Journal of Organic Chemistry Research 有机化学研究, **2025, 13(1), 1-12**
Published Online March 2025 in Hans. https://www.hanspub.org/journal/jocr
https://doi.org/10.12677/jocr.2025.131001

Hans汉斯

基于分子间自由基加成/迁移/环化策略的炔烃碳环化反应的研究

周岚茜，孔　熠，孙嘉熙，陈媛媛，郑汉良*

浙江师范大学化学与材料科学学院，浙江　金华

收稿日期：2024年12月26日；录用日期：2025年1月16日；发布日期：2025年1月28日

摘　要

碳环构筑在药物与功能材料合成中至关重要，炔烃广泛应用于环合反应，但碳环合成仍具挑战。因此，新型炔烃碳环化策略成为研究热点，其中RATC策略为碳环构筑提供了新思路。本文介绍了RATC反应的研究进展，分子内RATC反应如Heiba等多取代环戊烷制备、刘心元等6(5)-6-5稠环构建及Studer等1-三氟甲基炔丙基环戊烷合成。随后，文章探讨分子间RATC策略，介绍了李金恒等以1,4-二氧六环为自由基前体的Inter-RATC反应和张国柱等通过Inter-RATC构建环丁烷的反应，尽管存在局限性，但它们为碳环构筑提供了新方法。

关键词

RATC，氢原子转移，环加成，炔烃

Research on Alkyne Carbon Cyclization Reactions Based on Intermolecular Radical Addition/Translocation/Cyclization (RATC) Strategy

Lanxi Zhou, Yi Kong, Jiaxi Sun, Yuanyuan Chen, Hanliang Zheng*

College of Chemistry and Materials Science, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: Dec. 26th, 2024; accepted: Jan. 16th, 2025; published: Jan. 28th, 2025

*通讯作者。

文章引用: 周岚茜, 孔熠, 孙嘉熙, 陈媛媛, 郑汉良. 基于分子间自由基加成/迁移/环化策略的炔烃碳环化反应的研究[J]. 有机化学研究, 2025, 13(1): 1-12. DOI: 10.12677/jocr.2025.131001

Abstract

The construction of carbon rings is crucial in the synthesis of pharmaceuticals and functional materials. Alkynes are widely used in cyclization reactions, yet the synthesis of carbon rings remains challenging. Therefore, novel alkyne carbon cyclization strategies have become a research hotspot, among which the RATC strategy offers new insights into carbon ring construction. This article introduces the research progress of RATC reactions, focusing on intramolecular RATC reactions such as the preparation of multisubstituted cyclopentanes by Heiba *et al.*, the construction of 6(5)-6-5 fused rings by Liu *et al.* and the synthesis of 1-trifluoromethylallylcyclopentanes by Studer *et al.* Subsequently, the article explores intermolecular RATC strategies, presenting the Inter-RATC reaction using 1,4-dioxane as a radical precursor by Li *et al.* and the construction of cyclobutanes through Inter-RATC by Zhang *et al.* Despite their limitations, these strategies provide novel methods for carbon ring construction.

Keywords

RATC, Hydrogen Atom Transfer, Cycloaddition, Alkynes

1. 引言

据统计显示，超过70%的药物分子和功能材料分子至少包含一个碳环[1]，这使得碳环的构建成为有机合成领域研究的关键方向之一。炔烃作为一种成本低廉且易于获取的化工原料，因其多样的反应活性而在环化反应中得到广泛应用。在过去数十年里，过渡金属催化[2]与离子型[3]的炔烃环化反应迅速发展，为环化策略增添了新的内容。然而，由于大多数反应需要杂原子亲核试剂的加入，这些策略主要应用于杂环的合成，而碳环的合成则相对较少。因此，开发新型炔烃碳环化策略的需求仍然十分迫切。

基于烷基末端炔烃的自由基加成/迁移/环化策略(RATC)为碳环的构建提供了创新途径，从而吸引了化学界的广泛关注。一般而言，该策略涉及以下步骤：1) 自由基对炔烃进行加成，生成烯基自由基；2) 通过 1,5-氢原子迁移(HAT)生成烷基自由基；3) 烷基自由基对烯烃进行加成并完成环化，通常是炔烃底物自身的5-exo-trig环化。显然，RATC的核心在于惰性C(sp3)-H键的选择性功能化，这使得该策略具有较高的反应兼容性。此外，该策略能够同时形成多个化学键，展现出了卓越的步骤经济性和原子经济性。

2. Intra-RATC 反应研究进展

目前对于RATC反应报道主要集中于分子内的RATC反应(图1)。这是因为大多数的Intra-RATC反应底物易于进行自由基加成的端炔，并且环化模式主要是容易发生的5-exo-trig环化。

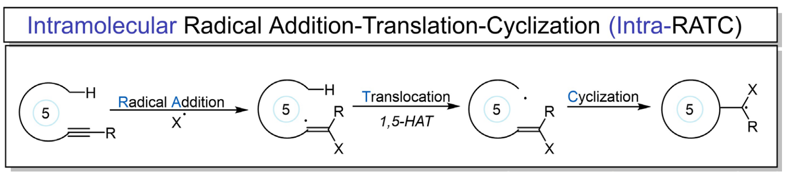

Figure 1. Intramolecular RATC reactions
图1. 分子内的RATC反应

1967 年，Heiba 等人首次报道了通过 Intra-RATC 策略制备多取代环戊烷的反应(图 2) [4]。该反应经历以下历程：首先，过氧化苯甲酰引发四氯化碳产生三氯甲基自由基，然后该自由基对端炔进行加成，产生烯基自由基。随后，烯基自由基经历 1,5-HAT 和 5-exo-trig 环化反应，最终通过 β-氯消除得到产物。同时，在反应中，烯基自由基也可能直接攫取四氯化碳中的氯原子，发生卤原子转移(halogen atom transfer, XAT)，从而形成一个 Cl-CCl_3 键插入的炔烃产物。

