

Estudio de compuestos organometálicos de iridio para su aplicación en catálisis

Brenda Yamile Castro Herrera¹; Emma Soledad Quero García²; Karen Andrea Caudillo Landeros¹; María Fernanda Zamudio Vazquez³; Crispin Cristobal Gasga⁴

¹ Licenciatura en Química. División de Ciencias Naturales y Exactas. Campus Guanajuato. Universidad de Guanajuato

² Licenciatura en Ingeniería Bioquímica. Instituto Tecnológico Superior de la Región Sierra en Teapa, Tabasco.

³ Bachillerato General. Escuela de Nivel Medio Superior de Guanajuato. Universidad de Guanajuato.

⁴ Departamento de Química. División de Ciencias Naturales y Exactas. Campus Guanajuato. Universidad de Guanajuato.
cs.cristobal@ugto.mx

Resumen

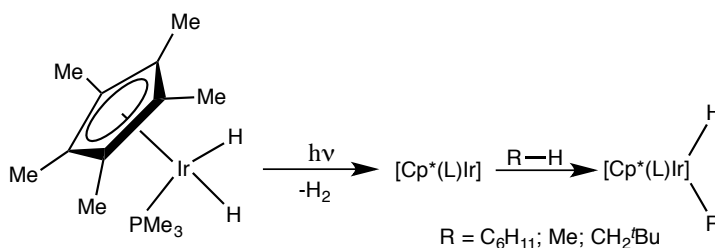
En el presente trabajo se analizan reacciones de borilación de moléculas aromáticas funcionalizadas, que son catalizadas por complejos organometálicos de iridio. Se analizan algunas características de reactividad que hay reportados en la bibliografía científica, y se estudian algunas particularidades que favorecen la actividad y la selectividad de los productos borilados formados.

Palabras clave: borilación; catálisis; complejos de iridio.

Introducción

Desde siempre la química ha buscado estudiar la formación de sustancias a partir de la transformación de otras más simples para obtener nuevos compuestos con características muy particulares. Estas podrán tener una aplicación en áreas como la metalurgia, la petroquímica, la electrónica, la medicina, entre tantas otras que sería imposible citar sin olvidar mencionar alguna. Cada investigación alrededor del mundo se desarrolla a partir de cubrir necesidades tan diversas como obtener energías renovables, combatir el cambio climático o más recientemente, combatir el virus del SARS-CoV-2. En nuestro grupo de investigación, estamos interesados en crear especies que favorezcan esas transformaciones químicas mediante el empleo de catalizadores homogéneos basados en metales de transición. A día de hoy podemos encontrar una gran cantidad de reportes científicos de estos catalizadores, muchos de los cuales favorecen la activación de enlaces de distinta naturaleza. Aquí podemos citar uno de los sucesos más importantes en la química y que tuvo origen en la década de los 80's del siglo pasado; el grupo de investigación de Bergman descubrió que es posible la activación de enlaces C—H mediada por iridio¹, esto quiere decir, que se podía favorecer, desde el punto de vista energético, la ruptura de este tipo de enlace. En su reporte se menciona que el complejo $[\text{Cp}^*(\text{L})\text{IrH}_2]$ (donde $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ y $\text{L} = \text{PMe}_3$) experimenta la eliminación reductiva de H_2 empleando luz ultravioleta, y que al mismo tiempo se genera la especie $[\text{Cp}^*(\text{L})\text{Ir}]$ intermedia, que rápidamente genera la escisión de enlaces C—H de una gran cantidad de moléculas estudiadas, entre los que se encuentran alcanos (Esquema 1). Aquí es importante recordar que no todos los enlaces C—H que presentan las moléculas son igualmente fáciles de activar, ya que los enlaces C—H primarios son más fuertes que los secundarios y más aún que los terciarios, además es importante considerando que en una molécula habitualmente se tienen diversos grupos funcionales vecinos a enlaces C—H. Pues bien, Bergman también demostró que la activación de estos enlaces logra ser selectiva.

¹ Bergman, R. G. (1984). Activation of alkanes with organotransition metal complexes. *Science*, 223(4639), 902-908.

