

光酸化還元反応を用いたセサミン類の合成

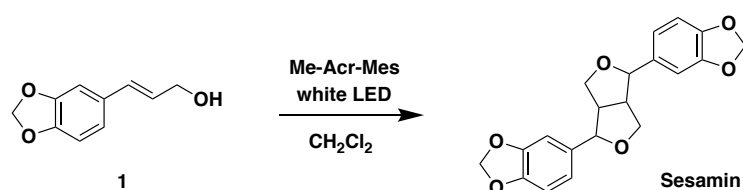
(横浜薬大) ○鰐渕 清史・梅沢 岬・池田 航・庄司 満

Synthesis of sesamin utilizing photoredox reaction (*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Yokohama University of Pharmacy*) ○Kiyofumi Wanibuchi, Misaki Umezawa, Wataru Ikeda, Mitsuru Shoji

Sesamin, a furofuran-type lignan, is the active ingredient of *Sesamum indicum* and its metabolites show anti-inflammatory and hepatoprotective effects. Though several syntheses of sesamin were reported, low yield due to multi-step transformation and low stereoselectivity were problematic. In this study, we investigated the synthesis of sesamin utilizing photoredox reaction. Under the irradiation of white LED light in the presence of 9-mesityl-10-methylacridinium perchlorate (Me-Acr-Mes), sesamin was synthesized only in a single step from 3,4-methylenedioxcinnamyl alcohol (**1**).

Keywords : Photoredox reaction; Sesamin

ゴマの有効成分であるセサミンは、その代謝物が抗炎症効果および肝保護効果を示すことが報告されている¹⁾。連続する4つの不斉炭素を持つフロフラン型リグナンであるセサミンの合成例は複数あるが、多段階不斉合成による低収量が問題である。鉄触媒によるクマリルアルコール類のフェノキシドの活性化に伴うアリルアルコールの酸化的二量化も検討されているが、収率は12%と低い上、立体選択制も不十分である²⁾。本研究では、温和な条件下でアリルアルコールを効率的に活性化できる、可視光を用いた有機分子触媒による光酸化還元反応に着目した^{3,4)}。光源、溶媒や光触媒を各種検討し、ジクロロメタン中、9-mesityl-10-methylacridinium perchlorate (Me-Acr-Mes)存在下、3,4-methylenedioxcinnamyl alcohol (**1**)に、白色LED光を72時間照射したところ、一段階でセサミンを合成することができた。



1) Annexin A1 accounts for an anti-inflammatory binding target of sesamin metabolites. Y. Kabe *et al.*, *npj Science of Food*, **2020**, 4, 1–4.

2) Selective modification of the β–β linkage in DDQ-treated Kraft lignin analysed by 2D NMR spectroscopy. F. Tran *et al.*, *Green Chem.*, **2015**, 17, 244–249.

3) Recent Applications of Organic Dyes as Photoredox Catalysts in Organic Synthesis. D. A. Nicewicz *et al.*, *ACS Catal.*, **2014**, 4, 355–360.

4) Photoredox-Catalyzed C–H Functionalization Reactions. D. A. Nicewicz *et al.*, *ACS Catal.*, **2021**, online