

# A mátrixizolációs technika: molekulakomplexektől reaktív gyökökig

BAZSÓ Gábor<sup>a</sup>, MAGYARFALVI Gábor<sup>a,\*</sup> és TARCZAY György<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Molekulaspektroszkópiai Laboratórium, Kémiai Intézet, Eötvös Loránd Tudományegyetem

## 1. Bevezetés

Az anyag megismerésének a legelső és egyik legmeghatározóbb lépése a külső kölcsönhatásoktól és az esetleges reakcióktól védett, azaz az izolált és sztatikus kémiai specieszek szerkezetének felderítése. Első megfontolásra az izolált specieszek kísérleti megfigyelésére a gázfázisú vizsgálatok tűnhetnek legkézenfekvőbbnek. Gázfázisban, sztatikus cellában azonban a specieszek egymással, illetve a cella falával történő ütközései alatt fellépő intermolekuláris kölcsönhatások bonyolíthatják a képet. Reaktív anyagok, pl. gyökök vagy reakcióintermedierek vizsgálata pedig – a komplikáltabb és költségesebb időfelbontásos kísérleteket leszámítva – sokszor teljességgel lehetetlen ilyen körülmények között.

Ezeket a problémákat ki lehet küszöbölni, ha kellően nagy mintatartót (gázcellát) használunk és kellően alacsony nyomású és hőmérsékletű körülmények között végezzük a megfigyeléseket, amelyek elsősorban spektroszkópiai vizsgálatokat jelentenek. A természetben ilyen szempontból ideális rendszerek pl. a csillagközi ködök. A földi laboratóriumokban azonban – például helyhiány miatt – hasonló körülmények megteremtéséhez trükkökhöz kell folyamodni. Többek között ilyen lehetőség a multireflexiós (akár több ezerszeres visszaverődésű, így akár több száz méteres vagy km-es fényúthosszú) cellák, vagy az ezzel némileg rokon, de jóval fiatalabb technika, az üregrezonátoros lecsengési spektroszkópia (Cavity Ringdown Spectroscopy, CRDS)<sup>1</sup> alkalmazása. Különösen lézerspektroszkópiai vizsgálatokban elterjedten használják a szuperszonikus fűvóka (jet) technikát, amelynek segítségével alacsony hőmérsékletű, egymással nem ütköző molekulák áramát (molekulasugár) lehet létrehozni.<sup>2</sup> Végül kézenfekvő lehetőség az is, ha a kölcsönhatásmentes körülményeket úgy közelítjük, hogy a vizsgált specieszeket egy merev, a diffúziót gátló és mindemellett inert mátrixba zárjuk. Ez utóbbi módszerrel, az úgynevezett mátrixizolációs technikával foglalkozik összefoglalónk.

Mivel már számos angol nyelvű könyv és összefoglaló jelent meg a mátrixizolációs technikákról,<sup>3–11</sup> így azon felül, hogy a módszerről elsőként magyar nyelven is közreadjunk egy rövid írásos áttekintést, néhány speciális célt is kitűztünk a közlemény írásakor. Törekedtünk arra, hogy a technika lényegét, alkalmazási lehetőségeit a nem molekulaspektroszkópiára specializálódott szakemberek és vegyészhallgatók számára is közérthetően bemutassuk. Külön fejezetben kitérünk a rokon módszerekre (vizsgálatok kriogén folyadékokban, jet technika és héliumnanocsepp technika). A legérdekesebb nemzetközi eredményeken, a jelenlegi és perspektivikus kutatási irányokon kívül bemutatjuk a

laboratóriumunkban felépített berendezést, lehetőségeinket, eddigi főbb eredményeinket, továbbá fejlesztési és kutatási terveinket.

## 2. A mátrixizoláció rövid története

A mátrixizolációs technika előzményei az 1930-as évekig nyúlnak vissza, amikor Gilbert Lewis és munkatársai olyan oldószerek után kutattak, amelyek lehűtve üvegesen fagnak ki, ennél fogva jó optikai tulajdonságokkal rendelkeznek és spektroszkópiai vizsgálatokhoz alkalmazhatók. Az első ilyen folyadék a dietiléter, az izopentán és az etilalkohol 5:5:2 arányú elegye, az EPA volt. Az EPA 77 K-en üvegszerűen fagy ki, továbbá jó áteresztő az UV-látható tartományban. Az EPA alkalmazásával Lewis-nek és munkatársainak sikerült többek között előállítani, csapdázni és spektroszkópiai úton vizsgálni az 1,4-bis(dimetilamino)benzil-kation-gyököt, az ún. Wurster-kéket.<sup>12</sup> Az 1960-as években pedig George Porter és Arnorst Reiser kutatócsoportjának EPA üvegben sikerült triplétt arilnitréneket vizsgálnia.<sup>13</sup> Broida és Meyer könyvei jó összefoglalást adnak a témáról.<sup>14,15</sup>

Az alacsony hőmérsékletű szerves (pl. EPA, metilciklohexán) és szervetlen (pl. SF<sub>6</sub>, CCl<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>) üvegek, mint mátrixok ugyan nem igényelnek drága kísérleti berendezéseket, ugyanakkor hátrányuk, hogy nem elég inertek, sőt a reaktívabb gyökök reakcióba is léphetnek a mátrixszal. Lényeges előrelépést jelentett ezért a nemesgázok, mint mátrixanyagok használata. Az első ilyen kísérletet George Pimentel végezte a Kaliforniai Egyetemen, Berkeley-ben.<sup>16</sup> (George Pimentelről, „a mátrixizolációs technika szülőatyjáról” érdemes megjegyezni, hogy tudományos munkássága mellett nagy energiát fordított tudományszervezésre, a tudomány népszerűsítésére és oktatásra is. Elnöke volt az Amerikai Kémiai Egyesületnek, az amerikai Nemzeti Kutatási Alapítványnak. Ő indította útjára az Egyesült Államokban a kémiát népszerűsítő napot, amely időközben 'Chemistry Week'-ké nőtte ki magát.) Az 1950-es években Pimentel és csoportja 66 K hőmérsékletet tudott elérni. Ezen a hőmérsékleten a nemesgázok közül kizárólag a Xe fagy meg, de még az is lazább, képlékeny szerkezetet alkot, amely nem akadályozza meg a mátrixba zárt anyagok diffúzióját. Így pl. az NO<sub>2</sub> molekulák és a HN<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> keverék vizsgálatok is aggregációt lehetővé tehetnek megfigyelni.

Alacsonyabb hőmérsékletet a mátrixizoláció hajnalán nyitott Dewar-edénybe töltött folyékony hidrogén (20 K) vagy hélium (4,2 K) alkalmazásával tudtak elérni. Ezek használata igazán izgalmassá tette a korabeli kísérleteket,

\* Főszerző. Tel.: 1-209-0555; fax: 1-372-2592; e-mail: gmagyarf@chem.elte.hu.

\* Főszerző. Tel.: 1-209-0555; fax: 1-372-2592; e-mail: tarczay@chem.elte.hu.

amelyek nem egyszer a laboratórium entrópiáját növelve komoly robbanásokban végződtek.<sup>15</sup> Ezzel szemben a mai modern mátrixizolációs technikák már zártkörös He töltetű kompresszoros hűtőberendezésekre épülnek, amelyek 2–3 fokozatban 8–10 K, illetve 4–5 K hőmérsékletre való hűtésre is alkalmasak. Ennek megfelelően legelterjedtebb a ~10 K-es Ar, Kr és Xe, valamint az ~6 K hőmérsékletű Ne és H<sub>2</sub> mátrixok használata. Újabban elterjedőben van a speciálisabb, különleges tulajdonságú *para*-H<sub>2</sub>-mátrix használata. Nemesgázok és hidrogén mellett, például mátrixban végbemenő reakciók vizsgálata alkalmával, ma is gyakran alkalmaznak más, többek között O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> és SF<sub>6</sub> mátrixokat is.

Az egyre kényelmesebben megvalósítható technikai követelmények következtében a mátrixizolációs módszernek mind tágabb az alkalmazási területe. Mint ahogy azt a 6. fejezetben bemutatjuk, kiválóan alkalmazható flexibilis molekulák konformációs viszonyainak felderítésére, van der Waals komplexek vagy erősebb kötésű klaszterek szerkezetvizsgálatára, fotokémiai folyamatok, gyökök és reakcióintermedierek, valamint reakciómechanizmusok kutatására. A mátrixizolációs eredményekről, a rendszeres időközökkel megjelenő összefoglalókon és monográfiákon kívül, az e területtel foglalkozó kutatók saját levelező listán, valamint az 1977 óta két évente megrendezésre kerülő Gordon konferenciákon informálódhatnak. A legutóbbi konferencia 2005-ben Madeirán volt.

### 3. A mátrixizoláció alapjai

Mint ahogy az már a fentiekből is kiderül, a mátrixizolációs mérések technikai alapja a kriosztát. Emellett elengedhetetlen a nagyvákuum-rendszer, amelynek kettős szerepe van. Egyrészt elzárja a környezettől a hidegpontokat, amelyekre a levegő a mérés hőmérsékleten kifagyva, másrészt hőszigetel a hidegpontok és a környezet között. A mérésekhez szükséges 10<sup>-4</sup>–10<sup>-6</sup> mbar nyomást a gyakorlatban turbómolekuláris vagy diffúziós szivattyúval lehet elérni.

A mátrixgázzal előkevert mintát effúziós, fúvókás (jetes), vagy gyökök előállítására alkalmas pirolízises mintabeeresztőn keresztül lehet a hideg felületre (pl. optikailag áteresztő ablak, vagy reflektáló felület) irányítani. A beeresztési sebességet – a kriosztát és a hővezetés függvényében – úgy kell megválasztani, hogy a mátrix lokálisan se tudjon megolvadni a leválasztás során. A hideg felület hőmérséklete nem lehet nagyobb, mint a mátrixgáz fagyáspontjának fele-harmada. Magasabb hőmérsékleten ugyanis a mátrix lágy, képlékeny lesz, amiben megindulhat az anyagok diffúziója, így komplexek, aggregátumok képződhetnek. A magasabb hőmérsékletű, lágy mátrixokban fellépő diffúziót ugyanakkor hasznosítani is lehet, például az argonmátrixok 30–35 K-re történő melegítésével, majd visszahűtésével kontrolláltan lehet komplexálni a mátrixban levő anyagokat vagy reaktív specieszeket. A hőkezeléssel a komplexáláson kívül átkristályosodást és az alacsony konformációs gátú konformerek közötti arány eltolódását is ki lehet váltani.

Hőkezelés segítségével lehetőség van mátrixban kismolekulás reakciókat is végezni. Ilyenkor a prekursor

és mellette a reagenst nagy feleslegben tartalmazó mátrixot állítunk elő. Ha szükséges, ez megtehető külön mintabeeresztő segítségével, de sok esetben maga a mátrixalkotó gáz a reagens. A melegítésre a reagens diffúziója beindul, és a nagy felesleg miatt gyakorlatilag az összes prekursor átalakul.

