

ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS, QUIMICAS
Y NATURALES DE ZARAGOZA

CRISTALES LIQUIDOS

DISCURSO DE INGRESO LEIDO POR EL ACADEMICO ELECTO

Ilmo. Sr. D. ENRIQUE MELENDEZ ANDREU

*EN EL ACTO DE SU RECEPCION SOLEMNE
CELEBRADO EL DIA 2 DE FEBRERO DE 1982*

Y

DISCURSO DE CONTESTACION POR EL ACADEMICO

Ilmo. Sr. D. CELSO GUTIERREZ LOSA



Z A R A G O Z A

1 9 8 2

-F
9

ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS, QUIMICAS
Y NATURALES DE ZARAGOZA



CRISTALES LIQUIDOS

DISCURSO DE INGRESO LEIDO POR EL ACADEMICO ELECTO

Ilmo. Sr. D. ENRIQUE MELENDEZ ANDREU

*EN EL ACTO DE SU RECEPCION SOLEMNE
CELEBRADO EL DIA 2 DE FEBRERO DE 1982*

Y

DISCURSO DE CONTESTACION POR EL ACADEMICO

Ilmo. Sr. D. CELSO GUTIERREZ LOSA



Z A R A G O Z A

1 9 8 2

Depósito legal: Z. 72—1982
Imprime:
Cooperativa de Artes Gráficas
LIBRERIA GENERAL
Pedro Cerbuna, 23
Zaragoza

CRISTALES LIQUIDOS

por el

ILMO. SR. D. ENRIQUE MELÉNDEZ ANDREU

Excmo. Sr. Presidente,

Ilmos. Srs. Académicos,

Señoras y Señores:

Quisiera que mis primeras palabras no fueran una protocolaria expresión de gratitud hacia los que me habéis elegido Miembro de esta Academia. Por ello os ruego me permitais hacer uso de las que dirigí a nuestro Excmo. Sr. Presidente, en contestación a su notificación de la elección, por considerarlas mucho más naturales, directas y espontáneas que las que ahora pudiera hilvanar.

Decía entonces: "Deseo expresar mi agradecimiento a la Academia, en la persona de su Presidente, por la distinción con que me honra. El ser admitido en esa Corporación representa para mí, como universitario, científico y zaragozano, un honor, del que más que mis hipotéticos méritos, han de responder actuaciones futuras. Quiero, por tanto, Sr. Presidente, expresarle mi deseo de colaboración sin reservas en las tareas que la Academia juzgue oportunas".

Hoy, en este solemne momento, sólo me queda hacer públicos esos sentimientos y repetir: Muchas gracias.

Varias son las razones que me han conducido a la elección del tema de la disertación que tengo el honor de presentaros.

En primer lugar el que nuestra aportación personal se haya desarrollado íntegramente en la Facultad de Ciencias de Zaragoza. Aunque la idea inicial surgió con motivo de otros trabajos, ha sido aquí, en los últimos seis años, donde se ha podido plasmar en realidades, gracias, sobre todo, al trabajo de un selecto equipo de colaboradores del que doy cumplida referencia en la Bibliografía.

En segundo lugar se trata de un tema amplio, de resonancia pluridisciplinar, acorde con la denominación de esta Academia. Creo que el riesgo que supone la incursión en campos especializados quedará minimizado por vuestra benevolente comprensión.

Y por último su indudable actualidad, favorecida no sólo por el interés teórico del conocimiento de algo nuevo, sino también por el interés práctico de espectaculares aplicaciones.

1. INTRODUCCION

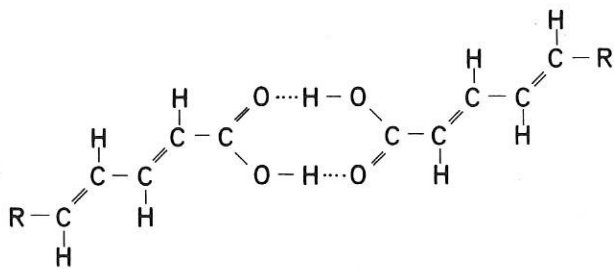
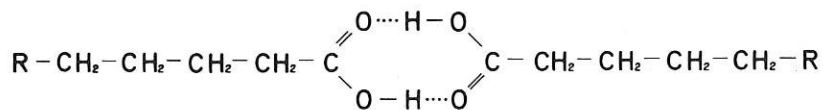
Los cristales líquidos representan un estado de la materia intermedio entre las fases sólida y líquida. No poseen la rígida ordenación molecular tridimensional de un cristal, ni el desorden característico de un líquido isotrópico. Las agrupaciones moleculares del cristal líquido tienen un cierto grado de orden mono o bidimensional, por lo que en compuestos que presentan este estado se reúnen propiedades físicas de cristal y de líquido. Estas fases intermedias pueden conseguirse por calefacción del sólido por encima de su punto de fusión - cristales líquidos termótropos - o por disolución a concentraciones adecuadas - cristales líquidos liótropos -. En ambos casos, el grado de orden existente condiciona la aparición de diferentes tipos de fases: esméctica, nemática, ..., y dentro de estas, de diferentes polimorfos, y aún de diferentes texturas, apreciables con un microscopio de luz polarizada. Hoy día se conoce bastante bien el comportamiento macroscópico de los cristales líquidos, en particular de sus propiedades continuas, pero el conocimiento a nivel molecular está mucho menos avanzado.

La primera descripción de un compuesto con comportamiento anómalo en la fusión se debe al botánico Reinitzer en 1888¹. Lehmann², al año siguiente acuña el término cristales líquidos, Friedel³ en 1922 el de estados mesomorfos, y Zocher⁴ en 1929 el de mesofases, los dos últimos con la intención de zanjar la polémica entre cristales líquidos o líquidos cristalinos. Es también Friedel quien da nombre a las diferentes mesofases y texturas conocidas hasta ese momento. Numerosos trabajos de esa época amplían el conocimiento físico-químico de la nueva curiosidad científica. Y el tema comienza a interesar a los biólogos que encuentran en las mesofases liótropas propiedades compatibles con las de las macromoléculas específicas de la materia viva⁵. Durante bastantes años las investigaciones sobre cristales líquidos se orientaron preferentemente en esa dirección, hasta que hacia 1960, con las perspectivas de rentables aplicaciones técnicas, se desarrolló el estudio sistemático, síntesis, propiedades, y modelos teóricos, de todo tipo de compuestos mesógenos. De algunas decenas de cristales líquidos descritos hasta esa fecha se pasó a cerca de cinco mil en 1974 y aproximadamente el doble en la actualidad.

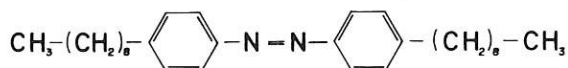
Nuestra atención e interés, y nuestra contribución como químicos orgánicos - unos 150 mesógenos nuevos - se centra principalmente en el estudio de la estructura

molecular en relación con la mesogenia de los compuestos preparados.

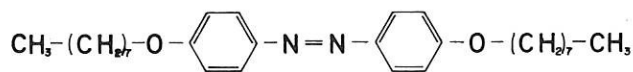
Como norma general se admite que las moléculas mesógenas son alargadas y más anchas que gruesas, aunque al existir rotación sobre el eje molecular más largo, el volumen real ocupado por la molécula es de apariencia cilíndrica. También se admite que para que se forme un cristal líquido la molécula debe ser suficientemente rígida. Un ejemplo ya clásico lo constituyen los ácidos grasos saturados e insaturados⁶:



Los dímeros de los ácidos saturados, con cadenas flexibles, no forman mesofases, mientras que los de los ácidos 2,4 diinsaturados tienen suficiente rigidez en su núcleo central y forman mesofases nemáticas. Diferentes teorías estadístico-moleculares que intentan explicar el comportamiento de los cristales líquidos tratándolos como partículas sólidas⁷, han tenido un éxito limitado porque modificaciones mínimas de la estructura afectan enormemente a las propiedades mesógenas. Consideremos, por ejemplo, las dos moléculas siguientes⁸:



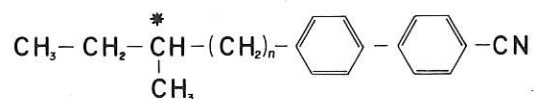
C-S_B, 37°; S_B-S_A 40°; S_A-I, 53°



C-N, 120°; N-I, 190°

Las dos tienen el mismo núcleo central rígido, el mismo número de átomos en las cadenas terminales, y su geometría - forma de varilla - difiere sólo en las pequeñas variaciones de las longitudes y ángulos de enlace C-C-C y C-O-C. A pesar de ello su comportamiento mesógeno es completamente diferente: la primera presenta dos fases esmécticas y la segunda una nemática. La teoría estadístico-molecular de partículas sólidas predice comportamientos similares, pero para un químico las diferencias observadas son justificables e incluso predecibles, si se piensa que las interacciones conjugativas entre las funciones alquiloxy y los anillos bencénicos de la segunda estructura hacen aumentar la anisotropía de la polarizabilidad y las atracciones intermoleculares, lo que conlleva un incremento de las temperaturas de transición, y la aparición de una mesofase menos ordenada.

