

Kinetico-mechanistic study on the C-H bond activation of primary benzylamines; cooperative and solid-state cyclopalladation on dimeric complexes

Helena Font,^a Mercè Font-Bardia,^{b,c} Kerman Gómez,^d Gabriel González,^d Jaume Granell,^a Israel Macho^d and Manuel Martínez.^a

^a Departament de Química Inorgànica, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, E-08028 Barcelona, SPAIN

^b Unitat de Difracció de RX, Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiTUB). Universitat de Barcelona, Solé i Sabarís 1-3, E-08028-Barcelona, SPAIN

^c Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. Facultat de Geologia, Martí i Franquès s/n, E-08028-Barcelona, SPAIN

^d Unitat de Ressonància Magnètica Nuclear, ICIQ - Institut Català d'Investigació Química, Avinguda Països Catalans 16, E-43007 Tarragona, SPAIN

Supporting information**Table S1.-** Rate constant data for the monitored cyclometallation processes indicated.

Reaction	Solvent	[Pd] /M	T/°C	P /bar	k_{fast} /s^{-1}	k_{slow} /s^{-1}		
$(1H)_2 \rightarrow (2H)_2$	Toluene	5×10^{-4}	21	1	0.41×10^{-4}			
		5×10^{-4}	31	1	1.5×10^{-4}			
		5×10^{-4}	43	1	6.6×10^{-4}	0.45×10^{-4}		
		1×10^{-4}	45	1	8.0×10^{-4}			
		1×10^{-4}	45	600	1.3×10^{-3}			
		1×10^{-4}	45	1200	2.3×10^{-3}			
		1×10^{-4}	45	1500	3.7×10^{-3}			
		5×10^{-4}	48	1	8.1×10^{-4}	0.90×10^{-4}		
		5×10^{-4}	50	1	12×10^{-4}	1.0×10^{-4}		
		5×10^{-4}	60	1	28×10^{-4}	1.8×10^{-4}		
		5×10^{-4}	70	1		4.0×10^{-4}		
		1×10^{-4}	70	400		2.8×10^{-4}		
		1×10^{-4}	70	600		2.7×10^{-4}		
		1×10^{-4}	70	900		3.7×10^{-4}		
		1×10^{-4}	70	1200		4.2×10^{-4}		
		1×10^{-4}	70	1500		4.8×10^{-4}		
		5×10^{-4}	78	1		6.7×10^{-4}		
		5×10^{-4}	88	1		15×10^{-4}		
			Acetic acid	5×10^{-4}	20	1	3.5×10^{-4}	
				5×10^{-4}	25	1	7.7×10^{-4}	
				5×10^{-4}	25	400	7.2×10^{-4}	
				5×10^{-4}	25	600	8×10^{-4}	
				5×10^{-4}	25	900	8.7×10^{-4}	
				5×10^{-4}	30	1	1.1×10^{-3}	
				5×10^{-4}	40	1	6.6×10^{-3}	0.4×10^{-4}
				5×10^{-4}	50	1	7.8×10^{-3}	1.1×10^{-4}
				5×10^{-4}	55	1		2.8×10^{-4}
		5×10^{-4}	55	400		2.4×10^{-4}		
		5×10^{-4}	55	600		1.5×10^{-4}		
		5×10^{-4}	55	900		2.0×10^{-4}		
		5×10^{-4}	55	1200		1.0×10^{-4}		
		5×10^{-4}	55	1500		1.3×10^{-4}		
		5×10^{-4}	60	1		4.4×10^{-4}		
		5×10^{-4}	70	1		16×10^{-4}		
$(1Cl)_2 \rightarrow (2Cl)_2$	Toluene	5×10^{-4}	35	1	3.8×10^{-4}			
		5×10^{-4}	40	1	6.8×10^{-4}	0.16×10^{-4}		
		5×10^{-4}	50	1	14×10^{-4}	0.65×10^{-4}		
		5×10^{-4}	60	1	30×10^{-4}	1.4×10^{-4}		
		5×10^{-4}	63	1	38×10^{-4}	2.4×10^{-4}		
		1×10^{-4}	65	1		2.8×10^{-4}		
		1×10^{-4}	65	300		1.10×10^{-4}		
		1×10^{-4}	65	600		1.23×10^{-4}		
		1×10^{-4}	65	900		1.79×10^{-4}		
		1×10^{-4}	65	1200		1.85×10^{-4}		
			Acetic acid	1×10^{-4}	30	1	2.0×10^{-4}	

