

Electronic supplementary information

Assignment of photoelectron spectra of silatranes: first ionization energies and the nature of the dative Si←N contact

Valery F. Sidorkin,* Elena F. Belogolova and Evgeniya P. Doronina

*A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
Favorsky, 1, Irkutsk 664033, Russian Federation*

E-mail: syf@irioch.irk.ru

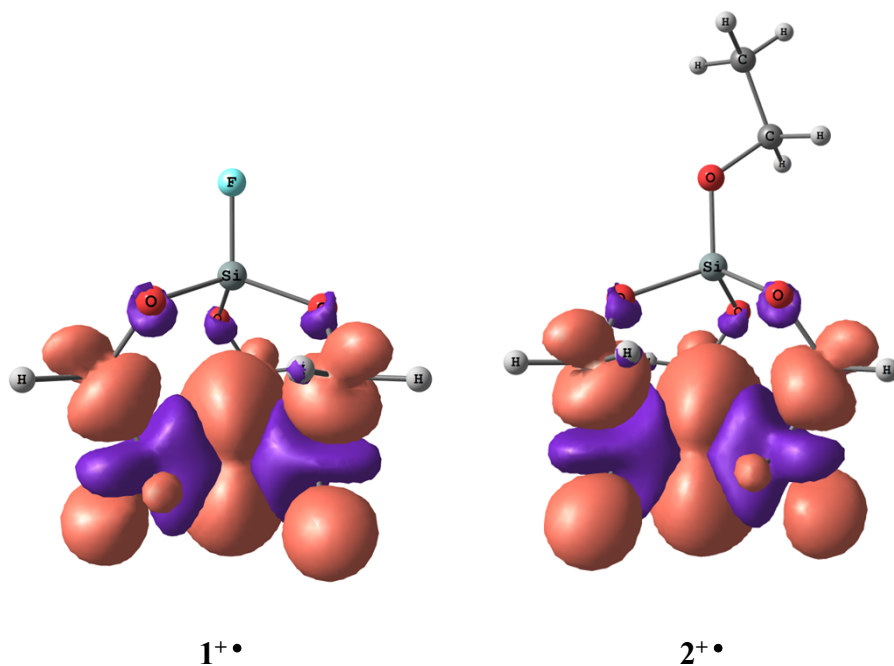


Fig. S1 CCSD(full)/6-31G(d)//CCSD(fc)/6-31G(d) spin density distribution at 0.0008 au contour level in the radical cations of fluorosilatrane (a) and ethoxysilatrane (b)