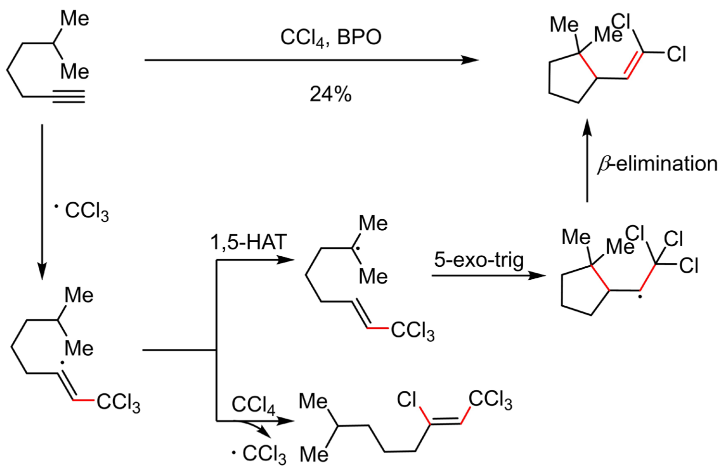

Figure 2. Tandem reaction of alkyne trichloromethylation-hydrogen migration-5-exocyclization-β-elimination
图 2. 炔烃三氯甲基化-氢迁移-5-exo 环化-β-消除串联反应

1988 年，Curran 等人报道了一种以碘代乙腈作为自由基源的 Intra-RATC 反应(图 3) [5]。该反应采用一锅法，首先发生碘代乙腈与端炔的自由基加成反应，随后发生 XAT，形成烯基碘中间体。接下来，该中间体被锡氢还原生成烯基自由基，然后经历 1,5-HAT、5-exo-trig 环化和氢化，最终得到环戊烷产物。

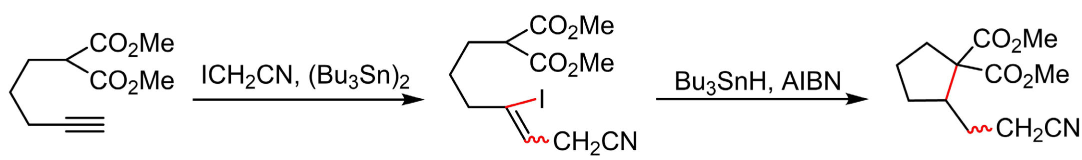

Figure 3. Intra-RATC with iodoacetonitrile as the radical source
图 3. 碘代乙腈为自由基源的 Intra-RATC

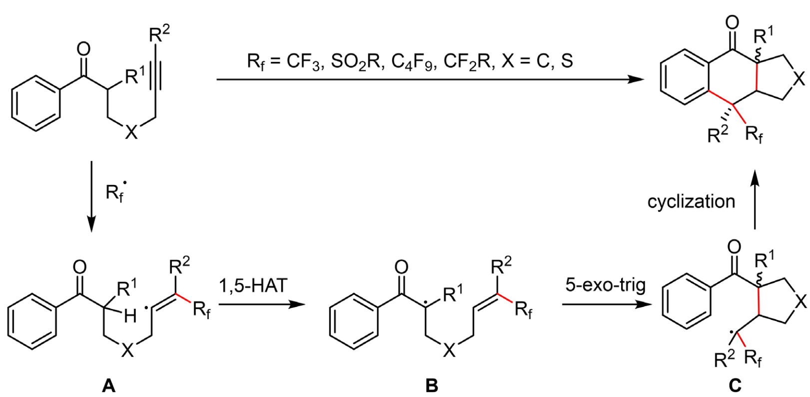

Figure 4. Intra-RATC reactions initiated by alkyl or sulfonyl radicals
图 4. 烷基或砜基自由基启动的 Intra-RATC 反应

2016 年，刘心元课题组报道了通过氟烷基或砜基自由基启动的 Intra-RATC 反应，用于构建 6(5)-6-5 稠环化合物(图 4) [6]。该反应经历以下步骤：首先，氟烷基或砜基自由基对炔烃进行加成，生成烯基自由基 A，随后 A 经历 1,5-HAT 反应生成 α-羰基自由基 B。接着，发生 5-exo-trig 环化反应得到中间体 C。与常见的 Intra-RATC 反应不同的是，在该反应中，中间体 C 与分子内的芳环发生加成反应，然后通过氧化脱质子恢复芳香性，形成一个多环并骨架。该反应不仅可以构建三重 C-C 键，而且具有出色的产率、化学和立体选择性，可有效构建三环立体骨架。

2019 年，我们课题组报道了溴二氟乙酸乙酯为自由基源的 Intra-RATC 反应(图 5) [7]。该反应通过激发态的 Ir(ppy)3 还原溴二氟乙酸乙酯产生氟烷基自由基，随后对炔烃加成、1,5-HAT 得到酰基自由基，然后发生 5-exo-trig 环化。最终，从溶剂 THF 中攫取氢原子得到苯并环戊酮类结构。此反应可以通过对底物的设计来得到多取代的苯并环戊酮或苯并环己酮类底物。但是，简单烷烃类的炔基醛在该反应中是不能进行的，可能是因为出现了不稳定的烷酰基自由基中间体，导致反应无法进行。

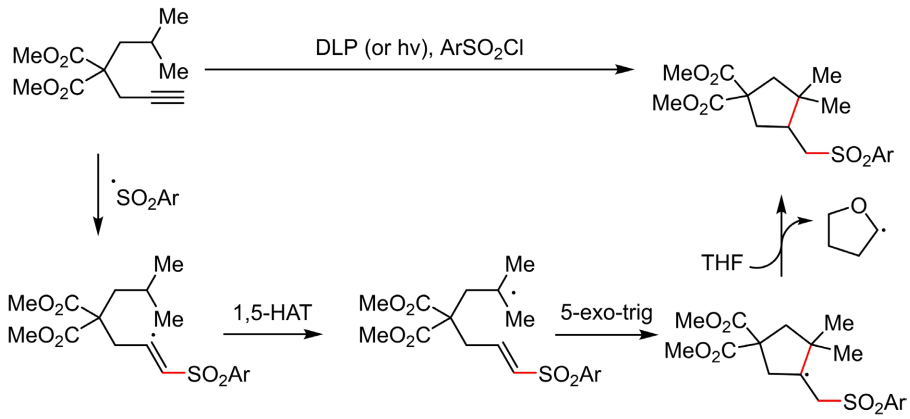

Figure 5. Intra-RATC reaction with ethyl bromodifluoroacetate as the radical precursor
图 5. 溴二氟乙酸乙酯为自由基前体的 Intra-RATC 反应

