

无碱条件下的 Cu_2O 催化绿色氧化端基炔偶联

马楠 曾祥华*

(嘉兴学院生物与化学工程学院 嘉兴 314001)

摘要 无碱条件下, 二甲基亚砜(DMSO)为溶剂, 利用氧化亚铜在空气气氛中催化端基炔偶联, 高效合成 1,3-丁二炔类化合物, 并研究了其反应机理. 另外, 该体系可放大至克级规模反应, 且催化剂氧化亚铜可以回收利用.

关键词 氧化亚铜; 偶联; 端基炔; 无碱

 Cu_2O -Catalyzed Green Oxidative Terminal Alkynes Homocoupling without Bases

Ma, Nan Zeng, Xianghua*

(College of Biological, Chemical Sciences and Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001)

Abstract A high efficient method for the synthesis of 1,3-diynes derivatives which employed terminal alkynes as the substrates and copper(I) oxide as the catalyst was developed. This method possessed the character of base-free and mild reaction conditions. The reaction mechanism was also studied. Furthermore, this reaction could be magnified to gram scale and the catalyst of copper(I) oxide could be recycled.

Keywords copper(I) oxide; homocoupling; terminal alkynes; base-free

1,3-丁二炔结构单元广泛存在于天然产物、药物和生物分子中^[1]. 例如, 从菲律宾海绵中分离的共轭二炔醇(Diptyne A)具有潜在的抗艾滋病活性^[1a], 从人参中分离的发卡二醇(Falcarindiol)具有抗葡萄球菌活性^[1b], 硫杂维生素药物(Thiarubrine A)具有抗病毒及抗菌活性^[1c]等(图 1). 此外, 共轭二炔也是合成大环烯^[2]、有机导体^[3]、超分子开关^[4]和富碳材料的重要原料或中间体^[2a,3a,3b].

因此, 自 1869 年 Glaser^[5]报道了用铜催化端基炔偶联合成 1,3-丁二炔类化合物后, 近年来有大量的文献报道新方法. 按金属催化剂的类型可以分为钯^[6]、金^[7]、银^[8]、铜^[9,10]、镍^[11]等. 其中廉价的铜催化剂更受大家的青睐, 其种类包括碘化亚铜^[9a~9c]、醋酸铜^[9e,9f]、氯化铜^[9g~9i]、氯化亚铜^[9j~9n]、氢氧化铜^[9o,9p]、溴化亚铜^[9q]、硅钨酸铜^[9r]等. 随着有机合成的快速发展, 发展新的多相催化体系是有机合成反应的重要研究方向之一^[12]. 最近, Tang 等^[13]报道了氧气条件下纳米氧化亚铜催化端

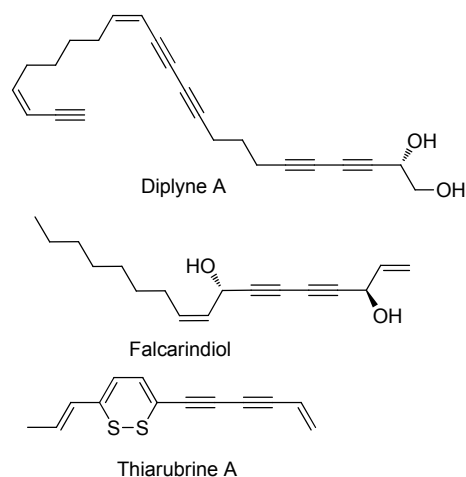


图 1 含 1,3-丁二炔结构的天然产物和药物

Figure 1 Natural product and drug containing 1,3-diynes skeleton

基炔的偶联, 但另需加入强碱氢氧化钠. Yin 等^[14]报道了铜催化杂端基炔偶联合成不对称 1,3-丁二炔类化合

* Corresponding author. E-mail: xianghuazeng@mail.zjxu.edu.cn

Received December 27, 2017; revised January 31, 2018; published online February 11, 2018.

