

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



Quimica

CRISTALES LIQUIDOS

OSCAR LUIS FIERRO FIERRO

Q U I M I C O

1 9 8 0



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Presidente: Gloria Pérez Cendejas

Vocal: Yolanda Caballero Arroyo

Secretario: Héctor Barrios López

1er. Suplente: Ma. Cristina Rock de Fernández

2o. Suplente: Carlos Romo Medrano

Sitio donde se desarrolló el tema: Biblioteca Instituto de
Química y Biblioteca
Facultad de Química,
UNAM.

Nombre del Sustentante: Oscar Luis Fierro Fierro

Firma:

Nombre del Asesor: Héctor Barrios López

Firma:

Con gratitud

para mi madre

I N D I C E

	Página
INTRODUCCION	1
CLASIFICACION DE CRISTALES LIQUIDOS	3
ESTRUCTURA DE CRISTALES LIQUIDOS TERMOTROPICOS	6
Cristales Líquidos Nemáticos	15
Cristales Líquidos Colestéricos	18
Cristales Líquidos Esméticos	19
CRISTALES LIQUIDOS LIOTROPICOS	20
Compuestos Anfifílicos	21
Micelas	22
Clases de Estructuras Liotrópicas	24
CRISTALES LIQUIDOS EN SISTEMAS VIVIENTES	31
EFFECTO DE SUSTITUYENTES Y FACTORES ESTERICOS EN LA ESTABILIDAD TERMICA	33
Efecto de Polifluoración en Algunos Sistemas Orgánicos .	37
Influencia de la Estructura Molecular sobre la Estabilidad Térmica de Cristales Líquidos Colestéricos .	43
POLIMORFISMO EN CRISTALES LIQUIDOS	53
Composición de un Sistema Liotrópico	59
TEORIAS DE LAS ESTRUCTURAS LIQUIDO-CRISTALINAS	63

Teoría de Enjambre	64
Teoría Continua	65
→ PROPIEDADES DE CRISTALES LIQUIDOS	66
→ Características Ópticas	66
Fase Colestérica	68
Efecto de Fuerzas y Campos Externos	69
Distorsiones cercanas a superficies	70
Paredes de Inversión de Alineamiento	72
Formación de Dominios	73
Dispersión Dinámica	73
Espectroscopia	75
Sensitividad a Vapores y Tensión	76
Otras Propiedades Físicas	76
Efecto de la Temperatura	76
Viscosidad	78
Ultraacústico	78
APLICACIONES DE CRISTALES LIQUIDOS	79
Detección de Temperatura	79
Aplicaciones Industriales	80
Aplicaciones Médicas	81
Cristales Líquidos para Pantallas	82

	Página
Efecto de Dispersión Dinámica	83
Formas de Orientación	84
Forma de Almacenamiento	87
Alineamiento Inducido	88
Algunos Usos en Laboratorio	90
Aplicación como disolventes en RMN	90
Disolventes en Reacciones Químicas	92
Fases Estacionarias en Cromatografía	93
BIBLIOGRAFIA	95

I. INTRODUCCION

Desde el principio de la ciencia, se ha aceptado que la materia puede existir en tres estados de agregación posibles, sólido, líquido y gaseoso. En una forma estricta, esta división de la materia no es absoluta, ya que se conocen diferentes tipos de sustancias con propiedades intermedias. Tal es el caso de la clase de compuestos conocidos como cristales líquidos (1).

La primera observación del estado líquido cristalino fue publicada en 1888 por Friedrich Reinitzer, botánico austriaco (2).- Mientras determinaba la entonces desconocida fórmula del colesterol, Reinitzer preparó el benzoato de colesterilo y observó dos "puntos de fusión", a 145°C pasó a formar un líquido turbio, que al calentarlo posteriormente a 179°C se tornó en un líquido de apariencia normal (líquido isotrópico*).

La investigación en el estado líquido cristalino se puede dividir en tres períodos distintos. El primer período se considera de la última década de 1800 a la primera década de 1900, y se encuentra que Lehmann (3) fue el primero en sugerir el nombre de

* Isotrópico = Cuerpo que presenta las mismas propiedades en cualquier dirección.

cristales líquidos para este estado de la materia, sin embargo, - a la fecha, han sido propuestos muchos otros términos, tales como mesoformas**, estados anisotrópicos*** y paracristales. La investigación en este período se enfocó principalmente a la síntesis - de nuevos compuestos y a las propiedades microscópicas de las estructuras de diferentes líquidos cristalinos.

