

硅醚与硫(VI)氟化合物 SuFEx 点击反应进展

张 豪 赵庆彬 阮忠睿 刘振兴*

(郑州大学化学学院 郑州 450001)

摘要 SuFEx 点击反应自 2014 年被提出以后取得了快速的进展, 分别从小分子制备与聚合物合成方面介绍硅醚与有机硫(VI)氟化合物之间的点击化学反应, 对目前发展的硅醚与硫(VI)氟化合物 SuFEx 典型点击反应重点按照底物类型进行了梳理, 探讨了未来的研究方向。

关键词 点击化学; SuFEx 点击反应; 硅醚; 硫(VI)氟化合物

Recent Development of SuFEx Reaction between Silyl Ethers and Sulfur(VI) Fluoride Compounds

Zhang, Hao Zhao, Qingbin Ruan, Zhongrui Liu, Zhenxing*

(College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

Abstract The last decade has witnessed the great development of SuFEx reactions. The synthetic value of SuFEx reactions in the preparation of small molecules and polymers is reviewed. The paper is arranged based on the types of substrates and the possible direction of the reaction is discussed.

Keywords click chemistry; SuFEx reaction; silyl ether; sulfur(VI) fluoride compounds

点击化学(Click Chemistry)是在 2001 年由诺贝尔化学奖得主美国化学家 Sharpless 等^[1]提出的一种新型、简单、高效的化学合成方法。第一代点击化学反应是铜催化的叠氮和炔的[3+2]环加成反应(CuAAC 反应)。其实质上是將一些小分子单元通过杂原子(C-X-C)连接在一起形成新化合物的方法。因反应快速、产率极高、后处理简单、无副产物等优点, 点击反应在诸多领域得以广泛应用。Sharpless 也因在点击化学方面的开创性贡献在 2022 年第二次获得诺贝尔化学奖^[2]。

2014 年, Sharpless 等^[3]在 CuAAC 反应的基础上提出了第二代的点击化学反应, 命名为硫(VI)氟交换反应[Sulfur(VI) Fluoride Exchange], 简称 SuFEx 点击反应。硫(VI)氟键的构建和取代都可以称为 SuFEx 点击反应。本综述将分别从小分子制备与聚合物合成方面介绍有机硫氟化合物与硅醚之间的点击化学反应, 预期对目前发展的硅醚与硫(VI)氟化合物 SuFEx 典型点击反应进行梳理, 探讨未来的研究方向。其它种类的分子(胺和酚等)与硫(VI)氟化合物的反应以及反应在医药和化学生

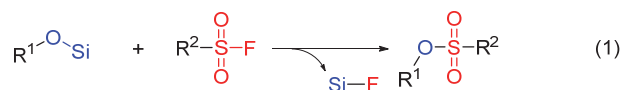
物学方面的应用不包含在本文中, 有兴趣的读者可以参考最近的一些综述文章^[4-10]。

1 小分子制备

硅醚是比较常见的有机化合物, 包括烷基硅醚、芳基硅醚和烯基硅醚等。硫(VI)氟化合物的合成近些年来取得了长足的进展, 也极大地促进了硅醚与硫(VI)氟化合物 SuFEx 点击反应的发展。反应类型按照硫(VI)氟化合物的种类来划分, 主要为磺酰氟、氟磺酸酯以及亚胺基磺酰氟化合物。在每种反应类型中, 讨论单种硫(VI)氟化合物与不同类型硅醚反应的效率和底物范围。

1.1 硅醚与磺酰氟反应

硅醚与磺酰氟的反应式如 Eq. 1 所示。



* Corresponding author. E-mail: liuzhenxing@zzu.edu.cn

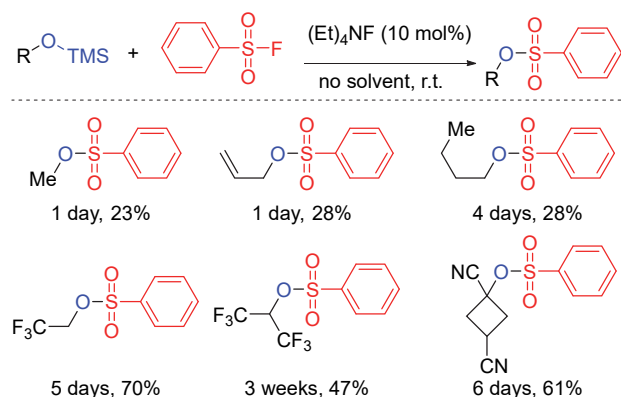
Received April 19, 2023; revised May 23, 2023; published online June 26, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22101261) and the Natural Science Foundation of Henan Province (No. 232300421087).

国家自然科学基金(No. 22101261)和河南省自然科学基金(No. 232300421087)资助项目。

1.1.1 烷基硅醚与磺酰氟反应

早在 1976 年, Ykman 等^[11]就研究了苯磺酰氟与部分烷基硅醚的反应, 利用四乙基氟化铵作为催化剂, 如 Scheme 1 所示. 当时还未出现点击化学的概念, 该反应的产率中等, 很多底物特别是二级和三级硅醚均需要较长反应时间(1 d 到 3 周).



图式 1 早期烷基硅醚与苯磺酰氟的反应

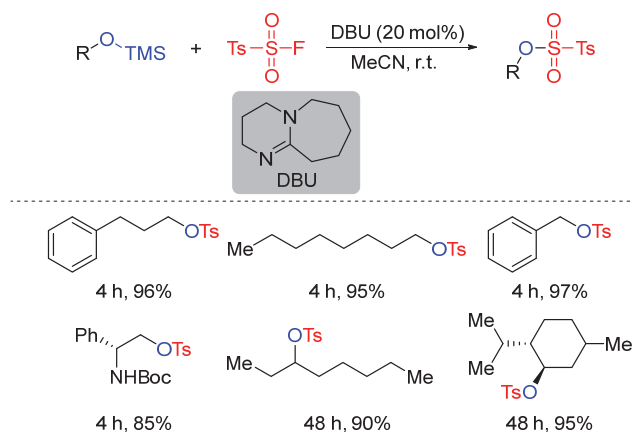
Scheme 1 Early reports on the reaction of alkoxy trimethylsilanes and benzenesulfonates

将烷基醇中的羟基转化为离去基团是制备烷基化试剂的关键步骤, 2008 年, Gembus 等^[12]发展了从烷基硅醚来制备烷基化试剂的高效合成方法(Scheme 2). 他们发现利用 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)作催化剂, 烷基硅醚可以与对甲苯磺酰氟(TsF)以较高收率转化为烷基对甲苯磺酸酯(ROTs). 相比于 Ykman 等^[11]报道的反应, 该反应在收率(90%收率左右)和反应时间(一级硅醚 4 h, 二级硅醚 48 h)上均得到大幅优化, 关键在于三级胺 DBU 的使用. DBU 可能的作用是活化 TsF 中的 S—F 键, 随后硅醚作为亲核试剂与活化的硫(IV)氟化合物反应得到目标产物, 并再生三级胺催化剂, 放出三甲基硅氟气体. 有意思的是, 其它常见的三级胺, 例如二异丙基乙基胺、三亚乙基二胺(DABCO)、奎宁和 *N,N*-二甲基-4-吡啶胺(DMAP)等均不能催化此反应, 显示了 DBU 在该反应中的独特作用.

