<総説>

(受理：平成 29 年 5 月 9 日)

フルフラールを原料としたバイオベース材料開発
Development of Biobased Materials Derived from Furfural

橋 熊野*・林 千里*・粕谷 健一*

Yuya TACHIBANA, Senri HAYASHI, Ken-ichi KASUYA

1. はじめに

20 世紀初頭から石油などの化石資源を原料として生産されている高分子材料は、日用品・容器包装・繊維製品・電子材料部材などに加え、塗装・接着剤の基剤として現代社会に必要不可欠な材料となっている。一方、化石資源の大量消費は、化石資源枯渇や二酸化炭素排出といった新たな社会問題を引き起こし、社会の安定的な持続的成長を困難にしている。現在、これらの諸問題の解決策として再生可能資源であるバイオマス（化石資源の代替資源とする試みが始まっている。一方、古来から使用されていた材料である木材、繊維（綿や絹など）、塗料・接着剤（漆やニカワなど）は天然由来のバイオマスであるが、化石資源由来高分子材料が有する機能的・コスト的優位性のため、元の天然材料へと戻すことはできない。

21 世紀の現在では、バイオマス由来高分子材料（バイオベース材料）として、バイオエタノールを化学変換して生産されるポリエチレン¹⁾、トウモロコシなどの糖質から微生物発酵で生産した乳酸を原料とするポリ乳酸²⁾、ひまし油の脂肪酸成分から生産されるウンデセン酸を原料とするポリアミド¹¹⁾、植物油から微生物が直接生産するポリ(3-ヒドロキシブチレート)⁴⁾、糖類の微生物発酵で生産したコハク酸を原料とするポリブチレンサクシネート⁵⁾、そして糖質から生産したイソソルバイドを原料とするポリカーボネート⁶⁾が市販されている（表 1）。

市販されているバイオベース材料は植物油・糖質・デンプンなど第一世代バイオマスと呼ばれる可食バイオマスから生産されている⁷⁾。可食バイオマスの利用拡大を進める

と、食糧問題と競合するため、非可食バイオマス資源からなる第二世代バイオマスへの転換が求められている。第二世代バイオマスでも特に、農業残渣、食品残渣や木質資源などの廃棄物系バイオマス資源が注目されている。また、将来的には藻類によって生産されるバイオマスが第三世代バイオマスとして期待されている。

橋 熊 野

現職：群馬大学大学院理工学府助教
略歴：2004 年東京工業大学理工学研究科博士後期課程修了、2004 年和歌山県工業技術センター研究員、2009 年産業技術総合研究所博士研究員、2011 年から現職
専門 高分子化学、有機化学
趣味 もの作り

林 千 里

現職：群馬大学大学院理工学府博士後期課程 1 年
略歴：2017 年群馬大学大学院理工学府博士前期課程修了。2017 年から現職
専門 高分子化学
趣味：スポーツ、映画鑑賞

粕 谷 健 一

現職：群馬大学大学院理工学府教授
略歴：1997 年東京工業大学生命理工学研究科博士後期課程修了、1997 年理化学研究所基礎科学特別研究員、1999 年群馬大学助手、2005 年同助教授、2010 年から現職
専門：生分解性高分子、微生物学
趣味：魚釣り、園芸

*群馬大学大学院理工学府
群馬県桐生市天神町 1-5-1 〒376-8515
Faculty of Science and Technology, Gunma University
1-5-1 Tenjin, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan

表1 市販されているバイオベース材料

高分子名称	生産会社	原料
ポリエチレン	Braskem	糖質
ポリ乳酸	NatureWorks など	糖質
ポリアミド 11	Arkema	ひまし油
ポリ(3-ヒドロキシブチレート)	Metabolix, (株) カネカ	植物油
ポリブチレンサクシネート	PTTMCC Biochem	糖質
ポリカーボネート	三菱ケミカル(株)	糖質

