

Moleküldynamik-Computersimulation des Phasenverhaltens nichtionischer Tenside

Ekaterina Ryjkina, Hubert Kuhn,* Heinz Rehage, Felix Müller und Jörg Peggau

Tenside bilden wegen ihrer vielfältigen Einsatzmöglichkeiten im Wasch- und Reinigungsmittelbereich, in der Pharmazie sowie in der Mineralöl- und Kunststoffindustrie eine wichtige Substanzklasse. Die Tensidforschung spielt wegen der Bedeutung dieser Stoffe eine wesentliche Rolle in der Grenzflächen- und der Kolloidchemie.

In Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration bilden Tenside in wässriger Lösung Überstrukturen. Das komplexe Aggregations- und Strukturverhalten von Tensiden ist in Abbildung 1 anschaulich dargestellt. Bei Konzentrationen unterhalb der kritischen Micellbildungskonzentration (cmc) adsorbieren Tenside monomolekular an die Wasser/Luft-Grenzschicht. Oberhalb der cmc bilden Tensidmoleküle kugelförmige, stäbchenförmige oder scheibchenartige Micellen. Bei weiterer Konzentrationserhöhung entstehen kubische oder nematische, hexagonale und lamellare Mesophasen. Diese unterschiedlichen Aggregationsformen kennzeichnen

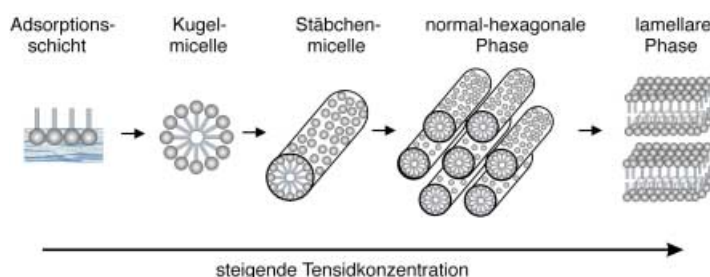


Abbildung 1. Struktur- und Aggregationsformen von Tensiden in wässriger Lösung in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration.

die Vielfalt der Tenseigenschaften.^[1] Die experimentelle Bestimmung von Phasen und Überstrukturen ist für die Vorhersage der Wasch- und Reinigungswirkung von Tensiden von großer Bedeutung. Die Messung von Phasendiagrammen und die Charakterisierung der Überstrukturen ist jedoch langwierig, aufwändig und teuer.

In dieser Arbeit wird eine Computersimulationsmethode vorgestellt, die eine Berechnung und Vorhersage der Phasenstruktur- und Aggregationsformen von Tensiden in wässriger Lösung bei geringem Aufwand ermöglicht. Die durch Moleküldynamik-Computersimulation erhaltenen Ergebnisse für das System Dodecyltrimethylaminoxid (DDAO; Abbildung 2) in wässriger Lösung zeigen, dass die Methode der Dissipativen-Partikel-Dynamik (DPD) zukünftig entscheidend zur Struk-

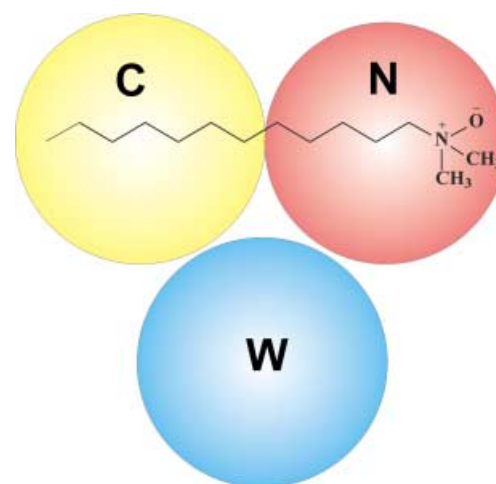


Abbildung 2. Grundlage des Simulationsmodells ist die Aufteilung des DDAO-Moleküls in zwei DPD-Partikel. Partikel C (gelb) und N (rot) sind durch eine harmonisch schwingende Feder verbunden. Wasser wird als isoliertes DPD-Partikel W (blau) behandelt. Die berechneten Abstoßungsparameter betragen $a_{C-C} = a_{N-N} = a_{W-W} = 15$, $a_{N-C} = 78$, $a_{N-W} = 0$, $a_{C-W} = 80$.