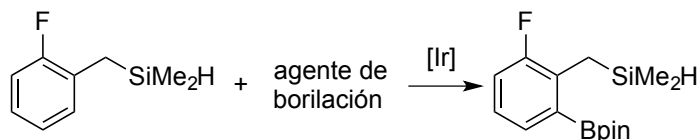


Esquema 1. Reacciones del complejo de iridio observadas por Bergman sobre diferentes moléculas.

Los compuestos orgánicos que contienen en su estructura átomos de boro llamados organoboranos (*ver el sitio organoborons.com*), son especies que tienen una gran capacidad para emplearse como materiales de partida para muchas reacciones, tanto estos como sus productos en los que pueden derivar pueden emplearse en diversos usos, por lo que pueden convertirse en alcoholes, aminas, haloalcoholes, aldehídos y alquilarenos². Los organoboranos han incursionado en la lista de materiales de gran importancia en medicina, ya sea como agentes de contraste en resonancia magnética de imagen o como agentes terapéuticos con propiedades anticancerígenas, antivirales, antibacteriales, antifúngicos entre otras³. La importancia de buscar nuevas rutas de síntesis de organoboranos resulta bastante atractiva, sobre todo si se tratan de reacciones directas, condiciones suaves de reacción, eficiencia energética, selectividad en la formación de los productos deseados y la eficiencia química (*turnover number* = *TON*). Se puede pensar entonces, que si la activación de enlaces C—H mediada por iridio es eficiente, se puede aprovechar para funcionalizar ese átomo de carbono para formar un nuevo enlace C—B y obtener una amplia gama de especies boriladas. Esto es precisamente lo que se discutirá brevemente en la siguiente sección de este trabajo de investigación.

Resultados

En los primeros trabajos relacionados con las reacciones de borilación mediada por complejos metálicos [Ir], se pueden citar aquellos realizados por los grupos de Ishiyama, Myraura y Hartwig. Sus reacciones inician con una activación de un enlace C—H para posteriormente dar paso a la formación de un nuevo enlace C—B en sitios particulares de un sustrato de tipo areno⁴. Una investigación posterior del grupo de Hartwig puso en evidencia que empleando ligantes hidrosilanos, la reacción logra ser más selectiva, en particular para *orto*-borilación de arenos⁵ (Esquema 2), sabiendo que el factor estérico es una limitante para que se lleven a cabo este tipo de reacciones.



Esquema 2. *Orto*-borilación de un hidrosilano. El agente de borilación es una mezcla de B₂Pin₂ y HBPin. El catalizador de iridio mostrado como [Ir], se forma *in-situ* en el medio de reacción empleando como precursor [Ir(μ-Cl)cod]₂.

Los complejos empleados como catalizadores en estas reacciones no fueron aislados posterior a su síntesis, en su lugar se emplearon compuestos de iridio(I) [Ir(μ-Cl)cod] y [Ir(μ-OMe)cod] como precatalizadores para formar las especies activas [Ir] en presencia de un ligante potencialmente bidentado y una mezcla de bis(pinacol)borano (B₂pin₂) y pinacolborano (HBpin) como agentes de borilación. El ligante bidentado

² Pelter, A., Smith, K., & Brown, H. C. (1988). Borane Reagents Academic Press. New York.

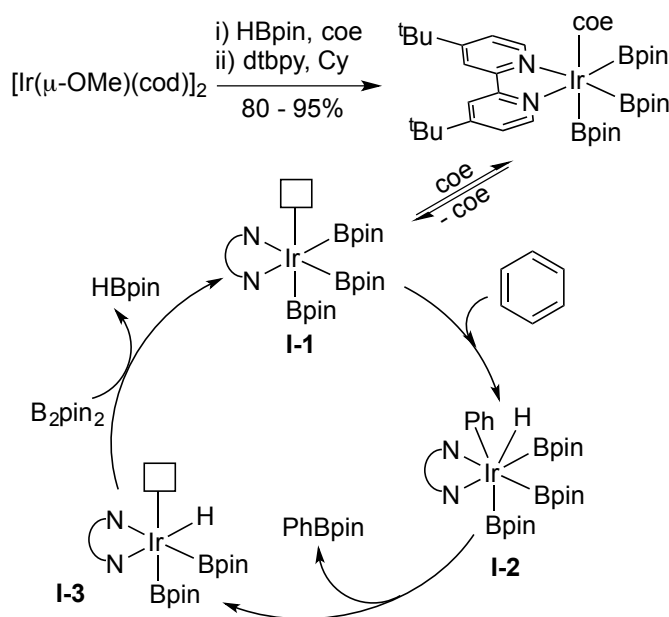
³ Das, B. C., Thapa, P., Karki, R., Schinke, C., Das, S., Kambhampati, S., ... & Evans, T. (2013). Boron chemicals in diagnosis and therapeutics. *Future medicinal chemistry*, 5(6), 653-676.

