総 説

[木材学会誌 Vol. 61, No. 3, p. 217-225 (2015)]

木材構成成分の酸性条件下での化学反応における カウンターアニオンの役割^{*1}

横山朝哉^{*2}

Role of Counter Anion in the Chemical Reaction of Wood Components under Acidic Conditions^{*1}

Tomoya YOKOYAMA^{*2}

It was examined in detail how the counter anion of hydrochloric, sulfuric, or hydrobromic acid acts in the reaction of a dimeric non-phenolic β -O-4 type lignin model compound, 2-(2-methoxyphenoxy)-1-(3,4-dimethoxyphenyl)propane-1,3-diol (J), or a carbohydrate model compound, methyl β -D-glucopyranoside (S), under acidic conditions. It was confirmed that the β -O-4 bond cleavage of (J) is most or least rapid in the hydrobromic or sulfuric acid system, respectively, which is in accordance with previous knowledge. It was first suggested that an unknown reaction mode for the β -O-4 bond cleavage of (J) appears in the hydrobromic acid system and that there exists the mechanism where the hydride at β -position of the benzyl cation intermediate transfers to the cation center. It was first and strongly suggested that bromide and chloride anions directly participate in the acid hydrolysis reaction of (S) and consequently affect the rate, although it has generally been believed since the middle of the 20th century that the proton activity of a reaction system is the only rate-determining parameter in acid hydrolysis of glycosides.

Keywords : acidolysis, alkyl-aryl ether, base, nucleophile, sugar.

塩酸、硫酸、および臭化水素酸のカウンターアニオンが、二量体非フェノール性 β -O-4型リグニンモデル化合物 (J) と糖モデル化合物メチルグルコシド (S) の酸性条件下での反応においてどのように挙動するのかについて、詳しく検討した。既往の知見通り、(J) の β -O-4結合は、臭化水素酸の系で最速で、そして、硫酸の系で最遅で開裂することが、確認された。また、臭化水素酸の系では未知の機構で β -O-4結合が開裂することが、そして、(J) から生成するベンジルカチオン中間体の β -位から、水素が水素化物アニオンとしてカチオン中心に転移する機構が存在することが、初めて示唆された。(S) の反応では、20世紀中期からプロトン活量のみが反応速度決定因子であることが一般的に受け入れられてきたが、臭化物アニオンと塩化物アニオンが直接関与し、(S) の加水分解速度に影響を及ぼすことが、初めて強く示唆された。

1. はじめに

酸処理は、木材に対して様々な目的で行われる最も一般的な化学的処理である。例えば、酸糖化では、酸性水溶液中で多糖類を加水分解することによって、単糖類を得る。リグニン定量法としてのクラソン法では、二段階の硫酸処理によって多糖類を同様に加水分解し、一方でリグニンを縮合させることによってこれを不溶化し、その乾燥重量からリグニ

^{*1} Received October 23, 2014; accepted November 13, 2014.

^{*2} 東京大学大学院農学生命科学研究科 Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo, Tokyo 113-8657, Japan

Corresponding author: T. Yokoyama (yokoyama@woodchem.fpa.u-tokyo.ac.jp)

ンを定量する¹⁾。リグニン単離のためのアシドリシスでは、その構造の変質は避けられないが、主として β -O-4結合を部分的に切断して低分子化した後、1,4-ジオキサン水溶液中に溶出させて単離する¹⁻³⁾。また、リグニン構造分析のためのアシドリシスでは、同様に主として β -O-4結合部位を分解し、この構造から特徴的に得られるヒバートのケトンと呼ばれる分解生成物や、 β -5結合部位等から特徴的に得られる分解生成物を検出することによって、これらの構造の存在を確認する⁴⁻¹⁴⁾。

