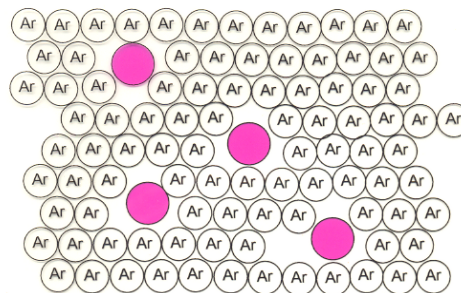


Prinzip der Matrixisolation:

Die Matrixisolationstechnik wurde erstmals in den 50er Jahren angewandt und hat sich seitdem zu einer Standardmethode zum Nachweis reaktiver Moleküle entwickelt.¹⁾

Das Prinzip der Matrixisolation ist einfach zu verstehen. Die Situation der zu untersuchenden Moleküle ist mit der von Rosinen im Kuchen einer sparsamen Hausfrau vergleichbar. Sie sind bei tiefer Temperatur in sehr niedriger Konzentration (ca. 0.1%) in einem festen, inerten Matrixmaterial – meist einem festes Edelgas - eingebettet. Dadurch werden Diffusionsvorgänge unterdrückt und unerwünschte Folgereaktionen (z. B. Dimerisierungen) verhindert.



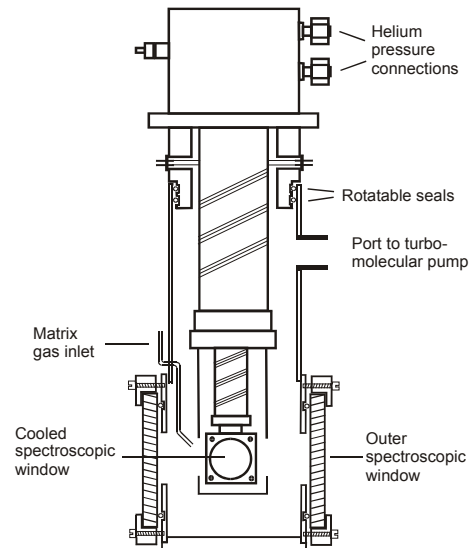
Prinzip der Matrixisolation: Wie Rosinen in einem Kuchen, so sind Substratmoleküle in einem inerten, festen Wirtsgitter Argon-Atomen isoliert und können nicht miteinander reagieren.

Die Experimente werden bei sehr tiefen Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt (ca. 10 K) durchgeführt. Dadurch werden auch die Reaktionsgeschwindigkeiten monomolekularer Reaktionen (z. B. Umlagerungen) stark herabgesetzt, so dass Moleküle, die unter „normalen“ Umgebungsbedingungen nur sehr kurzlebig sind und sich dadurch einer direkten Beobachtung entziehen, über Stunden und Tage stabil sind und mit spektroskopischen Methoden untersucht werden können.

Matrix-Materialien: Es finden feste Edelgase oder Stickstoff bei tiefen Temperaturen (10 – 20 K) Verwendung. Sie sind optisch transparent vom Vakuum-UV- bis zum fernen IR-Bereich. Feste, glasartig erstarrte organische Lösungsmittel (organische Gläser) sind eine Alternative bei der man mit Temperaturen des flüssigen Stickstoffs (77 K) auskommt. Sie sind gut geeignet für UV/Vis-Spektroskopie.

Spektroskopische Methoden: Die am häufigsten angewendeten Methoden sind IR- und UV/Vis-Spektroskopie. Daneben finden auch Phosphoreszenz-, Fluoreszenz-, Raman- und ESR-Spektroskopie Anwendung.

Apparative Voraussetzungen: Zur Erzeugung von Temperaturen bis zu 8 K werden oft sogenannte „Closed-Cycle“-Kühlmaschinen verwendet. Sie verwenden Helium als Arbeitsgas, das in einem geschlossenen Kreislauf abwechselnd in einem Kompressor-Modul komprimiert und in einem Expander-Modul entspannt wird. Nach dem Prinzip eines umgekehrten Sterling-Motors wird dabei Kälte erzeugt.



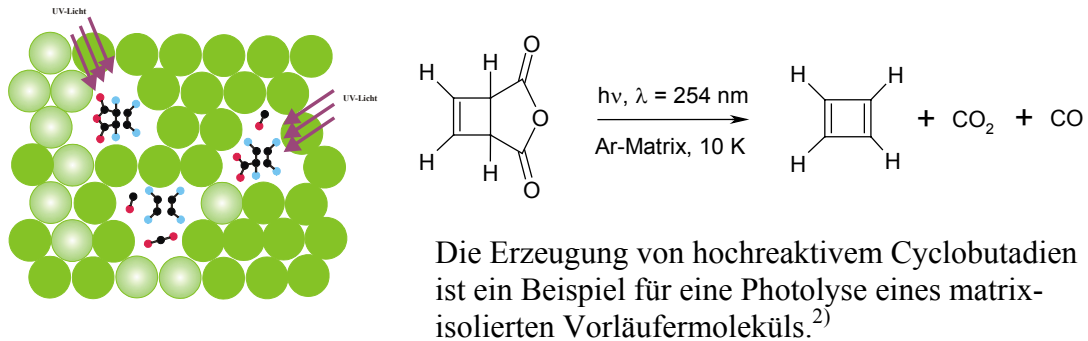
Schematisierter Querschnitt durch das Expander-Modul eines solchen „Displex-Closed-Cycle-Systems“.