Otro ejemplo significativo nos lo proporciona el estudio de moléculas quirales de la serie S⁹.



Todos los compuestos con $n = 1, 2, \text{ ó } 3$, dan mesofases nemático-colestéricas. Sin embargo, mezclas apropiadas de $n = 1$ y $n = 2$, o de $n = 2$ y $n = 3$ dan nemáticos sin actividad óptica. La interpretación intuitiva de un químico es que, al cambiar el carbono asimétrico de un lugar par a un lugar impar en la cadena, se invierte el sentido de la hélice colestérica, por lo que en mezclas adecuadas par-impar se anulan los poderes rotatorios.

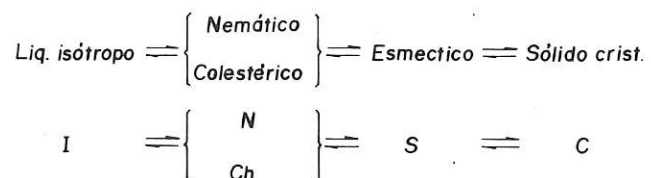
Podemos concluir, generalizando, que pequeñas diferencias estructurales, por sutiles que parezcan, afectan profundamente a las propiedades mesógenas. Para comprender bien lo que ocurre hay que considerar a la molécula generadora de mesofases como una entidad dinámica, constituida por un núcleo suficientemente rígido y cadenas laterales relativamente flexibles. En la molécula pueden existir rotaciones parciales e interacciones electrónicas que influyen la anisotropía de las propiedades moleculares, la que a su vez determina la anisotropía de las interacciones intermoleculares - atracciones y repulsiones - que son las responsables de la formación de mesofases. Sobre estas bases se asientan los modelos teóricos de campo molecular continuo¹⁰, el de Maier - Saupe¹¹, y el más reciente de De Gennes¹². Actualmente asistimos a intentos de globalización y unificación de las diversas teorías así como a los primeros ensayos

de simulación por computador^{13,14}.

Algo se ha avanzado en la interpretación teórica de la fenomenología a nivel molecular de los cristales líquidos, pero la experiencia y las reglas empíricas de ella derivadas, constituyen todavía el método normal de abordar el estudio de nuevas familias de compuestos mesógenos.

2. TIPOS DE MESOFASES

En los ejemplos considerados anteriormente hemos tenido ocasión de mencionar como mesofases termótropas la esméctica, la nemática, y la colestérica considerada por algunos autores como una variedad nemática (nemática enroscada, helicoidal o nemático-colestérica). Comentamos a continuación las ideas en vigor sobre estas mesofases, siguiendo la clasificación según grados de ordenación crecientes:



La desaparición de la fase sólida al calentar es el punto de fusión y la aparición del líquido isótropo el punto de aclaramiento. Algunos mesógenos, los llamados enantiótropos, producen mesofases tanto en el proceso de calefacción del cristal como en el de enfriamiento del líquido isótropo. Otros, los monótropos, sólo las producen en el proceso de enfriamiento del líquido con un significativo retraso en el punto de solidificación.

2.1. Mesofases nemáticas

Las mesofases nemáticas tienen ordenación molecular monodimensional consistente en la alineación paralela de los ejes moleculares mayores que produce fuerte birrefringencia del material y más concretamente birrefringencia positiva, lo que indica

que el eje óptico coincide con el eje más largo de la molécula (Fig. 1).

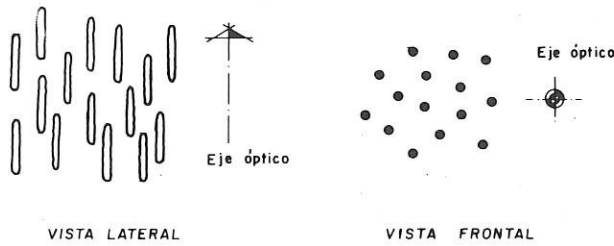


Figura 1

La agitación térmica produce desviaciones en la alineación de las moléculas, y el grado de paralelismo con relación a una referencia externa se especifica mediante un parámetro de orden, S , que para moléculas de tipo varilla es $S = (3\cos^2\theta - 1)/2$. Una alineación paralela con relación a la referencia se traduce por $S = 1$, una alineación perpendicular por $S = 1/2$ y una distribución al azar por $S = 0$.

Además de esta ordenación nemática clásica en la que el único elemento de orden es el paralelismo entre moléculas, se ha postulado por de Vries^{15,16} la existencia de otras fases nemáticas, en las que pequeños grupos de moléculas tienen sus centros de gravedad en un plano perpendicular u oblicuo a los ejes mayores moleculares: son las fases cibotáctica normal y cibotáctica oblicua (Fig. 2).

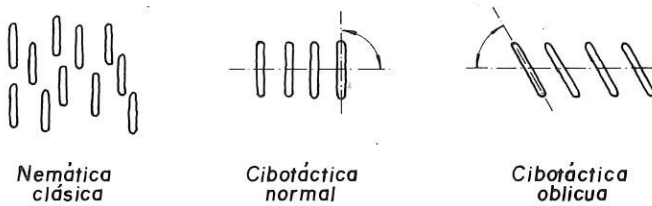


Figura 2

2.2. Mesofases colestéricas

Los cristales líquidos colestéricos fueron los primeros descritos por Reinitzer¹ y su nombre recuerda que fué en derivados del colesterol donde inicialmente se observó el fenómeno de mesogenia. Sin embargo no son sólo los miembros de la familia del

colesterol los que originan este tipo de mesofase; otros mesógenos con centros asimétricos o mezclas de mesógenos con compuestos ópticamente activos pueden producir mesofases colestéricas.

Tales mesofases se describen como estructuras nemáticas planas en las que existe un ángulo de giro de una capa a la siguiente. Por esta razón se denominan a veces fases nemáticas enroscadas, o helicoidales¹⁷, definidas por el paso de hélice P . (Fig. 3) en condiciones determinadas. Existen, por supuesto, hélices derechas e izquierdas pudiendo conocerse la quiralidad y el paso de hélice por medidas ópticas

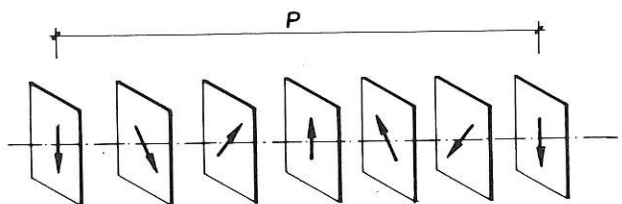


Figura 3

La teoría nemático-helicoidal se basa en la observación experimental de que cuando un isómero óptico puro con un solo centro asimétrico presenta una transición $Ch - I$ a una temperatura dada, el racémico del mismo compuesto sufre a esa misma temperatura una transición $N - I$ ^{18,19}. Gray⁹ ha establecido también una relación entre la quiralidad de la hélice, la configuración absoluta y la estructura molecular de los colesteroógenos no esteroides.

2.3. Mesofases esmécticas

Las mesofases esmécticas poseen un grado de orden mayor que las nemáticas; la ordenación es bidimensional y en consecuencia son más viscosas y ocurren a temperaturas más bajas. Se han diferenciado al menos ocho modificaciones polimorfas esmécticas que se denominan $S_A, S_B, S_C \dots$ ²⁰, según el orden de su descubrimiento. Como se conocen bastantes compuestos capaces de desarrollar hasta cinco mesofases, se ha podido confeccionar la siguiente secuencia de polimorfos esmécticos atendiendo a su estabilidad y orden de aparición:

$$C \rightarrow S_E \text{ o } S_G, S_B, S_F, S_C, S_D, S_A$$

siendo S_A el más desordenado y S_E y S_G los que poseen mayor ordenación. De otros polimorfos como el S_H , S_J , y S_O , poco se sabe pues sólo hay alguna indicación de su existencia mediante estudios de Rayos X^{21,22}. De todos ellos, los más corrientes son los S_A , S_B y S_C (Fig. 4): los demás se han observado en un número muy limitado de compuestos por lo que de momento sólo representan ejemplos aislados de exclusivo interés teórico.

