

特別講座

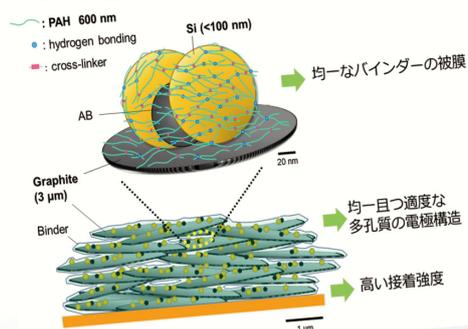
ナフチルメトキシメチル：扱いやすく酸化的に
外せるベンジルオキシメチル系保護基…………… 2
九州大学大学院理学研究院化学部門 鳥飼浩平

次世代 LIB 用大容量 Si 系負極における架橋型
ポリアクリル酸バインダーの効果…………… 6
東京理科大学 山際清史、駒場慎一

ORGANIC SQUARE

MARCH 2016 **55**

CLPA シリーズ …………… 8



次世代リチウムイオン二次電池向け大容量 Si 系負
極用に開発した水系バインダーです。
充放電中の Si の膨張収縮により Li-Si が孤立し容
量が低下するのを抑制します。

[特別講座関連品目]

NAPOMCI (2-[(Chloromethoxy)methyl]naphthalene) …	4
架橋型ポリアクリル酸 (Cross-Linked Polyacrylic Acid (CLPA)) ……	8
各種二次電池材料 ……………	8

[合成材料]

< Johnson Matthey 社製 > カップリング反应用貴金属触媒	5
昇華精製品 ……………	10
アマノリパーゼ ……………	11
< 不斉合成用バイオ触媒 > Chiralscreen® OH ……………	12
< 光学分割反应用酵素 > CHIRAZYME ……………	13
TADF 関連有機 EL 材料 ……………	14

[分析]

イオン交換樹脂 DOWEX™ Q&A ……………	16
< ポリマーの分析に最適です。 > GPC 用溶媒 ……………	18

[合成関連器材]

< 薄層クロマトグラフ用 TLC プレート > シリカゲル 70 TLC プレート - ワコー ……………	19
< 分取・精製用シリカゲルプレート > PLC プレート - ワコー …	20

[お知らせ]

平成 28 年 (春) 学会・展示会スケジュール ……………	20
--------------------------------	----

ナフチルメトキシメチル：扱いやすく酸化的に外せるベンジルオキシメチル系保護基

九州大学大学院理学研究院化学部門 鳥飼 浩平

・はじめに

ベンジル(Bn)基やその置換体は有機合成化学分野で保護基として長く利用されてきた。ベンジル系保護基最大の利点は何と言っても加水素分解(例えば H₂, Pd/C)により容易かつクリーンに除去できることである。加えて *p*-メトキシベンジル(PMB)や 2-ナフチルメチル(NAP)基は 2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-*p*-ベンゾキノ(DDQ)や硝酸二アンモニウムセリウムIV(CAN)といった酸化剤によっても容易に除去できるため、Bn 基との外し分けが可能で優れている。

しかし除去が容易である一方、Bn 系保護基の導入には通常強塩基性(例えば「NaH, BnBr, DMF」や「ジイソプロピルエチルアミン(DIPEA), BnBr, neat, 150°C」)、もしくは強酸性(例えば BnOC(NH)CCl₃, TfOH)条件が必要であり、またこれらの反応は空気中の湿気の影響を受けやすいため、小スケールの実験や、トレーニングを受けた有機合成化学者以外による実施が困難であるといった泣きどころがある¹⁾。

酸や塩基に不安定なアルコールを保護したい場合、より弱い塩基である DIPEA により導入できるベンジルオキシメチル(BOM)基類を利用するのが一般的であり、これまで多段階合成において後に酸化的に除去したい箇所の保護基としては *p*-メトキシベンジルオキシメチル(PMBOM)基が用いられてきた¹⁾。しかしながら PMBOM 基の導入に用いられる PMBOMCl は、-20°C 下 3 日も保存できないことが知られており²⁾、要時調製を要する。さらに PMBOMCl の調製では企業等での大量スケール合成に不向きな低温(-78°C)反応と、含硫黄化合物の副生が避けられない。そのため後の段階で遷移金属触媒を利用する場合、含硫黄化合物が触媒毒となり望む反応が進行しない可能性がある³⁾。

その上 DIPEA を用いた導入反応も万能とは言えず、例えば 2-アセトキシ-1-オール系にはアシル転位反応等が進行してしまうため適用できない。

そこで今回我々は上述の問題点を全て解決すべく、新規 BOM 系保護基として 2-ナフチルメトキシメチル(NAPOM)基を開発したので以下紹介する。

・NAPOMCl の調製・保護・脱保護

まず NAPOMCl の調製を試みた⁴⁾。2-ナフチルメチルアルコールとパラホルムアルデヒドの混合物に 0°C 下、塩化水素ガスを通じると高収率(85%)で高純度(94%、純度低下の主な原因は乾燥剤として共存させている塩化カルシウム)の NAPOMCl が得られた(Figure 1)。



Figure 1. NAPOMCl (colorless powder).

安定性を調査したところ NAPOMCl は塩化カルシウム(5.5wt%)の共存下、-20°C(冷凍保存)で1年半以上も安定に保存可能であった⁵⁾。硫黄含有化合物を利用することなく 0°C 下で導入剤を調製でき、また長期保存が可能(要時調製不要)であることは PMBOM 基の抱える問題点を完全に克服できたことと自負している。NAPOMCl の良好な性質に気を良くし

た我々は、様々なヒドロキシ及びメルカプト基を持つ基質に対し、NAPOM 基による保護・脱保護を検討した(Table 1)。

Table 1. Introduction and Removal of NAPOM groups.

entry	substrate	yield / % ^a	
		introduction ^b	removal ^c
1	 1a: R = H 1b: R = NAPOM	91	98
2	 2a: R = H 2b: R = NAPOM	90	96
3	 3a: R = H 3b: R = NAPOM	96	91
4	 4a: R = H 4b: R = NAPOM	94	88
5	 5a: R = H 5b: R = NAPOM	91 ^d	quant ^e
6	 6a: R = H 6b: R = NAPOM 6c: R = SCH ₂ CH ₂ Ph	88	6c: 94

a. Isolated yields, after silica gel column chromatography.

b. NAPOMCl (1.8 to 3 equiv), DIPEA (4 to 6 equiv), CaCl₂ (100 wt %), CH₂Cl₂ (subs. concn 0.1 M), rt, 6.5 to 32.5 h.

c. DDQ (1.5 equiv), CH₂Cl₂/phosphate buffered water (pH 7.0) = 18/1, rt, 2 to 3.5 h.

d. Purified by recrystallization.

e. DDQ (2.0 equiv), CH₂Cl₂/pH 7.0 buffer, rt, 22.5 h.

1 級(1a)、2 級(2a)、および 3 級(3a)アルコール、カルボン酸 4a、ならびにフェノール 5a に対し、DIPEA と塩化カルシウムの共存下 NAPOMCl を作用させたところ、いずれの場合も望む NAPOM 保護体を良好な収率で与えた(>90%、エントリー1-5)。反応点が嵩高い 3 級アルコール 3a の場合、反応の完結には過剰の反応剤(3 当量の NAPOMCl 及び 6 当量の DIPEA)と反応時間の延長(32.5h)を要したが別段大きな問題を生じることなく望む生成物が得られた。また、チオール 6a に関しても同様に NAPOM 保護体 6b に導くことができた(88%、エントリー6)。

次に NAPOM 基の酸化除去に取りかかった。NAPOM 保護体 1b-5b に対し、ジクロロメタン-pH7 リン酸緩衝液 18:1 混合溶媒中、室温で DDQ を作用させたところ、反応は速やかに進行し、望む脱保護体が 88~100%の収率で得られた(エントリー1-5)。一方 NAPOM スルフィド 6b に対して DDQ を作用させたところ、NAPOM 基の除去により生じたチオール 6a 同士が酸化条件下ジスルフィドを形成した 6c が 94%の収率で得られることが分かった(エントリー6。なおジスルフィド(6c)からチオール(6a)への変換は文献既知⁶⁾である)。これらの結果は NAPOM 基が、酸化条件下で除去できる新規 BOM 系保護基となり得ることを示している。

・溶媒の選択

筆者は本研究開始当初から「保護・脱保護反応はできる限り多くの溶媒を許容すべきである」と考えていた。例えばアカデミアに身を置く者としてこのことを捉えた場合、複雑で分子量の非常に大きな天然物合成中間体、あるいは芳香環リッチで結晶性の高い物性有機化学分野における合成中間体に対して行う保護・脱保護どちらを想定しても、基質の溶解性が問題になることが多く、多種多様な溶媒中で反応が進行すれば有利であるためである。一方、工業的スケールの有機合成を念頭に置けば、廃棄しやすく安全な溶媒しか利用できないという制限があるため、とも言える。そこで我々は(保護基の本¹⁾にも情報が少ない)溶媒の許容性について検討した (Table 2)。

Table 2. Introduction and Removal in Various Solvents.

solvent	introduction		removal	
	reaction time / h	yield / % ^a	reaction time / h	yield / %
hexane	50	77	15	87 ^c
toluene	15.5	93	11.5	86 ^c
MTBE	109	83	109	99 ^c
CH ₂ Cl ₂	39	97	2	91 ^b
AcOEt	50	92	17	97 ^c
THF	109	85	109	25 ^c
CH ₃ CN	109	78	17.5	98 ^c
DMF	109	82	109	31 ^c
DMSO	109	72	109	63 ^c

a. 3 equiv of NAPOMCl and 6 equiv of DIPEA were used.

b. 1.5 equiv of DDQ were used.

c. 2.5 equiv of DDQ were used.

立体障害のために反応が遅いと考えられる3級アルコール **3a** を基質として選択し、空气中、室温下で様々な溶媒を用いて導入反応を試みた。(ここでは利便性を重視し乾燥剤である塩化カルシウムの添加と系中のアルゴン置換を見送り、その分導入剤の当量を増やして反応を行っている。)その結果、検討したほとんどすべての溶媒中において、中程度(ヘキサン 77%、アセトニトリル 78%、DMSO 72%、DMF 82%、メチル-*t*-ブチルエーテル(MTBE) 83%、THF 85%)から良好(酢酸エチル 92%、トルエン 93%、塩化メチレン 97%)な収率で目的の保護体 **3b** が得られた。

さらに DDQ による **3b** の脱保護を行ったところ、脱保護も多くの溶媒を許容するが(塩化メチレン 91%、酢酸エチル 97%、ヘキサン 87%、トルエン 86%、アセトニトリル 98%、MTBE 99%)、一部の極性溶媒では好ましくない収率(THF 25%、DMF 31%、DMSO 63%)を与えることがわかった。個人的には BOM 系保護基導入の王道溶媒とも言える塩化メチレンよりも、トルエン中でより効率的に反応が進行したことには少々驚いた。

・不安定なアルコールに対する NAPOM 基の導入と除去

次に我々は、不安定な基質に対する NAPOM 基の導入へと研究をシフトさせた。1,2-ジオールは保護・脱保護においてしばしば予測不能な挙動を示す。中でも 1,2-ジオールの片方のヒドロキシ基がアシル基を持つ系は、酸性及び塩基性条件下アシル基転位反応を受け、異性化してしまうことが知られている。実際我々が知る限り、BOM 基や MOM 基を 2-アシロキシ-1-オール系に異性化を起こさずに導入した例はない。そこでまず 2-アセトキシ-1-オール **7** に対し、DIPEA を用い

る従来法で NAPOM 基を導入することを試みた(エントリー 1, Table 3)。

Table 3. Introduction and Removal of NAPOM Group on Sensitive Alcohols.

entry	substrate	reagents	product	yield / %	
				a	b
1		NAPOMCl DIPEA		47 ^a	19 ^a
			8a: R ¹ = Ac, R ² = NAPOM 8b: R ¹ = NAPOM, R ² = Ac		
2	7	NAPOMCl TBAI 2,6-lutidine	8a, 8b	89	3
3		NAPOMCl 2,6-lutidine		75	
4		DDQ pH 7.0 buffer		27	51
5	11	DDQ, H ₂ O; then MeOH	12a, 12b	90	N.D.

a. Inseparable. Yield was calculated from ¹H-NMR spectrum of the mixture.