Außerdem finden Kryostate, die mit flüssigem Helium (bis 4 K) oder mit flüssigem Stickstoff (bis 77 K) betrieben werden, Verwendung. Der Matrixträger, auf dessen Oberfläche die Matrix erzeugt wird, besteht aus einem am kalten Ende des Expanders befestigten spektroskopischen Fenster eines für die Untersuchungsmethode geeigneten Materials (CsI, KBr für IR, Quarz, Saphir, BaF₂ für UV/Vis etc.). Er ist von einem Vakuum-Mantel mit entsprechenden optischen Fenstern umgeben.

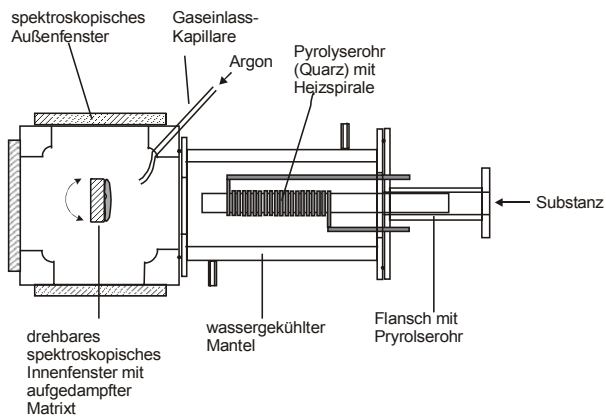
Zur Erzeugung der Matrix wird eine Gasmischung aus Matrix-Material und der zu untersuchenden Substanz (z.B. Substrat/Argon, 1:1000) über eine Gaszuführung auf die Oberfläche des kalten Matrix-Fensters aufgedampft. Alternativ kann die zu untersuchende Substanz auch über einen separaten Einlass mit einem hohen Überschuss des Matrixmaterials kokondensiert werden, wie z. B. bei der Kombination von Hochvakuumblitzpyrolyse und Matrixisolation.

Erzeugungsmethoden für reaktive Moleküle:

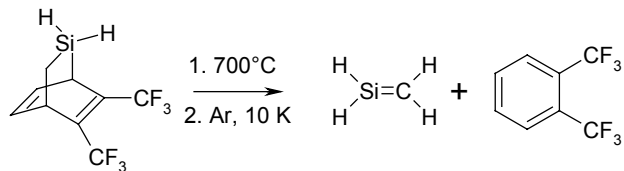
(a) in-situ-Photolyse eines stabilen Vorläufermoleküls in der Matrix;



(b) Erzeugung der reaktiven Spezies in der hochverdünnten Gasphase direkt vor der Kondensation (z. B. Hochvakuum-Blitzpyrolyse, Mikrowellenentladung)



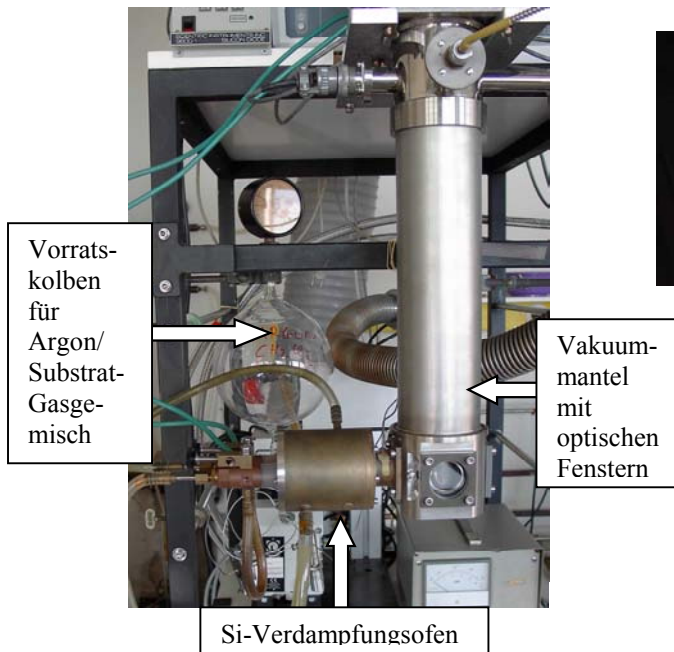
Apparatur zur Hochvakuum-Blitzpyrolyse in Kombination mit Matrixisolation