2021 年，Studer 课题组报道了以三氟甲基炔砜为自由基源和炔基源通过 Intra-RATC 构建 1-三氟甲基炔丙基环戊烷的反应(图 6) [8]。该反应通过过氧化苯甲酰(BPO)引发三氟甲基炔砜产生三氟甲基自由基，随后对炔烃加成，1,5-HAT，5-exo-trig 环化，炔基化最终得到目标产物。该反应一步实现了炔烃的 1,1,2-三官能团化，具有优异的原子、步骤经济性。

Figure 6. Intra-RATC reaction with trifluoromethyl alkynyl sulfone as the radical precursor
图 6. 三氟甲基炔砜为自由基前体的 Intra-RATC 反应

2022 年，我们课题组报道了以乙硫基为无痕导向基团通过 Intra-RATC 构建环戊烯的反应(图 7) [9]。该反应需要在端炔上事先引入一个乙硫基作为导向基团。随后，利用亚磺酸钠作为自由基源产生砜基自由基。在导向基团的作用下，砜基自由基会在炔烃的 β 位进行加成，然后发生 1,5-HAT 反应。与常见的 Intra-RATC 反应不同的是，该反应接下来会发生一个 5-endo-trig 环化而不是常见的 5-exo-trig 环化，从而

生成 α-砜基自由基。随后，通过 β-消除脱去乙硫基自由基，得到环戊烯类产物。该反应通过引入无痕导向基团改变了砜基自由基的加成位点，并且借助极性效应和无痕导向基团的 β-消除促进了在鲍德温规则中不利的 5-endo-trig 环化的发生。

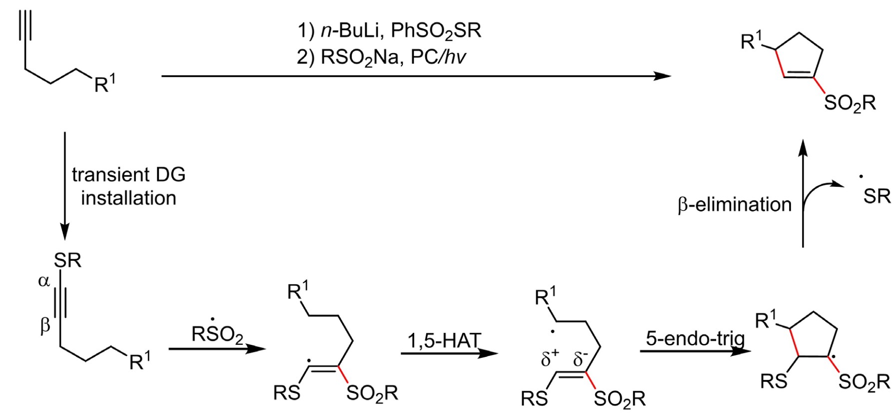

Figure 7. Intra-RATC reaction with ethylthio group as a traceless directing group
图 7. 以乙硫基为无痕导向基团的 Intra-RATC 反应

随后，在 2022 年和 2023 年，我们的课题组通过 Intra-RATC 反应，从炔酮出发成功构建了 α-三氟甲基环戊酮[10]、α-单氟亚甲基环戊酮[11]和氟代环戊烯酮[12] (图 8)。值得一提的是，在构建 α-单氟亚甲基环戊酮的反应中，二氟烷基试剂既充当了自由基源，同时在碱的作用下生成的二氟卡宾物种还具备还原剂的性质。这些反应都能以中等至优秀的产率获得目标产物，并且具有广泛的底物适应性和良好的官能团耐受性。此外，它们还展现出出色的反应位点和立体选择性。

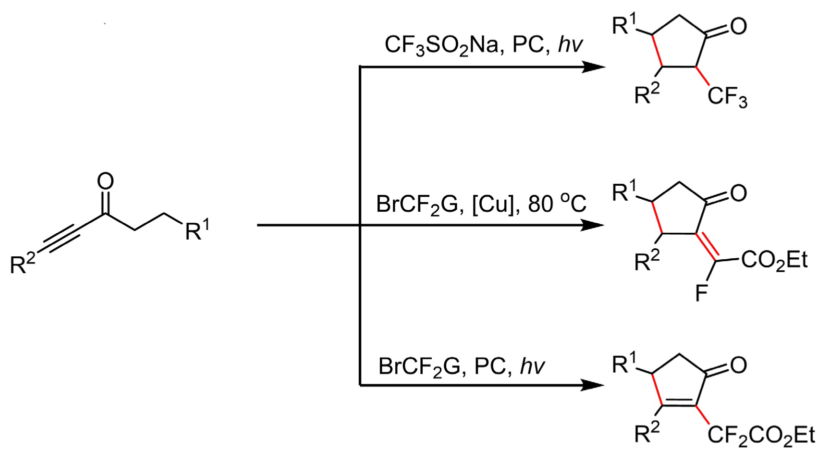

Figure 8. Intra-RATC reaction using alkynones as starting materials
图 8. 炔酮为原料的 Intra-RATC 反应

另外，Intra-RATC 策略也已被应用于复杂的天然产物与生物活性分子的合成中如(−)-erythrodiene [13]与(+)-juruenolide C [14] (图 9)，进一步彰显了其优异的应用价值。但需要指出的是，这类反应也存在着一定的局限性。首先，底物适用范围局限。早期报道多使用末端炔烃，而非末端炔烃的反应还很少见。其次，实现的环化模式有限。现有报道绝大多数是通过 5-exo-trig 环化构筑甲基环戊烷类化合物，其他五元碳环以及其他大小碳环的构筑仍很少见。