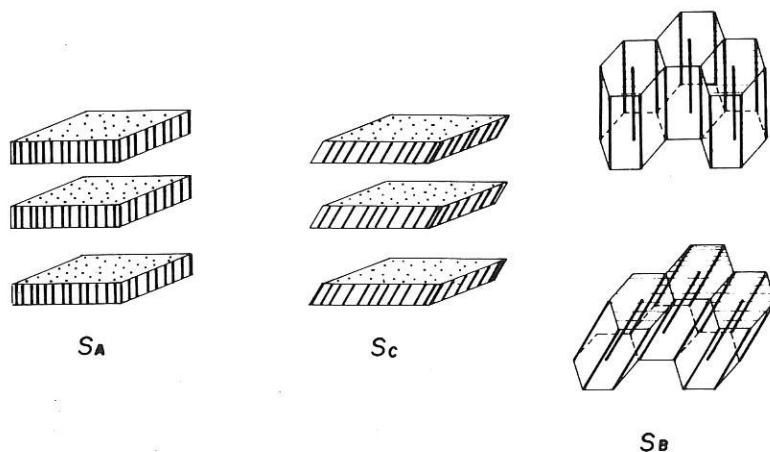


Figura 4

La inclusión de una mesofase esméctica en un tipo determinado de polimorfo se efectúa por estudio del diagrama de Rayos X, por examen microscópico de su textura, o como consecuencia de su miscibilidad con polimorfos conocidos.

La fase S_A , la más común de las mesofases esmécticas, es la que aparece a temperaturas más altas en compuestos con polimorfismo esméctico. Por calefacción se transforma en un nemático o colestérico, o en el líquido isotrópico. Las moléculas, paralelas según su eje más largo, se agrupan en capas normales a dichos ejes. Dentro de cada capa no existe un orden definido; las moléculas pueden rotar libremente sobre su eje, siendo las fases S_A ópticamente uniaxiales. Las capas pueden curvarse por efecto de fuerzas débiles, lo que origina una textura cónico-focal característica, que topológicamente responde a los conocidos cíclidos de Dupin²³.

La estructura de los esmécticos C es similar a la de los A pero los ejes

moleculares no son ortogonales con respecto a los planos de las capas, de ahí su carácter óptico biaxial positivo. Otra consecuencia de la inclinación molecular es que el grosor de la capa es menor que el de la S_A . El ángulo de inclinación puede ser constante o dependiente de la temperatura²⁴ lo que provoca la subdivisión en mesofases S_{C_1} y S_{C_2} respectivamente²⁵. Por calefacción se origina el líquido isotropo, un S_A , o un nemático.

Siguiendo un orden creciente de ordenamiento, los esmécticos B, presentan en cada capa la rigidez y periodicidad de un sólido bidimensional. Las moléculas están empaquetadas hexagonalmente y los procesos rotacionales son coordinados. Los ejes moleculares pueden ser perpendiculares al plano de la capa, o inclinados - estructura monoclinica pseudo-hexagonal²⁶ -, por lo que el carácter óptico cambia de uniaxial a biaxial²⁰. Puesto que estas diferencias son análogas a las existentes entre S_A y S_C se ha propuesto que la S_B inclinada constituya un nuevo tipo de mesofase: la S_H ²¹.

2.4. Estado actual

La clasificación expuesta, basada sobre todo en los trabajos del equipo de Halle, es la que se utiliza universalmente.

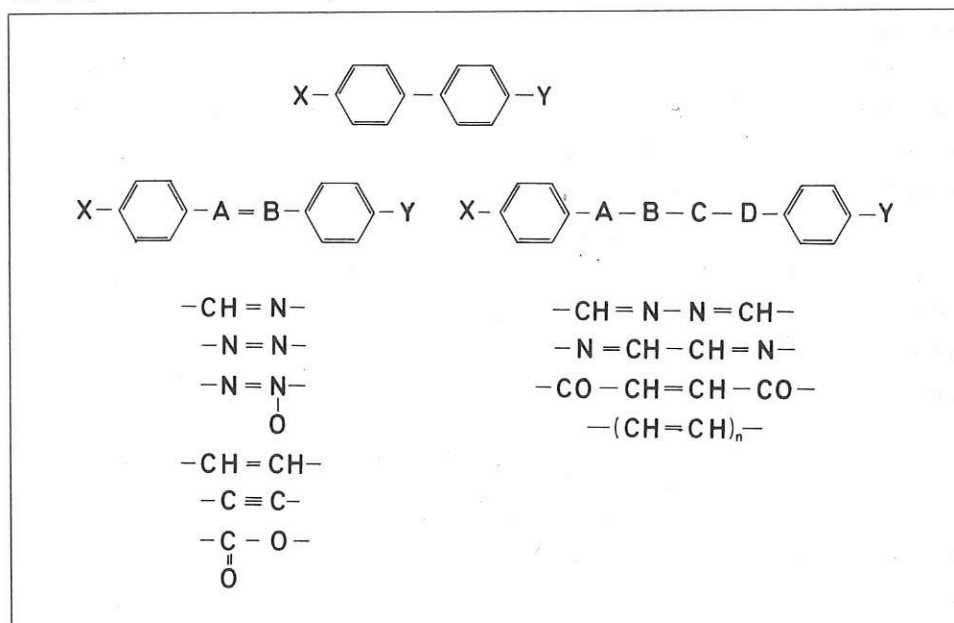
Sin embargo, en las últimas reuniones y congresos sobre cristales líquidos, se viene postulando la necesidad de cambiar las bases de la clasificación atendiendo más a aspectos estructurales de las mesofases - formación de capas, acoplamiento rotacional, acoplamiento translacional, rotación molecular, etc...- que a sus propiedades ópticas, de miscibilidad, u otras, lo que permitiría tratar conjuntamente los tres tipos de mesofases y sus polimorfos así como las nuevas fases que se van descubriendo: discóticos^{27,28}, nemáticos reentrantes²⁹, esmécticos C_3 ³⁰, y otros tipos de esmécticos A³¹. También se puede conseguir una mejor racionalización de las diferentes transiciones entre mesofases³². Cabe destacar que como primer intento ya ha aparecido una clasificación integradora de todas las fases esmécticas conocidas en relación con su simetría y ordenación³³.

Siguiendo el método empírico, se admite hoy, que la mesogenia de los compuestos orgánicos depende esencialmente de tres características estructurales: núcleo central, cadenas terminales y cadenas laterales, o intentando profundizar algo más, de la influencia que estos condicionantes estructurales ejercen sobre la rigidez y linealidad molecular, la polarizabilidad y su exaltación por conjugación³⁴.

3.1. Núcleo central

El requisito fundamental para que una molécula sea mesógena es que posea un núcleo central suficientemente rígido, lo que se consigue con núcleos bencénicos unidos directamente - bifenilo -, o a través de un puente que normalmente contiene un doble enlace para facilitar la conjugación. Se han preparado compuestos con puentes muy diversos: azometina, azo y azoxi, etilén y acetilén, ester, etc... e incluso con puentes de más de dos átomos como acinas, glioxalanilidas, benzoiletlenos, polienos, etc. (Tabla I).

TABLA I



El objetivo final de toda búsqueda sobre puentes centrales es el de encontrar compuestos que produzcan determinado tipo de mesofase, en un rango de temperaturas adecuado, y con las propiedades físicas, ópticas y eléctricas, deseadas. Pero estas investigaciones sirven también para establecer correlaciones entre la estructura y la actividad mesógena.