その結果、DIPEA 程度の弱い塩基を用い、かつ室温という比較的穏やかな温度でも、当初危惧した通りアシル転位反応が進行し、望む保護体 **8a** (47%)と転位成績体 **8b** (19%)の混合物が得られた。そこで種々反応条件を検討したところ、DIPEA の代わりに 2,6-ルチジンとテトラブチルアンモニウムヨード(TBAI)を用いることで(エントリー2)、アシル転位反応を 3%にまで抑制し、望む **8a** を 89%の収率で得ることに成功した。本法は反応性の高いベンジルクロリド部位を有するために Ag₂O を用いるアルキル化法が適用できない、アルコール **9** の NAPOM 化にも適用できた(エントリー3、75%)。

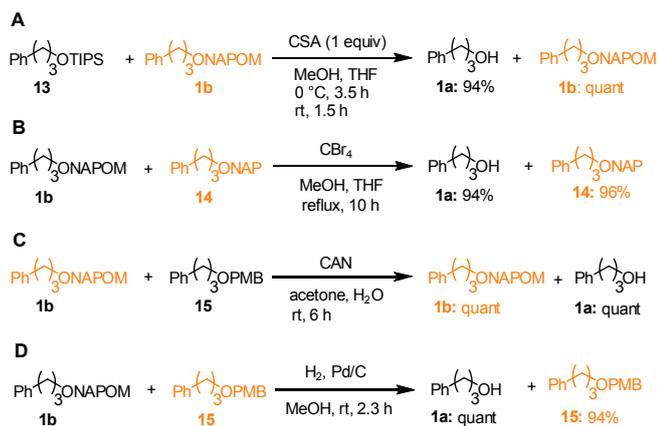
次に 1,2-ジオールのモノ NAPOM 体 **11** の脱保護における問題に取り組んだ(エントリー4)。まず **11** に DDQ を、従来法通り pH 7 の緩衝液中で作用させたところ、環状アセタール **12b** が主生成物 (51%)となり、望むジオール **12a** はわずか 27%しか得られなかった。ならば **12b** を系中で酸加水分解し **12a** へ導こうと考え、緩衝液の代わりに水を用いて反応を行った(エントリー5)。水を用いた場合、TLC 分析により **12a** がより多く生成していることを確認出来たが、**12b** の消失には至らなかった。そこで有機相と水相の混和を促せば、系中に存在する酸が **12b** を効果的に加水分解してくれることを期待してメタノールを加えた。その結果望むジオール **12a** を 90%の収率で得ることに成功した。

・選択的除去

上述の結果から NAPOM 基が保護基として十分利用できることがわかったので、最後に多段階合成に保護基を利用する際に最も重要な性質である、選択的除去の検討を行った (Scheme 1)。

まずプロトン酸に対する安定性を確かめる目的で種々のシリル基との比較を行ったところ、トリイソプロピルシリル (TIPS)基よりも安定であることがわかった(A)⁷⁾。すなわち 3-フェニル-1-プロパノールの TIPS 保護体 **13** と NAPOM 保護体 **1b** の等モル混合物をカンファースルホン酸の存在下、メタノール-THF 混合溶媒中で攪拌すると、TIPS 保護体 **13** は完全に消失し、94%の収率で脱保護体を与えたのに対し、NAPOM 保護体 **1b** は定量的に回収された。同様に NAP 基と

NAPOM 基のプロトン酸に対する安定性を比較したところ (B)⁸⁾、NAP 保護体 **14** に影響を与えることなく (96%)、NAPOM 基のみを選択的に除去できる (94%) ことが明らかになった。



Scheme 1. Selective Cleavage.

a. 1:1 (mol/mol) mixture of substrates was used. For each entry, compounds whose protecting groups remained untouched are highlighted in orange.

一方 CAN 酸化の条件では(C)⁹⁾、NAPOM 基共存下 PMB 基のみを選択的に除去 (100%) できる。逆の選択性を出す、すなわち PMB 基を残して NAPOM 基を外すこと、も可能で(D)、この場合 Pd/C を用いた接触還元条件に付すと NAPOM 基だけが定量的に外れ、PMB 保護体 **15** は 94% の収率で回収された¹⁰⁾。

手前みそではあるが、非常に近い性質を有する NAP 基や PMB 基との外し分けができることは複雑化合物合成の際、「痒いところに手が届く」保護基として重宝されるのではないだろうか。

・おわりに

以上我々は新規 BOM 系保護基 NAPOM 基を開発し、ここに報告した^{11,12)}。NAPOM 基の利点として i) NAPOMCI が保存可能であること、ii) 導入・除去に様々な溶媒が使用できること、iii) 導入時 2,6-ルチジンを用いることでアシル転位等の副反応を抑制できること、iv) NAP や PMB との外し分けが可能であること、v) 湿気や空気に対する特別な配慮を必要としないことが挙げられる。これらの利点は多段階合成に新たなルートを提供するばかりでなく、誰でも気軽に保護・脱保護が可能である点で優れていると自負している。

昨今の低 E-ファクター至上主義と C-H 活性化化学、late stage functionalization の急速な発展により旗色の悪い保護基の化学であるが、(特に糖鎖合成など)有機合成を支える重要な役割を担い続けるのは今後も変わらないはずであると筆者は信じている。多くの研究者に NAPOM 基を使って頂ければ幸甚である。

・謝辞

本稿に記載の内容は九州大学大学院理学研究院化学部門生物有機化学研究室にて行われた研究の成果である。ほとんど全ての実験を行ってくれた佐藤拓矢氏、および研究室主催者で多くのご助言を下された大石 徹教授に深く感謝する。特許出願では橋本和彦氏、眞浦麻里子氏、井上 正氏、高橋世理哉氏に大変お世話になった、ここに感謝の意を表す。最後に資金援助を頂いた科学研究費補助金若手研究(B)(15K212210)および有機合成化学協会と光純薬研究会賞助成金に感謝する。

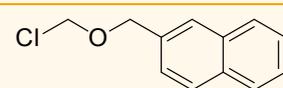
参考文献とノート

- 1) Wuts, P. G. M. and Greene, T. W. : *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*, 4th ed.; John Wiley & Sons: New Jersey (2007).
- 2) Kozikowski, A. P. and Wu, J.-P. : *Tetrahedron Lett.*, **28**, 5125 (1987).
- 3) 例えば直前にPMBOM保護した化合物の加水素分解によるPMBOM基の除去はしばしば失敗に終わった。
- 4) Stefan, E. and Taylor, R. E. : *Org. Lett.*, **14**, 3490 (2012).
- 5) 室温では保存できないが(半減期約10日間)、4℃は数カ月保存可能である(4℃で1カ月保存すると13%が失われる)。
- 6) 例えばLiCl, NaBH₄, THF. See: Rajaram, S., Chary, K. P. and Iyengar, D. S. : *Indian J. Chem., Sect. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem.*, **40B**, 622 (2001).
- 7) NAPOM基はTBDPS基よりも酸に安定だが、前者を100%保ったまま後者を完全に除去することは難しかった。
- 8) Lee, A. S.-Y., Hu, Y.-J. and Chu, S.-F. : *Tetrahedron*, **57**, 2121 (2001).
- 9) NAP基の共存下にPMB基を除去する方法: Wright, J. A., Yu, J. and Spencer, J. B. : *Tetrahedron Lett.*, **42**, 4033 (2001).
- 10) Bn基の共存下にNAP基を除去する方法: Gaunt, M. J., Yu, J. and Spencer, J. B. : *J. Org. Chem.*, **63**, 4172 (1998).
- 11) Sato, T., Oishi, T. and Torikai, K. : *Org. Lett.*, **17**, 3110 (2015).
- 12) 特許出願済 【特願2014-206408】; 【PCT/JP2015/77835】.

特別講座関連品目

NAPOMCI (2-[(Chloromethoxy)methyl]naphthalene)

本品は種々のアルコールに対する保護基として作用するベンジルオキシメチル系保護基です。脱着が容易な一方、酸に対してはシリル系保護基の TIPS 基、TBDPS 基よりも耐性があります。



NAPOMCI

コード No.	品名【略名】	規格	容量	希望納入価格(円)
039-25071	2-[(Chloromethoxy)methyl]naphthalene 【NAPOMCI】	F ^o 有機合成用	1g	近日発売
035-25073			5g	近日発売

New

(K.OS.)

Johnson Matthey 社製

カップリング反应用貴金属触媒

この度、ジョンソン・マッセイ・ジャパン合同会社の協力のもと、同社の高活性な貴金属触媒の取り扱いを始めました。テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)のような汎用的なパラジウム触媒を始め Buchwald Ligand など 10 品目を取り揃えています*。

●パラジウム(0)触媒

Pd-93		Pd-94		Pd-101	
Bis(dibenzylideneacetone)palladium(0)		Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0)		Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)	
024-18871	1g 9,000 円	202-20221	1g 9,500 円	209-20231	1g 6,000 円
020-18873	5g 28,000 円	208-20223	5g 32,000 円	205-20233	5g 17,000 円
				207-20232	25g 65,000 円

●パラジウム(II)触媒

Pd-100		Pd-106		Pd-110	
<i>trans</i> -Dichlorobis(triphenylphosphine)palladium(II)		[1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene] dichloropalladium(II), Dichloromethane Adduct		Di- μ -chlorobis[(η -allyl)palladium(II)]	
041-34001	1g 6,000 円	021-18881	1g 8,500 円	045-34021	1g 14,000 円
047-34003	5g 18,000 円	027-18883	5g 28,000 円	041-34023	5g 50,000 円
049-34002	25g 75,000 円				

Pd-111		Pd-132	
Palladium(II) Acetate		Dichlorobis[di- <i>t</i> -butyl(<i>p</i> -dimethylaminophenyl)phosphino]palladium(II)	
164-27571	1g 8,500 円	048-34011	250mg 10,000 円
160-27573	5g 27,000 円	044-34013	1g 27,000 円
162-27572	25g 照会	042-34014	5g 照会

●Buchwald Ligand

S-Phos		X-Phos	
2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl		2-(Dicyclohexylphosphino)-2',4',6'-triisopropyl-1,1'-biphenyl	
046-34051	1g 近日発売	043-34061	1g 近日発売
042-34053	5g 近日発売	049-34063	5g 近日発売

*) 製品リストの斜字はジョンソン・マッセイ社 No.

