

Zusammenfassung

Über die Chemie des $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ - Ions

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe von Trityl-Verbindungen als Präkursoren für die Darstellung entsprechender $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Salze untersucht. Ferner wurden in einer systematischen Studie Zusammenhänge zwischen verschiedenartig halogenierten closo-Carborat-Derivaten, ihren ^{13}C -NMR-Resonanzen, NICS-Werten und Gasphasen-Protonen- bzw. $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Affinitäten gefunden. Die synthetisierten $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Präkursoren konnten erfolgreich für die Synthese von persilylierten Sulfat-, Phosphat- und Sulfid-Ionen genutzt werden. Ferner konnte das Verhalten der neutralen silylierten Spezies gegenüber starken Basen untersucht werden. Bisher schwer zugängliche Wasserstoffsäuren wie H-NSO und H-PCO konnten auf eine neue und einfache Weise synthetisiert und charakterisiert werden. Bestehende Lücken in der Literatur zur Folgechemie und das Fehlen an fundierten quantenchemischen Berechnungen bezüglich dieser Säuren konnten durch diese Arbeit geschlossen werden.

Within the scope of this work, a series of new trityl compounds was investigated as precursors for the synthesis of corresponding $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ salts. In a systematic study a new coherence between various halogenated closo-carborates and their ^{13}C NMR shifts, NICS values and gas phase proton / $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ affinities could be found. The synthesized $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ precursors were successfully used for the preparation of persilylated sulfate, phosphate and sulfide cations. It was possible to investigate the behavior against strong bases and therefore generate mono- / bisilylated anionic species, like $[\text{O}_3\text{SOSiMe}_3]^-$ and $[\text{O}_2\text{P}(\text{OSiMe}_3)_2]^-$ for the first time. Thus, this chemistry largely corresponds to that of the protonated acids. Hydrogen acids hitherto difficult to access, such as H-NSO and H-PCO, could be synthesized and characterized with a new and easy synthetic procedure. This examination allowed to close the gaps in existing literature on follow-up chemistry and well-founded quantum chemical calculations concerning these acids.