Project supported by the National Natural Science Foundation of Zhejiang Province (No. LY17B030011) and the Jiaxing Science and Technology Project (No. 2015AY11014).

浙江省自然科学基金(No. LY17B030011)及嘉兴市科技计划(No. 2015AY11014)资助项目.

物,也需加入有机碱四甲基乙二胺(TMEDA),原位与铜反应生成铜配合物。Yao 等^[15]报道了 Cu/C₃N₄ 催化端基炔在氧气气氛下偶联,但也需加入强碱氢氧化钾。基于以上研究背景和多相催化中催化剂易于回收利用的优点,我们希望发展在没有碱参与的情况下使用简单铜催化剂直接催化端基炔的偶联。在此,我们报道了一例 DMSO 作为溶剂、空气中无碱参与氧化亚铜催化绿色氧化端基炔偶联反应。

1 结果与讨论

1.1 反应条件的优化

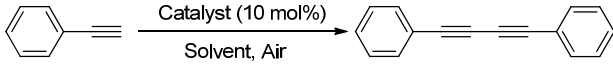
我们首先以苯乙炔为底物对反应条件进行了优化(表 1)。当以二亚基亚砜(DMSO)为溶剂时,分别以 Cu 和 CuO 作为催化剂,在 80 °C 下反应 12 h 后均没获得目标产物(Entries 1 和 2, 表 1)。当改变催化剂为 Cu₂O 时,可获得 95%收率的产物(Entry 3, 表 1)。然而,当以 Cu₂O 为催化剂,分别以 MeCN、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和四氢呋喃(THF)为溶剂时,在同样的反应条件下,产物的收率都有所降低(Entries 4~6, 表 1)。之后,在同样条件下,我们将反应时间缩短到 8 h 后,产物的收率没有变化(Entry 7, 表 1),但是当反应时间缩短至 6 h,产物的收率下降至 90% (Entry 8, 表 1)。然后,我们对反应温度进行了考查,当降低温度至 70 °C 时,只得到 87%的收率(Entry 9, 表 1);当升高温度至 90 °C 时,可以缩短至 6 h (Entry 10, 表 1)。接着,同样反应条件下,当催化剂用量降至 5 mol% 时,产率只有 80% (Entry 11, 表 1)。为了进一步确定空气中的氧气是否参与了反应,我们对比了氧气和氮气气氛下的反应情况。在氧气中(Entry 12, 表 1)可以缩短至 5 h 完成反应,但是在氮气下(Entry 13, 表 1)产物的收率下降至 28%,这表明空气中的氧气参与了反应。最后,我们考查了该体系对水的敏感性(Entries 14 和 15, 表 1)。加入 1 equiv. 水时对产物的收率无影响,但是当水加入 20 equiv. 时产率下降很明显,这表明该体系只能容忍微量水。因此,该反应的最佳反应条件是在空气气氛中,以 10 mol% Cu₂O 为催化剂、DMSO 为溶剂、80 °C 下反应 8 h。

1.2 底物的拓展

在获得最佳反应条件后,我们对反应底物的适用范围进行了考查(表 2)。从表 2 可以看出,芳环上的取代基电子效应对反应的产率有一定的影响。当苯环上含甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、甲氧基和氨基等供电子基团时,都可获得优秀收率的联炔产物(**3a**~**3i**, 91%~98%, 表 2)。然而当取代基是吸电子氟时,只能获得中等收率的联炔产物(**3j**, 78%, 表 2)。接着我们考