⁴ Ishiyama, T., Takagi, J., Ishida, K., Miyaura, N., Anastasi, N. R., & Hartwig, J. F. (2002). Mild iridium-catalyzed borylation of arenes. High turnover numbers, room temperature reactions, and isolation of a potential intermediate. *Journal of the American Chemical Society*, 124(3), 390-391.

⁵ Boebel, T. A., & Hartwig, J. F. (2008). Silyl-directed, iridium-catalyzed ortho-borylation of arenes. A one-pot ortho-borylation of phenols, arylamines, and alkylarenes. *Journal of the American Chemical Society*, 130(24), 7534-7535.

empleado es 4,4'-di-*tert*-butil-2,2'-bipiridina (dtbpy) pero también se obtiene una buena selectividad para inducir la *orto*-borilación, al emplear ligantes monodentados como picolinamina o el ligante deficiente de electrones tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]phosphine⁶. Cabe mencionar que la *meta*- y *para*-borilación no están exentas, así como trabajos en donde la catálisis se da en fase heterogénea. En efecto, hay muchos grupos que realizan investigación en este campo de la catálisis heterogénea.

En el Esquema 3 se muestra la propuesta del mecanismo de reacción de la borilación del grupo aromático más simple. En él se propone que un ligante cicloocteno (coe) se disocia de forma reversible del complejo de iridio(III) de 18e⁻, lo que produce un sitio de coordinación vacante y un complejo intermediario I-1 de 16e⁻ al mismo tiempo que se mantiene tres unidades de Bpin coordinado al centro metálico. Este compuesto I-1 más reactivo es quien adiciona oxidativamente una molécula de benceno para dar I-2, punto en el cual se ha activado uno de sus enlaces C(sp²)—H. Este paso se considera el limitante en la velocidad de la reacción. El siguiente paso es la eliminación reductora del fenilpinacolborano formado (PhBpin) y después se regenera la tercer molécula de Bpin eliminada de la esfera de coordinación de metal, mediante el suministro de B₂pin₂ en el medio de reacción, de tal manera que la especie activa I-1 se vuelve a formar para entrar nuevamente en el ciclo catalítico⁷.



Esquema 3. Mecanismo de reacción propuesto en una reacción de borilación aromática.

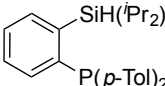
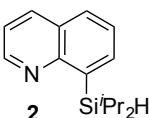
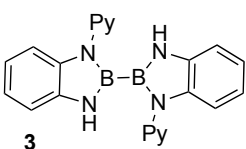
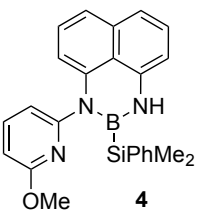
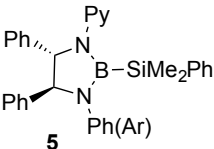
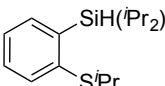
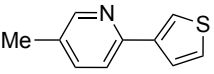
A pesar del gran número de compuestos que pueden usarse como agentes de borilación, se siguen utilizando ampliamente B₂pin₂ y HBpin sobre muchos otros como HBCat, HBdan y HBnp (cat = catecol; dan = naftalendiaminato; np = neopentilo). Mientras que los ligandos que se agregan *in situ* (preligandos) y que dan lugar a la especie activa, son los que varían en gran medida y confieren características estéricas pero sobre todo electrónicas alrededor del metal. El tipo de material de partida también tiene relevancia, pues dependiendo de lo que inicialmente se encuentre enlazado al centro metálico tendrán lugar sitios de coordinación vacantes que, como se ha visto en el Esquema 3, son necesarios para que se realice el ciclo

⁶ Ishiyama, T., Isou, H., Kikuchi, T., & Miyaura, N. (2010). Ortho-C-H borylation of benzoate esters with bis (pinacolato) diboron catalyzed by iridium-phosphine complexes. *Chemical communications*, 46(1), 159-161; Roering, A. J., Hale, L. V., Squier, P. A., Ringgold, M. A., Wiederspan, E. R., & Clark, T. B. (2012). Iridium-catalyzed, substrate-directed C-H borylation reactions of benzylic amines. *Organic letters*, 14(13), 3558-3561.