これらの反応は、水溶液や有機溶媒を含む水溶液中で行われるのが一般的である。したがって、プロトンが酸とし働き、系中には対イオン（カウンターアニオン）が存在する。酸のカウンターアニオンは、水溶液中では水和によってその性質を大きく発現させることはないが、それ固有の塩基性と求核性を持つため、それぞれで異なる化学反応性を示す。実際に、上記の中でリグニンに関する反応では、分解生成物の種類や量および反応経路が、用いる酸によって異なることが知られているが、この作用は、カウンターアニオンが異なる働きをすることに起因する、と考えられる。

本稿では、異なる酸を用いた場合に、リグニンと糖の反応がどのように異なるのかについて、既往の知見と著者らのこれまでの研究をまとめ、木材構成成分の酸性条件下の反応におけるカウンターアニオンの役割について、紹介する。

2. リグニンに関する反応

2.1 既往の知見

Fig. 1に、リグニンの主要部分構造である β -O-4結合部位(A)の酸性条件下における開裂反応機構を示す¹⁵⁾。なお、Fig. 1は現時点で最も適切と考えられる機構ではあるが、さらに詳しく検討されるべきものである、と筆者は考えている¹⁶⁾。初発反応は、ベンジル位水酸基の酸素へのプロトンネーションで(A)の共役酸(B)が生成し、(B)から水分子が脱離して、ベンジルカチオン中間体(C)が生成する。(C)には、いくつかの反応経路がある。何らかの塩基によって β -位プロトンが引き抜かれるとエノールエーテル構造(D)が生成し、(D)が加水分解されて β -O-4結合が開裂することによって、ヒバートのケトン構造(E)と新たなフェノール性のリグニンユニット(F)が生成する。 γ -位水酸基からプロトンが引き抜かれると、ホルムアルデヒドが脱離して別のエノールエーテル構造(G)が生成した後(route ii)、同様に加水分解され、別のヒバートのケトン構造(H)と(F)が生成する。一方、別のリグニン芳香核が求核的に(C)に付加すると縮合型構造(I)が生成し、リグニンが高分子化する(route iii)。水が求核的に付加すると(C)の生成の逆反応が起こり(route iv)、立体配置が反転する場合があるが、元の(A)が生成する。

上記の(A)の開裂反応は、使用する酸によってその速度が異なり、同じ濃度の下では $\text{HBr} > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$ の順であることが、報告されている¹⁷⁾。また、(C)の反応経路の中で、リグニンの縮合反応である

Fig. 1. Acknowledged mechanism of β -O-4 type substructure during acidolysis of lignin.

route iii は、酸として HCl よりも H_2SO_4 を用いた場合に起こりやすいことが、報告されている¹⁸⁾。さらに、(A)の開裂反応である route i と route ii を比較すると、酸として HCl と HBr を用いた場合には前者が、そして、 H_2SO_4 を用いた場合には後者が主要経路となることが、報告されている¹⁸⁻²⁰⁾。(C)と類似の構造が反応中間体として生成する β -1 型モデル化合物の酸処理に関する報告中で、使用する酸が異なる場合のベンジルカチオンの反応経路の相違について、考察が行われている²¹⁾。それによれば、 Cl^- の大きさであれば β -位プロトンの引き抜きが可能であるが、 HSO_4^- では立体的に込み合いの小さい γ -位水酸基プロトンを優先的に引き抜く。しかし、脱プロトンを行う塩基が塩基性の小さいこれらのカウンターアニオンではなく、非常に多量に存在する溶媒であることが予想されるため、この考察が合理的であるとは考え難い。また、この考察では、(A)の開裂速度が酸の種類に依存することを説明できない。上記の一般的な酸である HCl, HBr, および、 H_2SO_4 を考えると、これらの酸のカウンターアニオンは、それぞれ大きく異なる塩基性と求核性を有する。例えば、少なくとも水系では、 Br^- は比較的高い求核性を、そして、 HSO_4^- は低い求核性を持つ。したがって、これらの求核性が反応に何らかの影響を及ぼし、その結果として、反応速度や経路が使用する酸によって異なる、と考えることは合理的であろう。