1.1.2 芳基硅醚与磺酰氟反应

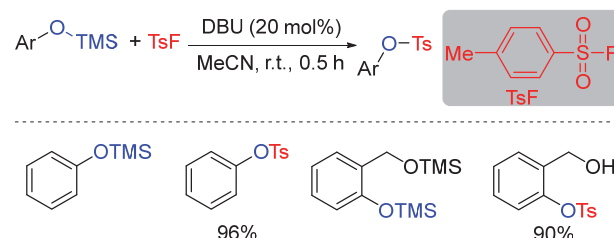
在 Gembus 等^[12]的报道中, 他们也将反应扩展到两个芳基硅醚. 在该研究中, 苯基硅醚化合物与 TsF 仅需 30 min 就以 96% 的收率得到对甲苯磺酸苯酯(PhOTs). 对于含苯基硅醚和芳基硅醚的底物, 反应选择性地发生在芳基硅醚上, 而苯基硅醚在后处理过程中发生脱硅反应得到苯醇, 如 Scheme 3 所示.

2016 年, Sharpless 和吴鹏等^[13]介绍了一种用于合成 β -芳基烯基磺酰氟的反应, 可以获得各种 β -芳基烯基磺酰氟. 随后, 他们将这类底物与芳基硅醚进行反应. 反



图式 2 DBU 催化烷基硅醚与对甲苯磺酰氟的反应

Scheme 2 DBU-catalyzed reaction of alkyl silyl ethers and *p*-toluenesulfonyl fluoride



图式 3 DBU 催化芳基硅醚与对甲苯磺酰氟的反应

Scheme 3 DBU-catalyzed reaction of aryl silyl ethers and *p*-toluenesulfonyl fluoride

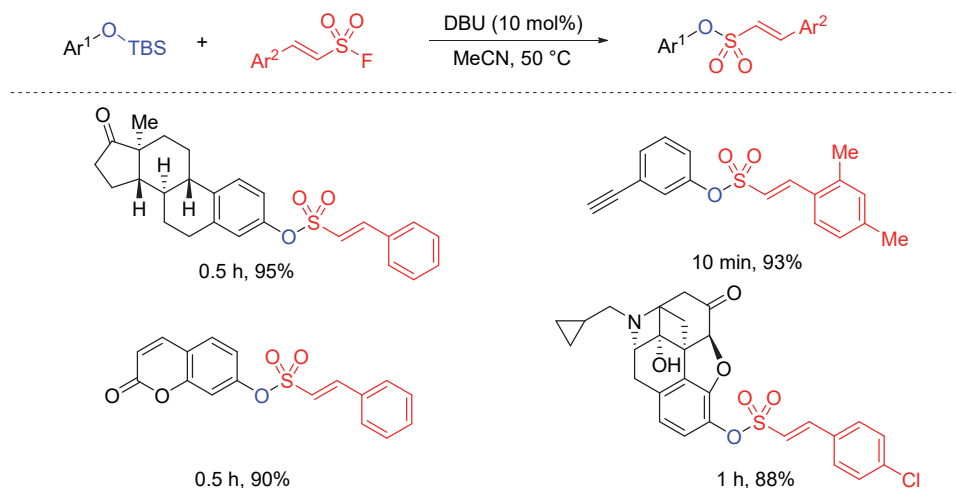
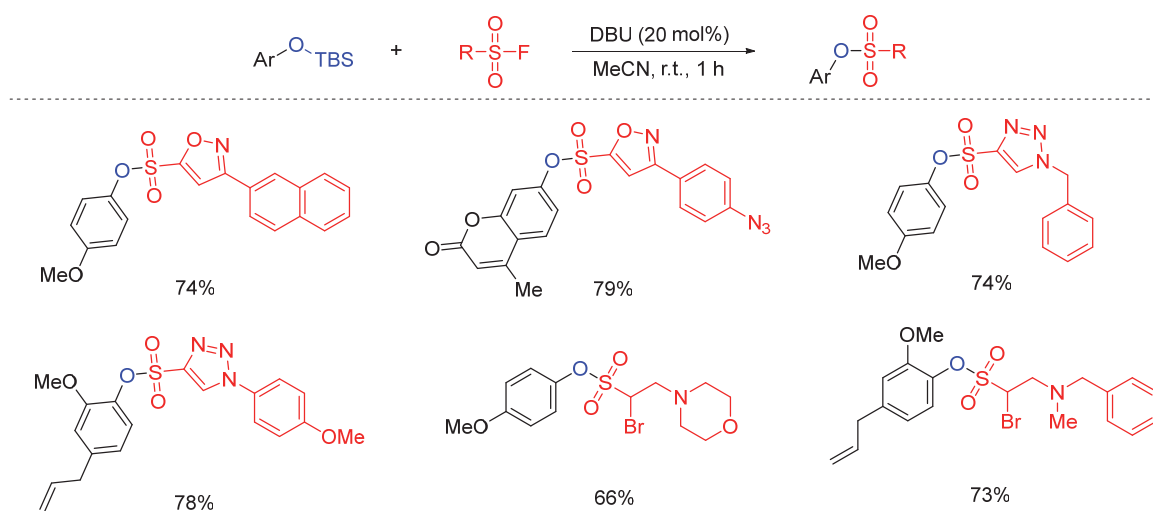
应特别探索了基于天然产物的芳基硅醚, 展示了该反应在复杂分子后期官能团化中的应用潜力. 除此之外, 反应在 S(VI)—F 键上进行选择性取代, 而不影响相邻碳碳双键部分, 表现出较好的化学选择性, 如 Scheme 4 所示.

2018 年, Moses 等^[14]发现一种可制备系列 SuFEx 点击化学底物氟硫化化合物的前体化合物: 1-溴乙基磺酰氟(BESF). 通过 BESF 制备一系列官能团化磺酰氟(异噁唑、三氮唑和 α -溴代烷基磺酰氟)后, Moses 等^[14]将磺酰氟与芳基硅醚在 DBU 催化下进行反应, 得到良好产率的磺化产物, 如 Scheme 5 所示.

同年, Fokin 等^[15]从溴乙基磺酰氟区域选择性地合成了 4-磺酰氟-1,2,3-三唑, 没有金属催化. 该课题组将得到的三唑磺酰氟化合物与芳基硅醚进行 SuFEx 点击反应, 以较高产率得到产物; 对于双硅醚反应也可以较容易进行(88%), 如 Scheme 6 所示. 值得注意的是, 该反应的硅醚为二甲基叔丁基硅醚(ArOTBS), 催化剂更换为(*n*Bu)₄NHF₂.

