.05 0.01) $10^{-1}$	99.43 0.72
		2 $10^{-3}$	(2.02 0.04) $10^{-1}$	
		4 $10^{-3}$	(4.08 0.02) $10^{-1}$	
		8 $10^{-3}$	(8.00 0.05) $10^{-1}$	
		2 $10^{-3}$ <sup>a</sup>	(2.04 0.03) $10^{-1}$	
	308	1 $10^{-3}$	(1.85 0.03) $10^{-1}$	133.88 6.05
		2 $10^{-3}$	(3.38 0.02) $10^{-1}$	
		4 $10^{-3}$	(6.45 0.05) $10^{-1}$	
		8 $10^{-3}$	1.13 0.07	
	318	1 $10^{-3}$	(2.57 0.03) $10^{-1}$	209.47 4.21
		2 $10^{-3}$	(4.52 0.05) $10^{-1}$	
		4 $10^{-3}$	(8.44 0.05) $10^{-1}$	
		8 $10^{-3}$	1.72 0.08	
<i>Diphenylmethane</i>	298	8 $10^{-3}$	(1.68 0.01) $10^{-4}$	(2.06 0.05) $10^{-2}$
		1 $10^{-2}$	(2.00 0.02) $10^{-4}$	
		2 $10^{-2}$	(4.30 0.04) $10^{-4}$	
		4 $10^{-2}$	(8.23 0.06) $10^{-4}$	
	308	2 $10^{-3}$	(1.54 0.04) $10^{-4}$	(5.03 0.30) $10^{-2}$
		4 $10^{-3}$	(3.12 0.07) $10^{-4}$	
		8 $10^{-3}$	(6.35 0.11) $10^{-4}$	
		4 $10^{-2}$	(2.12 0.05) $10^{-3}$	
	318	2 $10^{-3}$	(4.90 0.07) $10^{-4}$	(1.62 0.04) $10^{-1}$
		4 $10^{-3}$	(9.63 0.19) $10^{-4}$	
		8 $10^{-3}$	(1.73 0.03) $10^{-3}$	
		4 $10^{-2}$	(6.75 0.20) $10^{-3}$	
	328	2 $10^{-3}$	(1.69 0.09) $10^{-3}$	(3.61 0.06) $10^{-1}$
		4 $10^{-3}$	(2.80 0.10) $10^{-3}$	
		8 $10^{-3}$	(4.04 0.19) $10^{-3}$	
		4 $10^{-2}$	(1.56 0.03) $10^{-2}$	
<i>Triphenylmethane</i>	298	8 $10^{-3}$	(4.95 0.02) $10^{-4}$	(6.20 0.06) $10^{-2}$
		1 $10^{-2}$	(6.40 0.05) $10^{-4}$	
		2 $10^{-2}$	(1.23 0.01) $10^{-3}$	