表 1 反应条件优化^a

Table 1 Optimization of reaction conditions



Entry	Catalyst	Solvent	Temperature/°C	Time/h	Yield ^b /%
1	Cu	DMSO	80	12	0
2	CuO	DMSO	80	12	0
3	Cu ₂ O	DMSO	80	12	95
4	Cu ₂ O	MeCN	80	12	76
5	Cu ₂ O	DMF	80	12	92
6	Cu ₂ O	THF	80	12	<10
7	Cu ₂ O	DMSO	80	8	95
8	Cu ₂ O	DMSO	80	6	90
9	Cu ₂ O	DMSO	70	8	87
10	Cu ₂ O	DMSO	90	6	94
11 ^c	Cu ₂ O	DMSO	80	8	80
12 ^d	Cu ₂ O	DMSO	80	5	96
13 ^e	Cu ₂ O	DMSO	80	8	28
14	Cu ₂ O	DMSO+H ₂ O (1 equiv.)	80	8	95
15	Cu ₂ O	DMSO+H ₂ O (20 equiv.)	80	8	32

^a All reactions were carried out with alkyne (0.2 mmol), catalyst (10 mol%) in solvent (1.0 mL) at 80 °C under air atmosphere unless otherwise noted.

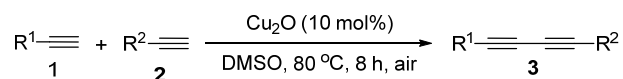
^b Isolated yield. ^c With 5 mol% of catalyst. ^d Under O₂ atmosphere. ^e Under N₂ atmosphere.

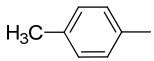
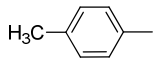
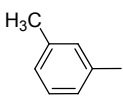
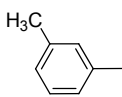
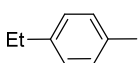
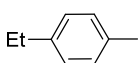
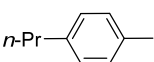
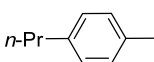
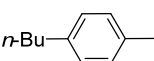
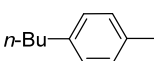
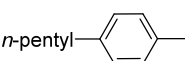
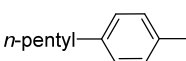
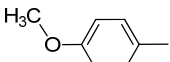
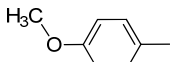
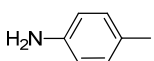
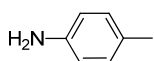
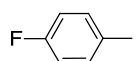
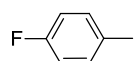
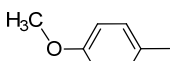
查了杂环类的端基炔,如 2-乙炔基噻吩(**1k**)和 3-乙炔基噻吩(**1l**)为底物时,均可获得 96%收率的产物 **3k** 和 **3l** (Entries 11 和 12, 表 2)。然后,研究了醇类端基炔,如 2-甲基-3-丁炔-2-醇(**1m**)和 3-丁炔醇(**1n**),令人高兴的是分别可获得 78%和 87%的目标产物(Entries 13 和 14, 表 2)。之后,考查了脂肪端基炔如 1-己炔(**1o**) (Entry 15, 表 2),但只获得 35%收率的产物,这说明该体系对脂肪类端基炔的效果较差。最后,为了进一步考查该体系的实用性,我们研究了两种端基炔的二聚反应情况(Entries 16~18, 表 2),但是从结果可以看出,不管是两种芳香炔二聚还是一种脂肪炔和另一种芳香炔二聚,其目标产物的收率都偏低。

1.3 催化剂循环利用和克级规模反应

为了进一步探讨该体系的实用性和多相催化中催化剂可以回收利用的特点,首先研究了氧化亚铜催化苯乙炔 **1a** 循环利用情况,从表 3 中可以得出,当催化剂氧化亚铜循环使用 6 次后,其催化效果稍有下降,但产物的收率仍有 90%。然后,研究了端基炔 **1a** 和 **1n** 的克级规模反应(图 2)。当苯乙炔(**1a**)和 3-丁炔-1-醇(**1n**)分别放大到 5 和 2 g 时,延长反应时间后,仍可以分别获得 91%和 75%收率的目标产物,而且催化剂氧化亚铜可以回收再利用,这说明该体系具有潜在的工业化应用性。

