

文章编号: 1000-5862(2020)03-0240-07

酰胺导向 Rh 催化 C—H 键官能团化反应

林俊岳¹ 杨杰芳² 丁秋平^{1*} 黄亚茹³ 龚 春² 林 洪² 高 伟^{1,2*}

(1. 江西师范大学化学化工学院 江西 南昌 330022; 2. 江西省林业科学院 江西 南昌 330032; 3. 南昌大学附属中学 江西 南昌 330029)

摘要: 过渡金属催化的 C—H 键直接官能团化是构建 C—C 键和 C—X(O, S, N 等) 键的新策略, 目的是提供替代的、环保的、高效的途径构建 C—C 和 C—杂键. 其中酰胺导向 Rh 催化 C—H 活化官能团化引起了人们广泛关注. 近年来该领域的研究已成为热点. 该文综述了该策略在有机合成领域的研究进展, 主要包括酰胺导向 Rh 催化 C—H 键烯、炔基化、芳基化、活化/环化和胺化反应.

关键词: Rh 催化; 酰胺; C—H 键活化

中图分类号: O 621. 251 文献标志码: A DOI: 10. 16357/j. cnki. issn1000-5862. 2020. 03. 05

0 引言

过渡金属催化的 C—H 键直接官能团化是构建 C—C 键和 C—X(O, S, N 等) 键的新策略之一. Rh 催化剂具有反应活性高、区域选择性强和官能团兼容性广等优点, 广泛用于各类化合物的合成. 尤其是在导向基团的协助下, Rh 催化剂能够直接、高效、选择性地实现芳香族化合物 Csp²—H 键的官能团化反应.

近年来, 酰胺类化合物通过氮和氧原子与金属中心的配位来实现 C—H 键的活化引起了人们极大的关注, Rh 催化剂^[1-2] 广泛应用于 C—H 键官能团化反应中. 在乙酰苯胺或苯甲酰胺的催化氧化基化反应中, Rh 催化剂与常用的 Pd 催化剂相比, 表现出了许多显著的特点, 如催化剂负载量低、官能团耐受性广、烯烃的反应活性高等. 本文将综述 Rh 催化酰胺导向的 C—H 键官能团化反应.

1 Rh 催化酰胺导向的 C—H 键官能团化反应

1.1 Rh 催化酰胺导向的 C—H 键烯、炔基化反应

2010 年, F. W. Patureau 等^[3] 报道了 Rh(III) 催化乙酰苯胺邻位烯基化反应(见图 1). 在反应过程中, 无论是吸电子基团还是给电子基团均能与反应相容, 产率均达 98% 以上. 值得注意的是, 乙烯特别是苯乙烯也可参与该反应, 且收率令人满意. 这是难以通过其他直接催化氧化—Heck 反应达到的. 随后, F. W. Patureau 等^[4] 又报道了在温和条件下 Rh(III) 高效催化 *N*-甲氧基苯甲酰胺的 C—H 键烯基化反应^[5]. 利用 CONH(OMe) 作为导向基团, 将 N—O 键用作分子内氧化剂, 不需添加外部氧化剂. 该反应的优势在于反应条件温和、选择性好、底物范围广、产率高^[4].

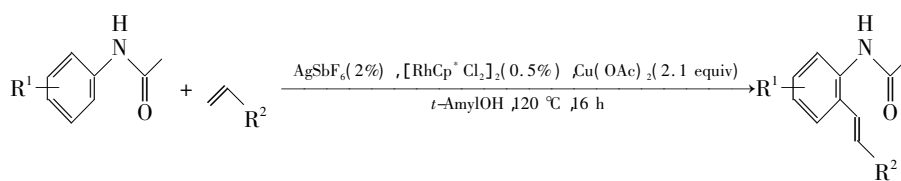


图 1 Rh(III) 催化乙酰苯胺的烯基化反应

通过类似的策略, Shen Yangyang 等^[6] 报道了一种高效的 Rh(III) 催化 *N*-苯氧基乙酰胺和烯烃反应

生成邻烯基酚类化合物. 研究表明 N—O 键是一种促进烯基化反应的分子内氧化剂, 该反应在温和条

收稿日期: 2019-09-30

基金项目: 国家自然科学基金(21662017) 和江西省林业局“樟树重大专项”课题资助项目.

通信作者: 丁秋平(1975-) 男, 江西吉安人, 教授, 博士, 博士生导师. 主要从事有机合成化学研究. E-mail: 1902892026@ qq. com

高 伟(1986-) 男, 江西吉安人, 助理研究员, 博士, 主要从事化学生物学研究. E-mail: 284256805@ qq. com

件下为合成邻烯基酮提供了一条方便的途径.

N-Tosyl 胺^[7]被认为是原位生成重氮底物的前体,广泛用于 Rh(III) 催化的 C—H 键官能化反应中. Hu Fangdong 等^[8]报道了 Rh(III) 催化 *N*-对乙酰肼或重氮酯与 *N*-苯氧基乙酰胺的邻位 C—H 键烯基化反应. 作为一种新型的偶联底物, *N*-对乙酰肼被成功地应用于螯合辅助的 C—H 键官能化反应中,在该催化循环体系中存在 Rh(III) -卡宾迁移插入过程.