$$4 \quad 10^{-2} \quad (2.49 \quad 0.04) \quad 10^{-3}$$

<i>Substrates</i>	<i>Temp. / K</i>	<i>Conc.</i>	<i>k<sub>obs</sub> / s<sup>-1</sup></i>		<i>k<sub>2</sub> / M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></i>	
<i>Toluene</i>	308	8 $10^{-3}$	(1.32	0.02)	$10^{-3}$	(1.77 $\quad$ 0.02) $\quad$ $10^{-1}$
		1 $10^{-2}$	(1.73	0.03)	$10^{-3}$	
		2 $10^{-2}$	(3.55	0.05)	$10^{-3}$	
		4 $10^{-2}$	(7.00	0.09)	$10^{-3}$	
	318	8 $10^{-3}$	(3.26	0.05)	$10^{-3}$	(3.98 $\quad$ 0.01) $\quad$ $10^{-1}$
		1 $10^{-2}$	(4.11	0.06)	$10^{-3}$	
		2 $10^{-2}$	(8.03	0.09)	$10^{-3}$	
		4 $10^{-2}$	(1.60	0.02)	$10^{-2}$	
	328	8 $10^{-3}$	(7.85	0.07)	$10^{-3}$	(9.59 $\quad$ 0.02) $\quad$ $10^{-1}$
		1 $10^{-2}$	(9.83	0.09)	$10^{-3}$	
		2 $10^{-2}$	(1.94	0.02)	$10^{-2}$	
		4 $10^{-2}$	(3.86	0.04)	$10^{-2}$	
<i>Isopropylbenzene</i>	298	0.2	(2.16	0.03)	$10^{-5}$	(1.11 $\quad$ 0.04) $\quad$ $10^{-4}$
		0.5	(5.70	0.07)	$10^{-5}$	
		1	(1.21	0.01)	$10^{-4}$	
		2	(2.22	0.03)	$10^{-4}$	
	308	0.2	(1.89	0.03)	$10^{-4}$	(8.49 $\quad$ 0.03) $\quad$ $10^{-4}$
		0.5	(4.36	0.07)	$10^{-4}$	
		1	(8.64	0.13)	$10^{-4}$	
		2	(1.71	0.04)	$10^{-3}$	
	313	0.2	(7.30	0.05)	$10^{-4}$	(2.85 $\quad$ 0.09) $\quad$ $10^{-3}$
		0.5	(1.60	0.03)	$10^{-3}$	
		1	(3.00	0.06)	$10^{-3}$	
		2	(5.87	0.10)	$10^{-3}$	
	328	0.5	(1.31	0.03)	$10^{-2}$	(2.48 $\quad$ 0.04) $\quad$ $10^{-2}$
		1.0	(2.57	0.05)	$10^{-2}$	
		2.0	(5.04	0.09)	$10^{-2}$	
		0.2	(3.98	0.04)	$10^{-5}$	(1.99 $\quad$ 0.02) $\quad$ $10^{-4}$
	313 <sup>b</sup>	0.5	(9.95	0.06)	$10^{-5}$	
		1.0	(1.99	0.06)	$10^{-4}$	

		2	(2.15 0.01)	$10^{-2}$			
313	5	$10^{-2}$	(3.25 0.02)	$10^{-3}$	(4.59 0.05)	$10^{-2}$	
	1	$10^{-1}$	(5.21 0.04)	$10^{-3}$			
	2	$10^{-1}$	(1.00 0.02)	$10^{-2}$			
	5	$10^{-1}$	(2.38 0.01)	$10^{-2}$			

<i>Substrates</i>	<i>Temp. / K</i>	<i>Conc.</i>	<i>k<sub>obs</sub> / s<sup>-1</sup></i>	<i>k<sub>2</sub> / M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></i>
<i>Ethylbenzene</i>	318	5 $10^{-2}$	(5.24 0.01)	$10^{-3}$
		1 $10^{-1}$	(1.01 0.02)	$10^{-2}$
		2 $10^{-1}$	(2.00 0.03)	$10^{-2}$
		5 $10^{-1}$	(4.40 0.05)	$10^{-2}$
	323	5 $10^{-2}$	(7.48 0.09)	$10^{-3}$
		1 $10^{-1}$	(1.59 0.03)	$10^{-2}$
		2 $10^{-1}$	(3.09 0.04)	$10^{-2}$
		5 $10^{-1}$	(7.14 0.06)	$10^{-2}$
	298	5 $10^{-2}$	(1.74 0.04)	$10^{-4}$
		1 $10^{-1}$	(3.76 0.06)	$10^{-4}$
		2 $10^{-1}$	(7.77 0.05)	$10^{-4}$
		5 $10^{-1}$	(1.82 0.02)	$10^{-3}$
	303	5 $10^{-2}$	(5.51 0.06)	$10^{-4}$
		1 $10^{-1}$	(9.96 0.09)	$10^{-4}$
		2 $10^{-1}$	(1.69 0.01)	$10^{-3}$
		5 $10^{-1}$	(4.17 0.04)	$10^{-3}$
	313	5 $10^{-2}$	(2.39 0.05)	$10^{-3}$
		1 $10^{-1}$	(4.26 0.07)	$10^{-3}$
		2 $10^{-1}$	(7.85 0.12)	$10^{-3}$
		4 $10^{-1}$	(1.45 0.04)	$10^{-2}$
	318	5 $10^{-2}$	(3.72 0.82)	$10^{-3}$
		1 $10^{-1}$	(7.69 0.11)	$10^{-3}$
		2 $10^{-1}$	(1.40 0.03)	$10^{-2}$
		5 $10^{-1}$	(3.44 0.07)	$10^{-2}$
	323	2 $10^{-2}$	(2.89 0.06)	$10^{-3}$
		5 $10^{-2}$	(6.26 0.09)	$10^{-3}$
		1 $10^{-1}$	(1.20 0.03)	$10^{-2}$
		2 $10^{-1}$	(2.32 0.04)	$10^{-2}$
	<i>Hexamethylbenzene</i>	5 $10^{-3}$	(3.34 0.03)	$10^{-4}$
		8 $10^{-3}$	(5.43 0.09)	$10^{-4}$
		1 $10^{-2}$	(6.88 0.12)	$10^{-4}$
		2 $10^{-2}$	(1.35 0.02)	$10^{-3}$
		5 $10^{-3}$	(7.10 0.04)	$10^{-4}$
		8 $10^{-3}$	(12.47 0.07)	$10^{-4}$