一方、水溶液中ではないが酸として HI を用いると、(C)のカチオン中心に I^- が付加した後、別の I^- がこの付加した I を攻撃して I_2 として脱離し、その結果として、(A)が還元的に開裂することが、報告されている (Fig.2)^{22, 23)}。また、これらの報告以前に、ヨードトリメチルシラン ($(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$) を用いた場合に、これと類似の反応が起こることが、報告されている²⁴⁻²⁶⁾。

上記のように、異なる酸を用いた場合に、リグニン中の(A)の反応の相違がどのように引き起こされるのかについては不明であり、これを解明すること、そして、Fig.1の反応機構の再検討を行うことが、リグニンの酸性条件下における反応を深く理解するのに必須である。

なお、(A)以外の構造の反応については、いくつかの文献を参照頂きたい²⁷⁻²⁹⁾。

2.2 これまでに得られた知見

二量体非フェノール性 β -O-4 型リグニンモデル化合物 2-(2-methoxyphenoxy)-1-(3,4-dimethoxyphenyl)propane-1,3-diol ((J), Fig.3) を、

0.2 mol/L HCl, 0.1 mol/L H_2SO_4 , または、0.2 mol/L HBr を酸として用い、82% 1,4-ジオキサン水溶液中85°Cの処理に供した³⁰⁾。このときの(J)の収率変化と、分解生成物である 2-methoxyphenol ((K), Fig.3), 1-hydroxy-3-(3,4-dimethoxyphenyl)propan-2-one ((L), Fig.3), 1-(2-methoxyphe-

Fig.2. Reductive cleavage of the β -O-4 bond accompanying the reaction of iodide anion.

Fig.3. Structure of the β -O-4 type lignin model compounds (J) and reaction products (K)~(O).

noxy)-2-(3,4-dimethoxyphenyl)ethene ((M), Fig. 3), および, 3,4-dimethoxyphenylacetaldehyde ((N), Fig. 3) の収率変化を, それぞれ Fig. 4, 5, または, 6 に示す³⁰⁾. HBr を用いると, HCl の場合よりも (J) の消失と (K) の生成が速いこと, 濃度は異なるが H_2SO_4 を用いると, 反応がかなり遅いこと, そして, HCl または H_2SO_4 を用いると,

Fig. 4. Change in the yields of compounds (J), (K), (L), (M), and (N) in the reaction of compound (J) using HCl as an acid.

Fig. 5. Change in the yields of compounds (J), (K), (L), (M), and (N) in the reaction of compound (J) using H_2SO_4 as an acid.

それぞれ Fig. 1 中の route i または ii が主要経路となり, 前者では (K) および (L) が (J) の消失に対して定量的に, 後者では (K), (M), および, (N) が顕著な量生成すること, の三点が確認された³⁰⁾. これらの結果は, 既往の知見と一致した。しかし, HBr を用いると HCl の場合とは異なり, 初期 2 時間の反応中に (L) は生成せずに (K) のみが (J) の消失に対して定量的に検出され, その後は HCl の場合と同様に, (K) と (L) の両方が定量的に生成した。したがって, HBr を用いると, (J) の反応として β -O-4 結合開裂を伴う未知の機構が存在することが, 初めて示された³⁰⁾. また, この未知の反応機構は, HBr を酸として用いた場合には, その濃度が低い程 (J) の消失への寄与が大きくなること, そして, HCl を酸として用いた場合でも KBr の添加によって発現し, KBr の添加量が少ない場合に (J) の消失への寄与が大きくなること, が示された³¹⁾. しかし, 未知の反応機構の詳細は不明であり, さらに詳しく検討する必要がある。また, これら異なる酸に伴う反応機構の相違は, 酸のカウンターアニオンの求核性の相違に起因することが予想されるが, これについても詳しく検討する必要がある。

0.2 mol/L DBr を酸として用い, 82% 1,4-ジオキサン重水溶液中で同様に (J) を処理した³²⁾. この場合に得られた (L) の GC/MS 分析による total ion chromatogram (TIC) と mass chromatogram (MC) を, Fig. 7 に示す。なお, Fig. 7 中の保持時間の長

Fig. 6. Change in the yields of compounds (J), (K), (L), (M), and (N) in the reaction of compound (J) using HBr as an acid.