A mátrix szerkezetét tekintve két alapvető lehetőség kínálkozik: az amorf vagy kristályos. Amorf szerkezet esetében a mátrix nagy viszkozitású folyadékhoz hasonlóan befolyásolná a vizsgált molekula tulajdonságait, vagyis a spektrumvonalak kiszélesedését okozná. A tapasztalat azonban ezzel ellentétes, így az amorf szerkezetet el lehet vetni. A gyors, viszonylag nagy felületre történő kifagyás viszont nem kedvez az egykristály szerkezet kialakulásának. A valóságban sok kristályképződési gócon megindulva apró kristályok növekedése indul meg, így mikrokristályos szerkezet alakul ki. A mikrokristályos szerkezet kialakulását elősegíti az is, hogy a vizsgálandó minta specieszei 'szennyezés' módjára épülnek be a mátrix kristályrácsába. A mátrix anyaga és az izolált specieszek között természetesen gyenge kölcsönhatás lép fel, ami gyengén perturbálhatja az izolált speciesz energiaszintjeit, így spektrumvonalai a szabad speciesz átmeneteihez képest kismértékben eltolódhatnak (lásd részletesebben a 4. fejezetben.)

Előfordulhat, hogy a mátrixatomok (vagy molekulák) rácsába a vizsgált speciesz különféle orientációkban épülhet be, ami – az eltérő kölcsönhatások, vagy az eltérő lokális szimmetria miatt – a spektrumvonalak felhasadását eredményezheti. Az ilyen alternatív pozíciók, illetve a spektrumvonalak ún. „üregfelhasadása” (site splitting) – legalábbis az esetek egy részében – a mátrix hőkezelésével megszüntethető. További fontos hatása a mátrixnak, hogy az üregbe beékelődő molekula forgása általában gátolt. Ennek fontos következménye, hogy a befagyott molekulák forgási átmenetei nem gerjeszthetők. Ez jelentősen leegyszerűsíti a mért spektrumokat. (Ez utóbbi alól képez kivételt a *para*-hidrogén mátrix. A kvantumtulajdonságokat mutató szilárd *para*-hidrogén mátrixként való használata az 1990-es évek közepén terjedt el. A *para*-hidrogénbe fagyasztott specieszek IR sávjainak szélessége még az egyéb mátrixokban felvett IR sávok szélességéhez képest is igen kicsi, akár 0,01 cm<sup>-1</sup> is lehet.<sup>17,18</sup>)

Végül fontos megfontolni, hogy milyen hígításban kell elkészíteni a mátrixot, hogy a mátrixba zárt molekulák tényleg izolálódjanak. A szükséges hígítást természetesen meghatározza a mátrixgáz és a minta molekuláinak méretaránya, illetve a mintaspecieszek közötti kölcsönhatás jellege és erőssége. A mátrixgáz atomjaival összevethető méretű részecskék esetében azonban egyszerű geometriai modell segítségével is megbecsülhetjük az izoláció valószínűségét, ha a minta a tércentrált köbös nemesgázkristályába, a nemesgázatomok helyére épül be.<sup>3</sup> A modell alapján 1:100 hígítárányra ~89%-os valószínűségű, 1:1000 hígítárányra pedig ~99%-os valószínűségű szeparáció adódik. Az optimális hígítárányt anyagról–anyagra kell meghatározni, úgy, hogy különböző hígításokkal választunk le mátrixot, majd felvesszük a spektrumot. Az egyszerű modell alapján ugyanakkor elmondható, hogy a gyakorlatban legalább 1:1000 arányú hígítást kell alkalmazni.

## 4. Mátrixizolációval csatolt spektroszkópiai módszerek

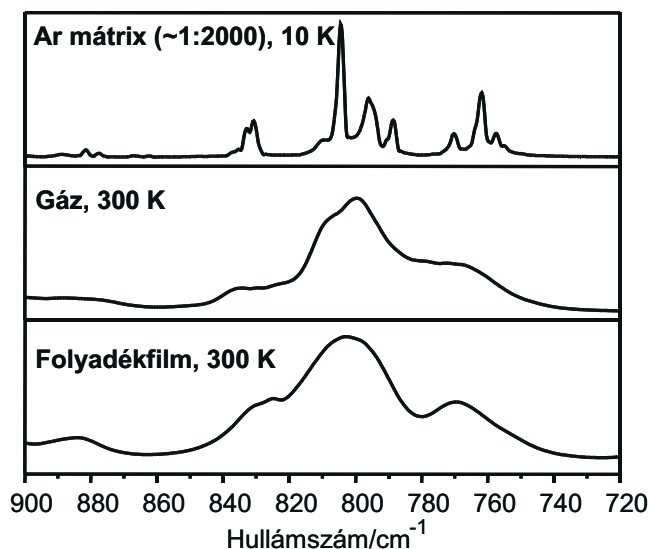
### 4.1. Rezgési spektroszkópia

A mátrixban izolált anyagok jellemzésére messze legtöbbször használt módszer az infravörös spektroszkópia. A rezgési spektrum a molekula minden részéről ad információt, ugyanakkor eléggé összetett ahhoz, hogy kismértékben, akár csak egy funkcionális csoport részletében eltérő specicseszkek is egyértelműen megkülönböztethetőek legyenek.

A fagyott nemesgázok, vagy a mátrixalkotónak használt  $N_2$  és  $O_2$  nem mutatnak elnyelést a molekularezgések spektrumtartományában. Az alkalmanként használt más gázok ( $CH_4$  és  $SF_6$ ) egyszerű spektruma is széles tartományokban engedi át az IR sugárzást. Az IR tartományban átlátszó alkáli-halogenid ablakok közül hűtött felületként a CsI a legelterjedtebb, elsősorban nem a szélesebb spektrumtartománya ( $40\,000\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ ), hanem azért, mert kevésbé rideg, így a hőmérsékleti ingadozás által keltett feszültségek ellenére sem hajlamos az elrepedésre.

A mátrixban jelentősen redukált intermolekuláris kölcsönhatások, illetve az alacsony hőmérséklet éles, egymástól jól elkülönülő spektrumsávokat eredményeznek. Mindazonáltal a módszer nem támaszt különös követelményeket az infravörös spektrométer felbontásával szemben, hisz a jelenleg használt Fourier-transzformációs készülékekkel a jellemző,  $1\text{ cm}^{-1}$  körüli sávszélesség rutinszerűen elérhető. A hidegúj és vákuumköpenye a spektrométerek módosítása nélkül elhelyezhető egy tipikus mintatérben, egyedül a légköri  $CO_2$  és  $H_2O$  zavaró hatását csökkentő berendezéseket kell módosítani.

Mint ahogy azt az előző fejezetben már tárgyaltuk, a spektrumokat tovább egyszerűsíti az is, hogy a nemesgáz mátrixba fagyott molekulák forgása néhány kivételtől (mint pl.  $NH_3$ ) eltekintve gátolt. Így rezgési-forgási átmenetek helyett tisztán rezgési átmenetek figyelhetők csak meg. A különbségeket jól mutatja az 1. ábrán látható *n*-propil-nitrit spektrumrészlet, amit gázban, folyadékfilmben és Ar mátrixban rögzítettünk.



1. Ábra. Az *n*-propil-nitrit IR spektrumának egy részlete különböző körülmények között

Kellően nagy hígítás és megfelelő mátrixanyag esetén az izolált molekula tulajdonságai megközelítik a kölcsönhatásmentes állapotot, így jól modellezhetőek az intermolekuláris kölcsönhatásokat számításba nem vevő kvantumkémiai módszerekkel is. Az egyes elnyelések asszignációja a mérések és számolások egyezése alapján elfogadhatóan nagy bizonyossággal megtehető. Hasonló specicseszkek, vagy egymáshoz közel várt, gyengébb jelek esetén a teljes bizonyosságot izotóphelyettesített anyagok vizsgálatával lehet megszerezni.<sup>19</sup> Bizonyos szerkezetek egyértelmű azonosításához ez sem lehet elég. Pl. gyengén csatolt, laza molekulakomplexek esetében csak a nehezen mérhető kis hullámszámoknál levő, a komplexet kialakító kötésekhez rendelhető rezgésekben lehet csak a különbség észlelhető.

A döntően pozitív hatásokat (az érzékenység, a felbontás és a pontosság növekedése) kísérhetik kedvezőtlen változások is. A mátrix atomjaival kialakuló kölcsönhatás elkerülhetetlen, ez megjelenhet a sávok eltolódásában és felhasadásában is. A tipikus eltolódások nagyságrendje 1% alatt van argon mátrix esetén, neon mátrix esetén 0,5 %-nál is kisebb.<sup>20</sup> Ez számottevően kisebb, mint a jelenleg rutinszerűen elérhető kvantumkémiai számítások (sűrűségfüggő, illetve akár nagy pontosságú *ab initio* módszerek) és a mérések tipikus eltérése, ami  $10\text{ cm}^{-1}$  nagyságrendű.<sup>21</sup>

A felhasadások magyarázatára általában a különböző szerkezetű mátrixüregekben történő elhelyezkedéssel lehet érvelni. Az ilyen felhasadások nagyságrendje csupán néhány  $cm^{-1}$ , és a molekulaszervezetből adódó spektrális felhasadásokkal ellentétben függenek a mátrix leválasztásának körülményeitől.

Infravörös méréseket nem csak transzmissziós elrendezésben lehet mérni. Polírozott, hűtött fémlapra leválasztott mátrixon reflexiós-abszorpciós mérés is végezhető. Hasonló elrendezésre van szükség a Raman-spektroszkópiai mérésekhez is, melyek kivitelezését a szórás kis intenzitása eléggé megnehezíti. Rezonancia közeli gerjesztő frekvenciákat használva a jelek erőssége megnő.

Különleges, az infravörös spektroszkópiával rokon eljárás a rezgési cirkuláris dikroizmus (VCD) spektroszkópia. A mérés során jobbra és balra cirkulárisan polarizált infravörös fény elnyelésének különbségét mérik. Királis anyagok esetében a különbségspektrumban az egyes rezgésekhez pozitív és negatív intenzitású sávok tartoznak, enantiomerek esetében ellenkező előjellel. A VCD spektrumot számításokkal összevetve a vizsgált molekulák abszolút konfigurációja meghatározható, valamint a mérésekből kapott többlet információ sokat segíthet a rendszer konformereinek analizálásában. Az effektus elég gyenge (a tipikus abszorbancia-különbségek  $10^{-5}$  egység nagyságrendben vannak), ezért a mátrixban tapasztalható vonalélesedés a spektrumok minőségét is jelentősen javítja. A módszer további tárgyalását ld. a 7. fejezetben.