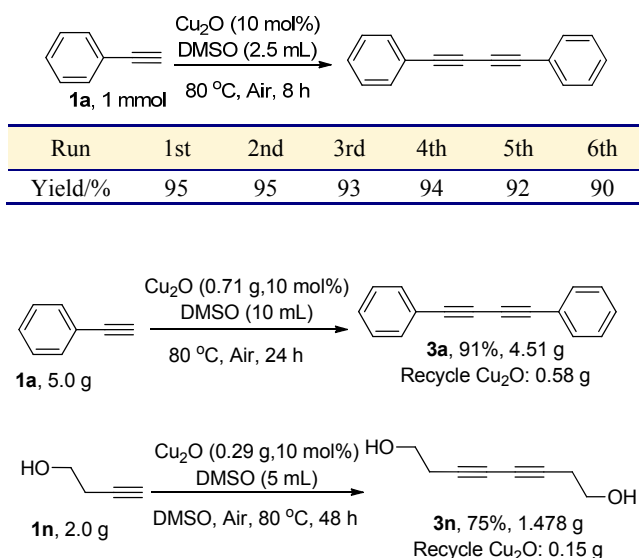
表 2 底物拓展^a
Table 2 Substrates scope



Entry	R ¹	R ²	3	Time/h	Yield ^b /%
1			3a	8	95
2			3b	8	96
3			3c	8	95
4			3d	8	96
5			3e	8	97
6			3f	8	96
7			3g	8	96
8			3h	8	95
9			3i	8	91
10			3j	8	78
11			3k	8	96
12			3l	8	96
13	C(CH ₃) ₂ OH	C(CH ₃) ₂ OH	3m	18	78
14	HO—CH ₂ CH ₂ CH ₃	HO—CH ₂ CH ₂ CH ₃	3n	18	87
15	H ₃ C—CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H ₃ C—CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	3o	18	35
16			3p	18	32 (3p) 60 (3a) ^c 55 (3h) ^c
17 ^c		C(CH ₃) ₂ OH	3q	18	40 (3q) 51 (3a) ^c 32 (3m) ^c
18		HO—CH ₂ CH ₂ CH ₃	3r	18	28 (3r) 62 (3a) ^c 47 (3n) ^c

^a Reaction conditions: **1** (0.2 mmol), **2** (0.2 mmol), Cu₂O (10 mol%), DMSO (2.0 mL), 80 °C, Air. ^b Isolated yield. ^c Calculated according to the initial alkynes.