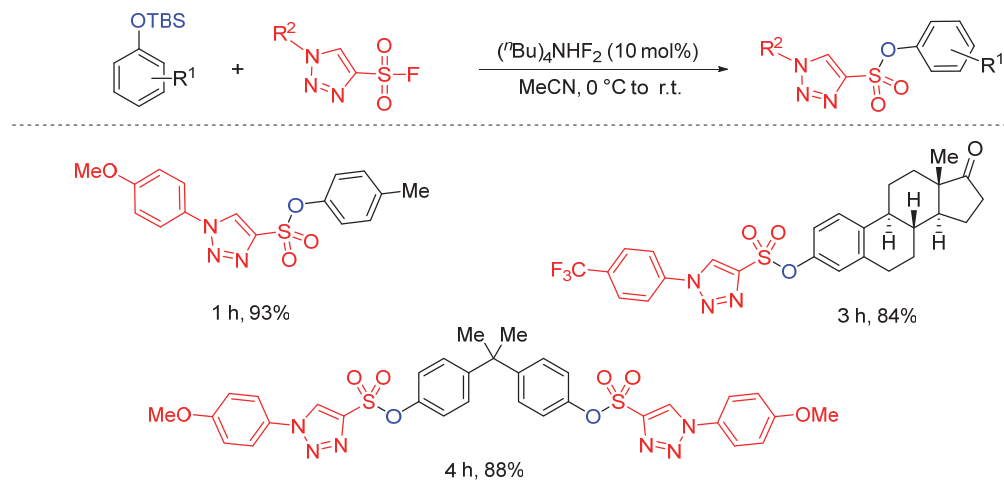
1.1.3 烯基硅醚与磺酰氟反应

Fokin 等^[15]的工作不仅实现了芳基硅醚与三氮唑磺酰氟的 SuFEx 点击反应, 部分烯基硅醚也可实现 SuFEx

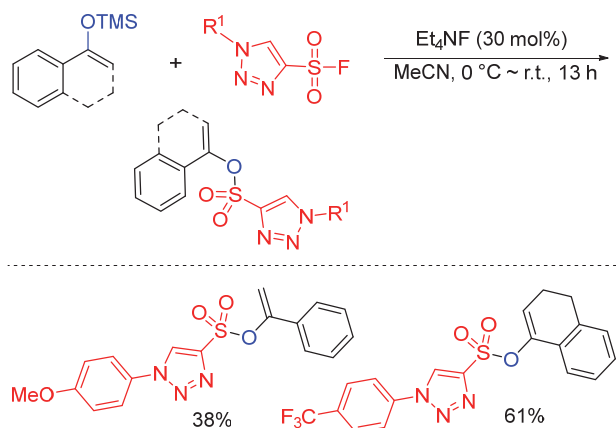
图式4 DBU 催化芳基硅醚与 β -芳基烯基磺酰氟的反应Scheme 4 DBU-catalyzed reaction of aryl silyl ethers and β -arylethenesulfonyl fluorides

图式5 DBU 催化芳基硅醚与官能团化磺酰氟的反应

Scheme 5 DBU-catalyzed reaction of aryl silyl ethers and functional sulfonyl fluorides

图式6 $(t\text{Bu})_4\text{NHf}_2$ 催化芳基硅醚与三氮唑磺酰氟的反应Scheme 6 $(t\text{Bu})_4\text{NHf}_2$ -catalyzed reaction of aryl silyl ethers and triazolyl sulfonyl fluorides

点击反应, 但产率偏低, 反应时间也有所延长, 如 Scheme 7 所示. 在该反应体系中, 最优的催化剂为 Et_4NF .



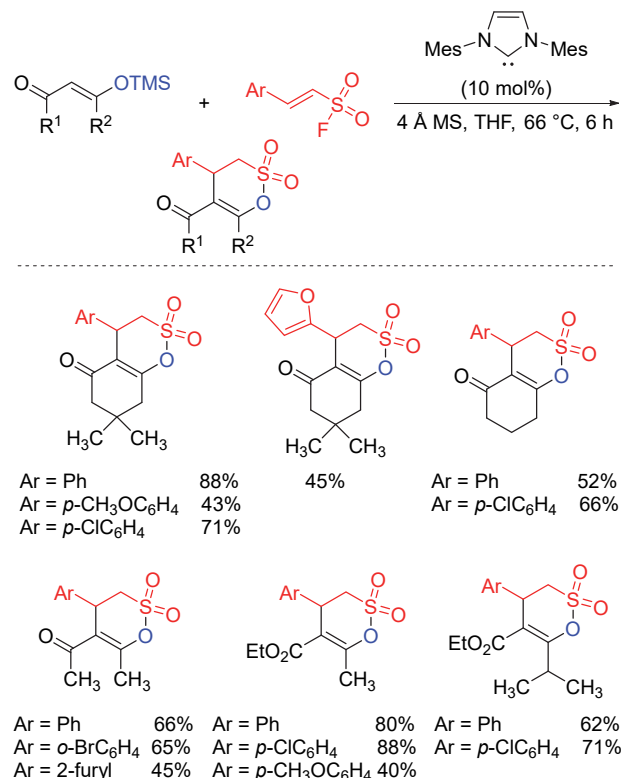
图式 7 (Et_4NF) 催化的烯基硅醚与三氮唑磺酰氟的反应
Scheme 7 (Et_4NF) -catalyzed reaction of alkenyl silyl ethers and triazolyl sulfonyl fluorides

2015 年, Lupton 等^[16]发现了氮杂环卡宾(NHC)催化合成 δ -磺酸内酯的方法. 该研究使用 α,β -不饱和磺酰氟与三甲基硅基(TMS)的烯醇醚进行[3+3]环加成反应; 将烯基硅醚对缺电子烯烃的共轭加成与硫(VI)氟交换反应结合在一个催化循环中. 反应具有较宽的底物适用范围, 当磺酰氟连接缺电子基团时产率较高, 如 Scheme 8 所示.

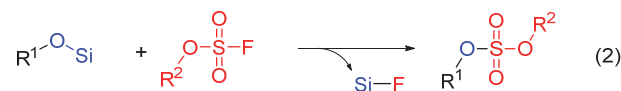
1.2 硅醚与氟磺酸酯反应

硅醚与氟磺酸酯反应式如 Eq. 2 所示.

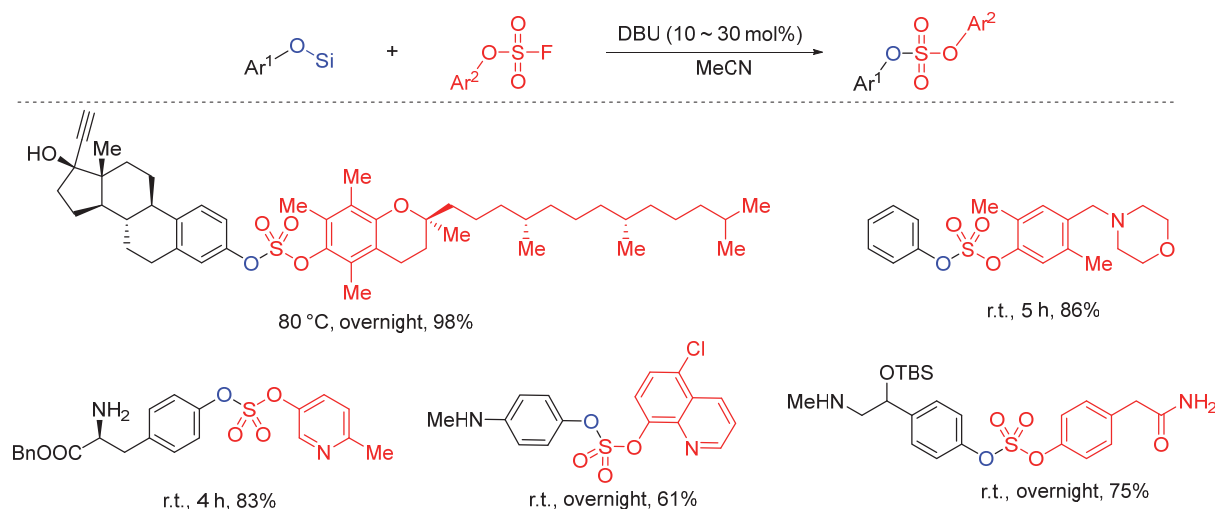
2014 年, Sharpless 在第一次提出 SuFEx 点击化学时就对芳基硅醚与氟磺酸酯的反应进行了研究, 得到多种