turaufklärung von Tensidaggregaten in wässriger Lösung beitragen kann. Dies wird anhand eines Vergleichs der Simulationsergebnisse mit dem experimentellen Phasendiagramm^[2] von DDAO belegt.

Mit klassischer Moleküldynamik-Simulation kann die Bildung von Tensid-Überstrukturen in atomarer Auflösung zurzeit nicht berechnet werden. Als Ursachen sind die Größe der Systeme und die großen Zeiträume zu nennen, in denen sich Phasenstrukturen ausbilden. Die Berechnungen micellarer Strukturen auf molekularem Niveau beschränken sich bisher auf eine isolierte Micelle in wässriger Lösung.^[3]

Die DPD-Methode ist eine mesoskalige Simulationstechnik, die von Hoogerbrugge und Koelman^[4-6] eingeführt wurde. Sie ermöglicht die Simulation großer Systeme und Zeitabläufe in komplexen Flüssigkeiten bis in den Mikrosekundenbereich. Bei der Berechnung von Phasen in Polymerschmelzen sowie von Fließvorgängen in nichtmischbaren binären Flüssigkeiten wurden DPD-Simulationen bereits erfolgreich angewendet.^[7-9] DPD-Simulationen von Jury et al.^[10] zeigten, dass das Phasenverhalten nichtionischer Tenside reproduziert werden kann.

Bei der DPD-Methode werden Wechselwirkungen zwischen Regionen fluider Materie (DPD-Partikel) berechnet. Die auf ein Partikel wirkende Gesamtkraft F_i besteht nach Gleichung (1) aus einer konservativen (F^C), dissipativen (F^D) und zufällig erzeugten Kraft (F^R).

$$F_i = \sum_{i \neq j} F_{ij}^C + \sum_{i \neq j} F_{ij}^D + \sum_{i \neq j} F_{ij}^R \quad (1)$$

Die F^D - und F^R -Terme sorgen dafür, dass der Gesamtimpuls im System erhalten bleibt, und sie berücksichtigen den Effekt der thermischen Partikelbewegung. F^C ist eine abstoßende Kraft mit einem Abstoßungsparameter a_{ij} [Gl. (2)].

$$F_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij}(1 - r_{ij}/r_c)e_{ij} & (r_{ij} < r_c) \\ 0 & (r_{ij} \geq r_c) \end{cases} \quad (2)$$

[*] Dr. H. Kuhn, E. Ryjkina, Prof. Dr. H. Rehage
Institut für Physikalische Chemie
Universität Essen
Universitätsstraße 3–5, 45141 Essen (Deutschland)
Fax: (+49) 201-183-3951
E-mail: hubert.kuhn@uni-essen.de
Dr. F. Müller, J. Peggau
Degussa AG
Goldschmidtstraße 100, 45127 Essen (Deutschland)

r_{ij} ist der Abstand, e_{ij} ein Einheitsvektor in Richtung des Abstandes und a_{ij} der Abstoßungsparameter zwischen den Partikeln i und j . Ist der Abstand zwischen DPD-Partikeln gleich oder größer als die Konstante r_c , verschwinden die auf ein Partikel wirkenden Kräfte. F^D hängt linear von der relativen Partikelgeschwindigkeit ab. F^R sorgt für die Energiezufuhr in das System und bildet zusammen mit F^D einen „Thermostat“. Die Dynamik des Systems wird durch Integration der Newton'schen Bewegungsgleichungen bestimmt.

