

**Chirale Adsorption**

# N-Heterocyclische Carbene mit und ohne Thiophen-Substituent: Chirale Adsorption und unidirektionale Rotation auf Au(111)

Natasha Khera<sup>+</sup>, Ningwei Sun<sup>+</sup>, Soyoun Park, Pranjit Das, Kwan Ho Au-Yeung, Suchetana Sarkar, Franz Plate, Roberto Robles, Nicolas Lorente, Franziska S.-C. Lissel,\* und Francesca Moresco\*

**Abstract:** N-Heterocyclische Carbene sind hocheffektive Liganden zur Verankerung funktioneller organischer Moleküle auf Metalloberflächen und Nanopartikeln, wodurch die Bildung selbstorganisierter Monoschichten erleichtert wird. Ihre Adsorption auf Oberflächen ist jedoch schwer vorherzusagen und zu kontrollieren, und die Geometrie von NHC-Derivaten auf Goldoberflächen sowie die Rolle von Gold-Adatomen stehen im Zentrum wissenschaftlicher Diskussionen. Hier präsentieren wir zwei Moleküle welche auf einem Benzimidazol-NHC Motiv basieren, eines mit einem Thiophen-Substituenten und das andere mit einem Br-Atom. Mittels Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopie (RTM) zeigen wir, dass beide Moleküle planar auf Au(111) adsorbieren und auf der Oberfläche chiral sind. Unsere Ergebnisse deuten darauf hin, dass in beiden Fällen ein Komplex zwischen NHC und einem Gold-Adatom gebildet wird. Nach Spannungspulsen mit der RTM-Spitze bewegen sich beide Komplexe durch inelastische Tunnel-Elektronen. Für das Derivat mit Thiophen beobachten wir eine schrittweise 60°-Rotation um das S-Atom in eine Richtung. Die Drehrichtung wird sowohl durch die Chiralität als auch durch die Position des angewendeten Impulses bestimmt. Im Gegensatz dazu bewegt sich das NHC-Derivat ohne Thiophen lateral auf der Oberfläche. Adsorption, Bindung an Goldatome und Bewegung werden durch Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen und Bildsimulationen unterstützt und diskutiert.

N-Heterocyclische Carbene (NHCs) sind vielversprechende Liganden zur Bildung selbstorganisierter Monoschichten (SAMs) auf Metalloberflächen und Nanopartikeln. Aufgrund ihrer Fähigkeit, eine starke kovalente Bindung zu Gold einzugehen, sowie ihrer einzigartigen elektronischen Eigenschaften stellen NHCs eine leistungsfähige Alternative zu thiolbasierten Ankern für die Oberflächenmodifikation dar.<sup>[1]</sup>

Die ersten Untersuchungen zur Adsorption und Diffusion einzelner NHC-Moleküle auf einer Goldoberfläche mittels Rastertunnelmikroskopie (RTM) wurden durchgeführt, um zu verstehen, wie NHC-SAMs entstehen.<sup>[2]</sup> Diese Studien offenbarten einen scheinbaren Widerspruch: Obwohl NHCs dafür bekannt sind, eine stabile Bindung zu Gold auszubilden, zeigen sie häufig eine hohe Mobilität auf der Au(111)-Oberfläche. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden der Adsorptionsmodus von NHCs auf Gold sowie die Rolle der Oberflächen-(Ad)Atome untersucht und diskutiert. Es wurde vorgeschlagen, dass NHCs bei der Adsorption eine einzelne stabile kovalente Bindung mit einem Goldatom eingehen.<sup>[3]</sup> Jedoch kann das Goldatom, abhängig von den lateralen Substituenten des NHCs, der Oberflächenbedeckung und weiteren Faktoren, entweder direkt in die Oberfläche eingebunden sein, wodurch das NHC fest verankert wird, oder es kann als Adatom auf der Oberfläche vorliegen und somit mit dem NHC einen hochmobilen organometallischen Komplex bilden.<sup>[2,4]</sup> Im letzteren Fall wurde die Bewegung des vertikal adsorbierten NHC–Au-Komplexes als „Ballbot-Bewegung“ bezeichnet. Zusätzliche Studien haben nicht nur die Bildung der NHC–Au-Bindung bestä-

[\*] N. Khera,<sup>+</sup> P. Das, Dr. K. H. Au-Yeung, S. Sarkar, F. Plate, Dr. F. Moresco  
Center for Advancing Electronics Dresden TU Dresden, 01062 Dresden, Germany  
E-mail: francesca.moresco@tu-dresden.de  
Dr. N. Sun,<sup>+</sup> S. Park, Prof. F. S.-C. Lissel  
Institute of Macromolecular Chemistry Leibniz Institute of Polymer Research  
Hohe Strasse 6, Dresden, Germany  
S. Park, Prof. F. S.-C. Lissel  
Institute for Applied Polymer Physics,  
TU Hamburg, 21073 Hamburg, Germany  
E-mail: franziska.lissel@tuhh.de

Dr. R. Robles  
Centro de Física de Materiales CFM/MPC (CSIC-UPV/EHU)  
20018 Donostia-San Sebastián, Spain

Dr. N. Lorente  
Centro de Física de Materiales CFM/MPC (CSIC-UPV/EHU) and Donostia International Physics Center  
20018 Donostia-San Sebastián, Spain

[†] N. Khera und N. Sun haben in gleichen Teilen zu dieser Arbeit beigetragen.