### 4.2. UV-látható spektroszkópia

A szokványos spektrofotométerekkel szintén igen könnyen elvégezhető a mátrix UV-látható tartománybeli vizsgálata. Az alkáli-halogenid ablakok itt is átlátszóak, így az IR

mérésekhez használt mintán is elvégezhető a mérés, de kvarc ablak is alkalmazható külön vizsgálatokra. Az IR spektroszkópiához képest itt komolyabb gondokat okozhat a leválasztott mátrix optikai minősége, ugyanis a kisebb hullámhosszú sugárzás intenzív szóródása még az eleve érzékenyebb UV-látható spektrométereket is próbára teheti. Az óvatos hőkezelés, illetve a lépcsőzetes, szakaszos mintabeeresztés csökkentheti a mátrix fényszórását.

A spektrumok finomszerkezete az UV-látható tartományban is leegyszerűsödik, aminek az az oka, hogy alacsony hőmérsékleten szinte csak a rezgési alapállapotok vannak benépesülve. Így az egyes sávok rezgési finomszerkezetét csupán egy-egy sáv sorozat uralja. Ugyanakkor a gázfázisú mérésekhez képest az egyes vonalak valamennyire kiszélesednek a különböző üregekbe, pozícióba kerülő molekulák apró szerkezeti különbségei miatt.

Az elnyelések megfeleltetése és azonosítása ebben az esetben nehezebb, mint az IR spektroszkópia esetén. Egyrészt a spektrumok egyszerűbbek, és paramétereik elméleti becslése sem annyira megbízható, mint a rezgések esetén, így nehezebb a hasonló specieszek közti különbségtétel. Másrészt a specieszek moláris abszorbanciája jóval szélesebb tartományon belül mozog, így előfordulhatnak olyan szennyezők, amelyek a fontosabb összetevők jeleit is elnyomják.

### 4.3. Elektronspin rezonancia spektroszkópia

A mátrixizolációval kapcsolva használt módszerek között a legérzékenyebb módszer – femtomol alatti kimutatási határral – az ESR spektroszkópia, ami értelemszerűen csak paramágneses specieszekre érzékeny. A mintát itt zafír vagy fém szubsztrátra kondenzáltatva helyezik egy mágnes pólusai közé.

Az érzékenység sajnos nem jelent könnyű azonosíthatóságot, ugyanis különböző specieszek spektrumai gyakorta az elektrongerjesztési spektrumokhoz hasonlóan nehezen megkülönböztethetőek, hisz molekulánként két fő paraméter határozza meg őket: a g-tenzor, illetve a mágneses magokkal való hiperfinom csatolások tenzorjai. Az mindenesetre kedvező, hogy legalább a diamágneses kiindulási anyagokra, melléktermékekre nem érzékeny az eljárás, illetve a mátrix perturbáló hatása is általában kicsi. Ez utóbbi miatt különösen a szerves gyökök ESR spektrumának felvételéhez gyakran elég magasabb hőmérséklet, illetve kevésbé inert mátrix (pl. szerves üvegek) is, a lényeg csak a vizsgált gyökök stabilizálása.

### 4.4. Egyéb spektroszkópiai módszerek

Számos más spektroszkópiai eljárással is vizsgálnak mátrixban izolált részecskéket, de ezen módszerek zöme csak néhány kutatócsoport számára elérhető. Néhány mérés, pl. a lézer-indukált fluoreszcencia (LIF)<sup>22</sup> az IR spektroszkópiánál jóval érzékenyebb és szelektívebb. A módszerek zömének (NMR,<sup>23</sup> Mössbauer-spektroszkópia,<sup>24</sup> röntgenabszorpciós finomszerkezet: EXAFS,<sup>25</sup> mágneses cirkuláris dikroizmus: MCD,<sup>26</sup> ultraibolya fotoelektron spektroszkópia: UPS) esetében a gyengébb jeleket a beszerezhető információk specifikussága ellensúlyozza.

## 5. Rokon technikák

A mátrixizolációs módszerek legközelebbi rokonának a kriogén nemesgázoldatokban végzett kísérletek tekinthetők.<sup>27,28</sup> A kísérletet úgy végzik, hogy a mintát egy nyomásálló mérőcellába helyezik, majd lehűtés után a cellába nagynyomású gázt eresztenek be, amely lehűléskor kondenzálódik és feloldja a mintát. A módszer használhatóságát limitálja a minta hideg nemesgázoldatban való oldhatósága. Mivel a rendszerben a diffúzió nem gátolt, ezért reaktív anyagok közül csak azok tarthatók el és vizsgálhatók ezzel a módszerrel, amelyek reakcióját csak kis valószínűséggel érhető el a vizsgálat hőmérsékletén. A szabad diffúzió következtében aggregáció és komplexálódás is felléphet. A módszer rendkívül nagy előnye viszont az, hogy a hőmérséklet tág határok (Ar-, Kr- és Xe-oldatok egymás utáni alkalmazásával 77 K és 170 K) között változtatható, így rendkívül alkalmas konformációs viszonyok, azon belül a különféle konformerek relatív szabadentalpiájának meghatározására. A mátrixizolációhoz hasonlóan ebben az esetben is jóval gyengébbek az intermolekuláris kölcsönhatások, mint hagyományos oldatokban, így a spektrumvonalak élesek. A rotációs átmenetek ennél a módszernél sem jelentkeznek.

Molekulák lehűtését fúvókával (jettel) kivitelezett szuperszonikus expanzióval is el lehet érni.<sup>2,29,30</sup> Ez olyankor jön létre, ha egy gáz (gyakorlatban minta + vivő-/hűtőgáz) egy nagy nyomású térrészből egy kis nyomásúba (a vákuumtérbe) terjed ki egy kis nyíláson keresztül a hangsebességnél nagyobb sebességgel. Ekkor az expanzió irányára merőleges két translációs szabadsági fok lehül. (A gyakorlatban az expanziót általában impulzus üzemmódban végzik, mivel ekkor kisebb teljesítményű vákuumszivattyúkra van szükség.) Ha az expanzió szuperszonikus, akkor a kiterjedés kezdeti szakaszában nagyon gyakoriak az ütközések a részecskék között, és ezáltal ez a hűtés más – forgási, rezgési és elektronikus – szabadsági fokokra is átterjed. Ennek eredménye, hogy a különböző szabadsági fokok között nem áll fenn a termodinamikai egyensúly. Jellemzően 1 K körüli hőmérséklet érhető el az expanzió irányára merőleges két translációs szabadsági fokra, 3–10 K a rotációs szabadsági fokra, míg 10–100 K a rezgési szabadsági fokra. Mivel a konformációs átalakulások is egyes rezgési koordinátákhoz köthetőek, ezért a konformerarányok is megváltoznak a hűtés során. A konformerek között sem jön létre egyensúly, a hűtés hatékonysága attól függ, hogy az adott konformert milyen magas gátak kötik össze más, kisebb energiájú konformerekkel.

A szuperszonikus kiterjedés után tehát egy hideg molekulásugár jön létre, amelyben a gázzészecskék ütközése ritka esemény. Ez lehetőséget nyújt reaktív gyökök vizsgálatára is. A reaktív gyököket elő lehet állítani közvetlenül az expanzió előtt, vagy közben (kisüléssel<sup>31,32</sup> és pirolízis-jet,<sup>33,34</sup> lásd 6. fejezet), vagy a már lehűlt molekulásugárban (pl. lézerfotolízissel).

A szuperszonikus jet technikát elterjedten használják különféle lézerspektroszkópiai technikákkal kapcsolva. A mátrixizolációs IR technikához elvben a jet-FT-IR technika hasonló. (Praktikus okokból az impulzus üzemmódú jet-FT-IR felvétele alapvetően kétféle módon történhet.

Vagy olyan hosszú impulzusokat használnak, amely alatt fel lehet venni egy interferogramot – és ennek megfelelő nagy puffer vákuumteret és nagyteljesítményű szivattyúkat alkalmaznak –,<sup>35</sup> vagy rövid impulzusokat használnak és az interferogramot részletekben, az ún. 'step-scan' technikával veszik fel.<sup>36,37)</sup>

Megfelelő körülmények között (meghatározó a nyomás, a hőmérséklet, a hígítás mértéke és a vivőgáz anyagi minősége) végrehajtott szuperszonikus expanzió esetén molekulaklaszterek is kialakulhatnak. A gyakorlatban meg lehet valósítani azt is (pl. a vivőgázegy He:Ar arányának változtatásával), hogy a vizsgálandó molekulát különböző méretű argonburokba „csomagoljuk”.<sup>38</sup> Ezek a klaszterek folytonos átmenetet jelentenek a szabad, szuperszonikusan hűtött, valamint a mátrixizolált specieszek között.

A szuperszonikusan hűtött molekulásugárhoz héliumgázt adagolva a héliumatomok is „kondenzálódhatnak” a molekulákra. Ez az ún. hélium nanocsepp izolációs (Helium NanoDroplet Isolation, HENDI) spektroszkópia.<sup>39</sup> A HENDI technika legjellemzőbb alkalmazási területei közé tartozik pl. a nemegyensúlyi aggregátumok és „kvantumklaszterek” tanulmányozása, vagy a homogén oldószer hatásának vizsgálata a nagyamplitúdójú molekularezgésekre.

## 6. A mátrixizolációs spektroszkópia vizsgálati körei

A módszer rendkívül szerteágazó alkalmazásai közül csak néhány, remélhetően reprezentatív témát tudunk itt kiemelni.

### 6.1. Konformerek

A mátrixizoláció alkalmazásának alapvető feltételezése a konformációs analízis során az, hogy a leválasztás olyan gyors, hogy az effúziós mintabeeresztő hőmérsékletén fennálló konformációs egyensúly megőrződik a mátrixban. Változtatható hőmérsékletű beeresztés esetén az intenzitásváltozások alapján az egyes, megváltozott populációjú konformerek jeleinek asszignálása elvégezhető, sőt még a konformerek relatív szabadentalpiái is megbecsülhetőek.<sup>40</sup>

A konformációs egyensúlyok akkor maradnak változatlanok alacsony hőmérsékleten, ha az átalakulások energiagátja legalább néhány kJ mol<sup>-1</sup> felett van. Az ennél némileg magasabb gáttal rendelkező átalakulásokról és az egymásba átalakuló konformerekről a mátrix hőkezelése útján lehet információt szerezni. Ilyenkor az enyhe melegítés hatására fellazuló mátrixban az alacsonyabb energiájú szerkezetek felé mozdulnak el az egyensúlyok. Az ilyen, kontrollált konformációs hűtéssel igen flexibilis, sok konformerrel rendelkező rendszerek is tanulmányozhatóak.<sup>41</sup>

A konformációs hűtés az 5. fejezetben ismertetett szuperszonikus expanzió segítségével is megvalósítható. Ilyenkor a hűtés során a konformer arányok megváltozása sok tényezőnek a függvénye; a rendszer nem kerül termodinamikai egyensúlyba,<sup>42</sup> de a sávok intenzitásainak változásai sokat segíthetnek a jelek hozzárendelésében.