En el segundo período de 1920 a principios de 1930 se propusieron diferentes teorías para explicar la estructura molecular - de los cristales líquidos y los estudios experimentales se limitaron a propiedades de masa, tales como viscosidad y anisotropía - dieléctrica y diamagnética. Por otra parte, los preparativos para una guerra y la ausencia de herramientas experimentales para resolver la compleja estructura de los cristales líquidos, causó una declinación temporal en la investigación de este interesante estado de la materia.

El renacimiento de la investigación en cristales líquidos, - considerado como el tercer período, comenzó con la publicación de

** Mesoforma ó Mesomorfa: meso = medio, morpheé = forma

*** Anisotropía: an-isos = desigual, tropee = cambio

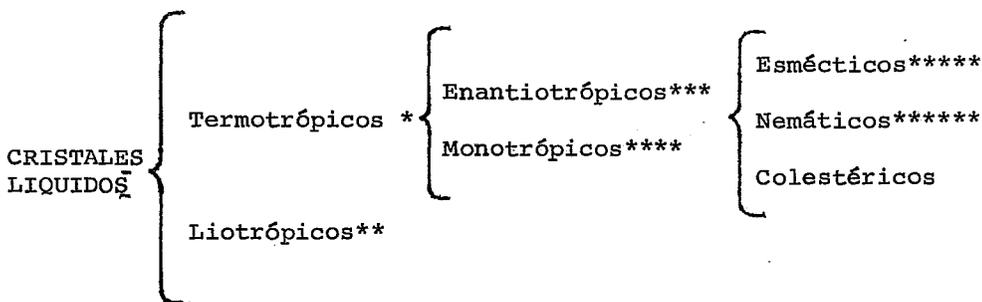
una revisión del tema por Brown y Shaw (4) en 1957. Las conferencias internacionales de 1965, 1968 y 1970 aceleraron mucho los conocimientos del tema, por otra parte, el uso de una clase de cristales líquidos como indicadores de temperatura y el descubrimiento de otra clase de "baja temperatura" han fomentado la investigación (5). El número de investigadores en este campo ha aumentado rápidamente en los últimos años, y actualmente, el primer instituto dedicado exclusivamente a estudiar cristales líquidos se encuentra en la Universidad estatal de Kent.

El término "cristal líquido" es intrigante debido a su aparente contradicción, esta situación no es tan irreal como parece, pues mezcla las propiedades de las formas sólida y líquida, dando como resultado una fase intermedia entre las dos. La combinación de estas propiedades produce nuevas cualidades que no se hallan en sólidos ni en líquidos, en su estructura se parece a ambos estados (más o menos móvil) pero conteniendo numerosas regiones donde las moléculas están alineadas en forma bastante regular, teniendo similitud con el arreglo ordenado de un cristal sólido.

II. CLASIFICACION DE CRISTALES LIQUIDOS

El conocimiento sobre cristales líquidos ha avanzado a tal

grado que se puede presentar una clasificación muy significativa. La clasificación se realizó utilizando técnicas microscópicas en el análisis de sus estructuras. Actualmente se está recopilando información valiosa de análisis estructural por métodos de rayos X (6) (7), y una vez que estos datos de los diferentes líquidos cristalinos se estudien tendremos una clasificación más rigurosa.



-
- Termotrópico*: Thérmee= calor , trópos= giro.
- Liotrópico** : Coagulación dependiente de las fuerzas que existen entre los constituyentes en una solución.
- Enantiotrópico***: Dícese de la transición de una mesofase a otra, cuando el cambio puede verificarse en uno y otro sentido, - según las circunstancias.
- Monotrópico****: Que tiene un sólo giro, que se orienta en un sólo sentido.
- Esméctico*****: Smeektikos= jabón.
- Nemático*****: neema atos= hilo.

Los cristales líquidos termotrópicos presentan sus características particulares calentando ciertos compuestos orgánicos, la mesofase es estable en un intervalo de temperatura bien definido, si el espécimen es puro.

Se puede suponer el estado líquido cristalino en la mayoría de las sustancias, pero éste sólo se nota de modo apreciable en compuestos con suficientes interacciones directas entre sus moléculas, estas interacciones producen algunas diferencias en sus características, mediante las cuales se clasifican los cristales -- líquidos.

La mesofase de los cristales líquidos liotrópicos se prepara mezclando dos o más componentes, uno de los cuales tiene moléculas bastante polares (por ejemplo el agua), el ó los otros componentes pueden ser orgánicos o inorgánicos.

Las propiedades anisotrópicas de los cristales líquidos indican un arreglo ordenado de sus moléculas. Con respecto a la estructura los cristales líquidos son de tres tipos principalmente: esmécticos, nemáticos y colestéricos.