(K.OS.)

次世代 LIB 用大容量 Si 系負極における架橋型ポリアクリル酸バインダーの効果

東京理科大学 山際 清史、駒場 慎一

はじめに

小型の携帯機器などに現在広く普及しているリチウムイオン電池(LIB)を電気自動車や大型蓄電デバイスに適用するために、さらなる高エネルギー密度化が求められ、研究が進められている。負極活物質として黒鉛が一般的であるが、次世代材料として大容量シリコン系材料が注目されている¹⁾。シリコンを電気化学的に還元するとリチウムシリサイドが生成し、室温において黒鉛のおよそ 10 倍の理論容量 (~3600 mAh g⁻¹) を示す。しかし充放電中の激しい体積変化や表面での電解液分解の影響が大きいために、十分な充放電寿命が得られないことが欠点として挙げられる。Fig.1 の模式図のように、充電過程においてシリコンはおよそ 3.7 倍まで体積が膨張するが、放電によってシリコン粒子が収縮すると、粒子が導電剤や集電体から剥離したり電氣的に孤立するため安定な充放電が困難になることが知られている。

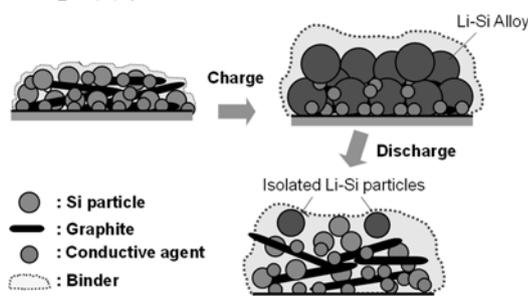


Fig.1. Schematic illustration of morphological change of Si-graphite electrode through charge/discharge process.

LIB の電極材料においてバインダー (結着剤とも呼ぶ) とは、電極材料間およびそれらと集電体を接着させる「のり」の様なものである。そもそもバインダーは電池の充放電反応自体には関与せず、また絶縁性であるため、長年電池の材料研究においては脇役としての扱いがほとんどであった。我々の研究グループは、高出力・大容量 LIB の開発のために、電極活物質粉体の結着性と分散性の向上、さらには電極の不動態形成をも実現する「機能性バインダー」の系統的な研究に取り組んでいる。特に容量が大きく体積変化が問題となるシリコン系電極においてはバインダーがキーマテリアルであり、電極活物質が本来持っているポテンシャルを十分に引き出すための重要な電極材料の一つであることが広く認識されるようになってきた。

架橋型ポリアクリル酸バインダー

我々はこれまでに、LIB 用シリコン系負極の特性改善を目指し、バインダーとして従来のポリフッ化ビニリデン (PVdF) に代わり、ポリアクリル酸 (PAH) に注目して一連の研究を行ってきた²⁾⁻⁵⁾。電極は通常、シリコン粒子や黒鉛、カーボン系導電剤、バインダー高分子に適当な分散媒を加えてよく混合することによりスラリーを調製し、集電箔に均一に塗工し乾燥させることで作製する。ここで特に、PAH の官能基であるカルボキシル基をアルカリにより中和させ、電極スラリー中の PAH のコンフォメーションを制御し、適切なスラリー粘度を持たせることにより、材料の分散性やシリコンへの被覆性を高めることができ、電池特性が大幅に向上することを見出してきた^{3),5)}。本解説では、PAH バインダーの主鎖を共有結合により化学架橋し、さらにカルボキシル基の部分中和によってバインダーのコンフォメーションおよびレオロジー特性を制御した、シリコン系負極におけるさらなる電気化学特性向上への試みを紹介する。

実験の概要

PAH と、ポリエーテルを含むジアリル系化合物との共重合 (Fig.2 参照) により主鎖を共有結合架橋した架橋型 PAH (CLPAH) を和光純薬工業社との共同研究で調製した⁶⁾。架橋剤量はアクリル酸モノマー比で 0.007 mol% から 0.7 mol% まで変化させた。さらに、これらの CLPAH を 1 M の NaOH 水溶液で 80% 中和させた各 CLPAH_{0.2}Na_{0.8} も作製し、Table 1 に示すように、計 9 種類のバインダーを検討した。各 CLPAH の頭の数字は、0.007 mol% を 1 としたときの架橋剤量の比を表している。

1 wt% のバインダー水溶液を用い、シリコン (粒径 100 nm) : 黒鉛 : アセチレンブラック (導電剤) : バインダーを 3 : 5 : 1 : 1 の重量比となるように混合し、スラリーを調製した。集電体の銅箔上に塗布、乾燥したものを電極に用い、対極にリチウム箔を用いたコインセルにより定電流充放電試験による電池特性の評価を行った。

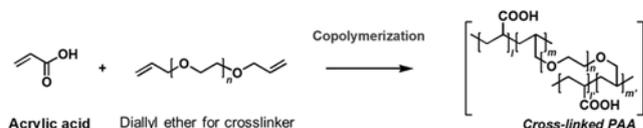


Fig.2. Copolymerization of acrylic acid and diallyl ether as a cross-linker.

Table 1. Ratio of the cross-linker used in copolymerization of the PAH and PAH_{0.2}Na_{0.8} binders.

Ratio of cross-linker / mol%	Non-neutralized type	Partially-neutralized type
0	PAH	PAH _{0.2} Na _{0.8}
0.007	1CLPAH	1CLPAH _{0.2} Na _{0.8}
0.07	10CLPAH	10CLPAH _{0.2} Na _{0.8}
0.14	20CLPAH	20CLPAH _{0.2} Na _{0.8}
0.7	100CLPAH	—

バインダーのレオロジーと電極表面形態

異なる架橋剤量のバインダー水溶液の粘性測定の結果を Fig.3 に示す⁶⁾。グラフの横軸はせん断応力、縦軸はせん断速度である。せん断応力をせん断速度で除したものが粘性であり、図においては傾きの逆数が粘性である。架橋剤を用いない PAH は低い粘性を示し、20CLPAH の架橋度までは、粘性の増大はわずかであるが、架橋剤量をさらに増やした 100CLPAH では大幅に上昇した。架橋型 PAH を 80% 中和することでも粘性が増大するが、特に架橋度の増加に伴う粘性の上昇がより顕著に現れることがわかる。また中和型はせん断速度を上げると見かけの粘性が下がる性質を有し、チキソトロピー的な流動へと変化していることがわかる。

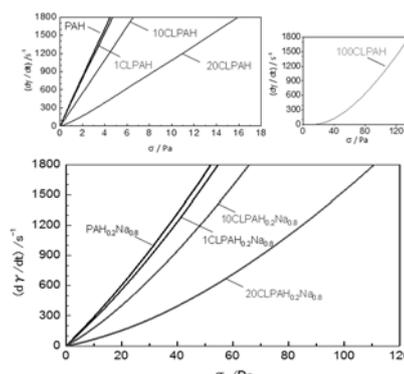


Fig.3. Relation between shear stress and share rate of 1 wt% binder aqueous solutions.

PAH および例として 1CLPAH、10CLPAH とその中和体の水溶液中でのコンフォメーションの模式図を Fig.4 に示す。未中和 PAH は分子内水素結合により凝集した分子構造を持つために水溶液の流動抵抗が小さく、水溶液の粘性が低い。架橋構造が導入されるとポリマー鎖が伸長して流動抵抗の増加に伴って粘性も増大し、さらにそれを中和すると、隣接するカルボキシル基の分子内静電反発によって高分子鎖が徐々に伸びるために水溶液中の流動抵抗が増加して粘性がさらに増大する。ここで我々が 80 %の中和度に行っているのは、ポリマーの 20 %未中和カルボキシル基間で水素結合を介した物理架橋を形成することで、ポリマー鎖が実質的に長くなり、完全中和体よりも粘性が高く、さらにスラリー乾燥時にゾルゲル転移を起こして多孔質な合剤層を得ることができるという知見によるものである^{3), 5)}。

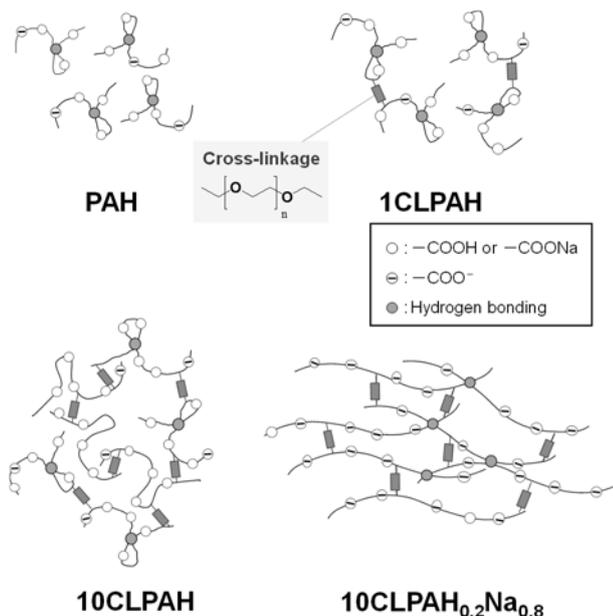


Fig.4. Schematic drawing of polymer conformation dissolved in water.

ここで電極断面の走査型電子顕微鏡画像を Fig. 5 に示す。架橋のない PAH 電極は、電極内部に不均一で大きな空隙(点線部)が見られるが、架橋構造の導入により大きな空隙が減り、電極の均一性が向上している。そして架橋型 PAH を中和したバインダーによる電極では、上述の均一な多孔質構造を形成していることがわかる。

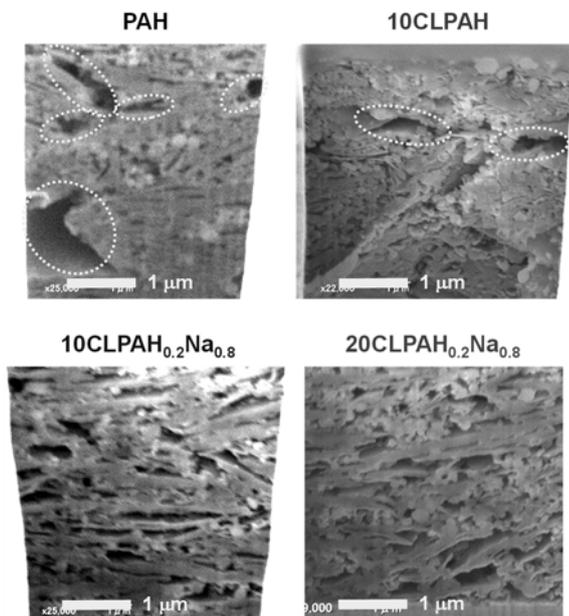


Fig.5. SEM images of the pristine electrodes.

