

**Scaled quantum mechanical force fields for the CF<sub>3</sub>SX molecules (X = H, F, Cl, Br, I).**

*A. E. Ledesma<sup>a</sup>, S. A. Brandán<sup>a</sup>, E. L. Varetti<sup>b</sup> and A. Ben Altabef<sup>a,1</sup>.*

<sup>a</sup> Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán. San Lorenzo 456. T4000CAN. Tucumán, R. Argentina.

<sup>b</sup>CEQUINOR and LANAIS EFO, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, C. Correo 962, 1900. La Plata, R. Argentina.

**Supplementary Data**

Table S1.- Structural parameters (bond distances in Å, bond angles in degrees) calculated for CF<sub>3</sub>SX (X = H, F, Cl, Br, I)

Table S2.- Theoretical and experimental wavenumbers (cm<sup>-1</sup>) for CF<sub>3</sub>SX (X=H, F, Cl, Br, I).

Table S3.- Scaled Quantum Mechanics force constants for CF<sub>3</sub>SX (X= H, F, Cl, Br, I)

.



Table S1.- Structural parameters (bond distances in Å, bond angles in degrees) calculated for CF<sub>3</sub>SX (X = H, F, Cl, Br, I).

a) X= H

| THEORY    | BASIS         | r <sub>1</sub><br>(SX) | r <sub>2</sub><br>(CS) | r <sub>3</sub><br>(CF) | r <sub>4</sub><br>(CF) | r <sub>5</sub><br>(CF) | γ<br>(CSX)  | β <sub>1</sub><br>(FCS) | β <sub>2</sub><br>(FCS) | β <sub>3</sub><br>(FCS) | α <sub>1</sub><br>(FCF) | α <sub>2</sub><br>(FCF) | α <sub>3</sub><br>(FCF) | D <sub>1</sub> | D <sub>2</sub> | D <sub>3</sub> | RMSD<br>distance | RMSD<br>angle  |
|-----------|---------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|----------------|----------------|------------------|----------------|
| HF        | 3-21G         | 1,350                  | 1,852                  | 1,343                  | 1,343                  | 1,339                  | 95,8        | 111,6                   | 111,6                   | 108,4                   | 108,8                   | 108,8                   | 107,5                   | -60,5          | 60,5           | 180,0          | 0,0255           | 1,23404        |
|           | <b>3-21G*</b> | <b>1,325</b>           | <b>1,795</b>           | <b>1,347</b>           | <b>1,347</b>           | <b>1,346</b>           | 94,8        | 112,7                   | 112,7                   | 108,3                   | 108,1                   | 108,1                   | 106,7                   | -60,3          | 60,3           | 180,0          | <b>0,0096</b>    | 1,49543        |
|           | <b>6-31G</b>  | 1,352                  | 1,837                  | 1,359                  | 1,359                  | 1,353                  | <b>95,3</b> | <b>112,3</b>            | <b>112,3</b>            | <b>109,2</b>            | <b>108,1</b>            | <b>108,1</b>            | <b>106,7</b>            | <b>-60,5</b>   | <b>60,5</b>    | <b>180,0</b>   | 0,0258           | <b>1,07935</b> |
|           | 6-31+G        | 1,354                  | 1,836                  | 1,363                  | 1,363                  | 1,356                  | 94,9        | 112,6                   | 112,6                   | 109,2                   | 107,8                   | 107,8                   | 106,5                   | -60,2          | 60,2           | 180,0          | 0,0279           | 1,22998        |
|           | 6-31G*        | 1,325                  | 1,798                  | 1,317                  | 1,317                  | 1,315                  | 94,8        | 112,5                   | 112,5                   | 108,4                   | 108,2                   | 108,2                   | 106,9                   | -60,4          | 60,4           | 180,0          | 0,0147           | 1,39104        |
|           | 6-31G**       | 1,347                  | 1,825                  | 1,343                  | 1,343                  | 1,34                   | 94,0        | 112,5                   | 112,5                   | 107,8                   | 108,4                   | 108,4                   | 107,1                   | -60,5          | 60,5           | 180,0          | 0,0146           | 1,70210        |
|           | 6-31+G*       | 1,326                  | 1,798                  | 1,320                  | 1,320                  | 1,317                  | 94,5        | 112,6                   | 112,6                   | 108,5                   | 108,0                   | 108,0                   | 106,8                   | -60,5          | 60,5           | 180,0          | 0,0126           | 1,43676        |
|           | 6-31+G**      | 1,327                  | 1,800                  | 1,320                  | 1,320                  | 1,317                  | 94,5        | 112,6                   | 112,6                   | 108,5                   | 108,0                   | 108,0                   | 106,8                   | -60,5          | 60,5           | 180,0          | 0,0125           | 1,43676        |
|           | 6-311G        | 1,362                  | 1,830                  | 1,360                  | 1,360                  | 1,350                  | 94,5        | 112,6                   | 112,6                   | 109,4                   | 107,8                   | 107,8                   | 106,4                   | -60,2          | 60,2           | 180,0          | 0,0261           | 1,26039        |
|           | 6-311+G       | 1,364                  | 1,835                  | 1,359                  | 1,359                  | 1,352                  | 94,5        | 112,6                   | 112,6                   | 109,0                   | 107,9                   | 107,9                   | 106,6                   | -60,2          | 60,2           | 180,0          | 0,0276           | 1,32557        |
|           | 6-311G*       | 1,350                  | 1,799                  | 1,313                  | 1,313                  | 1,310                  | 94,5        | 112,4                   | 112,4                   | 108,5                   | 108,2                   | 108,2                   | 107,0                   | -60,4          | 60,4           | 180,0          | 0,0200           | 1,38409        |
|           | 6-31++G       | 1,355                  | 1,836                  | 1,363                  | 1,363                  | 1,357                  | 94,5        | 112,6                   | 112,6                   | 109,2                   | 107,8                   | 107,8                   | 106,5                   | -60,2          | 60,2           | 180,0          | 0,0282           | 1,28896        |
|           | 6-31++G*      | 1,326                  | 1,798                  | 1,320                  | 1,320                  | 1,317                  | 94,5        | 112,6                   | 112,6                   | 108,5                   | 108,0                   | 108,0                   | 106,8                   | -60,4          | 60,4           | 180,0          | 0,0126           | 1,43676        |
|           | 6-311G**      | 1,330                  | 1,800                  | 1,314                  | 1,314                  | 1,311                  | 94,5        | 112,4                   | 112,4                   | 108,5                   | 108,0                   | 108,0                   | 107,0                   | -60,5          | 60,5           | 180,0          | 0,0171           | 1,36748        |
| 6-311+G** | 1,330         | 1,800                  | 1,314                  | 1,314                  | 1,311                  | 94,5                   | 112,6       | 112,6                   | 108,5                   | 108,1                   | 108,1                   | 107,0                   | -60,4                   | 60,4           | 180,0          | 0,0171         | 1,42779          |                |
| B3LYP     | 3-21G         | 1,374                  | 1,892                  | 1,364                  | 1,364                  | 1,361                  | 94,5        | 111,3                   | 111,3                   | 107,4                   | 109,4                   | 109,4                   | 108,0                   | -60,3          | 60,3           | 180,0          | 0,0505           | 1,79603        |
|           | 3-21G*        | 1,347                  | 1,805                  | 1,370                  | 1,370                  | 1,370                  | 94,4        | 112,5                   | 112,5                   | 107,2                   | 108,7                   | 108,7                   | 107,2                   | -60,6          | 60,6           | 180,0          | 0,0282           | 1,85896        |
|           | 6-31G         | 1,378                  | 1,865                  | 1,385                  | 1,385                  | 1,378                  | 94,2        | 112,3                   | 112,3                   | 108,5                   | 108,3                   | 108,3                   | 106,8                   | -60,2          | 60,2           | 180,0          | 0,0517           | 1,43825        |
|           | 6-31+G        | 1,380                  | 1,857                  | 1,397                  | 1,397                  | 1,388                  | 93,6        | 112,9                   | 112,9                   | 108,9                   | 107,8                   | 107,8                   | 106,2                   | -60,2          | 60,2           | 180,0          | 0,0570           | 1,65184        |
|           | 6-31G*        | 1,349                  | 1,824                  | 1,343                  | 1,343                  | 1,340                  | 94,0        | 112,5                   | 112,5                   | 107,8                   | 108,5                   | 108,5                   | 107,1                   | -60,5          | 60,5           | 180,0          | 0,0148           | 1,71132        |
|           | 6-31G**       | 1,348                  | 1,825                  | 1,343                  | 1,343                  | 1,340                  | 94,0        | 112,4                   | 112,4                   | 107,8                   | 108,4                   | 108,4                   | 107,1                   | -60,5          | 60,5           | 180            | 0,0148           | 1,68099        |
|           | 6-31+G*       | 1,350                  | 1,819                  | 1,351                  | 1,351                  | 1,346                  | 93,4        | 112,9                   | 112,9                   | 108,2                   | 108,0                   | 108,0                   | 106,2                   | -60,5          | 60,5           | 180,0          | 0,0167           | 1,85048        |
|           | 6-31+G**      | 1,348                  | 1,819                  | 1,351                  | 1,351                  | 1,346                  | 93,4        | 112,9                   | 112,9                   | 108,3                   | 108,0                   | 108,0                   | 106,6                   | -60,5          | 60,5           | 180            | 0,0162           | 1,78646        |
| 6-31++G   | 1,380         | 1,857                  | 1,397                  | 1,397                  | 1,388                  | 93,6                   | 112,9       | 112,9                   | 108,9                   | 107,8                   | 107,8                   | 106,2                   | -60,2                   | 60,2           | 180,0          | 0,0570         | 1,65184          |                |