<i>Substrates</i>	<i>Temp. / K</i>	<i>Conc.</i>	<i>k<sub>obs</sub> / s<sup>-1</sup></i>	<i>k<sub>2</sub> / M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></i>
311	1	10 <sup>-2</sup>	(14.64 0.04) 10 <sup>-4</sup>	
	2	10 <sup>-2</sup>	(29.10 0.10) 10 <sup>-4</sup>	
	5	10 <sup>-3</sup>	(12.30 0.06) 10 <sup>-4</sup>	(2.17 0.07) 10 <sup>-1</sup>
	8	10 <sup>-3</sup>	(1.73 0.01) 10 <sup>-3</sup>	
	1	10 <sup>-2</sup>	(22.38 0.09) 10 <sup>-4</sup>	
	2	10 <sup>-2</sup>	(4.44 0.02) 10 <sup>-3</sup>	
	5	10 <sup>-3</sup>	(2.15 0.01) 10 <sup>-3</sup>	(3.83 0.08) 10 <sup>-1</sup>
	8	10 <sup>-3</sup>	(3.21 0.02) 10 <sup>-3</sup>	
	1	10 <sup>-2</sup>	(39.06 0.07) 10 <sup>-4</sup>	
323	2	10 <sup>-2</sup>	(7.85 0.02) 10 <sup>-3</sup>	
	5	10 <sup>-3</sup>	(3.48 0.02) 10 <sup>-3</sup>	(6.32 0.12) 10 <sup>-1</sup>
	8	10 <sup>-3</sup>	(5.15 0.04) 10 <sup>-3</sup>	
	1	10 <sup>-2</sup>	(6.43 0.01) 10 <sup>-3</sup>	
	2	10 <sup>-2</sup>	(12.88 0.03) 10 <sup>-3</sup>	
	5	10 <sup>-3</sup>	(5.39 0.02) 10 <sup>-3</sup>	(9.90 0.49) 10 <sup>-1</sup>
	8	10 <sup>-3</sup>	(8.83 0.04) 10 <sup>-3</sup>	
	1	10 <sup>-2</sup>	(11.39 0.03) 10 <sup>-3</sup>	
	2	10 <sup>-2</sup>	(20.46 0.07) 10 <sup>-3</sup>	
311 <sup>c</sup>	5	10 <sup>-3</sup>	(1.26 0.03) 10 <sup>-3</sup>	(2.12 0.02) 10 <sup>-1</sup>
	1	10 <sup>-2</sup>	(2.35 0.01) 10 <sup>-3</sup>	
	2	10 <sup>-2</sup>	(4.44 0.04) 10 <sup>-3</sup>	
<i>Petamethylbenzene</i>	298	1	10 <sup>-2</sup>	(1.50 0.02) 10 <sup>-4</sup>
	2	10 <sup>-2</sup>	(3.73 0.03) 10 <sup>-4</sup>	
	4	10 <sup>-2</sup>	(7.26 0.06) 10 <sup>-4</sup>	
	6	10 <sup>-2</sup>	(1.01 0.01) 10 <sup>-3</sup>	
	307	1	10 <sup>-2</sup>	(5.91 0.04) 10 <sup>-4</sup>
	2	10 <sup>-2</sup>	(11.00 0.05) 10 <sup>-4</sup>	
	4	10 <sup>-2</sup>	(19.74 0.05) 10 <sup>-4</sup>	
	6	10 <sup>-2</sup>	(29.11 0.06) 10 <sup>-4</sup>	
	313	1	10 <sup>-2</sup>	(9.17 0.05) 10 <sup>-4</sup>
	2	10 <sup>-2</sup>	(18.54 0.05) 10 <sup>-4</sup>	(7.94 0.24) 10 <sup>-2</sup>
318	4	10 <sup>-2</sup>	(3.44 0.01) 10 <sup>-3</sup>	
	6	10 <sup>-2</sup>	(4.91 0.02) 10 <sup>-3</sup>	
	5	10 <sup>-3</sup>	(9.30 0.09) 10 <sup>-4</sup>	(14.24 0.02) 10 <sup>-2</sup>
	8	10 <sup>-3</sup>	(1.36 0.01) 10 <sup>-3</sup>	
	1	10 <sup>-2</sup>	(1.65 0.01) 10 <sup>-3</sup>	
323	3	10 <sup>-2</sup>	(4.49 0.02) 10 <sup>-3</sup>	
	5	10 <sup>-3</sup>	(1.11 0.02) 10 <sup>-3</sup>	(2.15 0.09) 10 <sup>-1</sup>
	8	10 <sup>-3</sup>	(2.10 0.01) 10 <sup>-3</sup>	
	1	10 <sup>-2</sup>	(2.38 0.01) 10 <sup>-3</sup>	
	3	10 <sup>-2</sup>	(6.63 0.04) 10 <sup>-3</sup>	
	3	10 <sup>-2</sup>	(6.63 0.04) 10 <sup>-3</sup>	