Zur Berechnung von F^C müssen die Parameter a_{ij} bestimmt werden. Sie wurden von uns durch Berechnung der mittleren Paarkontaktenergien $\langle E_{ij}(T) \rangle$ zwischen DPD-Partikeln, d. h. jeweils zwischen Wasser, der hydrophilen Kopfgruppe und dem hydrophoben Molekülfragment (Abbildung 2), ermittelt. Zunächst wurde die Mischungsenergie $E_{\text{Mix}}^{ij}(T)$ zweier Molekülfragmente i und j mit Gleichung (3) berechnet.

$$E_{\text{Mix}}^{ij}(T) = \frac{1}{2}(Z_{ij}\langle E_{ij}(T) \rangle + Z_{ji}\langle E_{ji}(T) \rangle - Z_{ii}\langle E_{ii}(T) \rangle - Z_{jj}\langle E_{jj}(T) \rangle) \quad (3)$$

Z_{ii} , Z_{ij} , Z_{ji} und Z_{jj} sind die für jede mögliche Paarkombination bestimmten Koordinationszahlen. Die mittleren paarweisen Kontaktenergien $\langle E_{ij}(T) \rangle$ werden aus Monte-Carlo-Simulationen nach Gleichung (4) erhalten.

$$\langle E_{ij}(T) \rangle = \frac{\int dE_{ij} P(E_{ij}) E_{ij} \exp\left(\frac{-E_{ij}}{kT}\right)}{\int dE_{ij} P(E_{ij}) \exp\left(\frac{-E_{ij}}{kT}\right)} \quad (4)$$

$P(E_{ij})$ repräsentiert die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Paarkontaktenergien. Die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen zur Berechnung von E_{ij} wurden durch molekülmechanische Potentialfunktionen und Parameter aus dem COMPASS-Kraftfeld simuliert. COMPASS ist das gegenwärtig genaueste Kraftfeld zur Berechnung molekularer Wechselwirkungen in wässrigen Systemen. Es wurde speziell für die Modellierung in Flüssigkeiten parametrisiert.^[11, 12] Die Boltzmann-Verteilung der Paarkontaktenergien [Gl. (3)] wurde in den Monte-Carlo-Simulationen durch die Berechnung der Energien mehrerer hunderttausend Paare mit unterschiedlicher molekularer Orientierung und Konformationen der Molekülfragmente generiert. Die Paarwechselwirkungsenergien wurden anschließend durch Anpassung an eine Temperaturfunktion skaliert.^[13, 14] Groot und Warren leiteten einen allgemeinen Zusammenhang ab zwischen dem Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ und a_{ij} [Gl. (5)]:^[15]

$$a_{ij}(T) = a_{ii} + 3.497\chi(T)^{ij} \quad \text{für } \rho = 3 \quad (5a)$$

$$a_{ij}(T) = a_{ii} + 1.451\chi(T)^{ij} \quad \text{für } \rho = 5 \quad (5b)$$

Die a_{ii} -Terme sind aus der isothermen Kompressibilität der reinen Komponente i abgeleitet ($a_{ii} = 75k_B T/\rho$ mit der Dichte ρ).^[15] Für alle in dieser Arbeit durchgeführten DPD-Simulationen wurde die Partikeldichte $\rho = N/V$ auf den Wert 5 gesetzt (die Einheiten sind relative Einheiten, bezogen auf r_c). Aus dem Zusammenhang zwischen der nach Gleichung (3) berechneten Mischungsenergie $E_{\text{Mix}}^{ij}(T)$ und dem Flory-Huggins-Parameter $\chi^{ij}(T)$ ($\chi^{ij}(T) = E_{\text{Mix}}^{ij}(T)/RT$)^[16] konnten

die entsprechenden Abstoßungsparameter a_{ij} erhalten werden [Gl. (2)]. In unseren DPD-Simulationen wurden zur Berechnung von F_{ij}^D und F_{ij}^R die von Groot und Warren abgeleiteten Parameter verwendet.^[15]