2. フルフラール

含酸素芳香環であるフラン環の2位にホルミル基が結合したフルフラールはJ. Döbereiner が1832年に報告し⁸⁾、1921年に米国 Quaker Oats 社によって非可食バイオマス資源である大麦ふすまから工業生産された⁹⁾ (図1)。フルフラールは酸化・還元を受けやすいホルミル基と電子飽和なフラン環を有しているために化学変換が容易である。そのため、ホルミル基の還元によるフルフリルアルコールへの変換¹⁰⁾、酸化によるフランカルボン酸への変換¹¹⁾、脱炭酸によるフランへの変換¹²⁾ などによって様々なフラン誘導体が生産されている。また、水素添加によるフラン環からテトラヒドロフラン環への変換¹³⁾ やそれに続く加水分解的開環反応による多価アルコールへの変換¹⁴⁾ も可能である。フルフラールは、日本国内でも生産されていたため、1940年代には国内資源利活用方法の開発として、八濱と井本らはフルフラールとアセトンから重合する熱硬

化樹脂¹⁵⁾、ホルミル基をビニル基へと変換したビニルフランを用いたポリビニルフラン¹⁶⁾、合成ゴム原料であるピペリレン合成¹⁷⁾を検討していた(図2)。大河原はポリアミド原料であるジアミンおよび α , ω -アミノ酸合成を検討している¹⁸⁾。これら国内外の研究成果を元にして、1940-1960年頃はフルフリルアルコールを酸触媒で処理したり¹⁰⁾、フェノールとフルフラールを酸触媒で処理して硬化させるフラン樹脂製造¹⁹⁾、ヘキサメチレンジアミン前駆体であるアジポニトリルを生産してナイロン6,6を製造¹³⁾するなど、高分子原料としての工業生産が盛んであった。

しかしながら、1950年代の石油化学産業の発展に伴い、フルフラールの価格の優位性が失われ、その生産・利用が減少してきた。現在のフルフラール利用用途は、金属鑄造の鑄型バインダーや耐薬・耐熱性表面処理剤として利用されるフラン樹脂か、潤滑油などからベンゼン・トルエン・キシレン(BTX)成分分離のための抽出溶媒が主である。その他は、フラン誘導体(フルフリルアルコール、フランカルボン酸、フラン)などへ変換して医薬品や化成品原料として一部が利用されている。現在のフルフラールの年間生産量は約50-100万トンであり、約1~2ドル/kgとバイオマス由来化合物としては非常に安価な化合物である^{20, 21)}。フルフラールは、20世紀中ごろまで日本国内でも生産されていたが、現在は中国、ドミニカ共和国及び南アフリカが世界生産量の90%以上を占めている。さらにそのうち約70%はトウモロコシの芯を原料として中国で生産されている(図1)²²⁾。

高分子原料としての利用価値の低下に伴いフルフラールを産業利用する研究は衰退し、他方医薬品中間体や機能性材料のユニットとして利用する研究が続けられている^{23, 24)}。フルフラール誘導体とアセトンなどのカルボニル化合物からビスフラン誘導体をモノマーとして合成し、それを用いた高分子合成が多くの研究者によって研究されている(図3)。初期の研究として、Gandiniらはビスフランジカルボン酸を用いることでポリエステル²⁵⁾の合成を、Stillらはビスフランジイソシアネートから合成したポリウレタン²⁶⁾の合成を報告している。また、三枝らは、フラン環が有する電子飽和なジエンとしての性質を利用して、フラン環とビスマレイミドのDiels-Alder反応の可逆的架橋によってゾルゲル転移を制御可能なことを報告している(図4)²⁷⁾。

図1 フルフラールの製造ルートと特性

図2 フルフラールの産業利用用途

図3 ビスフラン骨格を有するポリマーの合成

3. バイオマス化合物としてのフルフラールの再評価

フルフラールはトウモロコシの芯や大麦ふすま、パルプ廃液などを原料としているため²¹⁾、食糧問題と競合しない非可食バイオマス由来の化合物として、21世紀になり再び注目を集めている。図5に全論文数とフルフラールに関する論文、およびフルフラールとバイオマスの両方に言及している論文数の推移を示す。論文数全体としては1990年代から伸びているが、フルフラールに関する論文は21世紀になってから、総論文数の伸び以上に急速に伸びており、さらには、それまでほとんど言及されていなかったバイオマスとしてのフルフラールに関する論文数も21世紀になってから急速な伸びを示している。このことは、21世紀の化石資源代替材料研究の過程でバイオマス由来化合物としてのフルフラールが再度注目されていることを示している。