	329	5	$10^{-3}$	(2.38 0.03)	$10^{-3}$	(3.46 0.04)	$10^{-1}$
		8	$10^{-3}$	(3.44 0.03)	$10^{-3}$		
		1	$10^{-2}$	(3.98 0.04)	$10^{-3}$		
		3	$10^{-2}$	(11.01 0.09)	$10^{-3}$		
1,2,4,5-tetramethylbenzene	298	0.02		(1.48 0.02)	$10^{-4}$	(7.55 0.23)	$10^{-3}$
		0.05		(3.68 0.05)	$10^{-4}$		
		0.1		(7.99 0.09)	$10^{-4}$		
		0.2		(1.50 0.02)	$10^{-3}$		

<i>Substrates</i>	<i>Temp. / K</i>	<i>Conc.</i>	<i>k<sub>obs</sub> / s<sup>-1</sup></i>		<i>k<sub>2</sub> / M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></i>	
	308	0.02	(7.70 0.06)	$10^{-4}$	(2.55 0.03)	$10^{-2}$
		0.05	(1.61 0.01)	$10^{-3}$		
		0.1	(2.82 0.03)	$10^{-3}$		
		0.2	(5.39 0.04)	$10^{-3}$		
	313	0.02	(1.04 0.01)	$10^{-3}$	(4.18 0.14)	$10^{-2}$
		0.05	(2.15 0.02)	$10^{-3}$		
		0.1	(4.60 0.03)	$10^{-3}$		
		0.2	(8.50 0.10)	$10^{-3}$		
	318	0.02	(1.86 0.01)	$10^{-3}$	(8.29 0.16)	$10^{-2}$
		0.05	(4.29 0.02)	$10^{-3}$		
		0.1	(8.12 0.04)	$10^{-3}$		
		0.2	(1.68 0.01)	$10^{-2}$		
	323	0.02	(2.94 0.02)	$10^{-3}$	(1.17 0.02)	$10^{-1}$
		0.05	(6.80 0.05)	$10^{-3}$		
		0.1	(1.20 0.02)	$10^{-2}$		
		0.2	(2.41 0.02)	$10^{-2}$		
	328	0.02	(5.76 0.04)	$10^{-3}$	(2.44 0.07)	$10^{-1}$
		0.05	(1.39 0.01)	$10^{-2}$		
		0.1	(2.34 0.01)	$10^{-2}$		
		0.2	(4.67 0.03)	$10^{-2}$		
1,2,3,5-tetramethylbenzene	298	0.05	(3.22 0.03)	$10^{-4}$	(6.67 0.01)	$10^{-3}$
		0.1	(6.54 0.04)	$10^{-4}$		
		0.2	(1.32 0.06)	$10^{-3}$		
		0.05	(1.38 0.03)	$10^{-3}$	(2.51 0.05)	$10^{-2}$
		0.1	(2.56 0.04)	$10^{-3}$		
	308	0.2	(5.13 0.06)	$10^{-3}$		
	318	0.05	(3.88 0.03)	$10^{-3}$	(7.71 0.02)	$10^{-2}$
		0.1	(7.76 0.07)	$10^{-3}$		
		0.2	(1.54 0.04)	$10^{-2}$		
	328	0.05	(1.21 0.04)	$10^{-2}$	(2.26 0.03)	$10^{-1}$

<i>Substrates</i>	<i>Temp. / K</i>	<i>Conc.</i>	<i>k<sub>obs</sub> / s<sup>-1</sup></i>		<i>k<sub>2</sub> / M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></i>	