|        |                     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |       |        |         |
|--------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|--------|---------|
|        | 6-31++G*            | 1,350 | 1,819 | 1,351 | 1,351 | 1,346 | 93,4  | 112,9 | 112,9 | 108,2 | 108,0 | 108,0 | 106,2 | -60,5 | 60,5 | 180,0 | 0,0167 | 1,85048 |
|        | 6-311G              | 1,384 | 1,863 | 1,392 | 1,392 | 1,384 | 93,4  | 112,8 | 112,8 | 108,9 | 108,0 | 108,0 | 106,3 | -60,2 | 60,2 | 180,0 | 0,0562 | 1,66089 |
|        | 6-311+G             | 1,386 | 1,858 | 1,396 | 1,396 | 1,387 | 93,3  | 113,0 | 113,0 | 108,7 | 107,8 | 107,8 | 106,2 | -60,3 | 60,3 | 180,0 | 0,0577 | 1,78446 |
|        | 6-311G*             | 1,351 | 1,822 | 1,343 | 1,343 | 1,339 | 93,6  | 112,6 | 112,6 | 108,1 | 108,2 | 108,2 | 106,9 | -60,5 | 60,5 | 180,0 | 0,0146 | 1,70838 |
|        | 6-311G**            | 1,348 | 1,822 | 1,343 | 1,343 | 1,34  | 93,4  | 112,6 | 112,6 | 108,1 | 108,2 | 108,2 | 107,0 | -60,5 | 60,5 | 180   | 0,0139 | 1,74356 |
|        | 6-311+G**           | 1,349 | 1,820 | 1,346 | 1,346 | 1,342 | 93,3  | 112,8 | 112,8 | 108,2 | 108,0 | 108,0 | 106,7 | -60,5 | 60,5 | 180,0 | 0,0145 | 1,79643 |
|        | 3-21G               | 1,372 | 1,880 | 1,362 | 1,362 | 1,359 | 94,5  | 111,4 | 111,4 | 107,6 | 109,3 | 109,3 | 107,9 | -60,3 | 60,3 | 180,0 | 0,0452 | 1,70922 |
|        | 3-21G*              | 1,345 | 1,797 | 1,367 | 1,367 | 1,367 | 94,2  | 112,5 | 112,5 | 107,4 | 108,6 | 108,6 | 107,1 | -60,6 | 60,6 | 180,0 | 0,0257 | 1,81423 |
| B3PW91 | 6-31G               | 1,378 | 1,865 | 1,385 | 1,385 | 1,378 | 94,2  | 112,3 | 112,3 | 108,5 | 108,3 | 108,3 | 106,8 | -60,2 | 60,2 | 180,0 | 0,0517 | 1,43825 |
|        | 6-31+G              | 1,377 | 1,846 | 1,391 | 1,391 | 1,382 | 93,5  | 112,8 | 112,8 | 108,9 | 107,9 | 107,9 | 106,2 | -60,2 | 60,2 | 180,0 | 0,0506 | 1,64708 |
|        | 6-31G*              | 1,346 | 1,816 | 1,339 | 1,339 | 1,336 | 93,9  | 112,4 | 112,4 | 107,8 | 108,5 | 108,5 | 107,1 | -60,4 | 60,4 | 180,0 | 0,0104 | 1,71089 |
|        | 6-31G**             | 1,345 | 1,816 | 1,339 | 1,339 | 1,336 | 93,9  | 112,4 | 112,4 | 107,8 | 108,4 | 108,4 | 107,1 | -60,5 | 60,5 | 180,0 | 0,0101 | 1,69832 |
|        | 6-31+G*             | 1,347 | 1,810 | 1,346 | 1,346 | 1,341 | 93,3  | 112,8 | 112,8 | 108,2 | 108,1 | 108,1 | 106,6 | -60,5 | 60,5 | 180,0 | 0,0115 | 1,81029 |
|        | 6-31+G**            | 1,346 | 1,811 | 1,345 | 1,345 | 1,341 | 93,3  | 112,8 | 112,8 | 108,2 | 108,1 | 108,1 | 106,7 | -60,5 | 60,5 | 180,0 | 0,0111 | 1,80198 |
|        | 6-31++G             | 1,377 | 1,846 | 1,391 | 1,391 | 1,382 | 93,5  | 112,8 | 112,8 | 108,9 | 107,9 | 107,9 | 106,2 | -60,2 | 60,2 | 180,0 | 0,0506 | 1,64708 |
|        | 6-31++G*            | 1,347 | 1,810 | 1,346 | 1,346 | 1,341 | 93,3  | 112,8 | 112,8 | 108,2 | 108,0 | 108,0 | 106,6 | -60,5 | 60,5 | 180,0 | 0,0115 | 1,80476 |
|        | 6-311G              | 1,383 | 1,850 | 1,388 | 1,388 | 1,379 | 93,3  | 112,7 | 112,7 | 108,9 | 107,9 | 107,9 | 106,3 | -60,2 | 60,2 | 180,0 | 0,0507 | 1,65270 |
|        | 6-311+G             | 1,384 | 1,847 | 1,390 | 1,390 | 1,380 | 93,2  | 112,9 | 112,9 | 108,7 | 107,9 | 107,9 | 106,2 | -60,3 | 60,3 | 180,0 | 0,0514 | 1,78085 |
|        | 6-311G*             | 1,350 | 1,813 | 1,338 | 1,338 | 1,334 | 95,4  | 112,5 | 112,5 | 108,1 | 108,3 | 108,3 | 106,9 | -60,5 | 60,5 | 180,0 | 0,0108 | 1,44963 |
|        | 6-311+G*            | 1,350 | 1,811 | 1,341 | 1,341 | 1,336 | 93,2  | 112,8 | 112,8 | 108,1 | 108,1 | 108,1 | 106,7 | -60,5 | 60,5 | 180,0 | 0,0109 | 1,84739 |
|        | 6-311G**            | 1,330 | 1,800 | 1,313 | 1,313 | 1,311 | 94,5  | 112,4 | 112,4 | 108,5 | 108,1 | 108,1 | 107,0 | -60,4 | 60,4 | 180,0 | 0,0176 | 1,37477 |
|        | 6-311+G**           | 1,348 | 1,810 | 1,341 | 1,341 | 1,34  | 93,2  | 112,8 | 112,8 | 108,2 | 108,1 | 108,1 | 106,8 | -60,5 | 60,5 | 180,0 | 0,0102 | 1,81620 |
|        | <i>Exp. (Ref 8)</i> |       | 1,330 | 1,800 | 1,335 | 1,335 | 1,335 | 96,0  | 111,2 | 111,2 | 111,2 | 107,7 | 107,7 | 107,7 | -    | -     | -      |         |