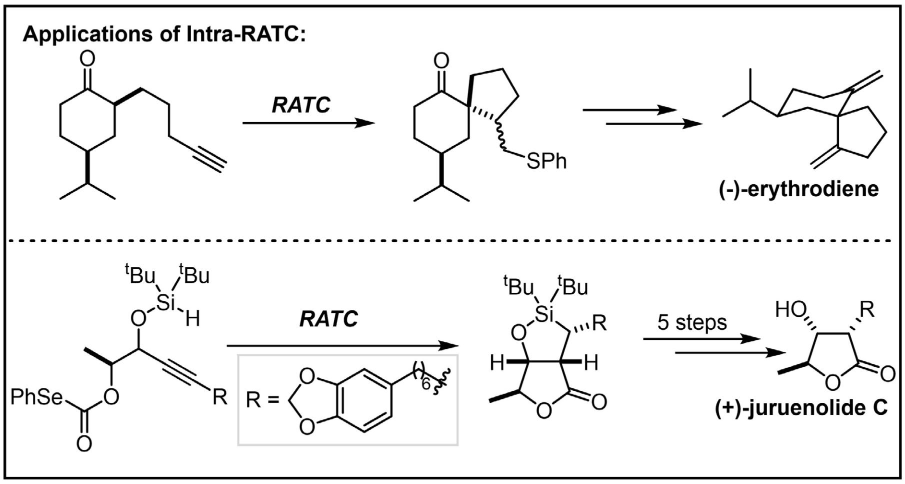

Figure 9. Applications of Intra-RATC reactions
图 9. Intra-RATC 反应的应用

Table 1. Overview of research progress in Intra-RATC reactions
表 1. Intra-RATC 反应研究进展总述

研究团队	自由基源	关键步骤/中间体	目标产物	应用/亮点
1967 年 Heiba 及其团队	四氯化碳	烯基自由基 2A，1,5-HAT，5-exo-trig 环化，β-氯消除	多取代环戊烷 2C	揭示了采用 Intra-RATC 策略构建多取代环戊烷的创新方法
1988 年 Curran 及其团队	碘代乙腈	烯基碘中间体，1,5-HAT，5-exo-trig 环化，氢化	环戊烷产物	采用一锅法策略，高效便捷
2016 年刘心元教授团队	氟烷基或砜基自由基	烯基自由基 3A，1,5-HAT，5-exo-trig 环化，芳香环加成	6(5)-6-5 稠环体系	合成复杂且高度有序的 6(5)-6-5 稠环体系
2019 朱钢国课题组	溴二氟乙酸乙酯	氟烷基自由基 4A，1,5-HAT，5-exo-trig 环化，氢化	苯并环戊酮类化合物 4D	高度灵活性和可设计性，定向合成多取代苯并环戊酮或苯并环己酮
2021 年 Studer 课题组	三氟甲基炔砜	三氟甲基自由基，1,5-HAT，5-exo-trig 环化	1-三氟甲基炔丙基环戊烷	优异的原子经济性和步骤经济性
2022 年朱钢国课题组	亚磺酸钠	乙硫基导向，5-HAT，5-endo-trig 环化，β-消除	环戊烯类化合物 5B	利用乙硫基作为无痕导向基团，构建环戊烯类化合物
2022~2023 年朱钢国课题组	炔酮，Togni' II 试剂/二氟烷基试剂	1,5-HAT，环化，电子转移/质子脱除	α-三氟甲基环戊酮，α-单氟亚甲基环戊酮	展示了 Intra-RATC 反应在复杂分子构建中的强大能力

见表 1，国内外 Intra-RATC 反应研究均取得显著进展，各有侧重。国外研究，如 Heiba 和 Curran 团队，较早揭示其基本机制与应用潜力，通过创新自由基源使用奠定坚实基础，并展示自由基化学的灵活高效。国内研究，如朱钢国课题组与刘心元教授团队，在继承基础上拓宽自由基源选择，成功合成高价值化合物，提升反应效率与选择性。国内外均将 Intra-RATC 应用于天然产物与生物活性分子合成，前景广阔。但仍面临底物适用范围、环化模式等挑战，需共同努力推动深入发展。

3. Inter-RATC 反应研究进展

最近几年，分子间 RATC (Inter-RATC)策略的出现为炔烃环化反应的发展提供了新的契机。然而，这种炔烃分子间自由基碳环化反应的发展具有显著的挑战性，原因在于其中涉及的 4-exo-trig 或 5-endo-trig 自由基环化较难实现(图 10)。鲍德温规则[15]指出 5-endo-trig 环化由于成键距离远，环化过渡态中轨道匹配较差等原因，其环化能垒较高而较难实现；而 4-exo-trig 环化尽管在动力学上较为有利，然而所形成的四元环结构由于环张力较大，热力学稳定性差，容易重新开环，因此也较难实现。