1,3,5-trimethylbenzene	298	0.1	(2.30	0.07)	10 <sup>-2</sup>	
		0.2	(4.60	0.06)	10 <sup>-2</sup>	
		0.1	(1.96	0.03)	10 <sup>-4</sup>	(1.97 0.02) 10 <sup>-3</sup>
	308	0.2	(3.86	0.08)	10 <sup>-4</sup>	
		0.4	(7.85	0.17)	10 <sup>-4</sup>	
		0.1	(9.46	0.05)	10 <sup>-4</sup>	(9.92 0.13) 10 <sup>-3</sup>
	318	0.2	(1.90	0.03)	10 <sup>-3</sup>	
		0.4	(3.91	0.04)	10 <sup>-3</sup>	
		0.1	(4.87	0.02)	10 <sup>-3</sup>	(4.90 0.01) 10 <sup>-2</sup>
1,2,4-trimethylbenzene	328	0.2	(9.80	0.08)	10 <sup>-3</sup>	
		0.4	(1.96	0.02)	10 <sup>-2</sup>	
		0.1	(1.66	0.04)	10 <sup>-2</sup>	(1.66 0.01) 10 <sup>-1</sup>
	308	0.2	(3.32	0.04)	10 <sup>-2</sup>	
		0.4	(6.64	0.03)	10 <sup>-3</sup>	
		0.1	(2.81	0.03)	10 <sup>-4</sup>	(2.76 0.06) 10 <sup>-3</sup>
	318	0.2	(5.55	0.05)	10 <sup>-4</sup>	
		0.4	(1.11	0.02)	10 <sup>-3</sup>	
		0.1	(1.28	0.04)	10 <sup>-3</sup>	(1.17 0.01) 10 <sup>-2</sup>
1,2,3-trimethylbenzene	328	0.2	(2.43	0.03)	10 <sup>-3</sup>	
		0.4	(4.78	0.06)	10 <sup>-3</sup>	
		0.1	(6.48	0.04)	10 <sup>-3</sup>	(5.46 0.01) 10 <sup>-2</sup>
	308	0.2	(1.20	0.02)	10 <sup>-2</sup>	
		0.4	(2.29	0.04)	10 <sup>-2</sup>	
		0.1	(2.17	0.04)	10 <sup>-2</sup>	(2.07 0.02) 10 <sup>-1</sup>
	318	0.2	(4.20	0.04)	10 <sup>-2</sup>	
		0.4	(8.38	0.04)	10 <sup>-2</sup>	
		0.1	(1.95	0.05)	10 <sup>-4</sup>	(1.97 0.02) 10 <sup>-3</sup>
	298	0.2	(3.87	0.09)	10 <sup>-4</sup>	
		0.4	(7.84	0.15)	10 <sup>-4</sup>	
		0.1	(9.51	0.05)	10 <sup>-4</sup>	(9.95 0.03) 10 <sup>-3</sup>
	308	0.2	(1.94	0.06)	10 <sup>-3</sup>	
		0.4	(3.94	0.04)	10 <sup>-3</sup>	
		0.1	(4.85	0.04)	10 <sup>-3</sup>	(4.91 0.02) 10 <sup>-2</sup>
	318	0.2	(9.82	0.06)	10 <sup>-3</sup>	
		0.4	(1.96	0.08)	10 <sup>-2</sup>	
		0.1	(1.66	0.04)	10 <sup>-2</sup>	(1.68 0.01) 10 <sup>-1</sup>