・電池特性の評価

これらのバインダーを用いた電極の、実際の電池特性の比較を行う。それぞれのバインダーによる電極の初回充放電曲線の比較を Fig.6(a)に示す。今回作製した電極の理論容量は約 1500 mAh g⁻¹であるが、ポリアクリル酸系バインダーでは、いずれも理論容量の約 70%にあたる 1000 mAh g⁻¹以上の放電容量を示し、従来の PVdF バインダーを用いた電極に比べて高い容量を示した。また初回のクーロン効率(100×放電容量/充電容量)は 20CLPAH_{0.2}Na_{0.8} (77%)>10CLPAH (71%)>PAH (68%)>PVdF (59%)であり、特に架橋かつ中和型のバインダーが優れた値を示した⁶⁾。これは Fig.6(b)の微分曲線からわかるように、ポリアクリル酸系バインダーの場合はいずれも PVdF に比べて、0.8 V 付近に見られる電解液分解由来の還元反応が抑制されていることに起因する。さらに、架橋かつ中和したバインダーでは特に効果的であることも読み取れる。

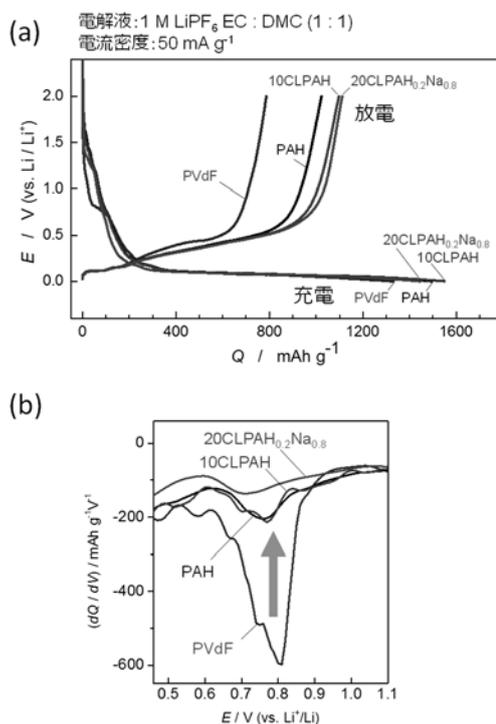


Fig.6. (a) Initial charge/discharge curves of the Si-graphite composite electrodes and (b) their differential curves.

各架橋度の架橋型 PAH 電極の繰り返し充放電時の放電容量変化を Fig.7(a)に示す。PAH に架橋を加えることにより、サイクル特性が向上し、特に初期の約 10 サイクルにおいて容量劣化を抑制している。10CLPAH は、架橋剤量の少ない 1CLPAH に比べてサイクル特性が大きく向上するが、架橋剤量をさらに増やした 20CLPAH や 100CLPAH の場合は特性が逆に低下している。この結果から、適切な架橋度に調整することにより優れた効果を発揮することがわかる。

そして、架橋型 PAH を中和することにより、Fig.7(b)に示すようにサイクル特性はさらに向上し、特に 20CLPAH_{0.2}Na_{0.8} のサンプルは最も高い特性を示した⁶⁾。架橋型 PAH の中和はシリコン系電極のサイクル特性改善に効果的であることを見出した。

これらの特性向上は、上述のようにポリアクリル酸系スラリーの適切な粘性による電極材料の分散性向上の効果に加え、部分中和によって、電極乾燥時のゾルゲル転移が適度な空隙 (Fig.5) を与え、機械的強度の優れた電極合剤層の形成によるものである。すなわち、充放電に伴うシリコンの体積変化が合剤の多孔構造で緩衝され、安定な充放電が可能になったためと考えられる。さらに架橋の網目構造によるバインダーの材料被覆性の向上や、材料と集電体との強い結着性も影響しており、トータルとしてそれらのバランスが最も優れ

ているのが 20CLPAH_{0.2}Na_{0.8} という考察をしている。サイクル特性は適切な電解液添加剤の使用や測定電位範囲の変更によってさらに改善することが可能であり、現在のところ 1000 mAh g⁻¹ 以上の放電容量を~100 サイクル維持するまでに至っている⁶⁾。

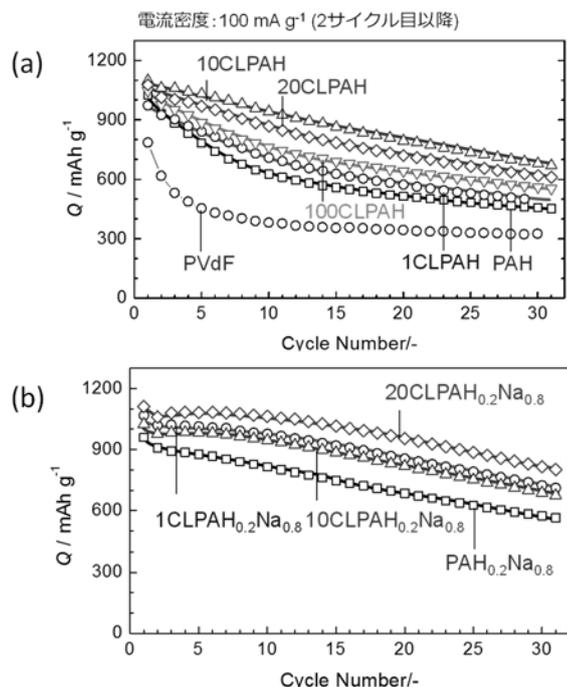


Fig.7. Capacity retention of the Si-graphite composite electrodes with newly developed binders.

今後の展望

LIB の性能向上を見据えた場合、使用するバインダーの選択や設計が非常に重要である。LIB 用新規電極活物質、さらにはナトリウムイオン電池やマグネシウム電池といった次世代蓄電池の開発が進む中で、バインダーの重要性は益々高まっている。その電極活性を十分に引き出すべく、バインダーはその注目度がさらに増していくと予想され、今後も次世代蓄電池の材料開発における最重要部材のひとつとして研究がいつそう活発化されると期待される。

参考文献

- 1) Obrovac, M. N. and Chevrier, V. L.: *Chem. Rev.*, **114**, 11444 (2014).
- 2) Komaba, S., Ozeki, T., Yabuuchi, N. and Shimomura, K.: *Electrochemistry*, **79**, 6 (2011).
- 3) Han, Z. J., Yabuuchi, N., Shimomura, K., Murase, M., Yui, H. and Komaba, S.: *Energ. Environ. Sci.*, **5**, 9014 (2012).
- 4) Han, Z. J., Yabuuchi, N., Hashimoto, S., Sasaki, T. and Komaba, S.: *Ecs. Electrochem. Lett.*, **2**, A17 (2013).
- 5) Han, Z. J., Yamagiwa, K., Yabuuchi, N., Son, J. Y., Cui, Y. T., Oji, H., Kogure, A., Harada, T., Ishikawa, S., Aoki, Y. and Komaba, S.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 3783 (2015).
- 6) Aoki, S., Han, Z. J., Yamagiwa, K., Yabuuchi, N., Murase, M., Okamoto, K., Kiyosu, T., Satoh, M. and Komaba, S.: *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A2245 (2015).

特別講座関連品目

架橋型ポリアクリル酸 (Cross-Linked Polyacrylic Acid (CLPA))

CLPA シリーズ

本品は、次世代リチウムイオン二次電池向け高容量 Si 系負極用に開発した水系バインダーです。充放電中の Si の膨張収縮により Li-Si が孤立し容量が低下するのを抑制します。

コード No.	品名	メーカー	容量	希望納入価格(円)
355-41122	PAH (非架橋タイプ)	ワコーケミカル	25g	25,000
352-41132	1 CLPAH	ワコーケミカル	25g	25,000
359-41142	10 CLPAH	ワコーケミカル	25g	25,000
356-41152	20 CLPAH	ワコーケミカル	25g	25,000
353-41162	100 CLPAH	ワコーケミカル	25g	25,000

すべて非中和タイプです。
(T.S.)

各種二次電池材料

(株) 豊島製作所

電解質・正極/負極材料

当社では(株)豊島製作所製の電解質・正極/負極材料を取り扱っています。

固体電解質

コード No.	品名	純度	容量	希望納入価格(円)
385-04821	Li ₃ BO ₃	3N	100g	50,000
387-04722	Li _{0.33} La _{0.55} TiO ₃ (tetra)		25g	30,000
384-04732	Li _{0.33} La _{0.55} TiO ₃ (cubic)		25g	50,000
389-04802	Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ (tetra)		25g	60,000
386-04812	Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ (cubic)		25g	60,000
381-04742	Li _{1.5} Al _{0.5} Ge _{1.5} P ₃ O ₁₂ (rhomb)		25g	30,000
388-04752	Li _{1.5} Al _{0.5} Ge _{1.5} P ₃ O ₁₂ (amorphous)		25g	50,000
387-04641	Li ₃ PO ₄		100g	20,000
386-04655	Na ₃ PO ₄		500g	30,000
386-04851	Na ₃ Zr ₂ Si ₂ PO ₁₂		100g	50,000

正極材料

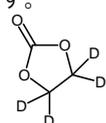
コード No.	品名	純度	容量	希望納入価格(円)
381-04661	LiCoO ₂	3N	100g	30,000
389-04601	LiNiO ₂		100g	30,000
386-04611	LiMn ₂ O ₄		100g	30,000
382-04831	LiFeO ₂		100g	50,000
385-04681	Li ₂ MnO ₃		100g	30,000
383-04621	LiFePO ₄		100g	70,000
380-04631	LiCoPO ₄		100g	70,000
388-04671	LiNiPO ₄		100g	50,000
382-04691	LiMnPO ₄		100g	50,000
385-04701	LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄		100g	70,000
382-04711	LiMn _{1/3} Co _{1/3} Ni _{1/3} O ₂		100g	70,000
389-04841	LiCo _{0.2} Ni _{0.4} Mn _{0.4} O ₂		100g	70,000

負極材料

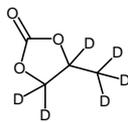
コード No.	品名	純度	容量	希望納入価格(円)
385-04561	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	3N	100g	50,000

溶媒 重水素置換カーボネート系溶媒

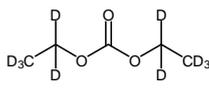
重水素で標識した溶媒を電解液に混合し、充放電後の分解物を分析することで、電池内での電解液の挙動を確認することができます。



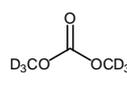
【EC-d₄】



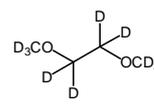
【PC-d₆】



【DEC-d₁₀】



【DMC-d₆】

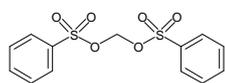


【DME-d₁₀】

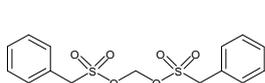
コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
051-08911	Ethylene-d ₄ Carbonate 【EC-d ₄ 】	電池研究用	250mg	14,000
057-08913			1g	41,000
168-26131	Propylene-d ₆ Carbonate 【PC-d ₆ 】	電池研究用	250mg	12,000
164-26133			1g	35,000
048-32291	Diethyl Carbonate-d ₁₀ 【DEC-d ₁₀ 】	有機合成用	1g	21,000
044-32293			5g	80,000
041-32301	Dimethyl Carbonate-d ₆ 【DMC-d ₆ 】	有機合成用	1g	15,000
047-32303			5g	51,000
041-33141	1,2-Dimethoxyethane-d ₁₀ 【DME-d ₁₀ 】	有機合成用	250mg	11,000
047-33143			1g	30,000

添加剤 WEA シリーズ

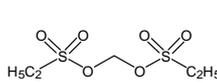
二次電池添加剤 WEA シリーズは、電解液に添加することで安定な被膜を形成し、電池特性を改善できます。