© 2025 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

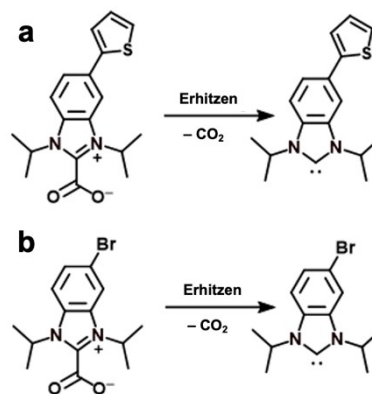
tigt,<sup>[3]</sup> sondern auch die beiden möglichen Bindungsarten von Goldatomen an das NHC. Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Adsorptionsgeometrie auf der Oberfläche sowie die Bedingungen, die eine vertikale oder planare Adsorption begünstigen. Zunächst wurde eine vertikale Adsorption von isolierten NHC-basierten Verbindungen beschrieben, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen zu selbstorganisierten Monoschichten (SAMs) überein. Weitere Untersuchungen zeigten jedoch ein breites Spektrum verschiedener Adsorptionsgeometrien, bei denen die NHC-Gruppe nicht immer senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet ist, sondern in mehreren Fällen auch planar und flach vorliegt.

Verschiedene Studien deuten darauf hin, dass die Adsorptionsgeometrie maßgeblich von der spezifischen molekularen Struktur abhängt. Dabei bildet das Carben-Kohlenstoffatom stets eine einzelne Bindung mit einem Goldatom –entweder als Bestandteil der Oberfläche oder als Adatom.<sup>[3,5]</sup>

Jedoch gibt es selbst für relativ einfache NHCs widersprüchliche Berichte darüber, ob sie auf der Oberfläche eine aufrechte oder eine flach liegende Konfiguration einnehmen.<sup>[1b,5c,6]</sup> Eine kürzlich durchgeführte Untersuchung von NHC-Monoschichten auf dünnen Goldfilmen unter Umgebungsbedingungen wies auf einen dynamischen Bindungsmodus hin, bei dem sich die Orientierung des Carbenzentrums mit der Adsorptionszeit von aufrecht zu flach verändert.<sup>[7]</sup>

Aufgrund ihrer Stabilität und chemischen Vielseitigkeit etablieren sich NHCs daher derzeit als Modellsystem neuer Ankergruppen, allerdings ist ihre Anwendung durch die bislang weder voll verstandenen noch voll kontrollierbaren Adsorptionseigenschaften auf der Goldoberfläche eingeschränkt. Aus der Perspektive von Einzelmolekülmaschinen<sup>[8]</sup> und für die Entwicklung nanoskaliger molekularer Geräte welche Berechnungen durchführen,<sup>[8a]</sup> Arbeit erzeugen,<sup>[9]</sup> oder Energie speichern können,<sup>[10]</sup> stellen NHC–Au-Komplexe dennoch eine vielversprechende Designstrategie dar, da sie sowohl vertikale als auch planare Geometrien mit unterschiedlicher Ankerstärke ermöglichen. Durch inelastische Tunnel-Elektronen eine kontrollierte Rotation eines einzelnen Moleküls auf einer Oberfläche zu erreichen, ist seit Langem ein faszinierendes Forschungsziel,<sup>[11]</sup> und es wurden bereits einige wenige Beispiele für eine durch Tunnel-Elektronen angeregte unidirektionale Rotation sowohl von planar als auch von vertikal verankerten Molekülen berichtet.<sup>[8b,12]</sup> Kürzlich wurde ein einzelmolekularer Rotor auf NHC-Basis vorgestellt,<sup>[13]</sup> während sich auf der Oberfläche bewegliche Ballbot-artige NHCs zu kovalenten Ketten verknüpfen ließen.<sup>[4]</sup> Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass über weitere Designvariationen auch komplexere, anpassbare Nanomaschinen und vertikale Rotoren möglich sind.

In dieser Arbeit untersuchen wir die Adsorption und Bewegung von NHCs auf einer Au(111) Oberfläche. Zum einen wird ein Benzimidazol-NHCs mit einem lateralen Thiophen-Substituenten (NHC<sup>i</sup>Pr–T) verwendet, also ein System mit zwei potenziellen Bindungsstellen zu Gold: Carben und Schwefel (Abb. 1a). Zum Vergleich betrachten



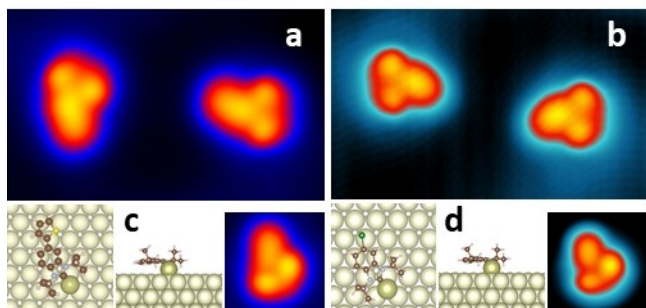
**Abbildung 1.** (a) NHC<sup>i</sup>Pr–T und (b) NHC<sup>i</sup>Pr–Br Carboxylat-Präkusoren vor und nach dem Erhitzen. Im Zuge der Sublimation wird die CO<sub>2</sub>-Eliminierung thermisch induziert.