b) X= F

| THEORY   | BASIS           | r <sub>1</sub><br>(SX) | r <sub>2</sub><br>(CS) | r <sub>3</sub><br>(CF) | r <sub>5</sub><br>(CF) | r <sub>4</sub><br>(CF) | γ<br>(CSX)  | β <sub>1</sub><br>(FCS) | β <sub>3</sub><br>(FCS) | β <sub>2</sub><br>(FCS) | α <sub>1</sub><br>(FCF) | α <sub>2</sub><br>(FCF) | α <sub>3</sub><br>(FCF) | D <sub>1</sub> | D <sub>2</sub> | D <sub>3</sub> | RMSD<br>distance | RMSD<br>angle  |
|----------|-----------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|----------------|----------------|------------------|----------------|
| HF       | <b>3-21G</b>    | 1,671                  | 1,847                  | 1,336                  | 1,336                  | 1,342                  | 95,0        | 112,08                  | 112,08                  | 105,6                   | 109,3                   | 109,3                   | 108,3                   | 60,9           | 179,9          | -61,05         | 0,0355           | 1,19687        |
|          | 3-21G*          | 1,609                  | 1,767                  | 1,342                  | 1,342                  | 1,349                  | 96,8        | 113,3                   | 113,3                   | 105,2                   | 108,7                   | 108,7                   | 107,3                   | 61,3           | -179,9         | -61,3          | 0,0201           | 0,63443        |
|          | 6-31G           | 1,707                  | 1,845                  | 1,349                  | 1,349                  | 1,356                  | 94,3        | 112,5                   | 112,5                   | 106,2                   | 108,7                   | 108,7                   | 108,01                  | 61,1           | 179,9          | -61,2          | 0,0515           | 1,42829        |
|          | 6-31G*          | 1,604                  | 1,794                  | 1,311                  | 1,311                  | 1,317                  | 96,5        | 112,7                   | 112,7                   | 105,8                   | 108,9                   | 108,9                   | 107,6                   | 61,01          | 179,9          | -61,1          | 0,0150           | 0,61033        |
|          | 6-31G**         | 1,604                  | 1,794                  | 1,311                  | 1,311                  | 1,317                  | 96,5        | 112,7                   | 112,7                   | 105,8                   | 108,9                   | 108,9                   | 107,6                   | 61,01          | 179,9          | -61,1          | 0,0150           | 0,61033        |
|          | 6-31+G          | 1,713                  | 1,851                  | 1,350                  | 1,350                  | 1,360                  | 94,5        | 112,7                   | 112,7                   | 105,9                   | 108,6                   | 108,6                   | 108,1                   | 61,3           | 180,0          | -61,3          | 0,0554           | 1,31719        |
|          | <b>6-31+G*</b>  | <b>1,607</b>           | <b>1,800</b>           | <b>1,311</b>           | <b>1,311</b>           | <b>1,319</b>           | 96,5        | 112,8                   | 112,8                   | 105,8                   | 108,8                   | 108,8                   | 107,6                   | 61,2           | -179,9         | -61,1          | <b>0,0139</b>    | 0,58095        |
|          | 6-311G          | 1,720                  | 1,846                  | 1,348                  | 1,348                  | 1,357                  | 93,8        | 112,7                   | 112,7                   | 106,3                   | 108,5                   | 108,5                   | 107,9                   | 61,2           | 180,0          | -61,2          | 0,0569           | 1,67705        |
|          | 6-311G*         | 1,606                  | 1,780                  | 1,306                  | 1,306                  | 1,313                  | 96,4        | 112,7                   | 112,7                   | 105,9                   | 108,9                   | 108,9                   | 107,7                   | 61,0           | 179,9          | -61,1          | 0,0210           | 0,60208        |
|          | 6-311+G         | 1,718                  | 1,851                  | 1,345                  | 1,345                  | 1,354                  | 94,1        | 112,5                   | 112,5                   | 105,9                   | 108,7                   | 108,7                   | 108,2                   | 61,3           | 180,0          | -61,3          | 0,0562           | 1,51410        |
|          | <b>6-311+G*</b> | 1,605                  | 1,804                  | 1,306                  | 1,306                  | 1,312                  | <b>96,5</b> | <b>112,6</b>            | <b>112,6</b>            | <b>105,9</b>            | <b>108,9</b>            | <b>108,9</b>            | <b>107,8</b>            | <b>61,01</b>   | <b>180,0</b>   | <b>-61,1</b>   | 0,0180           | <b>0,54083</b> |
| 6-31++G  | 1,713           | 1,851                  | 1,350                  | 1,350                  | 1,360                  | 94,5                   | 112,7       | 112,7                   | 105,9                   | 108,6                   | 108,6                   | 108,1                   | 61,3                    | 180,0          | -61,3          | 0,0554         | 1,31719          |                |
| B3LYP    | 3-21G           | 1,724                  | 1,889                  | 1,358                  | 1,358                  | 1,366                  | 96,6        | 112,0                   | 112,0                   | 104,4                   | 109,9                   | 110,0                   | 108,5                   | 61,2           | -179,9         | -60,9          | 0,0691           | 1,05594        |
|          | 3-21G*          | 1,647                  | 1,794                  | 1,364                  | 1,364                  | 1,376                  | 99,0        | 113,6                   | 113,6                   | 103,2                   | 109,3                   | 109,3                   | 107,5                   | 61,7           | 180,0          | -61,7          | 0,0349           | 1,22131        |
|          | 6-31G           | 1,757                  | 1,877                  | 1,374                  | 1,374                  | 1,384                  | 95,6        | 112,7                   | 112,7                   | 105,3                   | 109,1                   | 109,1                   | 107,9                   | 61,2           | 180,0          | -61,2          | 0,0834           | 0,91241        |
|          | 6-31G*          | 1,643                  | 1,822                  | 1,336                  | 1,336                  | 1,345                  | 97,8        | 113,0                   | 113,0                   | 104,7                   | 109,2                   | 109,2                   | 107,6                   | 61,3           | 180,0          | -61,3          | 0,0199           | 0,75498        |
|          | 6-31+G          | 1,772                  | 1,880                  | 1,382                  | 1,382                  | 1,394                  | 95,7        | 113,2                   | 113,2                   | 105,2                   | 108,7                   | 108,7                   | 107,7                   | 61,4           | 180,0          | -61,5          | 0,0924           | 0,81854        |
|          | 6-31G**         | 1,643                  | 1,822                  | 1,336                  | 1,336                  | 1,345                  | 97,8        | 113,0                   | 113,0                   | 104,7                   | 109,2                   | 109,2                   | 107,6                   | 61,3           | 180,0          | -61,3          | 0,0199           | 0,75498        |
|          | 6-311G          | 1,776                  | 1,880                  | 1,379                  | 1,379                  | 1,391                  | 95,0        | 113,0                   | 113,0                   | 105,4                   | 108,7                   | 108,7                   | 107,7                   | 61,4           | 179,9          | -61,3          | 0,0928           | 1,11396        |
|          | 6-311G*         | 1,655                  | 1,824                  | 1,334                  | 1,334                  | 1,345                  | 97,4        | 113,0                   | 113,0                   | 104,9                   | 109,1                   | 109,3                   | 107,7                   | 61,3           | 180,0          | -61,4          | 0,0248           | 0,56369        |
|          | 6-311+G         | 1,779                  | 1,882                  | 1,380                  | 1,380                  | 1,390                  | 95,4        | 113,1                   | 113,1                   | 105,5                   | 108,8                   | 108,8                   | 107,8                   | 61,5           | 180,0          | -61,5          | 0,0943           | 0,94340        |
|          | 6-311+G*        | 1,779                  | 1,882                  | 1,380                  | 1,380                  | 1,390                  | 95,4        | 113,1                   | 113,1                   | 105,5                   | 108,7                   | 108,7                   | 107,8                   | 61,5           | 180,0          | -61,5          | 0,0943           | 0,93005        |
|          | 6-311++G*       | 1,779                  | 1,882                  | 1,380                  | 1,380                  | 1,390                  | 95,4        | 113,1                   | 113,1                   | 105,5                   | 108,7                   | 108,7                   | 107,8                   | 61,5           | 180,0          | -61,5          | 0,0943           | 0,93005        |
| 6-31++G* | 1,652           | 1,826                  | 1,341                  | 1,341                  | 1,351                  | 97,5                   | 113,3       | 113,3                   | 104,8                   | 108,9                   | 108,9                   | 107,5                   | 61,4                    | 180,0          | -61,4          | 0,0255         | 0,60828          |                |

|                      |          |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |        |         |         |
|----------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|---------|---------|
| B3PW91               | 3-21G    | 1,716 | 1,878 | 1,356 | 1,356 | 1,363 | 96,8  | 112,1 | 112,1 | 104,4 | 109,9 | 109,9 | 108,5 | 61,1  | 180,0 | -61,1  | 0,0631  | 1,00125 |
|                      | 3-21G*   | 1,639 | 1,786 | 1,362 | 1,362 | 1,374 | 99,2  | 113,7 | 113,7 | 103,2 | 109,3 | 109,3 | 107,4 | 61,7  | 180,0 | -61,7  | 0,0325  | 1,31339 |
|                      | 6-31G    | 1,750 | 1,867 | 1,371 | 1,371 | 1,380 | 95,8  | 112,7 | 112,7 | 105,2 | 109,1 | 109,1 | 107,8 | 61,3  | 179,9 | -61,2  | 0,0781  | 0,85147 |
|                      | 6-31G*   | 1,635 | 1,814 | 1,332 | 1,332 | 1,341 | 98,0  | 113,1 | 113,1 | 104,5 | 109,2 | 109,2 | 107,6 | 61,3  | 179,9 | -61,4  | 0,0147  | 0,80623 |
|                      | 6-311G   | 1,768 | 1,868 | 1,374 | 1,374 | 1,386 | 95,2  | 113,1 | 113,1 | 105,3 | 108,8 | 108,8 | 107,7 | 61,3  | 180   | -61,3  | 0,0863  | 1,05238 |
|                      | 6-311G*  | 1,646 | 1,815 | 1,330 | 1,330 | 1,340 | 97,5  | 113,1 | 113,1 | 104,7 | 109,1 | 109,1 | 107,7 | 61,5  | 180,0 | -61,2  | 0,0193  | 0,61644 |
|                      | 6-311+G  | 1,769 | 1,869 | 1,374 | 1,374 | 1,386 | 95,5  | 113,1 | 113,1 | 104,9 | 108,8 | 108,8 | 107,9 | 61,5  | 180,0 | -61,5  | 0,0869  | 0,88034 |
|                      | 6-311+G* | 1,643 | 1,817 | 1,336 | 1,336 | 1,345 | 97,8  | 113,3 | 113,3 | 104,5 | 108,9 | 108,9 | 107,5 | 61,5  | 180,0 | -61,4  | 0,0192  | 0,67268 |
|                      | 6-31++G* | 1,652 | 1,826 | 1,341 | 1,341 | 1,351 | 97,5  | 113,3 | 113,3 | 104,8 | 108,9 | 108,9 | 107,5 | 61,4  | 180,0 | -61,4  | 0,0255  | 0,60828 |
|                      | 6-31++G  | 1,762 | 1,869 | 1,376 | 1,376 | 1,388 | 95,9  | 113,2 | 113,2 | 105,1 | 108,7 | 108,7 | 107,8 | 61,6  | 179,9 | -61,4  | 0,0849  | 0,70887 |
|                      | 6-31+G   | 1,762 | 1,868 | 1,376 | 1,376 | 1,388 | 95,9  | 113,2 | 113,2 | 105,1 | 108,7 | 108,7 | 107,8 | 61,6  | 179,9 | -61,4  | 0,0848  | 0,70887 |
| 6-31+G*              | 1,643    | 1,817 | 1,336 | 1,336 | 1,345 | 97,8  | 113,3 | 113,3 | 104,5 | 108,9 | 108,9 | 107,5 | 61,5  | 179,9 | -61,4 | 0,0192 | 0,67268 |         |
| <i>Exp. (Ref. 9)</i> |          | 1,605 | 1,805 | 1,331 | 1,331 | 1,331 | 97,1  | -     | -     | -     | 108,5 | 108,5 | 108,5 | -     | -     | -      |         |         |