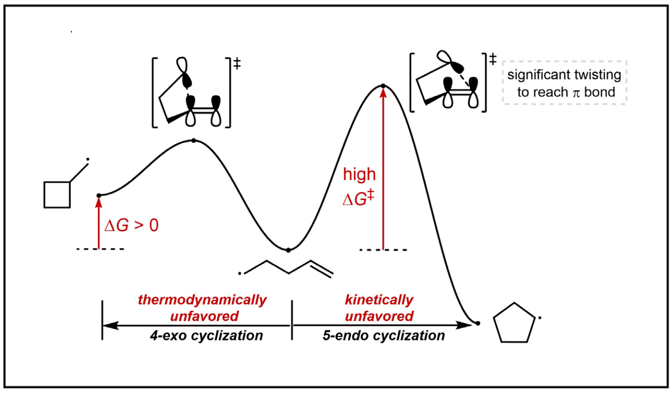

Figure 10. Challenges faced in Inter-RATC reactions
图 10. Inter-RATC 反应面临的挑战

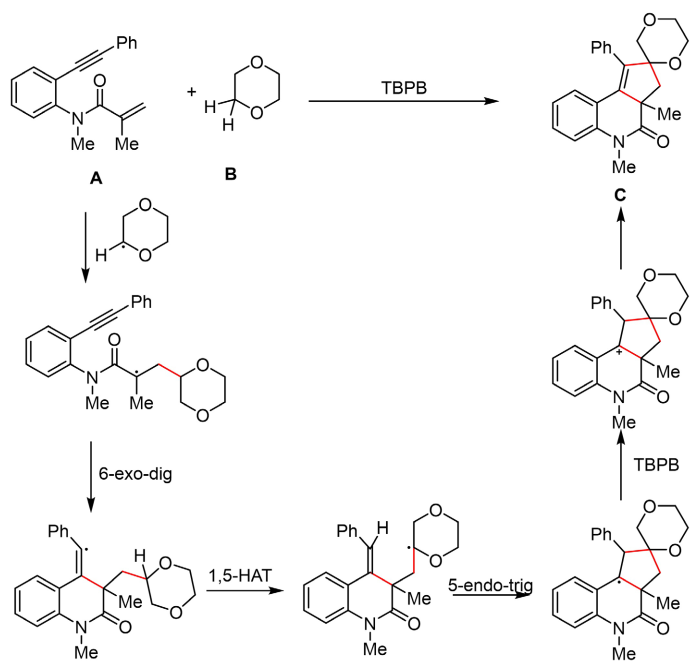

Figure 11. Inter-RATC reaction with 1,4-dioxane as the radical Source
图 11. 1,4-二氧六环为自由基源的 Inter-RATC 反应

2015 年，李金恒课题组报道了以 1,4-二氧六环为自由基前体的 Inter-RATC 反应(图 11) [16]。该反应以 TBPB 为引发剂，产生烷基自由基对分子内烯烃进行加成，形成中间体 A，随后发生分子内的 6-exo-dig 环化反应，生成中间体 B。在 B 中，烯基自由基经历了 1,5-HAT 和 5-endo-trig 环化反应，最终形成中间体 D。D 中的苄基自由基被 TBPB 氧化成苄基碳正离子，随后脱去一个质子得到最终产物。该反应与传统的[2+2+1]反应不同，没有使用一氧化碳作为 1C 合成子，而是使用了具有两个 $C(sp_3)$-H 键的 RXCH2R’ (X = O, S)底物作为 1C 合成子，并且在反应过程中这两个 $C(sp_3)$-H 键发挥了不同的作用，为后续的 Inter-RATC 反应设计提供了新思路。然而，该反应仍存在一定局限性：一、自由基源局限于 RXCH2R′ (X = O, S)类型，普通的烷基自由基在该反应中难以进行；二、产物的非对映选择性调控困难。同年，屠树江课题组报道了使用普通的环烷烃或二羰基化合物作为 1C 合成子的 Inter-RATC 反应(图 12) [17]。该反应与李金恒课题组报道的反应主要区别在于不再需要杂原子来活化 C(sp3)-H 键，因此进一步提高了反应的效率和底物的兼容性。作者认为他们的反应经历了自由基对烯烃的加成、6-exo-trig 环化，随后通过烯丙基自由基与烷基自由基的自由基偶联反应实现关环。但是他们的后续工作表明该反应更可能是通过 1,5-HAT 和 5-endo-trig 环化实现最后的关环。

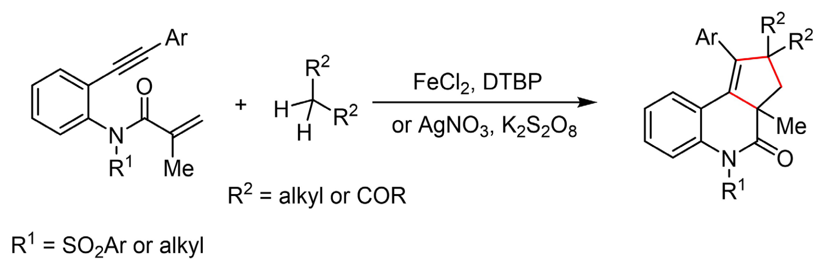

Figure 12. Inter-RATC reactions with cycloalkanes or dicarbonyl compounds as radical sources
图 12. 环烷烃或二羰基化合物作为自由基源的 Inter-RATC 反应

受前面的工作启发，基于 Inter-RATC 策略的自由基[2+2+1]环化得到了进一步的发展(图 13)。以烷基腈[18]、α-溴代丙二酸二乙酯[19]、α-溴代羰基化合物[20]、烷基羧酸[21]、环丁肟酯[22]、活性酯[23]和溴氟乙酸酯等作为 C1 合成子与 1,6-或 1,7-烯炔的 Inter-RATC 反应相继被报道。这些研究为合成多环化合物提供了新的途径。

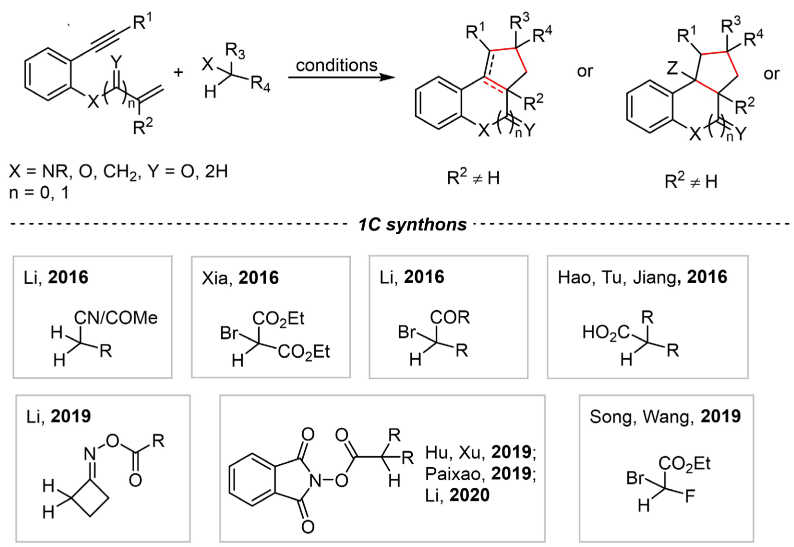

Figure 13. Inter-RATC reactions involving different 1c synthons
图 13. 不同的 1C 合成子参与的 Inter-RATC 反应