Así, por ejemplo, en el problema de la linealidad y planaridad del núcleo central. Se creía que un buen mesógeno debería tener un núcleo rígido, lineal y plano. Los puentes con un doble enlace confieren rigidez por conjugación, pero se pierde la linealidad que existe en los bifenilos o en los tolanos; sin embargo las azometinas, los azo y azoxi, y los trans estilbenos producen mesofases, mientras que los cis estilbenos no lo hacen. El requisito de linealidad se ha sustituido por el de existencia de un eje largo que pase por el centro de la molécula. En cuanto a la planaridad, los resultados son todavía más sorprendentes: se ha demostrado³⁵ que en las azometinas los dos núcleos bencénicos están en planos casi perpendiculares; igualmente los derivados de Z-cloroestilbeno - no plano - poseen mejores propiedades mesógenas que los de E-estilbeno que es plano³⁶. Nuestros trabajos sobre cetacinas proporcionan un ejemplo aún más espectacular: si en las fenilcetacinas se introducen uno o dos grupos hidroxilo en posición orto, la formación de uno o dos puentes de hidrógeno debe modificar substancialmente la geometría del puente central con relación al resto de la molécula. Los datos suministrados por espectroscopia U.V y R.M.N y los que se han podido obtener por Rayos X³⁷, indican que ninguna de las moléculas es plana, y que, efectivamente, existe una influencia de los enlaces de hidrógeno sobre la disposición espacial de los tres planos parciales en que puede subdividirse cada molécula (Fig. 5). Esta diferente geometría, así como el momento dipolar y la mayor anisotropía de polarización producidos por la presencia de un solo grupo hidroxilo, hace que esta serie tenga las mejores propiedades mesógenas en lo que se refiere a temperaturas de transición más bajas y rangos de mesofase más amplios (Tabla II). Por otra parte, se pone de relieve la influencia estabilizadora de los puentes de hidrógeno, que al elevar la temperatura del punto de aclaramiento indican un aumento de la estabilidad térmica de la mesofase.

Es este quizás el principal problema con el que se enfrenta el químico sintético. Las mesofases térmicamente estables tienen temperaturas de transición elevadas que no propician su aplicación industrial. La estabilidad térmica viene determinada fundamentalmente por la naturaleza del núcleo central, pero las temperaturas de fusión y hasta cierto punto las de aclaramiento se pueden mejorar eligiendo juiciosamente las

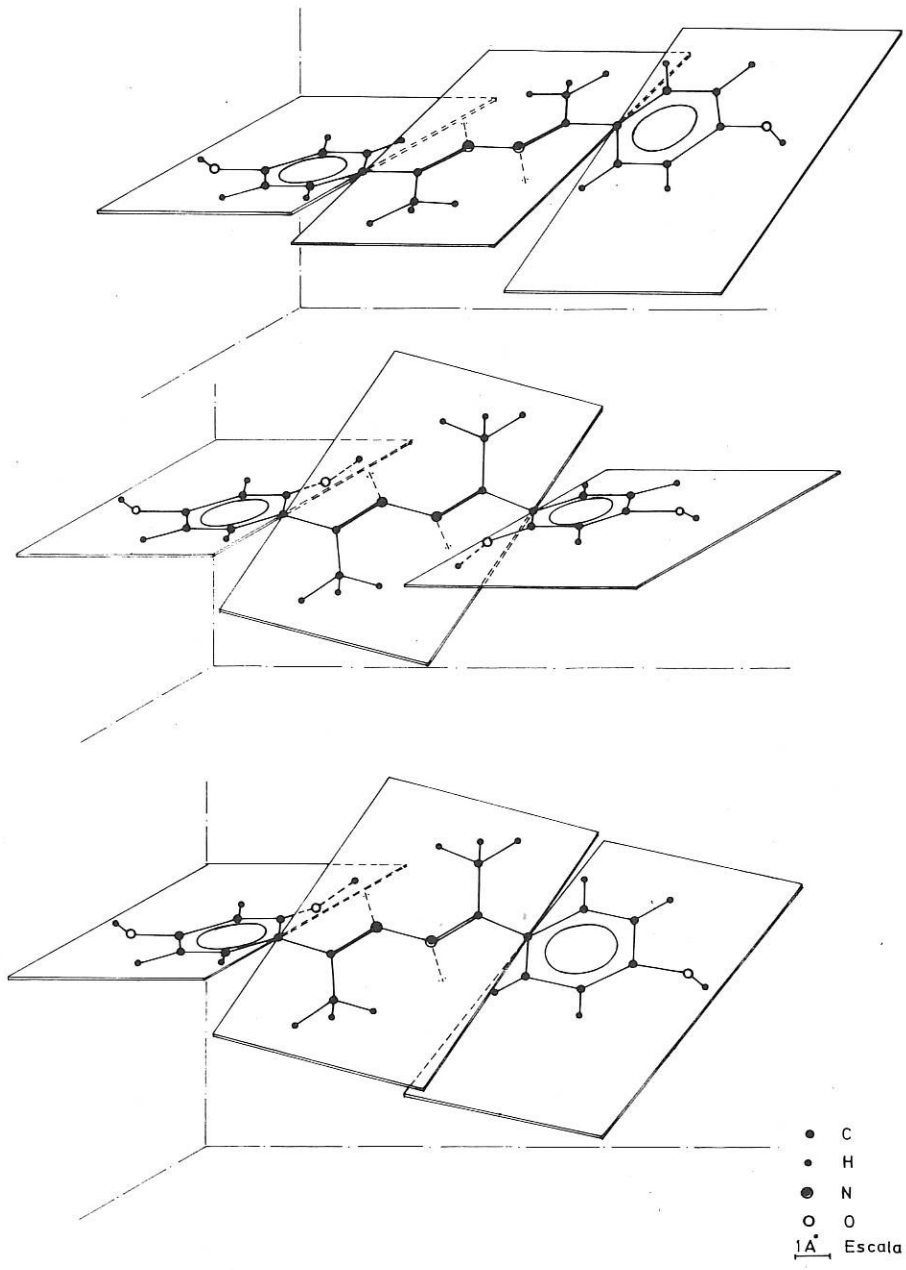
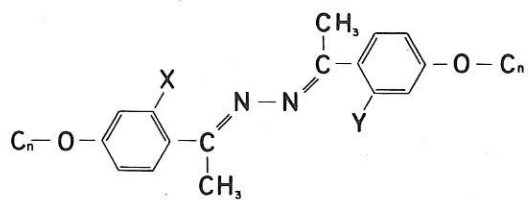


Figura 5

TABLA II



n	X = Y = H	X = OH, Y = H	X = Y = OH
1	C - I 197,5°C * I - N 159 N - C 155	C - I 183,5°C * I - N 177 N - C 167	C - N 230,5°C N - I 236,5
2	C - I 183 * I - N 180,5 N - C 160,5	C - N 177,5 N - I 199	C - N 222,5 N - I 250
3	C - I 172,5 * I - N 142 N - C 130,5	C - N 151 N - I 167	C - N 212,5 N - I 218
4	C - I 171	C - N 134 N - I 168	C - N 192 N - I 216,5
5		C - N 125,5 N - I 153,5	C - S _A 178 S _A - N 187 N - I 202,5
6	C - I 151	C - N 114,5 N - I 125	C - S _A 165 S _A - N 196 N - I 199,5
7		C - S _A 113 S _A - N 129 N - I 144	C - S _A 160,5 S _A - I 192,5
8	C - I 144	C - S _A 107,5 S _A - N 136,5 N - I 142,5	C - S _A 154 S _A - I 191
10	C - I 136,5	C - S _A 109 S _A - I 137	C - S _A 144,5 S _A - I 181,5