⁷ Boller, T. M., Murphy, J. M., Hapke, M., Ishiyama, T., Miyaura, N., & Hartwig, J. F. (2005). Mechanism of the mild functionalization of arenes by diboron reagents catalyzed by iridium complexes. Intermediacy and chemistry of bipyridine-ligated iridium trisboryl complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 127(41), 14263-14278.

catalítico. Incluso estos ligantes pueden inducir a que se formen complejos mononucleares o dinucleares que puedan presentar borilaciones sobre enlaces $C(sp^2)-H$ o enlaces $C(sp^3)-H$ del sustrato⁸.

Tabla 1. Algunos preligantes adicionados al medio de reacción, que favorecen la especie activa que da lugar a la catálisis en las reacciones de borilación de los correspondientes arenos sustituidos^{8,9}.

Preligante	Tipo de coordinación	Sustrato/sustituyente del anillo aromático	Posición mayoritaria de borilación
 1	Si,P-bidentado	Metilbenzoato, esteres, amida, eteres, 2-fenilpirinas	Orto
 2	Si,N-bidentado	Cetonas, carbamatos	Orto
 3	Como monómero N,B-bidentado	1,3-dimetoxibenceno, tetrametilbenceno-1,3-diamina	Meta
 4	N,B-bidentado	Benzoatos, ácido benzoico, piridina, benzamidas, hidroxilaminas	Orto
 5	Si,N-bidentado	diarilmetilaminas	Orto
 6	Si,S-bidentado	Dimetilbenzamida, benzoatos, 3-metoxibenzoatos, ditioacetales	Orto
 7	N,C-bidentado	Amidas aromáticas y heteroaromáticas	Orto

⁸ Hoque, M. E., Hassan, M. M. M., & Chattopadhyay, B. (2021). Remarkably Efficient Iridium Catalysts for Directed C (sp²)-H and C (sp³)-H Borylation of Diverse Classes of Substrates. *Journal of the American Chemical Society*, 143(13), 5022-5037.

En la Tabla 1 se muestran algunos preligantes que son empleados *in situ* y en cantidades estequiométricas respecto a los correspondientes precursores metálicos de iridio. La mayoría de estos mantienen una alta selectividad hacia la *orto*-borilación de arenos⁹. Respecto a su coordinación, estos son potencialmente bidentados como en el caso de **1**, **2**, **6** y **7**, mientras en el caso de **3**, el dímero debe romperse para ocupar en suma cuatro sitios de coordinación; dos por monómero. En el caso particular del ligante **5** (donde el grupo Ar es 3,5-Me₂-C₆H₃ o 3,5-^tBu₂-C₆H₃), se puede apreciar la propiedad de quiralidad, por lo que se ven favorecidos productos con excesos enantioméricos que por cierto tienen valores entre 88 y 95%.

La mayor parte de las reacciones de borilación se llevan a cabo bajo una atmósfera inerte de nitrógeno o argón, ya sea mediante una caja de guantes (cámara seca libre de aire) o empleando la técnica desarrollada por Wilhelm Schlenk (Figura 1)¹⁰. La razón principal para cuidar estas condiciones de reacción, es que generalmente el catalizador organometálico puede experimentar una degradación, entendiéndose por el tér-



Figura 1. Línea Schlenk empleada para la síntesis de compuestos organometálicos. Fuente: Laboratorio del prof. Neil. C. Tomson, Departamento de Química, Universidad de Pennsylvania.