吡啶环尽管电子密度较低,但其氮原子的配位能力较强. Zhou Jun 等^[9]开发了一种 Rh(III) 催化吡啶和喹啉的氧化烯基化反应,该反应以酰胺为导

向基团. $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 与吡啶氮配位,获得了较高的反应活性. 随后 Zhou Jun 等^[10]以羧酰胺为导向基团,为合成多种 3-烯基吡啶酰胺提供了一种简便的方法.

与烯烃和炔烃相比,在 Rh 催化的 C—H 键官能化反应中,二烯烃作为偶联试剂的应用仍然较少见. Zeng Rong 等^[11]报道了 Rh(III) 催化的烯基硅烷与 *N*-甲氧基苯甲酰胺邻位 C—H 键烯基化反应,在温和反应条件下合成多取代烯基硅烷(见图 2). 该反应经 C—H 键裂解、烯丙基插入和 β -H 消除等过程后,得到最终产物,具有能在室温下反应、对空气和水分不敏感、官能团耐受性好等优点. 产物可进一步转化为系列有潜在应用价值的衍生物.

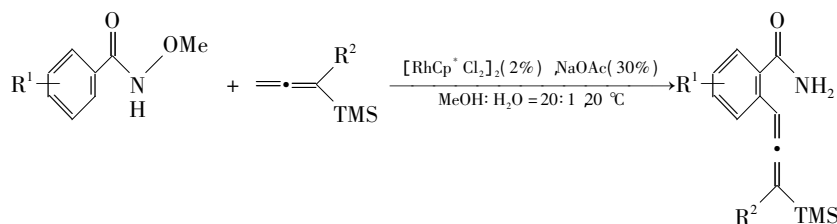


图2 烯丙基硅烷的室温合成

炔基是有机合成中的重要官能团,可很容易地转化成许多结构单元. C—H 键炔基化反应是一种有效的合成炔类化合物的方法. Feng Chao 等^[12]发展了以高价碘试剂为炔源的 Rh(III) 催化酰胺导向

的芳烃 C—H 键炔基化反应(见图 3). 该反应具有反应条件温和、底物范围宽、单炔化反应效率高、区域选择性好等特点,可用于进一步合成功能化的天然产物或相关的复杂分子.

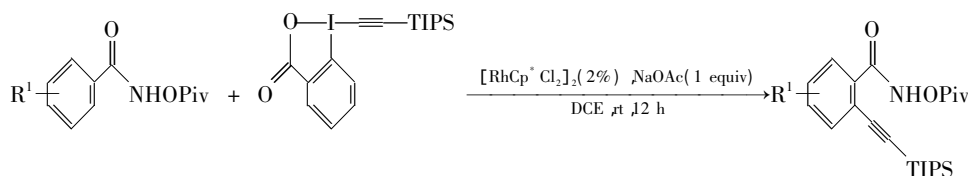


图3 Rh 催化芳烃的 C—H 炔基化反应

Xie Fang 等^[13]报道了利用高价碘试剂和各种杂芳烃的 C—H 键炔基化反应. 多种导向基团适用于该反应体系,如杂环、*N*-甲氧基亚胺、羧酸酰胺、偶氮化合物、*N*-亚硝胺、硝基酮等. *N*-杂环导向基团对单、二炔基的选择性是可控的. 通过对反应的机理研究,确定了 Rh(III) -炔基配合物和 Rh(III) -乙烯基配合物是反应的关键中间体. K. D. Collins 等^[14]和 Feng Chao 等^[15]分别报道了高价碘炔试剂参与烯烃的直接炔基化反应. 这些反应生成了共轭 1,3-烯炔的结构模块.

1.2 Rh 催化酰胺导向的 C—H 键芳基化反应

Zheng Jing 等^[16]报道了 Rh(III) 催化的 *N*-甲氧基-1-吡啶-4-羧酰胺与芳基硼酸的选择性偶联反应. 通过不同反应条件或取代基的变换,顺利地实现了芳基化、[4+2]环化和 [4+1]环化 3 种不同的反

应. 2012 年, J. Wencel-Delord 等^[17]发展了一种 Rh(III) 催化的选择性脱氢交叉偶联反应,即苯甲酰胺和芳基卤化物通过双 C—H 键活化作用形成联芳基产物(见图 4). 值得注意的是,卤素不参与反应. 以 $\text{N}(\text{iPr})_2$ 为导向基团的苯甲酰胺可进一步提高交叉偶联反应的活性. 2012 年, J. Wencel-Delord 等^[18]利用乙烯基为底物,合成了 3 取代烯炔和 4 取代烯炔.

Huang Yuming 等^[19]报道了 $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ 催化芳香胺衍生物与各种杂芳烃的区域选择性 C—H 键活化交叉偶联反应(见图 5). 该反应克服了常见的 C—H/C—H 氧化交叉偶联反应的缺点: 区域选择性差与芳烃需过量. 利用这一有效的方法,可迅速构建各种重要的芳基-杂环结构. 与 $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2/\text{AgSbF}_6$ 催化体系相比,该新型催化体系成本低,在 C—H 键活化反应中具有更大的应用潜力.