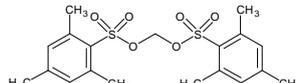
【WEA-14】



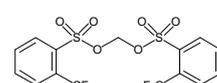
【WEA-17】



【WEA-18】



【WEA-36】



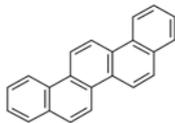
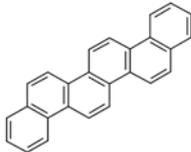
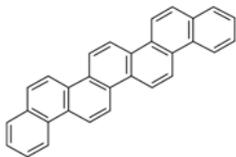
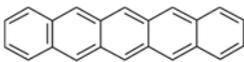
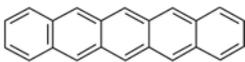
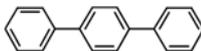
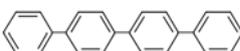
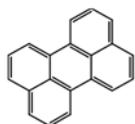
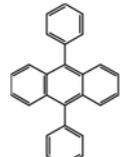
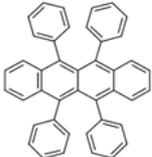
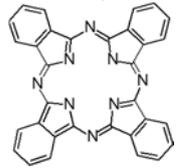
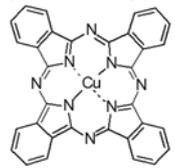
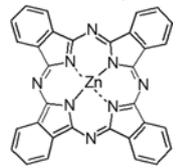
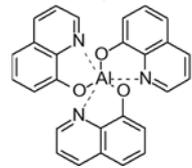
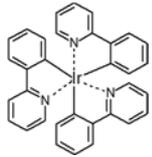
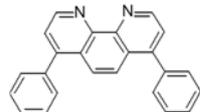
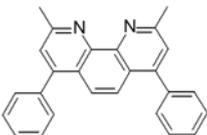
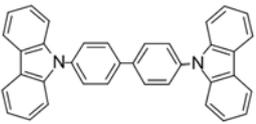
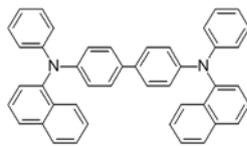
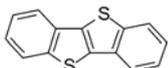
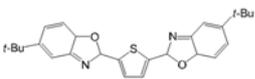
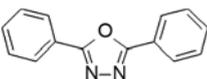
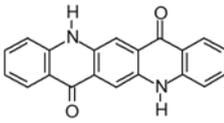
【WEA-67】

コード No.	品名	CAS No.	規格	容量	希望納入価格(円)
133-17751	Methylenebis(benzenesulfonate) 【WEA-14】	1086266-03-6	電池研究用	1g	15,000
139-17753				5g	49,000
130-17761	Methylenebis(phenylmethanesulfonate) 【WEA-17】	1264194-57-1	電池研究用	1g	15,000
136-17763				5g	49,000
137-17771	Methylenebis(ethanesulfonate) 【WEA-18】	1264194-44-6	電池研究用	1g	15,000
133-17773				5g	49,000
134-17781	Methylenebis(2,4,6-trimethylbenzenesulfonate) 【WEA-36】	1264194-62-8	電池研究用	1g	15,000
130-17783				5g	49,000
131-17791	Methylenebis(2-trifluoromethylbenzenesulfonate) 【WEA-67】	1264194-85-5	電池研究用	1g	15,000
137-17793				5g	49,000

(M.M.)

昇華精製品

昇華精製による高純度試薬をラインアップしています。純度などはお問い合わせください。
 下記製品の**バルク包装**や、**その他の化合物の特注精製にも対応いたします**。ご相談ください。

<p>Picene</p>  <p>99.9% (HPLC) [213-46-7] 384-06851 1g 70,000円</p>	<p>Fulminene</p>  <p>99.9% (HPLC) [217-37-8] 385-06881 100mg 90,000円</p>	<p>[7]Phenacene</p>  <p>99% (HPLC) [13109-47-2] 388-06871 100mg 120,000円</p>	<p>Pentacene</p>  <p>99% (HPLC) [135-48-8] 386-06931 1g 34,000円</p>	<p>Pentacene, Three times sublimation</p>  <p>99% (HPLC) [135-48-8] 387-06841 500mg 46,000円</p>
<p><i>p</i>-Terphenyl</p>  <p>[92-94-4] 203-19261 500mg 25,000円</p>	<p><i>p</i>-Quaterphenyl</p>  <p>[135-70-6] 172-00711 500mg 25,000円</p>	<p>Perylene</p>  <p>99.0% (cGC) [198-55-0] 163-24621 500mg 19,000円</p>	<p>9,10-Diphenylanthracene</p>  <p>99.0% (cGC) [1499-10-1] 044-31431 500mg 20,000円</p>	<p>Rubrene</p>  <p>99.0% (cGC) [517-51-1] 183-02741 500mg 21,000円</p>
<p>HBC</p>  <p>99% (HPLC) [190-24-9] 389-06921 100mg 90,000円</p>	<p>Phthalocyanine</p>  <p>^{Ref} 99.0% (cGC) [574-93-6] 162-24951 500mg 19,000円</p>	<p>Copper Phthalocyanine</p>  <p>[147-14-8] 382-06911 1g 19,000円</p>	<p>Zinc Phthalocyanine</p>  <p>[14320-04-8] 382-06891 1g 38,000円</p>	<p>Alq3</p>  <p>[2085-33-8] 205-18621 500mg 18,000円 348-08871 1g 37,000円</p>
<p>Tris(2-phenylpyridine)iridium(III)</p>  <p>97.0% (ICP) [94928-86-6] 203-19521 200mg 32,000円</p>	<p>Bathophenanthroline</p>  <p>99.0% (cGC) [1662-01-7] 027-17901 500mg 23,000円</p>	<p>Bathocuproine</p>  <p>[4733-39-5] 025-17821 500mg 22,000円 347-08461 1g 42,600円</p>	<p>DCBP</p>  <p>98.0% (HPLC) [58328-31-7] 340-08571 1g 59,000円</p>	<p>α-NPD</p>  <p>99.5% (HPLC) [123847-85-8] 343-08441 1g 105,800円</p>
<p>BTBT</p>  <p>99.9% (HPLC) [248-70-4] 381-06861 500mg 80,000円</p>	<p>2,5-Bis(5-<i>t</i>-butyl-2-benzoxazolyl)thiophene</p>  <p>99.0% (HPLC) [7128-64-5] 025-16841 500mg 20,000円</p>	<p>2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazole</p>  <p>98.0% (cGC) [725-12-2] 048-32791 500mg 25,000円</p>	<p>Quinacridone</p>  <p>[1047-16-1] 347-08841 1g 54,200円</p>	

(G.S.M.)

アマノリパーゼ

生体触媒の利用は、「不要なものを出さない」、「不要なものを作らない」というグリーンケミストリーの観点から注目されており、光学活性な化合物を容易に得るための便利な手法の一つです。このたび、天野エンザイム製不斉酵素触媒のリパーゼ、及びアシラーゼを品揃えしました。活性を保証しておりますので、安定した品質でご使用いただけます。

リパーゼ

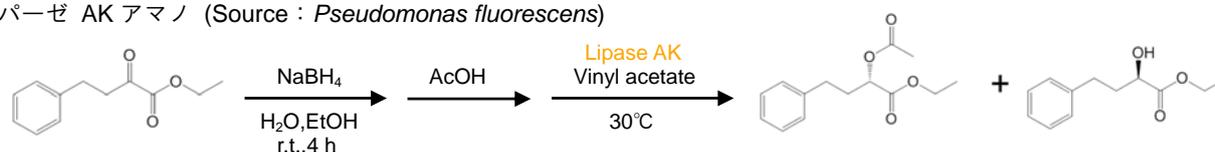
特長

リパーゼにより触媒される不斉反応は、ラセミ体原料の光学分割に利用することが可能です。

- トリグリセリドをグリセリンと脂肪酸に加水分解
- トリグリセリドのエステル交換反応を触媒
- 種々のエステルの立体特異的加水分解あるいはエステル交換反応を触媒

反応例

- リパーゼ AK アミノ (Source : *Pseudomonas fluorescens*)



Zhimin, Q. and Renwei, L. : *Advanced Materials Research*, **560**, 333 (2012).

- リパーゼ PS IM アミノ, けいそう土固定化 (Source : *Burkholderia cepacia*)



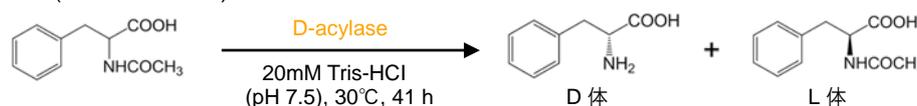
Ren-Chao, Z. et al. : *Tetrahedron: Asymmetry*, **23**, 1517 (2012).

アミノアシラーゼ

特長

アミノアシラーゼは *N*-アシルアミノ酸を加水分解する酵素です。

- D-アミノアシラーゼ (Source : *E.coli*)



D-アミノアシラーゼはD-体のみを認識し、L-フェニルアラニンを生産せず、すぐれた立体選択性を示します。

和光純薬時報, **71**(4) (2003).

コード No.	品名	Source	Activity	規格(メーカー)	容量	希望納入価格(円)
New 015-26311	D-アミノアシラーゼアミノ	<i>E. coli</i>	≥5.0 munits/g	有機合成用	10munits	近日発売
011-26313					50munits	近日発売
New 125-06541	リパーゼ AK アミノ	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	≥20,000 FIP units/g	有機合成用	10g	近日発売
121-06543					50g	近日発売
New 129-06561	リパーゼ AS アミノ	<i>Aspergillus niger</i>	≥12,000 units/g	有機合成用	10g	6,000
125-06563					50g	13,000
New 122-06551	リパーゼ AYS アミノ	<i>Candida cylindracea</i>	≥30,000 units/g	有機合成用	10g	近日発売
128-06553					50g	近日発売
New 121-06521	リパーゼ G アミノ 50	<i>Penicillium camembertii</i>	≥50,000 units/g	有機合成用	10g	近日発売
127-06523					50g	近日発売
328-58341	リパーゼ M アミノ 10	<i>Mucor javanicus</i>		(ワコーケミカル)	10g	3,300
324-58343					50g	7,000
New 128-06531	リパーゼ PS アミノ SD	<i>Burkholderia cepacia</i>	≥23,000 FIP units/g	有機合成用	10g	近日発売
124-06533					50g	近日発売
New 127-06501	リパーゼ PS IM アミノ, けいそう土固定化	<i>Burkholderia cepacia</i>	≥500 units/g	有機合成用	5g	5,000
125-06502					25g	近日発売

(K.KB.)

