

Forschungsschwerpunkte – Prof. Dr. Stefanie Dehnen

Professorin Stefanie Dehnen ist eine Expertin für hochinnovative, äußerst anspruchsvolle und zugleich nachhaltige anorganische und elementorganische Synthese. In den vergangenen zwei Jahrzehnten hat sie wesentliche Beiträge zur Chemie von Clusterverbindungen und deren kreativer Erweiterung auf die Materialwissenschaften geleistet – Entwicklungen, die international Aufsehen erregt haben und weltweit nachgeahmt werden und die zur Revision von Lehrbuchwissen beitragen.

Zwischen einzelnen Atomen und makroskopischen Festkörpern, wie wir sie als Werkstoffe kennen, liegen – räumlich und zeitlich betrachtet – Welten. Clusterverbindungen sind hierbei sowohl der Größe nach als auch auf der Zeitskala des Bildungsprozesses von ausgedehnten Materialien das entscheidende Bindeglied zwischen kleinen, definierten und typischerweise löslichen Metallkomplexen und den größeren, aber atomar nicht mehr definierten Nanopartikeln, die ihrerseits eine Zwischenstufe auf dem Weg in die makroskopische Welt darstellen. Wie Nanopartikel weisen Clustermoleküle aufgrund der großen Zahl an (Halb-)Metallatomen ungewöhnliche optische Eigenschaften und Reaktivitäten auf, besitzen aber im Gegensatz zu Ersteren eine exakt definierte Zahl an Atomen. Wie (Halb-)Metallnanopartikel tragen sie zur Lösung von Zukunftsproblemen wie Energietransfer und -speicherung oder nachhaltiger Synthese bei. Dank ihrer mit atomarer Auflösung bekannten Zusammensetzung und Molekülstrukturen können anhand von Clusterverbindungen jedoch zusätzlich relevante Kenntnisse über die zugrunde liegenden chemischen Bindungsverhältnisse und die daraus folgende Reaktivität gewonnen werden. Beides sind essenzielle Voraussetzungen für ein effizientes Design innovativer Funktionsmaterialien für die Zukunft.

Die größte Herausforderung im Bereich der Clusterchemie ist bis heute deren kontrollierte Synthese – muss man diese ungewöhnlichen Moleküle doch in ihrem Zwischenstadium „einfangen“ und so davon abhalten, zu größeren Aggregaten und schließlich Feststoffen mit einer unzählbar großen Zahl an Atomen weiter zu reagieren. Hier kommt die Expertise von Stefanie Dehnen ins Spiel, die mit ihrer Arbeitsgruppe das Design und die Erzeugung maßgeschneiderter Cluster sehr unterschiedlicher Größen und Formen sowie einer großen Variationsbreite unterschiedlicher Zusammensetzungen untersucht. Ein innovativer Synthesansatz gekoppelt mit detaillierter quantenchemischer Analyse ist das Erkennungsmerkmal der Forschung von Stefanie Dehnen, mit der sie die moderne Clusterchemie seit einigen Jahren

weltweit prägt. Das synthesechemische Konzept beruht auf einem kombinatorischen Ansatz, über den man in sehr eleganter und effizienter Weise zu einer Vielfalt an neuartigen Verbindungen und funktionalen Materialien gelangt: Es kommen hierbei typischerweise Ausgangsstoffe zum Einsatz, die Atome zweier unterschiedlicher Hauptgruppenelemente beinhalten, die dann um (mindestens) eine zusätzliche Komponente erweitert werden, um bestimmte Verbindungsklassen mit jeweils spezifischen Eigenschaften zu erhalten. Die entscheidende Erweiterung erfolgt entweder durch eine weitere Elementsorte oder einen funktionalisierten organischen Liganden. Im ersten Fall resultieren mehrkomponentige anorganische Cluster oder Netzwerke derselben, im zweiten sind es anorganisch-organische Hybridcluster. Die Wahl der Elementkombination des zugrunde liegenden Zweikomponentenbausteins und der erweiternden Komponente erlaubt eine gezielte Feineinstellung der strukturellen, elektronischen und chemischen Eigenschaften der resultierenden Verbindungen, die sich unterschiedlichen Produktfamilien zuordnen lassen.