Das amphiphile Tensidmolekül wird durch ein Dimermodell dargestellt, das aus einem hydrophoben Partikel C (C_7H_{15}) und einem hydrophilen Partikel N ($C_5H_{10}N(CH_3)_2O$) besteht (Abbildung 2). Wasser wird als separates DPD-Partikel W eingeführt. Die Dynamik von 40000 DPD-Partikeln wurde ausgehend von einer zufälligen Verteilung in einer kubischen Box unter periodischen Randbedingungen bei unterschiedlichen Tensidkonzentrationen simuliert. Zur Berechnung der Phasenstrukturen von DDAO wählten wir für die DPD-Simulationen aus dem gemessenen Phasendiagramm^[2] verschiedene Punkte bei definierten Konzentrationen aus.^[17]

Abbildung 3 zeigt das experimentelle Phasendiagramm^[2] sowie berechnete Stäbchenmodelle (M1, H1, L1) und Isodichteprofile (M2, H2, L2) ausgewählter simulierter Phasenstrukturen im thermodynamischen Gleichgewicht. Die simulierten Phasenstrukturen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Phasenbereichen. Die ungeordneten Micellen (M1, M2) gehen bei einer Tensidkonzentration von $X_{\text{DDAO}} = 0.5$ in eine geordnete

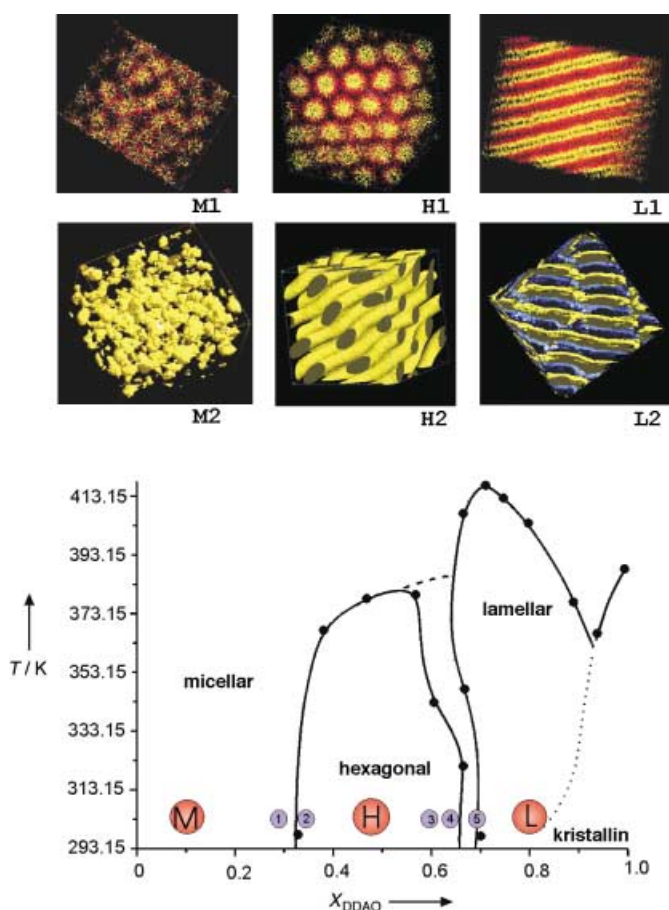


Abbildung 3. Experimentelles Phasendiagramm^[2] für das System DDAO/Wasser mit simulierten Isodichteprofilen und Stäbchenmodellen der Phasenstrukturen. M1, M2: Micellare Phase ($X_{\text{DDAO}} = 0.15$, $T = 303.15$ K); H1, H2: hexagonale Phase ($X_{\text{DDAO}} = 0.50$, $T = 303.15$ K); L1, L2: lamellare Phase ($X_{\text{DDAO}} = 0.80$, $T = 303.15$ K).

hexagonale Struktur (H1, H2) über. Bei einer Erhöhung von X_{DDAO} auf 0.8 bildet sich eine lamellare Phase (L1, L2). Diese besteht aus Doppelmembranen, die abwechselnd aus Tensid- und Wasserlamellen aufgebaut sind. Die Tensidlamellen bestehen dabei aus zwei Schichten von Tensidmolekülen, deren hydrophobe Gruppen im Innern der Lamelle aggregiert sind. Die hydrophilen Gruppen sind zum Wasser hin orientiert. In L2 ist sehr gut das zwischen den Lamellen eingelagerte Wasser zu erkennen. Die micellare, hexagonale und lamellare Phasenstruktur lässt sich durch das DPD-Modell sehr gut charakterisieren.