		1×10^{-4}	30	300	1.4×10^{-4}	
		1×10^{-4}	30	600	1.7×10^{-4}	
		1×10^{-4}	30	900	1.6×10^{-4}	
		1×10^{-4}	30	1200	1.8×10^{-4}	
		4×10^{-4}	35	1	0.3×10^{-3}	
		4×10^{-4}	47	1	1.5×10^{-3}	
		4×10^{-4}	56	1	3.6×10^{-3}	0.3×10^{-3}
		4×10^{-4}	65	1	6.0×10^{-3}	0.9×10^{-3}
		4×10^{-4}	75	1		3.0×10^{-3}
(1F)₂ → (2F)₂	Toluene	4×10^{-4}	53	1		22.5×10^{-5}
		4×10^{-4}	52	1		6.7×10^{-5}
		4×10^{-4}	70	1		1.4×10^{-4}
		4×10^{-4}	80	1		3.3×10^{-4}
	Acetic acid	4×10^{-4}	25	1		2.5×10^{-4}
		4×10^{-4}	34	400		5.2×10^{-4}
		4×10^{-4}		600		5.0×10^{-4}
		4×10^{-4}		900		5.2×10^{-4}
		4×10^{-4}		1000		5.8×10^{-4}
		4×10^{-4}		1200		5.8×10^{-4}
		4×10^{-4}		1600		6.3×10^{-4}
		4×10^{-4}	37	1		5.6×10^{-4}
		4×10^{-4}	50	1		15×10^{-4}
(1CF₃)₂ → (2CF₃)₂	Toluene	4×10^{-4}	52	1		2.5×10^{-5}
		4×10^{-4}	60	1		3.5×10^{-5}
		4×10^{-4}	70	1		1.6×10^{-4}
		4×10^{-4}	80	1		2.7×10^{-4}
	Acetic acid	4×10^{-4}	25	1		6.8×10^{-5}
		4×10^{-4}	34	400		1.7×10^{-4}
		4×10^{-4}	34	700		1.6×10^{-4}
		4×10^{-4}	34	1000		1.5×10^{-4}
		4×10^{-4}	34	1300		2.0×10^{-4}
		4×10^{-4}	34	1600		1.7×10^{-4}
		4×10^{-4}	50	1		10×10^{-4}
		4×10^{-4}	60	1		37×10^{-4}
Pd(AcO)₂ + ClBzNH₂ → (2Cl)₂^a	Toluene	1×10^{-4}	42	1		0.1×10^{-4}
		1×10^{-4}	52	1		0.4×10^{-4}
		1×10^{-4}	63	1		1.3×10^{-4}
		1×10^{-4}	65	1		1.3×10^{-4}
		1×10^{-4}	65	300		1.3×10^{-4}
		1×10^{-4}	65	600		1.5×10^{-4}
		1×10^{-4}	65	900		1.6×10^{-4}
		1×10^{-4}	65	1200		1.8×10^{-4}
		1×10^{-4}	68	1		2.1×10^{-4}
	Acetic acid	1×10^{-4}	56	1		0.90×10^{-4}
		1×10^{-4}	60	1		1.4×10^{-4}
		1×10^{-4}	65	1		2.2×10^{-4}
		1×10^{-4}	65	300		1.5×10^{-4}
		1×10^{-4}	65	600		1.7×10^{-4}
		1×10^{-4}	65	900		1.4×10^{-4}
		1×10^{-4}	65	1200		2.4×10^{-4}
		1×10^{-4}	65	1500		2.8×10^{-4}
		1×10^{-4}	72	1		4.0×10^{-4}
		1×10^{-4}	80	1		12×10^{-4}

$\text{Pd}(\text{AcO})_2 + \text{FBzNH}_2 \rightarrow (\mathbf{2CF})_2$ ^a	Toluene	3×10^{-4}	59	1	3.0×10^{-5}
		3×10^{-4}	73	1	1.6×10^{-4}
		3×10^{-4}	75	400	2.5×10^{-4}
		3×10^{-4}	75	700	2.7×10^{-4}
		3×10^{-4}	75	1000	3.0×10^{-4}
		3×10^{-4}	75	1300	3.2×10^{-4}
		3×10^{-4}	75	1600	3.7×10^{-4}
		3×10^{-4}	88	1	4.5×10^{-4}
$\text{Pd}(\text{AcO})_2 + \text{CF}_3\text{BzNH}_2 \rightarrow (\mathbf{2CF}_3)_2$ ^a	Toluene	3×10^{-4}	49	1	1.1×10^{-5}
		3×10^{-4}	73	1	2.8×10^{-4}
		3×10^{-4}	75	400	3.7×10^{-4}
		3×10^{-4}	75	700	4.6×10^{-4}
		3×10^{-4}	75	1000	5.6×10^{-4}
		3×10^{-4}	75	1300	6.5×10^{-4}
		3×10^{-4}	75	1600	7.8×10^{-4}
		3×10^{-4}	83	1	5.6×10^{-4}