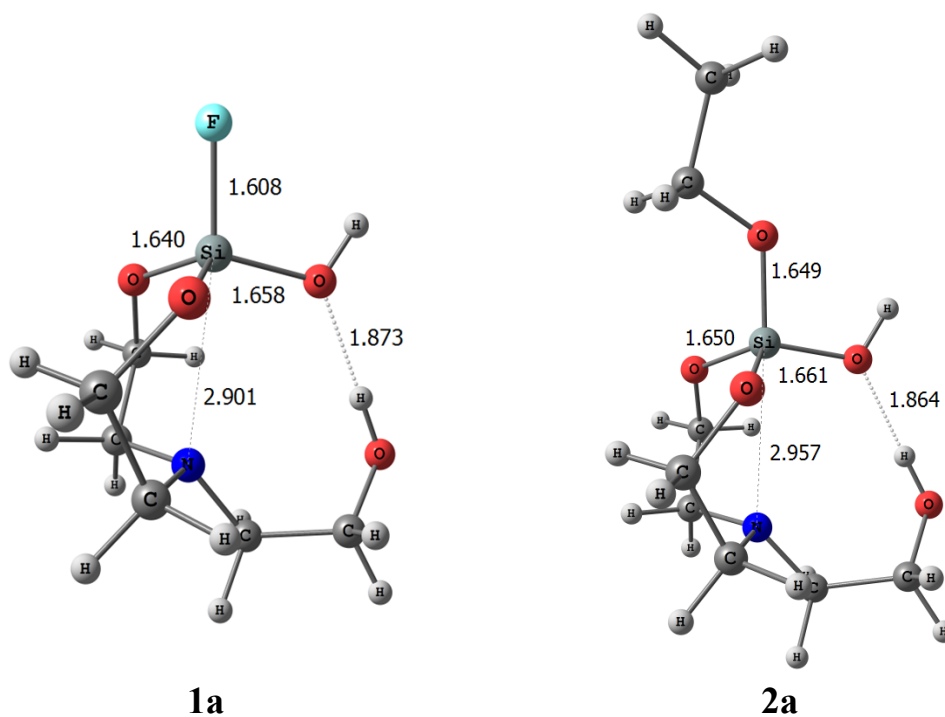


Fig. S2 CCSD/6-31G(d) optimized geometries (in Å) of the hydrolysis products of fluorosilatrane (1a) and ethoxysilatrane (2a).

Table S1. Vertical ionization energies (E_i , eV) and spectroscopic factors (P) for F-silatrane^a

MO	HF	OVGF	
	E_i	E_i	P
21a	11.32	9.81	0.91
20a	12.27	10.62	0.91
15e	12.22	10.75	0.91
14e	13.04	11.63	0.91
19a	13.93	12.42	0.91
13e	14.57	13.16	0.91
18a	14.94	13.64	0.91
12e	15.69	14.13	0.91
17a	16.29	14.89	0.91
11e	16.46	14.90	0.91
10e	17.19	15.35	0.90
16a	17.56	15.86	0.91
9e	18.27	16.54	0.91
15a	18.93	17.06	0.90
8e	19.20	17.47	0.90
14a	20.33	18.16	0.90

^a Basis set 6-311G(d,p) results at CCSD/6-311G(d,p) geometry.**Table S2.** Vertical ionization energies (E_i , eV) and spectroscopic factors (P) for EtO-silatrane^a

MO	HF	OVGF	
	E_i	E_i	P
59a	10.67	9.17	0.90
58a	11.20	9.90	0.91
57a	11.82	10.43	0.91
56a	11.99	10.53	0.91
55a	12.01	10.57	0.91
54a	12.17	10.67	0.91
53a	12.78	11.38	0.91
52a	12.84	11.45	0.91
51a	13.61	12.57	0.91
50a	13.74	12.40	0.91
49a	13.85	12.82	0.91
48a	14.26	12.91	0.91
47a	14.43	13.04	0.91
46a	14.65	13.38	0.91
45a	14.83	13.43	0.90
44a	15.82	14.47	0.91
43a	15.91	14.53	0.91
42a	16.12	14.80	0.91
41a	16.74	15.30	0.90
40a	16.86	15.14	0.90
39a	16.89	15.25	0.90
38a	17.29	15.82	0.90
37a	17.87	16.34	0.90
36a	17.97	16.41	0.90
35a	18.58	16.89	0.90
34a	18.89	17.30	0.90
33a	18.91	17.31	0.90
32a	19.84	17.85	0.89

^a Basis set 6-311G(d,p) results at CCSD/6-311G(d,p) geometry.

Table S3. Effect of the scaling factor x (LVC formalism) on the ROVGF/6-311G(d,p) linear vibronic coupling constants, $\kappa \times 10$ (eV), and the corresponding vibrational width, Δ (eV), by the example of the ionization transition 21a of F-silatrane^a

ν_n	ω	$x = 1.0$	$x = 0.5$	$x = 0.1$
1	85	1.18	1.20	1.21
4	227	-2.12	-2.16	-2.17
7	297	-0.26	-0.26	-0.26
14	475	0.81	0.81	0.81
15	580	0.58	0.58	0.58
18	622	-0.14	-0.14	-0.14
19	763	0.11	0.11	0.11
22	888	-0.99	-0.99	-0.99
25	919	-0.57	-0.57	-0.57
28	1028	0.85	0.85	0.85
31	1097	0.59	0.59	0.59
34	1185	0.22	0.22	0.23
37	1260	-0.29	-0.29	-0.29
40	1291	-0.50	-0.50	-0.50
45	1386	0.57	0.57	0.58
46	1397	0.05	0.06	0.06
51	1488	-0.59	-0.59	-0.59
54	1520	0.36	0.36	0.36
55	3006	0.16	0.16	0.16
60	3030	-0.06	-0.06	-0.06
63	3083	0.05	0.05	0.05
64	3101	-0.13	-0.13	-0.13
Δ		0.77	0.78	0.78

^a The coupling constants κ were evaluated with respect to the totally symmetric normal modes, ν_n , with frequencies, ω (cm⁻¹).