Básicamente se enfocará la atención a cristales líquidos termotrópicos, que han tenido los avances más interesantes.

III. ESTRUCTURA DE CRISTALES LIQUIDOS TERMOTROPICOS

Geometría Molecular de Compuestos que forman Cristales Líquidos Termotrópicos.

Las clases de moléculas que forman estos cristales líquidos generalmente tienen ciertas características comunes de geometría, sin importar que dichas moléculas puedan estar constituidas por una variedad de productos químicos tales como anilinas, compuestos azo, azoxi y ésteres colestéricos. Las características moleculares que uno encuentra en los compuestos que constituyen a los cristales líquidos termotrópicos pueden resumirse de la siguiente manera:

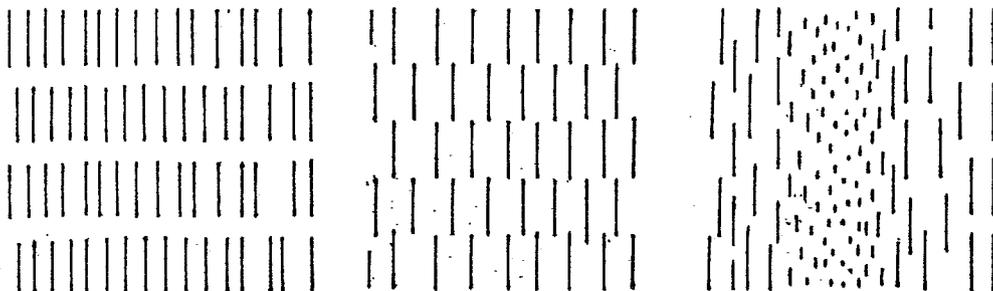
1. Las moléculas serán alargadas y rectilíneas, si la molécula tiene segmentos "planos", por ejemplo anillos bencénicos, se mejorará la cristalinidad líquida.
2. La molécula será "rígida" a lo largo de su eje mayor; - son comunes los dobles enlaces a través de dicho eje.
3. La existencia simultánea de dipolos fuertes y grupos fácilmente polarizables en la molécula parece ser importante. Es muy probable que el efecto de cristalinidad líquida sea más pronunciado si el dipolo más fuerte está sobre el eje molecular.

4. Son de una importancia secundaria los grupos dipolares débiles en los extremos de la molécula.

En suma, el compuesto necesita ser suficientemente polarizable para que las atracciones dipolo sean significativas, esto se logra a menudo con la presencia de anillos bencénicos y enlaces múltiples.

En el estado sólido las moléculas, delgadas y planas de algunos compuestos termotrópicos se empaquetan juntas en capas de manera ordenada, formando películas. Al elevar la temperatura, es posible que las capas puedan deslizarse una sobre otra de modo que dentro de cada capa todavía se mantenga bastante del orden original. Esto ha sido comparado con una cantidad de cepillos apilados uno sobre otro, capaces de moverse a los lados mientras mantienen sus moléculas (las cerdas) alineadas en paralelo. Dicho aumento de temperatura da lugar a una mesofase líquida cristalina denominada esméctica, los compuestos de este tipo poseen una atracción dipolar entre los extremos de sus moléculas, que son relativamente fáciles de romper, pero quedando

con una fuerte atracción lateral entre sus moléculas (Fig. 1A).



A. Estructura
Esméctica A

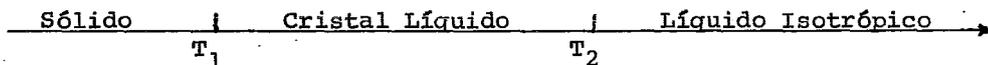
B. Estructura
Nemática

C. Estructura
Colestérica

Figura 1

- (A) Diagrama del arreglo molecular en un cristal líquido esméctico A.
- (B) Orden molecular en el cristal líquido nemático orientado uniformemente.
- (C) Arreglo molecular en un cristal líquido colestérico.

En algunos casos la atracción lateral es menos fuerte (o puede ser debilitada al aumentar la temperatura) y permite que las moléculas al deslizarse pasen unas sobre otras en dirección de sus ejes mayores, produciéndose la fase nemática, en la que pueden permanecer los "enjambres" de moléculas alineadas en paralelo (como un haz de varillas desatado), Fig. 1B. Cuando la temperatura es bastante alta, se destruye el orden y las moléculas al azar producen un líquido isotrópico.



