

## Electronic supplementary information

### Assignment of photoelectron spectra of intramolecular silicon complexes. 1-vinyl- and 1-phenylsilatranes

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

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

*E-mail: [svf@irioch.irk.ru](mailto:svf@irioch.irk.ru)*

**Table S1.** Selected CCSD/6-311G(d,p) geometrical parameters of the molecules XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N.<sup>a</sup>

	X = Vinyl	X = Ph
Si-N	2.499	2.482
Si-C	1.857	1.868
Si-O	1.668	1.668
O-C	1.409	1.409
C-N	1.458	1.458
XSiO	103.1	102.7
OCC	109.5	109.5
CNC	116.6	116.4
CNSi	100.8	101.0
$\eta_e$	53	55

<sup>a</sup> Bond lengths are in angstroms, angles are in degrees. The geometric parameters are averaged for three chains.

**Table S2.** Mulliken Populations in the Selected MOs of Vinyl-Silatrane<sup>a</sup>

Atom	54a	53a	52a	51a	50a	49a	48a	47a	46a
N	1.03	0.00	0.21	0.04	0.04	0.02	0.01	0.01	0.06
Si	0.06	0.03	0.20	0.06	0.07	0.12	0.09	0.09	0.10
O	0.05	0.01	0.18	0.33	0.32	0.29	0.31	0.30	0.34
C <sub>α</sub>	0.07	0.00	0.01	0.09	0.10	0.02	0.06	0.05	0.07
C <sub>β</sub>	0.06	0.00	0.02	0.10	0.10	0.05	0.12	0.12	0.10
C <sup>1</sup> (X)	0.07	0.94	0.46	0.01	0.02	0.20	0.01	0.02	0.04
C <sup>2</sup> (X)	0.01	0.96	0.11	0.00	0.01	0.11	0.00	0.00	0.04

<sup>a</sup> HF calculations using the 6-311G(d,p) basis for the CCSD/6-311G(d,p) molecular geometry.

Units are electrons; the sum over all atoms is 2.

**Table S3.** Mulliken Populations in the Selected MOs of Phenyl-Silatrane<sup>a</sup>

Atom	67a	66a	65a	64a	63a	62a	61a	60a	59a	58a	57a
N	0.00	0.00	1.00	0.22	0.03	0.04	0.02	0.00	0.01	0.01	0.00
Si	0.02	0.00	0.07	0.21	0.06	0.06	0.10	0.02	0.09	0.07	0.02
O	0.01	0.00	0.05	0.15	0.32	0.33	0.31	0.07	0.29	0.20	0.05
C <sub>α</sub>	0.00	0.00	0.07	0.01	0.09	0.09	0.02	0.01	0.06	0.03	0.02
C <sub>β</sub>	0.00	0.00	0.06	0.02	0.09	0.10	0.05	0.02	0.11	0.08	0.03
C <sup>1</sup> (X)	0.66	0.01	0.08	0.43	0.00	0.00	0.12	0.21	0.01	0.08	0.26
C <sup>2</sup> (X)	0.15	0.50	0.01	0.09	0.01	0.01	0.06	0.24	0.01	0.06	0.26
C <sup>3</sup> (X)	0.18	0.48	0.01	0.08	0.02	0.00	0.06	0.17	0.01	0.08	0.28
C <sup>4</sup> (X)	0.61	0.01	0.00	0.03	0.02	0.00	0.04	0.17	0.01	0.09	0.28
C <sup>5</sup> (X)	0.13	0.53	0.01	0.08	0.02	0.00	0.06	0.15	0.01	0.09	0.28
C <sup>6</sup> (X)	0.21	0.45	0.01	0.10	0.01	0.01	0.07	0.20	0.01	0.10	0.25

<sup>a</sup> HF calculations using the 6-311G(d,p) basis for the CCSD/6-311G(d,p) molecular geometry.

Units are electrons; the sum over all atoms is 2.

**Table S4.** HF/6-311G(d,p)//CCSD/6-311G(d,p) orbital coefficients in MO's  $HV_1$  and  $HV_2$  for the 3c-4e XSi←N moiety of molecules XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N.<sup>a</sup>