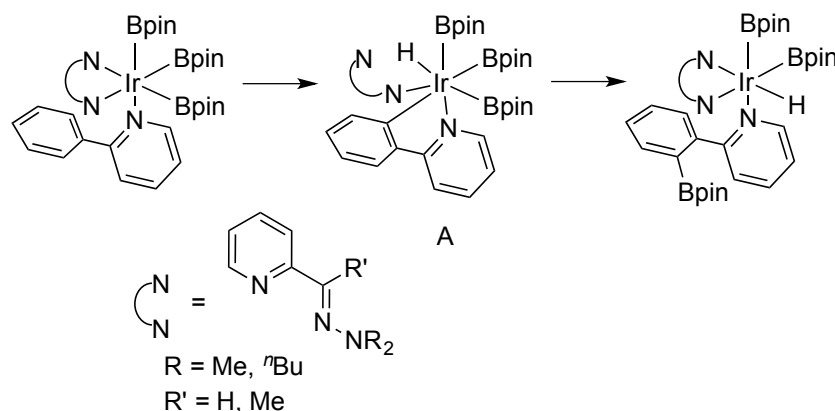
⁹ Ghaffari, B., Preshlock, S. M., Plattner, D. L., Staples, R. J., Maligres, P. E., Krska, S. W., ... & Smith III, M. R. (2014). Silyl phosphorus and nitrogen donor chelates for homogeneous *ortho* borylation catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 136(41), 14345-14348; Wang, G., Xu, L., & Li, P. (2015). Double N, B-type bidentate boryl ligands enabling a highly active iridium catalyst for C-H borylation. *Journal of the American Chemical Society*, 137(25), 8058-8061; Wang, G., Liu, L., Wang, H., Ding, Y. S., Zhou, J., Mao, S., & Li, P. (2017). N, B-bidentate boryl ligand-supported iridium catalyst for efficient functional-group-directed C-H borylation. *Journal of the American Chemical Society*, 139(1), 91-94; Zou, X., Zhao, H., Li, Y., Gao, Q., Ke, Z., & Xu, S. (2019). Chiral bidentate boryl ligand enabled iridium-catalyzed asymmetric C(sp²)-H borylation of diarylmethylamines. *Journal of the American Chemical Society*, 141(13), 5334-5342; Jiao, J., Nie, W., Song, P., & Li, P. (2021). A new air-stable Si, S-chelating ligand for Ir-catalyzed directed *ortho* C-H borylation. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 19(2), 355-359; Chattopadhyay, B., Hoque, M. E., Hassan, M. M. M., Haldar, C., Dey, S., Guria, S., & Chaturvedi, J. (2022). Catalyst Engineering through Heterobidentate (NX type) Ligand Design for Iridium-Catalyzed Borylation. *Synthesis*, 54, A-M.

¹⁰ Davis, C. M., & Curran, K. A. (2007). Manipulation of a Schlenk line: Preparation of tetrahydrofuran complexes of transition-metal chlorides. *Journal of chemical education*, 84(11), 1822.

-mino degradación a la formación de una especie más estable e incapaz de llevar a cabo la catálisis como resultado de la modificación del número de coordinación del metal, ya sea que se haya originado por pérdida, ganancia o reemplazo de ligandos, los cuales muy posiblemente formen un enlace mucho más fuerte al grado de volverlo no reactivo (inerte), o incluso que dé lugar a la reducción hasta el estado de oxidación del iridio metálico, es decir, iridio en estado de oxidación cero.

Siguiendo la vista sobre la tabla 1, cuando se emplea **7** cabe la posibilidad de formar tanto el complejo monomérico $[\text{Ir}(\text{cod})(\mathbf{7})]$ como el dimérico $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})(\mathbf{7})]_2$ dependiendo del precursor metálico, precisamente el segundo de ellos consigue hacer la catálisis bajo condiciones atmosféricas ordinarias, ya que es estable al aire. Desde luego que esto trae como consecuencia que sea sumamente atractivo para poder emplearlo a escala industrial.

La importancia de mantener ligandos hemilábiles también es evidente para mantener una alta selectividad en la reacción. El empleo de piridinhidrazonas favorece la borilación de 1-(1-naftil)isoquinolinas y derivados, esto se logra considerando un ligando hemilábil que permita un sitio de coordinación vacante sobre el átomo de iridio, lo que mediante una adición oxidante permite la formación de un intermediario de tipo hidruro metalociclo **A**, el cual por medio de una eliminación reductora da lugar a la formación del enlace *orto*-C—B (Esquema 4)¹¹.