In Abbildung 4 sind das Isodichtediagramm (M3) und das Stäbchenmodell von DDAO (M4) bei $X_{\text{DDAO}}=0.25$ und $T=303.15$ K dargestellt. Man erkennt deutlich, dass die Konzentrationserhöhung von $X_{\text{DDAO}}=0.15$ (M1, M2; Abbildung 3) auf $X_{\text{DDAO}}=0.25$ zur Bildung einer geordneteren micellaren Phase mit besser strukturierten Micellen führt.

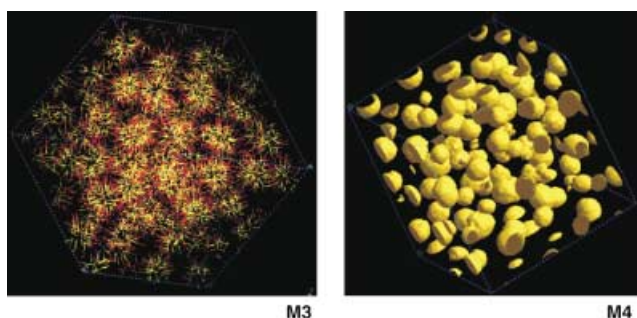


Abbildung 4. Aus DPD-Rechnungen erhaltene micellare Phase für $X_{\text{DDAO}}=0.25$ und $T=303.15$ K.

Durch Auswertung von Isodichteprofilen in Querschnitten der Simulationsbox bei $X_{\text{DDAO}}=0.25$ konnten die mittlere Micellgröße und die mittlere Aggregationszahl Z_{DPD} zu $Z_{\text{DPD}}=71$ ermittelt werden. Z_{DPD} ist in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von Neutronen-Kleinwinkelstreuung (SANS) an wässrigen DDAO-Lösungen oberhalb der cmc ($Z_{\text{SANS}}=78 \pm 2$).^[17]

In der hexagonalen Phase bilden sich hochgeordnete Stäbchenmicellen. Die in Abbildung 5 dargestellten Aggregate zeigen die zeitliche Entwicklung des Systems während der Simulation. Zunächst entsteht eine gyroide Phase (a, b), die im weiteren Verlauf symmetrischer wird und sich nach insgesamt 35.7 ns in eine hexagonale Phase ordnet (e, f).

Es wurden weitere Simulationen in den Phasengrenzbereichen vorgenommen. Alle Rechnungen wurden mit $T=303.15$ K und $\Delta t=9.3$ ns (50000 Zeitschritte) bei unterschiedlichem X_{DDAO} durchgeführt (Abbildung 3; blaue Kreise im Phasendiagramm; ①: $X_{\text{DDAO}}=0.30$, ②: $X_{\text{DDAO}}=0.35$, ③: $X_{\text{DDAO}}=0.60$, ④: $X_{\text{DDAO}}=0.65$, ⑤: $X_{\text{DDAO}}=0.70$). Die resultierenden Strukturen sind in Abbildung 6 dargestellt. Sie belegen, dass selbst eine Änderung von X_{DDAO} um 5% im Grenzbereich zwischen zwei Phasen durch die DPD-Rechnungen wiedergegeben wird. In Abbildung 6a (①) erkennt man die kugel- und stäbchenförmigen Micellen. Abbildungen 6b (②) und 6c (③) repräsentieren gyroide Phasen, die sich im weiteren Verlauf der Simulation zu einer hexagonalen Phase ordnen. Abbildung 6d (④) stellt eine Phase dar, die als