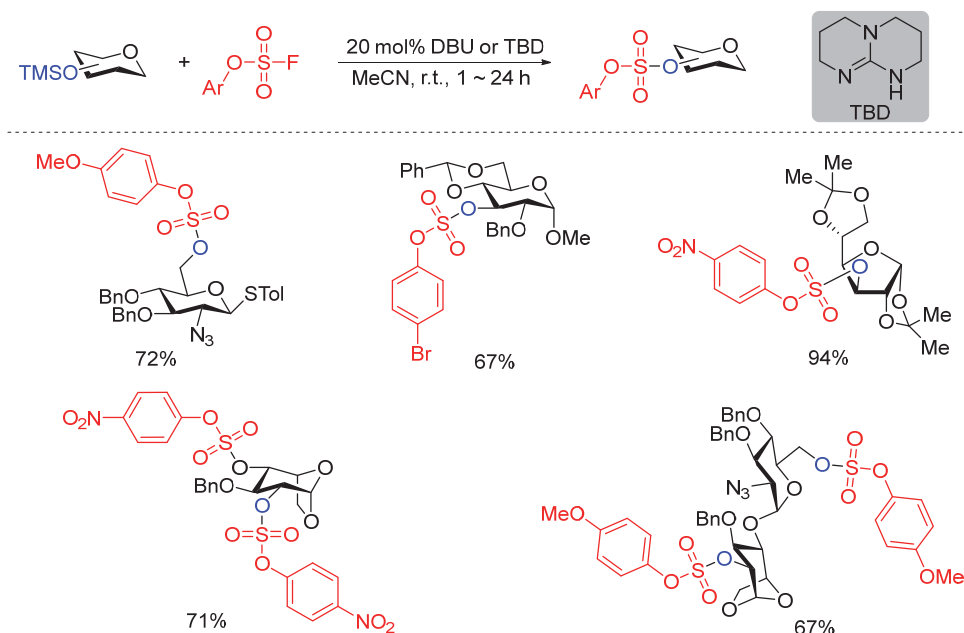
图式 8 NHC 催化烯基硅醚与烯基磺酰氟的(3+3)环化反应
Scheme 8 NHC-catalyzed [3+3] annulation of alkenyl silyl ethers and alkenyl sulfonyl fluorides



高产率的双芳基磺酸酯产物^[3], 如 Scheme 9 所示. 氟磺酸酯相比于芳基、烯基和烷基取代的磺酰氟来说, 合成上更加容易.



图式 9 DBU 催化芳基硅醚与芳基氟磺酸酯的反应
Scheme 9 DBU-catalyzed reaction of aryl silyl ethers and aryl fluorosulfates

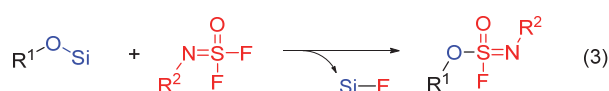


图式 10 DBU 或 TBD 催化糖基硅醚与芳基氟磺酸酯的反应
Scheme 10 DBU or TBD-catalyzed reaction of glycosyl silyl ethers and aryl fluorosulfates

2020 年, 牛嘉等^[17]发现了一种通过 SuFEx 点击反应在糖上引入硫酸酯的方法(Scheme 10). 该工作使用了三甲基硅基保护的吡喃糖或呋喃糖衍生物与芳基氟磺酸酯进行点击反应, 催化剂可以是 DBU 或者 1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(TBD). 反应不仅在单糖上引入硫酸酯, 也适用于双糖和其它复杂分子. 这类化合物中的芳基可以通过 Pd/C 催化的氢化反应去掉.

1.3 硅醚与亚胺基磺酰氟反应

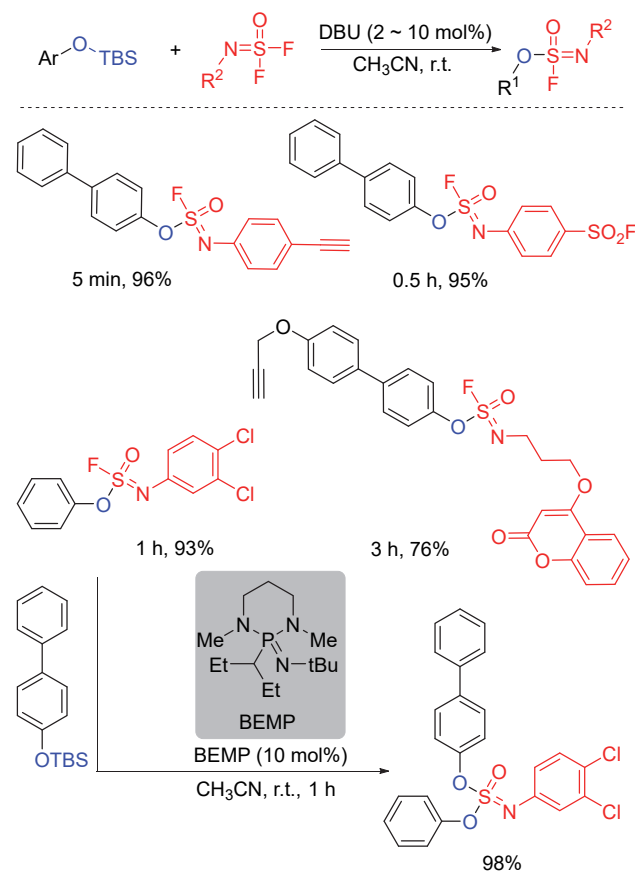
硅醚与亚胺基磺酰氟反应式如 Eq. 3 所示.



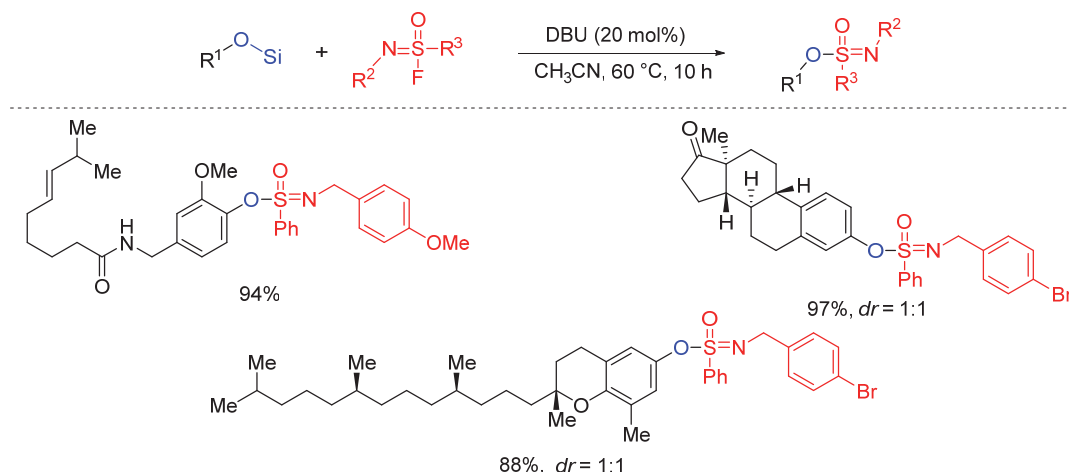
2017 年, Sharpless 等^[18]报道了一种多维的 SuFEx 点击反应(Scheme 11). 该工作使用了四氟氧化硫(SOF₄)代替硫酰氟(SO₂F₂)作为 SuFEx 点击反应的 S(VI)中心, 亚胺基磺酰氟可以通过胺与四氟氧化硫高效制备. 在 DBU 催化下, 二甲基叔丁基硅基芳基醚与亚胺基磺酰双氟反应得到亚胺基磺酰单氟化合物. 这种亚胺基磺酰单氟化合物可以再次与芳基硅醚发生取代, 得到与多个酚连接的产物. 该反应能够连接多个酚和胺, 实现了硫中心的三维空间延展, 并且产物具有硫手性中心, 因此有可能通过不对称催化或者拆分来得到光学纯的有机硫化物.

2018 年, Sharpless 团队^[19]在此基础上又发展了 DBU 催化芳基硅醚与亚胺基磺酰单氟的反应(Scheme

12).