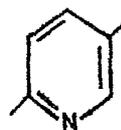
En el estado colestérico el orden molecular también tiene una estructura de capas; en cada capa los ejes grandes de las moléculas son paralelos entre sí, y permanecen en el plano de la capa como una fase nemática bidimensional. En la capa adyacente, similar y paralela, la dirección de los ejes moleculares se desplaza ligeramente, esto produce un arreglo helicoidal que es responsable de las extrañas características ópticas de la fase (Fig. 1C).

La tabla 1 ilustra algunas clases de fragmentos que uno puede emplear para la construcción de compuestos termotrópicos.

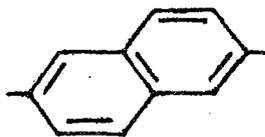
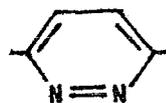
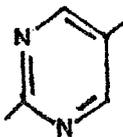
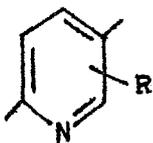
TABLA 1

Ejemplos de Fragmentos Atómicos y Moleculares con los que se pueden formar Cristales Líquidos Termotrópicos.

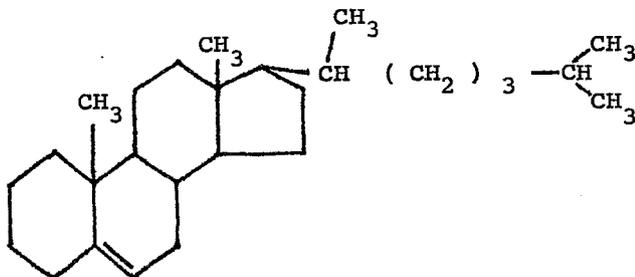
Grupos Aromáticos

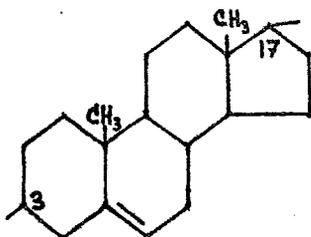


$R = \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}, \text{I}, \text{NO}_2, \text{CN}$

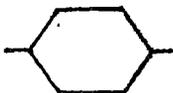
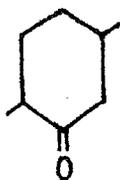


Otros grupos cíclicos

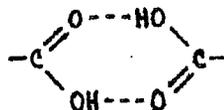




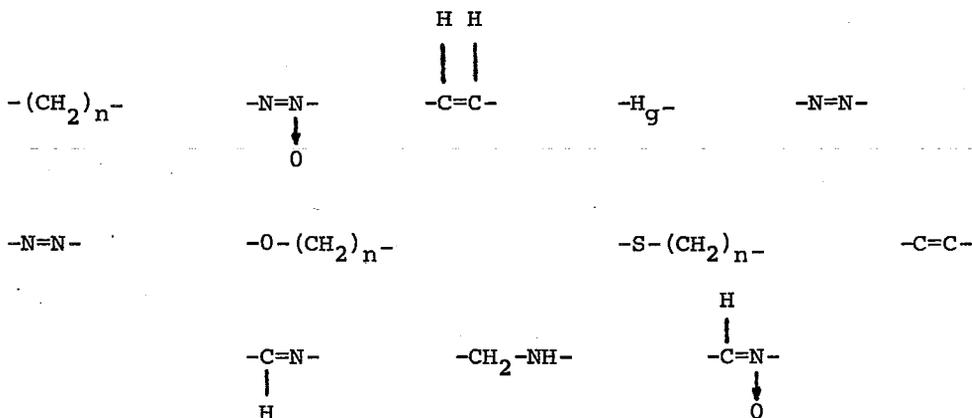
(pueden variar los grupos en las posiciones 3 y 17)



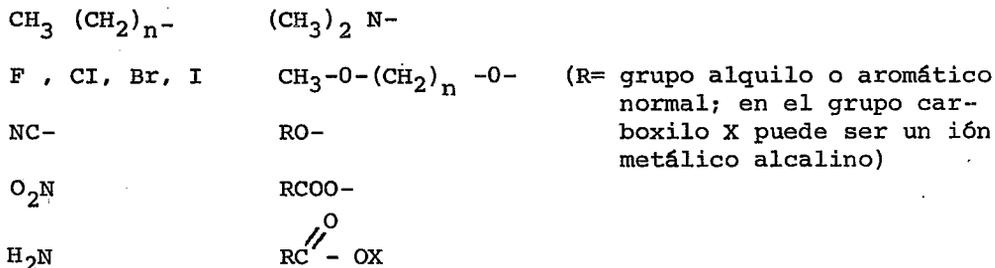
(forma trans)