Table S4. Selected CCSD/6-31G(d) and CCSD/6-311G(d,p) (bold) geometrical parameters of the neutral molecules and radical cations of fluoro- and ethoxy-silatrane^a

	X = F				X = OEt			
	Neutr ^b		RC		Neutr		RC	
Si-N	2.322	2.324	3.039	3.049	2.426	2.441	3.084	
Si-O	1.672	1.661	1.652	1.642	1.674	1.664	1.668	
O-C	1.415	1.407	1.416	1.408	1.415	1.408	1.412	
C-N	1.468	1.466	1.464	1.462	1.463	1.460	1.462	
XSiO	99.4	99.5	110.9	110.9	101.6	101.9	113.3	
OCC	108.6	108.6	110.6	111.0	109.0	109.1	111.2	
CNC	115.2	115.2	120.0	120.0	116.0	116.2	120.0	
CNSi	102.9	102.8	89.2	88.9	101.8	101.4	88.8	
η_e	75	75	0	0	62	61	0	

^a Bond lengths are in angstroms, angles are in degrees. For EtO-silatrane the geometric parameters are averaged for three chains. ^b Our data (see: E. F. Belogolova and V. F. Sidorkin, *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 5365–5376).

Table S5. Mulliken populations in the selected MO's of F-Silatrane^a

Atom	21a	15e	20a	14e	19a	13e	18a	12e	15a
N	1.03	0.03	0.16	0.01	0.03	0.27	0.01	0.04	0.18
Si	0.07	0.06	0.00	0.09	0.12	0.02	0.00	0.06	0.11
O	0.07	0.33	0.44	0.31	0.32	0.14	0.08	0.18	0.09
C _{β}	0.06	0.10	0.05	0.12	0.11	0.05	0.06	0.09	0.15
C _{α}	0.07	0.09	0.03	0.06	0.10	0.21	0.25	0.04	0.09
F	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.09	0.01	0.80	0.43

^a HF calculations using the 6-311G(d,p) basis set for the CCSD/6-311G(d,p) molecular geometry. Units are electrons; the sum over all atoms is 2.

Table S6 Mulliken populations in the selected MO's of EtO-Silatrane^a

	59a	58a	57a	56a	55a	54a	53a	52a	35a
N	1.10	0.00	0.06	0.06	0.04	0.04	0.01	0.01	0.16
Si	0.06	0.03	0.07	0.06	0.06	0.04	0.09	0.09	0.10
O	0.04	0.05	0.15	0.32	0.32	0.31	0.30	0.29	0.10
C _{β}	0.06	0.01	0.03	0.08	0.09	0.05	0.12	0.12	0.15
C _{α}	0.07	0.01	0.03	0.08	0.09	0.03	0.05	0.05	0.09
O(X)	0.02	0.98	0.58	0.05	0.02	0.19	0.01	0.02	0.21

^a HF calculations using the 6-311G(d,p) basis set for the CCSD/6-311G(d,p) molecular geometry. Units are electrons; the sum over all atoms is 2.

Table S7. Basis set effect on the OVGf first ionization energies (in parentheses) and the HF orbital coefficients in the highest occupied MO's (HOMO, HV_2^a) for the 3c-4e XSi←N fragment of molecules XSi(OCH₂CH₂)₃N^a

	atom	AO	3-21G	6-31G(d)	6-311G(d,p)
X = F			(9.56 eV)	(9.48 eV)	(9.81 eV)
	N	<i>s</i>	0.13	0.18	0.18
		<i>p_z</i>	0.48	0.46	0.43
	Si	<i>s</i>	0.11	0.07	0.09
		<i>p_z</i>	-0.09	-0.05	-0.05
		<i>d_{zz}</i>	-	0.06	0.06
	F	<i>s</i>	0.04	0.01	0.01
		<i>p_z</i>	-0.09	-0.05	-0.03
X = OEt			(8.90 eV)	(8.84 eV)	(9.17 eV)
	N	<i>s</i>	0.12	0.19	0.19
		<i>p_z</i>	0.45	0.48	0.45
	Si	<i>s</i>	0.08	0.06	0.08
		<i>p_z</i>	-0.12	-0.05	-0.05
		<i>d_{zz}</i>	-	0.06	0.06
	O _{ax}	<i>s</i>	-0.01	0.00	0.00
		<i>p_z</i>	-0.17	-0.07	-0.05