表3 催化剂氧化亚铜的循环利用

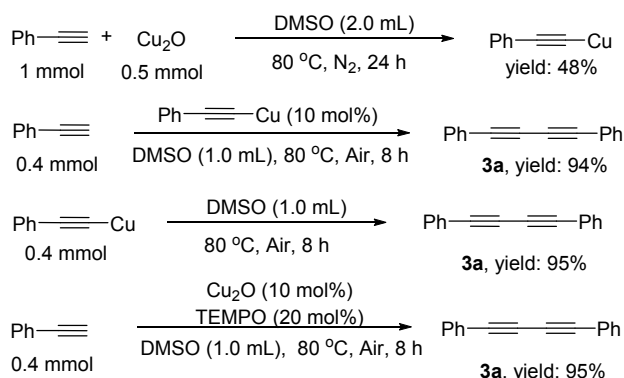
Table 3 Recycling of Cu₂O catalyst

图式1 放大反应

Scheme 1 Scale-up reactions

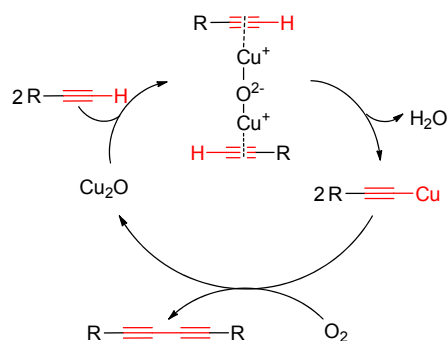
1.4 反应机理研究

在优化反应条件时,发现当反应在N₂气氛中,反应液中有少量黄色固体生成,这和文献报道的生了苯乙炔铜现象非常相似^[16],因此,我们设计了一些控制实验来研究其反应机理(Scheme 2)。当苯乙炔和氧化亚铜在N₂下反应,可以分离得到48%收率的苯乙炔铜。如果用苯乙炔铜做催化剂,在标准反应条件下,可以获得94%收率的**3a**;另外,当用苯乙炔铜在空气中反应,也可获得可以95%收率的**3a**,及加入TEMPO后该反应不受影响,这表明该反应不是自由基反应。基于以上结果,我们推测该体系的反应机理可能是(Scheme 3):首先,炔和氧化亚铜形成Cu^I- π -炔中间体^[9n,17],接着原位反应生成炔铜^[9n],然后炔铜经空气中氧气氧化生成**3a**和氧化亚铜,从而进入下一个催化循环过程。



图式2 控制反应

Scheme 2 Control experiments



图式3 可能的反应机理图

Scheme 3 Proposed reaction mechanism

2 结论

我们以端基炔为底物,以Cu₂O为催化剂和DMSO为溶剂在空气中成功实现了端炔的氧化偶联反应。该反应具有操作简便、底物普适性好和无碱参与等优点。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

¹H NMR和¹³C NMR均在美国Varian公司400 MHz核磁共振仪上测定,CDCl₃为溶剂,TMS为内标;质谱数据的测定采用美国Water公司GCT Premier气相色谱-飞行时间质谱仪;熔点由X-6精密显微熔点仪测定。柱层析使用200~300目硅胶。实验所用试剂购于Energy试剂公司和国药集团化学试剂有限公司。

3.2 实验方法

在10 mL的反应管中加入端基炔**1** (0.2 mmol)、**2** (0.2 mmol)、DMSO (1.0 mL)和Cu₂O (6 mg, 10 mol%),然后在80 °C温度下空气中搅拌反应8 h。反应停止后,反应液中加入3 mL水,再用乙酸乙酯(3 mL×3)萃取,有机相用无水MgSO₄干燥,减压抽滤后脱去溶剂,粗产品经柱层析提纯,洗脱剂为石油醚和乙酸乙酯(V/V=20/1)。

1,4-二苯基-1,3-丁二炔(**3a**)^[9e]: 白色固体,产率96%。m.p. 87.5~88.0 °C (Lit.^[9i] 86~87 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.52~7.55 (m, 4H), 7.32~7.40 (m, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 132.49, 129.21, 128.43, 121.75, 81.54, 73.88。

1,4-二(4'-甲基)苯基-1,3-丁二炔(**3b**)^[9e]: 白色固体,产率96%。m.p. 182.0~183.0 °C (Lit.^[9i] 183~184 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.41 (d, *J*=8.0 Hz, 4H), 7.14 (d, *J*=8.0 Hz, 4H), 2.36 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 139.48, 132.37, 129.19, 118.74, 81.52, 73.40, 21.62。

1,4-二(3'-甲基)苯基-1,3-丁二炔(**3c**)^[9e]: 白色固体, 产率 95%. m.p. 71.0~73.0 °C (Lit.^[9i] 74~75 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.32~7.34 (m, 4H), 7.17~7.24 (m, 4H), 2.34 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 138.15, 132.96, 130.11, 129.59, 128.31, 121.59, 81.58, 73.60, 21.22.

1,4-二(4'-乙基)苯基-1,3-丁二炔(**3d**)^[9e]: 白色固体, 产率 96%. m.p. 95.0~96.0 °C (Lit.^[9i] 96~97 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.59 (d, *J*=8.4 Hz, 4H), 7.18 (d, *J*=8.4 Hz, 4H), 2.67 (q, *J*=7.6 Hz, 4H), 1.25 (t, *J*=7.6 Hz, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 145.75, 132.49, 128.04, 118.99, 81.58, 73.46, 28.94, 15.29.