A különböző technikák közül számosat alkalmaztak az

aminosavak, származékaik és komplexeik vizsgálatára, ami talán a téma jelenleg legintenzívebben művelt területe. Sikeresen derítették fel pl. jónéhány izolált aminosav, vízzel képezett komplexeik, és még a komplexálás során kialakuló ikerionok konformációs viszonyait is.<sup>43</sup>

### 6.2. Molekulakomplexeik

Az intermolekuláris kölcsönhatások egyedi jellemzésére elég kevés módszer áll a kutatók rendelkezésére. A dinamikus módszerek mellett egy-egy jól meghatározott összetételű komplex stabilizálásához, alapos vizsgálatához az izoláció szinte elkerülhetetlen. A két összetevőt megfelelő hígítású együttes leválasztással lehet a mátrixba juttatni, és hőkezelés során alakulhatnak ki a komplexek. Természetesen ez a folyamat eléggé nehezen irányítható, továbbá nem szabad elfeledkezni a homodimerek jelenlétéről sem, amelyek az eredeti jelek közelében levő dimerek elnyelését akár el is fedhetik. Nagyobb molekulák esetén az eredmények analízise igen nehezen megoldható.

A legtöbb figyelmet eddig kis molekulák hidrogénkötéses kapcsolataira fordították. Mátrixban is előállították a HF<sub>2</sub><sup>-</sup> aniont,<sup>44</sup> valamint sok hidrogén-halogenid – bázis komplexet<sup>45,46</sup>. Gyengébb asszociátumok is azonosíthatók és stabilizálhatók. Ilyenek a fématom-szénhidrogén komplexek, mint pl. a Li-hidat tartalmazó acetilén-komplex<sup>47</sup> vagy a H<sub>2</sub> és az ammónia asszociátuma, amiben a hidrogén molekula sugárirányban kapcsolódik a nitrogénatomhoz.<sup>48</sup>

### 6.3. Gyökök

Reaktív molekulák és reakció-köztermékek vizsgálata a módszer kidolgozása óta a mátrixizoláció legelterjedtebb alkalmazása. Számos párosítatlan elektront tartalmazó speciesz, gyök kimutatását ez a módszer tette lehetővé. A mátrixba kétféleképpen juttatható gyök: vagy a mátrixban állítjuk elő *in-situ*, vagy a már előállított szabad gyököt izoláljuk; ez utóbbit nevezük csapdázásnak (trapping). *In-situ* módszereknél gyök előállítására alkalmas prekurzort tartalmazó mátrixot állítunk elő, majd a prekurzort átalakítjuk (leggyakrabban UV, röntgen vagy  $\gamma$  sugárzással). Ekkor a prekurzor bomlik, leggyakrabban kisebb fragmensek szakadnak le róla, és képződik a reaktív részecske. A leszakadó fragmens gyakran nem inert a képződött gyökkel szemben és reagál vele (néha ez kedvező, de általában nem). Szerencsés esetben a fragmens, valamint a képződött gyök üregbeli kölcsönös helyzete nem teszi lehetővé a reakciót, vagy a fragmens meg tud szökni az üregből, mielőtt reagálna a számunkra érdekes gyökkel. Erre akkor van mód, ha méreténél fogva képes diffundálni a mátrixban, vagy ha elég nagy az energiája, és helyileg megolvastva a mátrixot képes eltávolodni. Az eljárás egyszerűsége és jó kézben tarthatósága mellett tehát sok nehézséggel is kell számolni.

A csapdázandó gyökök keltésére alkalmaztak már hőbontást, besugárzást, és plazmakisülést is. Ha a prekurzor vegyület a párolgási (szublimációs) hőmérsékletén elbomlik érdekes gyökök képződése mellett, akkor az anyagot ún. Knudsen-cellában hevíthetjük. Amennyiben a prekurzor valamilyen sugárzással (általában UV, röntgen,  $\gamma$ ) gyökké alakítható, akkor a besugárzást gázfázisban, közvetlenül a kifagyás előtt is alkalmazhatjuk. Ezzel elkerülhetjük az *in-situ* fotolízis nehézségeit, hiszen a fragmensek külön

mátrixüregekbe kerülnek. Az eljárás egyetlen szépséghibája, hogy a kis prekursor-koncentráció és a rövid besugárzási idő miatt nagyon intenzív, emiatt nagyon drága sugárforrásokat (pl. lézereket) igényel.

A gyökök generálására alkalmazott eljárások közül a legdrasztikusabb eljárás a kisüléses. A prekursor – mátrixgáz elegyét elektródok között létrehozott elektromos íven, vagy mikrohullámú kisülésen keresztül fűjva a prekursor apró fragmensekre (gyakran atomokra) töredezik, melyek a kisülést elhagyva lassan rekombinálnak. Az így képződő részecskék befagynak az inert mátrixba, így eltarthatók és vizsgálhatók. Az eljárás alkalmazhatóságának előállítására van mód megfelelő koncentrációban, a folyamat ugyanis gyakorlatilag irányíthatatlan. Ugyanakkor ez előny is, hiszen nagyon egzotikus részecskék is keletkezhetnek.

Gyökök generálhatók a kellően illékony prekursor gázfázisú hőbontásával is. Ekkor az alkalmazott hőmérsékletet a kiindulási anyag leggyengébb kötésének elszakításához elegendő értékre érdemes beállítani. A pirolízist a prekuzort tartalmazó gázkeveréket közvetlenül fagyasztás előtt végezzük, forró kapillárison történő áteresztéssel. Jól alkalmazható az eljárás olyan anyagoknál, ahol egy kötés lényegesen könnyebben hasítható a többinél. Technikai megvalósítását tekintve két lényegesen különböző változata ismert: a vákuum-pirolízis<sup>49</sup> és a jet-pirolízis.

Vákuum-pirolízis alkalmazásakor a prekursor-vivőgáz elegyet egy effúziós mintabeeresztő szelepen át lassan, egyenletes gázáramban engedik be a nagyvákuumtérbe, ahol a hidegablakra fagyás előtt keresztülhalad egy forró (max. 1000°C-os), általában kvarcból készült kapillárison. Ekkor alacsony nyomáson, lassú gázáramban történik a pirolízis, ami több problémát vet fel: a prekursor molekulák és a képződő gyökök is sokszor ütköznek a kapilláris falával, ahol reagálhatnak a fal anyagával, vagy az azon lévő szennyezőkkel. Továbbá a hosszú (néhány száz 10 ms) pirolízis-idő miatt a képződött gyökök egymással is ütközhetnek, reagálhatnak, így sok mellékreakcióra nyílik lehetőség. Ezért, bár használatos a módszer, nehezen optimalizálható.

A jet-pirolízis a hagyományos pirolízis és a jet-mintabeeresztő rendszer keresztezésével létrejött technika<sup>33,34</sup>. Lényege, hogy egy akár 1500 °C-ig felfűthető kapillárisban történik a gázelegy pirolízise, nagy nyomáson, a gázelegy nagy sebességű mozgása mellett. Ez rendkívül rövid ideig tartó pirolízist eredményez (tipikusan néhány száz 10 μs) amely önmagában is hatalmas előny, hiszen a nagy nyomás miatt a prekursor csak kis valószínűséggel ütközik a fallal, gyakorlatilag a mátrix-gáz a hőkövetítő közeg. A képződött gyök pedig unimolekulás reakcióban sem tud elbomlani, a nagyon rövid pirolízis-idő miatt. A módszer további előnye, hogy a forró kapilláris elhagyva a gáz adiabatikus tágulásba kezd, melynek eredményeként megvalósul a képződő gyökök hűtése, ami tovább csökkenti a monomolekulás bomlás esélyét is. Az eljárás az alkalmazott magas hőmérsékletnek köszönhetően különösen eredményesen alkalmazható alkil és aril vázról I-atom lehasítására, és ilyen módon pl. alkil, ill. aril gyökök jó hatásfokkal történő előállítására.<sup>50</sup> A módszer egy lehetséges technikai megvalósításáról a 7. fejezetben írunk.

A mátrixban még gyökionok stabilizálása is lehetséges. Ezek előállítására általában a leválasztás közbeni ionizáció a legcélszerűbb módszer, hisz a mátrixban végezve csak a felülethez közeli részecskék ionizálhatóak.<sup>51</sup> A leválasztandó keveréket kisülésen átvezetve, vagy fotoionizációnak alávetve ionok is képződnek, amelyek a mátrixban csapódhatnak. Ha a tiszta mátrixgázt vezetik át a kisülésen, és a kapott plazmaáramhoz adják a prekuzort, a fragmentáció csökken és kevésbé összetett keverék jut a mátrixba.<sup>52</sup> A keverékek problémáját két kutatócsoport is az ionáramot kvadrupólus tömegszelektoron átvezetve, csak bizonyos ionokat leválasztva oldotta meg.<sup>53,54</sup>

#### 6.4. Egzotikus molekulák

A mátrixizoláció tankönyvekig is eljutott eredményei közül a legtöbb olyan molekulák előállítása, szerkezet-felderítése, amelyeknek a szerkezete, kötési elméletileg fontosak, érdekesek, de szokványos körülmények között nem előállíthatóak.

Talán a két legismertebb ilyen molekula az antiaromás téglalap formájú ciklobutadién,<sup>55-57</sup> és az igen feszült tetrakisz-*t*-butil-tetrahedrán<sup>58</sup>, amelyeket prekuzoraik fotolízisével mátrixban állítottak elő. A ciklobutadién egyértelmű szerkezetbizonyítása<sup>59</sup> a melléktermékek (pl. a CO<sub>2</sub>) mátrixüregbeli komplexképzése miatt éveken át tartott. A tetrahedrán viszont minden várakozással ellentétben szobahőmérsékleten, a mátrix elpárolgása után is stabil maradt.<sup>60</sup>

A szervetlen kémia hasonló példák (HOF,<sup>61</sup> SiH<sub>2</sub>,<sup>62</sup> Cr(CO)<sub>5</sub>,<sup>63</sup>) sokaságával szolgálhat. A fotolízis mellett legelterjedtebb szintézismódszerek egyike az ún. fématom-szintézis,<sup>64</sup> aminek során prekuzor molekulákat Knudsen-cellás vagy lézeralblációs eljárással elpárologtatott fématomokkal együtt kondenzáltatnak a mátrixba, és hőkezelés segítségével reakciókat indítanak. Az így elpárologtatott fématomokból megfelelő körülmények között felépülő klaszterek vizsgálata magában is érdekes.<sup>65</sup>

A legújabb keletű felfedezések közé tartozik az első, argonatomot kovalens kötésben tartalmazó molekula, a HARF előállítása.<sup>66</sup> Ez és jó néhány más, nehezebb nemesgázokat tartalmazó vegyület (HXeOH, HKrCCH) megfelelő molekulák (HF, H<sub>2</sub>O és acetilén) fotolízise során állt elő a nemesgáz mátrixban, amikor is egy-egy nemesgázatom beépült a molekula egy kötésébe.<sup>67</sup>

#### 6.5. Egyéb alkalmazások

Léggöri nyomszennyezők analitikájának érzékenységét is javították mátrixizolációs típusú mérésekkel. Jellemzően a léggöri szén-dioxid vagy víz mátrixába fagyasztva dúsították a levegő mikro-összetevőit, és így akár ppt érzékenységgel is tudtak mérni. Magasléggöri mintákban, reaktív gyökök (NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub>, alkil-peroxi) vizsgálatokhoz ezt pl. ESR mérésekkel érték el. Repülőgépekre szerelt folyamatos mintavevővel és mátrixizolációs berendezéssel az 1980-as évek óta végeznek rendszeres méréseket a felső troposzférában és az alsó sztratoszférában. Például freonokat, a COCl<sub>2</sub>, COFCl, COF<sub>2</sub>, stb. specieszeket detektálták így nagy érzékenységgel.<sup>68</sup>

Gázkromatográfok eluensét mozgó szubsztráton mátrixba kifagyasztva a folyamatos analízis is lehetséges nanogrammos kimutatási határral.<sup>69</sup> A kromatográfias csúcsokról igen gazdag információt adó berendezés kereskedelmi forgalomba is került (Mattson).