wir ein ähnliches Molekül, welches aber statt Thiophen einen Brom-Substituenten trägt (NHC<sup>i</sup>Pr–Br) uns so nur über das Carben eine Bindung zu Gold ausbilden kann (Abb. 1b)

Durch Tieftemperatur-RTM-Messungen, unterstützt durch Dichtefunktionaltheorie (DFT) Berechnungen, stellen wir fest, dass beide Derivate bei der Adsorption auf der Au(111)-Oberfläche jeweils einen NHC–Au-Komplex mit einem Gold-Adatom bilden. Aufgrund der van-der-Waals-Wechselwirkungen adsorbieren diese metallorganischen Komplexe flach auf Au(111). Wird das System durch inelastische Tunnel-Elektronen angeregt, zeigt das Thiophen-Derivat NHC<sup>i</sup>Pr–T eine schrittweise unidirektionale 60°-Rotation um das S-Atom, während NHC<sup>i</sup>Pr–Br lateral über die Oberfläche bewegt wird.

## Ergebnisse und Diskussion

Das molekulare Design der untersuchten Verbindungen profitiert von der einfachen strukturellen Modifizierbarkeit der NHCs (siehe Hintergrundinformationen für die Synthese und chemische Charakterisierung). In 1,3-Diisopropyl-6-(thiophen-2-yl)-1H-benzo[d]imidazol-3-ium-2-carboxylat (NHC<sup>i</sup>Pr–T) bietet das Thiophen eine zusätzliche, wenn auch schwache Ankeroption, während in 5-Bromo-1,3-diisopropyl-1H-benzo[d]imidazol-3-ium-2-carboxylat (NHC<sup>i</sup>Pr–Br) das Thiophen durch ein Bromatom ersetzt ist. In beiden Verbindungen ist das Carben initial durch eine Carboxylatgruppe maskiert, die sich beim Erhitzen unter Vakuum unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> spaltet (siehe auch Hintergrundinformationen, Abb. S12). Mit den reinen NHC-Carboxylat-Vorstufen wurden beide NHCs durch Sublimation auf die Au(111)-Oberfläche abgeschieden. Die Sublimation erfolgte bei Raumtemperatur unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV) (siehe Hintergrundinformationen für Details). RTM-Bilder (Abb. 2a,b und Abb. S14), die bei T=5 K aufgenommen wurden, zeigen isolierte einzelne NHC<sup>i</sup>Pr–T- und NHC<sup>i</sup>Pr–Br-Moleküle. Die Moleküle adsorbieren sowohl auf FCC- als auch auf HCP-Terrassen



**Abbildung 2.** Experimentelle RTM-Bilder von (a) NHCiPr-T und (b) NHCiPr-Br adsorbiert auf der Au(111)-Oberfläche, die zwei Chiralitäten zeigen. Bildgröße: 5 nm × 3 nm,  $V=0,2$  V, (a)  $I=50$  pA, (b)  $I=7$  pA aufgrund der hohen Mobilität des Moleküls. Adsorptionsgeometrien von (c) NHCiPr-T und (d) NHCiPr-Br auf Au(111) mit einem Gold-Adatom am Carben-Kohlenstoffatom, berechnet mittels DFT, sowie die entsprechenden berechneten RTM-Bilder (Bildgröße: 2 nm × 2 nm,  $V=0,5$  V).

(siehe Übersichtsaufnahmen mit Oberflächenrekonstruktion in Abb. S14, aus denen auch die die vorherige Oberflächenorientierung hervorgeht). Im Gegensatz zu früheren Berichten über vertikal auf der Au(111)-Oberfläche stehende NHCs,<sup>[1b,3a, 5c, 6]</sup> adsorbieren sowohl NHCiPr-T als auch NHCiPr-Br in allen beobachteten Fällen flach auf Au(111).

In den RTM-Bildern erscheint NHCiPr-Br (Abb. 2b, Abb. S14b) sehr ähnlich zu NHCiPr-T (Abb. 2a, Abb. S14a), jedoch kürzer aufgrund der fehlenden Thiophengruppe (siehe Hintergrundinformationen Abb. S15 für einen direkten Vergleich). Darüber hinaus ist NHCiPr-Br auch bei niedrigen Temperaturen sehr mobil auf der Oberfläche, sodass eine Abbildung nur bei sehr niedrigen Tunnelströmen ( $I < 10$  pA) möglich ist. In einigen Fällen bilden sich Dimere, in denen zwei Moleküle an der Br-Position interagieren (Abb. S14). Beide Moleküle sind pro-chiral, das heißt, sie zeigen bei der Adsorption auf einer Oberfläche zwei unterschiedliche Konformationen mit Spiegelsymmetrie. Beide Chiralitäten treten nahezu gleichmäßig auf der Oberfläche auf.

