

**Axial-equatorial equilibrium in substituted cyclohexanes: a DFT
perspective on a small but complex problem**

Hanwei Li^a, Eric Brémond^b, Juan Carlos Sancho-García^c, Ángel José Pérez-Jiménez^c,
Giovanni Scalmani^d, Michael J. Frisch^d, and Carlo Adamo^{a*}

*^aChimie ParisTech, PSL Research University, CNRS, Institute of Chemistry for Health
and Life Sciences, F-75005 Paris, France ; ^bUniversité Paris Cité, ITODYS, CNRS, F-
75006 Paris, France; ^cDepartamento de Química Física, Universidad de Alicante, E-
03080 Alicante, Spain; ^dGaussian, Inc.; Wallingford, CT 06492, USA*

Supporting Information

Table S1. D4 parameters for PBE-QIDH functionals, derived from a fitting to reference data set, namely S66x8 [1], S22x5 [2] and NCIBLIND10 [3] sets

	s6	s8	a ₁	a ₂
PBE-QIDH	0.610	0.665	0.402	5.941

1)B. Brauer, M. K. Kesharwani, S. Kozuch and J. M. L. Martin, , *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 20905–20925.

2)L. Gráfová, M. Pitoňák, J. Řezáč and P. Hobza, , *J. Chem. Theory Comput.*, 2010, 6, 2365–2376.

3)D. E. Taylor, J. G. Ángyán, G. Galli, C. Zhang, F. Gygi, K. Hirao, J. W. Song, K. Rahul, O. Anatole Von Lilienfeld, R. Podeszwa, I. W. Bulik, T. M. Henderson, G. E. Scuseria, J. Toulouse, R. Peverati, D. G. Truhlar and K. Szalewicz, *The Journal of Chemical Physics*, 2016, 145, 124105.

Table S2. Energy differences (kcal/mol) between the axial and equatorial conformers, computed at the CCSD(T) level, with different basis sets and extrapolation schemes. Mean Absolute Errors are computed with respect to the CCSD(T)-CBS(3,4) data.

R	d ζ	t ζ	q ζ	CBS 2/3 ^a	CBS 3/4 ^a	CBS 2/3	CBS 3/4
F	-0.377	-0.004	0.106	0.120	0.13	0.104	0.134
Cl	0.355	0.383	0.401	0.356	0.378	0.274	0.382
Br	0.508	0.453	0.41	0.39	0.367	0.29	0.369
I	0.824	0.492	0.319	0.327	0.173	0.215	0.178
CCH	-0.02	0.181	0.248	0.246	0.277	0.234	0.278
CN	-0.225	-0.098	-0.049	-0.061	-0.031	-0.079	-0.03
Me	1.844	1.725	1.758	1.665	1.781	1.625	1.78
Et-A	1.691	1.597	1.628	1.549	1.648	1.515	1.648
Et-B	0.892	0.791	0.806	0.746	0.816	0.725	0.816
iPr-A	1.409	1.298	1.348	1.243	1.381	1.207	1.38
iPr-B	1.485	1.302	1.334	1.226	1.356	1.197	1.356
tBu	5.100	4.829	4.845	4.710	4.851	4.654	4.851
Ph-B	2.922	2.694	2.700	2.588	2.697	2.53	2.697
Ph-C	3.98	3.988	4.033	3.977	4.052	3.946	4.053
Ph-D	3.149	2.931	2.971	2.823	2.988	2.75	2.988
CF3	1.602	2.226	2.27	2.434	2.264	2.412	2.267
CCl3	5.051	4.93	4.845	4.855	4.765	4.784	4.769
CBr3	5.93	5.661	5.549	5.523	5.451	5.423	5.454
CI3	7.164	6.824	6.508	6.662	6.259	6.564	6.266
SiMe3	2.209	2.226	2.263	2.219	2.275	2.19	2.276
MAE	0.26	0.107	0.043	0.145	0.002	0.117	0.000

a) Original Helgaker scheme

Table S3. Energy differences (kcal/mol) between the axial and equatorial conformers, computed at the DLPNO-CCSD(T) level, with different basis sets and extrapolation schemes. Mean Absolute Errors are computed with respect to the CCSD(T)-CBS(3,4) data.

	d ζ	t ζ	q ζ	CBS 2/3	CBS 3/4	EP3
F	-0.358	-0.02	0.082	0.067	0.105	0.104
Cl	0.374	0.393	0.39	0.279	0.357	0.322
Br	0.558	0.473	0.402	0.292	0.342	0.259
I	0.569	0.538	0.343	0.437	0.187	0.206
CCH	0.013	0.182	0.263	0.216	0.302	0.241
CN	-0.206	-0.082	-0.053	-0.065	-0.048	-0.11
Me	1.87	1.736	1.758	1.627	1.773	1.699
Et-A	1.741	1.604	1.636	1.496	1.657	1.553
Et-B	0.918	0.783	0.79	0.697	0.793	0.71
iPr-A	1.467	1.347	1.391	1.251	1.418	1.345
iPr-B	1.531	1.339	1.374	1.229	1.398	1.341
tBu	5.132	4.865	4.875	4.692	4.878	4.794
Ph-B	3.002	2.767	2.773	2.599	2.77	2.628
Ph-C	4.046	4.013	4.052	3.947	4.066	4.095
Ph-D	3.233	3.028	3.034	2.855	3.027	2.922
CF ₃	1.691	2.269	2.285	2.429	2.262	2.034
CCl ₃	5.112	4.991	4.849	4.845	4.732	4.663
CBr ₃	6.022	5.695	5.563	5.422	5.455	5.336
CI ₃	6.949	6.84	6.484	6.715	6.214	6.18
SiMe ₃	2.271	2.27	2.288	2.223	2.288	2.221
MAE	0.254	0.107	0.048	0.128	0.003	0.076

Table S4. Energy differences (kcal/mol) between the axial and equatorial conformers, computed at the SCS-MP2 level, with different basis sets and extrapolation schemes. Mean Absolute Errors are computed with respect to the CCSD(T)-CBS(3,4) data.

	d ζ	t ζ	q ζ	CBS 2/3	CBS 3/4
F	-0.38	-0.005	0.114	0.09	0.15
Cl	0.418	0.455	0.481	0.37	0.469
Br	0.615	0.562	0.533	0.42	0.494
I	0.992	0.687	0.507	0.444	0.36
CCH	-0.075	0.074	0.138	0.087	0.161
CN	-0.232	-0.15	-0.106	-0.16	-0.097
Me	1.888	1.798	1.824	1.739	1.837
Et-A	1.739	1.681	1.705	1.635	1.714
Et-B	0.913	0.839	0.851	0.795	0.856
iPr-A	1.44	1.368	1.412	1.307	1.435
iPr-B	1.55	1.409	1.432	1.329	1.443
tBu	5.22	5.036	5.042	4.935	5.039
Ph-B	3.106	2.905	2.905	2.732	2.893
Ph-C	4.142	4.157	4.185	4.121	4.192
Ph-D	3.344	3.153	3.183	2.97	3.189
CF3	1.769	2.411	2.468	2.605	2.469
CCl3	5.192	5.086	5.005	4.973	4.932
CBr3	6.082	5.826	5.709	5.624	5.61
CI3	7.334	6.977	6.652	6.745	6.404
SiMe3	2.397	2.463	2.5	2.457	2.509
MAE	0.334	0.189	0.155	0.122	0.126

Table S5. Energy differences (kcal/mol) between the axial and equatorial conformers, computed using the selected functionals the Def2-TZVPP basis set. Mean Absolute Errors are computed with respect to the CCSD(T)-CBS(3,4) data.