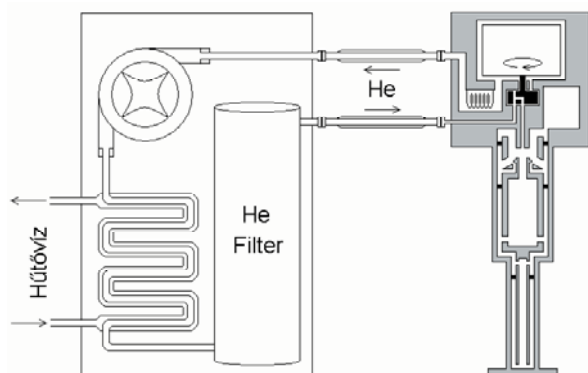
Mátrixizolációs mérések adják sok, a csillagközi térben megtalált molekuláris speciesz azonosításának kísérleti háttérét. A legnagyobb, így igazolt molekulák között poliacetilén fragmensek és poliariomás szénhidrogének és ionjaik vannak.<sup>70,71</sup>

## 7. Mátrixizolációs spektroszkópia az ELTE-n

Az ELTE Kémiai Intézetén működő berendezés építése 2002-ben kezdődött. A hazai műszerépítési lehetőségekből következően az első mátrixizolációs kutatások 2005 elején indulhattak el. A műszer építésében jelentős segítséget nyújtott a debreceni Atommagkutató Intézet (ATOMKI) mechanikai műhelye.

### 7.1. A mátrixizolációs berendezés és a spektroszkópai háttér

A berendezés lelke egy kétfokozatú, zártkörös, vízűtéses CTI Cryogenics 22 típusú He-kriosztát, amelynek vázlata a 2. ábrán látható.

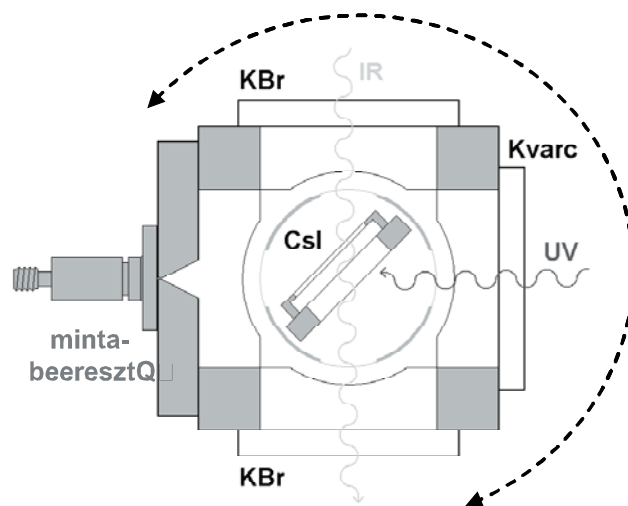


2. Ábra. Kétfokozatú, zártkörű vízűtéses He kriosztát

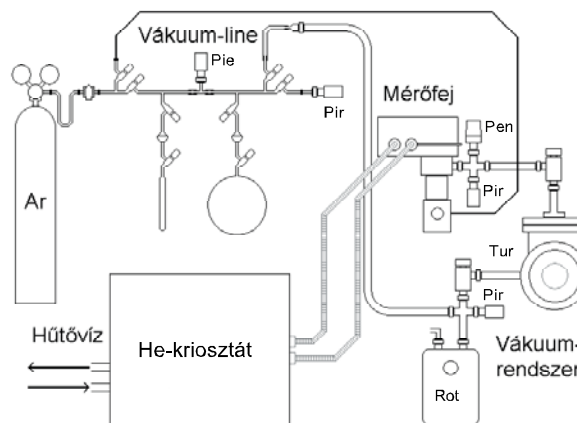
A kriosztáttal 8–9 K hőmérsékletet lehet elérni, azaz Ne és H<sub>2</sub> kivételével minden egyéb mátrixképző anyag használható. (A gyakorlatban eddig kizárólag Ar-mátrix-szal végeztünk kísérleteket.) A kriosztát hidegújához indium tömítésen keresztül spektroszkópai ablak (kísérlettől függően CsI vagy BaF<sub>2</sub>) vagy polírozott reflexiós felület csatlakoztatható. A hidegújjat egy, a kriosztát első köréhez szerelt, kb. 70 K hőmérsékletű, a fényutak irányában megfelelő kivágásokkal ellátott alumínium hőpajzs veszi körül. A hidegújj hőmérsékletét egy szilícium dióda méri, míg hőkezelések alkalmával az ellenállásfűtést egy Lake Shore 321 típusú termosztát szabályozza.

A hidegújjat és a hőpajzsot (lásd 3. ábra) egy általunk módosított Janis CCS-350R típusú forgatható optikai mérőfej foglalja magába és zárja el a nagyvákuumteret a külső környezettől. A fejen ablakok (IR spektroszkópai mérésekhez KBr, Raman és UV-látható mérésekhez,

valamint fotolízishez pedig kvarc) és egy vagy két (akár anyagok együttes leválasztására is alkalmas) mintabeeresztő rendszer található. A nagyvákuumot egy rotációs és egy turbómolekuláris szivattyú biztosítja (lásd 4. ábra).



3. Ábra. A mérőfej

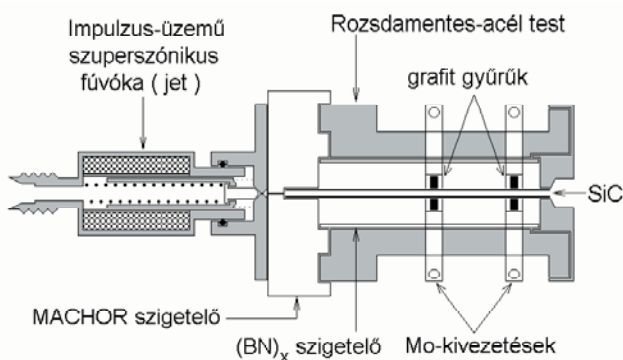


4. Ábra. Az ELTE Kémiai Intézetében működő mátrixizolációs berendezés vázlatos rajza (Pir: Pirani-, Pen: Penning-, Pie: piezokristályos nyomásmérő, Rot: rotációs szivattyú, Tur: turbómolekuláris szivattyú)

Kellően nagy tenziójú (szobahőmérsékleten  $p \geq 1$  mbar) minta (vagy prekursor) és az Ar megfelelő (1:500 – 1:10 000) arányú elegyének elkészítésére egy üveg és egy rozsdamentes acél vákuumline áll rendelkezésre. (A 4. ábra csak az üvegrendszert mutatja.) Az előkevert minták beeresztése és leválasztása történhet effúziósan egy kézi vezérlésű szelepen vagy – egy jelenleg próbaüzem alatt álló – elektronikus vezérlésű áramlásszabályozón keresztül, de lehetőség van impulzusüzemű szuperszonikus fűvőkás beeresztésre is. Erre a célra egy 100 vagy 200  $\mu$ m átmérőjű kúpos geometriájú réssel ellátott és Parker Iota One vezérlő egységű General Valve típusú jet szolgál. A tipikus beeresztési sebesség 1–3 mmol/h (jet esetében tipikusan 100–300  $\mu$ s nyitási idő és 1–10 Hz), ami – mintától és kísérlettől függően – 2–20 órás mátrixleválasztási időt eredményez. Mindkét mintabeeresztő hatékonyan használható konformációs vizsgálatokhoz, ugyanis az effúziós mintabeeresztő kb. 200 °C-ig fűthető, a jettel pedig – mint ahogy arról a 6. fejezetben szó volt – nemegyensúlyi konformációs hűtés érhető el.

Kevésbé illékony szilárd minták vizsgálatához jelenleg egy kb. 300 °C-ig fűthető Knudsen-effúziós mintabeeresztő használható. Ebben az esetben az argon áramlási sebességét a szokásos 1–3 mmol/h-ra állítjuk be, a megfelelő minta:mátrixgáz arány pedig a cella hőmérsékletével szabályozható. A minta és az argon a cella és a mátrixablak között keveredik el, amelyet speciálisan kialakított áramlási csatornák, valamint egy terelő teflonkúp segít elő.

Fejlesztés alatt áll egy Chen-típusú,<sup>33</sup> Ellison és munkatársai által mátrixizolációs vizsgálatokhoz továbbfejlesztett pirolízis-jet<sup>34</sup> gyökök leválasztás előtti generálására (5. ábra). A berendezés jelenleg kb. 1000 °C-ig működik megbízhatóan.



5. Ábra. Hozzávetőleg 1300 °C-ig fűthető pirolízis-jet

Gyökök *in situ* generálásához, fotokémiai kísérletekhez egy Cathodeon HPK 125 W típusú nagynyomású, léghűtéses Hg-lámpa áll rendelkezésünkre. A lámpa legintenzívebb vonalainak (580, 578, 548, 440, 405, 365, és 310 nm) szelektív kiválasztása interferenciaszűrővel történhet. A fotolízis ideje tipikusan 1–120 perc közé esik.

IR spektrumok felvételéhez a mátrixizolációs berendezést egy Bruker IFS 55 típusú FT-IR spektrométerhez illeszthetjük. (Amennyiben a mátrixablak 45°-os szöglet zár be az IR fényútra, akkor a mintabeeresztő a fényútra merőlegesen irányítható az ablakra. Ebben az esetben a leválasztást folyamatosan lehet követni spektroszkópián. 90°-os elrendezésnél a fej forgathatóságát kell kihasználni.) A spektrumok felvételénél általánosan 1 cm<sup>-1</sup>-es műszerfelbontást alkalmazunk, a mérési idő 5–30 perc.