Grupos de enlace para conectar sistemas anulares

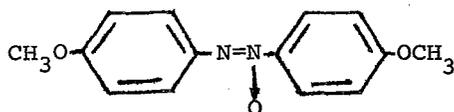


Grupos terminales de la molécula



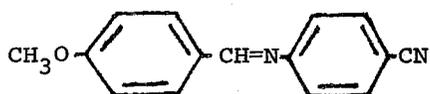
T A B L A 2

Compuestos Líquido-Cristalinos Termotrópicos y sus Temperaturas de Transición



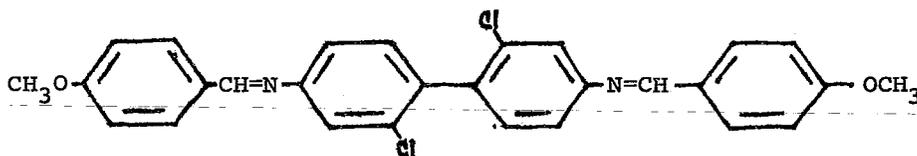
P-Azoxianisol

Sólido \longleftrightarrow 118° Líquido Nemático \longleftrightarrow 136° Líquido Isotrópico (5)



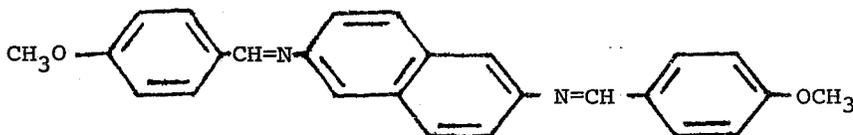
4-metoxibenciliden -4'-cianoanilina

Sólido \longleftrightarrow 107° Líquido Nemático \longleftrightarrow 120° Líquido Isotrópico (8)



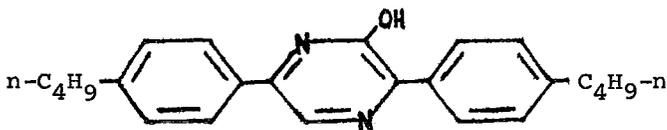
di-4-metoxibenciliden -2,2'-dicloro -4,4' diaminobifenilo

Sólido \longleftrightarrow 216° Líquido Nemático \longleftrightarrow 321° Líquido Isotrópico (9)



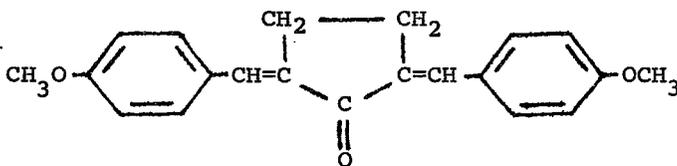
di -4- metoxibenciliden -2,6- diaminonaftaleno

Sólido $\xleftrightarrow{189^\circ}$ Líquido Nemático $\xleftrightarrow{356^\circ}$ Líquido Isotrópico (9)



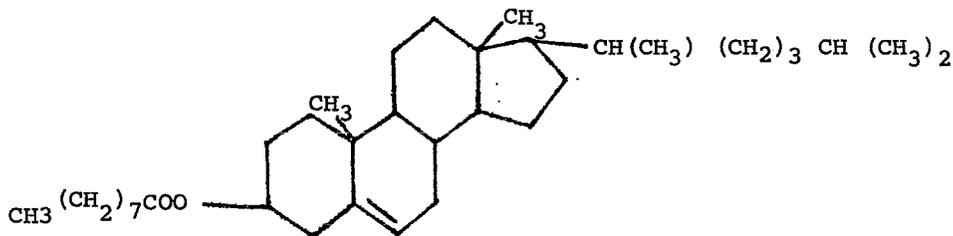
2- hidroxí -3,6-bis (4-n-butí fenil)-pirazina

Sólido $\xleftrightarrow{247^\circ}$ Líquido Esmético $\xleftrightarrow{300^\circ}$ Líquido Isotrópico (10)