Um die Adsorptionsgeometrie der Moleküle auf Au(111) zu bestimmen, wurden DFT-Berechnungen und RTM-Bildsimulationen für verschiedene mögliche Geometrien durchgeführt (siehe Hintergrundinformationen für Details). Die energetisch bevorzugten Geometrien sind in Abb. 2c,d dargestellt und zeigen eine planare Adsorption mit einem Gold-Adatom, das an der Carben-Kohlenstoffposition gebunden ist. Die entsprechenden berechneten RTM-Bilder stimmen sehr gut mit den experimentellen überein, was für beide Moleküle die Bildung eines NHC-Au-Komplexes mit einem Gold-Adatom bestätigt. Weitere Berechnungen unterschiedlicher Geometrien sind zum Vergleich in Hintergrundinformationen Abb. S22 dargestellt und bestätigen ebenfalls die  $\text{CO}_2$ -Abspaltung.

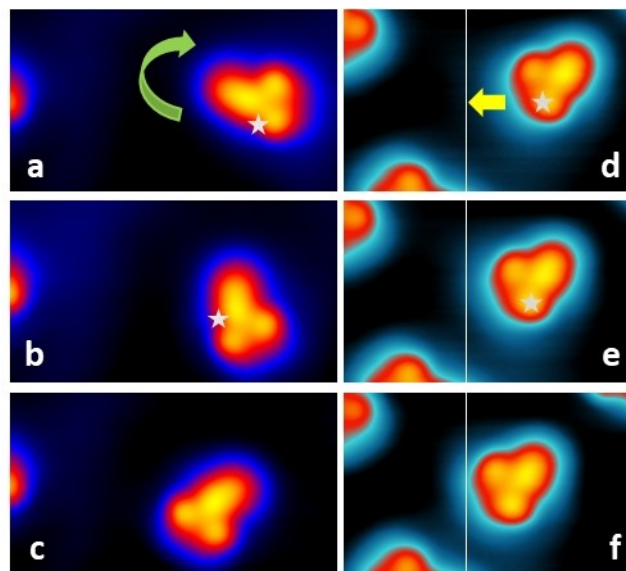
Interessanterweise zeigen DFT-Berechnungen, dass NHCiPr-T potenziell aufrecht stehen könnte, wenn es an ein Goldatom gebunden ist, das direkt zur Oberfläche gehört, anstatt an ein Adatom wie in diesem Fall (siehe Hintergrundinformationen Abb. S22c). Dies legt nahe, dass

eine die Oberfläche vollständig bedeckende Monoschicht von Molekülen zu einer vertikalen Adsorption führen könnte.

Hinsichtlich der Herkunft der Gold-Adatome können diese entweder durch das Molekül aus der Goldoberfläche extrahiert werden,<sup>[2]</sup> oder es handelt sich um diffundierende Gold-Adatome,<sup>[14]</sup> wie es in mehreren Beispielen metallorganischer Verbindungen mit Au-Adatomen beschrieben wurde.<sup>[15]</sup>

Um die Bewegung der Moleküle auf der Oberfläche und die Rolle der Thiophengruppe zu untersuchen, wurden inelastische Tunnel-Elektronen auf beide NHCiPrT-Au- und NHCiPr-Br-Au-Komplexe induziert (Abb. 3). Dazu wurde die RTM-Spitze vertikal an einer definierten Position über dem Molekül platziert und eine Spannung über eine festgelegte Zeit angelegt, wobei der Tunnelstrom konstant gehalten wurde. Ein typischer Spannungspuls von 0,5 V mit einer Dauer von 10 s induziert unterschiedliche Bewegungen bei den beiden adsorbierten Molekülen.

Während eines Spannungspulses rotiert NHCiPr-T-Au in  $60^\circ$ -Schritten um die Thiophengruppe (Abb. 3a-c), wäh-



**Abbildung 3.** (a) RTM-Bild eines einzelnen D-Enantiomers von NHCiPr-T-Au. Durch das Anlegen eines Spannungspulses mit  $V=0,6$  V und  $I=1$  nA an der Position des weißen Sterns rotiert das Molekül um  $60^\circ$  im Uhrzeigersinn um das Thiophen; (b) RTM-Bild, aufgenommen nach dem Spannungspuls in (a). Ein weiterer Puls wird an der Position des weißen Sterns angelegt, wodurch eine weitere  $60^\circ$ -Rotation gegen den Uhrzeigersinn ausgelöst wird; (c) RTM-Bild des Moleküls nach dem zweiten Spannungspuls. (a-c): Bildgröße 4,5 nm × 2,5 nm,  $V=0,2$  V,  $I=50$  pA. (d) RTM-Bild eines einzelnen L-Enantiomers von NHCiPr-Br-Au. Durch das Anlegen eines Spannungspulses mit  $V=0,5$  V und  $I=0,05$  nA an der Position des weißen Sterns bewegt sich das Molekül in Richtung des gelben Pfeils. (e) RTM-Bild, aufgenommen nach dem Spannungspuls in (d). Ein weiterer Puls wird an der Position des weißen Sterns angelegt, wodurch eine weitere laterale Bewegung ausgelöst wird; (f) RTM-Bild des Moleküls nach dem zweiten Spannungspuls. (d-f): Bildgröße 3 nm × 2,5 nm,  $V=0,2$  V,  $I=7$  pA. Die weiße vertikale Linie dient als Orientierungshilfe.