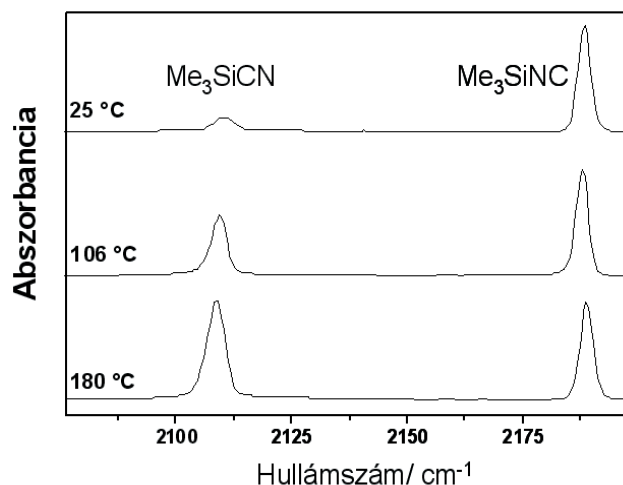
Mivel laboratóriumunkat az ELTE Kémiai Intézetének Kiroptikai Szerkezetvizsgáló Laboratóriumával osztjuk meg, ezért lehetőségünk volt dr. Vass Elemérral együttműködve ezen laboratórium VCD spektrométerével is illeszteni a mátrixizolációs készüléket. Ez a berendezés egy Equinox 55 FT-IR spektrométerből és az ehhez kapcsolódó Bruker PMA 37 egységből áll. A mátrixizolációs VCD mérések nehézségét az adja, hogy inhomogén mátrix, sérült, feszülő vagy nem a sugárútra párhuzamosan álló ablakok polarizációt okozhatnak, ami artifaktumok megjelenését eredményezheti a spektrumokban. E problémákat elkerülendő ezeknél a méréseknél lassú leválasztási sebességet alkalmazunk, kizárólag 90°-os mátrixablak-fényút elrendezést, és – lehetőség szerint – CsI helyett kevésbé karcosító, keményebb BaF<sub>2</sub> ablakot. A spektrumok felvételéhez 1 cm<sup>-1</sup>-es műszerfelbontást, valamint 10–20 órás mérési időt alkalmaztunk. A hosszú és nehéz kísérletek ellenére

a módszer előnyeit az alkalmazásával nyerhető extra információk indokolják. (Lásd 89. referencia és 7.2. fejezet.) A laboratóriumunkban végzett mátrixizolációs kísérletek a világon is az elsők közé tartoznak.

Megteremtettük a lehetőségét a mátrixizolációs Raman, valamint UV-látható spektrumok felvételének is. Erre a célra egy a Bruker IFS 55 spektrométerhez csatolt Raman FRA-106/S egység, illetve egy üvegszál-optikás Ocean Optics HR2000 UV-látható spektrométer alkalmazható.

## 7.2. Jelenlegi kutatási irányok, eredmények

Mátrixizolációs készülékünk építésekor a berendezés, valamint a fűthető effúziós mintabeeresztő rendszer egyik első tesztjét a trimetilszilil-cianid–trimetilszilil-izocianid rendszer vizsgálatával végeztük.<sup>72</sup> A trimetilszilil-cianid és a trimetilszilil-izocianid között szobahőmérsékleten egyensúly áll fenn. Az izomerizáció gyorsan játszódik le, az <sup>1</sup>H-NMR időskáláján a két izomer nem különböztethető meg.

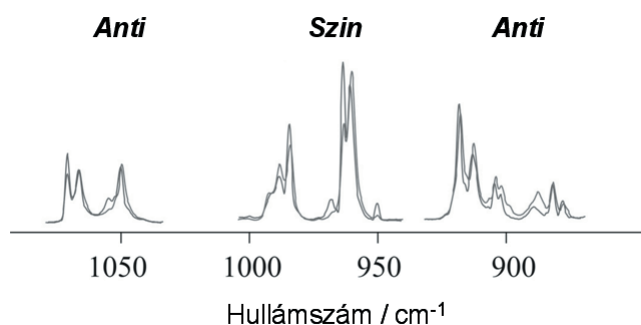


6. Ábra. A hidegablakra kifagyasztott Me<sub>3</sub>SiCN/Me<sub>3</sub>SiNC spektrumának változása az effúziós mintabeeresztő rendszer hőmérsékletének függvényében

Az IR spektrumban kondenzált fázisban is jól elkülönülnek a két izomer C-N nyújtási rezgéséhez tartozó sávok. Mivel így az egyensúlyi vizsgálatokhoz mátrixizolációra nem is volt szükség, ezért elegendő volt – a hirtelen, izomerarányokat konzerváló kifagyasztást kihasználva – a tömény mintát ~100 K hőmérsékletű ablakra kondenzálni. A különböző hőmérsékletű minták kifagyasztása után felvett IR spektrumok (6. ábra) feldolgozásával megkaptuk a két izomer relatív abszorpciós koefficiensét:  $\epsilon_{\text{NC}}/\epsilon_{\text{CN}}=47\pm 30$ , valamint a két izomer közötti szabadentalpia különbséget:  $\Delta G^{\circ}_{298\text{K}}=13,7\pm 2$  kJ mol<sup>-1</sup>. (Hasonló eredményeket kaptunk, amikor a méréseket 9 K-es ~1:1000 minta:Ar mátrixban ismételtük meg.)

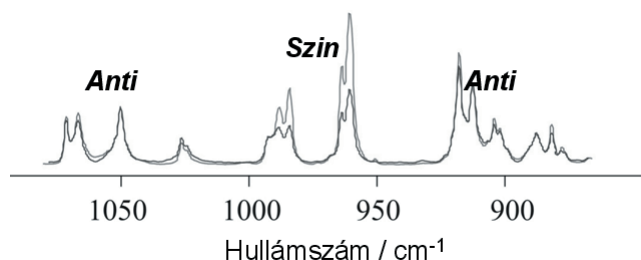
Abban az esetben azonban, amikor a különböző izomerek vagy konformerek spektruma között kisebb a különbség – és/vagy sok konformer létezik – elengedhetetlen a mátrixizoláció használata.<sup>73,74</sup> Az *i*- és *n*-propil-nitritek pl. a nitritesoport helyzete (*szin* vagy *anti*) és az alkilánc téralkata (pl. *gauche* és *transz*) szerint több, hasonló spektrumú konformációt vehetnek fel. Kvantumkémiai számításaink szerint az *i*-propil-nitritnek négy, míg a *n*-propil-nitritnek

nyolc konformere van, amelyek döntő többsége a szobahőmérsékletű elegyben kimutatható arányban jelen van. A kvantumkémiiai számítások eredményeiből azonban az is világos volt, hogy a konformerek közötti csekély különbségek miatt az IR spektrumok egyértelműen nem asszignálhatók – és így a konformerek nem mutathatók ki – pusztán a számított és mért IR spektrumok összevetése alapján. A konformációs viszonyok felderítéséhez tehát további kísérleteket kellett végezni. A felmerülő lehetőségek közül a változtatható hőmérsékletű effúziós mintabeeresztést el kellett vetni, hiszen az alkil-nitritek hőre bomlanak. A spektrumok értelmezéséhez így a szupersonikus jetes konformációs hűtést, valamint azt a tapasztalatot lehetett felhasználni, hogy az alkil-nitritek UV fénnyel történő besugárzás hatására végbemenő bomlása konformerfüggő. A kísérleti eredmények feldolgozása, valamint a konformerek közötti gátmagasságok számítása után megállapítható volt, hogy a jetes hűtés az alkil-lánc mentén tudja hűteni a molekulákat (7. ábra).



7. Ábra. Az *n*-propil-nitrit mátrixizolációs IR spektrumának részletei effúziós és szupersonikus jetes mintabeeresztést alkalmazva

A nitritcsoport szin-anti átrendeződése túl nagy energiájú gát mentén mehet végbe, így a jetes hűtés nem hűti e „reakciókoordináta” mentén a molekulákat. Ezzel ellentétben UV besugárzás esetében a konformerek bomlási sebessége között csak akkor észleltünk számottevő különbséget, ha a két konformerben a nitritcsoport térszerkezete eltérő, azaz *szin* és *anti* (8. ábra). Az IR spektrumok teljes analízise alapján az *i*-propil-nitrit esetében két (esetleg három), míg a *n*-propil-nitrit esetében nyolc konformert sikerült kimutatni.

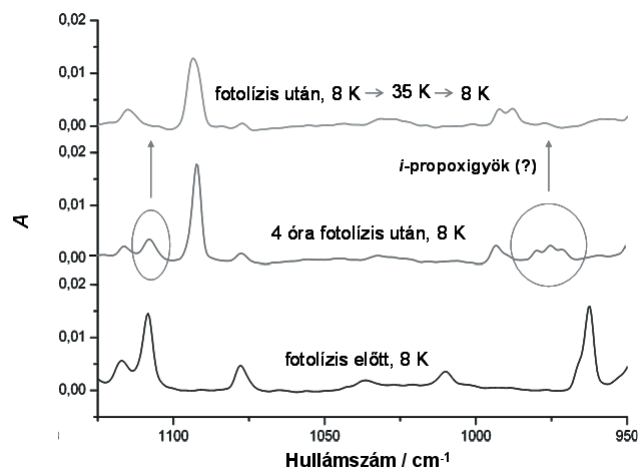


8. Ábra. Az *n*-propil-nitrit mátrixizolációs IR spektrumának részlete közvetlenül leválasztás után, illetve pár perces UV fotolízis után

A propil-nitritekkel folytatott kísérletek során nem csak a konformációs viszonyokat derítettük fel, hanem a fotolízis során képződő termékeket is azonosítottuk.<sup>73,74</sup> Korábbi, más alkil-nitritekkel végzett mátrix fotolízises vizsgálatokban feltételezték, hogy a fotolízis első lépése az NO gyök kihasadása és alkoxi gyök képződése. Mivel a két reaktív gyök ugyanabban a mátrixüregben képződik, ezért

gyorsan tovább is reagálnak egymással HNO (tercier nitritek esetében RNO), valamint a megfelelő aldehid vagy keton képződése közben.<sup>75-83</sup> A gyors reakció miatt az így képződő alkoxi gyököket kizárólag egy korábbi lézer-indukált fluoreszcenciás kísérlettel sikerült kimutatni mátrixban.<sup>84</sup> A körülményektől függően a HNO és az oxovegyületek is tovább reagálhatnak az üregben, amikor nitrozovegyületek képződnek. Ezekkel a korábbi megfigyelésekkel összhangban főtermékként sikerült kimutatnunk HNO-t, acetont, HNO-aceton komplexet, valamint acetaldehidet és nitrozó-metánt az *i*-propil-nitrit fotolízisekor, míg HNO-t, propanolt és *cisz*-1-nitrozó-propanolt az *n*-propil-nitrit fotolízisekor. A fotolízált *i*-propil-nitrit mátrixizolációs IR spektrumának kisintenzitású sávjai között azonban találtunk olyanokat, amelyek pozíciója jó egyezést mutat a gázfázisban diszperz fluoreszcenciával megállapított<sup>85</sup> rezgési átmenetek energiájával. Ezek a sávok tehát tartozhatnak az *i*-propoxigyökhöz. Ezzel az is összhangban van, hogy amikor a mátrixot 35 K-re melegítettük, azaz lehetővé tettük a diffúziót, akkor ezek a sávok eltűntek a spektrumból (9. ábra). Ahhoz, hogy ezeket a sávokat teljes bizonyossággal gyökökhöz tudjuk rendelni, további vizsgálatokra van szükség, hiszen a hőkezelés hatására más okból is eltűnhetnek sávok, pl. akkor, ha a kedvezőtlen helyzetben képződött termékek átrendeződnek, relaxálódnak a mátrixban.