い(右)側のピークが(L)で、短い(左)側は(L)の異性体 2-hydroxy-1-(3,4-dimethoxyphenyl)propan-1-one ((O), Fig. 3) のピークである。Fig. 7 からわかるように、生成した(L)の分子量は、210~214であった。(L)の生成機構が Fig. 1 に示す通りであるならば、(L)の分子量は211となる。分子量が210の(L)の存在は Fig. 8 に示すように、(J) から生成したベンジルカチオン(P)の β -位水素が、電子対と共に H^- としてカチオン中心の α -位に転移し、 β -位炭素に正電荷中心(Q)が移動したことを、強く示唆する。Fig. 8 の機構の存在が実験結果として示唆されるのは、これが初めてである。また、

Fig. 7. Total ion chromatogram (TIC) and mass chromatograms (MC) of m/z 210, 211, 212, 213, and 214 in the range of compound (L) and vicinity obtained by GC/MS analysis.

Fig. 8. Hydride transfer mechanism confirmed in our previous literature.³²⁾

この機構の寄与は、Fig. 7 のピーク強度比から、かなり大きいと見積もられた³²⁾。分子量212~214の(L)は、溶媒中の D^+ と(L)の交換可能な H^+ が、互変異性化に伴って入れ替わり生成した、と考えられた³²⁾。なお、この(J)の DBr 処理中に、 $\text{C}_6\text{-C}_3$ 型エノールエーテル構造 2-(2-methoxyphenoxy)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)prop-2-en-1-ol ((R), Fig. 8) が、この構造としては初めて β -O-4 型モデル化合物の酸処理生成物として検出された³²⁾。

3. 糖に関する反応

3.1 既往の知見

酸性水系溶媒中の一般的な条件下では、糖のグリコシド結合は加水分解され、対応するグリコンが生成する。この加水分解機構は19世紀から研究されており、これまでに非常に多くの知見が報告されている。そして、20世紀の中頃には、糖モデル化合物である methyl β -D-glucopyranoside (S) を用いて Fig. 9 に示す通りの機構で進行することが、一般的に受け入れられるようになった³³⁻³⁵⁾。これによれば、初発反応はアノメリック酸素へのプロトンーションによる(S)の共役酸(T)の生成で、この段階は非常に速く平衡に達する。律速段階として、(T)からメタノールが脱離し、環状カチオン中間体(U)が生成する。カチオン中心炭素に水が付加して D-glucopyranose の共役酸(V)が生成し、脱プロトンして生成物の D-glucopyranose (W) となる。(U)は(S)から直接は生成せず、(T)のみから生じるため、グリコシド結合の加水分解は、特殊酸触媒反応の性質を示す。また、(U)の生成段に水分子や求核剤によるアシストはなく、一分子的な反応であることが、一般的に信じられている^{36, 37)}。

Fig. 9. The universally acknowledged mechanism of acid hydrolysis of glycosides.

このように、グリコシド結合の酸加水分解反応にカウンターアニオンは直接関与しないと考えられており、したがってこの役割については、これまでにほとんど報告されていない。しかし、前述のように、酸のカウンターアニオンはそれぞれが異なる塩基性と求核性を有するため、基本的に反応速度に影響し得る化学種であることに疑いはない。また、反応に直接関与しなくても、プロトンとの相互作用によって反応系のプロトン活量に影響を与え、その結果として、異なる酸を同濃度で用いても加水分解速度に影響を与え得ると考えられる。一方、有機溶媒を含む水溶液中では、水溶液中と比較するとカウンターアニオンが溶媒和され難いため、これらの働きが発現し得るとも考えられる。

以上のことから、グリコシド結合の酸加水分解反応の速度はプロトン活量のみには依存することが一般的に広く受け入れられてはいるが、カウンターアニオンの役割について詳しく調べることが、必要であろう。