		X = Vinyl	X = Ph	X = Vinyl	X = Ph	X = Vinyl	X = Ph
N	<i>s</i>	0.18	0.18	0.10	0.11	-0.07	-0.08
	<i>p<sub>z</sub></i>	0.44	0.43	0.18	0.19	-0.06	-0.07
Si	<i>s</i>	0.07	0.06	-0.11	-0.12	-0.10	-0.09
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.06	-0.05	-0.14	-0.14	-0.11	-0.10
	<i>d<sub>zz</sub></i>	0.06	0.06	-0.06	-0.06	-0.03	-0.03
C	<i>s</i>	0.08	0.06	-0.14	-0.13	-0.04	-0.02
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.09	-0.13	0.21	0.21	0.13	0.11
O <sup>1</sup>	<i>s</i>	-0.03	-0.04	0.03	0.04	0.02	0.04
	<i>p<sub>x</sub></i>	0.07	0.03	-0.04	-0.11	-0.04	0.17
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0.06	-0.09	0.10	0.08	-0.18	-0.11
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.02	-0.03	0.06	0.09	-0.05	-0.00
O <sup>2</sup>	<i>s</i>	-0.04	-0.03	0.04	0.03	0.02	0.02
	<i>p<sub>x</sub></i>	0.02	-0.09	-0.11	0.12	-0.04	-0.15
	<i>p<sub>y</sub></i>	0.09	0.03	-0.08	0.05	-0.18	-0.12
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.02	-0.02	0.09	0.08	-0.05	-0.04
O <sup>3</sup>	<i>s</i>	-0.03	-0.04	0.03	0.04	0.05	0.03
	<i>p<sub>x</sub></i>	-0.09	0.07	0.13	-0.02	0.20	-0.02
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0.02	0.06	-0.07	-0.10	0.11	0.21
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.03	-0.02	0.10	0.06	-0.03	-0.05

<sup>a</sup> The Z axis is directed along the Si←N bond from N to Si.

**Table S5.** Experimental and OVGf calculated (with Pople's and Dunning's basis sets) vertical ionization energies (eV) for the molecule of 1-vinylsilatrane (**5**).

<i>Exp.</i> <sup>a</sup>	MO		OVGF		
			6-311G(d,p)	cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ
8.5	54a	$HV_2$	8.90	8.94	9.02
9.3	53a	$\pi_{CC}$	9.31	9.48	9.56
9.6	52a	$HV_1$	10.13	10.27	10.37
10.2	51a } 50a }	$e(n_O)$	10.47 } 10.52 }	10.60 } 10.65 }	10.70 } 10.75 }
	10.9		49a	$n_O + \sigma_{SiC}$	10.85
11.8	48a } 47a }	$e(\sigma_{SiO})$	11.31 } 11.34 }	11.42 } 11.45 }	11.52 } 11.54 }
	<i>MAE</i>		0.32	0.37	0.42

<sup>a</sup> J. B. Peel and D. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1988, 1963–1967.

**Table S6.** Experimental and OVGf calculated (with Pople's and Dunning's basis sets) vertical ionization energies (eV) for the molecule of 1-phenylsilatrane (**6**).

<i>Exp.</i> <sup>a</sup>	MO		OVGF	
			6-311G(d,p)	cc-pVTZ
8.8	67a } 66a }	$e_{lg}(\pi_{Ph})$	8.29 } 8.33 }	8.47 } 8.51 }
	65a		$HV_2$	8.96
	9.9	64a	$HV_1$	9.93
10.4	63a } 62a }	$e(n_O)$	10.49 } 10.50 }	10.62 } 10.63 }
	61a		$n_O + \sigma_{SiC}$	10.66
	11.2	60a } 59a }	$\sigma_{Ph} + \sigma_{CH}$	11.18 } 11.34 }
58a }		$e(\sigma_{SiO})$		11.42 }
<i>MAE</i>		0.20	0.23	

<sup>a</sup> J. B. Peel and D. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1988, 1963–1967.

**Table S7.** OVGF/6-311G(d,p) linear vibronic coupling constants,  $k \times 10$  (eV), for nine ionization transitions of 1-vinylsilatrane evaluated with respect to the totally symmetric normal modes,  $\nu_n$ , frequencies,  $\omega$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), and the corresponding vibrational widths,  $\Delta$  (eV).<sup>a</sup>

$\nu_n$	$\omega$	54a	53a	52a	51a	50a	49a	48a	47a	46a
		$HV_2$	$\pi_{CC}$	$HV_1$	$n_O$	$n_O$	$n_O + \sigma_{SiC}$	$n_O$	$n_O$	$n_O$
1	70	0.11	-0.05	0.01	0.00	0.00	-0.10	0.00	-0.01	-0.03
2	82	-0.12	0.06	0.00	-0.01	0.00	0.10	0.00	0.00	0.04
6	192	-0.15	0.06	0.02	0.01	-0.01	0.04	0.01	0.00	0.02
7	194	0.10	-0.04	-0.02	0.02	0.00	-0.02	0.01	-0.01	-0.01
11	328	-0.05	0.02	0.01	-0.02	0.01	0.02	0.01	-0.02	0.00
13	384	-0.05	0.02	0.00	0.03	-0.01	-0.01	0.00	0.02	0.00
16	462	-0.05	-0.04	0.01	0.02	0.03	-0.02	0.02	0.01	0.03
18	564	-0.05	0.02	-0.03	-0.02	-0.02	0.04	-0.02	-0.02	-0.07
22	727	0.06	-0.12	-0.03	0.03	0.03	-0.09	0.03	0.03	0.02
23	769	0.03	-0.06	0.02	0.05	0.05	-0.04	0.05	0.04	0.06
25	792	0.01	-0.02	-0.02	0.06	-0.02	-0.02	0.01	0.02	0.02
28	903	0.07	-0.04	-0.02	0.01	0.00	-0.04	0.03	0.03	0.00
32	1016	0.08	0.00	-0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01
37	1092	-0.07	0.00	-0.02	-0.02	-0.02	0.03	0.00	0.00	-0.04
39	1150	0.00	0.01	0.00	0.05	-0.05	0.01	-0.01	0.00	0.00
40	1175	0.00	0.09	0.04	-0.07	-0.06	0.07	-0.07	-0.07	-0.03
46	1288	0.04	-0.01	0.02	-0.02	-0.02	0.00	0.00	-0.01	-0.07
47	1294	0.01	0.05	0.08	0.01	0.00	0.11	0.00	0.01	0.00
52	1387	0.05	-0.01	0.01	-0.04	-0.04	-0.01	-0.01	-0.01	-0.02
53	1395	-0.03	0.03	0.05	0.00	0.00	0.06	0.05	0.05	0.02
56	1434	0.00	-0.04	0.03	-0.01	-0.01	0.05	-0.01	-0.01	-0.01
59	1485	0.06	-0.01	0.00	-0.02	-0.02	-0.02	0.01	0.01	0.01
63	1670	0.00	-0.17	0.02	0.00	-0.01	0.15	0.00	0.00	-0.01
77	3129	-0.01	-0.02	-0.03	0.00	-0.01	0.10	0.00	-0.01	0.01
$\Delta$		0.74	0.65	0.31	0.42	0.40	0.76	0.37	0.35	0.36