2021 年，张国柱课题组报道了通过 Inter-RATC 策略构建环丁烷的反应(图 14) [24]。反应经历了如下历程，烷基硅醚首先通过[Cu^0]攫卤、1,6-HAT 产生烷基自由基，该自由基紧接着对末端炔烃加成产生烯基自由基。随后，1,5-HAT 产生的烷基自由基会选择性地发生 4-exo-trig 环化，得到环丁硅醚中间体，该中间体再通过还原、质子化、脱硅得到最终的环丁醇产物。这是首例基于 Inter-RATC 的炔烃分子间自由基碳环化反应构建环丁烷的反应，但该反应还在存底物局限的问题，反应必须使用吸电子取代的苯乙炔，否则将无法顺利实现 4-exo-trig 环化。

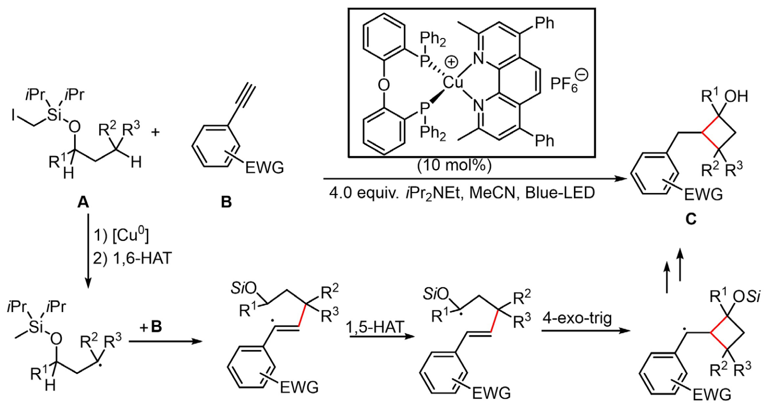

Figure 14. Construction of cyclobutanes via Inter-RATC strategy
图 14. 通过 Inter-RATC 策略构建环丁烷

在 2022 年，我们的课题组报道了一例以异戊醛为自由基前体的 Inter-RATC 反应(图 15) [25]。该反应以廉价的十钨酸四正丁基铵为光催化剂，在紫灯照射下激发态的光催化剂会攫取醛上的醛氢产生一个羰基自由基。产生的羰基自由基会加成分子间的炔烃，然后发生 1,5-HAT 和 5-endo-trig 反应，得到一个 α-羰基自由基，随后攫取氢原子得到环戊酮产物。值得注意的是，该反应中也经历了 5-endo-trig 环化，但与之前的[2+2+1]环化不同，之前报道的大部分反应都是通过苯环的自旋离域效应来促进 5-endo-trig 环化，而该反应是通过极性效应来促进 5-endo-trig 环化的。

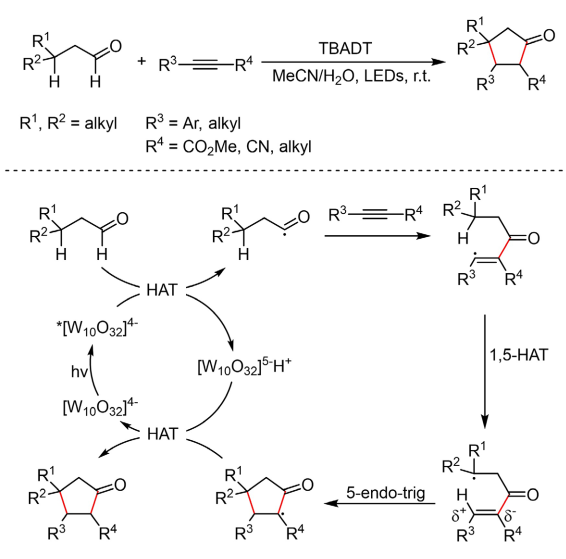

Figure 15. Inter-RATC reaction with isovaleraldehyde as the radical source
图 15. 异戊醛为自由基源的 Inter-RATC 反应

2023 年，Sawamura 课题组报道了一例三叔丁基膦参与的 Inter-RATC 反应(图 16) [26]。首先，三叔丁基膦被激发态的光催化剂氧化生成自由基阳离子，随后与末端炔烃发生分子间加成和 1,5-HAT 反应，得到一个烷基自由基。接下来，这个烷基自由基发生 β 位断裂，形成了一个膦自由基阳离子和异丁烯的范德华络合物。根据密度泛函理论计算，研究者认为，三角锥型的膦自由基阳离子中心与异丁烯的 π 电子之间的相互作用，以及多个 sp^3-C−H/sp^3-C−H 之间的色散力有助于形成范德华络合物中间体。随后，膦自由基阳离子加成到异丁烯的末端，实现 1,2-膦迁移。最终经历 5-endo-trig 环化、还原和质子化反应，得到最终产物。

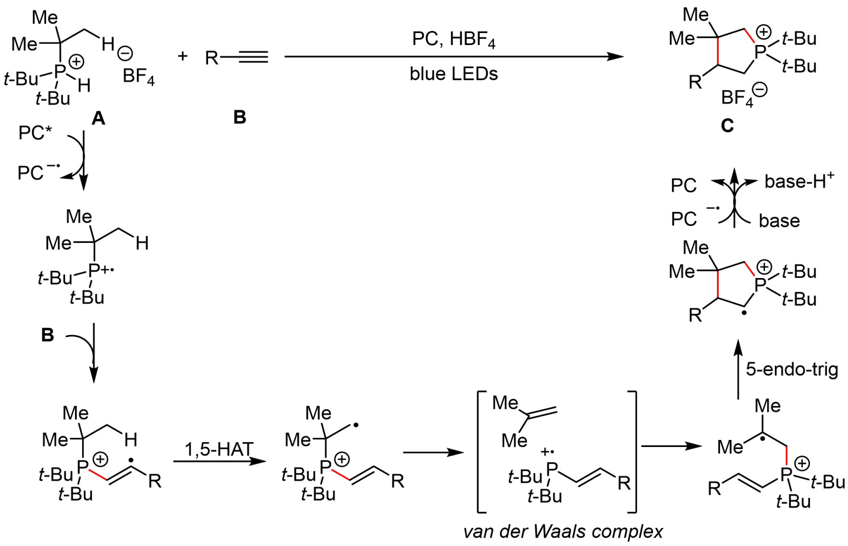

Figure 16. Inter-RATC reaction involving Tri-Tert-Butylphosphine
图 16. 三叔丁基膦参与的 Inter-RATC 反应