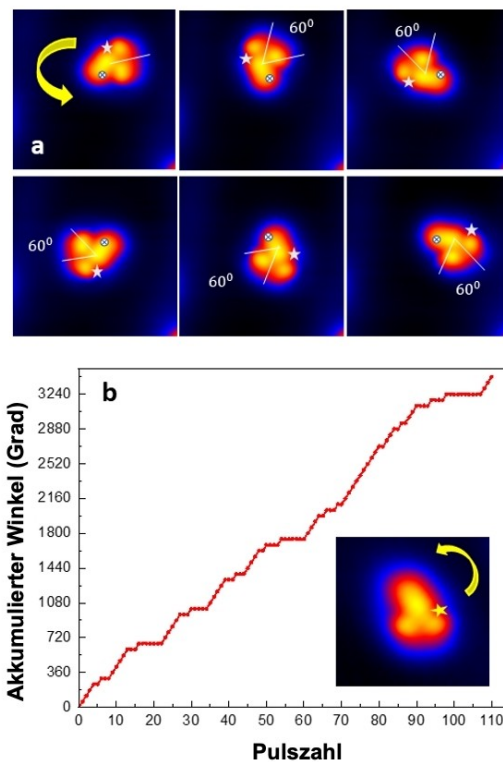
rend eine laterale Bewegung verhindert wird. Im Gegensatz dazu bewegt sich  $\text{NHC}^{\text{Pr}}\text{-Br-Au}$  lateral über die  $\text{Au}(111)$ -Oberfläche (Abb. 3d–f). In Abb. 3a–c sind zwei Rotationschritte eines D-Enantiomers von  $\text{NHC}^{\text{Pr}}\text{-T-Au}$  dargestellt. Ein Spannungspuls an der Position des weißen Sterns auf der dem Thiophen gegenüberliegenden Seite führt zu einer  $60^\circ$ -Rotation im Uhrzeigersinn um das Thiophen, schematisch durch den grünen Pfeil angezeigt. Die Position des Moleküls nach dem Puls ist in Abb. 3b zu sehen. Ein zweiter Puls (Abb. 3b–c) bewirkt eine weitere  $60^\circ$ -Rotation in die gleiche Richtung. Ein Puls auf derselben Seite des Thiophens führt zu einer  $60^\circ$ -Rotation gegen den Uhrzeigersinn, während das entgegengesetzte Enantiomer die entgegengesetzte Bewegung zeigt (siehe Hintergrundinformationen Abb. S19 und S20). Die für die Rotation erforderliche Position der Spitze entspricht dem lateralen CH am zentralen Ring, entweder auf der rechten oder linken Seite. Der Rotationswinkel von  $60^\circ$  ergibt sich aus der Adsorptionsgeometrie auf der hexagonalen  $\text{Au}(111)$ -Oberfläche.<sup>[12d]</sup>

Negative Spannungspulse führen zu unkontrollierten Rotationen. Weitere Positionen wurden getestet, führten jedoch zu keiner zuverlässigen und kontrollierten Rotation. In Abb. 3d–f sind zum Vergleich zwei Translationen eines L-Enantiomers von  $\text{NHC}^{\text{Pr}}\text{-Br-Au}$  dargestellt, die durch ähnliche Spannungspulse induziert wurden. Bemerkenswert ist, dass in diesem Fall der Tunnelstrom deutlich niedriger gehalten wurde, um unkontrollierte Bewegungen zu vermeiden.

Sowohl die Rotation von  $\text{NHC}^{\text{Pr}}\text{-T-Au}$  um das Schwefelatom als auch die Translation von  $\text{NHC}^{\text{Pr}}\text{-Br-Au}$  zeigen, dass die  $\text{NHC-Au}$ -Komplexe auf der Goldoberfläche mobil sind. Dieses Ergebnis stimmt mit der zuvor beobachteten Bewegung des vertikalen Ballbot-Komplexes überein,<sup>[2,4]</sup> bei dem es sich um einen ähnlichen Komplex aus NHC und einem Gold-Adatom handelt. Im Fall von  $\text{NHC}^{\text{Pr}}\text{-T-Au}$  begrenzen jedoch die planare Adsorption und die Präsenz der Thiophengruppe die Diffusion und begünstigen stattdessen die Rotation.

Eine vollständige, schrittweise  $360^\circ$ -Rotation gegen den Uhrzeigersinn eines L-  $\text{NHC}^{\text{Pr}}\text{-T-Au}$  ist in Abb. 4a dargestellt. Durch Überlagerung der RTM-Bilder vor und nach der Rotation wurde die Rotationsachse bestimmt, die in Abb. 4a durch ein Kreuz markiert ist (siehe Abb. S16). Ein präziseres Experiment, das in den Hintergrundinformationen beschrieben ist, zeigt, dass der Verankerungspunkt der Position des Schwefelatoms entspricht (Abb. S17). DFT-Berechnungen bestätigen, dass für  $\text{NHC}^{\text{Pr}}\text{-T-Au}$  die Energiebarriere für die Translation höher ist als die Energiebarriere für die Rotation um das Schwefelatom (siehe Abb. S23).

