

R ₁ , R ₂ , R ₃	Br---O	Br---S	Cl---O	Cl---S	F---O	F---S
Σ_{VDW}	3.37	3.65	3.27	3.55	2.99	3.27
H, H,H	3.09	3.39	3.02	3.31	2.83	3.08
NO ₂ , H, H	3.07	3.38	3.01	3.30	2.80	3.07
H, NO ₂ , H	3.05	3.35	2.99	3.29	2.75	3.01
H, H, NO ₂	3.07	3.37	3.00	3.28	2.79	3.05
CH ₃ , H, H	3.06	3.35	3.00	3.28	2.80	3.05
H, CH ₃ , H	3.04	3.34	2.98	3.26	2.77	3.02
H, H, CH ₃	3.05	3.35	2.98	3.27	2.78	3.03
NO ₂ , H, CH ₃	3.04	3.34	2.97	3.26	2.76	3.03
H, NO ₂ , CH ₃	3.01	3.33	2.94	3.24	2.71	2.97
CH ₃ , H, NO ₂	3.04	3.35	2.97	3.26	2.77	3.02
NO ₂ , CH ₃ , H	3.03	3.34	2.96	3.25	2.74	2.99
CH ₃ , NO ₂ , H	3.16	3.87	3.07	3.73	2.84	3.31
H, CH ₃ , NO ₂	3.00	3.36	2.93	3.27	2.67	2.99

Table S1: intramolecular halogen bond length (in Å) for all 78 interactions.

R ₁ , R ₂ , R ₃	Br---O	Br---S	Cl---O	Cl---S	F---O	F---S
H, H,H	69.53	73.78	72.54	77.16	82.46	87.81
NO ₂ , H, H	69.92	74.09	73.10	77.52	83.45	88.38
H, NO ₂ , H	69.95	74.25	73.15	77.12	84.22	89.62

H, H, NO ₂	69.53	74.01	72.43	77.22	81.66	87.01
CH ₃ , H, H	69.25	73.08	72.30	76.47	82.28	87.29
H, CH ₃ , H	69.88	74.28	76.08	77.92	83.54	89.17
H, H, CH ₃	71.55	76.04	74.69	79.51	84.85	90.40
NO ₂ , H, CH ₃	71.97	76.27	75.13	79.75	85.75	90.86
H, NO ₂ , CH ₃	73.28	77.21	76.69	81.02	87.85	93.29
CH ₃ , H, NO ₂	67.97	73.35	72.20	76.57	81.46	86.47
NO ₂ , CH ₃ , H	70.28	74.15	73.65	78.01	84.58	90.23
CH ₃ , NO ₂ , H	68.02	65.02	71.16	68.25	82.02	80.39
H, CH ₃ , NO ₂	69.20	72.39	72.81	76.04	84.97	88.15

Table S2: intramolecular halogen bond angle (in °) for all 78 interactions.