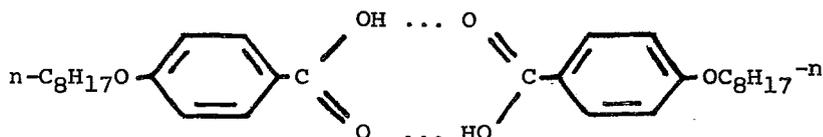
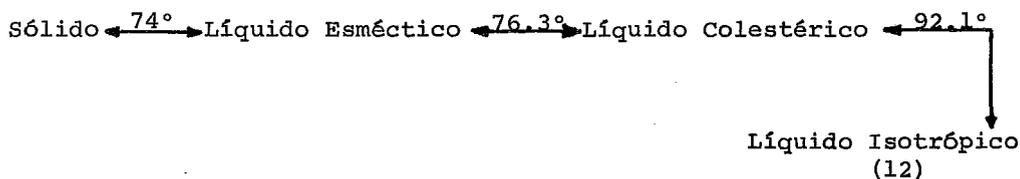


bis -2,5- (4-metoxibenciliden) ciclopentanona

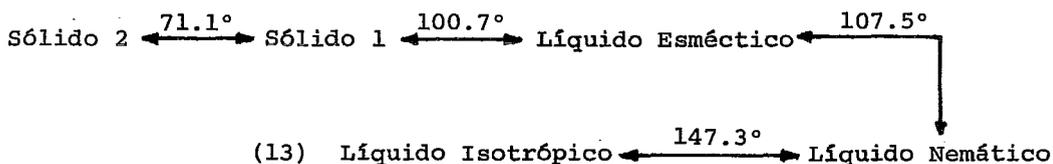
Líquido Nemático $\xleftrightarrow{195^\circ}$ Líquido Isotrópico (11)
 \downarrow
 Sólido $\xleftrightarrow{216^\circ}$



n-nonanoato de colestérido



ácido 4-n-octiloxibenzóico (dímero)



Se recomienda la lista de Kast, de compuestos líquido cristalinos (5) para ver la diversidad de sustancias, tabla 2.

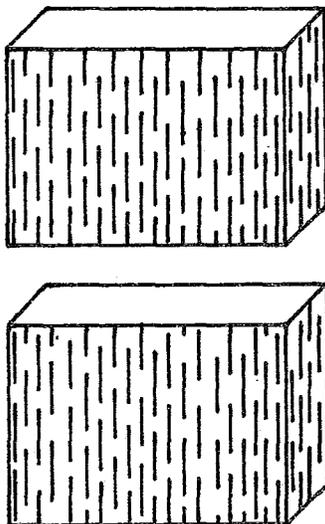


Figura 3. Fase Nemática Cibotáctica

También tenemos una textura cibotáctica oblicua, en donde las moléculas están acomodadas en grupos, de tal manera que los centros moleculares en cada grupo permanecen en un plano formando un ángulo muy diferente de 90° con la dirección media de los ejes moleculares en ese grupo (fig. 4).

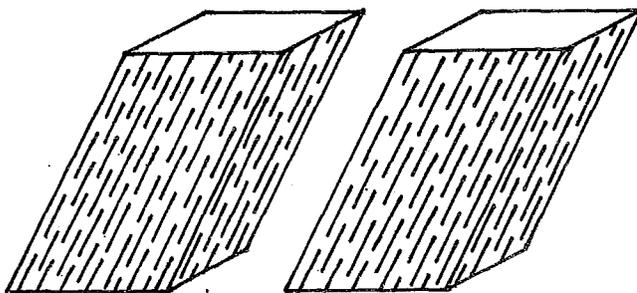


Figura 4. Textura Nemática Cibotáctica oblicua

Las muestras voluminosas de líquidos nemáticos son turbias, pero con películas menores a 0.1 mm de espesor se puede obtener una textura jaspeada, con singularidades como hilos (fig. 5), - esta textura se encuentra normalmente en el cristal líquido nemático.



Figura 5. Textura Nemática Jaspeada.

En la fase nemática, no todas las moléculas están exactamente paralelas a causa del movimiento térmico. La medida del grado de orientación se denomina S . Para una orientación paralela completa $S=1$, y para el líquido isotrópico $S=0$, el valor de S depende principalmente de la temperatura y aumenta al disminuir ésta en la región nemática. En el líquido nemático el intervalo de valores de S permanece entre 0.3 y 0.8.

Cristales Líquidos Colestéricos

Como una regla esta fase también es turbia y móvil. Se llama colestérica porque está formada por derivados del colesterol -- (principalmente ésteres); esta fase puede obtenerse con muchos -- compuestos ópticamente activos, cualquier cristal líquido nemático puede convertirse en colestérico añadiendo un compuesto de -- este tipo. Los colestéricos tienen el mismo orden de orientación que los nemáticos, pero difieren en textura y arreglo molecular-- (fig. 2b).

Las moléculas de colesterol y sus derivados son abiertas y un poco alargadas y se alinean paralelas formando capas muy delgadas (unos 3A); estas capas se desplazan alrededor de un eje vertical-- $1/4 \circ$ (0.2 -20) por capa. Este cambio gradual en la orientación-- molecular debido probablemente a la quiralidad de las moléculas,-- dá a la fase colestérica una macroestructura espiral.