Die  $\text{NHC}^{\text{Pr}}\text{-T-Moleküle}$  haben eine Länge von etwa 1,4 nm, während die meisten FCC- und HCP-Terrassen von  $\text{Au}(111)$  weniger als 3 nm messen (siehe Übersicht in Abb. S14a). Dies macht es unwahrscheinlich, dass die vollständige Rotation des  $\text{NHC-Au}$ -Komplexes stattfindet, ohne mit den Solitonlinien zu interagieren. Wenn das Molekül im Zentrum einer Terrasse adsorbiert ist und ausreichend weit von anderen entfernt liegt, kann die Rotation über mehrere vollständige Umläufe hinweg reproduziert werden, ohne die



**Abbildung 4.** (a) RTM-Bilder (Größe:  $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ ,  $I = 20 \text{ pA}$ ,  $V = 0,2 \text{ V}$ ) eines vor und nach einem Spannungspuls (Pulsparameter:  $V = 1 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ) aufgenommenen L-  $\text{NHC}^{\text{Pr}}\text{-T-Au}$ -Komplexes, der eine vollständige Rotation gegen den Uhrzeigersinn in  $60^\circ$ -Schritten zeigt. Die Position des Pulses ist mit einem weißen Stern markiert, während der Verankerungspunkt mit einem Kreuz gekennzeichnet ist. Der gelbe Pfeil zeigt die Rotationsrichtung an. (b) Aufeinanderfolgende akkumulierte Rotationswinkel für 111 aufeinanderfolgende Spannungspulse an einem L-Molekül. Positive Winkel entsprechen einer Rotation gegen den Uhrzeigersinn. Die eingefügte kleinere Grafik zeigt das RTM-Bild des Moleküls, wobei der Stern die Position des Pulses und der gelbe Pfeil die Rotationsrichtung angibt. RTM-Bildgröße:  $2,75 \text{ nm} \times 2,75 \text{ nm}$ ,  $I = 20 \text{ pA}$ ,  $V = 0,2 \text{ V}$ . Pulsparameter:  $V = 0,4 \text{ V}$ ,  $V = -1,3 \text{ V}$ ,  $I = 0,5 \text{ nA}$ – $1 \text{ nA}$ .

Parameter zu ändern, wie im Beispiel in Abb. 4a dargestellt. In Abb. 4b haben wir die aufeinanderfolgenden akkumulierten Rotationswinkel für 111 aufeinanderfolgende Spannungspulse an einem typischen einzelnen L-Molekül (in der Einfügegrafik gezeigt) aufgetragen. Die Pulse wurden auf der rechten Seite angelegt, wodurch eine Rotation gegen den Uhrzeigersinn induziert wurde, wie durch den gelben Stern angezeigt. Wir beobachten eine monotone Zunahme des akkumulierten Rotationswinkels ohne Rückrotation. In einigen Fällen stoppt die Rotation des Moleküls (typischerweise, wenn es sich zu nah an einer Rekonstruktionslinie befindet, wie zuvor diskutiert), sodass die Spannung und der Strom des Pulses nach mehreren erfolglosen Versuchen erhöht werden müssen, um die Rekonstruktionslinie zu überwinden. Dies zeigt sich in den Plateaus der monotonen Linien in Abb. 4b, die relativ regelmäßig nach jedem sechsten Puls auftreten. Dies deutet darauf hin, dass sich der Komplex bei jeder Umdrehung an derselben Position blo-

ckiert. Ein Beispiel für die Rotationsrate in Abhängigkeit von der angelegten Spannung bei einem Tunnelstrom von  $I=1$  nA ist in den Hintergrundinformationen Abb. S21 dargestellt.

Wir beobachten eine Effizienz von etwa  $1 \times 10^{-12}$  Rotationen pro Elektron bei einer Spannung von ca. 400 mV, die auf  $1 \times 10^{-10}$  Rotationen pro Elektron bei ca. 800 mV ansteigt. Dieses Verhalten ist konsistent mit der inelastischen Tunnelanregung einer C–H-Streckschwingung (bei 370 meV),<sup>[8b]</sup> aber auch mit der Anregung elektronischer Zustände.<sup>[16]</sup> Ein direkter Einfluss der Wechselwirkung zwischen Spitze und Molekül ist vernachlässigbar, da die Manipulation bei einem Tunnelwiderstand von etwa 1 GOhm durchgeführt wird, das heißt, die Spitze ist vertikal weit vom Molekül entfernt.