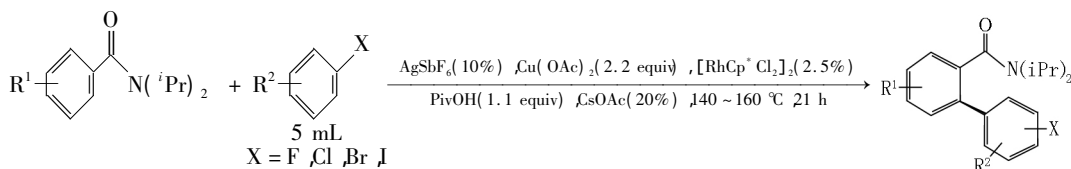


图4 Rh(III)催化脱氢芳基键的形成

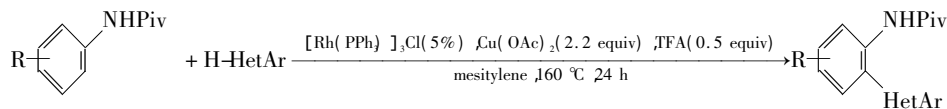


图5 芳香胺的邻 C—H 芳基化反应

1.3 Rh 催化酰胺导向的 C—H 键活化/环化反应

Zhao Dongbing 等^[20]发展了一种高效的 Rh(III) 催化 2-乙酰基-1-芳基脲肟与各种炔类化合物经 C—H 键活化/环化过程合成吡啶的反应(见图 6)。

在反应过程中,N—N 键被用作一种新的导向基团和一种内部氧化剂,并且各种炔烃都顺利地参与了此高区域选择性合成吡啶的反应.该反应是合成 Fischer 吡啶的有效方式.

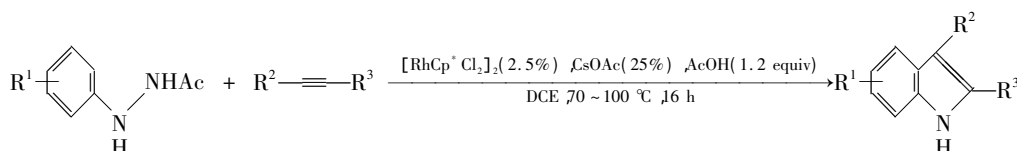


图6 铑(III)催化脲肟与炔合成吡啶

2010 年,N. Guimond 等^[21]在没有外部氧化剂的情况下,发展了 Rh(III) 催化合成异喹诺酮的新方法.分子内的 N—O 键用作内氧化剂^[22],用于促进 C—N 键的形成.反应在温和的反应条件下进行,且对空气和水分不敏感,具有广泛的官能团耐受性.此后该课题组^[23]又发展了一种在室温下生成多种异喹诺酮类化合物的方法,且催化剂负载量较低(催化剂摩尔分数为 0.5%).与以前的研究相比,这是一个显著的进步.端炔和烯烃都能与反应条件相容,扩大了反应的底物适用范围,生成各种单取代异

喹诺酮类和 3,4-二氢异喹诺酮类化合物.

T. K. Hyster 等^[24]报道了 Rh(III) 催化苯甲酰胺和炔烃生成一系列异喹诺酮类化合物的氧化环加成反应.不同炔类化合物被用作该反应的底物.结果表明:富电子的炔类化合物比较适用此反应,但插入的区域选择性在很大程度上取决于空间因素.在此基础上,Yu Dagang 等^[25]实现了一种 Rh(III) 催化 1,3-二炔和苯甲酰胺快速合成多取代双杂环化合物的高效策略(见图 7)。

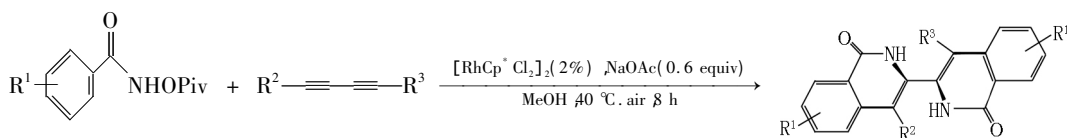


图7 Rh(III)催化直接合成多元双杂环化合物

T. Rovis 等^[26]研究了 Rh(III) 催化含烯烃的苯甲酰胺化合物的分子内环化反应,较高产率地合成了相应的 5 元或 6 元环状内酰胺产物. Shi Zhuangzhi 等^[27]报道了一项几乎相同的研究,该研究通过分子内氧化还原环化反应,经 C—H 键活化过程,实现了多种含烯烃的苯甲酰胺类化合物的分子内环化. Zhou Bing 等^[28]报道了 Rh(III) 催化炔烃经 C—H 键活化途径合成 3,4-并三环吡啶的分子内胺基化反应,扩大了分子内氧化还原环化反应的合成用途. 2014 年,Ye Baihua 等^[29]报道了一种 Rh(III) 催化的对映选择性分子内氢转移反应,在温和条件下获得了含有碳 4 立体中心的二氢苯并呋喃衍生物(见图

8).手性配体 CP^X 的存在可显著提高反应的对映选择性. T. K. Hyster 等^[30]报道了一种手性 Rh 配合物催化的 C—H 键官能化反应,用于合成具有高对映选择性的不对称四氢异喹啉衍生物.

α -卤代酮在交叉偶联反应中被广泛用作亲电试剂,可用于过渡金属催化的 C—H 键活化反应. Yu Dagang 等^[31]在 Rh(III) 催化的 C—H 键活化反应中使用 α -卤代酮作为 Csp³ 亲电试剂用于合成各种 N-杂环.在温和条件下,该反应以中等至优良的产率获得各种重要的 N-杂环,如 3-芳基取代异喹诺酮、2-吡啶、1,2-苯并噻嗪和 2-甲基吡啶衍生物等.