Ilyen igazoló kísérlet lehet a gyökök más módszerrel, pl. pirolízis-jettel történő előállítása. Propil-nitriteket már pirolizáltunk ilyen módszerekkel, de még mind a kísérletek, mind a spektrumok analízise folyamatban van. Különösen fontos ezekben a kísérletekben a megfelelő paraméterek (hőmérséklet, nyomás, koncentráció) pontos optimalizálása, hiszen az alkil-nitritek a körülményektől függően hő hatására többféleképpen bomolhatnak el, többek között képződhet alkoxi gyök és NO,<sup>86</sup> vagy alkil gyök és NO<sub>2</sub>,<sup>87</sup> de előfordulhat nitrit–nitro izomerizáció is.<sup>88</sup>



9. Ábra. Az *i*-propil-nitrit fotolízise Ar-mátrixban, illetve az ezt követő hőkezelés (az IR spektrum részlete)

Legérdekesebb vizsgálataink közé tartoznak a mátrixizolációs VCD (MI-VCD) mérések. Eddig két királis molekulát vizsgáltunk ezzel a technikával, az *R*-2-amino-1-propanolt<sup>89</sup> és az acetyl-L-N-metil-L-alanint (Ac-Ala-NHMe)<sup>72,90</sup>. Mindkét vizsgálat fő tanulsága az volt, hogy sokkonformeres, hígítatlan fázisban vagy oldatban erős intermolekuláris kötések kialakítására képes molekulák

esetében az MI-VCD spektrumok mind a hagyományos VCD, mind a mátrixizolációs IR spektrumok információit kiegészítik. A hagyományos VCD spektrumok esetében ugyanis a különböző konformerek hasonló energianál megjelenő széles, konformerfüggő előjelű sávjai teljesen kiolthatják egymást, amely szerkezetnélküli elmosódott spektrumokat eredményez. Kondenzált fázisban vagy oldatban további probléma lehet, hogy komplexek képződnek, amelyek befolyásolják a VCD sávok előjelét, így a monomerre végzett kvantumkémiai számítások segítségével a kísérleti spektrumot nem lehet értelmezni. MI-VCD technika használatakor ez a probléma kiküszöbölődik. (Ezt tapasztaltuk az Ac-Ala-NHMe  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -oldatban, illetve Ar mátrixban felvett spektruma esetében.) Végül fontos megemlíteni, hogy az MI-VCD spektrumok a mátrixizolációs IR spektrumok asszignációját is segíthetik. A közepes és nagyintenzitású VCD sávok előjele ugyanis nagy megbízhatósággal számítható kvantumkémiai módszerekkel.<sup>91</sup> Így két egymáshoz közel eső rezgési átmenet könnyen megkülönböztethető, ha a megfelelő VCD sávok intenzitása viszonylag nagy, de előjelük ellentétes. (A MI-VCD technika további előnyeit és egyéb részleteket az érdeklődő olvasó a 89. és a 91. referenciákból ismerheti meg.)

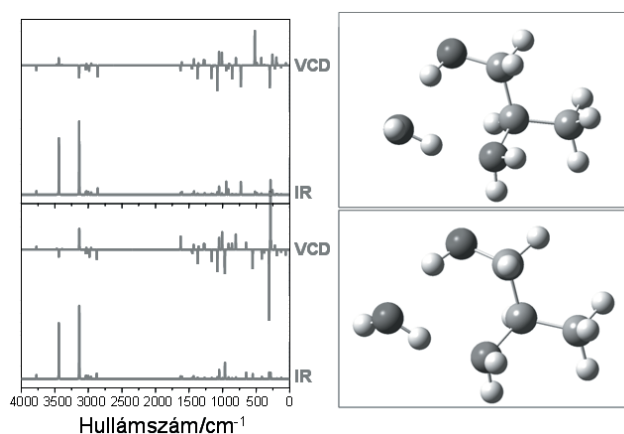
### 7.3. Perspektívák

Mátrixizolációs kutatásainkban mind a technikai lehetőségeket, mind a vizsgálandó rendszerek körét szeretnénk tovább bővíteni.

A technikai fejlesztési tervek között rövid távú célként említhető a pirolízis-jet megbízható működésének megteremtése kb. 1300 °C-ig, valamint kisülési jet építése gyökök generálásához. Klaszterek, nagyobb bioorganikus molekulák, valamint szervesetlen vegyületek vizsgálatához egy magas hőmérsékletű grafitkemencés Knudsen-cella építését tűztük ki célként. Hosszú távú céljaink egyike a mátrixizolációs IR mérésel rokon jet-FT-IR mérés technikai feltételeinek megteremtése. Szintén hasznos bővítési irány lehet a kisülési fűvóka technikához kapcsolódó kvadrupól tömegszelekció kiépítése más laboratóriumok hasonló berendezései alapján. Kevésbé illékony bioorganikus minták mérése céljából el lehet gondolkodni az elektropray és a mátrixizolációs technikák csatolásának lehetőségén.

A mintabeeresztő rendszerek fejlesztésével lehetőség nyílik egyre nagyobb bioorganikus molekulák vizsgálatára. Ezek közül a közeljövőben védett dipeptidek, szabad és védett  $\beta$ -aminosavak vizsgálatát tervezzük. A pontos konformációs viszonyok felderítéséhez – a korábban ismertett kísérleti technikák mellett (pl. hőkezelés) – elengedhetetlenek a pontos *ab initio* és/vagy sűrűségfüggő számítások. Az izolált bioorganikus vegyületek mellett ezek egymással, illetve vízzel alkotott komplexeit is szeretnénk vizsgálni. Ezek közül különösen érdekesek lehetnek a királis-királis, illetve a királis-akirális/prokirális komplexek vizsgálata. Példaként a lehetséges homo- és heterodimerek szerkezetének felderítésén keresztül a királis felismerés molekuláris alapjait érthetjük meg. Jelentős segítséget nyújthat a királis komplexek vizsgálatában az MI-VCD technika. Mint ahogy az a 10. ábrán is látható, királisakirális komplexek esetében nemcsak a királis vegyület rezgései, de a királis környezet

miatt a királis molekulával komplexálódott molekula rezgései, valamint a komplex intermolekuláris kötéseikhez tartozó rezgéseknek is lehet jelentős rotátorerőssége. A példán bemutatott (*R*-2-amino-1-propanol) esetében, a kvantumkémiai számítások szerint, a mátrixizolációs IR spektrumok alapján nem, a mátrixizolációs VCD spektrumok alapján viszont könnyen megkülönböztethető két olyan komplex, amelyben a királis molekulának ugyanaz a konfigurációja és konformációja, de a víz más térállásban komplexálódik (ugyanazon a kötőhelyen) a királis molekulához. Királis komplexek mellett érdekes lehet a királis gyökök mátrixizolációs vizsgálata is. Ezekre a rendszerekre azonban egyelőre még nemcsak a kísérlet nehézkes, de az elmélet és a kvantumkémiai programok sincsenek felkészülve (az elektronspin kölcsönhatása miatt) VCD spektrumaik számítására.



10. Ábra. Az *R*-2-amino-1-propanol egyik konformerének két különböző térszerkezetű vízzel képzett komplexének számított IR és VCD spektruma

A pirolízis-jet alkalmazási határának 1300 °C-ra való növelésével lehetőség nyílik majd alkil- és aril-jodidok C–I kötésének szelektív hasítására. Az így előállított alkil- és arilgyökök mátrixban tovább reagáltathatók, pl. a mátrixba oxigént keverve, majd az alkilgyököt is tartalmazó mátrixot hőkezelve az atmoszférikus folyamatokban is fontos szerepet betöltő alkil és arilperoxi gyökök állíthatók elő.<sup>92</sup> Szintén szerepel terveink között a hidroxil-szubsztituált alkil-peroxi gyökök, illetve ezek vizes komplexeinek vizsgálata.

Mátrixizolációs kísérleteinket szeretnénk teljesen új vizsgálati irányokba is kiterjeszteni, ilyen pl. a csillagközi térben potenciálisan előforduló molekulák (poliaromás szénhidrogének, PAH-k) és (hosszú szénláncú  $\text{C}_n\text{H}$  vagy aromás) gyökök vizsgálata, egzotikus, csak vizes oldatokban közismert szervesetlen molekulák (pl.  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) előállítás, valamint fémorganikus klaszterek és intermedierek vizsgálata.

### Köszönetnyilvánítás

Az ELTE mátrixizolációs berendezésének építéséhez, illetve a mátrixizolációs kutatásokhoz a következő alapítványok és szervezetek nyújtottak anyagi segítséget: FKFP (0131/2001), GVOP-KMA (GVOP-3.2.1-2004-04-0010/3.0), OTKA (F049722 és T047186), OTKA Műszerpályázat, valamint a Magyar Zoltán Felsőoktatási Közalapítvány. A szerzők

köszönetet mondanak Pöpl Lászlónak, Szepes Lászlónak és Torkos Kornélnak a berendezés építése során kapott tanácsokért és alkatrészekért, valamint Mátyus Edit és Pohl Gábor doktoranduszoknak a laborban végzett munkájukért.

