

Table S1. Sublimation and Vaporization Enthalpies, Vapor Pressures, Experimental and Calculated Entropies of Ketol in the Ideal-Gas State at  $T = 320.8$  K and  $T = 298.2$  K

	T = 298.2 K	T = 320.8 K
$\Delta_{\text{cond}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>a</sup>	$88.4 \pm 1.2$ <sup>a</sup>	$65.3 \pm 0.5$ <sup>b</sup>
$p / \text{Pa}$	$0.39 \pm 0.02$ <sup>a</sup>	$2.99 \pm 0.15$ <sup>b</sup>
$\Delta_{\text{cond}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$192.9 \pm 4.0$ <sup>a</sup>	$116.9 \pm 1.6$ <sup>b</sup>
$\Delta_0^{\text{T}} S_{\text{m}}^{\circ} (\text{cond}) / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$276.3 \pm 1.4$ <sup>c</sup>	$367.9 \pm 1.8$ <sup>d</sup>
$S^{\circ}(T \rightarrow 0) = R \ln 2 / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$5.8$ <sup>e</sup>	$5.8$ <sup>e</sup>
$S_{\text{m}}^{\circ} (\text{g, exp}) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$475.0 \pm 4.2$	$490.6 \pm 2.3$
$S_{\text{m}}^{\circ} (\text{g, calc}) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$475.7$	$494.0$

<sup>a</sup> For sublimation process; <sup>b</sup> For vaporization process;; <sup>c</sup> Entropy of liquid <sup>d</sup> Entropy of crystal;  
<sup>e</sup> Residual entropy due to the racemate of optically active isomers

Table S2. Calculated (B3LYP/6-311G\*) Fundamental Frequencies for The Conformers of 2-(1'-Hydroxycyclohexyl)cyclohexanone

$\frac{E_i - E_0(0 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$							
26.6	0	13.1	22.5	26.8	24.9	45.8	22.2
Calculated Frequencies, $w$ , $\text{cm}^{-1}$							
52	69	48	56	49	69	53	71

74	79	87	83	71	73	55	84
105	111	109	97	92	106	94	109
134	144	126	142	132	130	142	138
164	157	177	147	156	144	150	157
204	218	215	190	188	171	191	182
236	253	231	250	238	243	241	247
256	265	260	254	259	256	250	263
276	289	302	272	277	276	259	273
298	298	312	302	298	295	298	297
309	319	326	329	335	301	320	308
313	362	366	371	364	350	352	360
362	414	415	398	409	408	386	395
406	416	425	426	421	419	406	416
416	445	450	459	455	442	436	443
439	475	475	479	479	468	455	475
476	494	500	485	484	493	471	505
495	507	501	538	546	534	484	518
505	562	549	564	561	565	522	573
554	616	616	624	622	616	575	620
670	679	666	642	646	694	631	699

688	696	671	694	706	698	694	706
749	761	723	761	761	760	737	763
769	773	764	773	771	768	752	770
785	786	784	775	777	775	783	780
849	847	842	834	831	843	817	842
855	853	843	847	847	849	848	850
863	863	864	853	852	856	850	857
866	869	867	865	861	863	856	863
899	901	900	905	903	893	900	904
912	915	920	912	914	916	912	913
927	930	923	930	931	933	931	920
946	951	949	951	948	946	943	944
961	956	957	965	966	952	956	954
978	983	990	987	984	982	974	984
1009	1014	1006	1026	1019	1012	1012	1011
1030	1029	1046	1030	1028	1033	1039	1027
1054	1055	1048	1037	1038	1061	1045	1059
1058	1072	1056	1052	1053	1066	1052	1074
1077	1077	1081	1077	1077	1080	1092	1078
1083	1083	1087	1082	1080	1088	1096	1081