图式 11 DBU 催化芳基硅醚与亚胺基磺酰双氟的反应
Scheme 11 DBU-catalyzed reaction of aryl silyl ethers and iminosulfur oxydifluorides



图式 12 DBU 催化芳基硅醚与亚胺基磺酰单氟的反应

Scheme 12 DBU-catalyzed reaction of aryl silyl ethers and sulfonimidoyl fluorides

相比于芳基硅醚与亚胺基磺酰双氟的反应, 该反应需要加热到 60 °C, 反应时间 10 h, 但反应收率依然很高. 2019 年, Zuihof 等^[20]发展了 DBU 催化酚类化合物直接与亚胺基磺酰单氟的反应, 反应更快. 如果用光学纯的亚胺基磺酰单氟底物, 会得到光学纯的产物.

2 聚合物合成

SuFEx 点击反应有着极高的反应活性, 反应底物硅醚和磺酰氟可以通过缩聚反应, 高效地合成聚合物材料. 通过设计不同的单体可以得到多种多样的不同性能的高分子材料, 应用在多种领域中; 而且 SuFEx 点击反应可以与许多聚合反应相互正交, 因此可以进行序列可控的聚合物合成.

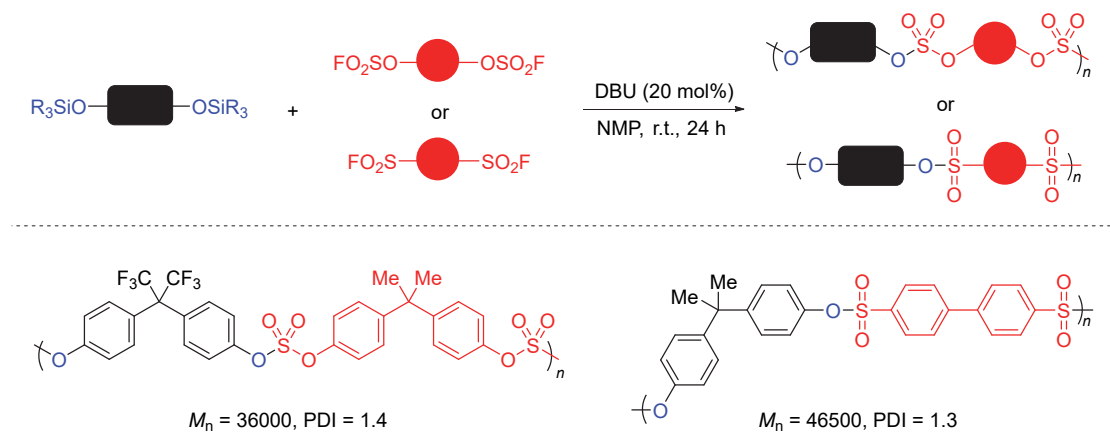
2.1 通过 SuFEx 点击反应直接合成聚合物

由于点击反应的高效性和经济性, 自从 2014 年 SuFEx 点击化学的概念被提出, 合成高分子聚合物聚硫酸酯、聚磺酸酯方向便成了热门课题. 聚硫酸酯、聚磺

酸酯类高分子比聚碳酸酯类高分子更耐化学降解, 并且表现出优异的机械性能、光学性能和氧屏障性能.

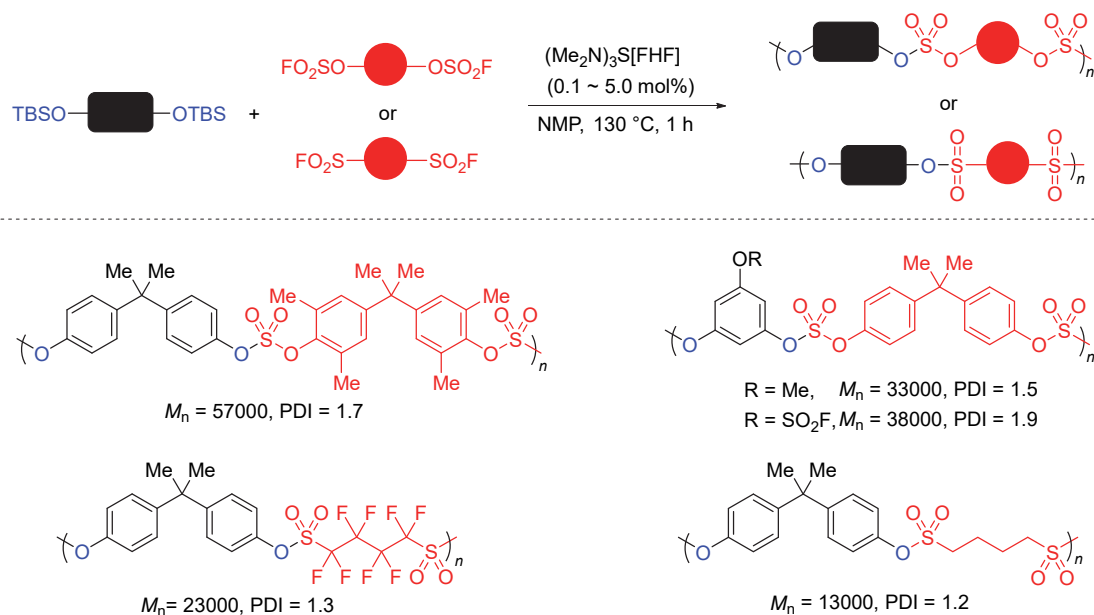
2014 年, Sharpless 和 Fokin 等^[21]使用双酚作为起始原料, 对酚羟基进行官能团修饰, 分别制备双磺酰氟与双硅醚进行 SuFEx 点击反应, 以极高产率得到了一种稳定的白色结晶固体, 证明了 SuFEx 点击反应作为聚合物合成的有效性. 以此为模板, 使用不同的单体或者对单体进行修饰, 将单体进行双官能团修饰, 得到的双磺酰氟和双硅醚的单体进行聚合, 得到不同的均聚物和共聚物, 如 Scheme 13 所示.

在 2014 年提出 SuFEx 点击化学的文章中^[2], 用于硅醚与磺酰氟反应的催化剂是有机碱 DBU. 在 2017 年, Sharpless、吴鹏和董佳家等^[22]报道了双氟类催化剂催化 SuFEx 点击反应合成聚硫酸酯和聚磺酸酯(Scheme 14). 该工作发现, 使用双氟类盐($Q^+[FHF]^-$)作为催化剂比使用有机碱进行 SuFEx 点击聚合反应更活泼, 可大大降低催化剂负载(降至 0.05 mol%). 通过筛选, 找到了一种高



图式 13 DBU 催化聚硫酸酯、聚磺酸酯类高分子合成

Scheme 13 DBU-catalyzed synthesis of polysulfates and polysulfonates



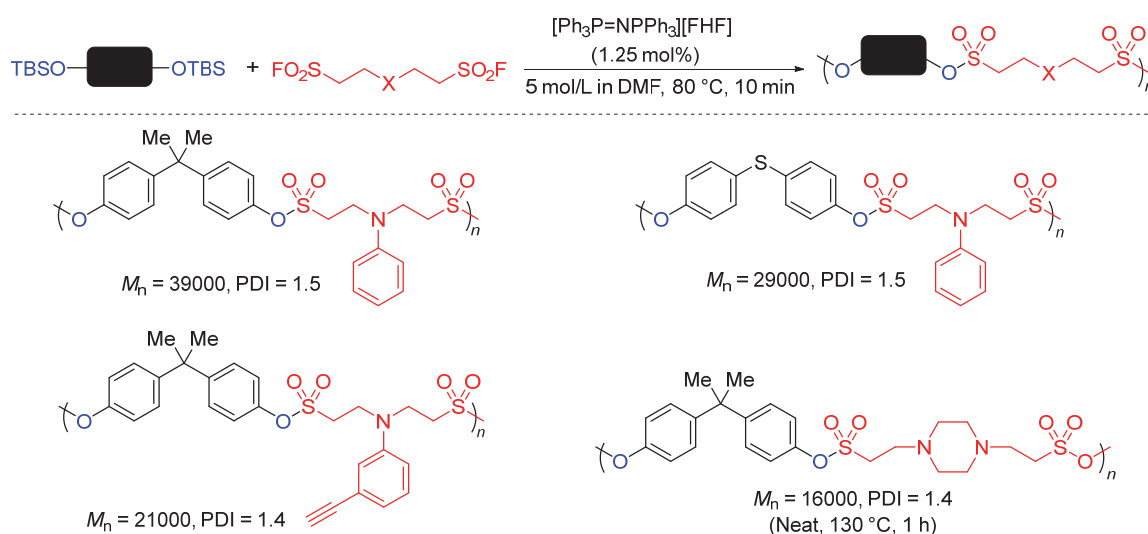
图式 14 $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}^+[\text{FHF}]^-$ 催化聚硫酸酯、聚磺酸酯类高分子合成
Scheme 14 $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}^+[\text{FHF}]^-$ -catalyzed synthesis of polysulfates and polysulfonates