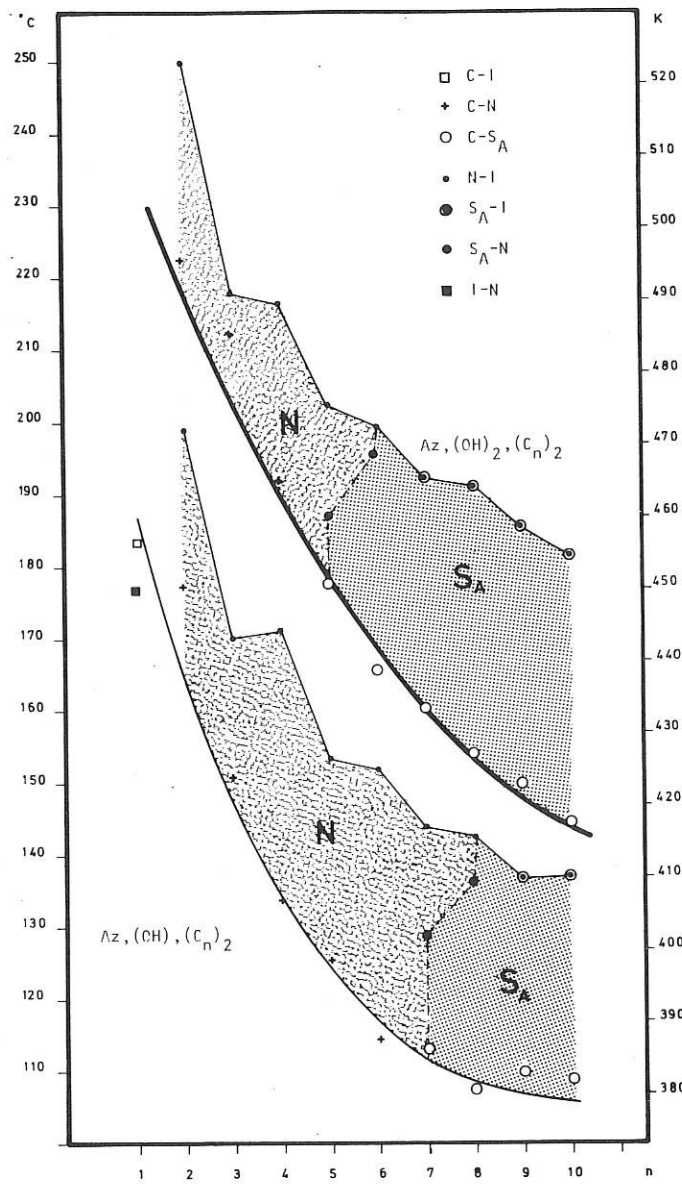
cadenas terminales, o introduciendo restos laterales que modifiquen las fuerzas de cohesión del estado cristalino o de las mesofases.

3.2. Cadenas terminales

Examinando las temperaturas de transición en cada una de las tres series de fenilcetacinas (Tabla II) se puede apreciar que el alargamiento de las cadenas terminales produce dos efectos: una disminución de dichas temperaturas y cambios en el tipo de mesofase. Los homólogos de cadena corta producen fases nemáticas, los de cadena media exhiben una fase esméctica seguida de una nemática y los de cadena larga producen únicamente fases esmécticas. El diagrama temperaturas de transición-longitud de las cadenas terminales (Fig. 6) es análogo al encontrado para otras series mesógenas³⁸.

También se observa en el diagrama la alternancia de las temperaturas de transición N - I para cadenas cortas. En nuestras series de éteres, las cadenas alquiloxi con número par de átomos de carbono dan una curva a temperaturas más altas que las cadenas con número impar de átomos de carbono. La situación se invierte con grupos alquilo³⁹, lo que confirma que el oxígeno del éter desempeña el mismo papel que un grupo $-\text{CH}_2-$. La teoría⁴⁰ justifica este hecho al reconocer que la polarizabilidad axial aumenta dos veces más que la perpendicular al pasar de una cadena impar a una par, mientras que en el cambio par-impar las dos polarizabilidades aumentan en igual magnitud. Por lo tanto la polarizabilidad molecular anisótropa es mayor para una cadena impar que para una par y las cadenas impares tienen transiciones N - I a temperaturas más altas.

Otro problema que surge al considerar las series citadas es el del orden de las transiciones. Las transiciones C - N y C - S_A presentan el fenómeno de sobreenfriamiento por lo que se deben clasificar como transiciones de primer orden. En cambio la S_A - N no lo presenta aparentemente por lo que podría ser calificada de segundo orden, aunque los cálculos efectuados con la teoría de McMillan⁴¹, no corroboren este supuesto. Como en casos análogos^{42,43,44}, el dilema sólo podrá resolverse con estudios volumétricos, de susceptibilidad diamagnética, de difusión Rayleigh, o de dilatometría diferencial.



puntos de aclaramiento
(efecto par-impar)

Figura 6

Los estudios sobre cadenas terminales no se limitan por supuesto a los de restos alquiloxi o alquilo. Se extienden también a grupos con efectos estéreos o polares acusados. En el caso de las fenilcetacinas hemos preparado compuestos con una gran variedad de sustituyentes terminales, cadenas alifáticas ramificadas o cíclicas, cadenas insaturadas, grupos ester y ciano, halógenos etc., con objeto de estudiar la influencia de dichos factores sobre la estabilidad y rango de las mesofases. Se ha podido concluir que el impedimento estéreo producido por las cadenas ramificadas dificulta la alineación paralela de las moléculas, siendo este efecto negativo tanto mayor cuanto más próximo se encuentra el punto de ramificación del puente central. Por otra parte la introducción de cadenas terminales diferentes en cada extremo de la molécula representa una mejora en las propiedades mesógenas de la serie, debido a la creación de un momento dipolar permanente, y a un incremento de la anisotropía de la polarizabilidad electrónica.

3.3. Cadenas laterales

La introducción de sustituyentes laterales, normalmente grupos nitro, metilo, metoxi y halógenos, produce un ensanchamiento de la molécula que afecta directamente a las fuerzas de cohesión intermoleculares de la misma forma que lo hacen las cadenas terminales ramificadas. Gray⁴⁵ ha encontrado en derivados bifenílicos sustituidos en 3 con halógenos, metilo y nitro, una buena correlación lineal entre el diámetro molecular y la temperatura de transición N - I, lo que indica que, en este caso, la polaridad del sustituyente no ejerce una influencia tan considerable como su volumen. En cambio, los grupos metilo y nitro rebajan de forma similar las temperaturas de transición S - N o S - 1, como consecuencia de la influencia conjunta de los efectos polares y estéreos.

En las cetacinas se observa un comportamiento similar, a pesar de no ser compuestos con puente central tan rígido. En todos los casos existe una disminución de las temperaturas de transición, acompañada, cuando el sustituyente es un grupo metilo, de la aparición de una mesofase esméctica C. (Tabla III).

TABLA III

x n	-O-CH ₃	-CH ₃	-H	-Cl	-NO ₂
2	C - I 135 * I - N 129 N - C 100	C - N 147 N - I 154	C - N 177 N - I 199	C - N 148 N - I 150	C - I 159
8	C - S _A 98 S _A - N 105 N - I 123	C - S _C 69 S _C - N 74 N - I 115	C - S _A 107 S _A - N 136 N - I 142	C - I 118 * I - N 116 N - S _A 113 S _A - C 108	C - S _A 95 S _A - I 113

4. TEXTURAS

Las diferentes mesofases observadas al microscopio con luz polarizada ofrecen texturas características que en muchos casos facilitan su identificación.

Las figuras 7 a 14 muestran ejemplos de texturas típicas en compuestos obtenidos en nuestro Departamento.

5. MEZCLAS MESOGENAS

Los compuestos que originan mesofases a temperatura ambiente son muy pocos, menos aún los que presentan en un rango adecuado de temperatura propiedades mesomórficas, y muy raros los que además tienen una buena estabilidad térmica y química. Por ello se ha desarrollado enormemente en los últimos años el estudio de

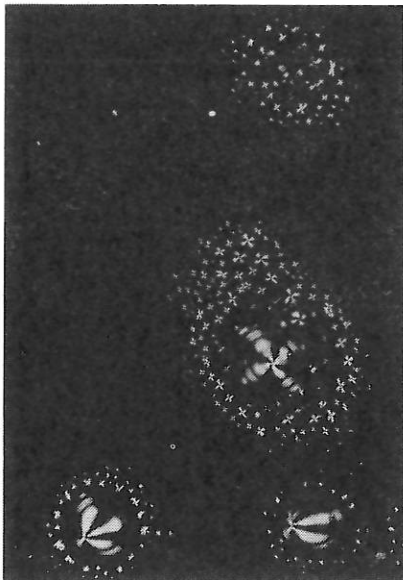


Fig. 7. Figuras de interferencia en gotas colocadas en el porta y sin cubrir. Bis-(4-etoxi-2-hidroxi- α -metilbenciliden) hidracina. 230°C. Polarizadores cruzados. x 100.