Esquema 4. Ligante N-N hemilábil que dirige la *orto*-borilación de 1-(1-naftil)isoquinolinas (por claridad se representa en su lugar el grupo fenilpiridina, que da lugar a la especie **A** hidruro-ciclotetrametálica).

Otros trabajos de gran importancia involucran catalizadores de iridio que están soportados sobre sílica, en donde el metal como centro catalítico se encuentra inmovilizado por ligandos monofosfinas¹². Finalmente, las borilaciones pueden no darse directamente sobre el centro metálico, sino más bien a través de una interacción de un ligando enlazado al metal con el borano enlazado también al iridio (reconocimiento molecular), consiguiendo una mayor selectividad hacia una *meta*-borilación respecto a una *orto*- o *para*- borilación en benzaldehidos 2 y 4 sustituidos¹³.

¹¹ Ros, A., Estepa, B., López-Rodríguez, R., Álvarez, E., Fernández, R., & Lassaletta, J. M. (2011). Use of hemilabile N, N ligands in nitrogen-directed Iridium-catalyzed borylations of arenes. *Angewandte Chemie*, 123(49), 11928-11932.

¹² Kawamorita, S., Ohmiya, H., Hara, K., Fukuoka, A., & Sawamura, M. (2009). Directed Ortho Borylation of Functionalized Arenes Catalyzed by a Silica-Supported Compact Phosphine-Iridium System. *Journal of the American Chemical Society*, 131(14), 5058-5059.

¹³ Roosen, P. C., Kallepalli, V. A., Chattopadhyay, B., Singleton, D. A., Maleczka Jr, R. E., & Smith III, M. R. (2012). Outer-sphere direction in iridium C-H borylation. *Journal of the American Chemical Society*, 134(28), 11350-11353.

Conclusión

Los catalizadores organometálicos de iridio resultan ser altamente eficientes en reacciones de boriación, estas reacciones inician con una primera activación de un enlace C—H. Esta metodología directa es una alternativa a aquellas reportadas que se llevan a cabo en múltiples pasos o de otras que utilizan halogenuros de arilos con alquillos de litio o magnesio (reactivos de Grignard) y trialkilboranos. La especie catalíticamente activa debe ser una especie de $16e^-$ con ligantes Bpin, generalmente un complejo bis(Bpin) o complejo tris(Bpin) con sitios de coordinación vacantes para que consiga incorporar una molécula orgánica y se produzca su posterior boriación en una etapa de eliminación reductiva. Aunque se ha visto que no es el único, el ligante bipyridina o fenantrolina se ha usado ampliamente para estabilizar las especies activas en los ciclos catalíticos, mientras que los ligantes lábiles de tipo donadores π permiten generar el sitio vacante de coordinación para la interacción con el sustrato. El uso de preligantes es ampliamente usado para obtener reactividad selectiva en arenos con particulares grupos funcionales. Por lo que respecta a la posición de las boriaciones en los arenos, se observa que está determinada por la coordinación del grupo funcional del sustrato, lo que da lugar a estados de transición favorables para la boriación. En último término, en la mayoría de las reacciones estudiadas, queda establecido que se prefiere la monoboriación y en menor grado la diboriación del areno.