R	B3LYP	B3LYPD3	B2PLYP	B2PLYP-D3	M11	M11-D3BJ	MN15	DSDPBEP86
F	0.29	0.13	0.19	0.10	-0.43	-0.44	-0.04	0.15
Cl	0.98	0.37	0.69	0.34	-0.43	-0.46	-0.15	0.28
Br	1.24	0.46	0.86	0.40	-0.50	-0.55	-0.17	0.28
I	1.43	0.59	0.98	0.49	-0.46	-0.56	-0.19	0.26
CCH	1.15	0.70	0.68	0.43	-0.41	-0.47	-0.24	0.09
CN	0.81	0.38	0.37	0.16	-0.66	-0.70	-0.53	-0.17
Me	2.34	1.88	2.08	1.85	1.12	1.10	1.45	1.72
Et-A	2.44	1.80	2.06	1.73	0.90	0.86	1.20	1.57
Et-B	1.29	0.96	1.06	0.88	0.42	0.39	0.59	0.78
iPr-A	2.46	1.59	1.93	1.48	0.55	0.48	0.79	1.28
iPr-B	2.35	1.76	1.87	1.56	0.83	0.78	1.03	1.32
tBu	5.70	4.90	5.36	4.93	4.39	4.31	4.58	4.84
Ph-B	4.35	3.37	3.61	3.09	1.69	1.54	2.15	2.65
Ph-C	4.61	3.95	4.36	4.03	4.12	4.01	4.47	3.96
Ph-D	4.85	3.70	4.00	3.38	1.83	1.67	2.30	2.89
CF3	2.57	1.98	2.43	2.11	1.93	1.90	2.34	2.28
CCl3	5.15	4.45	5.04	4.67	4.78	4.70	5.11	4.77
CBr3	6.02	5.19	5.87	5.44	5.68	5.55	5.99	5.51
CI3	7.05	6.18	6.90	6.44	6.81	6.62	7.05	6.50
SiMe3	3.42	2.40	2.93	2.38	1.70	1.57	1.75	2.16
MAD	0.83	0.25	0.47	0.14	0.59	0.63	0.44	0.08

MN15-D3BJ	mPW2PLYP	mPW2PLYP-D	PBEQIDH	PBEQIDH-D3BJ	B97MV	wB97MV	PBE0DH	PBE0DH-D3BJ
-0.04	0.16	0.07	0.21	0.20	0.12	0.02	0.27	0.24
-0.15	0.66	0.45	0.43	0.34	0.27	0.19	0.57	0.21
-0.17	0.82	0.50	0.44	0.30	0.36	0.22	0.61	0.11
-0.19	0.95	0.52	0.44	0.23	0.49	0.23	0.64	-0.02
-0.24	0.66	0.34	0.29	0.17	0.31	0.14	0.52	0.12
-0.53	0.34	0.04	0.00	-0.10	-0.01	-0.16	0.21	-0.17
1.45	2.07	1.66	1.91	1.84	1.98	1.74	2.04	1.75
1.20	2.04	1.51	1.81	1.69	1.83	1.58	2.00	1.60
0.59	1.05	0.73	0.90	0.84	0.93	0.78	1.02	0.79
0.79	1.90	1.22	1.58	1.43	1.53	1.30	1.85	1.34
1.03	1.83	1.28	1.54	1.43	1.63	1.35	1.78	1.37
4.58	5.32	4.75	5.26	5.09	5.13	4.80	5.44	4.96
2.15	3.54	2.70	2.94	2.71	3.03	2.65	3.28	2.57
4.47	4.34	3.82	4.37	4.19	4.45	4.13	4.52	4.04
2.29	3.93	3.06	3.22	2.96	3.32	2.93	3.61	2.81
2.34	2.36	1.99	2.52	2.44	2.24	2.09	2.58	2.35
5.11	5.03	4.76	5.18	5.01	5.10	4.71	5.25	4.82
5.99	5.87	5.53	5.98	5.76	6.02	5.55	6.07	5.55
7.05	6.92	6.54	7.03	6.75	7.18	6.60	7.12	6.53
1.75	2.84	2.11	2.58	2.32	2.21	2.12	2.80	2.11
0.44	0.44	0.13	0.24	0.12	0.23	0.10	0.41	0.11

wB97MV	wB97XV	revM06	revM06L	VV10	PBE	PBE-D3	BLYP	BLYP-D3
0.02	-0.02	-0.02	-0.03	0.06	0.38	0.28	0.35	0.17
0.19	0.27	0.16	0.38	0.26	0.76	0.48	1.11	0.45
0.22	0.34	0.24	0.62	0.35	0.88	0.54	1.43	0.61
0.23	0.40	0.33	0.91	0.32	0.91	0.54	1.63	0.75
0.14	0.21	0.06	0.42	0.31	0.83	0.56	1.32	0.74
-0.16	-0.10	-0.28	0.05	0.03	0.51	0.25	0.98	0.43
1.74	1.74	1.70	2.02	1.74	2.20	1.91	2.43	1.90
1.58	1.63	1.53	1.91	1.62	2.22	1.81	2.56	1.79
0.78	0.82	0.78	1.02	0.83	1.16	0.95	1.37	0.95
1.30	1.38	1.21	1.61	1.42	2.17	1.63	2.63	1.58
1.35	1.46	1.41	1.89	1.47	2.05	1.69	2.50	1.75
4.80	4.87	5.06	5.56	4.54	5.35	4.84	5.68	4.68
2.65	2.81	2.77	3.51	2.79	3.71	3.11	4.64	3.51
4.13	4.13	4.78	5.35	3.56	4.35	3.89	4.53	3.68
2.93	3.12	3.03	3.81	3.08	4.10	3.41	5.17	3.81
2.09	2.09	2.36	2.42	1.81	2.45	2.11	2.54	1.83
4.71	4.72	5.41	5.81	4.10	4.87	4.44	4.96	4.10
5.55	5.56	6.39	6.95	4.84	5.65	5.17	5.81	4.82
6.60	6.61	7.53	8.27	5.78	6.60	6.11	6.77	5.74
2.12	2.24	2.17	2.62	2.02	2.97	2.35	3.59	2.35
0.10	0.09	0.28	0.58	0.21	0.51	0.22	0.91	0.37

M06	M06D3	M06L	M06L-D3	M06HF	M06H-FD3	PBE0-D3BJ	BMK-D3BJ	CAM-B3LYP-D3BJ
0.01	-0.03	-0.27	-0.28	0.27	0.25	0.30	0.04	0.11
0.07	0.05	-0.38	-0.37	0.52	0.52	0.37	-0.19	0.45
0.22	0.21	-0.31	-0.29	0.37	0.37	0.35	-0.23	0.55
0.36	0.36	-0.24	-0.21	0.29	0.31	0.26	-0.33	0.57
0.06	0.00	-0.08	-0.10	0.09	0.05	0.29	-0.22	0.48
-0.18	-0.23	-0.24	-0.24	-0.27	-0.29	0.00	-0.46	0.16
1.76	1.66	1.26	1.25	1.85	1.80	1.81	1.32	1.88
1.57	1.44	1.05	1.03	1.61	1.54	1.69	1.14	1.79
0.85	0.78	0.53	0.52	0.76	0.73	0.85	0.58	0.91
1.25	1.07	0.81	0.77	1.29	1.19	1.46	0.82	1.58
1.39	1.29	1.04	1.02	1.03	0.97	1.51	1.09	1.62
4.89	4.68	4.44	4.40	4.97	4.85	4.87	4.26	4.93
2.76	2.55	1.94	1.88	2.61	2.48	2.76	2.14	3.06
4.17	4.00	3.77	3.72	4.60	4.49	3.92	3.44	3.99
3.10	2.88	2.12	2.06	2.97	2.84	3.04	2.43	3.43
2.67	2.57	1.96	1.92	2.70	2.64	2.28	1.86	2.14
4.78	4.66	4.40	4.39	5.32	5.26	4.64	4.03	4.61
5.51	5.40	5.33	5.33	6.07	6.03	5.39	4.78	5.41
6.53	6.44	6.53	6.55	6.91	6.89	6.35	5.68	6.41
1.85	1.68	1.65	1.58	2.28	2.15	2.13	1.40	2.27
0.15	0.19	0.46	0.48	0.22	0.23	0.07	0.52	0.16