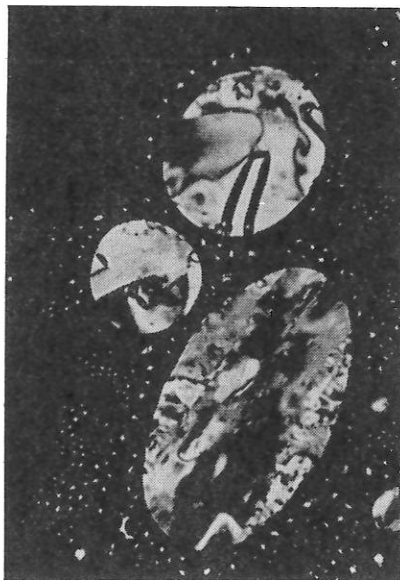


Fig. 8. Textura nemática "marbled". Bis-(4-etoxi- α -metilbenciliden) hidracina. 177°C. Polarizadores cruzados. x 100.

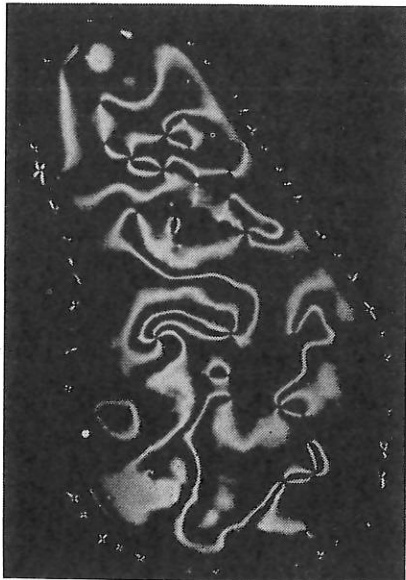


Fig. 9. Textura nemática "schlieren". Bis-(4-butoxi-2-hidroxi- α -metilbenciliden) hidracina. 205°C. Polarizadores cruzados. x 100.

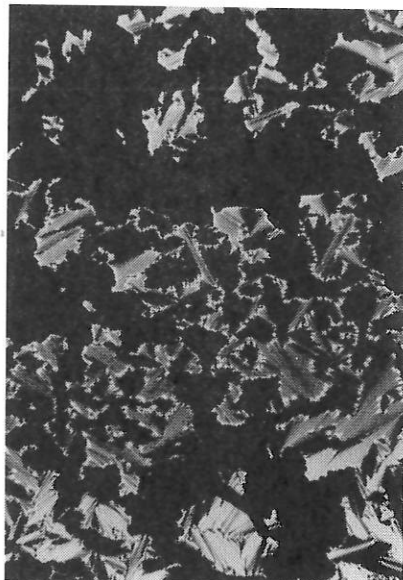


Fig. 10. Texturas "fan-shaped" y pseudoisótropa. Bis-(2-hidroxi-4-octiloxi- α -metilbenciliden) hidracina. 185°C. Polarizadores cruzados. x 100.

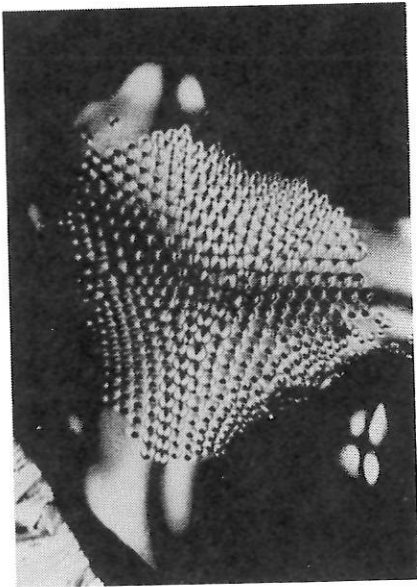


Fig. 11. Textura cónico-focal. 2-Hidroxi-4,4'-dioctiloxi- α,α' -dimetilbenciliden hidracina. 132°C. Polarizadores cruzados. x 100.

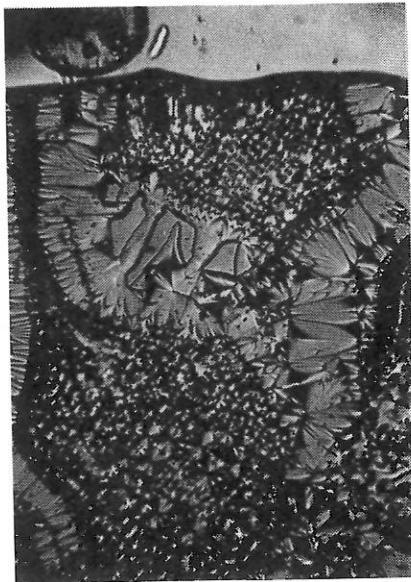


Fig. 12. Textura cónico-focal. 2-Hidroxi-4,4'-diheptiloxi- α,α' -dimetilbenciliden hidracina. 127°C. Polarizadores paralelos. x 100.

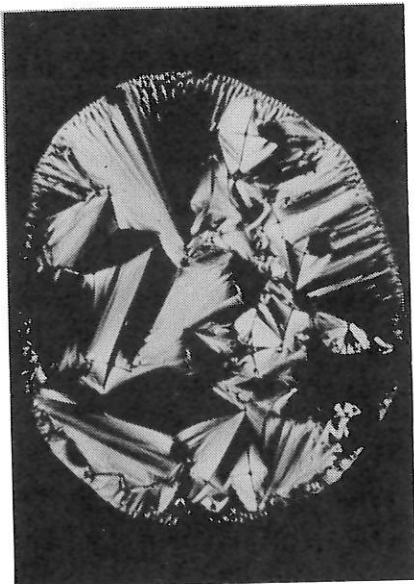


Fig. 13. Textura cónico-focal. Bis-(2-hidroxi-4-octiloxi- α -metilbenciliden) hidracina. 186°C. Polarizadores cruzados. x 100.



Fig. 14. "Bâtonnets" en el punto de aclaramiento de una mesofase SA. Bis-(4-deciloxi-2-hidroxi- α -metilbenciliden) hidracina. 187°C. Polarizadores cruzados. x 100.

mezclas de mesógenos, en busca de aquellos que reúnan las mejores condiciones para su aplicación industrial. Todos los cristales líquidos utilizados hoy son en realidad mezclas adecuadas de diferentes compuestos.

Las mezclas binarias son, lógicamente, las mejor estudiadas^{46,47}. En muchos casos los diagramas de fase traducen un comportamiento ideal de las mezclas con formación de un eutéctico de bajo punto de fusión y transiciones N - I función lineal de la composición. Se conocen también casos en los que la formación de complejos de transferencia de carga provocan la aparición de dos eutécticos y de otras propiedades no lineales⁴⁸.

Los estudios con mezclas de más de dos componentes son más complejos aunque no escasos^{49,50}, lo que prueba el interés de estos sistemas. En nuestro Departamento hemos puesto a punto una serie de planes de experiencias de desarrollo matricial con el fin de optimizar las propiedades de mezclas multicomponente. De esta forma es posible conocer, con un número mínimo de medidas experimentales, que dominio de composición es el mejor para una respuesta determinada. La bondad del método ha quedado ampliamente demostrada con mezclas ternarias y cuaternarias.

6. PROPIEDADES

Como hemos apuntado en la introducción, los cristales líquidos presentan propiedades muy particulares, que participan de las del estado sólido y de las del estado líquido. La anisotropía clásica de un cristal adquiere características especiales al ocurrir en fases dotadas de la movilidad de un líquido. Son sobre todo las propiedades ópticas y electromagnéticas las que condicionan la utilidad de las mesofases.

6.1. *Propiedades ópticas*

Las propiedades ópticas dependen de la alineación molecular en las mesofases nemáticas. Cuando un cristal líquido se deposita sobre una superficie portadora, las moléculas se orientan paralela o perpendicularmente a dicha superficie, según el tratamiento previo a que el portador haya sido sometido. Por frotamiento con un paño de

lana o algodón⁵¹, o por depósito de una microcapa de SiO⁵², se consigue un alineamiento paralelo a la superficie. Para conseguir una disposición perpendicular -homeotrópica- basta con tratar una lámina de vidrio con ácido sulfúrico y lavarla con agua destilada⁵³, o tratarla con un surfactante como lecitina o siloxanos^{54,55}.

En 1927, Mauguin⁵⁶ demostró que

el índice de refracción del líquido isotrópico (n_i) en el punto de aclaramiento es igual a $(2n_o + n_e)/3$, siendo n_e el índice del rayo extraordinario, cuyo vector eléctrico es paralelo al eje óptico, y n_o el índice del rayo ordinario con vector eléctrico normal al eje óptico. Este comportamiento es general para todas las mesofases ópticamente inactivas y podemos visualizarlo en la gráfica construida con los datos de Pelzl y Sackmann⁵⁷, relativos al p-(p-etoxiben-
cilidenamino)- α -metilcinamato de n-amilo. (Fig. 15). Las discontinuidades sirven también para fijar el rango de las mesofases.