1,4-二(4'-正丙基)苯基-1,3-丁二炔(**3e**)^[9e]: 白色固体, 产率 97%. m.p. 107.0~108.2 °C (Lit.^[9i] 107~108 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.46 (d, *J*=8.4 Hz, 4H), 7.15 (d, *J*=8.4 Hz, 4H), 2.60 (t, *J*=7.6 Hz, 4H), 1.65 (dt, *J*=10.8, 7.6 Hz, 4H), 0.95 (t, *J*=7.2 Hz, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 144.23, 132.40, 128.62, 119.01, 81.59, 73.50, 38.05, 24.30, 28.94, 13.78.

1,4-二(4'-正丁基)苯基-1,3-丁二炔(**3f**)^[14]: 白色固体, 产率 96%. m.p. 64.5~65.0 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.44 (d, *J*=8.0 Hz, 4H), 7.15 (d, *J*=8.0 Hz, 4H), 2.62 (t, *J*=7.6 Hz, 4H), 1.56~1.64 (m, 4H), 1.31~1.39 (m, 4H), 0.94 (t, *J*=7.2 Hz, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 144.46, 132.40, 128.56, 118.97, 81.58, 73.47, 35.69, 33.32, 22.32, 13.93.

1,4-二(4'-正戊基)苯基-1,3-丁二炔(**3g**)^[9e]: 白色固体, 产率 96%. m.p. 84.5~85.0 °C (Lit.^[9i] 84 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.44 (d, *J*=8.0 Hz, 4H), 7.15 (d, *J*=8.0 Hz, 4H), 2.61 (t, *J*=7.6 Hz, 4H), 1.56~1.65 (m, 4H), 1.32~1.34 (m, 8H), 0.90 (t, *J*=7.2 Hz, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 144.49, 132.40, 128.56, 118.97, 81.58, 73.49, 35.97, 31.44, 30.87, 22.53, 14.03.

1,4-二(4'-甲氧基)苯基-1,3-丁二炔(**3h**)^[9e]: 白色固体, 产率 95%. m.p. 138.5~139.7 °C (Lit.^[9i] 139~140 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.46 (d, *J*=8.8 Hz, 4H), 6.85 (d, *J*=8.8 Hz, 4H), 3.82 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 160.19, 134.02, 114.10, 113.89, 81.21, 72.91, 55.33.

1,4-二(4'-氨基)苯基-1,3-丁二炔(**3i**)^[15]: 黄色固体, 产率 91%. m.p. 234.0~235.0 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.29 (d, *J*=8.4 Hz, 4H), 6.59 (d, *J*=8.4 Hz, 4H), 3.37 (s, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 146.83, 133.46, 114.57, 111.49, 84.59, 74.88.

1,4-二(4'-氟)苯基-1,3-丁二炔(**3j**)^[9e]: 白色固体, 产

率 78%. m.p. 193.0~194.5 °C (Lit.^[9i] 192~193 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.50~7.53 (m, 4H), 7.02~7.06 (m, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 164.27, 161.77, 134.56, 134.47, 117.79, 117.75, 116.01, 115.79, 80.40, 73.49.

1,4-二(2'-噻吩基)-1,3-丁二炔(**3k**)^[9e]: 黄色固体, 产率 96%, m.p. 91.0~92.6 °C (Lit.^[9i] 89~90 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.32~7.36 (m, 4H), 6.99~7.02 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 134.42, 128.93, 127.23, 121.90, 77.77, 76.65.

1,4-二(3'-噻吩基)-1,3-丁二炔(**3l**)^[9e]: 白色固体, 产率 96%. m.p. 112.2~113.5 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.59 (d, *J*=2.0 Hz, 2H), 7.28 (d, *J*=4.8 Hz, 2H), 7.17 (d, *J*=4.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 131.25, 130.15, 125.61, 120.85, 76.56, 73.49.

2,7-二甲基-3,5-二炔-2,7-己二醇(**3m**)^[14,15]: 无色液体, 产率 78%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 5.67 (s, 2H), 1.34 (s, 12H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 86.02, 65.43, 64.13, 31.40.