c) X= Cl

| THEOR<br>Y | BASIS         | r <sub>1</sub><br>(SX) | r <sub>2</sub><br>(CS) | r <sub>3</sub><br>(CF) | r <sub>5</sub><br>(CF) | r <sub>4</sub><br>(CF) | γ<br>(CSX)  | β <sub>1</sub><br>(FCS) | β <sub>3</sub><br>(FCS) | β <sub>2</sub><br>(FCS) | α <sub>1</sub><br>(FCF) | α <sub>2</sub><br>(FCF) | α <sub>3</sub><br>(FCF) | D <sub>1</sub> | D <sub>2</sub> | D <sub>3</sub> | RMSD<br>distance | RMSD<br>angle |
|------------|---------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|----------------|----------------|------------------|---------------|
| HF         | 3-21G         | 2,223                  | 1,871                  | 1,334                  | 1,334                  | 1,341                  | 97,2        | 111,9                   | 111,9                   | 105,4                   | 109,4                   | 109,4                   | 108,8                   | 61,2           | 180            | -61,2          | 0,0955           | 0,9500        |
|            | 3-21G*        | 2,015                  | 1,783                  | 1,341                  | 1,341                  | 1,348                  | 99,2        | 113,1                   | 113,1                   | 105,5                   | 108,7                   | 108,7                   | 107,6                   | 61,3           | 180            | -61,3          | 0,0212           | 0,6225        |
|            | 6-31G         | 2,183                  | 1,855                  | 1,351                  | 1,351                  | 1,355                  | 98,5        | 112,6                   | 112,6                   | 106,3                   | 108,6                   | 108,6                   | 108                     | 61,2           | 180            | -61,2          | 0,0783           | 0,4690        |
|            | 6-31G*        | 2,020                  | 1,807                  | 1,310                  | 1,310                  | 1,315                  | 99,5        | 112,8                   | 112,8                   | 105,7                   | 108,8                   | 108,8                   | 107,8                   | 61,2           | 180            | -61,2          | 0,0164           | 0,5831        |
|            | 6-31+G        | 2,182                  | 1,852                  | 1,353                  | 1,353                  | 1,358                  | 98,2        | 112,9                   | 112,9                   | 106,3                   | 108,3                   | 108,3                   | 107,8                   | 61,3           | 180            | -61,3          | 0,0781           | 0,7053        |
|            | 6-311G        | 2,175                  | 1,850                  | 1,351                  | 1,351                  | 1,354                  | 98,1        | 112,9                   | 112,9                   | 106,6                   | 108,3                   | 108,3                   | 107,6                   | 61,2           | 180            | -61,2          | 0,0745           | 0,8031        |
|            | 6-311G*       | 2,033                  | 1,808                  | 1,306                  | 1,306                  | 1,311                  | 99,3        | 112,8                   | 112,8                   | 105,7                   | 108,7                   | 108,7                   | 107,8                   | 61,3           | 180            | -61,3          | 0,0205           | 0,5431        |
| 6-31++G*   | 2,022         | 1,807                  | 1,312                  | 1,312                  | 1,317                  | 99,5                   | 113,5       | 113,5                   | 105,8                   | 108,5                   | 108,5                   | 107,7                   | 61,3                    | 180            | -61,3          | 0,0152         | 0,6614           |               |
| B3LYP      | 3-21G         | 2,257                  | 1,915                  | 1,354                  | 1,354                  | 1,366                  | 97,2        | 111,8                   | 111,8                   | 103,8                   | 110,1                   | 110,1                   | 109,2                   | 61,4           | 180            | -61,4          | 0,1177           | 1,2679        |
|            | 3-21G*        | 2,055                  | 1,814                  | 1,362                  | 1,362                  | 1,375                  | 99,8        | 113,1                   | 113,1                   | 103,5                   | 109,4                   | 109,4                   | 108,0                   | 61,6           | 180            | -61,6          | 0,0340           | 0,7365        |
|            | <b>6-31G</b>  | <b>2,220</b>           | <b>1,887</b>           | <b>1,375</b>           | <b>1,375</b>           | <b>1,383</b>           | <b>98,7</b> | <b>112,7</b>            | <b>112,7</b>            | <b>105,2</b>            | <b>109,0</b>            | <b>109,0</b>            | <b>108,0</b>            | <b>61,3</b>    | <b>180</b>     | <b>-61,3</b>   | <b>0,1028</b>    | <b>0,4359</b> |
|            | 6-31G*        | 2,060                  | 1,837                  | 1,335                  | 1,335                  | 1,343                  | 99,8        | 112,9                   | 112,9                   | 104,6                   | 109,1                   | 109,1                   | 108,0                   | 61,4           | 180            | -61,4          | 0,0220           | 0,6384        |
|            | 6-31+G        | 2,220                  | 1,878                  | 1,385                  | 1,385                  | 1,393                  | 98,5        | 113,4                   | 113,4                   | 105,7                   | 108,4                   | 108,4                   | 107,4                   | 61,4           | 180            | -61,4          | 0,1048           | 0,7810        |
|            | 6-311G        | 2,230                  | 1,885                  | 1,381                  | 1,381                  | 1,388                  | 98,3        | 113,2                   | 113,2                   | 105,6                   | 108,6                   | 108,6                   | 107,6                   | 61,4           | 180            | -61,4          | 0,1082           | 0,6856        |
|            | 6-311G*       | 2,077                  | 1,836                  | 1,334                  | 1,334                  | 1,342                  | 99,6        | 113,1                   | 113,1                   | 104,8                   | 108,9                   | 108,9                   | 107,9                   | 61,5           | 180            | -61,5          | 0,0289           | 0,5745        |
| 6-31++G*   | 2,064         | 1,834                  | 1,342                  | 1,342                  | 1,349                  | 99,8                   | 113,4       | 113,4                   | 105,1                   | 108,6                   | 108,6                   | 107,5                   | 61,5                    | 180            | -61,5          | 0,0251         | 0,8031           |               |
| B3PW91     | 3-21G         | 2,240                  | 1,904                  | 1,352                  | 1,352                  | 1,364                  | 97,5        | 111,9                   | 111,9                   | 103,7                   | 110,0                   | 110,0                   | 109,1                   | 61,4           | 180            | -61,4          | 0,1088           | 1,1102        |
|            | 3-21G*        | 2,030                  | 1,800                  | 1,360                  | 1,360                  | 1,372                  | 100,0       | 113,2                   | 113,2                   | 103,5                   | 109,3                   | 109,3                   | 107,4                   | 61,7           | 180            | -61,7          | 0,0295           | 0,9579        |
|            | 6-31G         | 2,207                  | 1,877                  | 1,371                  | 1,371                  | 1,379                  | 98,7        | 112,8                   | 112,8                   | 105,2                   | 109,0                   | 109,0                   | 108,0                   | 61,3           | 180            | -61,3          | 0,0953           | 0,4359        |
|            | <b>6-31G*</b> | <b>2,043</b>           | <b>1,828</b>           | <b>1,331</b>           | <b>1,331</b>           | <b>1,339</b>           | 100,0       | 112,9                   | 112,9                   | 104,6                   | 109,1                   | 109,1                   | 108,0                   | 61,4           | 180            | -61,4          | <b>0,0133</b>    | 0,7124        |
|            | 6-311G        | 2,209                  | 1,872                  | 1,376                  | 1,376                  | 1,383                  | 98,2        | 113,2                   | 113,2                   | 105,5                   | 108,6                   | 108,6                   | 107,4                   | 61,4           | 180            | -61,4          | 0,0969           | 0,7953        |
|            | 6-311G*       | 2,054                  | 1,826                  | 1,334                  | 1,334                  | 1,337                  | 99,6        | 113,1                   | 113,1                   | 104,8                   | 108,9                   | 108,9                   | 107,9                   | 61,5           | 180            | -61,5          | 0,0179           | 0,5745        |
|            | 6-31+G        | 2,206                  | 1,868                  | 1,38                   | 1,38                   | 1,39                   | 98,5        | 113,3                   | 113,3                   | 105,5                   | 108,5                   | 108,5                   | 107,5                   | 61,4           | 180            | -61,4          | 0,0970           | 0,7124        |
| 6-31+G*    | 2,040         | 1,825                  | 1,337                  | 1,337                  | 1,343                  | 99,8                   | 113,3       | 113,3                   | 105                     | 108,7                   | 108,7                   | 107,6                   | 61,5                    | 180            | -61,5          | 0,0134         | 0,7533           |               |