Table 2. Overview of research progress in inter-RATC reactions
表 2. Inter-RATC 反应研究进展总述

研究团队	主要发现/贡献	使用的自由基前驱体/关键试剂	主要反应机制
2015 年李金恒研究团队	报道了新颖的 Inter-RATC 反应，实现了复杂有机分子的高效合成	1,4-二氧六环	TBPB 引发自由基，6-exo-dig 环化，1,5-HAT，5-endo-trig 环化
2015 年屠树江课题组	报道了创新的 Inter-RATC 反应，使用环烷烃或二羰基化合物作为 1C 合成子	环烷烃或二羰基化合物	自由基加成，6-exo-trig 环化或 1,5-HAT 和 5-endo-trig 环化
2021 年张国柱研究团队	利用 Inter-RATC 策略合成环丁烷的新方法	烷基硅醚	卤素攫取反应，1,6-HAT，1,5-HAT，4-exo-trig 环化
2023 年朱钢国教授课题组	以异戊醛作为自由基前体的 Inter-RATC 反应	异戊醛	光催化剂攫取醛氢，1,5-HAT，5-endo-trig 环化
2023 年 Sawamura 课题组	利用三叔丁基膦的 Inter-RATC 反应	三叔丁基膦	光催化剂氧化，1,5-HAT，β 位断裂，1,2-膦迁移，5-endo-trig 环化

见表 2，近年来 Inter-RATC 策略引领炔烃环化反应新方向，避免了底物预修饰导致的效率降低，实现独立修饰，促进多样环合模式设计。与 Intra-RATC 不同，Inter-RATC 能构建四、五元环，应用前景广

阔。李金恒团队报道高效 Inter-RATC 合成复杂分子，屠树江课题组以环烷烃或二羰基为 1C 合成子创新 Inter-RATC，推动自由基化学发展。这些研究不仅彰显 Inter-RATC 潜力，还为后续设计提供新思路。[2+2+1]自由基环化也获进展，助力多环化合物合成。Inter-RATC 策略潜力巨大，随着研究深入，未来，期待更多 Inter-RATC 创新反应与合成方法，为化学科学作出更大贡献。

4. 总结与展望

本文综述了烷基末端炔烃的自由基加成/迁移/环化策略(RATC)在碳环合成中的应用。Intra-RATC 反应通过 5-exo-trig 模式构建了多种碳环，如环戊烷、稠环化合物等，丰富了合成方法并展示了应用价值。随着研究深入，Inter-RATC 策略为炔烃环化提供了新方向，实现了简单炔烃与自由基片段的环化，避免了预修饰的效率问题，实现了多样化环合模式。尽管面临 4-exo-trig 或 5-endo-trig 环化挑战，但已有研究取得突破。未来，需深入研究 Inter-RATC 机理，探索与其他合成方法结合，拓展应用范围，并关注其在天然产物合成、药物研发等领域的应用，推动 RATC 策略从实验室走向实际应用，发挥更大作用。

基金项目

国家级大学生创新创业训练计划支持项目(项目编号：20241034502)。

参考文献

[1] Cao, H., Chen, F., Su, C. and Yu, L. (2019) Construction of Carbocycles from Methylenecyclopropanes. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **362**, 438-461. https://doi.org/10.1002/adsc.201900615

[2] Duarah, G., Kaishap, P.P., Begum, T. and Gogoi, S. (2018) Recent Advances in Ruthenium (II)-Catalyzed C-H Bond Activation and Alkyne Annulation Reactions. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **361**, 654-672. https://doi.org/10.1002/adsc.201800755

[3] Zhang, L., Yuan, S., Wang, P. and Liu, J. (2020) Recent Advances in Cyclization Reaction of Alkynes under Transition Metal-Free Conditions. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, **40**, 1529-1539. https://doi.org/10.6023/cjoc201912029

[4] Heiba, E.I. and Dessau, R.M. (1967) Free-Radical Isomerization. I. Novel Rearrangement of Vinyl Radicals. *Journal of the American Chemical Society*, **89**, 3772-3777. https://doi.org/10.1021/ja00991a017

[5] Curran, D.P., Kim, D., Liu, H.T. and Shen, W. (1988) Translocation of Radical Sites by Intramolecular 1,5-Hydrogen Atom Transfer. *Journal of the American Chemical Society*, **110**, 5900-5902. https://doi.org/10.1021/ja00225a052

[6] Huang, L., Ye, L., Li, X., Li, Z., Lin, J. and Liu, X. (2016) Stereoselective Radical Cyclization Cascades Triggered by Addition of Diverse Radicals to Alkynes to Construct 6(5)-6-5 Fused Rings. *Organic Letters*, **18**, 5284-5287. https://doi.org/10.1021/acs.orglett.6b02599

[7] Yang, Y., Daniliuc, C.G. and Studer, A. (2020) 1,1,2-Trifunctionalization of Terminal Alkynes by Radical Addition-Translocation-Cyclization-Trapping for the Construction of Highly Substituted Cyclopentanes. *Angewandte Chemie International Edition*, **60**, 2145-2148. https://doi.org/10.1002/anie.202011785

[8] Zhou, Y., Qin, Y., Wang, Q., Zhang, Z. and Zhu, G. (2021) Photocatalytic Sulfonylcarbocyclization of Alkynes Using SEt as a Traceless Directing Group: Access to Cyclopentenes and Indenes. *Angewandte Chemie International Edition*, **61**, e202110864. https://doi.org/10.1002/anie.202110864

[9] Le, S., Bai, Y., Qiu, J., Zhang, Z., Zheng, H. and Zhu, G. (2022) Access to Cyclopentenones via Copper-Catalyzed 5-*Endo* Trifluoromethylcarbocyclization of Ynones. *Organic Chemistry Frontiers*, **9**, 4670-4675. https://doi.org/10.1039/d2qo00843b