3,5-二炔-1,8-己二醇(**3n**): 无色液体, 产率 87%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 3.72~3.75 (m, 4H), 2.51~2.54 (m, 4H), 1.94 (s, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 74.61, 66.76, 60.75, 23.56. HRMS calcd for C₈H₁₀O₂ 138.0681, found 138.0678.

十二烷-5,7-二炔(**3o**)^[9d]: 无色液体, 产率 35%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 2.21~2.25 (m, 4H), 1.47~1.54 (m, 4H), 1.38~1.42 (m, 4H), 0.88 (t, *J*=7.2 Hz, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 77.44, 65.18, 30.34, 21.89, 18.85, 13.51.

1-苯基-4-(4'-甲氧基)苯基-1,3-丁二炔(**3p**)^[9n]: 白色固体, 产率 32%. m.p. 137.0~138.0 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.45~7.52 (m, 4H), 7.33~7.44 (m, 3H), 6.85 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 3.82 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 160.33, 134.11, 134.02, 132.41, 129.01, 128.39, 121.97, 114.13, 113.66, 81.79, 81.00, 75.41, 72.69, 55.34.

2-甲基-6-苯基-3,5-二炔-2-己醇(**3q**)^[14]: 白色固体, 产率 40%. m.p. 72.1~73.5 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.46~7.49 (m, 2H), 7.29~7.36 (m, 3H), 1.58 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 132.50, 129.24, 128.41, 121.49, 86.64, 78.78, 73.09, 67.03, 65.75, 31.10.

6-苯基-3,5-二炔-1-己醇(**3r**): 白色固体, 产率 28%. m.p. 68.5~69.0 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.47~7.49 (m, 2H), 7.26~7.35 (m, 3H), 3.80 (t, *J*=6.0 Hz, 2H), 2.64 (t, *J*=6.4 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 132.54, 129.06, 128.38, 121.68, 80.92, 75.37,

74.40, 66.87, 60.79, 24.01. HRMS calcd for $C_{12}H_{10}O$ 170.0732, found 170.0735.

