

学位論文審査結果の概要

氏名	佐々木 春菜
学位論文審査委員氏名	主査 吉澤 篤
	副査 阿部 敏之
	副査 岡崎 雅明
	副査 澤田 英夫
	副査 鷺坂 将伸
論文題目	Spontaneous symmetry breaking in the mesophase of an achiral flexible liquid crystal trimer (フレキシブルなアキラル三量体液晶が形成する中間相における自発的対称性の破れ)
審査結果の概要（2,000 字以内）	
<p>平成 30 年 2 月 8 日に上記の委員により本博士論文の審査を実施した。提出された論文は予備審査での指摘を踏まえ修正されたもので、序章およびそれぞれ独立の 4 章からなり、アキラルな三量体液晶が発現したキラリティーとそれに由来するナノ構造について記載されている。アキラルな分子によるキラルドメインの形成はソフトマター分野で活発に研究されている。その中に、光学的に等方で逆の旋光性をもつドメインからなるキラルコングロメレートがある。それらは、そのナノ構造をもとに、スポンジ相、ヘリカルナノフィラメント（HNF）相およびヘリカルナノクリスタリン相の 3 種類に分類されている。特にテクスチャーが暗いものをダークコングロメレート（DC）相としてまとめて扱っている。DC 相は自発的鏡面对称性の破れという基礎研究のみならず、内部に空孔を有することからナノ複合材料とし太陽電池や有機半導体への応用が期待されている。本研究では新しいメカニズムによるキラリティー発現とそれを用いたナノ構造の構築を目的としている。</p> <p>具体的には以下の内容からなる。（1）3 つのフェニルピリミジン基からなる三量体液晶の混合により、HNF 相が発現した。これは、柔らかい三量体液晶において HNF 相が発現した初めての例であるが、その形成メカニズムは層キラリティーにより説明できることがわかった。（2）2 つのフェニルピリミジン基とビフェニル基からなる新規なアキラル三量体液晶において DC 相が発現した。分子間相互作用により三量体液晶分子のコンフォメーションがツイスト型になり、それにより層がねじれてキラルドメインが形成されたと説明している。これは、従来とは異なるキラル発現メカニズムである。（3）この三量体液晶による DC 相のナノ構造を原子間力顕微鏡（AFM）および透過型電子顕微鏡（SEM）で観測した。その結果、空気－液晶界面では空孔がハニカム状に規則正しく配列し、ジャイロイド型のキュービック構造から構成されており、一方、内部はスポンジ状であることがわかった。従来の DC 相とは異なるナノ構造を形成していた。（4）この三量体液晶にアゾベンゼンを導入し、光刺激による構造変化を調べた。光照射による可逆的なキラリティースイッチが起こり、それを分子間</p>	

相互作用由来のコンフォメーション変化で説明している。さらには光照射によりナノ構造の制御が可能であることがわかった。以上から、アキラル三量体液晶が従来とは異なるメカニズムでキラリティーを発現し、新規なナノ構造を構築していることを示した。さらに、光刺激によるキラリティースイッチによるナノ構造制御の方法論を報告した。

上記の内容について質疑応答がなされた。分子間相互作用の設計に関することおよびナノ構造形成に及ぼす界面張力の影響について説明が不足していた。本審査での質疑を踏まえ、平成 30 年 2 月 19 日に公聴会を実施した。参考論文として出版済みの査読付き英文原著論文 3 編が挙げられており、いずれも申請者が第 1 著者の英文本論文であり、機能創成科学専攻の内規を満たしている。以上から提出された論文が学位申請論文として適合していると判断し、合格とした。

#### 学位論文の基礎となる参考論文

1. Supramolecular Bent Configuration Composed of Achiral Flexible Liquid Crystal Trimers Exhibiting Chiral Domains with Opposite Handedness, H. Sasaki, Y. Takanishi, J. Yamamoto, A. Yoshizawa, ***J. Phys. Chem. B***, 2015, **119**, 4531–4538 (DOI: 10.1021/jp512710r).
2. Achiral flexible liquid crystal trimers exhibiting chiral conglomerates, H. Sasaki, Y. Takanishi, J. Yamamoto, A. Yoshizawa, ***Soft Matter***, 2016, **12**, 3331–3339 (DOI: 10.1039/C5SM02969D).
3. Achiral flexible liquid crystal trimers exhibiting gyroid-like surfaces in chiral conglomerate phases, H. Sasaki, Y. Takanishi, J. Yamamoto, A. Yoshizawa, ***Soft Matter***, 2017, **13**, 6521–6528 (DOI: 10.1039/C7SM01499F).