|                      |          |              |              |              |              |              |             |          |          |          |              |              |              |          |          |          |        |        |
|----------------------|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|----------|----------|----------|--------------|--------------|--------------|----------|----------|----------|--------|--------|
|                      | 6-31++G* | 2,040        | 1,825        | 1,337        | 1,337        | 1,343        | 99,8        | 113,3    | 113,3    | 105      | 108,7        | 108,7        | 107,6        | 61,5     | 180      | -61,5    | 0,0134 | 0,7533 |
| <i>Exp. (Ref. 9)</i> |          | <i>2,015</i> | <i>1,824</i> | <i>1,330</i> | <i>1,330</i> | <i>1,330</i> | <i>98,9</i> | <i>-</i> | <i>-</i> | <i>-</i> | <i>108,8</i> | <i>108,8</i> | <i>108,8</i> | <i>-</i> | <i>-</i> | <i>-</i> |        |        |



## d) X= Br

| THEOR<br>Y | BASIS         | r <sub>1</sub><br>(SX) | r <sub>2</sub><br>(CS) | r <sub>3</sub><br>(CF) | r <sub>5</sub><br>(CF) | r <sub>4</sub><br>(CF) | γ<br>(CSX)  | β <sub>1</sub><br>(FCS) | β <sub>3</sub><br>(FCS) | β <sub>2</sub><br>(FCS) | α <sub>1</sub><br>(FCF) | α <sub>2</sub><br>(FCF) | α <sub>3</sub><br>(FCF) | D <sub>1</sub> | D <sub>2</sub> | D <sub>3</sub> | RMSD<br>distance | RMSD<br>angle |
|------------|---------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|----------------|----------------|------------------|---------------|
| HF         | <b>3-21G</b>  | 2,357                  | 1,866                  | 1,337                  | 1,337                  | 1,341                  | <b>98,7</b> | <b>112,1</b>            | <b>112,1</b>            | <b>106,2</b>            | <b>109,1</b>            | <b>109,1</b>            | <b>108,3</b>            | <b>-61</b>     | <b>180</b>     | <b>61,1</b>    | 0,0904           | <b>0,4924</b> |
|            | 3-21G*        | 2,163                  | 1,782                  | 1,343                  | 1,343                  | 1,348                  | 99,3        | 113,1                   | 113,1                   | 106,0                   | 108,5                   | 108,5                   | 107,4                   | -61,2          | 180            | 61,2           | 0,0179           | 0,6671        |
|            | 6-31G         | 2,314                  | 1,852                  | 1,352                  | 1,352                  | 1,355                  | 98,9        | 112,7                   | 112,7                   | 106,7                   | 108,4                   | 108,4                   | 107,7                   | -61,1          | 180            | 61,1           | 0,0721           | 0,5979        |
|            | 6-31G*        | 2,178                  | 1,807                  | 1,311                  | 1,311                  | 1,316                  | 99,2        | 112,8                   | 112,8                   | 106,0                   | 108,6                   | 108,6                   | 107,7                   | -61,2          | 180            | 61,2           | 0,0163           | 0,5148        |
|            | 6-31+G        | 2,317                  | 1,848                  | 1,355                  | 1,355                  | 1,358                  | 98,3        | 112,9                   | 112,9                   | 106,7                   | 108,3                   | 108,3                   | 107,5                   | -61,1          | 180            | 61,1           | 0,0736           | 0,8617        |
|            | 6-31+G*       | 2,180                  | 1,808                  | 1,313                  | 1,313                  | 1,318                  | 99,6        | 113,1                   | 113,1                   | 106,0                   | 108,4                   | 108,4                   | 107,6                   | -61,3          | 180            | 61,3           | 0,0153           | 0,5979        |
|            | 6-311G        | 2,301                  | 1,848                  | 1,353                  | 1,353                  | 1,354                  | 99,3        | 113,0                   | 113,0                   | 107,0                   | 108,1                   | 108,1                   | 107,3                   | -61,0          | 180            | 61,0           | 0,0663           | 0,8201        |
|            | 6-311G*       | 2,189                  | 1,810                  | 1,306                  | 1,306                  | 1,312                  | 100,1       | 113,0                   | 113,0                   | 105,8                   | 108,5                   | 108,5                   | 107,8                   | -61,4          | 180            | 61,3           | 0,0217           | 0,5874        |
| 6-31++G*   | 2,180         | 1,810                  | 1,313                  | 1,313                  | 1,318                  | 99,6                   | 113,1       | 113,1                   | 106,0                   | 108,4                   | 108,4                   | 107,6                   | -61,3                   | 180            | 61,3           | 0,0152         | 0,5979           |               |
| B3LYP      | 3-21G         | 2,386                  | 1,909                  | 1,357                  | 1,357                  | 1,365                  | 98,7        | 112,0                   | 112,0                   | 104,4                   | 109,8                   | 109,8                   | 108,8                   | -61,2          | 180            | 61,3           | 0,1111           | 0,8544        |
|            | 3-21G*        | 2,189                  | 1,813                  | 1,364                  | 1,364                  | 1,374                  | 99,7        | 113,1                   | 113,1                   | 104,3                   | 109,2                   | 109,2                   | 107,8                   | -61,4          | 180            | 61,4           | 0,0308           | 0,5916        |
|            | 6-31G         | 2,353                  | 1,884                  | 1,376                  | 1,376                  | 1,383                  | 98,8        | 112,9                   | 112,9                   | 105,6                   | 108,8                   | 108,8                   | 107,8                   | -61,2          | 180            | 61,3           | 0,0981           | 0,5454        |
|            | 6-31G*        | 2,213                  | 1,836                  | 1,336                  | 1,336                  | 1,343                  | 99,2        | 112,8                   | 112,8                   | 105,2                   | 109,0                   | 109,0                   | 107,8                   | -61,3          | 180            | 61,3           | 0,0256           | 0,5074        |
|            | 6-31+G        | 2,358                  | 1,873                  | 1,387                  | 1,387                  | 1,393                  | 98,0        | 113,3                   | 113,3                   | 106,2                   | 108,3                   | 108,3                   | 107,1                   | -61,1          | 180            | 61,3           | 0,1020           | 1,1000        |
|            | 6-31+G*       | 2,216                  | 1,833                  | 1,343                  | 1,343                  | 1,349                  | 99,8        | 113,4                   | 113,4                   | 105,5                   | 108,5                   | 108,5                   | 107,4                   | -61,5          | 179,9          | 61,4           | 0,0279           | 0,6946        |
|            | 6-311G        | 2,354                  | 1,881                  | 1,384                  | 1,384                  | 1,388                  | 99,3        | 113,3                   | 113,3                   | 106,1                   | 108,3                   | 108,3                   | 107,3                   | -61,3          | 180            | 61,5           | 0,1002           | 0,7566        |
|            | 6-311G*       | 2,231                  | 1,836                  | 1,335                  | 1,355                  | 1,343                  | 100,3       | 113,2                   | 113,2                   | 105,0                   | 108,7                   | 108,7                   | 107,8                   | -61,5          | 180            | 61,5           | 0,1943           | 0,6364        |
| 6-31++G*   | 2,216         | 1,833                  | 1,343                  | 1,343                  | 1,349                  | 99,8                   | 113,4       | 113,4                   | 105,5                   | 108,5                   | 108,5                   | 107,4                   | -61,5                   | 179,9          | 61,4           | 0,0279         | 0,6946           |               |
| B3PW91     | 3-21G         | 2,370                  | 1,900                  | 1,354                  | 1,354                  | 1,363                  | 98,9        | 112,1                   | 112,1                   | 104,4                   | 109,7                   | 109,7                   | 108,7                   | -61,3          | 180            | 61,3           | 0,1027           | 0,7500        |
|            | 3-21G*        | 2,170                  | 1,805                  | 1,360                  | 1,360                  | 1,370                  | 100,0       | 113,2                   | 113,2                   | 104,3                   | 109,1                   | 109,1                   | 107,7                   | -61,5          | 180            | 61,5           | 0,0259           | 0,6481        |
|            | 6-31G         | 2,330                  | 1,873                  | 1,373                  | 1,373                  | 1,378                  | 98,7        | 112,9                   | 112,9                   | 105,6                   | 108,8                   | 108,8                   | 107,8                   | -61,3          | 180            | 61,3           | 0,0865           | 0,5745        |
|            | <b>6-31G*</b> | <b>2,191</b>           | <b>1,828</b>           | <b>1,332</b>           | <b>1,332</b>           | <b>1,340</b>           | 99,2        | 112,8                   | 112,8                   | 105,1                   | 109,0                   | 109,0                   | 107,8                   | -61,3          | 180            | 61,2           | <b>0,0150</b>    | 0,5074        |
|            | 6-311G        | 2,330                  | 1,868                  | 1,379                  | 1,379                  | 1,383                  | 99,1        | 113,3                   | 113,3                   | 106,1                   | 108,4                   | 108,4                   | 107,2                   | -61,2          | 180            | 61,3           | 0,0877           | 0,7937        |
|            | 6-311G*       | 2,206                  | 1,827                  | 1,330                  | 1,330                  | 1,338                  | 100,3       | 113,2                   | 113,2                   | 105,0                   | 108,7                   | 108,7                   | 107,8                   | -61,5          | 180            | 61,5           | 0,0208           | 0,6364        |
|            | 6-31+G        | 2,337                  | 1,863                  | 1,380                  | 1,380                  | 1,386                  | 97,9        | 113,3                   | 113,3                   | 106,1                   | 108,4                   | 108,4                   | 107,2                   | -61,2          | 180            | 61,2           | 0,0904           | 1,0817        |