辅助材料(Supporting Information) $PhC\equiv CCu$ 的红外图谱及产物 **3a~3r** 的核磁共振图谱. 这些材料可以免费从本刊网(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Lerch, M. L.; Harper, M. K.; Faulkner, D. J. *J. Nat. Prod.* **2003**, 66, 667.
(b) Lechner, D.; Stavri, M.; Oluwatuyi, M.; Perda-Miranda, R.; Gibbons, S. *Phytochemistry* **2004**, 65, 331.
(c) Constable, C. P.; Towers, G. H. N. *Planta Med.* **1989**, 55, 35.
(d) Zhou, Y. Z.; Ma, H. Y.; Chen, H.; Qiao, L.; Yao, Y.; Cao, J. Q.; Pei, Y. H. *Chem. Pharm. Bull.* **2006**, 54, 1455.
(e) Ladika, M.; Fisk, T. E.; Wu, W. W.; Jons, S. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12093.
(f) Mayer, S. F.; Steinreiber, A.; Orru, R. V. A.; Faber, K. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 9115.
(g) Zeni, G.; Panatieri, R. B.; Lissner, E.; Menezes, P. H.; Braga, A. L.; Stefani, H. A. *Org. Lett.* **2001**, 3, 819.
(h) Stüts, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 320.
- [2] (a) Gholami, M.; Tykwinski, R. R. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4997.
(b) Baxter, P. N. W.; Dali-Youcef, R. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 4935.
(c) Marsden, J. A.; Haley, M. M. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 10213.
- [3] (a) Cataldo, F. In *Polyynes: Synthesis Properties, and Applications*, CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, Florida, **2005**.
(b) Diederich, F.; Stang, P. J.; Tykwinski, R. R. *Acetylene Chemistry: Chemistry, Biology and Material Science*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2005**.
- [4] Crowley, J. D.; Goldup, S. M.; Lee, A. L.; Leigh, D. A.; McBurney, R. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1530.
- [5] Glaser, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, 2, 422.
- [6] Chen, L.; Lemma, B. E.; Rich, J. S.; Mack, J. *Green Chem.* **2014**, 16, 1101.
- [7] Mo, G.; Tian, Z.; Li, J.; Wen, G.; Yang, X. *Appl. Organomet. Chem.* **2015**, 29, 231.
- [8] (a) Leyva-Pérez, A.; Doménech, A.; Al-Resayes, S. I.; Corma, A. *ACS Catal.* **2012**, 2, 121.
(b) Peng, H.; Xi, Y.; Ronaghi, N.; Dong, B.; Akhmedov, G. N.; Shi, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 13174.
- [9] (a) Fan, X.; Li, N.; Shen, T.; Cui, X.-M.; Lv, H.; Zhu, H.-B.; Guan, Y.-H. *Tetrahedron* **2014**, 70, 256.
(b) Yin, K.; Li, C.-J.; Li, J.; Jia, X.-S. *Appl. Organomet. Chem.* **2011**, 25, 16.
(c) Navale, B. S.; Bhat, R. G. *RSC Adv.* **2013**, 3, 5220.
(d) Zhang, S.; Liu, X.; Wang, T. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 1463.
(e) Jia, X.; Yin, K.; Li, C.; Li, J.; Bian, H. *Green Chem.* **2011**, 13, 2175.
(f) Balaraman, K.; Kesavan, V. *Synthesis* **2010**, 3461.
(g) Kusuda, A.; Xu, X.-F.; Wang, X.; Tokunaga, E.; Shibata, N. *Green Chem.* **2011**, 13, 843.
(h) Adimurthy, S.; Malakar, C. C.; Beifuss, U. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 5648.
(i) Yin, K.; Li, C.; Li, J.; Jia, X. *Green Chem.* **2011**, 13, 591.
(j) Wang, D.; Li, J.; Li, N.; Gao, T.; Hou, S.; Chen, B. *Green Chem.* **2010**, 12, 45.
(k) Kabalka, G. W.; Wang, L.; Pagni, R. M. *Synlett* **2001**, 108.
(l) Li, Y.-N.; Wang, J.-L.; He, L.-N. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 3485.
(m) Sagadevan, A.; Charpe, V. P.; Hwang, K. C. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 7688.
(n) Sagadevan, A.; Lyu, P.-C.; Hwang, K. C. *Green Chem.* **2016**, 18, 4526.
(o) Oishi, T.; Katayama, T.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 7539.
(p) Oishi, T.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. *ACS Catal.* **2011**, 1, 1351.
(q) Zhu, Y.; Shi, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 7451.
(r) Kamata, K.; Yamaguchi, S.; Kotani, M.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 2407.
- [10] Allen, S. E.; Walvoord, R. R.; Padilla-Salinas, R.; Kozlowski, M. C. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 6234.
- [11] Yin, W.; He, C.; Chen, M.; Zhang, H.; Lei, A. *Org. Lett.* **2009**, 11, 709.
- [12] Ye, R.; Zhukhovitskiy, A. V.; Deraedt, C. V.; Toste, F. D.; Somorjai, G. A. *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50, 1894.
- [13] Tang, B.-X.; Fang, X.-N.; Kuang, R.-Y.; Wu, J.-H.; Chen, Q.; Hu, S.-J.; Liu, Y.-L. *Appl. Organomet. Chem.* **2016**, 30, 943.
- [14] Su, L.; Dong, J.; Liu, H.; Sun, M.; Qiu, R.; Zhou, Y.; Yin, S.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 12348.
- [15] Xu, H.; Wu, K.; Tian, J.; Zhu, L.; Yao, X. *Green Chem.* **2018**, 20, 793.
- [16] Theunissen, C.; Evano, G. *Org. Lett.* **2014**, 16, 4488.
- [17] Chinchilla, R.; Najera, C. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5084.

(Zhao, X.)