效催化剂 $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}^+[\text{FHF}]^-$,并最终制备出具有高分子量、较窄的多分散性、良好的官能团耐受性的均聚物和共聚物.这种工艺很容易扩大规模,未来可进一步将实验室研究转向工业应用.

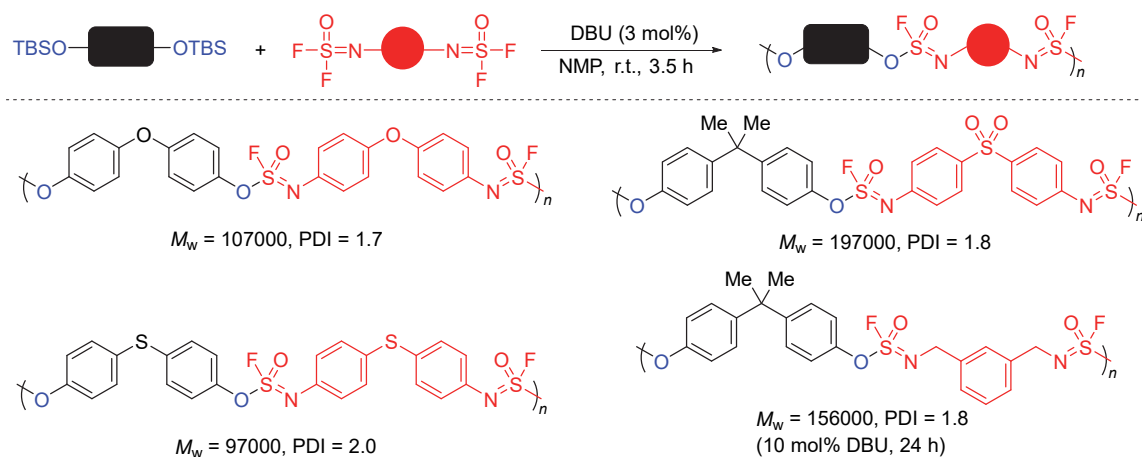
2017 年,吴鹏等^[23]利用易得的胺与乙烯基磺酰氟(ESF)发生 Michael 加成产生多种双烷基磺酰氟单体,在双膦类盐 $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{NPPH}_3]^+[\text{FHF}]^-$ 催化下与双硅醚单体聚合,得到多分散性较窄的聚磺酸酯产物,再次丰富了聚合物的多样性(Scheme 15).

硅醚不仅可以和磺酰氟或氟磺酰酯进行 SuFEx 点击聚合反应,还可以与亚氨基磺酰双氟进行聚合反应.

2021 年,李苏华、Sharpless、Moses、Zuilhof 和吴鹏等^[24]研究了通过 SuFEx 点击反应生成具有 $[\text{N}=\text{S}(=\text{O})\text{FO}]$ 结构的聚合物材料(Scheme 16).与聚硫酸酯和聚磺酸酯的聚合相同,先对单体进行双官能团修饰,再通过点击反应得到共聚产物.这种聚合物可以再修饰,通过将聚合链上的氟用不同基团或分子链取代,得到不同性能的聚合物,用于多种领域.与聚硫酸酯和聚磺酸酯的聚合不同:(1)产物中包含硫(VI)氟,可以继续发生 SuFEx 反应进行后期官能团化;(2)通过结构研究,产物具有螺旋结构.



图式 15 $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{NPPH}_3]^+[\text{FHF}]^-$ 催化聚磺酸酯类高分子合成
Scheme 15 $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{NPPH}_3]^+[\text{FHF}]^-$ -catalyzed synthesis of polysulfonates



图式 16 DBU 催化聚亚胺基磺酸酯类高分子合成

Scheme 16 DBU-catalyzed synthesis of polysulfuridoimide

2.2 SuFEx 点击反应与其它聚合反应协同使用制备聚合物

2017 年, Brendel 等^[25]为 SuFEx 点击反应制备了两种合适的链转移剂(CTA), 并在可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)中测试了这两种 CTA 的效果. 作者制备的两种 CTA 都能产生明确的聚合物, 即使在同一聚合物中使用两种 CTA 也不会产生副产品. 使用 DBU 作为催化剂, 聚合物-聚合物偶联的转化率高达 93%. 这项工作表明, SuFEx 点击化学可以与可控的自由基聚合过程相结合, 允许使用活性自由基聚合方法的应用条件 (Scheme 17).

序列可控的聚合物合成是近年来兴起的热门研究课题. 脱氧核糖核酸(DNA)、核糖核酸(RNA)和蛋白质这些生物聚合物都属于序列聚合物, 正是精确的序列大分子结构使其在生物系统中具有特定的功能, 包括信息存储/运输、生物催化和分子识别等. 序列可控聚合是通过控制高分子精密结构, 从而实现高级功能高分子聚合物的合成, 这在高分子合成中是具有重大意义的合成方法. 2018 年, 牛嘉等^[26]利用 SuFEx 点击反应与 CuAAC 点击反应进行了序列可控聚合物的合成, 通过逐步生长聚合制备具有重复单元的多分散聚合物和无固定重复单元的单分散聚合物, 如 Scheme 18 所示. CuAAC 点击反应是第一代的点击反应, 指 Cu(I)催化的叠氮化合物与炔基化合物的反应, 通过构建 1,2,3-三唑五元环将两分子连接在一起. 两种点击反应完全正交, 不会互相影响. 这种高效的方法, 为分子识别、仿生、信息编码、药物传递等领域合成序列可控聚合物提供了一种新的途径.

与上述工作类似, 2021 年, 张科等^[27]报道了一种新的序列可控合成方法. 与牛嘉等的工作不同, 这次工作

不仅利用了 CuAAC 点击反应和 SuFEx 点击反应, 还加入了一种 Ugi 四组分缩合反应. 新反应的加入使反应可以高效地以指数增长方式同时生长三个具有不同重复序列的聚合物链 (Scheme 19).