[10] Qiu, J., Le, S., Su, J., Liu, Y., Zhou, Y., Zheng, H., *et al.* (2022) A Diastereoselective Synthesis of Cyclopentanones via Photocatalytic Reductive Alkyltrifluoromethylation of Ynones. *Organic Chemistry Frontiers*, **9**, 5523-5529. https://doi.org/10.1039/d2qo01101h

[11] Su, J., Guo, W., Liu, Y., Kong, L., Zheng, H. and Zhu, G. (2023) Cu-Catalyzed Cascade Difluoroalkylation/5-*Endo* Cyclization/β-Fluorine Cleavage of Ynones. *Chemical Communications*, **59**, 1821-1824. https://doi.org/10.1039/d2cc06068j

[12] Su, J., Xu, J., Gu, Z., Zhou, Y., Zheng, H. and Zhu, G. (2023) Construction of Difluoroalkylated Cyclopentenones through Photocatalytic Difluoroalkylative 5-*Endo* Cyclization Cascades of Ynones. *European Journal of Organic Chemistry*, **26**, e202300432. https://doi.org/10.1002/ejoc.202300432

[13] Lachia, M., Dénès, F., Beaufils, F. and Renaud, P. (2005) Highly Diastereoselective Formation of Spirocyclic Compounds via 1,5-Hydrogen Transfer: A Total Synthesis of Erythrodiene. *Organic Letters*, **7**, 4103-4106. https://doi.org/10.1021/ol051426r

[14] Clive, D.L.J. and Ardelean, E. (2001) Synthesis of (+)-Juruenolide C: Use of Sequential 5-Exo-Digonal Radical Cyclization, 1,5-Intramolecular Hydrogen Transfer, and 5-*Endo*-Trigonal Cyclization. *The Journal of Organic Chemistry*, **66**, 4841-4844. https://doi.org/10.1021/jo010206y

[15] Baldwin, J.E., Cutting, J., Dupont, W., Kruse, L., Silberman, L. and Thomas, R.C. (1976) 5-*Endo*-Trigonal Reactions: A Disfavoured Ring Closure. *Journal of the Chemical Society*, *Chemical Communications*, **1976**, 736-738. https://doi.org/10.1039/c39760000736

[16] Hu, M., Song, R., Ouyang, X., Tan, F., Wei, W. and Li, J. (2016) Copper-Catalyzed Oxidative [2+2+1] Annulation of 1, n-Enynes with A-Carbonyl Alkyl Bromides through C-Br/C-H Functionalization. *Chemical Communications*, **52**, 3328-3331. https://doi.org/10.1039/c5cc10132h

[17] Jiang, B., Li, J., Pan, Y., Hao, W., Li, G. and Tu, S. (2017) Radical-Enabled Bicyclization Cascades of Oxygen-Tethered 1,7-Enynes Leading to Skeletally Diverse Polycyclic Chromen-2-Ones. *Chinese Journal of Chemistry*, **35**, 323-334. https://doi.org/10.1002/cjoc.201600571

[18] Li, Y., Liu, B., Song, R., Wang, Q. and Li, J. (2016) Visible Light-Initiated C(sp^3)-Br/C(sp^3)-Functionalization of A-Carbonyl Alkyl Bromides through Hydride Radical Shift. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **358**, 1219-1228. https://doi.org/10.1002/adsc.201501134

[19] Gao, F., Yang, C., Ma, N., Gao, G., Li, D. and Xia, W. (2016) Visible-Light-Mediated 1,7-Enyne Bicyclizations for Synthesis of Cyclopenta[*c*]quinolines and Benzo[*j*]phenanthridines. *Organic Letters*, **18**, 600-603. https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5b03662

[20] Jiao, M., Liu, D., Hu, X. and Xu, P. (2019) Photocatalytic Decarboxylative [2+2+1] Annulation of 1,6-Enynes with n-Hydroxyphthalimide Esters for the Synthesis of Indene-Containing Polycyclic Compounds. *Organic Chemistry Frontiers*, **6**, 3834-3838. https://doi.org/10.1039/c9qo01166h

[21] Yu, J., Teng, F., Xiang, J., Deng, W. and Li, J. (2019) One-Carbon Incorporation Using Cyclobutanone Oxime Ester Enabled [2+2+1] Carboannulation of 1,7-Enynes by C-C/N-O Bond Cleavage and C-H Functionalization. *Organic Letters*, **21**, 9434-9437. https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b03643

[22] Correia, J.T.M., Piva da Silva, G., André, E. and Paixão, M.W. (2019) Photoredox Decarboxylative Alkylation/(2+2+1) Cycloaddition of 1,7-Enynes: A Cascade Approach towards Polycyclic Heterocycles Using n-(Acyloxy)phthalimides as Radical Source. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **361**, 5558-5564. https://doi.org/10.1002/adsc.201900657

[23] Qu, Y., Xu, W., Zhang, J., Liu, Y., Li, Y., Song, H., *et al*. (2020) Visible-Light-Mediated [2+2+1] Carbocyclization Reactions of 1,7-Enynes with Bromofluoroacetate to Form Fused Monofluorinated Cyclopenta[*c*]quinolin-4-Ones. *The Journal of Organic Chemistry*, **85**, 5379-5389. https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c00087

[24] Cao, Z., Li, J. and Zhang, G. (2021) Photo-Induced Copper-Catalyzed Sequential 1, n-Hat Enabling the Formation of Cyclobutanols. *Nature Communications*, **12**, Article No. 6404. https://doi.org/10.1038/s41467-021-26670-5

[25] Le, S., Li, J., Feng, J., Zhang, Z., Bai, Y., Yuan, Z., *et al*. (2022) [3+2] Cycloaddition of Alkyl Aldehydes and Alkynes Enabled by Photoinduced Hydrogen Atom Transfer. *Nature Communications*, **13**, Article No. 4734. https://doi.org/10.1038/s41467-022-32467-x

[26] Masuda, Y., Ikeshita, D., Higashida, K., Yoshida, M., Ishida, N., Murakami, M., *et al*. (2023) Photocatalytic 1,2-Phosphorus-Migrative [3 +2] Cycloaddition of Tri(*t*-Butyl)phosphine with Terminal Alkynes. *Journal of the American Chemical Society*, **145**, 19060-19066. https://doi.org/10.1021/jacs.3c06760