現在のフルフラール研究では、その生産プロセス効率化に関する研究が活発になっている。既存の生産プロセスは、フルフラールに硫酸などの鉱酸もしくはバイオマス中に含

まれる有機酸を作用させることで、ヘミセルロース成分の加水分解でキシロースなど五炭糖類を生じさせ、系中で連続的に脱水反応を行う。理論的にその生産効率は全五炭糖成分の50%程度であることと、大量の副生成物が生じることが長年の課題であった²⁸⁾。そのため、固体酸触媒、ルイス酸触媒やイオン液体を用いたフルフラール生産プロセス研究が活発になっている²⁹⁾。Lessardらはゼオライト触媒(mordenite-H+タイプ)を用いて、キシロースからフルフラールへの変換効率を98%まで高めた²⁹⁾。中島らは水中でブレンステッド酸とルイス酸性を示すNb₂O₅触媒を用いることでキシロースを72%の収率でフルフラールへと変換している³⁰⁾。Taoらは酸性のイオン性液体である1-(4-スルホン酸)ブチル-3-メチルイミダゾリウム硫酸水素塩(SBMIM) [HSO₄]を用いることで91.5%の収率でフルフラールへと変換している³¹⁾。いずれの手法も工業的生産に移行するには、触媒コストやフミン酸成分による触媒の不活性化など解決すべき課題が残っており、これらを克服するために種々の研究が進められている。

生産プロセスの効率化と共に、フルフラールを化成品原

図4 フラン環とマレイミド間の Diels-Alder 反応を利用した可逆的架橋構造

料として利用する研究が再開された (図6)。国岡らはフルフラールの脱炭酸によるフラン合成, それに引き続く水素添加によるテトラヒドロフラン合成, さらに2段階で1,4-ブタンジオールへの変換方法を再提案している³²⁾。Abdelrahman らはメチルテトラヒドロフランの脱水反応によるペンタジエン類の合成と, テトラヒドロフランの脱水反応によるブタジエン合成を提案している³³⁾。Maravelias らは, テトラヒドロフルフリルアルコールから3段階で1,5-ペンタンジオールを合成する効率的プロセスを提案している³⁴⁾。これらの化合物はいずれも高分子材料の原料として用いることが可能である。最近になり, フルフラールからバイオ燃料への変換プロセスが注目を集めている^{29, 35)}。フルフラールの水素化還元によって生産可能なメチルテトラヒドロフランはガソリン代替燃料として利用可能である。Fu らは, フルフラールのホルミル基をピナコール

図5 フルフラールとバイオマスに関する論文数推移 (Google Scholar より)

カップリングと水素添加によってジェット燃料として用いることができる炭素数8-10の短鎖アルカンを収率83%で合成している³⁶⁾。Corma らは, メチルフラン3分子から炭素数が15の5,5-ビシイルビル-2-ペンタノン合成し, 水素化脱炭酸反応をすることでディーゼル燃料として利用可能な6-ブチルウンデカン合成している³⁷⁾。

4. フルフラールからの高分子開発

バイオマス資源としてのフルフラール利用に関する研究が活発になり, 燃料用途開発に加えて高分子材料への用途展開が検討され始めた。現在, フルフラールからの高分子開発は, 先に述べたビスフラン誘導体をモノマーとする縮合系高分子の合成^{38~42)}や, フラン環を Diels-Alder 反応のジエンとして用いた自己修復性高分子が主である^{43~45)}。一方, 著者らはフルフラールを出発原料とすることで市販高分子材料のバイオマス化と新規機能性バイオベース高分子材料の開発を進めている (図7)。

フルフラールの酸化によって生成したマレイン酸とフマル酸の混合物を異なる触媒を用いて水素化することで, コハク酸と1,4-ブタンジオールを合成した。この2つのモノマーを重合することで完全バイオベースのポリブチレンサクシネートの合成に成功した⁴⁶⁾。また, マレイン酸とフマル酸の混合物の脱水反応によって無水マレイン酸を合成し, 同じくフルフラールから工業生産されているフランとの Diels-Alder 反応によって Diels-Alder 付加物を合成し, 続いて脱水反応をすることによって無水フタル酸を合成した。これを加水分解後, 金属触媒存在下転移反応 (ヘンケル反応) を経て, ポリエチレンテレフタレート (PET) 原料となるテレフタル酸を合成した⁴⁷⁾。また, 新規機能性バイオベース高分子材料の創出を目指して, Diels-Alder 付加物の二重結合部位に水素添加することで, オキサビ