3.2 これまでに得られた知見

Fig. 9 に示す反応機構の下では、(S)の加水分解速度に影響を与える因子は、プロトン活量、(S)濃度、温度、および、溶媒解離力の四つである。異なる酸による(S)の加水分解速度への影響を検討する場合、同一の酸濃度、(S)濃度、温度、および、溶媒を用いて比較を行うため、実質的にプロトン活量のみが(S)の加水分解速度へ影響を与える因子となる。なお、異なる酸を用いた場合、上記のように同一の酸濃度の下でもカウンターアニオンの性質が異なるため、プロトン活量は異なり得る。したがって、この種の検討においては、異なる酸の同一濃度下におけるプロトン活量の測定が、非常に重要となる。

Fig. 10 に、(S)の0.2 mol/L HCl, 0.2 mol/L H₂SO₄, または、0.2 mol/L HBr 水溶液中85°Cの処理における(S)の収率変化を示す³⁸⁾。なお、この実験では(S)とともに異性体の methyl α -D-glucopyranoside ((X), Fig. 11) も共存させているが、全ての反応条件下で(S)の方が速く分解された³⁸⁾。この結果は、既往の知見³⁹⁾と一致しており、アノマー効果⁴⁰⁾による(X)の安定化によって説明される。また、これらそれぞれの分解が他方の分解に影響しないと考えられることは、合理的であろう。

Fig. 10 からわかるように、(S)の分解はHClとH₂SO₄の系中ではほぼ同様であったが、HBr系中では明らかに速かった。上記のように、これらの系中での比較においては、それぞれの系のプロトン活量が唯一の反応速度決定因子であることを考慮する

と、この結果から、以下の二つの可能性が考えられた。すなわち、①同一濃度であっても、HBr系のプロトン活量は他の二つの系よりも高い。あるいは、②プロトン活量は三つのどの系でも同じであるが、Br⁻が直接反応に関与する。どちらがFig. 10の結果を説明し得るのかについて確認するため、各系のプロトン活量を正確に見積もる必要があった。

ある系のプロトン活量は、その系のハメットの酸度関数から測定するのが、一般的である。ハメットの酸度関数は、pK_a 値既知の *p*-nitroaniline ((Y), Fig. 11) 等の化合物が、当該反応系においてどの程度の割合でその共役酸として存在するのかについて、UV吸収等を用いて測定するのが、一般的な方法である。しかし、上記の85°Cという系で安定的にUV吸収を測定することは困難であるため、何らかのプロトン活量のみには依存することが明らかな化学反応の速度を、プロトン活量の指標とすることが合理的であると考えた³⁸⁾。そこで、特殊酸触媒反応の性質を示し、なおかつ、反応中心の立体障害が大きい求核剤が反応に直接関与できず、反応速度

Fig. 10. Change in the yield of compound (S) when a pair of compounds (S) and (X) was acid-hydrolyzed in the H₂O solvent systems. The hydrolysis with HCl, HBr, or H₂SO₄ was repeated 5, 3, or 5 times, respectively.

Fig. 11. Structure of model compounds used or referred to in this literature.

がプロトン活量のみ依存すると考えられる化学反応、すなわち、酸性条件下におけるピナコール (2,3-dimethylbutane-2,3-diol (Z), Fig. 11) 転移 (Fig. 12) の速度を、プロトン活量の指標とした³⁸⁾。Fig. 13に、三つの酸の系における(Z)の収率変化を示す³⁸⁾。(Z)の消失挙動は、どの系中에서도ほとんど異ならなかった³⁸⁾。したがって、これらの系におけるプロトン活量は異ならない、と結論できた³⁸⁾。以上の結果から、(S)の水溶液中における酸加水分解反応には、 Br^- が直接関与することが示唆された³⁸⁾。

同じ三種類の酸を用いて、74%あるいは82% 1,4-ジオキサン水溶液中で(S)を処理したところ、酸が同じであれば、ジオキサン含量が高い程(S)の分解が速かった³⁸⁾。また、上記と同様に(Z)の消失速度によってプロトン活量を見積もった結果、 Br^- だけでなく Cl^- も反応に直接関与することが示唆され、これらの程度はジオキサン含量が高い程大きかった³⁸⁾。

Fig. 12. The universally acknowledged mechanism of the pinacol (compound (Z)) rearrangement.