氮杂环及其衍生物是众多天然产物中重要的骨

架基元, 这些分子的有效合成受到了广泛的关注. 2013 年, Shi Zhuangzhi 等^[32]实现了一种 Rh(III) 催化分子间高效环化策略, 以简单易得的苯甲酰胺和 α β -不饱和醛或酮为原料合成氮杂环化物. PivOH 是提高反应效率的最佳添加剂, 唯一的副产物是

H₂O. 底物适用范围广, 以中等至优良的产率制备出大量的氮杂环衍生物. 控制实验表明: 环化过程经过 C—H 键活化、环化和缩合等步骤, 使用 Lewis 酸催化剂进行脱水.

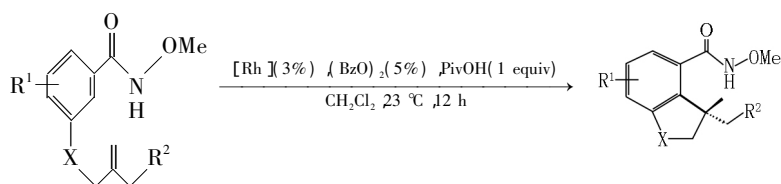


图 8 1,2-取代烯烃的不对称芳基化反应

2015 年, T. K. Hyster 等^[33]报道了 Rh(III) 催化烯烃与苯甲酰胺的迁移插入反应, 用于合成二氢异喹啉酮类化合物(见图 9). 经典的 Cp* 配体具有较

低的选择性, 该反应采用空间体积大的二叔丁基环戊二烯基配体(Cp' = 1,3-di-*t*-butylcyclopentadienyl) 作为提高反应区域选择性的有效试剂.

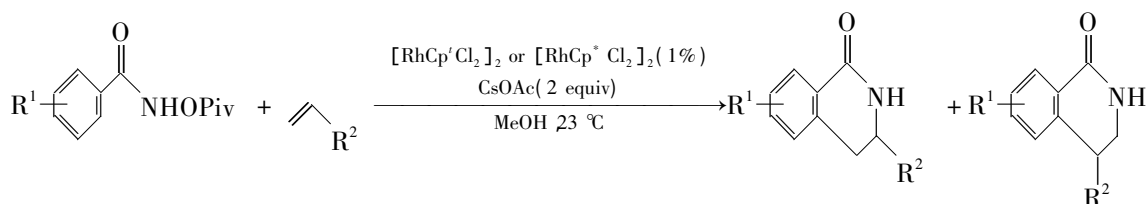


图 9 Rh(III) 催化 C—H 活化反合成二氢异喹啉酮类化合物

Rh(III) 催化的芳香族酰胺与炔类化合物的 [4 + 2] 环化反应是制备含氮杂环化合物的有效途径. 然而, 这种方法在缺电子吡啶衍生物中的应用已经被证明是相当困难的. 吡啶类化合物的 C—H 键活化官能化反应选择性差、反应速率低. 2013 年, J. R. Huckins 等^[34]发展了一种 Rh(III) 催化的

C—H 键活化/环化反应, 用烟酰胺 *N*-氧化物与炔或烯烃反应, 在温和条件下获得吡啶酮-*N*-氧化物及其衍生物(见图 10). *N*-氧化物的存在可提高反应速率和区域选择性. 该反应具有催化剂用量低、反应条件温和、产率高、选择性好等特点.

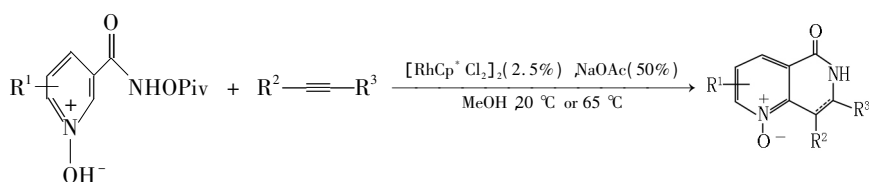


图 10 Rh(III) 催化区域选择性合成吡啶酮衍生物

Li Bijie 等^[35]报道了 Rh(III) 催化苯甲酰胺与炔的 C—H 键活化/环化反应, 合成多种茚酮衍生物. 十氢萘(Decalin) 是反应的最佳溶剂. 随后, Wang Fen 等^[36]报道了 Rh(III) 催化丙醇与 1-苯甲酰基吡咯烷的 C—H 键官能化反应, 获得高对映体富集的内酯类化合物.

2012 年, 以磺胺作为有效的导向基团, Wang Dongqi 等^[37]发展了 Rh(III) 催化 *N*-烯丙基磺酰胺和炔高效构建吡啶和环戊酮环的反应. 当以 *N*-烯丙基对甲磺酰胺为底物时, AgOAc (4.5 equiv) 是一种理想的氧化剂. 当在烯烃单元中引入甲基(阻塞)基团来抑制磺酰基的 1,3-转移过程时, 会生成环戊酮产物, 相应的酮氧原子很可能来自 H₂O. 该反应的底

物适用范围较宽, 磺酰胺的烯丙基结构决定了反应的高选择性.

M. V. Pham 等^[38]报道了 Rh(III) 催化磺酰胺类化合物和炔类化合物经 C—H 键活化过程简单方便地合成苯磺胺类衍生物(见图 11). 以催化量的乙酸亚铜和分子氧(50 Mbar) 作为氧化剂有利于反应的高转化率. 在近年发展起来的磺胺类^[39]化合物为原料的反应中, 该反应是一种重要的合成芳基磺酸盐的方法.