En la región cercana a la superficie el eje de la hélice, que también es el eje óptico, se orienta perpendicularmente a ella, -- por esta razón una película delgada de líquido colestérico (1 mm de espesor) está ordenada uniformemente. Así, el grado de giro -- se caracteriza por la elevación de la hélice.

Cristales Líquidos Esmécticos

La fase esméctica es la más ordenada, con las moléculas dispuestas en capas y sus ejes grandes paralelos entre sí, las capas están alineadas de modo que puede pasar un plano entre ellas. Las texturas esmécticas siempre existen a temperaturas menores que las nemáticas y colestéricas, el parámetro de orden (S) es mayor de 0.8 y su dependencia de la temperatura es relativamente pequeña.

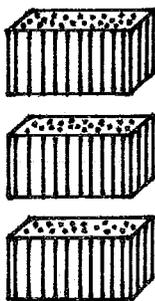


Figura 6.
Fase Esméctica

Las estructuras esmécticas pueden subdividirse en aquéllas con capas no estructuradas (Las moléculas que forman las capas están distribuidas al azar), y aquéllas con capas estructuradas (las moléculas formando capas están ordenadas). Uno de los estados

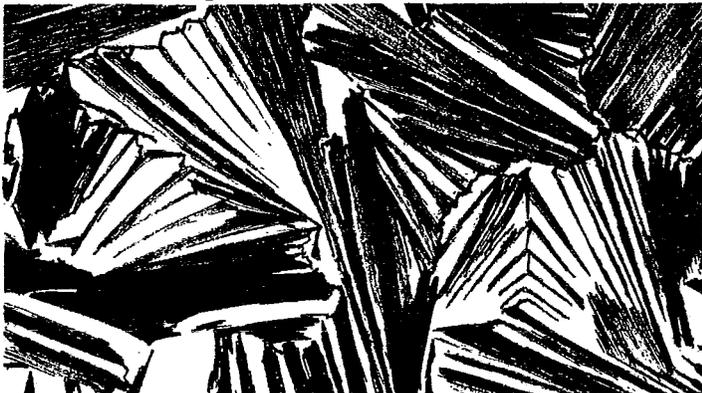


Figura 7. Esméctico A de Textura en forma de abanico.

esméticos no estructurados muy común es el esmético A (fig. 7), en esta textura los centros de gravedad de las moléculas están -- acomodados en planos perpendiculares a la dirección preferida de los ejes grandes, dentro de las capas las moléculas están dispuestas al azar de modo que uno puede pensar que se tiene un líquido isotrópico bidimensional. Otro tipo no estructurado es el esmético C, con sus moléculas inclinadas dentro de las capas (figuras 8 y 9).

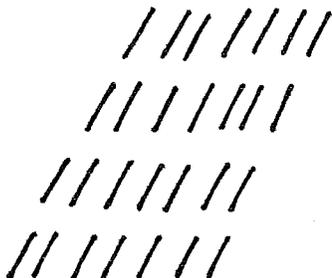


Figura 8. Arreglo molecular de un cristal líquido esmético inclinado.



Figura 9. Textura de mosaico hallada en un líquido esmético inclinado.

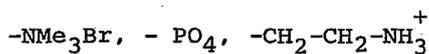
IV. CRISTALES LIQUIDOS LIOTROPICOS

Las características moleculares de al menos uno de los componentes que forman cristales líquidos liotrópicos son comparables a las que presentan los materiales termotrópicos, en sistemas inanimados uno encuentra comúnmente sistemas lípido agua (14) (15) (16).

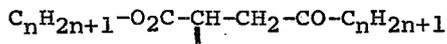
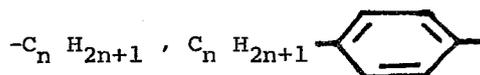
A. Compuestos anfifílicos (Anfífilos)

Los compuestos anfifílicos se caracterizan por tener en la misma molécula dos grupos que muestran propiedades de solubilidad bastante diferentes, estos grupos son: (1) un porción hidrofílica de la molécula que tiende a ser soluble en agua e insoluble en hidrocarburos, y (2) un grupo lipofílico que tiende a ser insoluble en agua y soluble en hidrocarburos. Dependiendo de la contribución relativa de cada una de las porciones moleculares, los anfífilos pueden abarcar desde esencialmente hidrofílico hasta pre-

Grupos hidrofílicos: $-\text{OH}$, $-\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$, $-\text{CO}_2\text{H}$, CO_2Na , $-\text{SO}_3\text{K}$,



Grupos lipofílicos:



dominantemente lipofílico. Las moléculas anfifílicas que tienen la mayor tendencia a formar sistemas líquido-cristalinos con agua son aquéllas en que las unidades hidrofílica y lipofílica son fuertes y bastante parejas.