1089	1089	1096	1099	1099	1096	1101	1099
1094	1097	1117	1104	1105	1103	1117	1104
1126	1124	1126	1128	1124	1126	1140	1128
1146	1153	1150	1152	1152	1153	1153	1153
1152	1161	1165	1171	1165	1170	1176	1176
1190	1193	1186	1187	1181	1184	1179	1185
1203	1211	1205	1214	1211	1214	1238	1220
1229	1233	1245	1230	1229	1231	1252	1230
1264	1265	1269	1263	1261	1264	1258	1262
1291	1288	1291	1283	1277	1285	1274	1274
1296	1300	1295	1287	1287	1287	1288	1289
1301	1305	1303	1294	1297	1305	1304	1301
1310	1314	1309	1309	1310	1317	1306	1315
1328	1332	1325	1325	1321	1332	1333	1333
1347	1338	1345	1337	1330	1334	1343	1343
1350	1349	1354	1349	1346	1347	1355	1348
1358	1364	1359	1354	1354	1357	1356	1358
1377	1376	1375	1368	1371	1366	1369	1370
1379	1379	1379	1376	1375	1376	1370	1375
1384	1382	1382	1379	1377	1377	1378	1380

1388	1392	1389	1383	1383	1388	1389	1386
1392	1394	1392	1390	1391	1392	1393	1393
1395	1395	1394	1393	1391	1396	1397	1395
1403	1404	1402	1395	1395	1400	1402	1397
1419	1443	1440	1439	1433	1436	1416	1437
1486	1489	1480	1489	1490	1489	1476	1488
1495	1491	1488	1492	1503	1496	1501	1493
1500	1500	1498	1503	1504	1502	1505	1502
1502	1502	1499	1504	1505	1505	1505	1505
1504	1506	1503	1508	1506	1506	1510	1508
1508	1508	1506	1509	1512	1509	1514	1510
1510	1509	1508	1519	1520	1516	1521	1518
1521	1520	1517	1522	1525	1521	1523	1522
1524	1521	1521	1529	1533	1530	1535	1532
1798	1763	1763	1765	1765	1764	1776	1765
2993	2995	2984	2993	3003	3001	2994	3000
2998	2998	2994	3008	3009	3008	3012	3009
3008	3007	3012	3009	3011	3009	3014	3010
3011	3010	3014	3021	3018	3022	3018	3018
3015	3016	3021	3022	3025	3024	3025	3024

3017	3023	3025	3025	3027	3029	3036	3029
3024	3028	3026	3029	3032	3030	3040	3030
3025	3029	3031	3042	3040	3034	3040	3035
3036	3031	3034	3044	3046	3040	3040	3041
3032	3043	3038	3045	3048	3046	3057	3046
3044	3050	3050	3049	3056	3054	3060	3056
3051	3062	3062	3062	3063	3063	3066	3063
3059	3066	3064	3065	3067	3070	3070	3067
3062	3070	3069	3070	372	3071	3073	3071
3067	3073	3070	3081	3079	3083	3083	3085
3074	3084	3080	3089	3090	3091	3085	3089
3084	3087	3085	3091	3105	3095	3097	3096
3103	3099	3089	3095	3106	3105	3101	3097
3146	3105	3101	3104	3107	3106	3105	3105
3779	3705	3715	3710	3708	3714	3770	3703

---

Table S2 (continued)

---

$E_i - E_0(0\text{ K})$							
$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$							
5.9	25.4	11.4	40.2	28.4	25.5	19.0	

---

Calculated Frequencies,  $\omega$ ,  $\text{cm}^{-1}$

---

64	43	67	61	21	30	30
72	71	83	64	77	63	79
102	115	108	91	109	108	110
143	141	130	125	143	118	143
159	163	153	145	158	150	150
237	182	216	208	197	182	210
258	227	239	223	224	213	238
269	264	257	242	272	262	246
296	282	273	265	278	277	269
317	324	294	274	315	293	274
343	352	316	296	325	315	326
373	391	351	308	395	367	359
420	419	412	354	412	385	383
436	426	419	405	414	408	401
463	473	468	421	480	420	416
467	500	486	467	490	475	455
478	502	501	487	494	497	468
526	525	510	498	525	511	496
565	557	543	510	553	518	512
600	592	606	536	599	543	540

617	615	645	627	632	608	662
694	692	678	668	682	701	692
759	736	740	723	744	727	741
777	768	776	773	780	773	752
795	782	786	784	785	788	788
830	795	847	848	823	815	815
850	841	860	863	846	843	843
859	845	865	866	854	861	861
869	869	872	870	866	864	864
904	911	900	894	896	899	899
914	916	903	904	911	910	910
926	935	929	932	935	940	940
950	943	948	946	946	951	951
959	951	960	965	951	961	961
979	988	976	972	984	972	972
1014	998	1006	1002	1009	1000	1000
1027	1041	1035	1039	1035	1046	1046
1039	1049	1052	1052	1049	1053	1053
1070	1061	1076	1067	1069	1071	1071
1078	1073	1080	1081	1075	1078	1078