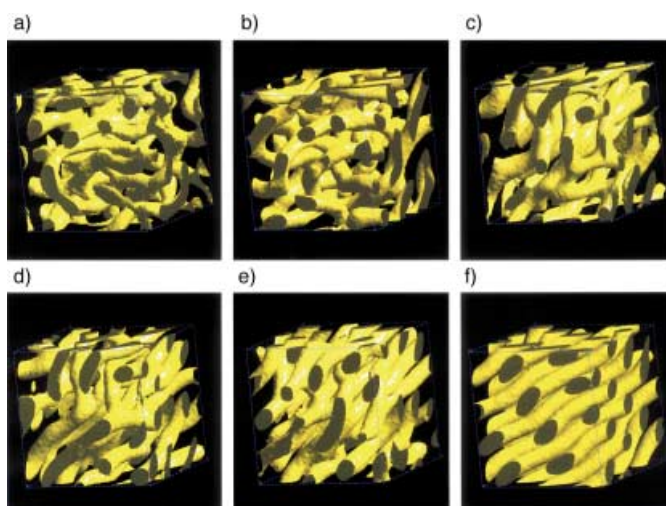


Abbildung 5. Simulierte hexagonale Phase ($X_{\text{DDAO}}=0.50$; $T=303.15$ K) bei unterschiedlichen Simulationszeiten: a) 1.8 ns, b) 9.3 ns, c) 18.6 ns, d) 22.3 ns, e) 27.9 ns, f) 35.7 ns.

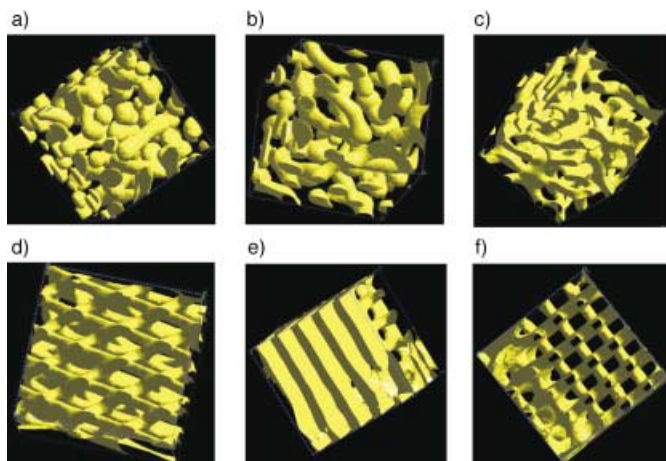


Abbildung 6. Aus DPD-Rechnungen erhaltene Phasen in den Phasengrenzbereichen bei $T=303.15$ K und folgenden Tensidkonzentrationen: a) $X_{\text{DDAO}}=0.30$, b) $X_{\text{DDAO}}=0.35$, c) $X_{\text{DDAO}}=0.60$, d) $X_{\text{DDAO}}=0.65$, e) und f) $X_{\text{DDAO}}=0.70$.

„viscous isotropic“^[2] bezeichnet wird. Abbildungen 6e und 6f zeigen unterschiedliche Blickwinkel auf die Struktur von Phase ⑤. In Abbildung 6e erkennt man eine lamellare Anordnung, Abbildung 6f zeigt eine kubische Anordnung auf der gegenüberliegenden Seite der Simulationsbox. Die Phase ⑤ liegt somit in einem Phasenkoexistenzbereich.

Die hier vorgestellten Ergebnisse der DPD-Simulationen eines DDAO-Dimermodells zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Phasenbereichen. Die angewendete Simulationstechnik kann zukünftig zur schnellen Abschätzung von Phasenstrukturen amphiphiler Moleküle am Computer eingesetzt werden. Der Rechenaufwand ist durch die Vernachlässigung molekularer Details und intramolekularer Dynamik vergleichsweise gering. Die wesentliche Schwierigkeit besteht jedoch in der Bestimmung der Wechselwirkungsparameter zwischen den DPD-Partikeln.