Referencias

- ¹ Bergman, R. G. (1984). Activation of alkanes with organotransition metal complexes. *Science*, 223(4639), 902-908.
- ² Pelter, A., Smith, K., & Brown, H. C. (1988). *Borane Reagents* Academic Press. New York.
- ³ Das, B. C., Thapa, P., Karki, R., Schinke, C., Das, S., Kambhampati, S., ... & Evans, T. (2013). Boron chemicals in diagnosis and therapeutics. *Future medicinal chemistry*, 5(6), 653-676..
- ⁴ Ishiyama, T., Takagi, J., Ishida, K., Miyaura, N., Anastasi, N. R., & Hartwig, J. F. (2002). Mild iridium-catalyzed borylation of arenos. High turnover numbers, room temperature reactions, and isolation of a potential intermediate. *Journal of the American Chemical Society*, 124(3), 390-391.
- ⁵ Boebel, T. A., & Hartwig, J. F. (2008). Silyl-directed, iridium-catalyzed ortho-borylation of arenos. A one-pot ortho-borylation of phenols, arylamines, and alkylarenes. *Journal of the American Chemical Society*, 130(24), 7534-7535.
- ⁶ Ishiyama, T., Isou, H., Kikuchi, T., & Miyaura, N. (2010). Ortho-C—H borylation of benzoate esters with bis(pinacolato) diboron catalyzed by iridium-phosphine complexes. *Chemical communications*, 46(1), 159-161; Roering, A. J., Hale, L. V., Squier, P. A., Ringgold, M. A., Wiederspan, E. R., & Clark, T. B. (2012). Iridium-catalyzed, substrate-directed C—H borylation reactions of benzylic amines. *Organic letters*, 14(13), 3558-3561.
- ⁷ Boller, T. M., Murphy, J. M., Hapke, M., Ishiyama, T., Miyaura, N., & Hartwig, J. F. (2005). Mechanism of the mild functionalization of arenos by diboron reagents catalyzed by iridium complexes. Intermediacy and chemistry of bipyridine-ligated iridium trisboryl complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 127(41), 14263-14278.
- ⁸ Hoque, M. E., Hassan, M. M. M., & Chattopadhyay, B. (2021). Remarkably Efficient Iridium Catalysts for Directed C (sp^2)—H and C (sp^3)—H Borylation of Diverse Classes of Substrates. *Journal of the American Chemical Society*, 143(13), 5022-5037.
- ⁹ Ghaffari, B., Preshlock, S. M., Plattner, D. L., Staples, R. J., Maligres, P. E., Krska, S. W., ... & Smith III, M. R. (2014). Silyl phosphorus and nitrogen donor chelates for homogeneous ortho borylation catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 136(41), 14345-14348; Wang, G., Xu, L., & Li, P. (2015). Double N, B-type bidentate boryl ligands enabling a highly active iridium catalyst for C—H borylation. *Journal of the American Chemical Society*, 137(25), 8058-8061; Wang, G., Liu, L., Wang, H., Ding, Y. S., Zhou, J., Mao, S., & Li, P. (2017). N, B-bidentate boryl ligand-supported iridium catalyst for efficient functional-group-directed C—H borylation. *Journal of the American Chemical Society*, 139(1), 91-94; Zou, X., Zhao, H., Li, Y., Gao, Q., Ke, Z., & Xu, S. (2019). Chiral bidentate boryl ligand enabled iridium-catalyzed asymmetric C (sp^2)—H borylation of diarylmethylamines. *Journal of the American Chemical Society*, 141(13), 5334-5342; Jiao, J., Nie, W., Song, P., & Li, P. (2021). A new air-stable Si, S-chelating ligand for Ir-catalyzed directed ortho C—H borylation. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 19(2), 355-359; Chattopadhyay, B., Hoque, M. E., Hassan, M. M. M., Haldar, C., Dey, S., Guria, S., & Chaturvedi, J. (2022). Catalyst Engineering through Heterobidentate (NX type) Ligand Design for Iridium-Catalyzed Borylation. *Synthesis*, 54, A-M.
- ¹⁰ Davis, C. M., & Curran, K. A. (2007). Manipulation of a Schlenk line: Preparation of tetrahydrofuran complexes of transition-metal chlorides. *Journal of chemical education*, 84(11), 1822.

- ¹¹ Ros, A., Estepa, B., López-Rodríguez, R., Álvarez, E., Fernández, R., & Lassaletta, J. M. (2011). Use of hemilabile N, N ligands in nitrogen-directed Iridium-catalyzed borylations of arenes. *Angewandte Chemie*, 123(49), 11928-11932.
- ¹² Kawamorita, S., Ohmiya, H., Hara, K., Fukuoka, A., & Sawamura, M. (2009). Directed Ortho Borylation of Functionalized Arenes Catalyzed by a Silica-Supported Compact Phosphine- Iridium System. *Journal of the American Chemical Society*, 131(14), 5058-5059.
- ¹³ Roosen, P. C., Kallepalli, V. A., Chattopadhyay, B., Singleton, D. A., Maleczka Jr, R. E., & Smith III, M. R. (2012). Outer-sphere direction in iridium C–H borylation. *Journal of the American Chemical Society*, 134(28), 11350-11353.