Eine der Produktfamilien beinhaltet sogenannte Chalkogenidometallat-Cluster. Solche Verbindungen lassen sich als aus schwereren Atomen bestehende Verwandte der Silikate verstehen. Diese Verbindungen stellen mitunter einzigartige Alkalimetall-Ionenleiter dar und sind so für die Entwicklung neuartiger Feststoffbatterien von großer Bedeutung. Stefanie Dehnen und ihre Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter haben sich bei dieser Chemie in den vergangenen zehn Jahren verstärkt nachhaltigen Synthesemethoden verschrieben und unter Verwendung von „ionischen Flüssigkeiten“ – modernen Reaktionsmedien mit sehr geringer Umweltbelastung, guter Rezyklierbarkeit und zugleich großer Varianz an Eigenschaften – die Synthesen von Chalkogenidometallaten nahe der Raumtemperatur anstatt bei sehr hohen Temperaturen durchgeführt. Neben diesen angenehmen Effekten hinsichtlich der Ressourceneffizienz lassen sich auf diesem Wege zudem sehr ungewöhnliche Clusterstrukturen realisieren – etwa ein kugelförmiges Molekül aus knapp 200 Zinn-, Germanium- und Selen-Atomen mit einem inneren Hohlraum von gut 1 nm Durchmesser, den man als „Nanoreaktor“ für chemische Reaktionen nutzen kann.

Eine zweite Familie von Clusterverbindungen unterscheidet sich von ersterer dadurch, dass auf der Oberfläche der nanoskaligen Minikugeln funktionelle organische Gruppen angebunden sind – Kohlenwasserstoff-Moleküle mit einer reaktiven Stelle, an der weitere chemische Reaktionen stattfinden können. Bei solchen Hybridclusterverbindungen ist die Variationsbreite noch größer, weil sowohl der anorganische „Clusterkern“ als auch die organische „Clusterhülle“ erweitert und die Eigenschaften des chemischen Stoffes somit noch gezielter eingestellt werden können. Über die Anbindung bioorganischer Moleküle lassen sich zum

Beispiel zinn- sowie schwefelbasierte bioaktive Stoffe generieren. Wie die Gruppe erstmals zeigen konnte, führen spezielle Kombinationen der beiden Clusterbestandteile darüber hinaus zur Bildung amorpher (das heißt nicht kristalliner) Materialien für die kostengünstige Konversion von infrarotem in weißes Laserlicht, was für die Entwicklung neuartiger Laserprojektionstechniken interessant ist.

Eine andere Wahl der beteiligten Elementgruppen führt zur Bildung anionischer (das heißt negativ aufgeladener) „Zintl“-Cluster, die ausschließlich Atome von Metallen oder Halbmetallen beinhalten. Diese Cluster sind nach Eduard Zintl benannt, dem ersten Forscher, der sich gezielt mit dieser Sorte ungewöhnlicher Metall-Polyanionen beschäftigte. Während Zintl allerdings nur Cluster untersuchte, deren Atome vom gleichen chemischen Element stammten, stehen heutzutage bevorzugt heteroatomare Cluster im Fokus. Stefanie Dehnen und ihre Gruppe sind dafür bekannt, bis zu drei Atomsorten in solchen intermetallischen Molekülen zu vereinen und alle daraus resultierenden Stoffeigenschaften im Detail zu studieren. Das charakteristische Synthesekonzept erlaubt es dem Team, die Kombinationsmöglichkeiten, die das Periodensystem der Elemente mit seinen gut 80 (halb)metallischen Elementen bereitstellt, in voller Breite und zugleich sehr systematisch auszuschöpfen und so aus dem Spektrum an resultierenden physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser hochreaktiven Metallpartikel die gewünschten Charakteristika präzise zu selektieren. Neben beispiellosen Clusterstrukturen ergeben sich hierbei zudem neuartige Bindungsformen und davon abgeleitete Konsequenzen der gewählten Elementkombinationen, die bisher so nicht beschrieben worden sind. In einer der neuesten Arbeiten wurde beispielsweise von einem aus 13 Atomen bestehenden Metallcluster aus Thorium- und Bismut-Atomen berichtet, der einen großen Ringstrom und damit signifikante π -Aromatizität aufweist – eine Eigenschaft, die man typischerweise von organischen Molekülen wie Benzol oder dem in der Biologie verbreiteten Porphyrinsystem kennt. Neben solchen fundamentalen und grenzüberschreitenden Studien wird an der Verwendung der Cluster als neuartigen, „superatomaren“ Katalysatoren zur Aktivierung kleiner Moleküle geforscht.

In der ausgeprägten Interdisziplinarität und Kooperationsfreude entfaltet die Forschung von Stefanie Dehnen – zusätzlich zu der inhärenten chemischen Kombinatorik – ihre typische, spannende und zweckmäßige Diversität.