Generell ist eine unidirektionale Rotation eines adsorbierten Moleküls möglich, ohne das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität zu verletzen, wenn angeregte elektronische Zustände am Prozess beteiligt sind.<sup>[8b,c]</sup> In einem RTM-Spannungspulsexperiment wird diese Bedingung erfüllt, da während des Elektronentunnels durch das Molekül angeregte molekulare elektronische Zustände teilweise besetzt werden können. Eine zweite notwendige Voraussetzung für die Unidirektionalität ist eine Asymmetrie oder eine konische Durchdringung zwischen den angeregten und den Grundzustands-Potentialenergiekurven. Ein zentraler struktureller Faktor, der diese Asymmetrie ermöglicht, ist die Chiralität.<sup>[17]</sup> Im vorliegenden Experiment sind sowohl Chiralität als auch Elektronentunneln gegeben, was die beobachtete unidirektionale Rotation qualitativ erklärt.

Zusammenfassend haben wir die Untersuchung von *N*-heterocyclischen Carbenen (NHCs) mit zwei unterschiedlichen Substitutionen auf der Au(111)-Oberfläche vorgestellt. RTM-Bilder zeigen, dass beide Molekültypen flach adsorbieren und bei der Adsorption auf der Oberfläche chiral sind. Sie bilden über das Carben einen Komplex mit einem Gold-Adatom, wie durch DFT-Simulationen bestätigt wurde. Der NHC-Komplex mit einer Thiophengruppe (NHC<sup>Pr</sup>-T-Au) ist über das Schwefelatom auf Au(111) verankert, was eine unidirektionale Rotation durch Spannungspulse mit der RTM-Spitze ermöglicht. Die Rotationsrichtung wird durch die Position der Spitze und die Chiralität des Moleküls bestimmt. Der Komplex ohne Thiophen (NHC<sup>Pr</sup>-Br-Au) diffundiert leicht über die Oberfläche und zeigt durch Spannungspulse laterale Verschiebungen.

Im Vergleich zu früheren Experimenten mit NHCs auf Au(111) beobachten wir keine Moleküle, die aufrecht stehen. Diese Studie trägt zur aktuellen Debatte über die Adsorptionsgeometrie von NHC-Derivaten auf Goldoberflächen und die Rolle von Gold-Adatomen bei. Für die Entwicklung von vertikalen, auf NHC basierenden molekularen Motoren und Schaltern ist es weiterhin erforderlich, vollständig zu verstehen, unter welchen Bedingungen NHCs aufrecht stehen und welche funktionellen Gruppen an NHC angebracht werden können, ohne die vertikale Ausrichtung auf der Au(111)-Oberfläche zu beeinflussen.

## Hintergrundinformationen

Eine PDF-Datei mit Hintergrundinformationen ist verfügbar, die die Synthese und chemische Charakterisierung der beiden Moleküle sowie ergänzende experimentelle Ergebnisse und Berechnungen enthält. Hintergrundinformationen zu diesem Artikel sind über einen Link am Ende des Dokuments verfügbar und auf Englisch verfasst.

## Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Europäischen Union finanziert. Die hierin geäußerten Ansichten und Meinungen sind jedoch ausschließlich die der Autoren und spiegeln nicht notwendigerweise die der Europäischen Union wider. Weder die Europäische Union noch die bewilligende Behörde können dafür verantwortlich gemacht werden. Diese Arbeit wurde durch den European Innovation Council (EIC) im Rahmen des Projekts ESiM (Grant Agreement Nr. 101046364) sowie durch das DFG-Projekt 545984433 finanziert. Die Förderung durch die Ingeborg-Groß-Stiftung und das DFG Projekt 542367335 wird dankend anerkannt. R.R. und N.L. danken für die finanzielle Unterstützung durch die Projekte RTI2018-097895-B-C44 und PID2021-127917NB-I00, finanziert von MCIN/AEI/10.13039/501100011033, durch das Projekt QUAN-000021-01, gefördert vom Provinzialrat von Gipuzkoa, sowie durch das Projekt IT-1527-22, finanziert von der baskischen Regierung. Wir danken dem Dresden Center for Nanoanalysis (DCN) an der TU Dresden für die technische Unterstützung. Unser Dank gilt außerdem Birgit Urban (IPF Dresden) für die FTIR-Messungen, Ingrid Bauer (TU Dresden) für die HRMS-Messungen und Kerstin Arnhold (IPF Dresden) für die TGA-Messungen. Die Übersetzung ins Deutsche wurde mit Unterstützung von ChatGPT (basierend auf GPT-4) durchgeführt. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

## Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

## Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind auf begründete Anfrage beim Autor erhältlich.

- [1] a) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485–496; b) A. V. Zhukhovitskiy, M. J. MacLeod, J. A. Johnson, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11503–11532; c) N. Sun, S.-T. Zhang, F. Simon, A. M. Steiner, J. Schubert, Y. Du, Z. Qiao, A. Fery, F. Lissel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 3912–3917; d) S. Kang, S. E. Byeon, H. J. Yoon, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2021**, *42*, 712–723.