Fig. 13. Change in the yield of compound (Z) when it was acid hydrolyzed in the H_2O solvent system. The hydrolysis with HCl, HBr, or H_2SO_4 was repeated 3, 4, or 4 times, respectively.

同じ三種類の酸を用い、それぞれの酸の共通アニオンの塩である KCl, KHSO_4 , または, KBr を添加して(S)を処理したところ、溶媒が水の場合、HBr 系への KBr の添加によってだけでなく HCl 系への KCl の添加によっても、(S)の分解が速くなった⁴¹⁾。また、(Z)の処理によって、これらの塩を添加しても各系のプロトン活量と溶媒解離力が変化しないことが、示唆された⁴¹⁾。したがって、水溶液中においても、HCl 系へ KCl を添加することによって、 Cl^- が直接反応へ関与することが示唆された。74%あるいは82% 1,4-ジオキサン水溶液中で、同様に共通アニオンの塩を添加して(S)を処理したところ、ジオキサン含量が高い程、 Br^- と Cl^- の反応への直接の関与の程度が大きいことが、示唆された⁴¹⁾。

4. おわりに

リグニンモデル化合物の酸性条件下の反応においては、既知の知見通り、異なる酸を用いると、酸のカウンターアニオンの働きによって反応速度と経路が大きく異なることが確認された。HBr を用いた場合には、未知の機構が発現することが、初めて示唆された。

糖モデル化合物の酸性下での反応においては、これまで系のプロトン活量のみ反応速度が依存すると考えられてきたが、酸のカウンターアニオンである Br^- と Cl^- が反応に直接関与することによって、これらの存在が反応速度に影響を及ぼすことが、初めて示唆された。

今後、これら未解明部分について、さらに詳しく検討を行っていきたいと考えている。

文 献

- 1) 飯塚堯介：2.2.リグニンの定量。“リグニン化学研究法”，ユニ出版，東京，1994，pp. 21-25.
- 2) Pepper, J. M., Baylis, P. E. T., Adler, E.: The isolation and properties of lignins obtained by the acidolysis of spruce and aspen woods in dioxane-water medium. *Can. J. Chem.* **37** (8), 1241-1248 (1959).
- 3) Gellerstedt, G., Pranda, J., Lindfors, E.-L.: Structural and molecular properties of residual birch kraft lignins. *J. Wood Chem. Technol.* **14**(4), 467-482 (1994).
- 4) Cramer, A. B., Hunter, J. M., Hibbert H.: Studies on lignin and related compounds XXXVII. The ethanolysis of spruce wood. *J. Am. Chem. Soc.* **61**(2), 509-516 (1939).