Chiralscreen® OH

“誰でも簡単にキラルアルコールを合成できます”

医薬や農薬分野の研究開発では、開発ステージや目的に応じた製法が採用されており、酵素法もその一つです。不斉合成用バイオ触媒 Chiralscreen® OH はカルボニル基を不斉還元しキラルアルコールを合成するための酵素のキットで、キラル化合物取得ツールの一つです。



特長

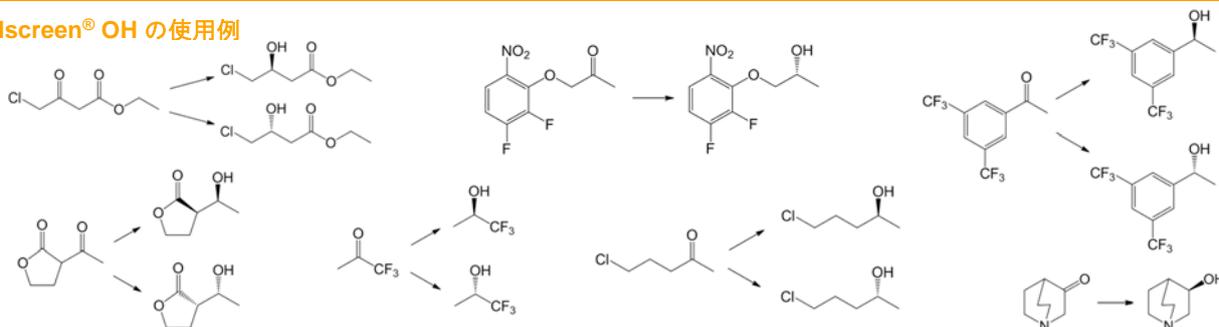
- スクリーニングに特別な知識やスキルは必要ありません。
- 反応は一晚で進行し、分析を含め2日で評価が可能です。
- 必ずしも基質が水に溶ける必要はありません。オイル状や懸濁状態でも反応は進行します。
- 酵素は生物によって生産されるタンパク質であり生物ではありません。
- 酵素には生産菌は残留していません。また製造には安全が確認された菌を用いています。
- 酵素はバルク供給が可能です（詳細はお問合せ下さい）。
- 生産菌自体を供与し反応を行っていただくライセンスが可能です（詳細はお問合せ下さい）。

反応

還元の水素源として、補酵素 NADH または NADPH が基質の当量分必要ですが、Chiralscreen® OH は補酵素再生系を組み込んでいます。その補酵素再生は、ギ酸脱水素酵素またはグルコース脱水素酵素によるギ酸、あるいはグルコースの酸化反応で行います。Chiralscreen® は、要求する補酵素の種類により、ギ酸脱水素酵素あるいはグルコース脱水素酵素を含んでいますので、酵素2種類を混合する必要はありません。

通常、野生型のギ酸脱水素酵素は、低活性で失活しやすく有機合成反応に用いることはできませんが、(株)ダイセルオリジナルのギ酸脱水素酵素は変異型で、反応に十分な活性と耐性を有しています。

Chiralscreen® OH の使用例



ラインアップ

5種類の酵素をセット化したお試用トライアルキットと、汎用性の高い12種類の酵素をセット化したスクリーニングキットをご用意しています。またキットの各酵素をバルク販売しています。

コード No.	品番	製品略号	内容	希望納入価格(円)
300-37701	01005	CSOH-TR	Chiralscreen® OH-Trial (トライアルキット) ^{Ref} (5mg×5種)	18,000
-	01112	CSOH12	Chiralscreen® OH ^{Ref} (5mg×12種)	50,000

キットには必要な試薬類（バッファー用無機塩類、補酵素、補酵素再生用基質）が添付されています。

【合成用酵素】(OH 全品種共通、品番の「XXX」の部分はご希望の各酵素番号が入ります)

コード No.	品番	製品略号	内容	希望納入価格(円)
-	82XXX	CSOH-C50	条件検討および小スケール合成用 (任意の1種) (50mg×1種)	18,000
-	85XXX	CSOH-C250	グラムスケールサンプル合成用 (任意の1種) (250mg×1種)	45,000
-	84XXX	CSOH-C1000	10グラムスケールサンプル合成用 (任意の1種) (1,000mg×1種)	98,000

※本誌バックナンバー “Wako Organic Square No.29 p8” に酵素反応に関する記事を掲載していますのでご参照ください。
http://www.wako-chem.co.jp/siyaku/journal/org/article/orgindx_bk2009.htm#org29

※株式会社ダイセル HP

Chiralscreen® OH の詳細 : <https://www.daicelchiral.com/optical-resolution/enzymatic-method/chiralscreen-oh.html>

光学活性アルコールの合成 : <https://www.daicelchiral.com/optical-resolution/enzymatic-method/chiralscreen-oh.html>

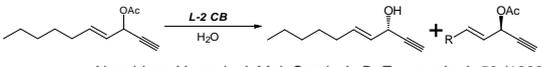
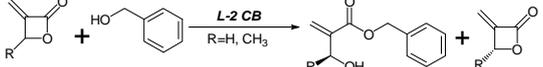
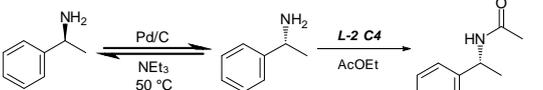
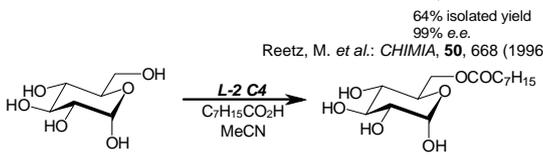
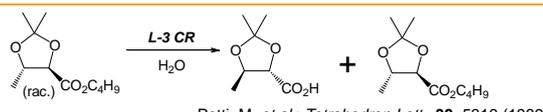
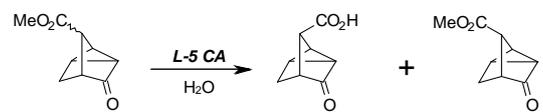
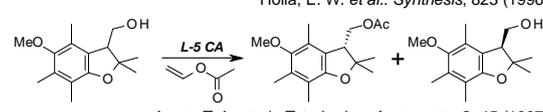
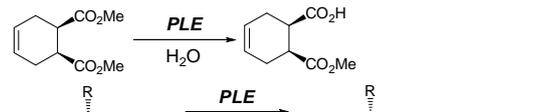
Chiralscreen® の使用方法 : <https://www.daicelchiral.com/optical-resolution/enzymatic-method/how-to-use.html>

(G.TK.)

CHIRAZYME

光学分割反应用酵素「CHIRAZYME シリーズ」の各種酵素を単品でご提供致します。各酵素とも大量供給が可能です。お問い合わせ下さい。

● 酵素を用いた反応例

製品名	酵素及び由来	反応例
CHIRAZYME L-2 CB	Lipase from <i>Candida antarctica</i> , Type B	 <p>Naoshima, Y. et al.: <i>J. Mol. Catalysis B: Enzymatic</i>, 4, 53 (1998).</p>  <p>Saha-Möller, C. R. et al.: <i>Tetrahedron Asymmetry</i>, 8, 833 (1997).</p>
CHIRAZYME L-2 C4	Immobilized Lipase from <i>Candida antarctica</i> , Type B	 <p>Reetz, M. et al.: <i>CHIMIA</i>, 50, 668 (1996). 64% isolated yield 99% e.e.</p>  <p>Ljunger, G. et al.: <i>Biotechnology Lett.</i>, 16, 1167 (1996).</p>
CHIRAZYME L-3 CR	Lipase from <i>Candida cylindracea</i>	 <p>Potti, M. et al.: <i>Tetrahedron Lett.</i>, 30, 5319 (1989).</p>
CHIRAZYME L-5 CA	Lipase from <i>Candida antarctica</i> , Type A	 <p>Holla, E. W. et al.: <i>Synthesis</i>, 823 (1996).</p>  <p>Ayers, T. A. et al.: <i>Tetrahedron Asymmetry</i>, 8, 45 (1997).</p>
New PLE	Esterase from pig liver	 <p>R = H, Me, Ph</p>

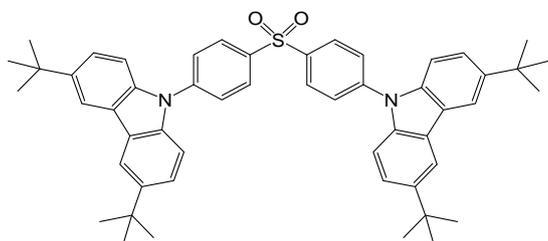
コード No.	品名	酵素および由来	容量	希望納入価格 (円)
639-26071	CHIRAZYME L-2 CB 	Lipase from <i>Candida antarctica</i> , Type B	10g	25,200
632-26061	CHIRAZYME L-2 C4 	Immobilized Lipase from <i>Candida antarctica</i> , Type B	5g	23,400
636-26081	CHIRAZYME L-3 CR 	Lipase from <i>Candida cylindracea</i>	5g	27,500
633-26091	CHIRAZYME L-5 CA 	Lipase from <i>Candida antarctica</i> , Type A	5g	25,200
New 632-26103	PLE 	Pig Liver	200KU	12,000

(G.TK.)

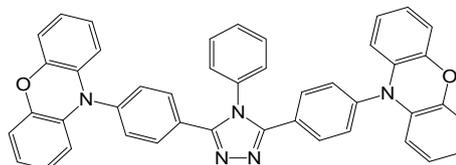
TADF 関連有機 EL 材料

熱活性型遅延蛍光 (thermally activated delayed fluorescence, TADF) 材料は、三重項から一重項への逆エネルギー移動が効率的に起こるといった特長を持つため、有機 EL 素子の発光材料として最近注目されています。Luminescence Technology 社の TADF 材料をまとめてご紹介致します。

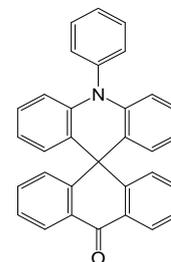
青色ドーバンド



LT-N672 CZ-PS



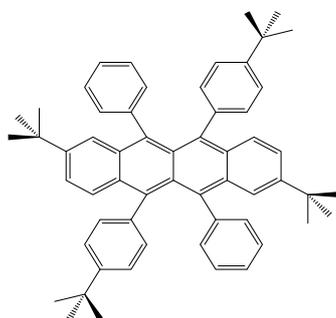
LT-N675 2PXZ-TAZ



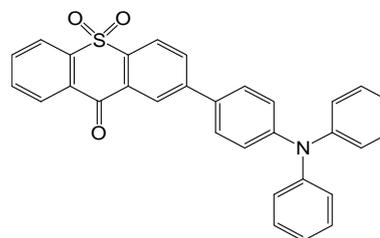
LT-N681 ACRSA

コード No.	メーカーコード	品名	蛍光波長 (溶媒)	容量	希望納入価格 (円)	参考文献
-	LT-N672	CZ-PS	404 nm (in Toluene)	1g	148,000	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 134 , 14706–14709 (2012).
-	LT-N675	2PXZ-TAZ	462 nm	1g	206,100	<i>J. Mater. Chem. C</i> , 1 , 4599 (2013).
-	LT-N681	ACRSA	490 nm	1g	182,400	<i>Chem. Commun.</i> , 49 , 10385 (2013).
-	LT-N684	CC2BP	475 nm	1g	391,000	<i>Angew. Chem.</i> , 126 , 6520–6524 (2014).
-	LT-N685	DMAC-DPS	469 nm (in Toluene)	1g	251,000	<i>Nature Photonics</i> , 8 , 326–332 (2014).
-	LT-N686	BDPCC-TPTA	463 nm (in Toluene)	1g	330,400	<i>Nature Materials</i> , 14 , 330–336 (2015).
-	LT-N687	BCC-TPTA	462 nm (in Toluene)	1g	251,000	<i>Nature Materials</i> , 14 , 330–336 (2015).
-	LT-N688	CC-TPTA	462 nm (in Toluene)	1g	259,000	<i>Nature Materials</i> , 14 , 330–336 (2015).
-	LT-N689	DCzTrz	449 nm (in Toluene)	1g	251,000	<i>Adv. Mater.</i> , 27 (15), 2515–2520 (2015).
-	LT-N690	DDCzTrz	461 nm (in Toluene)	1g	251,000	<i>Adv. Mater.</i> , 27 (15), 2515–2520 (2015).
-	LT-N691	DMOC-DPS	485 nm (in Toluene)	1g	153,400	<i>J. Mater. Chem. C</i> , 2 , 421 (2014).
-	LT-N698	DPCC-TPTA	463 nm (in CH ₂ Cl ₂)	1g	照会	
-	LT-N4117	Phen-TRZ	497 nm (in CH ₂ Cl ₂)	1g	照会	
-	LT-N4118	Cab-Ph-TRZ	467 nm (in CH ₂ Cl ₂)	1g	照会	
-	LT-E603	TBPe	487 nm (in THF)	1g	100,500	<i>Nature Communications</i> , 5 , 4016 (2014).