CAMB3LYP	APF	PBE0	BMK	ω B97X-D	B97-D3	M062X	APF-D	TPSS	TPSS-D3BJ
0.15	0.35	0.34	0.10	0.24	0.45	0.04	0.02	0.29	0.23
0.79	0.77	0.71	0.42	0.57	0.38	0.16	0.31	0.69	0.19
1.01	0.87	0.79	0.64	0.68	0.44	0.19	0.09	0.77	0.14
1.20	0.92	0.84	0.92	0.77	0.36	0.22	0.10	0.83	0.01
0.93	0.81	0.74	0.43	0.32	0.23	0.08	0.32	0.78	0.14
0.57	0.49	0.42	0.13	0.06	-0.05	-0.22	0.07	0.51	-0.09
2.22	2.20	2.16	1.78	1.59	1.72	1.67	1.82	2.04	1.55
2.26	2.23	2.17	1.77	1.44	1.57	1.51	1.61	2.07	1.39
1.17	1.17	1.13	0.94	0.74	0.81	0.77	0.78	1.07	0.69
2.20	2.18	2.10	1.65	1.19	1.31	1.29	1.26	2.02	1.13
2.08	2.08	2.00	1.71	1.41	1.50	1.29	1.38	1.93	1.25
5.58	5.60	5.51	5.09	4.45	4.67	4.69	4.72	5.33	4.46
3.90	3.76	3.61	3.25	2.82	2.87	2.50	2.76	3.62	2.45
4.64	4.61	4.55	4.29	3.77	3.58	4.28	3.84	4.38	3.52
4.35	4.16	3.99	3.67	3.17	3.14	2.85	2.95	3.94	2.63
2.45	2.67	2.59	2.28	2.23	2.40	2.21	1.97	2.52	2.11
5.21	5.23	5.19	4.90	4.65	4.30	4.87	4.55	5.02	4.28
6.12	6.04	6.01	5.88	5.42	4.96	5.77	5.20	5.82	4.97
7.22	7.05	7.03	7.01	6.44	5.83	6.78	6.27	6.83	5.91
3.15	3.13	2.98	2.66	1.95	1.98	1.96	2.14	3.09	1.93
0.66	0.62	0.55	0.29	0.19	0.19	0.17	0.11	0.48	0.26

PBE-D4	PBE0-D4	PBE0-DH-D4	PBE-QIDH-D4
0.22	0.20	0.19	0.18
0.29	0.31	0.35	0.33
0.31	0.30	0.35	0.31
0.20	0.22	0.32	0.27
0.25	0.22	0.20	0.13
-0.01	-0.05	-0.06	-0.14
1.76	1.78	1.81	1.80
1.64	1.65	1.67	1.65
0.82	0.83	0.83	0.81
1.43	1.43	1.42	1.37
1.48	1.49	1.46	1.38
4.69	4.80	4.97	5.03
2.76	2.74	2.71	2.65
3.63	3.87	4.08	4.14
3.04	3.03	2.99	2.90
1.96	2.14	2.30	2.39
4.18	4.54	4.85	4.97
4.88	5.29	5.64	5.75
5.78	6.24	6.67	6.78
2.02	2.09	2.23	2.28
0.18	0.08	0.07	0.11

Table S6. Energy differences (kcal/mol) between the axial and equatorial conformers, computed using the selected functionals and the 6-31G*-ACP model

Mean Absolute Errors are computed with respect to the CCSD(T)-CBS(3,4) data.

	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X
F	0.546	0.037	0.177
Cl	0.780	0.492	0.420
Br	-	-	-
I	-	-	-
CCH	-0.123	-0.229	-0.455
CN	-0.136	-0.277	-0.540
Me	2.071	2.021	1.734
Et-A	1.891	1.936	1.653
Et-B	1.021	1.060	0.912
iPr-A	1.493	1.757	1.547
iPr-B	1.547	1.812	1.462
tBu	5.609	5.288	4.701
Ph-B	2.979	3.134	2.719
Ph-C	4.643	4.480	4.129
Ph-D	3.098	3.463	3.026
CF3	2.832	2.146	2.234
CCl3	5.629	4.780	4.819
CBr3	-	-	-
CI3	-	-	-
SiMe3	3.056	3.076	2.524
MAD	0.394	0.330	0.148

Table S7. Energy differences (kcal/mol) between the axial and equatorial conformers, computed using the selected functionals the DH-SVPD basis set. Mean Absolute Errors are computed with respect to the CCSD(T)-CBS(3,4) data.

R	PBEQIDH	PBE0DH	B2PLYP
F	0.06	0.14	0.09
Cl	0.13	0.28	0.5
Br	0.22	0.36	0.7
I	0.33	0.47	0.89
CCH	0.08	0.33	0.48
CN	-0.18	0.06	0.18
Me	1.69	1.8	1.84
Et-A	1.57	1.74	1.8
Et-B	0.75	0.86	0.88
iPr-A	1.36	1.62	1.69
iPr-B	1.38	1.6	1.67
tBu	5.11	5.19	5.12
Ph-B	2.72	3.04	3.35
Ph-C	4.13	4.24	4.13
Ph-D	2.94	3.32	3.68
CF3	2.3	2.39	2.27
CCl3	4.67	4.69	4.61
CBr3	5.62	5.64	5.58
CI3	6.84	6.81	6.74
SiMe3	2.21	2.42	2.52
MAD	0.13	0.17	0.26

Table S8. Differences in Gibbs free-energies (ΔG), Enthalpies (ΔH), Energies with zero-point energies ($\Delta E+ZPE$) and Energies (ΔE) between the axial and equatorial Conformers, computed with the selected functionals and the Def2-TZVPP basis set.

	B2-PLYP-D3				PBE-QIDH				M06-HF				B3-LYP-D3				M06-HF-D3			
	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE
F	0.17	0.13	0.14	0.11	0.31	0.27	0.29	0.22	0.35	0.31	0.32	0.27	0.18	0.15	0.16	0.14	0.33	0.29	0.30	0.25
Cl	0.51	0.32	0.39	0.30	0.64	0.48	0.54	0.43	0.71	0.55	0.61	0.50	0.46	0.28	0.34	0.27	0.71	0.55	0.61	0.50
Br	0.48	0.27	0.35	0.27	0.61	0.42	0.50	0.41	0.57	0.36	0.44	0.36	0.38	0.17	0.25	0.19	0.57	0.36	0.44	0.37
I	0.52	0.29	0.38	0.32	0.61	0.39	0.48	0.40	0.47	0.25	0.34	0.30	0.42	0.19	0.27	0.24	0.49	0.27	0.35	0.32
CCH	0.54	0.42	0.46	0.36	0.46	0.33	0.38	0.27	0.23	0.11	0.15	0.09	0.71	0.60	0.64	0.55	0.19	0.08	0.11	0.05
CN	0.23	0.12	0.16	0.08	0.15	0.03	0.07	-0.02	-0.13	-0.25	-0.21	-0.28	0.36	0.26	0.30	0.22	-0.15	-0.26	-0.22	-0.29
Me	2.13	2.01	2.06	1.84	2.22	2.10	2.15	1.91	2.10	2.04	2.06	1.86	2.14	2.02	2.07	1.84	2.05	2.00	2.02	1.81
Et-A	1.95	1.87	1.93	1.70	2.08	1.98	2.05	1.79	2.00	1.72	1.83	1.62	1.98	1.88	1.94	1.71	1.93	1.65	1.76	1.55
Et-B	0.96	0.93	0.96	0.86	1.03	0.98	1.02	0.89	1.21	0.84	0.94	0.75	0.97	0.96	0.99	0.90	1.18	0.80	0.91	0.71
iPr-A	1.63	1.61	1.70	1.43	1.84	1.74	1.85	1.56	2.12	1.53	1.72	1.31	1.71	1.66	1.75	1.47	2.03	1.43	1.62	1.21
iPr-B	1.45	1.65	1.71	1.52	1.60	1.67	1.75	1.52	1.69	1.27	1.42	1.04	1.57	1.79	1.84	1.68	1.56	1.21	1.35	0.98
tBu	5.99	5.09	5.30	4.89	6.49	5.48	5.71	5.24	5.82	5.11	5.33	5.01	5.45	4.94	5.09	4.79	5.69	4.99	5.21	4.89
Ph-B	3.48	3.13	3.25	2.95	3.55	3.08	3.23	2.89	3.29	2.75	2.90	2.59	3.55	3.26	3.38	3.10	3.16	2.62	2.77	2.47
Ph-C	3.86	4.23	4.26	4.01	4.24	4.62	4.67	4.36	3.83	4.86	4.88	4.60	3.69	4.10	4.12	3.92	4.07	4.76	4.79	4.49
Ph-D	3.48	3.13	3.25	2.95	3.55	3.08	3.23	2.89	3.29	2.75	2.90	2.59	3.55	3.26	3.37	3.10	3.16	2.62	2.77	2.47
CF3	2.45	2.25	2.32	2.12	2.80	2.64	2.70	2.51	2.90	2.79	2.86	2.71	2.34	2.12	2.20	2.01	2.84	2.73	2.79	2.65
CCl3	4.80	4.72	4.76	4.66	5.33	5.28	5.31	5.17	5.27	5.30	5.32	5.33	4.57	4.48	4.52	4.43	5.22	5.24	5.26	5.27
CBr3	5.44	5.41	5.42	5.37	6.04	6.01	6.03	5.92	5.91	5.99	5.99	6.07	5.17	5.13	5.14	5.11	5.87	5.95	5.94	6.02
Cl3	6.36	6.41	6.40	6.39	7.00	7.05	7.04	6.97	6.79	6.93	6.91	6.92	6.07	6.12	6.10	6.13	6.77	6.91	6.89	6.90
SiMe3	2.82	2.43	2.58	2.27	3.24	2.70	2.87	2.55	3.46	2.33	2.57	2.24	2.36	2.33	2.45	2.19	3.34	2.21	2.45	2.30