- 5) Hunter, J. M., Cramer, A. B., Hibbert H.: Studies on lignin and related compounds XXXVIII. Ethanolysis of maple wood. *J. Am. Chem. Soc.* **61**(2), 516-520 (1939).
- 6) Brickman, L., Hawkins, W. L., Hibbert, H.: Studies on lignin and related compounds XLVIII. Identification of vanillin and vanilloyl methyl ketone as ethanolysis products from spruce wood. *J. Am. Chem. Soc.* **62**(8), 2149-2154 (1940).
- 7) Mitchell, L., Hibbert, H.: Studies on lignin and related compounds LXXX. The ethanolysis of 1-acetoxy-1-(4-acetoxy-3-methoxyphenyl)-2-propanone and its relation to lignin structure. *J. Am. Chem. Soc.* **66**(4), 602-604 (1944).
- 8) Fisher, H. E., Hibbert, H.: Studies on lignin and related compounds 83. Synthesis of 3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propanone. *J. Am. Chem. Soc.* **69**(5), 1208-1210 (1947).
- 9) Adler, E., Pepper, J.M., Eriksoo, E.: Action of mineral acid on lignin and model substances of guaiacylglycerol- β -aryl ether type. *Ind. Eng. Chem.* **49**(9), 1391-1392 (1957).
- 10) Lundquist, K.: Isolation of 3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propanone from lignin. *Acta Chem. Scand.* **16**(9), 2303-2304 (1962).
- 11) Adler, E., Lundquist, K.: Spectrochemical estimation of phenylcoumaran elements in lignin. *Acta Chem. Scand.* **17**(1), 13-26 (1963).
- 12) Lundquist, K.: On the separation of lignin degradation products. *Acta Chem. Scand.* **18**(5), 1316-1317 (1964).
- 13) Lundquist, K., Miksche, G.: A new linkage principle for guaiacylpropane units in spruce lignin. *Tetrahedron Lett.* **6**(25), 2131-2136 (1965).
- 14) Adler, E.: Lignin chemistry: past, present and future. *Wood Sci. Technol.* **11**(3), 169-218 (1977).
- 15) Lundquist, K., Lundgren, R.: Acid degradation of lignin. Part VII. The cleavage of ether bonds. *Acta Chem. Scand.* **26**(5), 2005-2023 (1972).
- 16) Yokoyama, T., Matsumoto, Y.: Revisiting the mechanism of β -O-4 bond cleavage during acidolysis of lignin. Part 1. Kinetics of the formation of enol ether from non-phenolic C₆-C₂ type model compounds. *Holzforschung* **62**(2), 164-168 (2008).
- 17) Karlsson, O., Lundquist, K., Meuller, S., Westlid, K.: On the acidolytic cleavage of arylglycerol β -aryl ethers. *Acta Chem. Scand.* **B42**(1), 48-51 (1988).
- 18) Yasuda, S., Terashima, N., Kaneko, H.: Chemical structures of hydrochloric acid lignin II. Reaction of arylglycerol- β -aryl ether with hydrochloric acid. *Mokuzai Gakkaishi* **28**(9), 570-576 (1982).
- 19) Ito, T., Terashima, N., Yasuda, S.: Chemical structures of sulfuric acid lignin III. Reaction of arylglycerol- β -aryl ether with five percent sulfuric acid. *Mokuzai Gakkaishi* **27**(6), 484-490 (1981).
- 20) Yasuda, S., Terashima, N., Kaneko, H.: Chemical structures of hydrochloric acid lignin II. Reaction of arylglycerol- β -aryl ether with hydrochloric acid. *Mokuzai Gakkaishi* **28**(9), 570-576 (1982).
- 21) Yasuda, S., Adachi, K., Terashima, N., Ota, K.: Chemical structures of sulfuric acid lignin VIII: Reactions of 1, 2-diaryl-1, 3-propanediol and pinoresinol with sulfuric acid. *Mokuzai Gakkaishi* **31**(2), 125-131 (1985).
- 22) Shevchenko, S. M., Akim, L. G., Pranovich, A. V., Zarubin, M. Y.: Dry hydrogen iodide as a mild cleaving reagent for lignins. *Tappi J.* **74**(4), 257-262 (1991).
- 23) Shevchenko, S. M., Akim, L. G., Tanahashi, M., Higuchi, T.: Comparative study on mild depolymerization of lignin model dehydrogenation polymers and milled wood lignin. *J. Wood Chem. Technol.* **15**(2), 163-178 (1995).
- 24) Meshitsuka, G., Kondo, T., Nakano, J.: Cleavage of β -aryl ether bonds in lignin by trimethylsilyl iodide. *J. Wood Chem. Technol.* **7**(2), 161-178 (1987).
- 25) Makino, S., Meshitsuka, G., Ishizu, A.: Selective cleavage of ether bonds in lignin by trimethylsilyl iodide. *Mokuzai Gakkaishi*