|                      |          |       |       |       |       |       |      |       |       |       |       |       |       |       |     |      |        |        |
|----------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|------|--------|--------|
|                      | 6-31+G*  | 2,193 | 1,825 | 1,337 | 1,337 | 1,343 | 99,7 | 113,3 | 113,3 | 105,3 | 108,6 | 108,6 | 107,5 | -61,4 | 180 | 61,4 | 0,0161 | 0,6225 |
|                      | 6-31++G* | 2,193 | 1,825 | 1,337 | 1,337 | 1,343 | 99,7 | 113,3 | 113,3 | 105,3 | 108,6 | 108,6 | 107,5 | -61,4 | 180 | 61,4 | 0,0161 | 0,6225 |
| <i>Exp.(Ref. 16)</i> |          | 2,162 | 1,814 | 1,331 | 1,331 | 1,331 | 99,4 | -     | -     | -     | 108,7 | 108,7 | 108,7 | -     | -   | -    |        |        |

e) X=I

| THEORY | BASIS   | $r_1$<br>(SX) | $r_2$<br>(CS) | $r_3$<br>(CF) | $r_4$<br>(CF) | $r_5$<br>(CF) | $\gamma$<br>(CSX) | $\beta_2$<br>(FCS) | $\beta_3$<br>(FCS) | $\beta_1$<br>(FCS) | $\alpha_1$<br>(FCF) | $\alpha_3$<br>(FCF) | $\alpha_2$<br>(FCF) | D <sub>1</sub> | D <sub>2</sub> | D <sub>3</sub> |
|--------|---------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|
| HF     | 3-21G   | 2,550         | 1,864         | 1,341         | 1,340         | 1,340         | 100,1             | 107,1              | 112,0              | 112,0              | 108,9               | 108,9               | 107,9               | 180            | -60,7          | 60,7           |
|        | 3-21G*  | 2,400         | 1,780         | 1,347         | 1,344         | 1,344         | 100,3             | 106,7              | 113,1              | 113,1              | 108,2               | 108,2               | 107,2               | 180            | -61,1          | 61,1           |
|        | LanI2Dz | 2,530         | 1,850         | 1,362         | 1,366         | 1,366         | 101,7             | 108,0              | 113,3              | 113,3              | 107,6               | 107,6               | 106,6               | 180            | -60,8          | 60,8           |
| B3LYP  | 3-21G   | 2,583         | 1,896         | 1,365         | 1,360         | 1,360         | 99,6              | 105,1              | 112,0              | 112,0              | 109,6               | 109,6               | 108,5               | 180            | -61,0          | 61,0           |
|        | 3-21G*  | 2,428         | 1,816         | 1,372         | 1,366         | 1,366         | 99,8              | 105,1              | 112,9              | 112,9              | 109,1               | 109,1               | 107,6               | 180            | -61,2          | 61,2           |
|        | LanI2Dz | 2,581         | 1,884         | 1,393         | 1,395         | 1,395         | 101,3             | 106,8              | 113,7              | 113,7              | 107,8               | 107,8               | 106,6               | 180            | -61,2          | 61,2           |
| B3PW91 | 3-21G   | 2,562         | 1,895         | 1,363         | 1,357         | 1,357         | 100,0             | 105,0              | 112,1              | 112,1              | 109,5               | 109,5               | 108,4               | 180            | -61,1          | 61,1           |
|        | 3-21G*  | 2,404         | 1,810         | 1,370         | 1,363         | 1,363         | 100,2             | 105,0              | 113,1              | 113,1              | 109,0               | 109,0               | 107,6               | 180            | -61,3          | 61,3           |
|        | LanI2Dz | 2,560         | 1,878         | 1,388         | 1,390         | 1,390         | 101,2             | 106,7              | 113,6              | 113,6              | 108,0               | 108,0               | 106,7               | 180            | -61,1          | 61,1           |

Table S2.- Theoretical and experimental wavenumbers (cm-1) for CF3SX (X=H, F, Cl, Br, I).

a) X= H

| Mode                          | Experimental. | HF     |         |          |        | B3LYP   |           |          |       | B3PW91 |         |         |  |
|-------------------------------|---------------|--------|---------|----------|--------|---------|-----------|----------|-------|--------|---------|---------|--|
|                               |               | 6-31G* | 6-311G* | 6-31++G* | 6-31G* | 6-31+G* | 6-311G*   | 6-31++G* | 6-31G | 6-31G* | 6-311G* | 6-31+G* |  |
| <b>A'</b>                     |               |        |         |          |        |         |           |          |       |        |         |         |  |
| $\nu$ (S-H)                   | 2612          | 2939   | 2883    | 2926     | 2705   | 2699    | 2642      | 2696     | 2527  | 2736   | 2668    | 2727    |  |
| $\nu_a$ (CF <sub>3</sub> )    | 1199          | 1405   | 1378    | 1373     | 1250   | 1192    | 1206      | 1192     | 1193  | 1138   | 1264    | 1214    |  |
| $\nu_s$ (CF <sub>3</sub> )    | 1137          | 1303   | 1289    | 1291     | 1139   | 1119    | 1118      | 1119     | 1074  | 1051   | 1134    | 1135    |  |
| $\delta$ (C-S-H)              | 903           | 1031   | 1009    | 1026     | 920    | 919     | 915       | 919      | 881   | 875    | 914     | 919     |  |
| $\delta_s$ (CF <sub>3</sub> ) | 762           | 841    | 845     | 837      | 760    | 749     | 758       | 749      | 697   | 692    | 769     | 760     |  |
| $\delta_a$ (CF <sub>3</sub> ) | 539           | 586    | 593     | 584      | 530    | 524     | 535       | 524      | 486   | 480    | 540     | 529     |  |
| $\nu$ (C-S)                   | 457           | 500    | 489     | 498      | 445    | 446     | 445       | 446      | 418   | 426    | 454     | 453     |  |
| $\rho$ (CF <sub>3</sub> )     | 305           | 341    | 345     | 340      | 306    | 307     | 311       | 307      | 291   | 293    | 313     | 308     |  |
| <b>A''</b>                    |               |        |         |          |        |         |           |          |       |        |         |         |  |
| $\nu_a$ (CF <sub>3</sub> )    | 1166          | 1362   | 1336    | 1325     | 1206   | 1134    | 1157      | 1134     | 1141  | 1068   | 1176    | 1159    |  |
| $\delta_a$ (CF <sub>3</sub> ) | 539           | 593    | 600     | 590      | 535    | 528     | 539       | 528      | 493   | 488    | 545     | 534     |  |
| $\rho$ (CF <sub>3</sub> )     | 305           | 372    | 373     | 368      | 334    | 330     | 334       | 330      | 311   | 311    | 339     | 334     |  |
| $\tau$ (F-C-S-H)              | 175           | 222    | 210     | 220      | 212    | 208     | 209       | 208      | 186   | 184    | 217     | 216     |  |
| RMSD                          |               | 145    | 126     | 133      | 36     | 31      | <b>17</b> | 30       | 44    | 64     | 30      | 37      |  |