Cui Sunliang 等^[40]报道了 Rh(III) 催化亚甲基环丙烷和苯甲酰胺的 C—H 键活化/环加成反应, 在温和条件下合成了具有生物活性的螺环二氢异喹啉酮和咪唑并氮杂环酮. 在氮杂酮的形成过程中, 富电

子咪喃能稳定金属中间体,并通过开环反应促进环

丙基羰基-丁烯基重排,得到氮杂酮产物。

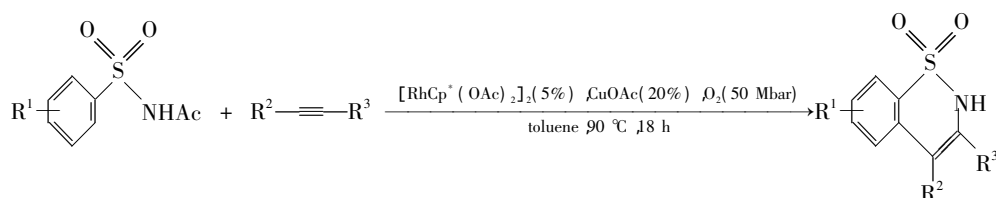


图 11 铑(III)催化磺酰胺类化合物和炔的反应

Xu Xianxiu 等^[41]报道了一种高效的 Rh(III) 催化炔基羧酯分子内环化反应,用于羟基烷基取代异喹诺酮/2-吡啶酮衍生物的合成。与以往的 Rh 催化 C—H/N—O 键官能化反应相比,该反应具有相反的区域选择性。反应在温和条件下进行,无须使用氧化剂。2014 年,Zhou Bing 等^[42]报道了类似的 Rh(III) 催化炔类化合物分子内氧化还原 C—H 键活

化/环化反应,合成了 2-酰胺烷基咪唑。2013 年,N.

Quiñones 等^[43]开发了 Rh(III) 催化分子内环化合成三环异喹啉衍生物的方法。Duan Pingping 等^[44-45]报道了以 *N*-苯氧基乙酰胺和 α β -不饱和醛为原料,发展了 Rh(III) 催化分子间 [4 + 3] 环化反应(见图 12)。该方法涉及 C—H 键活化、烯烃插入和分子内亲核取代。

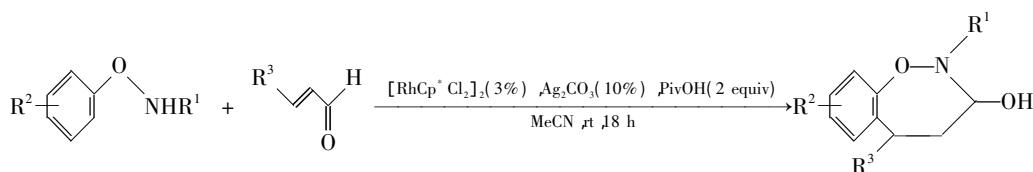


图 12 铑催化的 *N*-苯氧基乙酰胺的 C—H 活化/环化反应

Wang Honggen 等^[46]报道了一种高效的 Rh(III) 催化 *N*-芳氧基苯甲酰胺衍生物与二烯烃化合物的分子间环化反应,用于快速构建具有重要生物学意义的 3,4-二氢异喹啉-1(2*H*)-酮类化合物。后来,Wang Honggen 等^[47]又报道了 Rh(III) 催化的酰胺和烯丙基碳酸酯的烯烃偶联反应。

咪唑和吡咯是广泛存在于天然产物、药品和其他生物活性分子中的结构单元。2010 年,D. R. Stuart 等^[48]利用 Rh(III) 催化的乙酰苯胺和烯胺与炔烃经 C—H 键活化/环化反应,获得了不同的咪唑和吡咯。与 Rh(III) 配合物 $[\text{Cp}^* \text{RhCl}_2]_2$ 比较,阳离子类似物 $[\text{Cp}^* \text{Rh}(\text{MeCN})_3][\text{SbF}_6]_2$ 对反应活性有一定的正向影响。此外,分子氧作为氧化剂,为反应提供了较温和的条件。J. Karthikeyan 等^[49]报道了 Rh(III) 催化 *N*-甲氧基苯甲酰胺与芳基硼酸经 C—H 键活化过程一锅法生成取代菲啶的反应。4 当量银盐的存在对反应起着至关重要的作用。该催化反应具有较高的区域选择性和效率。随后,N. Senthil Kumar 等^[50]又报道了类似的 Rh(III) 催化 C—H 键活化环化反应,用芳基三乙氧基硅烷代替芳基硼酸一锅合成取代菲啶衍生物。Yang Wei 等^[51]开发了一种新的芳基 C—H 键胺化反应,该反应由 Rh 和 Cu 共催化,以商用的 *N*-Boc-羟胺为氮源。Cu 催化氧化原位生成的亲电亚硝基羰基化合物,在温和的反应条件下可作为偶联物。利用该方法合成了很多具

有生物活性的苯并 [c] 异恶唑衍生物。

2 小结与展望

酰胺导向 Rh 催化的 C—H 活化官能团化反应吸引了许多化学家的研究兴趣,导向基团引导有机金属催化剂精准活化 C—H 键的有机合成策略所产生的催化效果相比传统催化反应的催化效果是非常高效精准的。然而,该策略在天然产物活性化合物合成应用领域中的研究尚不多见,努力发展该策略用于类天然产物化合物的合成以及研究它们的反应机理是今后发展的方向。随着合成反应的不断发展,该领域必然会有广阔的发展空间。