- 36(6), 460-465 (1990).
- 26) Fujino, K., Meshitsuka, G., Ishizu, A.: Selective cleavage of ether bonds in lignin by trimethylsilyl iodide 2. Low-molecular weight reaction products. *Mokuzai Gakkaishi* **38**(10), 956-962 (1992).
- 27) Karlsson, O., Lundquist, K.: Acid reactions of hydrobenzoin. Effects of catalyst and reaction medium on product composition. *Acta Chem. Scand.* **46**(3), 283-289 (1992).
- 28) Li, S., Karlsson, O., Lundquist, K., Stomberg, R.: Acid reactions of the lignin model 1, 2-bis (3, 4-dimethoxyphenyl)-1, 3-propanediol. *Acta Chem. Scand.* **51**(3), 431-437 (1997).
- 29) Li, S., Lundquist, K.: Acid reactions of lignin models of β -5 type. *Holzforschung* **53**(1), 39-42 (1999).
- 30) Imai, T., Yokoyama, T., Matsumoto, Y.: Revisiting the mechanism of β -O-4 bond cleavage during acidolysis of lignin IV. Dependence of acidolysis reaction on the type of acid. *J. Wood Sci.* **57**(3), 219-225 (2011).
- 31) Imai, T., Yokoyama, T., Matsumoto, Y.: Revisiting the mechanism of β -O-4 bond cleavage during acidolysis of lignin. Part 5. On the characteristics of acidolysis using hydrobromic acid. *J. Wood Chem. Technol.* **32**(2), 165-174 (2012).
- 32) Ito, H., Imai, T., Lundquist, K., Yokoyama, T., Matsumoto, Y.: Revisiting the mechanism of β -O-4 bond cleavage during acidolysis of lignin. Part 3. Search for the rate-determining step of a non-phenolic C₆-C₃ type model compound. *J. Wood Chem. Technol.* **31**(2), 172-182 (2011).
- 33) Bunton, C. A., Lewis, T. A., Llewellyn, D. R., Vernon, C. A.: Mechanism of reactions in the sugar series. Part I. The acid-catalyzed hydrolysis of α - and β -methyl and α - and β -phenyl D-glucopyranosides. *J. Chem. Soc.* **1955**, 4419-4423 (1955).
- 34) Banks, B. E. C., Meinwald, Y., Rhind-Tutt, A. J., Sheft, I., Bernon, C. A.: Mechanism of reactions in the sugar series. Part IV. The structure of the carbonium ions formed in the acid-catalyzed solvolysis of glycopyranosides. *J. Chem. Soc.* **1961**, 3240-3246 (1961).
- 35) BeMiller, J. N.: Acid-catalyzed hydrolysis of glycosides. *Adv. Carbohydr. Chem.* **22**, 25-108 (1967).
- 36) Overend, W. G., Rees, C. W., Sequeira, J. S.: Reactions at position 1 of carbohydrates. Part III. The acid-catalyzed hydrolysis of glycosides. *J. Chem. Soc.* **1962**, 3429-3440 (1962).
- 37) Withey, R. J., Whalley, E.: Pressure effect and mechanism in acid catalysis XIII. Hydrolysis of methyl α -D-glucopyranoside. *Can. J. Chem.* **41**(7), 1849-1850 (1963).
- 38) Phan, H. D., Yokoyama, T., Matsumoto, Y.: Direct participation of counter anion in acid hydrolysis of glycoside. *Org. Biomol. Chem.* **10**(36), 7382-7391 (2012).
- 39) Feather, M. S., Harris, J. F.: The acid-catalyzed hydrolysis of glycopyranosides. *J. Org. Chem.* **30**(1), 153-157 (1965).
- 40) Kirby, A. J.: "The anomeric effect and related stereoelectronic effects at oxygen", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1983.
- 41) Phan, H. D., Yokoyama, T., Matsumoto, Y.: Effect of increasing the common anion concentration on the acid hydrolysis of glycosides. *J. Carbohydr. Chem.* **32**(4), 223-239 (2013).