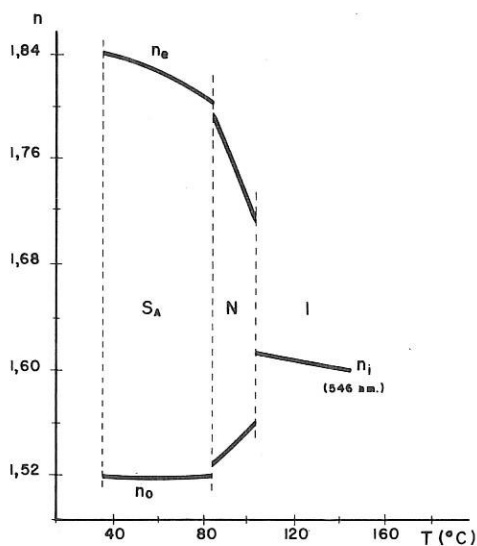


Figura 15

La existencia de una estructura helicoidal macroscópica confiere a las mesofases colestéricas propiedades ópticas especiales.³ Quizás la más conocida sea el enorme valor de su rotación óptica que puede alcanzar varios miles de grados por milímetro. Las propiedades ópticas de los sistemas colestéricos, han sido estudiadas teóricamente por de Vries⁵⁸, y experimentalmente por varios grupos de investigación con atención centrada principalmente en la gran intensidad del dicroísmo circular⁵⁹, en la dispersión rotatoria y dicroísmo en el infrarrojo^{60,61}, y en la determinación de configuraciones absolutas⁶², con la novedad de que las reglas de prioridad de Cahn, Ingold y Prelog basadas en el número atómico se reemplazan por otras que consideran el volumen efectivo de los ligandos.

6.2. Propiedades electromagnéticas

El comportamiento de las mesofases en campos eléctricos o magnéticos se ha estudiado en profundidad por ser la base de las principales aplicaciones tecnológicas de los cristales líquidos. Un campo magnético de tres mil Gauss es suficiente para dar a una mesofase el carácter de monocristal: todas las moléculas se alinean en el campo y sólo ocurren vibraciones térmicas a lo largo del eje principal cuya orientación viene determinada por la dirección del campo. Los campos eléctricos tienen un efecto análogo pero más complejo debido a inhomogeneidades del campo o corrientes de convección. En ambos casos, las moléculas mesógenas se comportan como especies dipolares con susceptibilidades eléctricas y magnéticas diferentes en la dirección del eje y en la perpendicular ($\epsilon_{\parallel} \neq \epsilon_{\perp}$; $\mu_{\parallel} \neq \mu_{\perp}$).

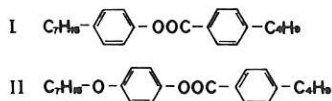
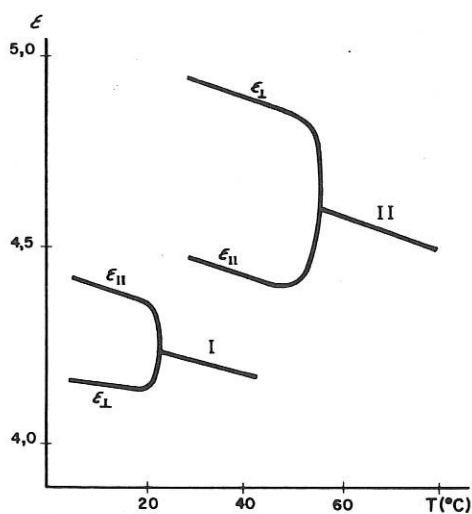


Figura 16

La anisotropía diamagnética es siempre positiva con mesógenos aromáticos, mientras que la dieléctrica puede ser positiva ($\epsilon_{\parallel} > \epsilon_{\perp}$) o negativa ($\epsilon_{\perp} > \epsilon_{\parallel}$), lo que conlleva orientaciones de los ejes moleculares paralelas o perpendiculares al campo respectivamente. El cambio de signo se produce a veces mediante pequeñas modificaciones estructurales⁶³ como se pone de manifiesto en la Fig. 16.

Mucho de lo que se sabe hoy sobre mesofases se debe a trabajos realizados en presencia de campos magnéticos o eléctricos. La deformación de Frederiks⁶⁴ es la deformación elástica de un nemático en un campo magnético. Tsvetkov⁶⁵ utiliza la movilidad de un líquido anisótropo en un campo magnético

rotatorio para medir la viscosidad y la anisotropía diamagnética; la interpretación de este efecto se debe a Gasparoux y Prost⁶⁶. El efecto Moll-Ornstein o magnetotérmico ha sido objeto de una reciente revisión⁶⁷.

La alineación molecular en un campo eléctrico es la base de diferentes efectos electroópticos. Combinando un tratamiento superficial de las láminas portadoras para inducir una orientación, y un campo eléctrico que produzca otra orientación ortogonal con la anterior, se pueden provocar interconversiones con tiempos de respuesta a la reorientación del orden de milisegundos, en moléculas nemáticas con anisotropía dieléctrica positiva. Este es el fundamento de todos los dispositivos de visualización denominados de efecto de campo. En ellos un colorante dicroico, huésped en la fase nemática, es orientado al mismo tiempo que ésta⁶⁸. Cuando las moléculas dicroicas están alineadas paralelamente al vector eléctrico de la luz polarizada incidente, absorben energía y se observa su color característico. Si la orientación es perpendicular no hay absorción y la luz incidente es transmitida en su totalidad. Una modificación de este sistema que utiliza láminas de nemáticos entre electrodos con tratamientos superficiales ortogonales -nemáticos girados- ha sido propuesta por Schadt y Helfrich⁶⁹ y es la que realmente se utiliza en dispositivos de visualización.

El segundo efecto importante es el electrohidrodinámico de difusión. Una corriente continua produce en la mesofase fluida un movimiento tipo remolino que permite visualizarla como consecuencia de la variación periódica de los índices de refracción anisótropos⁷⁰.

La aplicación de un campo eléctrico produce en las mesofases colestéricas, una variación del paso de hélice con el consiguiente cambio de color.

El comportamiento de mesofases esmécticas en campos magnéticos y eléctricos ha sido menos estudiado por no conocerse hasta ahora aplicación práctica, pero se han descrito fenómenos teóricamente interesantes como el de la inversión que sufren ϵ_{\perp} y ϵ_{\parallel} al aumentar la temperatura en el p,p'-di-n-heptilazobenceno⁷¹.

7. CONCLUSION

Quisiera terminar con un par de consideraciones que, aunque generales, son especialmente aplicables al campo que estamos considerando.

La primera se refiere al interés que suscita en un científico un tema que

abarca desde la más básica de las investigaciones, hasta el más sofisticado desarrollo tecnológico. He repasado someramente aspectos fundamentales de la estructura y propiedades de los cristales líquidos, pero no quiero dejar de citar los logros técnicos ya alcanzados y los previsibles en un futuro próximo.

Los cristales líquidos se emplean con éxito en varios procedimientos de análisis como la cromatografía gas-líquido, la espectrometría de absorción y la de resonancia magnética nuclear. Por otra parte sirven para construir termómetros especiales, y como indicadores de temperatura se emplean en los denominados mapas térmicos de aplicaciones tan variadas como pruebas de aerodinamicidad o detección de tumores superficiales.

En la industria electrónica comenzaron a utilizarse en 1973; se fabricaron ese año cien mil registros numéricos para relojes de pulsera siguiendo mitad a mitad los efectos de difusión dinámica y de campo. En 1979 fueron decenas de millones las unidades fabricadas empleándose ya de forma exclusiva el dispositivo de efecto de campo, más económico en consumo de energía y con una mayor legibilidad. Al mismo tiempo los cristales líquidos se iban imponiendo en el terreno de las calculadoras de bolsillo, cajas registradoras, etc.

Además se está desarrollando la utilización de cristales líquidos en pantallas planas de televisión, en competición con las pantallas de plasma. Cuatro grandes empresas tienen ya prototipos que esperan comercializar hacia 1985.

La segunda y última consideración se refiere a la satisfacción que proporciona la investigación en un tema que obliga en su sentido más amplio al trabajo en equipo. La necesidad de colaborar con especialistas de múltiples disciplinas hacen de él un tema de investigación al que se puede aplicar con toda propiedad el calificativo de universitario.