Eingegangen am 25. April,
veränderte Fassung am 6. Dezember 2001 [Z16996]

- [1] H. D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH, Weinheim, **1994**, S. 197.
 [2] E. Lutton, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1966**, *43*, 28–30.
 [3] H. Kuhn, H. Rehage, *Ber. Bunsen-Ges.* **1997**, *101*, 1485–1492.
 [4] P. Hoogerbrugge, J. Koelman, *Europhys. Lett.* **1992**, *19*, 155–160.
 [5] J. Koelman, P. Hoogerbrugge, *Europhys. Lett.* **1993**, *21*, 363–368.
 [6] P. Espanol, P. Warren, *Europhys. Lett.* **1995**, *30*, 191–196.
 [7] R. Groot, T. Madden, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 8713–8724.
 [8] P. Coveney, K. Novik, *Phys. Rev. E* **1996**, *54*, 5134–5141.
 [9] E. Boek, P. Coveney, H. Lekkerkerker, *J. Phys. Condens. Matter* **1996**, *8*, 9509–9512.
 [10] S. Jury, P. Blandon, M. Cates, S. Krishna, M. Hagen, N. Ruddock, P. Warren, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 2051–2056.
 [11] H. Sun, *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 7338–7364.
 [12] Molecular Simulations Inc., Programm Cerius2_4.1.
 [13] M. Blanko, *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 237–247.
 [14] C. Fan, B. Olafson, M. Blanco, S. Hsu, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3667–3676.
 [15] R. Groot, P. Warren, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 4423–4435.
 [16] P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, **1953**, S. 12.
 [17] V. Garamus, K. Kameyama, R. Kakehashi, H. Maeda, *Colloid Polym. Sci.* **1999**, *277*, 868–874.

Ein hocheffizienter Katalysator für die Telomerisation von 1,3-Dienen mit Alkoholen: die erste Synthese eines Monocarbenolefinpalladium(0)-Komplexes**

Ralf Jackstell, Mario Gómez Andreu, Anja Frisch, Kumaravel Selvakumar, Alexander Zapf, Holger Klein, Anke Spannenberg, Dirk Röttger, Oliver Briel, Ralf Karch und Matthias Beller*

Professor Bernhard Lücke zum 65. Geburtstag gewidmet

Vor einiger Zeit begannen wir ein Programm zur Entwicklung atomeffizienter homogenkatalytischer Reaktionen, die besonders für die Feinchemikalienindustrie von Interesse

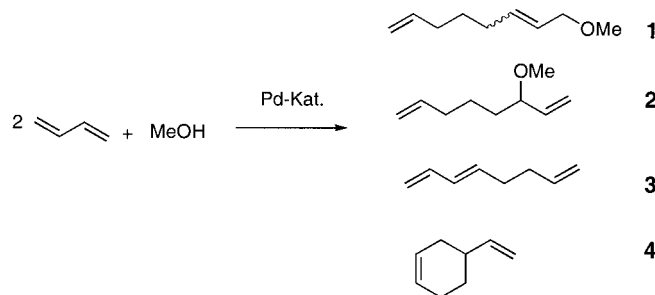
[*] Prof. Dr. M. Beller, Dr. R. Jackstell, Dr. M. Gómez Andreu, Dipl.-Chem. A. Frisch, Dr. K. Selvakumar, Dr. A. Zapf, Dipl.-Chem. H. Klein, Dr. A. Spannenberg
 Institut für Organische Katalyseforschung an der Universität Rostock e.V. (IfOK)
 Buchbinderstraße 5–6, 18055 Rostock (Deutschland)
 Fax: (+49) 381-466 9324
 E-mail: matthias.beller@ifok.uni-rostock.de

Dr. D. Röttger
 Degussa AG
 OXENO C4-Chemie, FEA/PS 1061/14
 Paul-Baumann-Straße 1, 45764 Marl (Deutschland)
 Dr. O. Briel, Dr. R. Karch
 OMG dmc² division
 Rodenbacher Chaussee 4, 63403 Hanau (Deutschland)