1083	1084	1086	1089	1086	1088	1088
1093	1102	1088	1090	1093	1100	1100
1101	1126	1096	1096	1108	1109	1109
1127	1136	1123	1130	1127	1129	1129
1148	1166	1160	1143	1153	1149	1149
1166	1169	1172	1162	1166	1175	1175
1189	1186	1192	1190	1183	1188	1188
1202	1209	1209	1202	1210	1210	1210
1236	1260	1225	1221	1227	1248	1248
1265	1270	1269	1272	1257	1258	1258
1290	1278	1281	1285	1282	1267	1267
1294	1296	1300	1295	1297	1295	1295
1300	1299	1305	1302	1300	1301	1301
1304	1309	1314	1313	1304	1304	1304
1328	1334	1324	1327	1312	1323	1323
1338	1339	1339	1344	1334	1337	1337
1348	1353	1350	1353	1343	1351	1351
1356	1361	1364	1359	1360	1357	1357
1371	1373	1372	1373	1371	1374	1374
1377	1377	1379	1378	1378	1377	1377

1383	1383	1383	1385	1380	1381	1381
1385	1389	1384	1388	1390	1388	1388
1389	1392	1393	1391	1393	1391	1391
1390	1398	1396	1393	1394	1396	1396
1396	1401	1402	1401	1400	1397	1397
1438	1454	1442	1415	1433	1414	1414
1490	1486	1470	1470	1491	1480	1480
1503	1489	1491	1494	1493	1493	1493
1504	1498	1498	1500	1499	1500	1500
1506	1500	1501	1500	1501	1503	1503
1508	1507	1507	1503	1508	1509	1509
1512	1511	1508	1507	1511	1512	1512
1517	1519	1517	1516	1519	1519	1519
1522	1523	1519	1519	1524	1524	1524
1534	1536	1527	1524	1534	1529	1529
1763	1755	1765	1801	1765	1776	1776
3002	2995	2996	2994	2995	2999	2999
3006	3014	3003	2997	2996	3015	3015
3009	3020	3010	3008	3009	3019	3019
3013	3022	3017	3016	3019	3021	3021

3019	3028	3019	3017	3028	3024	3024
3026	3033	3024	3023	3028	3024	3024
3030	3035	3029	3024	3031	3031	3031
3034	3037	3031	3032	3037	3033	3033
3041	3041	3035	3032	3042	3039	3039
3044	3050	3051	3038	3048	3042	3042
3053	3052	3052	3047	3051	3052	3052
3054	3061	3067	3051	3065	3061	3061
3061	3067	3068	3062	3072	3063	3063
3063	3069	3072	3062	3073	3074	3074
3070	3079	3075	3065	3084	3081	3081
3086	3087	3083	3074	3091	3084	3084
3090	3088	3088	3084	3098	3090	3090
3097	3098	3089	3087	3117	3092	3092
3105	3106	3103	3136	3124	3109	3109
3706	3658	3699	3782	3727	3767	3767

---

Table S3. The products of the principal moments of inertia ( $I_A I_B I_C$ ) for the conformers of 2-(1'-hydroxycyclohexyl)cyclohexanone

Type of conformational motion	$\frac{E_i - E_0(0\text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{I_A I_B I_C \cdot 10^{132}}{\text{kg}^3 \text{m}^6}$
Hindered rotation around C(7)–O(14)–bond	0	2.565
	26.6	2.560
Hindered rotation around C(2)–C(7)–bond	0	
	–0.5	2.514
	13.1	2.508
Inversion of C(7)C(8)C(9)C(10)C(11)C(12)–ring	0	
	22.5	2.505
	26.8	2.506
	24.9	2.410
	45.8	2.064
	22.2	2.394
	5.9	2.365
Inversion of C(1)C(2)C(3)C(4)C(5)C(6)–ring	0	
	25.4	2.225
	11.4	2.443
	40.2	2.547

---

28.4	2.514
25.5	2.269
19.0	2.432

---