- [2] G. Wang, A. Rühling, S. Amirjalayer, M. Knor, J. B. Ernst, C. Richter, H.-J. Gao, A. Timmer, H.-Y. Gao, N. L. Doltsinis, F. Glorius, H. Fuchs, *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 152–156.
- [3] a) A. Bakker, A. Timmer, E. Kolodzeiski, M. Freitag, H. Y. Gao, H. Mönig, S. Amirjalayer, F. Glorius, H. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 11889–11892; b) A. Inayeh, R. R. K. Groome, I. Singh, A. J. Veinot, F. C. de Lima, R. H. Miwa, C. M. Crudden, A. B. McLean, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 4034.
- [4] J. Ren, M. Koy, H. Osthues, B. S. Lammers, C. Gutheil, M. Nyenhuis, Q. Zheng, Y. Xiao, L. Huang, A. Nalop, Q. Dai, H.-J. Gao, H. Mönig, N. L. Doltsinis, H. Fuchs, F. Glorius, *Nat. Chem.* **2023**, *15*, 1737–1744.
- [5] a) L. Jiang, B. Zhang, G. Médard, A. P. Seitsonen, F. Haag, F. Allegretti, J. Reichert, B. Kuster, J. V. Barth, A. C. Papageorgiou, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 8301–8308; b) G. Lovat, E. A. Doud, D. Lu, G. Kladnik, M. S. Inkpen, M. L. Steigerwald, D. Cvetko, M. S. Hybertsen, A. Morgante, X. Roy, L. Venkataraman, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 930–935; c) R. L. Thimes, A. V. B. Santos, R. Chen, G. Kaur, L. Jensen, D. M. Jenkins, J. P. Camden, *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, *14*, 4219–4224.
- [6] C. R. Larrea, C. J. Baddeley, M. R. Narouz, N. J. Mosey, J. H. Horton, C. M. Crudden, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 3536–3539.
- [7] C. Gutheil, G. Roß, S. Amirjalayer, B. Mo, A. H. Schäfer, N. L. Doltsinis, B. Braunschweig, F. Glorius, *ACS Nano* **2024**, *18*, 3043–3052.
- [8] a) F. Moresco, C. Joachim, Springer, Cham, **2023**; b) K. H. Au-Yeung, S. Sarkar, T. Kühne, O. Aiboudi, D. A. Ryndyk, R. Robles, N. Lorente, F. Lissel, C. Joachim, F. Moresco, *ACS Nano* **2023**, *17*, 3128–3134; c) K. H. Au-Yeung, S. Sarkar, T. Kühne, O. Aiboudi, D. A. Ryndyk, R. Robles, F. Lissel, N. Lorente, C. Joachim, F. Moresco, *J. Phys. Chem. C* **2023**, *127*, 16989–16994.
- [9] R. Ohmann, J. Meyer, A. Nickel, J. Echeverria, M. Grisolia, C. Joachim, F. Moresco, G. Cuniberti, *ACS Nano* **2015**, *9*, 8394–8400.
- [10] Z. Wang, H. Hölzel, K. Moth-Poulsen, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 7313–7326.
- [11] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, *Science* **1998**, *279*, 1907–1909.
- [12] a) U. G. E. Perera, F. Ample, H. Kersell, Y. Zhang, G. Vives, J. Echeverria, M. Grisolia, G. Rapenne, C. Joachim, S. W. Hla, *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 46–51; b) T. Jasper-Toennies, M. Gruber, S. Johannsen, T. Frederiksen, A. Garcia-Lekue, T. Jäkel, F. Roehricht, R. Herges, R. Berndt, *ACS Nano* **2020**, *14*, 3907–3916; c) S. Stolz, O. Gröning, J. Prinz, H. Brune, R. Widmer, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2020**, *117*, 14838–14842; d) F. Eisenhut, T. Kühne, J. Monsalve, S. Srivastava, D. A. Ryndyk, G. Cuniberti, O. Aiboudi, F. Lissel, V. Zobač, R. Robles, N. Lorente, C. Joachim, F. Moresco, *Nanoscale* **2021**, *13*, 16077–16083.
- [13] J. Ren, M. Freitag, C. Schwermann, A. Bakker, S. Amirjalayer, A. Rühling, H.-Y. Gao, N. L. Doltsinis, F. Glorius, H. Fuchs, *Nano Lett.* **2020**, *20*, 5922–5928.
- [14] R. C. Jaklevic, L. Elie, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *60*, 120–123.
- [15] a) Z. Shi, N. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5376–5377; b) Y. Pan, B. Yang, C. Hulot, S. Blechert, N. Nilius, H.-J. Freund, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 10987–10993; c) Z. Yang, M. Corso, R. Robles, C. Lotze, R. Fitzner, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, K. J. Franke, J. I. Pascual, *ACS Nano* **2014**, *8*, 10715–10722; d) J. Meyer, A. Nickel, R. Ohmann, Lokamani, C. Toher, D. A. Ryndyk, Y. Garmshausen, S. Hecht, F. Moresco, G. Cuniberti, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12621–12624.
- [16] A. Nickel, R. Ohmann, J. Meyer, M. Grisolia, C. Joachim, F. Moresco, G. Cuniberti, *ACS Nano* **2013**, *7*, 191–197.
- [17] J.-P. Launay, in *Crossroad of Maxwell Demon* (Eds.: X. Bouju, C. Joachim), Springer Nature Switzerland, Cham, **2024**, pp. 137–158.

Manuskript erhalten: 17. Dezember 2024  
Endgültige Fassung online: 12. März 2025