	PBE-D3				CAM-B3LYP-D3BJ				ωB97X-D				B97-D3				M06-2X			
	ΔG	ΔH	ΔE+ZPE	ΔE	ΔG	ΔH	ΔE+ZPE	ΔE	ΔG	ΔH	ΔE+ZPE	ΔE	ΔG	ΔH	ΔE+ZPE	ΔE	ΔG	ΔH	ΔE+ZPE	ΔE
F	0.31	0.28	0.29	0.26	0.17	0.14	0.15	0.12	0.29	0.25	0.26	0.22	0.42	0.39	0.40	0.39	0.10	0.08	0.09	0.05
Cl	0.58	0.42	0.48	0.42	0.56	0.41	0.47	0.40	0.68	0.52	0.58	0.48	0.42	0.28	0.33	0.29	0.35	0.18	0.24	0.15
Br	0.52	0.33	0.40	0.36	0.56	0.40	0.46	0.39	0.64	0.48	0.54	0.47	0.35	0.18	0.24	0.23	0.33	0.11	0.19	0.10
I	0.49	0.28	0.36	0.35	0.57	0.38	0.46	0.40	0.71	0.52	0.59	0.53	0.25	0.06	0.13	0.14	0.34	0.11	0.20	0.12
CCH	0.64	0.52	0.57	0.48	0.57	0.45	0.50	0.38	0.38	0.27	0.31	0.22	0.35	0.22	0.26	0.16	0.28	0.12	0.17	0.05
CN	0.31	0.20	0.24	0.16	0.23	0.12	0.16	0.06	0.10	0.00	0.04	-0.04	0.04	-0.08	-0.04	-0.13	-0.06	-0.20	-0.15	-0.25
Me	2.19	2.07	2.11	1.89	2.17	2.05	2.10	1.87	1.89	1.76	1.81	1.57	2.00	1.89	1.93	1.71	1.98	1.86	1.91	1.67
Et-A	2.01	1.91	1.97	1.75	2.02	1.93	1.99	1.74	1.59	1.56	1.61	1.41	1.81	1.72	1.78	1.54	1.94	1.73	1.83	1.50
Et-B	0.96	0.96	0.99	0.91	0.98	0.95	0.99	0.88	0.81	0.77	0.80	0.72	0.85	0.85	0.87	0.79	1.13	0.87	0.95	0.75
iPr-A	1.83	1.70	1.80	1.54	1.84	1.72	1.82	1.52	1.68	1.47	1.60	1.13	1.72	1.47	1.59	1.26	1.69	1.50	1.62	1.28
iPr-B	1.63	1.74	1.80	1.63	1.69	1.74	1.82	1.58	1.70	1.64	1.76	1.37	1.68	1.63	1.72	1.46	1.58	1.45	1.56	1.28
tBu	5.19	4.85	4.97	4.71	5.70	5.09	5.26	4.85	5.50	4.58	4.79	4.42	5.24	4.78	4.93	4.58	5.85	4.99	5.24	4.70
Ph-B	3.46	3.09	3.21	2.96	3.56	3.13	3.26	2.91	3.19	2.81	2.93	2.65	3.36	2.95	3.09	2.75	3.17	2.68	2.84	2.43
Ph-C	3.64	4.06	4.10	3.85	4.02	4.24	4.29	3.95	3.71	3.96	4.00	3.71	3.61	3.82	3.87	3.58	4.20	4.56	4.60	4.24
Ph-D	3.46	3.09	3.21	2.96	3.56	3.13	3.26	2.91	3.19	2.81	2.93	2.65	3.36	2.95	3.09	2.75	3.17	2.68	2.84	2.43
CF3	2.37	2.20	2.26	2.10	2.42	2.26	2.32	2.15	2.31	2.25	2.28	2.20	2.52	2.43	2.47	2.35	2.47	2.34	2.40	2.22
CCl3	4.56	4.48	4.51	4.42	4.78	4.70	4.74	4.59	4.78	4.71	4.74	4.60	4.51	4.39	4.44	4.29	4.97	4.95	4.98	4.85
CBr3	5.16	5.12	5.13	5.08	5.47	5.42	5.44	5.32	5.29	5.31	5.31	5.28	5.07	4.99	5.01	4.91	5.66	5.73	5.73	5.66
Cl3	6.05	6.06	6.05	6.04	6.40	6.42	6.41	6.33	6.06	6.24	6.19	6.30	5.90	5.86	5.86	5.79	6.69	6.77	6.75	6.68
SiMe3	1.89	2.29	2.40	2.20	2.66	2.36	2.50	2.17	2.57	2.01	2.18	1.89	2.48	2.06	2.22	1.91	3.81	2.17	2.49	1.93

	B2-PLYP-D3				M06-D3				M06				PBE0-D3BJ				mPW2-PLYP			
	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE
F	0.17	0.13	0.14	0.11	0.16	0.09	0.11	0.00	0.20	0.13	0.15	0.04	0.37	0.34	0.35	0.30	0.23	0.19	0.20	0.16
Cl	0.51	0.32	0.39	0.30	0.11	0.01	0.05	-0.01	0.14	0.03	0.07	0.01	0.52	0.37	0.43	0.35	0.78	0.63	0.69	0.61
Br	0.48	0.27	0.35	0.27	0.18	0.06	0.11	0.05	0.20	0.07	0.12	0.07	0.44	0.26	0.33	0.27	0.84	0.67	0.74	0.68
I	0.52	0.29	0.38	0.32	0.30	0.15	0.21	0.17	0.30	0.15	0.21	0.18	0.35	0.13	0.22	0.18	0.95	0.76	0.84	0.79
CCH	0.54	0.42	0.46	0.36	0.14	0.00	0.05	-0.07	0.20	0.06	0.11	-0.01	0.45	0.32	0.36	0.25	0.74	0.62	0.66	0.56
CN	0.23	0.12	0.16	0.08	-0.11	-0.24	-0.20	-0.30	-0.05	-0.18	-0.14	-0.24	0.12	0.01	0.05	-0.05	0.39	0.29	0.33	0.25
Me	2.13	2.01	2.06	1.84	1.81	1.80	1.80	1.65	1.90	1.89	1.89	1.75	2.15	2.01	2.06	1.81	2.33	2.23	2.27	2.05
Et-A	1.95	1.87	1.93	1.70	1.80	1.59	1.66	1.42	1.93	1.72	1.79	1.55	1.95	1.85	1.92	1.66	2.22	2.14	2.20	1.97
Et-B	0.96	0.93	0.96	0.86	1.13	0.84	0.91	0.76	1.20	0.90	0.98	0.82	0.94	0.92	0.95	0.84	1.08	1.07	1.10	1.00
iPr-A	1.63	1.61	1.70	1.43	1.76	1.30	1.45	1.04	1.93	1.47	1.62	1.22	1.73	1.61	1.71	1.43	2.11	1.99	2.08	1.81
iPr-B	1.45	1.65	1.71	1.52	2.05	1.52	1.70	1.28	2.16	1.62	1.79	1.37	1.56	1.64	1.71	1.49	1.86	1.92	2.00	1.77
tBu	5.99	5.09	5.30	4.89	5.78	4.87	5.10	4.62	5.98	5.06	5.29	4.83	5.67	5.03	5.21	4.82	6.03	5.43	5.60	5.23
Ph-B	3.48	3.13	3.25	2.95	3.13	2.56	2.70	2.42	3.30	2.74	2.88	2.61	3.33	2.88	3.02	2.68	3.97	3.54	3.67	3.35
Ph-C	3.86	4.23	4.26	4.01	3.13	2.56	2.70	2.42	3.30	2.74	2.88	2.61	3.92	4.18	4.23	3.90	4.39	4.56	4.62	4.31
Ph-D	3.48	3.13	3.25	2.95	3.13	2.56	2.70	2.42	3.30	2.74	2.88	2.61	3.33	2.88	3.02	2.68	3.97	3.54	3.67	3.35
CF3	2.45	2.25	2.32	2.12	2.38	2.58	2.55	2.55	2.48	2.68	2.65	2.65	2.55	2.39	2.45	2.27	2.63	2.47	2.53	2.37
CCl3	4.80	4.72	4.76	4.66	4.78	4.73	4.76	4.64	4.90	4.84	4.87	4.76	4.82	4.73	4.77	4.63	5.16	5.09	5.12	5.00
CBr3	5.44	5.41	5.42	5.37	5.55	5.45	5.48	5.30	5.65	5.55	5.59	5.41	5.46	5.41	5.43	5.32	5.88	5.84	5.86	5.76
Cl3	6.36	6.41	6.40	6.39	6.46	6.44	6.44	6.34	6.55	6.52	6.53	6.42	6.35	6.37	6.36	6.30	6.86	6.89	6.88	6.82
SiMe3	2.82	2.43	2.58	2.27	3.09	1.83	2.09	1.66	3.53	2.01	2.30	1.83	2.64	2.23	2.38	2.08	2.68	2.83	2.95	2.69