3 参考文献

- [1] Lewis L N, Smish J F. Catalytic carbon-carbon bond formation via ortho-metalated complexes [J]. J Am Chem Soc, 1986, 108(10): 2728-2735.
- [2] Satoh T, Miura M. Oxidative coupling of aromatic substrates with alkynes and alkenes under rhodium catalysis [J]. Chem: Eur J, 2010, 16(37): 11212-11222.
- [3] Patureau F W, Glorius F. Rh catalyzed olefination and vinylation of unactivated acetanilides [J]. J Am Chem Soc, 2010, 132(29): 9982-9983.
- [4] Patureau F W, Besset T, Glorius F. Rhodium-catalyzed oxi-

- dative olefination of C—H bonds in acetophenones and benzamides [J]. *Angew Chem Int Ed* ,2011 ,50 (5) : 1064-1067.
- [5] Rakshit S ,Grohmann C ,Besset T ,et al. Rh(III) -catalyzed directed C—H olefination using an oxidizing directing group: mild ,efficient and versatile [J]. *J Am Chem Soc* , 2011 ,133 (8) : 2350-2353.
- [6] Shen Yangyang ,Liu Guixia ,Zhou Zhi ,et al. Rhodium (III) -catalyzed C—H olefination for the synthesis of ortho-alkenyl phenols using an oxidizing directing group [J]. *Org Lett* 2013 ,15 (13) : 3366-3369.
- [7] Chan Waiwing ,Lo Siufung ,Zhou Zhongyuan ,et al. Rh-catalyzed intermolecular carbenoid functionalization of aromatic C—H bonds by α -diazomalonates [J]. *J Am Chem Soc* 2012 ,134 (33) : 13565-13568.
- [8] Hu Fangdong ,Xia Ying ,Ye Fei ,et al. Rhodium(III) -catalyzed ortho alkenylation of *N*-phenoxyacetamides with *N*-tosylhydrazones or diazoesters through C—H activation [J]. *Angew Chem Int Ed* 2014 ,53 (5) : 1364-1367.
- [9] Zhou Jun ,Li Bo ,Hu Fang ,et al. Rhodium(III) -catalyzed oxidative olefination of pyridines and quinolines: multi-gram-scale synthesis of naphthyridinones [J]. *Org Lett* , 2013 ,15 (13) : 3460-3463.
- [10] Zhou Jun ,Li Bo ,Qian Zhenchao ,et al. Rhodium(III) -catalyzed oxidative olefination of picolinamides: convenient synthesis of 3-alkenylpicolinamides [J]. *Adv Synth Catal* , 2014 ,356 (5) : 1038-1046.
- [11] Zeng Rong ,Wu Shangze ,Fu Chunling ,et al. Room-temperature synthesis of trisubstituted allenylsilanes via regioselective C—H functionalization [J]. *J Am Chem Soc* , 2013 ,135 (49) : 18284-18287.
- [12] Feng Chao ,Loh T P. Rhodium-catalyzed C—H alkynylation of arenes at room temperature [J]. *Angew Chem Int Ed* 2014 ,53 (10) : 2722-2726.
- [13] Xie Fang ,Qi Zisong ,Yu Songjie ,et al. Rh(III) - and Ir(III) -catalyzed C—H alkynylation of arenes under chelation assistance [J]. *J Am Chem Soc* 2014 ,136 (12) : 4780-4787.
- [14] Collins K D ,Lied F ,Glorius F. Preparation of conjugated 1,3-enynes by Rh(III) -catalysed alkynylation of alkenes via C—H activation [J]. *Chem Commun* 2014 ,50 (34) : 4459-4461.
- [15] Feng Chao ,Feng Daming ,Loh T P. Rhodium(III) -catalyzed olefinic C—H alkynylation of enamides at room temperature [J]. *Chem Commun* 2014 ,50 (69) : 9865-9868.
- [16] Zheng Jing ,Zhang Yan ,Cui Sunliang. Rh(III) -catalyzed selective coupling of *N*-methoxy-1*H*-indole-1-carboxamides and aryl boronic acids [J]. *Org Lett* 2014 ,16 (13) : 3560-3563.
- [17] Wencel-Delord J ,Nimphius C ,Patureau F W ,et al. [Rh^{III}Cp*] -catalyzed dehydrogenative aryl-aryl bond formation [J]. *Angew Chem Int Ed* ,2012 ,51 (9) : 2247-2251.
- [18] Wencel-Delord J ,Nimphius C ,Wang Honggen ,et al. Rhodium(III) and hexabromobenzene: a catalyst system for the cross-dehydrogenative coupling of simple arenes and heterocycles with arenes bearing directing groups [J]. *Angew Chem Int Ed* 2012 ,51 (52) : 13001-13005.
- [19] Huang Yumin ,Wu Di ,Huang Jingsheng ,et al. Use of the wilkinson catalyst for the *ortho*-C—H heteroarylation of aromatic amines: facile access to highly extended π -conjugated heteroacenes for organic semiconductors [J]. *Angew Chem Int Ed* 2014 ,53 (45) : 12158-12162.
- [20] Zhao Dongbing ,Shi Zhuangzhi ,Glorius F. Indole synthesis by Rhodium(III) -catalyzed hydrazine-directed C—H activation: redox-neutral and traceless by N—N bond cleavage [J]. *Angew Chem Int Ed* 2013 ,52 (47) : 12426-12429.
- [21] Guimond N ,Gouliaras C ,Fagnou K. Rhodium(III) -catalyzed isoquinolone synthesis: the N—O bond as a handle for C—N bond formation and catalyst turnover [J]. *J Am Chem Soc* 2010 ,132 (20) : 6908-6909.
- [22] Tan Yichen ,Hartwig J F. Palladium-catalyzed amination of aromatic C—H bonds with oxime esters [J]. *J Am Chem Soc* 2010 ,132 (11) : 3676-3677.
- [23] Guimond N ,Gorelsky S I ,Fagnou K. Rhodium(III) -catalyzed heterocycle synthesis using an internal oxidant: improved reactivity and mechanistic studies [J]. *J Am Chem Soc* 2011 ,133 (16) : 6449-6457.
- [24] Hyster T K ,Rovis T. Rhodium-catalyzed oxidative cycloaddition of benzamides and alkynes via C—H/N—H activation [J]. *J Am Chem Soc* 2010 ,132 (30) : 10565-10569.
- [25] Yu Dagang ,de Azambuja F ,Gensch T ,et al. The C—H activation/1,3-diyne strategy: highly selective direct synthesis of diverse bisheterocycles by Rh^{III} catalysis [J]. *Angew Chem Int Ed* 2014 ,53 (36) : 9650-9654.
- [26] Davis T A ,Hyster T K ,Rovis T. Rhodium(III) -catalyzed intramolecular hydroarylation ,amidoarylation ,and heck-type reaction: three distinct pathways determined by an amide directing group [J]. *Angew Chem Int Ed* 2013 ,52 (52) : 14181-14185.
- [27] Shi Zhuangzhi ,Boultadakis-Arapinis M ,Koester D C ,et al. Rh(III) -catalyzed intramolecular redox-neutral cyclization of alkenes via C—H activation [J]. *Chem Commun* , 2014 ,50 (20) : 2650-2652.
- [28] Zhou Bing ,Yang Yaxi ,Tang Huanyu ,et al. Rh(III) -catalyzed intramolecular redox-neutral or oxidative cyclization of alkynes: short ,efficient synthesis of 3,4-fused indole skeletons [J]. *Org Lett* 2014 ,16 (15) : 3900-3903.