^a Results at CCSD/6-311G(d,p) geometry. The Z axis is directed along the Si←N bond from N to Si.

Table S8. Basis set effect on the HF orbital coefficients in bonding MO's (HV_1) for the 3c-4e XSi←N fragment of molecules XSi(OCH₂CH₂)₃N^a

	atom	AO	3-21G	6-31G(d)	6-311G(d,p)
X = F					
	N	<i>s</i>	-0.09	-0.06	-0.07
		<i>p_z</i>	0.14	0.16	0.13
	Si	<i>s</i>	-0.12	-0.10	-0.11
		<i>p_z</i>	-0.10	-0.14	-0.09
		<i>d_{zz}</i>	-	-0.01	-0.02
	F	<i>s</i>	0.11	0.10	0.09
		<i>p_z</i>	0.17	0.28	0.21
X = EtO					
	N	<i>s</i>	-0.09	-0.06	-0.07
		<i>p_z</i>	0.14	0.15	0.11
	Si	<i>s</i>	-0.10	-0.10	-0.11
		<i>p_z</i>	-0.08	-0.12	-0.07
		<i>d_{zz}</i>	-	-0.01	0.00
	O	<i>s</i>	0.09	0.04	0.05
		<i>p_z</i>	0.13	0.19	0.14

^a Results at CCSD/6-311G(d,p) geometry. The Z axis is directed along the Si←N bond from N to Si.

Table S9. ROVGF/6-311G(d,p) linear vibronic coupling constants, $\kappa \times 10$ (eV), for ten ionization transitions of F-silatrane evaluated with respect to the totally symmetric normal modes, ν_n , frequencies, ω (cm^{-1}), and the corresponding vibrational widths, Δ (eV)

ν_n	ω	21a	20a	15e	14e	19a	13e	18a	12e	17a	15a
1	85	1.20	-0.44	0.00	-0.12	-0.41	0.04	0.71	-0.69	-0.10	0.15
4	227	-2.16	0.03	0.11	0.14	0.22	-0.06	-0.03	0.99	0.61	-0.03
7	297	-0.26	-0.36	-0.07	-0.06	-0.19	0.05	-0.61	0.12	0.22	-0.39
14	475	0.81	-0.18	-0.14	-0.12	-0.03	-0.19	-0.22	0.30	0.16	0.06
15	580	0.58	0.18	0.16	0.19	0.71	0.32	0.33	-0.43	-0.40	-0.31
18	622	-0.14	0.02	0.13	0.18	-0.14	0.03	-0.09	0.20	0.41	0.49
19	763	0.11	-0.25	-0.23	-0.15	-0.24	-0.28	0.41	-0.27	-0.04	-0.66
22	888	-0.99	-0.46	-0.51	-0.49	-0.49	-0.30	-0.38	1.87	1.27	0.20
25	919	-0.57	0.17	0.05	-0.13	0.06	0.63	0.39	0.35	0.49	0.36
28	1028	0.85	-0.12	0.22	0.00	0.20	-0.70	0.15	-0.21	-0.35	-0.20
31	1097	0.59	-0.08	0.14	0.18	0.56	-0.33	-0.70	-0.10	0.26	0.04
34	1185	0.22	0.26	-0.47	-0.58	-0.36	0.18	-0.03	1.22	1.07	0.25
37	1260	-0.29	-0.32	-0.04	-0.20	-0.46	0.14	-0.04	0.17	0.71	0.28
40	1291	-0.50	-0.05	0.21	0.16	0.67	0.14	-0.53	0.26	-0.19	0.61
45	1386	0.57	-0.03	-0.45	-0.22	-0.42	0.65	0.26	-0.24	-0.39	0.28
46	1397	0.06	-0.64	0.08	-0.45	0.09	0.29	0.63	-0.68	-0.82	0.20
51	1488	-0.59	0.01	0.17	-0.09	-0.12	0.13	1.23	0.20	0.07	0.50
54	1520	0.36	0.07	0.37	-0.35	0.17	0.25	-0.62	0.16	0.01	0.82
55	3006	0.16	-0.02	-0.04	-0.40	0.05	-0.10	-0.18	0.08	-0.14	-0.61
60	3030	-0.06	-0.13	-0.09	0.02	-0.10	0.18	1.12	-0.04	-0.14	0.15
63	3083	0.05	0.17	0.10	-0.19	-0.17	0.16	0.59	0.07	-0.94	-0.01
64	3101	-0.13	-0.07	-0.03	0.10	0.00	0.60	1.34	0.10	0.36	0.35
Δ		0.78	0.27	0.25	0.28	0.37	0.36	0.67	0.66	0.60	0.42