	mPW2-PLYP-D				PBE0-DH-D3BJ				DSD-PBEP86				M11-D3BJ				MN15-D3BJ			
	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE
F	0.16	0.10	0.12	0.07	0.34	0.30	0.31	0.25	0.24	0.19	0.20	0.15	-0.32	-0.41	-0.38	-0.47	0.15	0.06	0.09	-0.03
Cl	0.62	0.44	0.50	0.41	0.42	0.25	0.32	0.21	0.48	0.31	0.37	0.27	-0.16	-0.38	-0.30	-0.46	0.19	-0.03	0.05	-0.13
Br	0.59	0.38	0.46	0.37	0.29	0.09	0.17	0.08	0.45	0.26	0.33	0.24	-0.28	-0.54	-0.44	-0.58	0.13	-0.12	-0.03	-0.18
I	0.60	0.36	0.45	0.37	0.17	-0.06	0.03	-0.05	0.45	0.22	0.31	0.22	-0.27	-0.55	-0.45	-0.60	0.08	-0.18	-0.08	-0.21
CCH	0.48	0.34	0.39	0.28	0.31	0.17	0.22	0.10	0.28	0.14	0.18	0.07	-0.18	-0.38	-0.32	-0.47	0.05	-0.14	-0.08	-0.23
CN	0.15	0.03	0.07	-0.02	-0.01	-0.13	-0.09	-0.19	-0.02	-0.15	-0.10	-0.20	-0.44	-0.63	-0.56	-0.70	-0.25	-0.44	-0.37	-0.52
Me	2.00	1.86	1.91	1.67	2.08	1.95	2.00	1.75	2.03	1.91	1.95	1.72	1.48	1.34	1.39	1.10	1.85	1.71	1.77	1.47
Et-A	1.85	1.71	1.79	1.50	1.91	1.79	1.86	1.59	1.87	1.75	1.82	1.56	1.45	1.08	1.22	0.81	1.85	1.48	1.62	1.18
Et-B	0.90	0.83	0.88	0.72	0.94	0.88	0.92	0.79	0.94	0.86	0.91	0.77	1.05	0.48	0.61	0.34	1.28	0.74	0.87	0.57
iPr-A	1.62	1.42	1.54	1.20	1.64	1.52	1.62	1.32	1.64	1.44	1.55	1.26	1.03	0.73	0.90	0.46	1.17	1.06	1.21	0.78
iPr-B	1.51	1.49	1.60	1.27	1.47	1.52	1.61	1.36	1.49	1.45	1.55	1.31	0.84	0.97	1.04	0.78	0.85	1.26	1.31	1.06
tBu	5.74	5.00	5.21	4.73	6.07	5.18	5.40	4.94	6.08	5.07	5.31	4.83	5.43	4.67	4.92	4.32	5.55	4.89	5.11	4.61
Ph-B	3.48	2.90	3.08	2.61	3.20	2.74	2.90	2.53	3.26	2.82	2.96	2.61	2.33	1.85	2.03	1.54	2.82	2.41	2.57	2.15
Ph-C	4.24	4.17	4.26	3.80	3.97	4.31	4.36	4.02	3.83	4.23	4.28	3.96	2.33	1.85	2.03	1.54	5.91	4.17	4.76	4.45
Ph-D	3.48	2.90	3.08	2.61	3.20	2.74	2.90	2.53	3.26	2.82	2.96	2.61	2.33	1.85	2.03	1.54	2.82	2.41	2.57	2.15
CF3	2.36	2.12	2.21	1.99	2.63	2.47	2.53	2.34	2.56	2.41	2.47	2.28	2.22	2.09	2.15	1.91	2.64	2.52	2.58	2.35
CCl3	4.93	4.84	4.88	4.73	5.00	4.93	4.97	4.81	4.92	4.88	4.91	4.76	4.74	4.79	4.80	4.70	5.15	5.21	5.21	5.09
CBr3	5.59	5.55	5.57	5.45	5.65	5.62	5.64	5.51	5.58	5.56	5.58	5.47	5.47	5.58	5.57	5.48	5.90	5.98	5.97	5.87
Cl3	6.53	6.57	6.56	6.49	6.54	6.58	6.58	6.49	6.49	6.54	6.53	6.47	6.50	6.62	6.59	6.54	6.86	7.01	6.98	6.93
SiMe3	2.81	2.27	2.45	2.07	2.86	2.26	2.44	2.09	2.93	2.31	2.50	2.14	2.99	1.72	2.03	1.46	3.62	1.87	2.21	1.66