			0.2	(3.34 0.06)	$10^{-2}$			
			0.4	(6.71 0.09)	$10^{-2}$			
			1	$10^{-2}$	(8.68 0.05)	$10^{-5}$	(8.68 0.01)	$10^{-3}$
			2	$10^{-2}$	(1.74 0.02)	$10^{-4}$		
			4	$10^{-2}$	(3.47 0.03)	$10^{-4}$		
4-methylanisole	313		1	$10^{-2}$	(4.84 0.04)	$10^{-5}$	(4.85 0.02)	$10^{-3}$
			2	$10^{-2}$	(9.73 0.07)	$10^{-5}$		
			4	$10^{-2}$	(1.94 0.03)	$10^{-4}$		
<i>p</i> -xylene	298		0.1	(9.60 0.08)	$10^{-5}$	(9.70 0.04)	$10^{-4}$	
			0.2	(1.94 0.10)	$10^{-4}$			
			0.4	(3.87 0.11)	$10^{-4}$			
	308		0.1	(3.09 0.09)	$10^{-4}$	(3.15 0.01)	$10^{-3}$	
			0.2	(6.22 0.08)	$10^{-4}$			
<i>Substrates</i>	<i>Temp. / K</i>	<i>Conc.</i>		<i>k<sub>obs</sub> / s<sup>-1</sup></i>		<i>k<sub>2</sub> / M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></i>		
	308		0.1	(3.09 0.09)	$10^{-4}$	(3.15 0.01)	$10^{-3}$	
			0.2	(6.22 0.08)	$10^{-4}$			
			0.4	(1.25 0.05)	$10^{-3}$			
	313		1	$10^{-2}$	(7.78 0.07)	$10^{-3}$	(7.79 0.03)	$10^{-3}$
			2	$10^{-2}$	(1.55 0.02)	$10^{-4}$		
			4	$10^{-2}$	(3.12 0.03)	$10^{-4}$		
	328		0.1	(6.93 0.06)	$10^{-3}$	(7.01 0.01)	$10^{-2}$	
			0.2	(1.40 0.07)	$10^{-2}$			
			0.4	(2.80 0.09)	$10^{-2}$			
<i>p</i> -tolunitrile	313		1	$10^{-2}$	(3.52 0.05)	$10^{-4}$	(3.52 0.04)	$10^{-2}$
			2	$10^{-2}$	(7.04 0.07)	$10^{-4}$		
			4	$10^{-2}$	(1.41 0.02)	$10^{-3}$		

<sup>a</sup> addition of 1  $10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> pyridine

<sup>b</sup> *d*<sub>8</sub>-toluene

<sup>c</sup> addition of 2  $10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>

**Figure S1.** Typical plots of  $k_{\text{obs}}$  vs. [ArH] at 298.0 K.