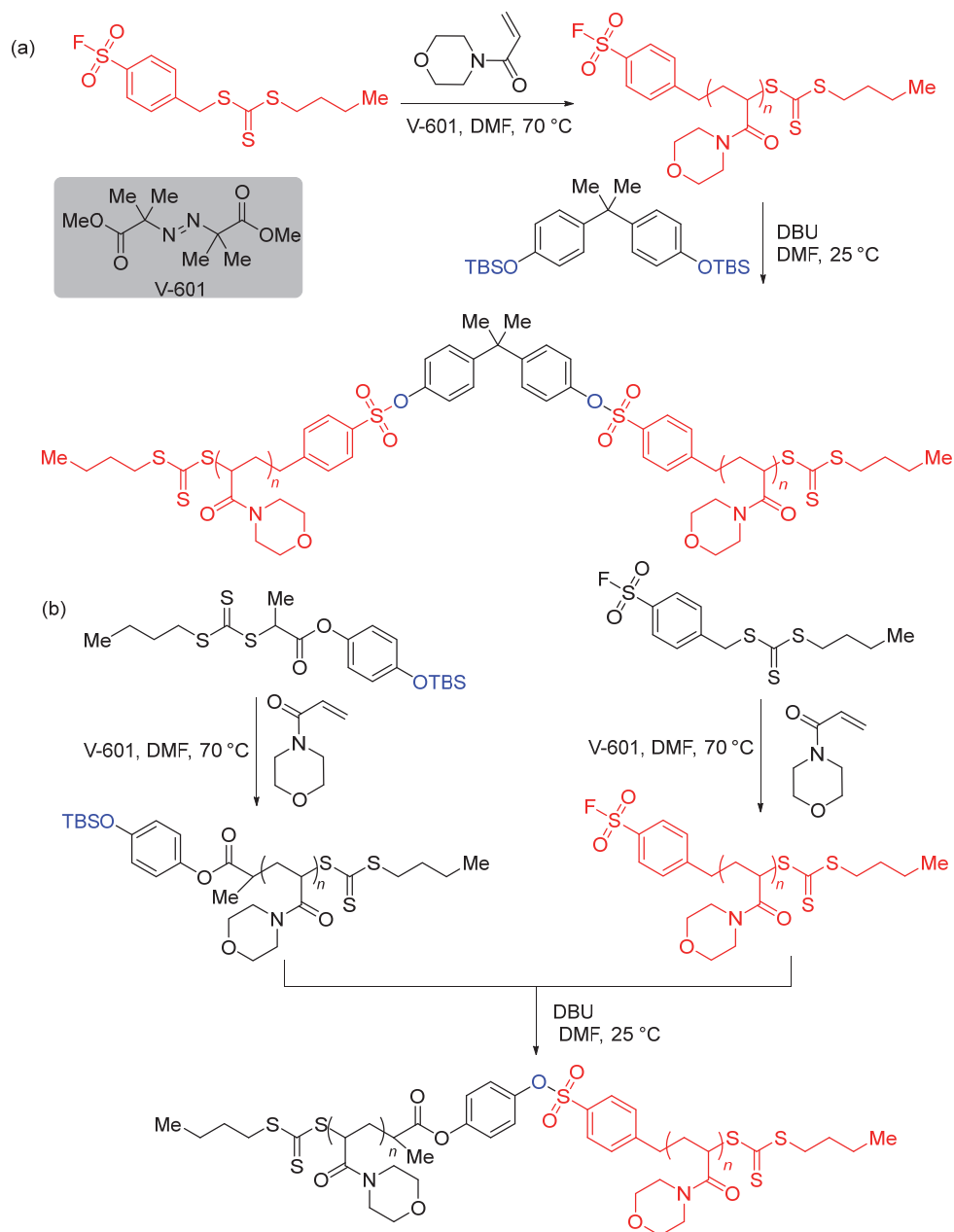
2.3 聚合物改性

聚合物被合成后, 可以通过化学方法将聚合物进行修饰, 比如通过进一步共聚、接枝、交联等, 产生性能更好的、具有不同功能的高分子材料, 达到聚合物改性的目的. 2015 年, Averick 等^[28]报道了一种利用 SuFEx 点击反应对聚合物链端进行功能化改性的方法. 该工作合成了带有烷基硅基 TBS(叔丁基二甲基硅基)末端的原子转移自由基聚合的引发剂, 接着连接长链聚合物聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚丙烯酸丁酯(PBA), 最终通过 SuFEx 点击反应对 TBDMS 末端引入新基团, 实现了聚合物链端功能化, 如 Scheme 20 所示.

2016 年, Fokin 等^[29]使用含有三烷基硅醚基团、磺酰氟基团和叠氮基团的苯乙烯单体, 通过共聚得到三嵌段共聚物, 再通过 SuFEx 点击反应和 CuAAC 点击反应对侧链进行修饰改性, 得到聚合物改性的材料, 如 Scheme 21 所示.

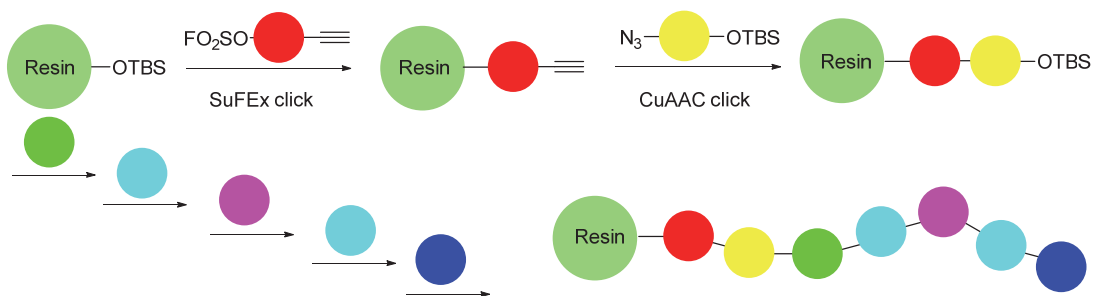
3 总结和展望

综述了硅醚与硫(VI)氟化合物参与的点击反应, 分类介绍了其在小分子制备与聚合物合成中的进展. 可以看到的是, 该反应自被发现以来, 无论是底物范围还是应用空间均得到大幅突破. 在小分子制备方面, 各种类型的硅醚和硫(VI)氟化合物现在均可以参与反应, 特别是芳基硅醚和芳基取代的磺酰氟、氟磺酸酯和亚胺基磺酰氟. 在聚合物制备方面, 硅醚与硫(VI)氟化合物取得的突破尤其引人注目. 反应不仅可以单独用来制备高分