	M11				B2-PLYP				B-LYP				PBE-PBE				B3-LYP			
	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE
F	-0.32	-0.41	-0.38	-0.47	0.25	0.21	0.23	0.19	0.30	0.28	0.28	0.29	0.39	0.36	0.37	0.34	0.30	0.28	0.29	0.27
Cl	-0.13	-0.35	-0.27	-0.43	0.80	0.66	0.71	0.64	0.98	0.87	0.92	0.89	0.82	0.69	0.74	0.69	0.96	0.84	0.89	0.84
Br	-0.23	-0.48	-0.39	-0.53	0.87	0.70	0.77	0.71	1.10	0.97	1.02	1.03	0.83	0.67	0.73	0.71	1.04	0.91	0.96	0.94
I	-0.17	-0.45	-0.35	-0.50	0.98	0.79	0.86	0.82	1.25	1.11	1.17	1.19	0.84	0.65	0.73	0.73	1.19	1.03	1.10	1.09
CCH	-0.13	-0.33	-0.26	-0.41	0.75	0.63	0.68	0.58	1.14	1.06	1.09	1.02	0.88	0.78	0.81	0.72	1.08	0.98	1.02	0.92
CN	-0.40	-0.59	-0.52	-0.67	0.41	0.31	0.35	0.27	0.78	0.71	0.74	0.67	0.53	0.44	0.47	0.40	0.70	0.62	0.65	0.58
Me	1.50	1.36	1.42	1.12	2.34	2.24	2.27	2.06	2.53	2.46	2.49	2.31	2.44	2.34	2.38	2.17	2.52	2.44	2.47	2.27
Et-A	1.50	1.12	1.27	0.86	2.23	2.15	2.21	1.99	2.47	2.42	2.46	2.28	2.33	2.26	2.31	2.10	2.47	2.41	2.45	2.25
Et-B	1.07	0.51	0.64	0.36	1.08	1.07	1.10	1.01	1.19	1.21	1.23	1.17	1.11	1.12	1.15	1.08	1.20	1.22	1.24	1.16
iPr-A	1.14	0.81	0.98	0.53	2.13	2.01	2.10	1.84	2.54	2.43	2.51	2.31	2.29	2.19	2.27	2.04	2.50	2.39	2.48	2.24
iPr-B	0.88	1.03	1.10	0.83	1.89	1.94	2.02	1.80	2.28	2.37	2.43	2.27	1.96	2.07	2.14	1.96	2.24	2.32	2.39	2.19
tBu	5.50	4.73	4.99	4.28	6.00	5.45	5.61	5.25	4.95	5.36	5.41	5.22	5.64	5.32	5.44	5.15	5.73	5.60	5.69	5.41
Ph-B	2.47	1.99	2.18	1.69	4.01	3.59	3.72	3.42	4.53	4.18	4.28	4.04	4.01	3.59	3.71	3.45	4.47	4.07	4.19	3.90
Ph-C	2.47	1.99	2.18	1.83	4.38	4.57	4.62	4.32	4.46	4.61	4.65	4.41	4.32	4.50	4.56	4.28	4.62	4.75	4.80	4.52
Ph-D	2.47	1.99	2.18	1.73	4.01	3.59	3.72	3.42	4.53	4.18	4.28	4.04	4.01	3.59	3.71	3.45	4.47	4.07	4.19	3.91
CF3	2.25	2.11	2.18	1.93	2.68	2.53	2.58	2.42	2.66	2.55	2.59	2.47	2.64	2.51	2.56	2.41	2.75	2.63	2.68	2.53
CCl3	4.82	4.87	4.88	4.78	5.16	5.09	5.12	5.00	4.98	4.91	4.93	4.86	4.97	4.90	4.92	4.82	5.22	5.15	5.18	5.07
CBr3	5.59	5.68	5.68	5.60	5.87	5.83	5.85	5.76	5.65	5.62	5.62	5.58	5.61	5.58	5.58	5.52	5.93	5.89	5.90	5.83
Cl3	6.68	6.79	6.76	6.71	6.83	6.86	6.85	6.80	6.58	6.59	6.58	6.57	6.53	6.53	6.52	6.49	6.91	6.92	6.91	6.87
SiMe3	3.08	1.84	2.16	1.59	2.47	2.90	3.00	2.76	3.33	3.16	3.26	3.07	2.81	2.80	2.91	2.72	3.23	3.17	3.27	3.04

	PBE-QIDH-D3BJ				M06L-D3				rev-M06L				rev-M06				B97-MV			
	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE
F	0.31	0.27	0.28	0.21	-0.19	-0.22	-0.21	-0.26	0.13	0.07	0.09	0.02	0.12	0.05	0.07	-0.02	0.24	0.19	0.20	0.13
Cl	0.56	0.39	0.45	0.35	-0.24	-0.41	-0.34	-0.40	0.56	0.39	0.45	0.34	0.43	0.22	0.29	0.16	0.47	0.29	0.36	0.24
Br	0.49	0.29	0.37	0.28	-0.19	-0.39	-0.32	-0.36	0.64	0.46	0.53	0.44	0.44	0.21	0.30	0.17	0.48	0.27	0.35	0.25
I	0.42	0.19	0.28	0.20	-0.11	-0.36	-0.27	-0.33	0.85	0.66	0.73	0.67	0.50	0.25	0.35	0.25	0.55	0.33	0.41	0.34
CCH	0.36	0.22	0.27	0.15	0.04	-0.08	-0.04	-0.10	0.62	0.45	0.51	0.34	0.31	0.13	0.19	0.03	0.53	0.38	0.43	0.27
CN	0.06	-0.07	-0.02	-0.11	-0.16	-0.24	-0.21	-0.24	0.21	0.07	0.12	-0.01	-0.05	-0.22	-0.16	-0.29	0.18	0.04	0.09	-0.04
Me	2.15	2.03	2.08	1.84	1.62	1.45	1.52	1.27	2.35	2.24	2.28	2.00	2.08	1.94	2.00	1.70	2.36	2.22	2.27	1.98
Et-A	1.99	1.87	1.95	1.69	1.37	1.18	1.26	1.04	2.27	2.16	2.24	1.88	2.00	1.80	1.90	1.52	2.14	2.06	2.13	1.82
Et-B	0.99	0.92	0.96	0.83	0.88	0.59	0.67	0.52	1.28	1.15	1.21	1.01	1.15	0.92	1.00	0.77	1.06	1.03	1.07	0.92
iPr-A	1.71	1.60	1.70	1.41	1.31	0.90	1.03	0.78	1.85	1.83	1.96	1.56	1.52	1.47	1.60	1.20	1.65	1.76	1.86	1.51
iPr-B	1.51	1.56	1.65	1.42	1.48	1.18	1.30	1.02	1.70	2.09	2.14	1.87	1.29	1.62	1.68	1.41	1.36	1.80	1.85	1.62
tBu	6.35	5.32	5.55	5.08	5.61	4.57	4.80	4.41	6.66	5.79	6.04	5.47	6.13	5.34	5.58	5.04	6.42	5.36	5.60	5.11
Ph-B	3.33	2.87	3.02	2.67	2.64	2.08	2.26	1.84	3.90	3.55	3.68	3.30	3.42	2.98	3.14	2.70	3.64	3.21	3.35	2.95
Ph-C	4.03	4.46	4.50	4.18	3.56	4.03	4.10	3.70	3.90	3.55	3.68	3.30	3.42	2.98	3.14	2.70	4.19	4.74	4.78	4.42
Ph-D	3.33	2.87	3.02	2.67	2.64	2.08	2.26	1.84	3.90	3.55	3.68	3.30	3.42	2.98	3.14	2.70	3.64	3.20	3.35	2.95
CF3	2.73	2.56	2.63	2.44	2.31	2.12	2.20	1.94	2.63	2.55	2.59	2.42	2.65	2.52	2.58	2.36	2.57	2.40	2.47	2.25
CCl3	5.17	5.11	5.14	5.00	4.69	4.57	4.62	4.39	5.67	5.73	5.72	5.64	5.42	5.44	5.45	5.33	5.22	5.17	5.20	5.07
CBr3	5.83	5.81	5.82	5.70	5.11	5.20	5.18	5.23	6.54	6.63	6.61	6.57	6.20	6.27	6.26	6.19	5.95	5.96	5.96	5.88
Cl3	6.74	6.79	6.78	6.70	6.21	6.37	6.33	6.38	7.70	7.88	7.82	7.84	7.24	7.39	7.36	7.33	7.02	7.09	7.07	7.02
SiMe3	3.04	2.46	2.64	2.30	3.39	1.79	2.13	1.58	4.01	2.70	2.98	2.49	3.91	2.33	2.64	2.11	2.96	2.35	2.54	2.18