- [29] Ye Baihua, Donets P A, Cramer N. Chiral Cp-Rhodium (III) -catalyzed asymmetric hydroarylations of 1,1-disubstituted alkenes [J]. *Angew Chem Int Ed* 2014, 53(2): 507-511.
- [30] Hyster T K, Knorr L, Ward T R, et al. Biotinylated Rh(III) complexes in engineered streptavidin for accelerated asymmetric C—H activation [J]. *Science* 2012, 338(6106): 500-503.
- [31] Yu Dagang, de Azambuja F, Glorius F. α -MsO/TsO/Cl ketones as oxidized alkyne equivalents: redox-neutral Rhodium(III) -catalyzed C—H activation for the synthesis of *N*-heterocycles [J]. *Angew Chem Int Ed* 2014, 53(10): 2754-2758.
- [32] Shi Zhuangzhi, Grohmann C, Glorius F. Mild Rhodium (III) -catalyzed of amides with α β -unsaturated aldehydes and ketones to azepinones: application to the synthesis of the homoprotoberberine framework [J]. *Angew Chem Int Ed* 2013, 52(20): 5393-5397.
- [33] Hyster T K, Dalton D M, Rovis T. Ligand design for Rh(III) -catalyzed C—H activation: an unsymmetrical cyclopentadienyl group enables a regioselective synthesis of dihydroisoquinolones [J]. *Chem Sci* 2015, 6(1): 254-258.
- [34] Huckins J R, Bercot E A, Thiel O R, et al. Rh(III) -catalyzed C—H activation and double directing group strategy for the regioselective synthesis of naphthyridinones [J]. *J Am Chem Soc* 2013, 135(39): 14492-14495.
- [35] Li Bijie, Wang Haoyuan, Zhu Qilei, et al. Rhodium/copper-catalyzed annulation of benzimidates with internal alkynes: indenone synthesis through sequential C—H and C—N cleavage [J]. *Angew Chem Int Ed* 2012, 51(16): 3948-3952.
- [36] Wang Fen, Qi Zisong, Sun Jiaqiong, et al. Rh(III) -catalyzed coupling of benzamides with propargyl alcohols via hydroarylation-lactonization [J]. *Org Lett* 2013, 15(24): 6290-6293.
- [37] Wang Dongqi, Wang Fen, Song Guoyong, et al. Diverse reactivity in a Rhodium(III) -catalyzed oxidative coupling of *N*-allyl arenesulfonamides with alkynes [J]. *Angew Chem Int Ed* 2012, 51(49): 12348-12352.
- [38] Pham M V, Ye Baihua, Cramer N. Access to sultams by Rhodium(III) -catalyzed directed C—H activation [J]. *Angew Chem Int Ed* 2012, 51(42): 10610-10614.
- [39] Dong Wanrong, Parthasarathy K, Cheng Ying, et al. Hydroarylations of heterobicyclic alkenes through Rhodium-catalyzed directed C—H functionalizations of *S*-aryl sulfoximines [J]. *Chem Eur J* 2014, 20(48): 15732-15736.
- [40] Cui Sunliang, Zhang Yan, Wu Qifan. Rh(III) -catalyzed C—H activation/cycloaddition of benzamides and methyl-enecyclopropanes: divergence in ring formation [J]. *Chem Sci* 2013, 4(9): 3421-3426.
- [41] Xu Xianxiu, Liu Yu, Park C M. Rhodium(III) -catalyzed intramolecular annulation through C—H activation: total synthesis of (±)-antofine, (±)-septicine, (±)-tylophorine and rosettacin [J]. *Angew Chem Int Ed* 2012, 51(37): 9372-9376.
- [42] Zhou Bing, Du Juanjuan, Yang Yaxi, et al. Rhodium(III) -catalyzed intramolecular redox-neutral annulation of tethered alkynes: formal total synthesis of (±)-goniomitine [J]. *Chem Eur J* 2014, 20(40): 12768-12772.
- [43] Quinones N, Seoane A, García-Fandiño R, et al. Rhodium(III) -catalyzed intramolecular annulations involving amide-directed C—H activations: synthetic scope and mechanistic studies [J]. *Chem Sci* 2013, 4(7): 2874-2879.
- [44] Duan Pingping, Lan Xia, Chen Ying, et al. Rhodium(III) -catalyzed C—H activation/[4+3] annulation of *N*-phenoxacetamides and α , β -unsaturated aldehydes: an efficient route to 1,2-oxazepines at room temperature [J]. *Chem Commun* 2014, 50(81): 12135-12138.
- [45] Liu Guixia, Shen, Yangyang, Zhou Zhi, et al. Rhodium(III) -catalyzed redox-neutral coupling of *N*-phenoxacetamides and alkynes with tunable selectivity [J]. *Angew Chem Int Ed* 2013, 52(23): 6033-6037.
- [46] Wang Honggen, Glorius F. Mild Rhodium(III) -catalyzed C—H activation and intermolecular annulation with allenes [J]. *Angew Chem Int Ed* 2012, 51(29): 7318-7322.
- [47] Wang Honggen, Beiring B, Yu Dagang, et al. Dendralene synthesis: Rhodium(III) -catalyzed alkenyl C—H activation and coupling reaction with allenyl carbinol carbonate [J]. *Angew Chem Int Ed* 2013, 52(47): 12430-12434.
- [48] Stuart D R, Alsabeh P, Kuhn M, et al. Rhodium(III) -catalyzed arene and alkene C—H bond functionalization leading to indoles and pyrroles [J]. *J Am Chem Soc* 2010, 132(51): 18326-18339.
- [49] Karthikeyan J, Haridharan R, Cheng C H. Rhodium(III) -catalyzed oxidative C—H coupling of *N*-methoxybenzamides with aryl boronic acids: one-pot synthesis of phenanthridinones [J]. *Angew Chem Int Ed* 2012, 51(49): 12343-12347.
- [50] Senthikumar N, Parthasarathy K, Gandeepan P, et al. Synthesis of phenanthridinones from *N*-methoxybenzamides and aryltriethoxysilanes through Rh^{III}-catalyzed C—H and N—H bond activation [J]. *Chem Asian J* 2013, 8(9): 2175-2181.
- [51] Yang Wei, Sun Jiaqiong, Xu Xianxiu, et al. Hydroxyamination of aryl C—H bonds with *N*-hydroxycarbamate by synergistic Rh/Cu catalysis at room temperature [J]. *Chem Commun* 2014, 50(34): 4420-4422. (下转第 300 页)