図6 フルフラールからのバイオベース化成品と燃料の合成

図7 フルフラールからの汎用材料と機能性材料の合成

シクロジカルボン酸無水物 (OBCA) を合成した。OBCA と α , ω -ジオールとの脱水縮合反応によって、ポリオキサビシクレート (POBC) の合成に成功した⁴⁸⁾。POBC はアモルファス材料であるため高い透明性を有していた。また、オキサビシクロ環はシクロヘキサン環の 2,4- 位がエーテル酸素によって連結した構造を有しているために、*cis*-シクロヘキサジカルボン酸 (CHA) に比べて剛直性が増している。特にフルフラールから合成可能な 1,4-ブタンジオールとの脱水縮合反応で合成した POBC のガラス転移点および力学的強度は CHA から合成したポリエステルと比較して優れていた。これらに加え POBC は生分解性も有していた。また我々は、接着剤としても利用可能なエポキシ樹脂の硬化剤として OBCA が利用可能であることを報告している⁴⁹⁾。OBCA を酸無水物系硬化剤としてビスフェノール A タイプのエポキシモノマーと触媒存在下混合することで、速やかに架橋反応が進行し、可視光領域で優れた透明性を持つバイオベースエポキシ樹脂を得ている。

5. おわりに

フルフラールは約 100 年前から工業生産されている古い化合物であるため、その工業利用に関する研究は 1950 年代まで活発に行われてきた。当時の技術は現代でも適応可能なものも多く、現代の技術を用いることでより効率的生産も可能である。さらには、フルフラール研究が下火になっていた時代に開発された技術を利用することで、新たなバイオベース化合物を創出することができると期待できる。

また、本総説では詳しく述べなかったが、フルフラールは地域偏在性が低い資源という特徴がある。フルフラールはヘミセルロースなどの五炭糖から生産されるため、農作物残渣 (トウモロコシの芯や麦のふすま) や工業原料残渣 (パルプ廃液など) など、あらゆる非食用バイオマス資源から生産可能である^{22, 28)}。つまり、植物が育つ環境であればあらゆる地域がフルフラールの原料供給地となりうる。植物の育成に適さない地域においても、農産物・林産物の加工工場があればフルフラールの原料供給地になることが可能である。

以上のように、フルフラールは資源として大量かつ安価に供給可能であり、各種化学変換が可能であるため、化成・高分子材料の出発物質として有望視されている。今後、フルフラールを用いた高分子材料研究に多くの研究者が参画することによって、フルフラールを出発物質とするサプライチェーンが拡充することを期待する。

謝辞

本研究成果の一部は、国立研究開発法人科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業さきがけ (グラント番号 JPMJPR13B7, 課題 ID13416534) の支援を受けて行われ