Ref. (5)

b) X= F

| Mode                          | Experimental. | HF     |         |          | B3LYP  |         |         |          | B3PW91 |        |         |           |
|-------------------------------|---------------|--------|---------|----------|--------|---------|---------|----------|--------|--------|---------|-----------|
|                               |               | 6-31G* | 6-311G* | 6-31++G* | 6-31G* | 6-31+G* | 6-311G* | 6-31++G* | 6-31G  | 6-31G* | 6-311G* | 6-31+G*   |
| <b>A'</b>                     |               |        |         |          |        |         |         |          |        |        |         |           |
| $\nu_a$ (CF <sub>3</sub> )    | 1186          | 1386   | 1368    | 1293     | 1226   | 1093    | 1185    | 1173     | 1187   | 1244   | 1205    | 1196      |
| $\nu_s$ (CF <sub>3</sub> )    | 1146          | 1289   | 1297    | 1190     | 1146   | 1026    | 1120    | 1119     | 1083   | 1159   | 1137    | 1135      |
| $\delta_s$ (CF <sub>3</sub> ) | 806           | 926    | 863     | 826      | 804    | 710     | 761     | 778      | 749    | 822    | 772     | 797       |
| $\nu$ (S-F)                   | 765,5         | 800    | 851     | 768      | 762    | 683     | 747     | 752      | 708    | 772    | 763     | 763       |
| $\delta_a$ (CF <sub>3</sub> ) | 565           | 585    | 622     | 557      | 555    | 498     | 557     | 548      | 513    | 559    | 564     | 554       |
| $\nu$ (C-S)                   | 476           | 506    | 526     | 476      | 466    | 422     | 465     | 463      | 433    | 472    | 473     | 470       |
| $\rho$ (CF <sub>3</sub> )     | -             | 365    | 379     | 344      | 329    | 299     | 330     | 326      | 308    | 332    | 334     | 330       |
| $\delta$ (C-S-F)              | -             | 179    | 196     | 180      | 157    | 153     | 164     | 168      | 146    | 159    | 166     | 167       |
| <b>A''</b>                    |               |        |         |          |        |         |         |          |        |        |         |           |
| $\nu_a$ (CF <sub>3</sub> )    | 1193          | 1396   | 1374    | 1295     | 1231   | 1098    | 1185    | 1176     | 1189   | 1248   | 1206    | 1201      |
| $\delta_a$ (CF <sub>3</sub> ) | 565           | 556    | 596     | 535      | 528    | 477     | 533     | 522      | 491    | 532    | 538     | 527       |
| $\rho$ (CF <sub>3</sub> )     | -             | 345    | 362     | 327      | 317    | 290     | 320     | 315      | 297    | 319    | 323     | 317       |
| $\tau$ (F-S-C-F)              | -             | 80     | 82      | 79       | 63     | 66      | 65      | 74       | 63     | 63     | 66      | 74        |
| RMSD                          |               | 122    | 115     | 56       | 24     | 89      | 23      | 24       | 51     | 31     | 18      | <b>15</b> |

Ref. (3)

c) X= Cl

| Mode                          | Experimental | HF     |         |          | B3LYP  |         |         |          | B3PW91 |        |         |           |
|-------------------------------|--------------|--------|---------|----------|--------|---------|---------|----------|--------|--------|---------|-----------|
|                               |              | 6-31G* | 6-311G* | 6-31++G* | 6-31G* | 6-31+G* | 6-311G* | 6-31++G* | 6-31G  | 6-31G* | 6-311G* | 6-31+G*   |
| <b>A'</b>                     |              |        |         |          |        |         |         |          |        |        |         |           |
| $\nu_a$ (CF <sub>3</sub> )    | 1184         | 1392   | 1368    | 1359     | 1231   | 1082    | 1185    | 1169     | 1184   | 1251   | 1208    | 1194      |
| $\nu_s$ (CF <sub>3</sub> )    | 1127.3       | 1287   | 1273    | 1275     | 1124   | 1013    | 1102    | 1105     | 1066   | 1137   | 1118    | 1121      |
| $\delta_s$ (CF <sub>3</sub> ) | 762.2        | 845    | 849     | 841      | 759    | 684     | 758     | 749      | 704    | 768    | 769     | 760       |
| $\delta_a$ (CF <sub>3</sub> ) | 574.3        | 628    | 628     | 624      | 560    | 502     | 560     | 555      | 516    | 569    | 568     | 565       |
| $\nu$ (C-S)                   | 539.6        | 587    | 581     | 583      | 515    | 456     | 503     | 512      | 469    | 531    | 521     | 527       |
| $\nu$ (S-Cl)                  | 461.7        | 509    | 508     | 507      | 449    | 414     | 449     | 449      | 422    | 456    | 457     | 456       |
| $\rho$ (CF <sub>3</sub> )     | 316.5        | 349    | 351     | 348      | 306    | 280     | 308     | 306      | 285    | 310    | 313     | 310       |
| $\delta$ (C-S-Cl)             | 154          | 164    | 164     | 163      | 140    | 122     | 142     | 142      | 122    | 140    | 146     | 142       |
| <b>A''</b>                    |              |        |         |          |        |         |         |          |        |        |         |           |
| $\nu_a$ (CF <sub>3</sub> )    | 1190         | 1397   | 1372    | 1365     | 1236   | 1086    | 1188    | 1172     | 1190   | 1252   | 1209    | 1198      |
| $\delta_a$ (CF <sub>3</sub> ) | 560          | 590    | 590     | 589      | 530    | 476     | 536     | 524      | 492    | 534    | 541     | 530       |
| $\rho$ (CF <sub>3</sub> )     | 323          | 358    | 362     | 356      | 317    | 291     | 320     | 316      | 298    | 320    | 324     | 318       |
| $\tau$ (F-C-S-Cl)             | 70           | 76     | 76      | 78       | 62     | 52      | 65      | 65       | 54     | 64     | 68      | 67        |
| RMSD                          |              | 104    | 94      | 91       | 24     | 74      | 16      | 19       | 45     | 28     | 13      | <b>12</b> |

Ref. (2)

## d) X= Br

| Mode                          | Experiment<br>al. | HF     |         | B3LYP        |        |         |           | B3PW91       |       |        |             |             |
|-------------------------------|-------------------|--------|---------|--------------|--------|---------|-----------|--------------|-------|--------|-------------|-------------|
|                               |                   | 6-31G* | 6-311G* | 6-<br>31++G* | 6-31G* | 6-31+G* | 6-311G*   | 6-<br>31++G* | 6-31G | 6-31G* | 6-<br>311G* | 6-<br>31+G* |
| <b>A'</b>                     |                   |        |         |              |        |         |           |              |       |        |             |             |
| $\nu_a$ (CF <sub>3</sub> )    | 1186.5            | 1388   | 1365    | 1357         | 1200   | 1165    | 1178      | 1223         | 1180  | 1246   | 1201        | 1191        |
| $\nu_s$ (CF <sub>3</sub> )    | 1120.5            | 1283   | 1268    | 1271         | 1115   | 1101    | 1097      | 1129         | 1066  | 1133   | 1113        | 1117        |
| $\delta_s$ (CF <sub>3</sub> ) | 762.5             | 844    | 848     | 840          | 752    | 749     | 756       | 765          | 704   | 767    | 767         | 760         |
| $\delta_a$ (CF <sub>3</sub> ) | 535               | 613    | 619     | 611          | 551    | 547     | 556       | 619          | 511   | 558    | 562         | 553         |
| $\nu$ (C-S)                   | 459*              | 515    | 509     | 512          | 452    | 450     | 445       | 530          | 423   | 467    | 454         | 463         |
| $\nu$ (S-Br)                  | 455*              | 503    | 498     | 499          | 447    | 446     | 439       | 453          | 405   | 454    | 452         | 453         |
| $\rho$ (CF <sub>3</sub> )     | 289.5             | 318    | 317     | 316          | 281    | 280     | 279       | 288          | 260   | 285    | 284         | 285         |
| $\delta$ (C-S-Br)             | 127               | 130    | 134     | 128          | 111    | 112     | 116       | 99           | 100   | 110    | 116         | 111         |
| <b>A''</b>                    |                   |        |         |              |        |         |           |              |       |        |             |             |
| $\nu_a$ (CF <sub>3</sub> )    | 1186.5            | 1390   | 1366    | 1359         | 1201   | 1167    | 1184      | 1243         | 1185  | 1248   | 1205        | 1193        |
| $\delta_a$ (CF <sub>3</sub> ) | 535               | 591    | 599     | 589          | 530    | 525     | 535       | 535          | 493   | 534    | 541         | 530         |
| $\rho$ (CF <sub>3</sub> )     | -                 | 360    | 361     | 356          | 319    | 316     | 320       | 330          | 299   | 322    | 323         | 319         |
| $\tau$ (F-C-S-<br>Br)         | 78                | 68     | 68      | 68           | 66     | 57      | 56        | 84           | 49    | 54     | 56          | 56          |
| RMSD                          |                   | 109    | 99      | 96           | 21     | 15      | <b>14</b> | 63           | 37    | 28     | 14          | 11          |
| Ref. (6)                      | *Ref. [Minkitz]   |        |         |              |        |         |           |              |       |        |             |             |