by making them shorter the case against subscores with
overlapping items [J]. Educational Measurement: Issues

and Practice 2014 33(3):47-54.

The Subscore Estimation Methods for Score Reports in Criterion-Referenced Tests

SONG Lihong¹, WANG Wenyi², DING Shuliang²

(1. Elementary Education College, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China;

2. College of Computer Information Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

Abstract: Criterion-referenced tests focus on mastery statuses of students in different content, knowledge or skill areas by subscore, which can be beneficial for playing the learning function of the examination. Subscore only estimated from a small number of test items makes it difficult to establish high reliability. Subscore estimation methods can make full use of auxiliary information on associated test data to obtain subscore with higher reliability, which is crucial to remedial teaching. After a review of measurement models is briefly introduced, the seven subscore estimation methods and their detailed computational procedures are explained. And the application and performance of each method are analyzed. Finally, subscore estimation of group-levels and individual-levels or under complex structures, optimal test design and test administration needs to be focused on.

Key words: subscore; objective performance index; augmented scores; regression method; item response model

(责任编辑: 冉小晓)

(上接第 246 页)

The Amide-Directed C—H Functionalization Catalyzed by Rh-Catalysts

LIN Junyue¹, YANG Jiefang², DING Qiuping^{1*}, HUANG Yaru³, GONG Chun², LIN Hong², GAO Wei^{1,2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China;

2. Jiangxi Academy of Forestry, Nanchang Jiangxi 330032, China;

3. The Attached Middle School, Nanchang University, Nanchang Jiangxi 330013, China)

Abstract: The direct functionalizations of C—H bond catalyzed by transition metal is a new strategy to construct C—C bond and C—X (O, S, N, etc), providing an alternative, environmentally friendly and efficient way to construct C—C and C-hybrid bonds. Among them, Rh catalyzed C—H functionalizations of groups directed by amide group has attracted extensive attention. In recent years, the research in this field has become hot. The research progress of this strategy in the field of organic synthesis is provided for readers in this review, mainly including the alkynylation, arylate activation/ cyclization and amination of C—H bond.

Key words: Rh catalysis; amide; C—H bond activation

(责任编辑: 刘显亮)