BIBLIOGRAFIA

- 1) F. REINITZER, Monatshefte, 9, 421, (1888).
- 2) O. LEHMANN, Z. Physik. Chem., 4, 462. (1889).
- 3) G. FRIEDEL, Ann. Physique, 18, 273, (1922).
- 4) H. ZOCHER, V.Z. BIRSTEIN, Z. Physik. Chem., A142, 113, (1929).
- 5) J.D. BERNAL, Trans. Faraday Soc., 29, 1082. (1933).
- 6) K. MARKAU, W. MAIER, Chem. Ber. 95, 889, (1962).
- 7) C.W. OSSEN, Trans. Faraday Soc., 29, 883, (1933).
- 8) W.H. DE JEU, J. Phys. (Paris) 38, 1265, (1977).
- 9) G.W. GRAY, D.G. McDONELL, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 34, 211, (1976).
- 10) F.C. FRANK, Disc. Faraday Soc., 25, 19, (1954).
- 11) W. MAIER, A. SAUPE, Z. Naturforsch. 13a, 564, (1958); 15a, 287, (1960).
- 12) P.G. DE GENNES, The Physics of Liquid Crystals, Oxford Univ. Press (1974).
- 13) J. KUSHICK, B.J. BERNE, J. Chem. Phys. 64, 1362, (1976).
- 14) J.Y. DENHAM, R.L. HUMPHRIES, G.R. LUCKHURST, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 41, 67, (1977).
- 15) A. DE VRIES, Acta Crystallogr. A25, S135, (1969).
- 16) A. DE VRIES, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 10, 31, 219, (1970).
- 17) G.H. BROWN, Amer. Scientist., 60, 64, (1972).
- 18) G.W. GRAY, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 7, 127, (1969).
- 19) M. LECLERQ, J. BILLARD, J. JACQUES, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 8, 367, (1969).
- 20) H. SACKMANN, D. DEMUS, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 21, 239, (1973).
- 21) A. DE VRIES, D.L. FISHEL, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 16, 311, (1972).
- 22) W.J. LAPRICE, D.L. UHRICH, J. Chem. Phys., 72, 678, (1980).
- 23) W.H. BRAGG, Nature, 133, 445, (1934).
- 24) T.R. TAYLOR, S.L. ARORA, J.L. FERGASON, Phys. Rev. Lett., 25, 722, (1970).
- 25) A. DE VRIES, J. Phys. (Paris). Colloq., 36, C1-1, (1975).
- 26) A. LEVELUT, M. LAMBERT, C.R. Acad. Sci. Paris, A,B,272, 1018, (1971).
- 27) S. CHANDRASEKHAR, B.K. SADASHIVA, K.A. SURESH, Pramana, 9, 471, (1977).
- 28) A. BEGUIN, J. BILLARD, J.C. DUBOIS, J. Phys. (Paris). C-3, 40, 15, (1979).
- 29) P.E. CLADIS, Phys. Rev. Lett. 35, 48, (1975).
- 30) A. DE VRIES, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 41, 27, (1977).
- 31) A. DE VRIES, A. EKACHAI, N. SPIELBERG, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 49, 143, (1979).
- 32) A. DE VRIES, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., 49, 179, (1979).
- 33) A. DE VRIES, J. Chem. Phys., 70, 2705, (1979).
- 34) M.J.S. DEWAR, R.M. RIDDLE, J. Am. Chem. Soc., 97, 6658, (1975).
- 35) J. BERNSTEIN, I. IZAK, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 2, 429, (1976).
- 36) W.R. YOUNG, A. AVIRAM, R.J. COX, J. Am. Chem. Soc., 94, 3976, (1971).
- 37) F. ARRESE, M.C. GARCIA-MINA, J. GONZALEZ, J. FAYOS, Acta Cryst., B36, 1952, (1980).
- 38) S. DIELE, P. BRAND, H. SACKMANN, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 17, 163, (1972).
- 39) J. VAN DER VEEN, W.H. DE JEU, M.W.M. WANNINKHOF, C.A.M. TRENHOVEN, J. Phys. Chem., 77, 2153, (1973).
- 40) W.H. DE JEU, J. VAN DER VEEN, W.J.A. GOSENS, Solid State Commun., 12, 405, (1973).
- 41) W.L. McMILLAN, Phys. Rev. A6, 936, (1972).

- 42) M.C. CHU, W.L. McMILLAN, Phys. Rev., A11, 1059, (1975).
- 43) M.F. ACHARD, F. MARDOUIN, G. SIGAUD, H. GASPAROUX, J. Chem. Phys. 65, 1387, (1976).
- 44) D. ARMITAGE, F.P. PRICE, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 38, 229, (1977).
- 45) G.W. GRAY, Mol. Cryst., 1, 333, (1966).
- 46) J.S. DAVE, R.A. VORA, Liq. Cryst. Plast. Cryst., 1, 153, (1974).
- 47) E.C.H. HSU, J.F. JOHNSON, J.L. HABERFELD, E.M. BARRALL, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 27, 269, (1974).
- 48) J.W. PARK, C.S. BAK, M.M. LABES, J. Am. Chem. Soc., 97, 4398, (1975).
- 49) Z. SZABO, Kozp. Fiz. Kut. Intez., 74, (1974).
- 50) V.A. MOLOCHKO, O.P. CHERNOVA, G.M. KURDYUMOV, Zh. Prikl. Khim. Leningrad., 50, 45, (1977).
- 51) P. CHATELAIN, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 77, 353, (1954).
- 52) J.L. JANNING, Appl. Phys. Lett., 21, 173, (1972).
- 53) I.G. CHISTYAKOV, Rost. Kristallov. Akad. Nauk. SSSR, 4, 74, (1964).
- 54) L.T. CREAGH, A.R. KMETZ, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 24, 59, (1973).
- 55) J.C. DUBOIS, M. GAZARD, A. ZANN, Appl. Phys. Lett., 24, 297, (1974).
- 56) C. MAUGUIN, Bull. Soc. Chim. Belg., 36, 172, (1927).
- 57) G. PELZL, H. SACKMANN, Symp. Faraday Soc., N° 5, 68, (1971).
- 58) A. DE VRIES, Acta Crystallogr., 4, 219, (1951).
- 59) F.D. SAEVA, J.J. WYSOCKI, J. Am. Chem. Soc., 93, 5928, (1971).
- 60) B. SCHRADER, E. KORTE, Angew. Chem. 11, 226, (1972).
- 61) I. CHABAY, Chem. Phys. Lett. 17, 283, (1972).
- 62) H. KRABBE, H. HEGGEMEIER, B. SCHRADER, E. KORTE, Angew. Chem. Int. Ed., 16, 791, (1977).
- 63) W.H. DE JEU, T.W. LATHOUWERS, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 26, 225, (1974).
- 64) V. FREDERIKS, V. ZOLINA, Z. Krist., 79, 255, (1931).
- 65) V.N. TSVETKOV, Acta Physicochim. U.R.S.S. 10, 555, (1939).
- 66) H. GASPAROUX, J. PROST, J. Phys. (Paris). 32, 953, (1971).
- 67) R. PEPINSKY, A.J. ADAMS, G.W. CHRISTOPH, J.C. NELANDER, Bull. Am. Phys. Soc., 19, 1097, (1974).
- 68) G.H. HEILMEIER, J.A. CASTELLANO, L.A. ZANONI, Mol. Cryst., 8, 293, (1969).
- 69) M. SCHADT, W. HELFRICH, Appl. Phys. Lett. 18, 127, (1971).
- 70) G.H. HEILMEIER, L. ZANONI, L. BARTON, Proc. IEEE. 56, 1162, (1968).
- 71) W.H. DE JEU, W.J.A. GOOSSENS, P. BORDEWIJK, J. Chem. Phys., 61, 1985, (1974).

Los resultados propios, en curso de obtención de patente o de publicación, han sido obtenidos con la inestimable colaboración de J.L. SERRANO, M. MARCOS, A. RAMOS, M. RUIZ, P. SANZ, J. BARBERA, M.P. ROMERO, J. CANDEAL, y la ayuda en aspectos concretos de J. ELGUERO (C.S.I.C. Madrid), R. PHAN-TAN-LUU (Universidad de Aix en Provence) y F. ARRESE (Universidad de Zaragoza).