## e) X=I

| Mode                          | Experimental | HF    |        | B3LYP   |         | B3PW91 |           |         |       |        |
|-------------------------------|--------------|-------|--------|---------|---------|--------|-----------|---------|-------|--------|
|                               |              | 3-21G | 3-21G* | Lanl2DZ | Lanl2DZ | 3-21G  | 3-21G*    | Lanl2DZ | 3-21G | 3-21G* |
| <b>A'</b>                     |              |       |        |         |         |        |           |         |       |        |
| $\nu_a$ (CF <sub>3</sub> )    | 1120.0       | 1405  | 1383   | 1248    | 1251    | 1221   | 1074      | 1265    | 1236  | 1090   |
| $\nu_s$ (CF <sub>3</sub> )    | 1060.0       | 1205  | 1251   | 1164    | 1055    | 1080   | 1009      | 1069    | 1093  | 1019   |
| $\delta_s$ (CF <sub>3</sub> ) | 760.0        | 771   | 789    | 748     | 697     | 710    | 672       | 704     | 717   | 681    |
| $\delta_a$ (CF <sub>3</sub> ) | 555.0        | 569   | 580    | 545     | 519     | 526    | 493       | 523     | 530   | 497    |
| $\nu$ (C-S)                   | 455.0        | 450   | 490    | 459     | 391     | 430    | 408       | 340     | 438   | 415    |
| $\nu$ (S-I)                   | 395.0        | 410   | 448    | 404     | 367     | 396    | 363       | 375     | 407   | 368    |
| $\rho$ (CF <sub>3</sub> )     | 245.0        | 262   | 282    | 255     | 234     | 250    | 229       | 293     | 255   | 233    |
| $\delta$ (C-S-I)              | 108.0        | 102   | 115    | 103     | 86      | 98     | 91        | 88      | 100   | 90     |
| <b>A''</b>                    |              |       |        |         |         |        |           |         |       |        |
| $\nu_a$ (CF <sub>3</sub> )    | 1120.0       | 1398  | 1375   | 1228    | 1244    | 1220   | 1062      | 1258    | 1234  | 1079   |
| $\delta_a$ (CF <sub>3</sub> ) | 555.0        | 555   | 559    | 532     | 505     | 505    | 478       | 507     | 508   | 483    |
| $\rho$ (CF <sub>3</sub> )     | 254.0        | 331   | 347    | 327     | 299     | 306    | 290       | 294     | 309   | 292    |
| $\tau$ (F-C-S-I)              | 63.0         | 43    | 56     | 48      | 30      | 34     | 46        | 34      | 42    | 40     |
| RMSD                          |              | 125   | 125    | 62      | 64      | 51     | <b>51</b> | 68      | 55    | 45     |

Ref. (4)



Table S3.- Scaled Quantum Mechanics force constants for CF<sub>3</sub>SX (X= H, F, Cl, Br, I)

a) X= H

**A' symmetry**

| S <sub>1</sub> | S <sub>2</sub> | S <sub>3</sub> | S <sub>4</sub> | S <sub>5</sub> | S <sub>6</sub> | S <sub>7</sub> | S <sub>8</sub> |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 3.93322        | 0.00000        | 0.00000        | 0.00000        | 0.00000        | 0.00000        | 0.00000        | 0.00000        |
|                | 5.09339        | 0.00000        | 0.12516        | 0.00000        | -0.66133       | 0.00000        | 0.58004        |
|                |                | 7.80432        | 0.00000        | 0.62291        | -0.48472       | 0.80244        | 0.00000        |
|                |                |                | 0.85991        | 0.00000        | 0.00000        | 0.12964        | 0.23738        |
|                |                |                |                | 1.71192        | 0.00000        | -0.48991       | 0.00000        |
|                |                |                |                |                | 1.61227        | 0.00000        | -0.19051       |
|                |                |                |                |                |                | 3.14223        | 0.00000        |
|                |                |                |                |                |                |                | 1.06205        |

,

**A'' symmetry**

| S <sub>9</sub> | S <sub>10</sub> | S <sub>11</sub> | S <sub>12</sub> |
|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 5.16931        | 0.60023         | 0.45964         | 0.00000         |
|                | 1.46111         | 0.18451         | 0.00000         |
|                |                 | 0.85769         | 0.00000         |
|                |                 |                 | 0.01176         |

**b)  $X = F$**

**A' symmetry**

| $S_2$   | $S_3$    | $S_5$    | $S_1$   | $S_6$    | $S_7$    | $S_8$    | $S_4$    |
|---------|----------|----------|---------|----------|----------|----------|----------|
| 5.15057 | -0.12137 | -0.10213 | 0.00000 | -0.64051 | 0.00000  | 0.59950  | -0.23727 |
|         | 7.78929  | 0.60734  | 0.16422 | 0.00000  | 0.78180  | 0.00000  | 0.00000  |
|         |          | 1.76939  | 0.00000 | 0.00000  | -0.43715 | 0.00000  | 0.00000  |
|         |          |          | 4.17518 | 0.00000  | 0.00000  | 0.13409  | 0.28463  |
|         |          |          |         | 1.61021  | 0.00000  | -0.15027 | 0.00000  |
|         |          |          |         |          | 3.16607  | -0.17282 | 0.00000  |
|         |          |          |         |          |          | 0.87529  | 0.34465  |
|         |          |          |         |          |          |          | 1.10609  |

**A'' symmetry**

| $S_9$   | $S_{10}$ | $S_{11}$ | $S_{12}$ |
|---------|----------|----------|----------|
| 5.17370 | -0.62412 | 0.46793  | 0.00000  |
|         | 1.61021  | 0.19526  | 0.00000  |
|         |          | 0.91792  | 0.00000  |
|         |          |          | 0.02926  |

c)  $X = Cl$

$A'$  symmetry

| $S_2$   | $S_3$   | $S_5$   | $S_6$    | $S_1$   | $S_7$    | $S_8$    | $S_4$   |
|---------|---------|---------|----------|---------|----------|----------|---------|
| 5.21897 | 0.00000 | 0.00000 | -0.64539 | 0.00000 | 0.00000  | -0.52756 | 0.17590 |
|         | 8.21075 | 0.61531 | 0.00000  | 0.00000 | 0.79259  | 0.00000  | 0.00000 |
|         |         | 1.62568 | 0.00000  | 0.00000 | -0.47486 | 0.00000  | 0.00000 |
|         |         |         | 1.55971  | 0.00000 | 0.00000  | 0.16228  | 0.00000 |
|         |         |         |          | 2.97482 | 0.00000  | 0.00000  | 0.22277 |
|         |         |         |          |         | 3.04693  | -0.21376 | 0.00000 |
|         |         |         |          |         |          | 1.38673  | 0.15477 |
|         |         |         |          |         |          |          | 0.99945 |

$A''$  symmetry

| $S_9$   | $S_{10}$ | $S_{11}$ | $S_{12}$ |
|---------|----------|----------|----------|
| 5.21897 | 0.61999  | -0.41121 | 0.00000  |
|         | 1.61653  | -0.15437 | 0.00000  |
|         |          | 0.99450  | 0.00000  |
|         |          |          | 0.03675  |

d) X= Br

A' symmetry

| S <sub>2</sub> | S <sub>3</sub> | S <sub>5</sub> | S <sub>6</sub> | S <sub>7</sub> | S <sub>1</sub> | S <sub>8</sub> | S <sub>4</sub> |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 5.32833        | 0.00000        | 0.00000        | -0.61119       | 0.00000        | 0.00000        | 0.62531        | 0.16297        |
|                | 7.31089        | 0.63975        | 0.00000        | 0.75635        | 0.00000        | 0.00000        | 0.00000        |
|                |                | 1.81421        | 0.00000        | -0.49785       | 0.00000        | 0.00000        | 0.00000        |
|                |                |                | 1.34561        | 0.00000        | 0.00000        | -0.19354       | 0.00000        |
|                |                |                |                | 3.07786        | 0.00000        | -0.18472       | 0.12024        |
|                |                |                |                |                | 2.48781        | 0.00000        | 0.20571        |
|                |                |                |                |                |                | 1.08352        | 0.14834        |
|                |                |                |                |                |                |                | 1.18683        |

A'' symmetry

| S <sub>9</sub> | S <sub>10</sub> | S <sub>11</sub> | S <sub>12</sub> |
|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 5.301062       | 0.60166         | 0.48739         | 0.00000         |
|                | 1.46707         | 0.17487         | 0.00000         |
|                |                 | 1.05217         | 0.00000         |
|                |                 |                 | 0.04937         |

e)  $X=I$

**A' symmetry**

| $S_2$   | $S_3$   | $S_5$   | $S_6$    | $S_7$   | $S_1$    | $S_8$    | $S_4$   |
|---------|---------|---------|----------|---------|----------|----------|---------|
| 4.85124 | 0.00000 | 0.00000 | -0.65949 | 0.00000 | 0.00000  | 0.57998  | 0.00000 |
|         | 6.75996 | 0.60130 | 0.00000  | 0.00000 | 0.62738  | 0.00000  | 0.00000 |
|         |         | 1.72554 | 0.00000  | 0.00000 | -0.51293 | 0.00000  | 0.00000 |
|         |         |         | 1.62361  | 0.00000 | 0.00000  | -0.22270 | 0.00000 |
|         |         |         |          | 1.72636 | 0.00000  | 0.00000  | 0.18020 |
|         |         |         |          |         | 3.02041  | 0.00000  | 0.11722 |
|         |         |         |          |         |          | 0.97064  | 0.00000 |
|         |         |         |          |         |          |          | 1.24134 |

**A'' symmetry**

| $S_9$   | $S_{10}$ | $S_{11}$ | $S_{12}$ |
|---------|----------|----------|----------|
| 4.64783 | 0.64567  | 0.41193  | 0.00000  |
|         | 1.79038  | 0.15427  | 0.00000  |
|         |          | 0.71730  | 0.00000  |
|         |          |          | 0.04473  |