Table S10. ROVGF/6-311G(d,p) linear vibronic coupling constants, $\kappa \times 10$ (eV), for ten ionization transitions of EtO-silatrane evaluated with respect to the totally symmetric normal modes, ν_n , frequencies, ω (cm^{-1}), and the corresponding vibrational widths, Δ (eV)

ν_n	ω	59a	58a	57a	56a	55a	54a	53a	52a	51a	35a
1	32	0.04	-0.02	0.21	-0.03	-0.20	0.05	0.00	-0.08	0.03	0.02
2	59	-0.36	0.03	0.13	0.05	0.03	0.16	0.04	0.02	0.12	-0.06
3	79	1.04	-0.48	0.19	-0.09	-0.12	-0.36	0.07	-0.01	-0.36	0.16
4	90	-1.24	0.54	0.12	0.46	0.02	0.58	0.08	0.10	0.36	-0.21
5	162	-0.54	0.23	-0.09	-0.09	0.15	0.08	0.02	-0.13	0.19	-0.02
6	167	0.37	-0.08	0.01	0.07	-0.05	-0.16	-0.01	0.06	-0.12	0.02
7	188	-1.63	0.63	0.15	-0.06	0.04	0.50	-0.01	0.01	0.47	-0.13
8	228	-0.08	0.22	0.03	-0.32	0.15	0.03	0.11	-0.17	0.06	-0.03
9	246	0.25	-0.02	-0.34	-0.27	0.09	0.13	0.00	-0.15	-0.07	0.00
10	266	0.00	-0.08	0.03	0.19	-0.07	0.01	-0.07	0.13	0.04	0.03
11	291	0.11	-0.14	-0.21	-0.48	-0.09	-0.01	-0.12	-0.07	0.00	-0.35
12	311	0.01	0.03	-0.09	0.10	0.02	-0.11	-0.06	0.02	-0.18	0.08
13	320	-0.03	-0.15	0.17	0.09	0.07	-0.15	0.08	-0.03	0.01	0.02
14	353	-1.05	0.51	0.15	0.19	0.05	0.48	0.13	0.07	-0.17	-0.01
15	377	0.00	-0.06	0.44	-0.74	0.39	0.02	0.11	-0.17	-0.04	-0.02
16	383	0.39	-0.16	-0.41	0.57	-0.24	-0.52	0.11	-0.23	-0.04	-0.03
17	430	-0.02	-0.01	0.02	-0.06	-0.02	0.11	-0.02	-0.01	0.00	0.03
18	432	-0.06	0.03	0.20	-0.28	0.01	0.11	-0.07	0.11	-0.03	0.01
19	487	-0.44	-0.58	-0.17	0.41	0.11	-0.64	0.17	0.08	0.02	0.02
20	574	-0.60	0.42	-0.11	-0.32	-0.05	0.64	-0.17	-0.13	0.08	0.36
21	592	-0.08	0.06	-0.07	-0.09	0.04	0.23	-0.07	0.10	0.15	0.09
22	595	-0.04	0.01	0.11	-0.21	0.18	0.06	0.24	-0.27	0.12	0.04
23	616	0.04	-0.34	-0.16	0.08	0.25	-0.12	0.26	0.17	0.09	0.44
24	754	-0.24	0.47	0.20	0.18	0.09	0.16	0.06	0.13	0.45	0.64