赤色ドーバンド



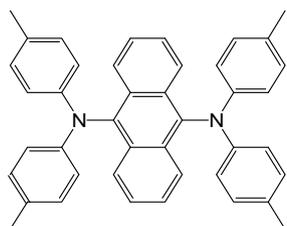
LT-N732 TBRb



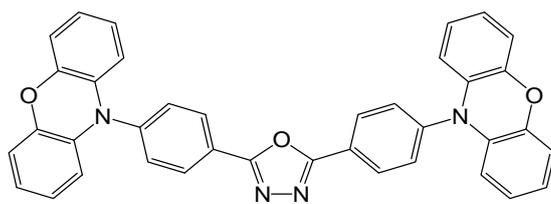
LT-N775 TXO-TPA

コード No.	メーカーコード	品名	蛍光波長 (溶媒)	容量	希望納入価格 (円)	参考文献
-	LT-N732	TBRb	571 nm (in CH ₂ Cl ₂)	1g	76,600	<i>Nature Communications</i> , 5 , 4016 (2014).
-	LT-N775	TXO-TPA	625 nm (film)	1g	153,400	<i>Adv. Mater.</i> , 26 (30), 5198–5204 (2014).
-	LT-N776	TXO-PhCz	570 nm (film)	1g	153,400	<i>Adv. Mater.</i> , 26 (30), 5198–5204 (2014).

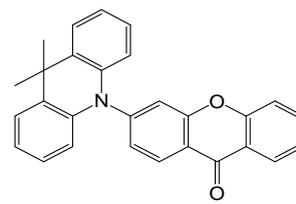
緑色ドーバンド



LT-N507 TTPA



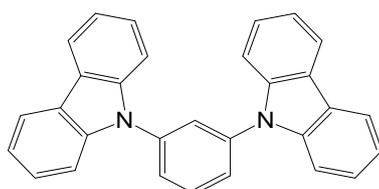
LT-N528 2PXZ-OXD



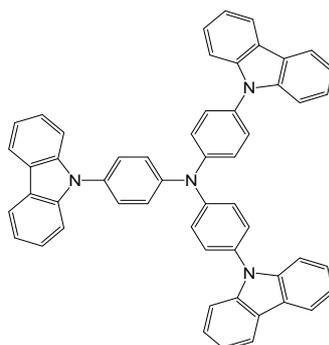
LT-N532 ACRXTN

コード No.	メーカーコード	品名	蛍光波長 (溶媒)	容量	希望納入価格 (円)	参考文献
-	LT-N507	TTPA	554 nm (in CH ₂ Cl ₂)	1g	74,000	<i>Nature Communications</i> , 5 , 4016 (2014).
-	LT-N528	2PXZ-OXD	502 nm (in Toluene)	1g	153,400	<i>J. Mater. Chem. C</i> , 1 , 4599 (2013).
-	LT-N532	ACRXTN	530 nm (in CH ₂ Cl ₂)	1g	356,900	<i>Nature Communications</i> , 5 , 4016 (2014).
-	LT-N536	DPAA-AF	499 nm (film)	1g	235,100	<i>Chem. Lett.</i> , 43 , 1017-1019 (2014).
-	LT-N538	AcPmBPX	490 nm (film)	1g	照会	<i>Dalton Transactions</i> , 44 (18), 8356-8359 (2015).
-	LT-N540	PxPmBPX	530 nm (film)	1g	251,000	<i>Dalton Transactions</i> , 44 (18), 8356-8359 (2015).
-	LT-N541	DHPZ-2BI	550 nm (in CH ₂ Cl ₂)	1g	179,600	<i>J. Mater. Chem. C</i> , 3 , 2175 (2015).
-	LT-N545	PXZ-DPS	507 nm (in Toluene)	1g	251,000	<i>Nature Photonics</i> , 8 , 326-332 (2014).

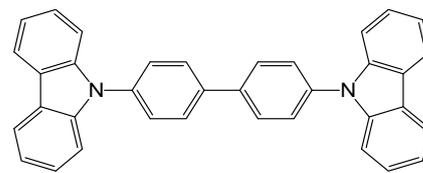
ホスト材料



LT-E107 MCP



LT-E207 TcTa



LT-E409 CBP

コード No.	メーカーコード	品名	蛍光波長 (溶媒)	容量	希望納入価格 (円)	参考文献
512-85611	LT-E107	MCP	360 nm (in THF)	1g	47,500	1. <i>J. Mater. Chem. C</i> , 2 , 8191 (2014). 2. <i>Chem. Commun.</i> , 51 , 3181 (2015).
-	LT-E207	TcTa	385 nm (in THF)	1g	31,600	<i>Nature Photonics</i> , 8 , 326-332 (2014).
556-04511	LT-E409	CBP	369 nm (in THF)	1g	42,400	<i>Nature Photonics</i> , 8 , 326-332 (2014).
-	LT-N484	CzSi	354 nm (in CH ₂ Cl ₂)	1g	129,500	1. <i>Adv. Mater.</i> , 26 (38), 6642-6646 (2014). 2. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 134 , 14706-14709 (2012).
558-05811	LT-N4006	PPT	351 nm (in CH ₂ Cl ₂)	1g	224,600	<i>Appl. Phys. Lett.</i> , 104 , 233304 (2014).
-	LT-N4072	PYD-2Cz	373 nm (in THF)	1g	148,000	<i>Chem. Mater.</i> , 25 , 3910-3920 (2013).
-	LT-N4060	DPEPO	311 nm (in CH ₂ Cl ₂)	1g	126,900	1. <i>Nature Materials</i> , 14 , 330-336 (2015). 2. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 134 , 14706-14709 (2012).
-	LT-N863	TmPyPB	353 nm (in CH ₂ Cl ₂)	1g	153,400	<i>Adv. Mater.</i> , 26 (30), 5198-5204 (2014).
-	LT-N4102	BCzTPA	397 nm (film)	1g	304,000	1. <i>Adv. Funct. Mater.</i> , 23 , 5550-5555 (2013). 2. <i>Adv. Mater.</i> , 24 , 3212-3217 (2012). 3. <i>J. Mater. Chem. C</i> , 3 , 1700 (2015).
-	LT-N4106	PPF	440 nm (in CH ₂ Cl ₂)	1g	153,400	<i>Chem. Commun.</i> , 48 , 9580-9582 (2012).

(U.MX.)

イオン交換樹脂 DOWEX™ Q&A

DOWEX™ (ダウエックス™) は、ダウ・ケミカル社が製造しているイオン交換樹脂で、水処理をはじめ、アミノ酸、糖などの化合物の精製や金属の除去など、様々な用途で使用されています。今回は、製品に対してよくいただくご質問についてお答えさせていただきます。



Q. 推奨する保管方法について教えてください。

A. 屋内冷暗所にて、高温多湿を避け、室温（0-30℃）にて保管をお願いいたします。

Q. イオン交換樹脂の取り扱い方を教えてください。

A. 通常の使用においては一晚純水に浸漬させます。

販売のイオン形（H 形、Cl 形）と異なるイオン形（例えば Na 形や OH 形）で使用される場合には薬液によりイオン形を交換して使用することができます（強酸性陽イオン交換樹脂を Na 形として使用する場合、1N NaCl 溶液にて再生・リンスを行ってください）。

有機溶媒などの精製では樹脂を乾燥させてから使用する場合もございます。

乾燥温度は樹脂の耐用温度を超えない範囲*1)で行うようにして下さい。

*1) イオン交換樹脂の使用条件

・ 温度

強酸性陽イオン交換樹脂 120℃

強塩基性陰イオン交換樹脂 I 型 60℃(OH 形)、100℃(Cl 形)

・ pH 0-14

強酸性陽イオン交換樹脂、強塩基性陰イオン交換樹脂 I 型

Q. イオン交換樹脂を使用するにあたり注意点はありますか？

A. 硝酸などの酸化剤は、条件によってはイオン交換樹脂と化学反応を起し、樹脂を劣化させたり、時には爆発的に反応することがあります。

眼・顔面の保護のため、安全メガネを着用してください。眼との接触があった場合、大量の水で洗眼して下さい。

また床へ流出した場合は滑りやすく危険です。すぐにふき取るようにして下さい。詳細は SDS をご参照願います。

Q. イオン交換樹脂のイオン形の変換方法を教えてください。

A. 強酸性陽イオン交換樹脂

・ H→Na 形：イオン交換樹脂をカラムに詰め、0.5-2.0 %の NaCl もしくは NaOH を 2-4 BV*2) 通液させる。

このとき液の接触時間は最低 15 分以上とする。

（イオン形が変換されている間は酸性もしくは中性の溶液が流出する）

・ H→K 形：0.5M(～3wt%)の KOH を 3-4.5 BV*2) 通液させる。

・ Na→H 形：5-8%の HCl を 5-6 BV*2) 通液させ、純水で pH が中性付近になるまで洗浄する。

強塩基性陰イオン交換樹脂

・ Cl→OH 形：イオン交換樹脂をカラムに詰め、4%の NaOH を用いて 5-10 BV*2) 通液する。このとき液の接触時間が最低 1 時間以上になるようゆっくり通液する。その後、純水で流出液の pH が中性付近になるまで洗浄する。

弱塩基性陰イオン交換樹脂

・ Cl→OH 形：イオン交換樹脂をカラムに詰め、4-8%の NaOH を 2-4 BV*2) 通液する。接触時間は最低 30 分以上とする。流出液の pH が中性付近になるまで純水で洗浄する。