	ω B97M-V				ω B97X-V				VV10				BLYP-D3				CAM-B3LYP			
	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE
F	0.11	0.06	0.08	0.02	0.06	0.02	0.03	-0.01	0.09	0.04	0.06	0.03	0.19	0.15	0.16	0.17	0.20	0.18	0.19	0.16
Cl	0.39	0.22	0.29	0.18	0.45	0.29	0.35	0.25	0.35	0.19	0.25	0.19	0.41	0.24	0.30	0.26	0.88	0.75	0.80	0.72
Br	0.37	0.17	0.25	0.15	0.46	0.28	0.35	0.26	0.31	0.13	0.20	0.17	0.35	0.15	0.22	0.21	0.97	0.82	0.88	0.82
I	0.39	0.16	0.25	0.16	0.52	0.31	0.39	0.31	0.26	0.06	0.13	0.13	0.39	0.17	0.25	0.26	1.13	0.96	1.03	0.98
CCH	0.33	0.18	0.23	0.11	0.39	0.23	0.28	0.15	0.34	0.29	0.32	0.24	0.70	0.60	0.63	0.56	0.96	0.85	0.89	0.78
CN	0.00	-0.14	-0.09	-0.19	0.03	-0.10	-0.05	-0.15	0.12	0.01	0.05	-0.03	0.37	0.28	0.31	0.25	0.57	0.48	0.51	0.43
Me	2.04	1.92	1.97	1.73	2.03	1.92	1.96	1.73	2.02	1.90	1.94	1.72	2.09	1.99	2.02	1.83	2.46	2.36	2.40	2.19
Et-A	1.90	1.77	1.85	1.57	1.89	1.79	1.86	1.60	1.83	1.73	1.80	1.57	1.90	1.83	1.88	1.69	2.39	2.33	2.38	2.15
Et-B	0.96	0.86	0.92	0.77	0.96	0.89	0.94	0.80	0.88	0.86	0.89	0.80	0.93	0.93	0.96	0.89	1.17	1.17	1.19	1.10
iPr-A	1.66	1.50	1.61	1.28	1.66	1.54	1.65	1.34	1.63	1.50	1.60	1.35	1.67	1.58	1.67	1.44	2.36	2.27	2.36	2.08
iPr-B	1.50	1.51	1.60	1.33	1.54	1.59	1.67	1.43	1.46	1.54	1.61	1.42	1.61	1.73	1.79	1.63	2.06	2.15	2.22	2.00
tBu	6.25	5.04	5.30	4.78	6.07	5.09	5.32	4.84	5.02	4.61	4.75	4.42	5.08	4.65	4.78	4.53	6.18	5.66	5.81	5.44
Ph-B	3.30	2.82	2.97	2.59	3.41	2.94	3.09	2.71	3.26	2.82	2.96	2.65	3.55	3.28	3.38	3.14	4.23	3.81	3.93	3.61
Ph-C	4.03	4.38	4.42	4.09	4.04	4.35	4.39	4.07	3.60	3.78	3.84	3.55	2.99	3.81	3.82	3.66	4.62	4.83	4.88	4.56
Ph-D	3.30	2.82	2.97	2.59	3.41	2.94	3.08	2.71	3.26	2.82	2.96	2.65	3.55	3.28	3.38	3.14	4.23	3.81	3.93	3.61
CF3	2.34	2.20	2.26	2.09	2.38	2.21	2.27	2.08	2.11	1.92	1.99	1.81	2.16	1.95	2.02	1.86	2.70	2.56	2.61	2.45
CCl3	4.84	4.80	4.83	4.68	4.84	4.79	4.83	4.68	4.31	4.19	4.23	4.10	4.22	4.13	4.16	4.10	5.32	5.26	5.29	5.16
CBr3	5.55	5.55	5.56	5.45	5.57	5.55	5.57	5.45	4.90	4.84	4.86	4.78	4.79	4.75	4.76	4.75	6.08	6.05	6.07	5.96
Cl3	6.55	6.60	6.59	6.49	6.56	6.60	6.59	6.50	5.80	5.78	5.78	5.74	5.64	5.68	5.66	5.72	7.11	7.14	7.13	7.07
SiMe3	3.04	2.27	2.48	2.11	3.07	2.38	2.58	2.20	1.47	2.00	2.11	1.90	2.35	2.22	2.34	2.10	2.69	3.11	3.21	2.95

	APF-D				APF				PBE0				TPSS				TPSS-D3BJ			
	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE
F	0.11	0.07	0.08	0.03	0.40	0.38	0.39	0.34	0.39	0.37	0.38	0.33	0.33	0.29	0.31	0.27	0.29	0.24	0.26	0.23
Cl	0.28	0.21	0.22	0.26	0.87	0.74	0.79	0.72	0.83	0.70	0.75	0.67	0.80	0.65	0.71	0.67	0.35	0.17	0.23	0.18
Br	0.19	-0.02	0.06	-0.02	0.88	0.72	0.78	0.73	0.84	0.67	0.74	0.68	0.84	0.66	0.73	0.71	0.28	0.06	0.14	0.10
I	0.31	0.05	0.16	-0.02	0.91	0.73	0.80	0.78	0.86	0.67	0.75	0.71	0.90	0.68	0.77	0.77	0.15	-0.10	-0.01	-0.01
CCH	0.47	0.33	0.38	0.27	0.89	0.78	0.82	0.71	0.84	0.72	0.77	0.66	0.86	0.75	0.80	0.71	0.32	0.18	0.22	0.13
CN	0.18	0.05	0.10	0.01	0.53	0.44	0.47	0.39	0.48	0.38	0.42	0.33	0.55	0.46	0.49	0.43	0.05	-0.07	-0.03	-0.11
Me	2.12	1.99	2.04	1.80	2.46	2.36	2.40	2.18	2.44	2.33	2.37	2.15	2.32	2.19	2.24	2.04	1.88	1.73	1.79	1.56
Et-A	1.88	1.77	1.85	1.58	2.38	2.30	2.36	2.14	2.35	2.27	2.33	2.10	2.25	2.14	2.20	1.99	1.70	1.56	1.64	1.39
Et-B	0.86	0.84	0.87	0.76	1.16	1.15	1.18	1.10	1.11	1.14	1.16	1.08	1.07	1.04	1.07	1.00	0.78	0.74	0.78	0.68
iPr-A	1.49	1.41	1.51	1.22	2.34	2.24	2.33	2.08	2.27	2.18	2.27	2.01	2.18	2.07	2.16	1.94	1.37	1.28	1.37	1.14
iPr-B	1.41	1.50	1.57	1.35	2.04	2.13	2.21	2.00	1.96	2.07	2.14	1.93	1.82	1.96	2.03	1.86	1.20	1.36	1.43	1.24
tBu	5.56	4.87	5.06	4.66	6.12	5.65	5.79	5.46	6.12	5.60	5.75	5.40	5.78	5.35	5.49	5.20	5.21	4.61	4.79	4.44
Ph-B	3.40	2.93	3.09	2.69	4.13	3.70	3.83	3.54	4.02	3.58	3.72	3.41	4.02	3.60	3.73	3.46	3.05	2.61	2.76	2.44
Ph-C	3.62	4.01	4.04	3.83	4.59	4.79	4.84	4.55	4.54	4.75	4.80	4.50	4.46	4.54	4.60	4.32	3.63	3.78	3.84	3.52
Ph-D	3.49	2.96	3.13	2.69	4.13	3.70	3.83	3.54	4.02	3.58	3.72	3.41	4.02	3.60	3.73	3.48	3.05	2.61	2.76	2.47
CF3	2.29	2.11	2.18	1.96	2.87	2.74	2.80	2.63	2.81	2.67	2.73	2.56	2.73	2.58	2.63	2.47	2.38	2.20	2.27	2.10
CCl3	4.83	4.66	4.74	4.52	5.32	5.27	5.29	5.17	5.30	5.24	5.26	5.14	5.09	5.03	5.06	4.96	4.45	4.37	4.40	4.28
CBr3	5.24	5.20	5.22	5.14	6.02	5.99	6.00	5.91	6.00	5.97	5.98	5.88	5.78	5.74	5.75	5.69	5.07	5.01	5.03	4.94
Cl3	6.21	6.24	6.24	6.22	6.98	7.00	6.99	6.94	6.96	6.98	6.98	6.92	6.75	6.75	6.74	6.70	5.94	5.94	5.94	5.88
SiMe3	2.89	2.25	2.44	2.10	2.63	3.04	3.14	2.94	2.70	2.94	3.05	2.83	2.95	2.95	3.05	2.88	2.25	2.00	2.13	1.91