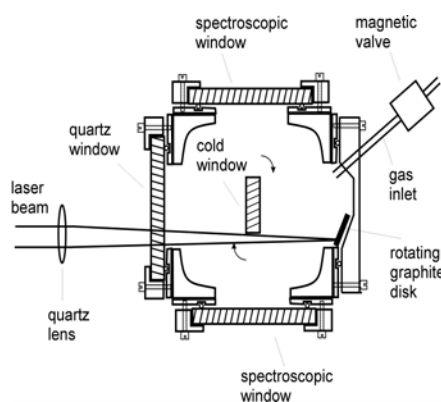
Die Erzeugung von matrixisoliertem Silaethen ist Beispiel für die Kombination von Hochvakuum-Blitzpyrolyse und Matrixisolation.³⁾

(c) Reaktionen von Atomen bei tiefen Temperaturen in Matrices

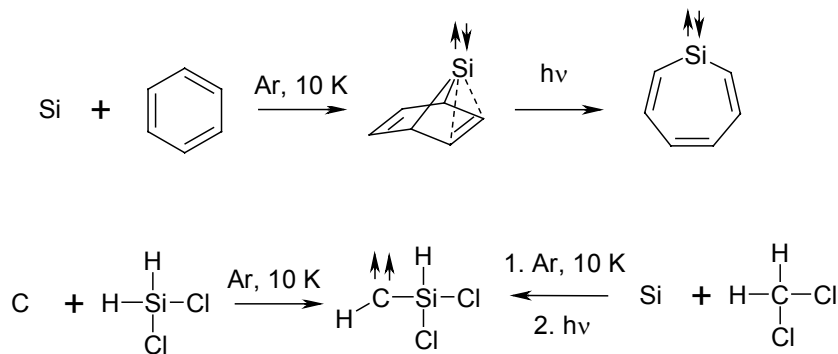
Bei diesem Verfahren kondensiert man einen Strom gasförmiger Atome und ein Gemisch aus einem Substratmolekül und einem Edelgas gemeinsam auf dem Matrixträger bei 10 K. Man verwendet relativ „hohe“ Konzentrationen (1:250 bis 1:100), so dass sich aus statistischen Gründen einige Atome und Substratmoleküle nahe genug kommen und bei den tiefen Temperaturen reagieren können. Auf diese Weise ist es oft möglich die primären Reaktionsprodukte, wie Komplexe zwischen Atom und Substrat, direkt spektroskopisch zu untersuchen.



Matrix-Apparatur zur Untersuchung der Reaktionen von atomarem Silicium unter Matrixbedingungen.



Apparatur zur Erzeugung von atomarem Kohlenstoff durch Laserablation von Graphit in Kombination mit Matrixisolation



Beispiele für die Reaktionen von atomarem Silicium und atomarem Kohlenstoff unter Matrixbedingungen⁴⁾

1) **Übersichtsartikel:** H. Schnöckel, S. Schunck, „Matrixisolation: Erzeugung und Nachweis reaktiver Moleküle“, *Chem. unserer Zeit* **1987** 21, 73-81; G. M. Lask, R. Schlachta, V. E. Bondybey, „Erzeugung und spektroskopische Untersuchung transienter Moleküle“, *Chem. unserer Zeit* **1994**, 28, 241-252; M. E. Jacox, „The spectroscopy of molecular reaction intermediates trapped in solid rare gases“, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 108-115.

Monographien: H. E. Hallam (Hrsg.), *Vibrational Spectroscopy of Trapped Species*, John Wiley&Sons, London, **1973**; L. Andrews, M. Moskovits (Hrsg.), *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species*, Elsevier, Amsterdam, **1989**; I. R. Dukin, *Matix-Isolation Techniques – A Practical Approach*, Oxford University Press, New York, **1998**.

2) G. Maier, H.-G. Hartan, T. Sayrac, „Cyclobutadien – ein quadratisches Singulett-Molekül?“, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 252-253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1976**, 15, 226-228.

3) G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, „Silaethen“, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 597; H. P. Reisenauer, G. Mihm, G. Maier, „Reversible Photo-Isomerization between Silaethenes and Methylsilylenes (Methylsilanediyls)“, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, 21, 854.

4) G. Maier H. P. Reisenauer, “Reactions of silicon atoms with benzene: A matrix spectroscopic study” *Eur.J.O.C.* **2003** 3, 488-491; P. R. Schreiner, H. P. Reisenauer, W. D. Allen, K. W. Sattelmeyer, “Triplet H-C-SiHCl₂: Combined Matrix-IR and CCSD(T) Identification, and the Role of the Open Shell Singlet State”, *Org. Lett.* **2004** 6, 1163-1166.