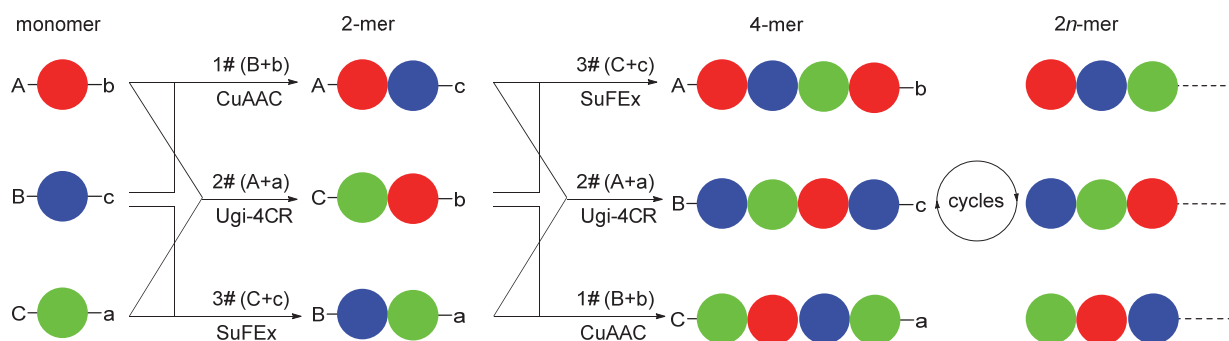
图式 17 SuFEx 点击反应与活性自由基聚合反应协同使用制备聚合物

Scheme 17 Preparation of polymer with SuFEx click reaction and RAFT

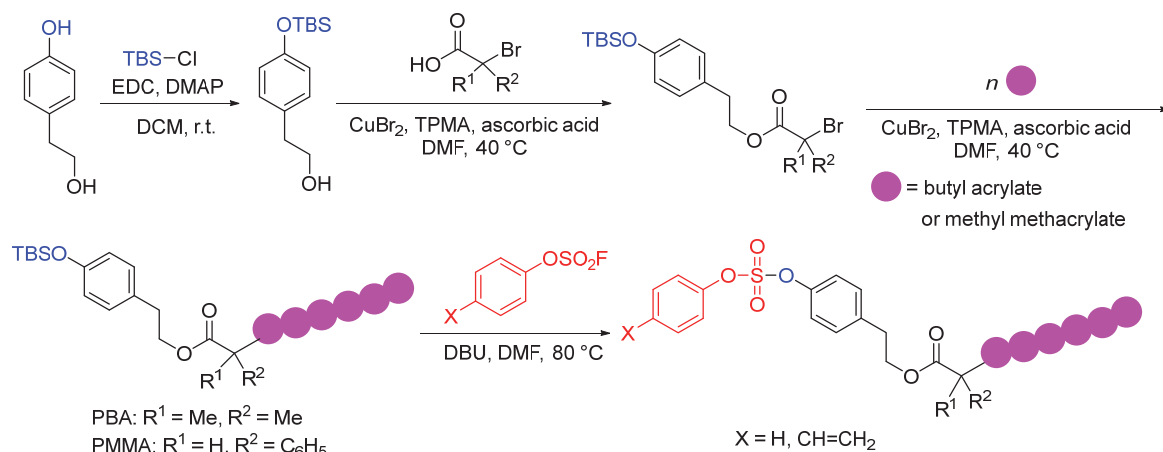


图式 18 SuFEx 点击反应与 CuAAC 聚合反应协同使用制备聚合物

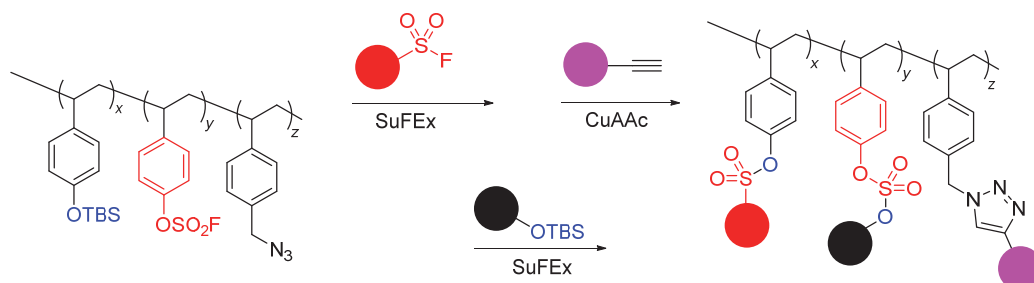
Scheme 18 Preparation of polymer with SuFEx click reaction and CuAAC



图式 19 SuFEx 点击反应、CuAAC 反应与 Ugi 缩合反应协同使用制备聚合物
Scheme 19 Preparation of polymer with SuFEx click reaction, CuAAC, and Ugi reaction



图式 20 SuFEx 点击反应对聚合物链端进行功能化改性
Scheme 20 Terminal modifications with SuFEx click reaction



图式 21 SuFEx 点击反应对聚合物侧链进行功能化改性
Scheme 21 Side-chain modifications with SuFEx click reaction

子,也可以与其它成熟的聚合反应协同来合成特定功能的材料分子.当用亚胺基磺酰氟作底物时,还得到了具有螺旋结构的聚合物.

对于该反应的展望主要包括两个方面:一方面是新型催化剂的引入,目前硅醚与硫(VI)氟化合物反应最常用的催化剂为三级胺(如 DBU),但我们也看到其它催化剂的引入(如双氟类盐)可以促进更高效率的反应^[22].新型催化剂的引入也有望促进烷基硅醚,特别是大位阻烷基硅醚参与的反应.另一方面是对映选择性的 SuFEx 反应,相比于第一代点击反应, SuFEx 可以实现多维度的

分子合成,目前利用 SuFEx 反应来制备光学纯硫中心手性分子的报道相对较少,这类分子的合成和性质值得更多探究.

References

- [1] Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.
- [2] <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2022/summary/>
- [3] Dong, J.; Krasnova, L.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 9430.
- [4] Dondoni, A.; Marra, A. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 1549.
- [5] Fattah, T. A.; Saeed, A.; Albericio, F. *J. Fluorine Chem.* **2018**, *213*, 87.

- [6] Barrow, A. S.; Smedley, C. J.; Zheng, Q.; Li, S.; Dong, J.; Moses, J. E. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 4731.
- [7] Lekkala, R.; Lekkala, R.; Moku, B.; Rakesh, K. P.; Qin, H.-L. *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 3490.
- [8] Xu, L.; Dong, J. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 414.
- [9] Lee, C.; Cook, A. J.; Elisabeth, J. E.; Friede, N. C.; Sammis, G. M.; Ball, N. D. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 6578.
- [10] Zheng, J.; Mao, Y.; Feng, S.; Tian, R. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 1843.
- [11] Ykman, P.; Hall Jr., H. K. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *116*, 153.
- [12] Gembus, V.; Marsais, F.; Levacher, V. *Synlett* **2008**, 1463.
- [13] Qin, H.-L.; Zheng, Q.; Bare, G. A. L.; Wu, P.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 14155.
- [14] Smedley, C. J.; Giel, M.-C.; Molino, A.; Barrow, A. S.; Wilison, D. J.; Moses, J. E. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6020.
- [15] Thomas, J.; Fokin, V. V. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3749.
- [16] Ungureanu, A.; Levens, A.; Candish, L.; Lupton, D. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 11780.
- [17] Liu, C.; Yang, C.; Hwang, S.; Ferraro, S. L.; Flynn, J. P.; Niu, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 18435.
- [18] Li, S.; Wu, P.; Moses, J. E.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 2903.
- [19] Gao, B.; Li, S.; Wu, P.; Moses, J. E.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 1939.
- [20] Liang, D.-D.; Streefkerk, D. E.; Jordaan, D.; Wagemakers, J.; Baggerman, J.; Zuilhof, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 7494.
- [21] Dong, J.; Sharpless, K. B.; Kwisnek, L.; Oakdale, J. S.; Fokin, V. V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 9466.
- [22] Gao, B.; Zhang, L.; Zheng, Q.; Zhou, F.; Klivansky, L. M.; Lu, J.; Liu, Y.; Dong, J.; Wu, P.; Sharpless, K. B. *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 1083.
- [23] Wang, H.; Zhou, F.; Ren, G.; Zheng, Q.; Chen, H.; Gao, B.; Klivansky, L.; Liu, Y.; Wu, B.; Xu, Q.; Lu, J.; Sharpless, K. B.; Wu, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 11203.
- [24] Li, S.; Li, G.; Gao, B.; Pujari, S. P.; Chen, X.; Kim, H.; Zhou, F.; Klivansky, L. M.; Liu, Y.; Driss, H.; Liang, D.-D.; Lu, J.; Wu, P.; Zuilhof, H.; Moses, J.; Sharpless, K. B. *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 858.
- [25] Brendel, J. C.; Martin, L.; Zhang, J.; Perrier, S. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 7475.
- [26] Yang, C.; Flynn, J. P.; Niu, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 16194.
- [27] Li, Z.; Ren, X.; Sun, P.; Ding, H.; Li, S.; Zhao, Y.; Zhang, K. *ACS Macro Lett.* **2021**, *10*, 223.
- [28] Li, S.; Beringer, L. T.; Chen, S.; Averick, S. *Polymer* **2015**, *78*, 37.
- [29] Oakdale, J. S.; Kwisnek, L.; Fokin, V. V. *Macromolecules* **2016**, *49*, 4473.

(Lu, Y.)