25	796	-0.14	0.36	-0.46	0.46	-0.61	0.36	-0.51	0.28	0.18	-0.03
26	800	0.54	-0.80	-0.04	0.87	0.17	-0.48	0.30	0.47	-0.65	0.04
27	815	-0.01	-0.07	0.15	0.10	0.01	-0.19	0.04	-0.09	0.06	0.00
28	817	-0.18	0.20	-0.43	0.99	-0.53	-0.53	-0.11	-0.03	0.20	-0.02
29	891	0.04	0.03	-0.14	0.08	-0.01	-0.02	-0.13	0.18	0.01	-0.02
30	894	0.05	-0.02	0.20	-0.83	0.43	0.18	0.02	0.01	-0.03	-0.01
31	907	0.74	-0.45	-0.11	0.15	-0.05	-0.49	0.27	0.24	-0.35	-0.30
32	941	0.00	-0.03	0.06	-0.07	-0.10	0.16	-0.20	0.19	-0.01	0.00
33	941	-0.01	0.05	0.01	-0.84	0.85	-0.19	0.05	0.01	-0.03	0.02
34	976	-0.41	0.72	0.20	-0.39	-0.13	0.20	-0.29	-0.17	0.62	-0.22
35	1019	-0.77	-0.03	-0.10	-0.06	-0.13	0.14	0.04	-0.01	0.08	0.17
36	1082	0.01	0.00	-0.09	0.27	0.02	-0.22	-0.18	0.23	0.07	0.01
37	1083	-0.03	-0.01	0.10	-0.36	0.26	-0.06	0.17	-0.09	0.05	0.00
38	1094	0.65	-0.03	0.09	-0.16	0.22	0.19	0.07	-0.10	-0.02	0.09
39	1119	0.18	-0.40	0.02	0.46	0.13	-0.94	0.23	0.18	0.70	0.06
40	1145	-0.35	1.09	-0.08	-1.11	-0.07	1.77	-0.80	-0.43	0.32	-0.53
41	1151	0.06	-0.12	-0.26	0.84	-0.80	0.05	-0.32	0.55	-0.26	0.08
42	1158	-0.06	0.41	-0.12	0.79	-0.81	0.10	-0.13	-0.17	0.20	-0.08
43	1178	0.00	0.15	-0.14	-0.04	-0.26	0.25	0.00	0.02	0.10	-0.01
44	1190	0.28	0.24	0.16	0.35	-0.41	-0.42	-0.42	-0.30	0.38	0.46
45	1205	0.00	0.04	-0.36	0.30	0.31	-0.29	-0.28	0.30	0.05	-0.01
46	1206	0.01	-0.07	0.08	-0.23	0.44	-0.32	-0.10	0.18	-0.03	0.00
47	1261	0.31	-0.02	0.06	0.36	-0.02	-0.16	0.22	0.28	-0.02	-0.32
48	1275	0.02	0.02	-0.06	-0.12	0.26	-0.13	-0.07	0.06	-0.04	-0.03
49	1277	-0.01	0.05	-0.26	-0.06	0.24	0.04	-0.35	0.35	-0.04	0.04
50	1290	0.39	-0.13	-0.10	0.04	-0.24	-0.29	-0.11	-0.04	-0.10	-0.56
51	1307	0.00	-0.01	0.05	-0.06	0.19	-0.13	0.03	-0.07	-0.03	-0.01
52	1318	0.01	0.03	-0.20	0.27	-0.14	0.01	0.04	-0.01	0.05	-0.01