^a One-pot process, [Pd]:[amine] in the 0.8-1.2 range, a single step is observed.

Table S2.- Rate constant data for the monitored one-pot cyclometallation of the secondary (BzNMeH) and tertiary (BzNMe₂) amines indicated, [Pd]:[amine] in the 0.8-1.2 range, a single step is observed.

Reaction	Solvent	[Pd] /M	T /°C	P /bar	k /s ⁻¹	
Pd(AcO) ₂ + BzNMeH →	Toluene	1×10 ⁻⁴	36	1	0.40×10 ⁻⁴	
		1×10 ⁻⁴	42	1	0.80×10 ⁻⁴	
		1×10 ⁻⁴	50	1	2.0×10 ⁻⁴	
		1×10 ⁻⁴	50	300	1.4×10 ⁻⁴	
		1×10 ⁻⁴	50	600	1.6×10 ⁻⁴	
		1×10 ⁻⁴	50	900	1.8×10 ⁻⁴	
		1×10 ⁻⁴	50	1200	2.0×10 ⁻⁴	
		1×10 ⁻⁴	50	1500	2.1×10 ⁻⁴	
		1×10 ⁻⁴	62	1	6.5×10 ⁻⁴	
		1×10 ⁻⁴	68	1	12×10 ⁻⁴	
		1×10 ⁻⁴	Acetic acid	51	1	0.60×10 ⁻³
		1×10 ⁻⁴		56	1	1.1×10 ⁻³
		1×10 ⁻⁴		61	1	1.7×10 ⁻³
		1×10 ⁻⁴		65	1	2.8×10 ⁻³
Pd(AcO) ₂ + BzNMe ₂ →	Toluene	1×10 ⁻⁴	29	1	1.8×10 ⁻³	
		1×10 ⁻⁴	36	1	3.0×10 ⁻³	
		1×10 ⁻⁴	42	1	4.4×10 ⁻³	
		1×10 ⁻⁴	50	1	6.6×10 ⁻³	
		1×10 ⁻⁴	62	1	10×10 ⁻³	
		1×10 ⁻⁴	69	1	17×10 ⁻³	

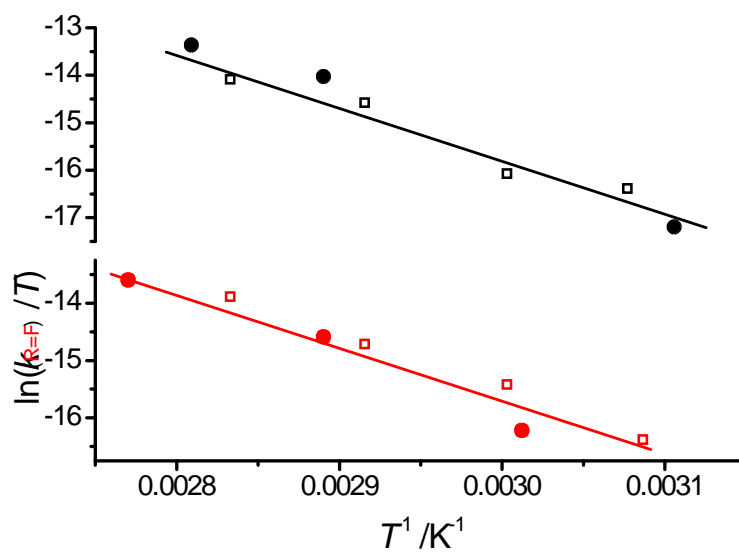


Figure S1. Eyring plots for the metallation reaction of some of the compounds studied in toluene solution starting both from compounds $(\mathbf{1F})_2$ and $(\mathbf{1CF}_3)_2$ (empty points) and palladium acetate plus amine (full points).+