<sup>a</sup> Only modes with  $|k| > 0.04$  are given.

**Table S8.** OVGF/6-311G(d,p) linear vibronic coupling constants,  $k \times 10$  (eV), for nine ionization transitions of 1-phenylsilatrane evaluated with respect to the totally symmetric normal modes,  $\nu_n$ , frequencies,  $\omega$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), and the corresponding vibrational widths,  $\Delta$  (eV).<sup>a</sup>

$\nu_n$	$\omega$	67a	66a	65a	64a	63a	62a	61a	60a	59a
		$\pi_{\text{Ph}}$	$\pi_{\text{Ph}}$	$HV_2$	$HV_1$	$n_{\text{O}}$	$n_{\text{O}}$	$n_{\text{O}} + \sigma_{\text{SiC}}$	$\sigma_{\text{Ph}}$	$n_{\text{O}}$
3	74	-0.06	-0.05	0.15	0.02	0.01	0.01	-0.11	-0.03	-0.05
7	169	-0.07	-0.01	0.12	-0.03	0.01	0.01	0.00	-0.03	-0.03
11	281	-0.01	-0.02	0.05	-0.01	-0.01	-0.01	-0.04	-0.02	-0.02
13	334	-0.01	-0.07	0.13	0.00	0.01	0.01	0.01	-0.05	-0.05
20	497	0.01	0.07	0.02	0.01	-0.03	-0.03	-0.02	0.04	0.04
21	575	-0.01	-0.06	0.06	0.02	0.02	0.02	-0.02	-0.03	-0.04
24	618	0.01	0.07	-0.03	0.00	-0.04	-0.04	-0.01	0.04	0.03
27	724	0.09	0.02	-0.03	0.06	-0.02	-0.02	0.04	-0.01	0.07
29	765	0.06	-0.01	-0.02	0.01	-0.04	-0.05	-0.01	-0.01	0.03
35	904	0.04	0.02	-0.07	0.03	-0.01	-0.01	0.02	0.01	0.03
41	1015	-0.04	-0.04	-0.01	-0.05	-0.01	0.00	-0.02	0.02	-0.09
42	1017	0.00	-0.01	0.07	-0.01	0.02	0.02	-0.01	0.00	-0.01
43	1054	0.00	-0.05	0.00	0.03	0.00	0.00	0.01	-0.01	-0.09
46	1092	0.00	0.00	0.06	0.02	0.02	0.02	-0.03	0.00	0.00
48	1145	-0.03	0.04	0.01	-0.08	0.01	0.03	-0.04	0.00	0.04
51	1174	0.07	0.06	0.00	0.07	-0.06	-0.07	0.03	0.03	0.07
55	1207	0.03	-0.03	0.01	0.03	0.00	0.01	0.02	-0.05	0.00
66	1387	-0.01	0.00	0.05	0.01	-0.04	-0.04	-0.01	-0.01	0.00
67	1395	0.02	0.02	-0.03	0.03	0.00	0.00	0.05	0.03	0.02
73	1486	0.01	0.00	-0.06	-0.01	0.02	0.02	0.01	0.00	0.01
79	1649	0.03	-0.04	-0.01	-0.09	0.00	0.00	-0.09	0.17	0.00
94	3181	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	-0.01	0.01	-0.06	0.00
96	3195	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	-0.01	-0.07	0.04
$\Delta$		0.44	0.47	0.70	0.42	0.30	0.33	0.46	0.54	0.49

<sup>a</sup> Only modes with  $|k| > 0.04$  are given.