*2) BV (Bed Volume)：充てんしたイオン交換樹脂体積量を 1BV とする。

● ファインメッシュシリーズ

	コード No.	品名	容量	希望納入価格(円)	
強酸性陽イオン交換樹脂(H形)	322-97561	ダウエックス™ 50W×2 50-100 メッシュ	100mL	7,000	
	324-97565		500mL	19,000	
	325-97551	ダウエックス™ 50W×2 100-200 メッシュ	100mL	7,000	
	327-97555		500mL	19,000	
	359-27261	ダウエックス™ 50W×2 200-400 メッシュ	100mL	7,000	
	351-27265		500mL	19,000	
	356-27271	ダウエックス™ 50W×4 50-100 メッシュ	100mL	7,000	
	358-27275		500mL	19,000	
	329-97571	ダウエックス™ 50W×4 100-200 メッシュ	100mL	7,000	
	321-97575		500mL	19,000	
	353-27281	ダウエックス™ 50W×4 200-400 メッシュ	100mL	7,000	
	355-27285		500mL	19,000	
	323-97591	ダウエックス™ 50W×8 50-100 メッシュ	100mL	7,000	
	325-97595		500mL	19,000	
	328-97541	ダウエックス™ 50W×8 100-200 メッシュ	100mL	7,000	
	320-97545		500mL	19,000	
	326-97581	ダウエックス™ 50W×8 200-400 メッシュ	100mL	7,000	
	328-97585		500mL	19,000	
	強塩基性Ⅰ型陰イオン交換樹脂(Cl形)	323-97471	ダウエックス™ 1×2 50-100 メッシュ	100mL	7,000
		325-97475		500mL	19,000
326-97461		ダウエックス™ 1×2 100-200 メッシュ	100mL	7,000	
328-97465			500mL	19,000	
352-27251		ダウエックス™ 1×2 200-400 メッシュ	100mL	7,000	
354-27255			500mL	19,000	
320-97481		ダウエックス™ 1×4 20-50 メッシュ	100mL	7,000	
322-97485			500mL	19,000	
327-97511		ダウエックス™ 1×4 50-100 メッシュ	100mL	7,000	
329-97515			500mL	19,000	
320-97501		ダウエックス™ 1×4 100-200 メッシュ	100mL	7,000	
322-97505			500mL	19,000	
355-27241		ダウエックス™ 1×4 200-400 メッシュ	100mL	7,000	
357-27245			500mL	19,000	
324-97521		ダウエックス™ 1×8 50-100 メッシュ	100mL	7,000	
326-97525			500mL	19,000	
327-97491		ダウエックス™ 1×8 100-200 メッシュ	100mL	7,000	
329-97495			500mL	19,000	
321-97531		ダウエックス™ 1×8 200-400 メッシュ	100mL	7,000	
323-97535			500mL	19,000	

ダウエックスは、ザ・ダウケミカルカンパニー又はその関連会社の商標です。

● 取り扱い製品一覧

	コード No.	品名	容量	希望納入価格(円)
強酸性カチオン交換樹脂	357-14371	ダウエックス™ HCR-S	100mL	4,500
	353-14373		1000mL	16,000
	354-14381	ダウエックス™ モノスフィア™ 650C (H)	100mL	5,000
	350-14383		1000mL	18,000
	354-14401	ダウエックス™ マラソン™ C-10	100mL	5,000
	350-14403		1000mL	18,000
弱塩基性アニオン交換樹脂	350-14481	ダウエックス™ 66	100mL	5,000
	356-14483		1000mL	18,000
	357-14491	ダウエックス™ マラソン™ WBA	100mL	5,000
	353-14493		1000mL	18,000
	350-14501	ダウエックス™ モノスフィア™ 77	100mL	5,500
	356-14503		1000mL	19,000
タイプⅠ 強塩基性アニオン交換樹脂	358-14421	ダウエックス™ マラソン™ A	100mL	5,000
	354-14423		1000mL	18,000
	352-14441	ダウエックス™ マラソン™ MSA	100mL	5,000
	358-14443		1000mL	18,000
	355-14431	ダウエックス™ モノスフィア™ 550A (OH)	100mL	5,500
	351-14433		1000mL	19,000
タイプⅡ 強塩基性アニオン交換樹脂	353-14471	ダウエックス™ 22	100mL	5,000
	359-14473		1000mL	18,000
	356-14461	ダウエックス™ MSA-2	100mL	5,500
	352-14463		1000mL	18,000
	359-14451	ダウエックス™ マラソン™ A2	100mL	5,500
	355-14453		1000mL	18,000

TM:ザ・ダウケミカルカンパニー又はその関連会社の商標です。

(M.M.)

ポリマーの分析に最適です。

GPC 用溶媒

GPC 用溶媒はポリマーの溶解・分析時の加熱による溶媒の着色が無いことを確認した溶媒で、安心して GPC 分析にご使用いただけます。

加熱着色試験の他、水分、過酸化化物、不揮発物、不純物による屈折率の変化や紫外線吸収を保証しており、GPC の溶離液調製に最適です。

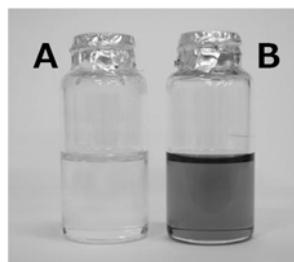
このたび GPC 溶媒シリーズにヘキサフルオロ IPA(2-プロパノール)を追加しました。

規格例(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール)

試験項目	規格値
外観	無色澄明の液体
密度(20°C)	1.617-1.624 g/mL
吸光度(200nm)	0.05 以下
吸光度(220nm)	0.03 以下
吸光度(240nm)	0.02 以下
吸光度(254~400nm)	0.01 以下
GPC 試験適合性	試験適合
水分	0.03 %以下
不揮発物	0.001 %以下
酸 (HF として)	0.001 %以下
過酸化化物 (H ₂ O ₂ として)	5 ppm 以下
含量(cGC)	99.5 %以上

加熱着色試験結果 (1-クロロナフタレン)

一般的な 1-クロロナフタレンは 250°C で加熱すると変色し装置やカラムに影響を与えることがあります。新製品の GPC 用グレード品は精製により着色成分を除去していますので安心してご使用いただけます。



250°C・180 分加温後の外観

A : GPC 用

B : 当社従来品

コード No.	品名	容量	希望納入価格(円)
New 082-10311	1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol	100mL	20,000
New 084-10315		500mL	80,000

コード No.	品名	容量	希望納入価格(円)
036-24481	Chloroform (Stabilizer:Ethanol)	1L	3,750
032-24483		3L	9,700
033-24491	Chloroform, Amylene added	1L	3,800
039-24493		3L	9,800
034-24541	1-Chloronaphthalene	1L	35,000
043-33841	o-Dichlorobenzene	1L	3,000
049-33843		3L	8,000
045-33921	N,N-Dimethylacetamide	1L	8,000
041-33923		3L	18,000
046-33831	N,N-Dimethylformamide	1L	4,400
042-33833		3L	11,000
048-33911	Dimethyl Sulfoxide	1L	6,000
044-33913		3L	14,000
134-18521	1-Methyl-2-pyrrolidone	1L	7,000
130-18523		3L	16,000
205-20071	Tetrahydrofuran, Stabilizer Free	1L	6,300
201-20073		3L	13,750
209-20091	Tetrahydrofuran, with Stabilizer	1L	6,400
205-20093		3L	14,000
202-20101	1,2,4-Trichlorobenzene*)	1L	11,500
208-20103		3L	27,000

*) 法的規制はありませんが微量の PCB の存在があるため、「1,2,4-トリクロロベンゼン」を購入の際は試験・研究用に使用することを確認する証が必要です。詳しくは当社代理店にお問い合わせ下さい。

(K.K.)

薄層クロマトグラフ用 TLC プレート

シリカゲル 70 TLC プレート-ワコー

シリカゲル TLC プレート-ワコーは、細孔径 7nm (70 Å) の多孔質シリカゲルをガラス板上に均一に塗布した TLC プレートです。

紫外線(254nm)の照射により緑色の蛍光を発する蛍光物質を添加している 70F₂₅₄、赤・緑・青の三種の蛍光物質を添加した 70FM、蛍光物質不含のシリカゲル 70 の各種プレートを取扱っています。

シリカゲル 70F₂₅₄TLC プレート-ワコーは、分離されたスポットが紫外線 (254nm) の照射により緑色地に暗いスポットとして観察されます。シリカゲル 70FM TLC プレート-ワコーは広領域紫外線(λ=250~400nm)の照射により、白色地に赤や青などその物質特有の有色スポットが観察されます。シリカゲル 70 TLC プレート-ワコーは発色試薬の噴霧処理によりスポットを検出します。

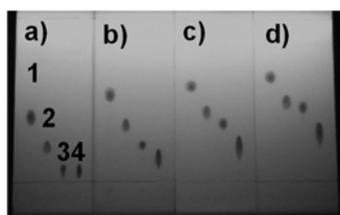
特長

- 粒子径の均一なシリカゲルを使用する事で分離能が向上
- 蛍光物質の異なる製品をラインアップ、使い分けが可能

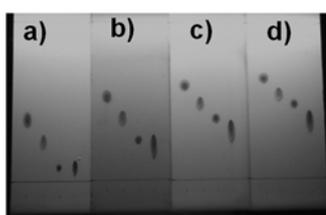
実験例

- 標準試料の展開

シリカゲル 70F₂₅₄TLC プレート-ワコー



A 社同等品



- 生薬標準品の展開

シリカゲル 70F₂₅₄TLC プレート-ワコー



A 社同等品



物性情報

シリカゲルの粒子径	5-15 μm
シリカゲルの細孔径	7 nm (70 Å)
シリカゲルの比表面積	450 m ² /g
シリカゲルの細孔容量	0.8 mL/g
シリカゲル層の厚さ	230~250 μm
支持体	ガラスプレート
蛍光指示薬	
70F ₂₅₄ TLC プレート-ワコー	単色蛍光物質(254nm)
70FM TLC プレート-ワコー	混合蛍光物質(250~400nm)
70 TLC プレート-ワコー	不含

実験条件

- 【試料】 1.カフェイン 3.p-アセトアミドフェノール
2.ナプロキセン 4.p-ヒドロキシ安息香酸
- 【展開溶媒】 クロロホルム:メタノール=
- a) 95:5 b) 90:10 c) 85:15
d) 80:20 (いずれも v/v)
- 【検出】 UV 254nm
- 【展開距離】 10cm

実験条件*

- 【試料】 サイコサポニン a
- 【展開溶媒】 酢酸エチル:エタノール:水 = 8:2:1 (v/v/v)
- 【呈色試液】 4-ジメチルアミノベンズアルデヒド試液
- 【使用法】 噴霧後 105°C で 5 分間加熱
- 【展開距離】 10cm

*日本薬局方 第 16 局 「サイコ」 確認試験(2)

コード No.	品名	層厚(mm)	容量	希望納入価格(円)
199-17813	シリカゲル 70F ₂₅₄ TLC プレート-ワコー	0.25	10 枚 (5cm×10cm)	2,900
193-17816			200 枚 (5cm×10cm)	25,500
197-17814			100 枚 (5cm×20cm)	22,500
193-17811			25 枚 (20cm×20cm)	16,800
196-17884	シリカゲル 70FM TLC プレート-ワコー (広領域紫外線 250~400nm 対応)	0.25	10 枚 (5cm×10cm)	3,000
198-17883			100 枚 (5cm×20cm)	24,500
192-17881			25 枚 (20cm×20cm)	19,500
199-17874	シリカゲル 70 TLC プレート-ワコー (蛍光剤不含タイプ)	0.25	10 枚 (5cm×10cm)	2,700
191-17873			100 枚 (5cm×20cm)	22,500
195-17871			25 枚 (20cm×20cm)	16,000

【関連製品】 アミノプロピル化シリカゲルプレートもございます。

コード No.	品名	層厚(mm)	容量	希望納入価格(円)
143-08641	NH ₂ シリカゲル 60F ₂₅₄ プレート-ワコー (アミノプロピル化シリカゲル)	0.25	100 枚 (2.5cm×6.6cm)	20,500
146-08631			25 枚 (20cm×20cm)	39,000
149-08621		0.5	10 枚 (20cm×20cm)	35,000
145-08721		0.75	10 枚 (20cm×20cm)	58,000

(G.TK.)