53	1319	0.01	0.07	-0.03	-0.40	0.32	0.09	0.11	-0.13	-0.04	0.01
54	1382	-0.02	0.11	-0.12	0.03	0.04	0.14	-0.23	0.27	0.00	-0.02
55	1382	-0.01	-0.01	-0.27	0.86	-0.58	-0.14	-0.18	0.18	0.06	-0.02
56	1387	0.55	0.14	-0.12	-0.12	-0.32	0.04	-0.12	-0.15	-0.52	0.29
57	1388	-0.17	0.65	0.16	-0.02	0.29	0.66	0.04	0.04	-1.00	0.11
58	1396	-0.24	0.33	0.24	0.60	-0.14	0.21	0.54	0.50	-0.04	-0.25
59	1408	0.01	-0.03	0.08	0.31	-0.58	0.17	0.19	-0.19	-0.15	-0.01
60	1409	0.01	0.01	-0.20	-0.63	0.74	0.02	0.18	-0.19	-0.02	-0.03
61	1420	0.02	0.86	0.34	0.49	0.06	-1.26	0.12	0.04	-0.18	0.25
62	1475	0.00	-0.02	0.02	-0.01	0.13	-0.10	0.01	-0.02	0.05	0.00
63	1481	0.15	-0.03	0.00	0.02	-0.19	0.00	0.14	-0.11	-0.11	-0.16
64	1483	-0.01	0.00	-0.06	-0.04	0.02	0.07	0.04	-0.01	-0.02	-0.05
65	1486	0.64	-0.09	-0.05	-0.12	-0.18	-0.12	0.08	0.10	-0.05	-0.43
66	1496	0.00	0.15	0.11	0.20	0.06	-0.84	0.00	0.00	2.33	-0.12
67	1513	-0.11	0.00	0.13	0.18	-0.64	0.06	0.41	-0.23	-0.10	-0.18
68	1515	0.22	0.05	0.09	-0.60	0.64	0.54	0.01	-0.46	0.10	0.50
69	1517	-0.27	-0.07	-0.05	-0.60	0.06	-0.17	0.44	0.22	-0.08	-0.62
70	1521	0.03	-0.32	0.14	-0.10	-0.18	1.25	0.02	0.04	0.03	0.40
71	3000	-0.03	-0.16	0.29	-0.09	-0.17	-0.12	0.42	0.00	-0.26	0.11
72	3000	-0.01	-0.20	-0.02	0.43	-0.44	-0.29	0.19	0.17	-0.47	0.07
73	3001	-0.05	0.24	-0.06	0.03	0.20	0.22	0.27	0.06	0.51	0.27
74	3002	-0.07	0.03	0.01	0.03	0.20	-0.19	0.11	0.58	0.04	0.35
75	3007	-0.01	-0.03	0.19	-0.29	0.05	0.07	0.16	-0.21	-0.01	0.01
76	3008	-0.02	-0.01	0.06	-0.01	-0.16	0.09	0.28	-0.25	-0.01	0.00
77	3013	0.15	0.13	0.09	0.05	0.13	0.30	-0.16	-0.28	0.10	-0.26
78	3036	0.00	0.13	-0.04	0.03	-0.36	0.25	-0.03	0.03	0.13	-0.01
79	3039	-0.05	-0.12	0.01	0.03	-0.04	-0.30	-0.06	-0.05	0.56	0.02
80	3076	-0.01	-0.04	0.01	0.04	-0.35	0.30	-0.17	0.12	-0.08	-0.05
81	3076	-0.04	-0.09	-0.18	-0.06	-0.03	0.04	0.03	0.08	0.04	0.04
82	3079	0.03	0.08	-0.03	0.59	-0.29	-0.01	-0.23	0.06	0.06	-0.05
83	3094	-0.14	-0.02	-0.04	-0.20	-0.02	0.09	0.11	0.08	0.04	0.28
84	3099	0.02	0.02	-0.02	0.02	0.02	-0.06	-0.01	0.04	0.02	-0.04
85	3100	0.00	-0.01	0.06	-0.13	0.05	0.06	-0.07	0.05	0.00	0.02
86	3115	0.02	-0.06	-0.02	0.03	0.03	0.04	0.01	0.02	2.07	-0.04
87	3124	0.00	0.02	-0.04	0.01	0.02	0.00	0.00	0.01	-0.12	0.00
Δ		0.79	0.62	0.37	0.84	0.64	0.86	0.45	0.43	0.91	0.45