	BMK-D3BJ				BMK			
	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE
F	0.06	0.06	0.06	0.05	0.13	0.12	0.12	0.11
Cl	-0.05	-0.21	-0.15	-0.22	0.60	0.40	0.48	0.35
Br	-0.19	-0.35	-0.29	-0.32	0.76	0.52	0.62	0.48
I	-0.13	-0.41	-0.30	-0.42	0.94	0.71	0.80	0.71
CCH	-0.04	-0.21	-0.15	-0.29	0.50	0.37	0.41	0.31
CN	-0.36	-0.49	-0.44	-0.52	0.18	0.06	0.10	0.03
Me	1.64	1.53	1.58	1.31	1.89	1.90	1.90	1.76
Et-A	1.37	1.28	1.33	1.12	2.38	2.03	2.18	1.70
Et-B	0.53	0.58	0.57	0.56	1.81	1.29	1.50	0.88
iPr-A	1.14	1.13	1.24	0.79	2.27	2.08	2.25	1.55
iPr-B	1.78	1.55	1.75	1.05	1.92	2.06	2.18	1.63
tBu	5.27	4.35	4.55	4.25	6.46	5.44	5.72	5.03
Ph-B	2.89	2.30	2.48	2.05	4.14	3.37	3.58	3.00
Ph-C	2.89	2.30	2.48	2.05	4.14	3.37	3.58	3.00
Ph-D	2.89	2.30	2.47	2.05	4.14	3.37	3.58	3.00
CF3	2.41	2.10	2.22	1.86	3.05	2.61	2.77	2.29
CCl3	4.69	4.30	4.44	4.04	5.36	5.05	5.15	4.89
CBr3	4.33	4.45	4.41	4.76	5.89	5.72	5.77	5.74
Cl3	5.27	5.53	5.49	5.67	6.62	6.79	6.75	6.87
SiMe3	3.13	1.71	2.06	1.38	4.29	2.92	3.29	2.56

	PBE0-DH				MN15				M06-L			
	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE
F	0.36	0.33	0.34	0.28	0.15	0.06	0.09	-0.03	-0.18	-0.21	-0.20	-0.25
Cl	0.75	0.60	0.65	0.56	0.19	-0.03	0.05	-0.13	-0.25	-0.42	-0.36	-0.41
Br	0.74	0.56	0.63	0.55	0.13	-0.12	-0.03	-0.18	-0.21	-0.41	-0.33	-0.37
I	0.76	0.55	0.63	0.57	0.08	-0.18	-0.08	-0.21	-0.13	-0.38	-0.29	-0.35
CCH	0.67	0.54	0.59	0.48	0.05	-0.14	-0.08	-0.23	0.05	-0.06	-0.02	-0.08
CN	0.33	0.22	0.26	0.17	-0.25	-0.44	-0.37	-0.52	-0.16	-0.24	-0.21	-0.24
Me	2.34	2.23	2.27	2.04	1.84	1.71	1.76	1.47	1.63	1.46	1.52	1.28
Et-A	2.23	2.14	2.21	1.96	1.86	1.48	1.63	1.18	1.39	1.21	1.28	1.06
Et-B	1.10	1.07	1.11	1.00	1.30	0.73	0.87	0.57	0.88	0.60	0.68	0.53
iPr-A	2.07	1.99	2.09	1.81	1.15	1.06	1.21	0.78	1.35	0.94	1.07	0.81
iPr-B	1.78	1.89	1.96	1.74	0.79	1.27	1.31	1.06	1.50	1.20	1.32	1.04
tBu	6.39	5.60	5.80	5.39	5.57	4.90	5.12	4.50	5.68	4.60	4.85	4.45
Ph-B	3.82	3.36	3.50	3.17	2.80	2.41	2.57	2.15	2.70	2.13	2.31	1.90
Ph-C	4.47	4.75	4.80	4.49	2.80	2.41	2.57	4.45	3.62	4.09	4.15	3.75
Ph-D	3.81	3.36	3.50	3.17	2.80	2.41	2.57	2.30	2.71	2.14	2.32	1.90
CF3	2.85	2.69	2.75	2.57	2.64	2.52	2.58	2.35	2.35	2.16	2.24	1.98
CCl3	5.39	5.33	5.36	5.22	5.16	5.21	5.22	5.09	4.71	4.58	4.64	4.40
CBr3	6.10	6.07	6.09	5.98	5.90	5.98	5.97	5.87	5.12	5.21	5.19	5.23
CI3	7.09	7.12	7.11	7.04	6.86	7.01	6.98	6.93	6.20	6.36	6.32	6.37
SiMe3	3.24	2.86	3.01	2.73	3.08	1.88	2.19	1.65	3.41	1.86	2.19	1.65

Table S9. Differences in Gibbs free-energies (ΔG), Enthalpies (ΔH), Energies with zero-point energies ($\Delta E+ZPE$) and Energies (ΔE) between the axial and equatorial Conformers, computed with the selected functionals and the DH-SVPD basis set.

	PBE-QIDH				B2-PLYP				mP2-PLYPD				Ref.
	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG	ΔH	$\Delta E+ZPE$	ΔE	ΔG
F	0.13	0.11	0.12	0.07	0.13	0.11	0.12	0.08	0.03	-0.01	0	-0.04	0.208
Cl	0.36	0.18	0.25	0.13	0.61	0.46	0.52	0.43	0.42	0.23	0.3	0.19	0.598
Br	0.41	0.21	0.28	0.18	0.72	0.55	0.62	0.55	0.44	0.22	0.31	0.21	0.594
I	0.47	0.25	0.34	0.27	0.84	0.65	0.73	0.69	0.47	0.22	0.32	0.24	0.365
CCH	0.28	0.13	0.18	0.06	0.59	0.45	0.51	0.4	0.32	0.17	0.22	0.09	0.476
CN	-0.03	-0.14	-0.1	-0.2	0.25	0.14	0.18	0.09	-0.02	-0.16	-0.11	-0.21	0.142
Me	1.95	1.83	1.87	1.69	2.07	1.96	2	1.83	1.73	1.58	1.64	1.43	2.057
Et-A	1.84	1.7	1.78	1.56	1.99	1.87	1.93	1.74	1.6	1.42	1.51	1.25	1.954
Et-B	0.98	0.81	0.87	0.74	1.03	0.9	0.95	0.84	0.84	0.65	0.73	0.55	0.992
iPr-A	1.67	1.5	1.61	1.34	1.92	1.75	1.86	1.6	1.4	1.18	1.3	0.97	1.728
iPr-B	1.56	1.47	1.57	1.36	1.78	1.71	1.81	1.61	1.4	1.28	1.4	1.09	1.487
tBu	6.21	5.28	5.5	5.08	5.82	5.18	5.36	5	5.55	4.75	4.97	4.49	6.803
Ph-B	3.26	2.85	2.99	2.68	3.71	3.33	3.46	3.17	3.17	2.62	2.8	2.36	3.275
Ph-C	3.7	4.36	4.4	4.11	3.92	4.31	4.35	4.09	3.9	3.91	3.99	3.57	3.539
Ph-D	3.27	2.85	2.99	2.68	3.71	3.33	3.46	3.17	3.17	2.62	2.8	2.36	4.631
CF3	2.62	2.44	2.5	2.3	2.55	2.38	2.44	2.28	2.23	1.99	2.08	1.83	2.512
CCl3	4.89	4.79	4.84	4.67	4.82	4.7	4.75	4.6	4.57	4.44	4.49	4.31	4.912
CBr3	5.69	5.67	5.69	5.57	5.59	5.55	5.57	5.47	5.31	5.26	5.29	5.16	5.547
CI3	6.79	6.84	6.83	6.77	6.65	6.67	6.67	6.63	6.35	6.38	6.38	6.32	6.233
SiMe3	2.96	2.31	2.51	2.18	2.67	2.45	2.6	2.33	2.24	1.83	2.02	1.65	3.272

Table S10. Gibbs Free-Energy differences (kcal/mol) between the axial and equatorial conformers, computed using the selected functionals and the 6-31G*-ACP model.

	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X
F	0.735	0.195	0.288
Cl	0.984	0.729	0.645
Br	-	-	-
I	-	-	-
CCH	0.082	0.001	-0.189
CN	0.052	-0.123	-0.346
Me	2.322	2.21	1.98
Et-A	2.191	2.107	1.918
Et-B	1.295	1.169	1.168
iPr-A	1.865	1.866	1.748
iPr-B	1.544	1.825	1.847
tBu	5.817	5.239	4.712
Ph-B	3.371	3.571	3.311
Ph-C	5.987	5.796	4.197
Ph-D	4.713	5.028	4.704
CF3	3.271	2.482	2.508
CCl3	5.777	4.975	4.925
CBr3	-	-	-
Cl3	-	-	-
SiMe3	3.165	4.243	2.492