[**] Die Arbeiten zu den Telomerisationen wurden durch die Degussa AG (Oxeno Olefinchemie GmbH) und die Synthese des Monocarbenpalladium(0)-Komplexes durch die OMG (früher DMC²) unterstützt. K.S. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium. Weiterhin danken wir dem Land Mecklenburg-Vorpommern für die finanzielle Unterstützung. Für den exzellenten analytischen Service danken wir Frau S. Buchholz und Dr. C. Fischer (IfOK).

sind.^[1] Dabei beschäftigten wir uns speziell mit palladiumkatalysierten Telomerisationen, da diese Reaktionen einfache Ausgangsverbindungen in 100% atomeffizienter Weise zu vielseitigen Produkten umsetzen.^[2] Im Allgemeinen versteht man unter einer Telomerisation die Dimerisierung zweier 1,3-Dienmoleküle in Gegenwart eines geeigneten Nucleophils HX, z. B. eines Alkohols,^[3] zu substituierten Octadienen (1-substituierte 2,7-Octadiene, 3-substituierte 1,7-Octadiene). Die entstehenden Verbindungen sind sowohl nützliche Zwischenprodukte in der Totalsynthese verschiedener Naturstoffe^[4] als auch Vorstufen für Weichmacher,^[5] Monomere, Lösungsmittel, Korrosionsinhibitoren und nichtflüchtige Herbizide in der Chemischen Industrie.^[6]

Aufgrund ihrer einfachen Verfügbarkeit und des günstigen Preises^[7] sind 1,3-Butadien und Methanol besonders attraktive Ausgangsverbindungen für die Telomerisation (Schema 1). Als Hauptprodukt erhält man 8-Methoxyocta-1,6-dien **1**. Das 3-substituierte Octa-1,7-dien **2** (verzweigtes Produkt), 1,3,7-Octatrien **3** (lineare Dimerisierung von 1,3-Butadien) und 4-Vinylcyclohexen **4** (Diels-Alder Reaktion von zwei Molekülen Butadien) sind Nebenprodukte dieser Reaktion.



Schema 1. Produkte der Telomerisation von Butadien mit Methanol.

Der Mechanismus der palladiumkatalysierten Telomerisation ist aufgrund der Studien von Jolly^[8] und unserer Untersuchungen^[9] bekannt. Aus dem Katalysezyklus der Reaktion wird offensichtlich, dass ein einziger gebundener und sterisch gehinderter Ligand am Palladiumzentrum ausreicht, ein hochselektives Katalysatorsystem zu bilden. Zusätzlich sollte in Gegenwart nur eines stark koordinierten Liganden die Aktivität des Katalysators wesentlich höher sein, da freie Koordinationsstellen am Metallzentrum für die Katalysereaktionen leichter verfügbar sind.

Vor diesem Hintergrund hatten wir die Idee, dass Monophosphanpalladium-Komplexe zu verbesserten Katalysatoren für Telomerisationen führen. Leider waren die getesteten Monophosphan-1,6-dienpalladium-Komplexe^[10] in Telomerisationen dem Standardsystem Palladium/Triphenylphosphan nicht überlegen.^[11] Daraufhin untersuchten wir, inwiefern Monocarbenpalladium(0)-Komplexe geeigneter Katalysatoren sein könnten. Carbenpalladium-Komplexe haben in den letzten fünf Jahren enorme Bedeutung als Katalysatoren für Heck-, Suzuki- und Sonogashira-Reaktionen, Copolymerisationen und Aminierungen von Arylhalogeniden erlangt.^[12] Bis dato wurden sie jedoch nicht als Katalysatoren für Telomerisationen beschrieben.^[13] Trotz des wachsenden Interesses für diese Komplexklasse sind nur wenige charakterisierte Carbenpalladium(0)-Komplexe bekannt.^[14]