### Hivatkozások

- Scherer, J. J.; Paul, J. B.; O'Keefe, A.; Saykally, R. J. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 25–52.
- Levy, D. H.; *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1980**, *31*, 197–225.
- Cradock, S. and Hinchcliffe, A. J. *Matrix Isolation: A Technique for the Study of Reactive Inorganic Species*, Cambridge University Press, **1975**.
- Chemistry and physics of matrix-isolated species*, Andrews, L. and Moskovits, M., Ed.; North-Holland, **1989**.
- Matthew J. A. *Short-Lived Molecules*, Ellis Horwood, **1990**.
- Low Temperature Molecular Spectroscopy*; Fausto, R. Ed., Kluwer Academic: Boston, **1996**.
- Dunkin, I. R. *Matrix-Isolation: A Practical Approach*; Oxford University Press: USA, **1998**.
- Perutz, R. N. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 77–96.
- Perutz, R. N. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 97–127.
- Almond, M. J. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect C*, **1997**, *93*, 3–45.
- Almond, M. J.; Wiltshire, K. S. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect C*, **2001**, *97*, 3–60.
- Lewis, G. N. and Lipkin, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 2801–2808.
- Reiser, A. and Marley, R. *Trans. Faraday Soc.* **1968**, *64*, 1806–1815; and references therein.
- Formation and Trapping of Free Radicals*; Bass, A. M., Broida, H. P. Eds., Academic Press: New York, **1960**.
- Meyer B. *Low Temperature Spectroscopy*; Elsevier: New York, **1971**.
- Whittle, E.; Dows, D. A.; Pimentel, G. C. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1943.
- Momose, T.; Miki, M.; Wakabayashi, T.; Shida, T.; Chan, M.C.; Lee, S. S.; Oka, T. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 7707–7716.
- Momose, T.; Hoshina, H.; Fushitani, M.; Katsuki, H. *Vibr. Spectrosc.* **2004**, *34*, 95–108.
- Lugez, C. L.; Thompson, W.E.; Jacox, M. E.; Snis, A.; Panas, I. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 10345–10358.
- Jacox, M. E. *Chem. Phys.* **1994**, *189*, 149–170.
- Byrd, E. F. C.; Sherrill C. D.; Head-Gordon M. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *42*, 9736–9747.
- Miller, T.A.; Bondybey, V. E.; Tuckett, R. P. *Phil. Trans. Roy. Soc. Series A* **1982**, *307*, 617–631.
- Zilm, K.W. and Grant, D.M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *103*, 2913–2922.
- Nagarathna, H. M.; Choi, H. J.; Montano, P. A. *Trans. Faraday Soc.* **1982**, *78*, 923.
- Purdum, H.; Montano, P. A.; Shenoy, G. K.; Morrison, T. *Phys. Rev. B* **1982**, *25*, 4412.
- Douglas, I. N.; Grinter, R.; Thomson, A. J. *Mol. Phys.* **1974**, *28*, 1377–1388.
- Bulanin, M. O. *J. Mol. Struct.* **1995**, *347*, 73–82.
- Durig, J. R.; Zheng, C.; Deeb, H.; Guirgis, G. A. *J. Mol. Struct.* **2005**, *744*, 3–17.
- Smalley, R. E. Wharton, L.; ; Levy, D. H. *Acc. Chem. Res.*, **1977**, *10*, 139–145.
- Ito, M.; Ebata, T.; Mikami, N.; *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1988**, *39*, 123–147.
- Lovejoy, C. M.; Nesbitt, D. J.; *Rev. Sci. Instrum.*, **1987**, *58*, 807–811.
- Schlata, R.; Lask, G.; Tsay, S. H.; Bondybey, V. E. *Chem. Phys.* **1991**, *155*, 267–274.
- Kohn, D. W.; Clauberg, H.; Chen, P. *Rev. Sci. Instrum.*, **1992**, *63*, 4003–4005.
- Zhang, X.; Friderichsen, A. V.; Nandi, S.; Ellison, G. B.; David, D. E.; McKinnon, J. T.; Lindeman, T. G.; Dayton, D. C.; Nimlos, M. R. *Rev. Sci. Instrum.*, **2003**, *74*, 3077–3086.
- Häber, T.; Schmitt, U.; Suhm, M. A.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 5573–5582.
- Hirabayashi, S. and Hirahara, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *361*, 265–270.
- Hirabayashi, S. and Hirahara, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *366*, 28–33.
- Borho, N.; Suhm, M. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 2885–2890.
- Callegari, C.; Lehmann, K. K.; Schmied, R.; Scoles G. J. *Chem. Phys.* **2001**, *115*, 10090–10110.
- Borba, A.; Gomez-Zavaglia, A.; Lapinski, L.; Fausto, R. *Vibr. Spectrosc.* **2004**, *36*, 79–88.
- Reva, I. D.; Lopes-Jesus, A. J.; Rosado, M. T. S.; Fausto, R.; Eusebio, M. E.; Redinha, J. S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 5339–5349.
- Godfrey P.D.; Brown R. D.; Rodgers F.M. *J. Mol. Struct.* **1996**, *376*, 65–81.
- Ramaekers, R.; Pajak, J.; Lambie, B.; Maes, G. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 4182–4193.
- McDonald, S. A.; Andrews, L. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 3134–3136.
- Ault, B.S.; Steinback, E.; Pimentel, G.C. *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 615–620.
- Nxumalo, L. M.; Andrzejak, M.; Ford, T. A. *Vibr. Spectr.*, **1996**, *12*, 221–235.
- Manceron, L.; Andrews, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 563–568.
- Jacox, M. E.; Thompson, W. E. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 204304.
- Cryochemistry*; Moskovits, M.; Ozin, G. A.; Eds., Wiley: New York, **1976**, Ch. 2.
- Friderichsen, A. V.; Radziszewski, J. G.; Nimlos, M. R.; Winter, P. R.; Dayton, D. C.; David, D.E.; Ellison, G. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1997–1998.
- Jacox, M. E. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 108–115.
- Jacox, M. E.; Thompson, W. E. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1410–1416.
- Maier, J. P. *Mass. Spec. Rev.* **1992**, *11*, 119–135.
- Smith-Gicklhorn, A. M.; Lorenz, M.; Kolos, R.; Bondybey, V.E. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 7534–7542.
- Lin, C. Y.; Krantz, A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, *1316*, 1111–1112.
- Chapman, O. L.; McIntosh, C. L.; Pacansky, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 244–246.
- Pong, R. G. S.; Shirik, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 248–249.
- Maier, G.; Pfriem, S.; Schafer, U.; Matusch, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 520–521.
- Masamune, S.; Sonto-Bachiller, F. A.; Machiguchi, T. Bertie, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4889–4891.
- Irgartinger, H.; Goldmann, A.; Jahn, R.; Nixdorf, M.; Rodewald, H.; Maier, G.; Malsch, K. D.; Emrich, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 993–994.
- Noble, P. N.; Pimentel, G. C. *Spectrochim. Acta Part A* **1968**, *24A*, 797–806.
- Fredin, L.; Hauge, R. H.; Kafafi, Z. H.; Margrave, J. L. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 3542–3545.
- Graham, M. A.; Poliakkoff, M.; Turner, J. J. *J. Chem. Soc. A* **1971**, *36*, 2939–2945.
- Ozin, G. A.; Vander Voet, A. *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 313–318.
- Ozin, G. A.; Mitchell, S. A.; *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.* **1983**, *22*, 674–694.
- Khriachtchev, L.; Pettersson, M.; Runeberg, N.; Lundell, J.; Rasanen, M. *Nature* **2000**, *406*, 874–876.
- Gerber, R. B. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2004**, *55*, 55–78.

68. Griffith, D. W. T. *In Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*; Ed. Sigrist, M. W.; Wiley: New York, **1994**, 471–514.
69. Reedy, G.T.; Ettinger, D.G.; Schneider, J.F.; Bourne, S. *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1602–1609.
70. Kaiser, R. I.; Osamura, Y. *Astrophys. J.* **2005**, *630*, 1217–1223.
71. Mattioda, A. L.; Hudgins, D. M.; Bauschlicher, C. W.; Allamandola, L. J. *Adv. Space Res.* **2005**, *36*, 156–165.
72. Pohl, G. MSc Thesis, Eötvös University, Budapest, **2006**.
73. Mátyus, E. MSc Thesis, Eötvös University, Budapest, **2006**.
74. Mátyus, E.; Magyarfalvi, G.; Tarczay, G. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 450–459.
75. Brown, H. W.; Pimentel, G. C. *J. Chem. Phys.*, **1958**, *29*, 883–888.
76. Jacox, M. E. *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 3373–3379.
77. Jacox, M. E.; Rock, F. L. *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 2899.
78. Müller, R. P.; Russegger, P.; Huber, J. R. *Chem. Phys.*, **1982**, *70*, 281–290.
79. Müller, R. P.; Huber, J. R. *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, 2460–2462.
80. Müller, R. P.; Huber, J. R.; Hollenstein, H. *J. Mol. Spectrosc.*, **1984**, *104*, 209–225.
81. Müller, R. P.; Nonella, M.; Huber, J. R. *Helv. Chim. Acta*, **1984**, *67*, 953–958.
82. Barnes, A. J.; Hallam, H. E.; Waring, S.; Armstrong, J. R. *J. Chem. Soc. – Farad. Trans. 2*, **1976**, *67*, 1–10.
83. Puchowicz, D.; Adamus, J.; Gebicki, J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2000**, *N9*, 1942–1945.
84. Chiang, S.-Y.; Hsu, Y.-C.; Lee Y.-P. *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 81.
85. Jin, J.; Sioutis, I.; Tarczay, G.; Gopalakrishnan, S.; Bézant, A.; Miller, T. A. *J. Chem. Phys.*, **2004**, *121*, 11780–11797.
86. Wang, J.; Sun, Z.; Zhu, X. *J. Chem. Phys. Lett.* **2001**, *340*, 98–102.
87. Eberhard, J.; Howard, C. J. *Int. J. Chem. Kin.* **1996**, *28*, 731–740.
88. Nguyen, M. T.; Le, H. T.; Hajgató, B.; Veszprémi, T.; Lin, M. C. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4286–4291.
89. Tarczay, G.; Magyarfalvi, G.; Vass, E. *Ang. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1775–1777.
90. Pohl, G.; Perczel, A.; Vass, E.; Magyarfalvi, G.; Tarczay, G., to be submitted.
91. Stephens, P. J.; Devlin, F. J. *Chirality* **2000**, *12*, 172–179.
92. Nandi, S; Blanksby, S. J.; Zhang, X.; Nimlos, M. R.; Dayton, D. C.; Ellison, G. B. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 7547–7556.

### The Matrix-Isolation Technique: From Complexes to Radicals

The article gives a concise introduction to matrix isolation and its applications. After an introduction and historical overview we describe the main spectroscopic methods usually applied in the study of matrices. A chapter introduces the fundamentals of related techniques, such as cryogenic solutions, supersonic jet studies and helium nanodroplets. The main application areas of the method: conformational analysis, studying radicals, reaction intermediates and exotic species are illustrated with a few examples.

The matrix isolation apparatus built recently at the Eötvös Loránd University is described. The results produced so far with the instrument are presented. including the conformational analysis and photochemistry of propyl-nitrites, the first applications of matrix isolation vibrational circular dichroism spectroscopy to flexible molecules capable of hydrogen bonding in the condensed phase. The presently available experiments with the setup and our future research and instrument building plans are also sketched.