ました。

文 献

- 1) A. Morschbacker, *Polym. Rev.*, **49**, 79 (2009).
- 2) J. Lunt, *Polym. Degrad. Stab.*, **59**, 145 (1998).
- 3) G. Q. Chen, M. K. Patel, *Chem. Rev.*, **112**, 2082 (2012).
- 4) K. Sudesh, H. Abe, Y. Doi, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1503 (2000).
- 5) B. Cok, I. Tsiropoulos, A. L. Roes, M. K. Patel, *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, **8**, 16 (2014).
- 6) F. H. Isikgor, C. Remzi Becer, *Polym. Chem.*, **6**, 4497 (2015).
- 7) L. Axelsson et al., *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, **6**, 246 (2012).
- 8) J. W. Döbereiner, *Ann. der Pharm.*, **3**, 141 (1832).
- 9) H. J. Brownlee, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 201 (1948).
- 10) A. P. Dunlop, F. N. Peters, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 814 (1942).
- 11) A. P. Dunlop, P. R. Stout, S. Swadesh, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 705 (1946).
- 12) C. D. Hurd, A. R. Goldsby, E. N. Osborne, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2532 (1932).
- 13) O. W. Cass, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 216 (1948).
- 14) L. E. Schniepp, H. H. Geller, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 54 (1945).
- 15) 八濱義和, 井本稔, 今井昌邦, 浅尾千代子, *工業化学雑誌*, **45**, 1056 (1942).
- 16) 八濱義和, 井本稔, *工業化学雑誌*, **45**, 536 (1942).
- 17) 八濱義和, 井本稔, *工業化学雑誌*, **45**, 40 (1942).
- 18) 大河原信, *工業化学雑誌*, **54**, 132 (1951).
- 19) J. P. Trickey, C. S. Miner, H. J. Brownlee, *Ind. Eng. Chem.*, **15**, 65 (1923).
- 20) L. Mao, L. Zhang, N. Gao, A. Li, *Bioresour. Technol.*, **123**, 324 (2012).
- 21) C. M. Cai, T. Zhang, R. Kumar, C. E. Wyman, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **89**, 2 (2014).
- 22) A. S. Mamman et al., *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, **2**, 438 (2008).
- 23) A. Gandini, D. Coelho, M. Gomes, B. Reis, A. Silvestre, *J. Mater. Chem.*, **19**, 8656 (2009).
- 24) A. Gandini, M. N. Belgacem, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 1203 (1997).
- 25) A. Khrouf, S. Boufi, R. El Gharbi, N. M. Belgacem, A. Gandini, *Polym. Bull.*, **37**, 589 (1996).
- 26) J. L. Cawse, J. L. Stanford, R. H. Still, *Die Makromol. Chemie*, **185**, 697 (1984).
- 27) Y. Chujo, K. Sada, T. Saegusa, *Macromolecules*, **23**, 2636 (1990).
- 28) H. E. Hoydonckx, W. M. Van Rhijn, W. Van Rhijn, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **16**, 285, (2007).
- 29) L. Hu et al., *RSC Adv.*, **2**, 11184 (2012).
- 30) N. K. Gupta, A. Fukuoka, K. Nakajima, *ACS Catal.*, **7**, 2430 (2017).
- 31) F. Tao, H. Song, L. Chou, *Can. J. Chem.*, **89**, 83 (2011).
- 32) M. Kunioka, T. Masuda, Y. Tachibana, M. Funabashi, A. Oishi, *Polym. Degrad. Stab.*, **109**, 393 (2014).
- 33) O. A. Abdelrahman et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5**, 3732 (2017).
- 34) K. Huang et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, in press, doi:10.1021/acssuschemeng.7b00059
- 35) R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M. López Granados, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 1144 (2016).
- 36) Y.-B. Huang, Z. Yang, J.-J. Dai, Q.-X. Guo, Y. Fu, *RSC Adv.*, **2**, 11211 (2012).

-
- 37) A. Corma, O. De La Torre, M. Renz, N. Vollandier, *Angew. Chemie – Int. Ed.*, **50**, 2375 (2011).
- 38) V. Gaitonde, K. Lee, K. Kirschbaum, S. J. Suheck, *Tetrahedron Lett.*, **55**, 4141 (2014).
- 39) A. Bougarech et al., *Eur. Polym. J.*, **58**, 207 (2014).
- 40) M. Abid et al., *Polym. Sci. Ser. B*, **56**, 290 (2014).
- 41) M. Okada, K. Tachikawa, K. Aoi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 3342 (1999).
- 42) I. Jarraya, M. Abid, S. Abid, R. El Gharbi, *J. Macromol. Sci. Part A*, **50**, 931 (2013).
- 43) N. Teramoto, Y. Arai, M. Shibata, *Carbohydr. Polym.*, **64**, 78 (2006).
- 44) M. Watanabe, N. Yoshie, *Polymer*, **47**, 4946 (2006).
- 45) A. Gandini, A. Silvestre, D. Coelho, *Polym. Chem.*, **4**, 1364 (2013).
- 46) Y. Tachibana, T. Masuda, M. Funabashi, M. Kunioka, *Biomacromolecules*, **11**, 2760 (2010).
- 47) Y. Tachibana, S. Kimura, K. Kasuya, *Sci. Rep.*, **5**, 8249 (2015).
- 48) Y. Tachibana, M. Yamahata, K. Kasuya, *Green Chem.*, **15**, 1318 (2013).
- 49) Y. Tachibana, J. Torii, K. Kasuya, M. Funabashi, M. Kunioka, *RSC Adv.*, **4**, 55723 (2014).