Los sistemas binarios de anfífilos pueden dividirse en soluciones anfífilas acuosas y soluciones de anfífilos en disolventes -

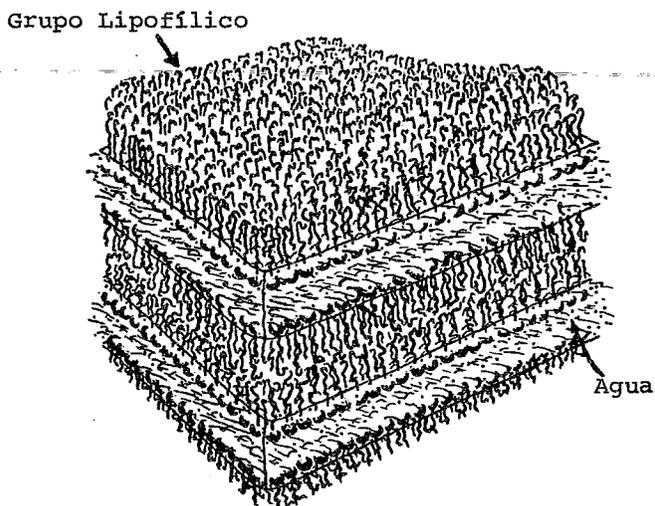
orgánicos. Las subclases de soluciones acuosas incluyen anfífilos iónicos (ácidos grasos) y no iónicos (derivados de poli-etilenglicol). Las soluciones orgánicas pueden subdividirse en jabones de alta cristalinidad (jabones que se han calentado) y de baja tendencia cristalizante (compuestos alcalinos en una variedad de disolventes)

B. Micelas

En soluciones de anfífilos hay una tendencia de grupos semejantes para asociarse, en soluciones acuosas de ácidos alifáticos las porciones no polares de las cadenas parafínicas tienden a asociarse en el sistema, dejando que las partes polares de las moléculas se agrupen con el agua que las rodea. A los empacamientos transitorios resultantes, de moléculas anfífilas, se les llama micelas. En el estado líquido cristalino los agrupamientos micelares muestran una marcada persistencia y un alto orden intermicelar.

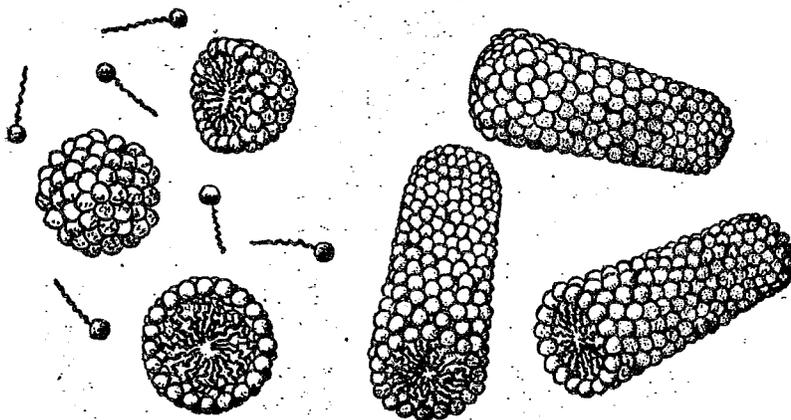
Los dos principales tipos de fuerzas intermoleculares en soluciones anfífilas son electrostáticas y dispersivas. Las interacciones conducen a orientaciones por atracción. Las fuerzas dispersivas se atribuyen a movimientos, y generalmente son débiles.

Figura 10a



Representación esquemática de la estructura de la fase pura.

Figura 10b



Esquemas de partículas de forma esférica y como varilla.

C. Clases de Estructuras Liotrópicas

Como resultado de estudios de rayos X (17) (18) (19), ha sido posible una clasificación sistemática de cristales líquidos liotrópicos. De estos estudios se pueden describir las distintas estructuras de esta mesofase, figuras 10 y 11. Los sistemas que tienen empacamientos con estructuras laminares se representan con una L, los de empacamiento cúbico con la letra C, y los que tienen un arreglo particular con el símbolo P. El resumen de esta clasificación es la tabla 3, los subíndices se utilizan para distinguir diferentes arreglos moleculares dentro de una clase principal.

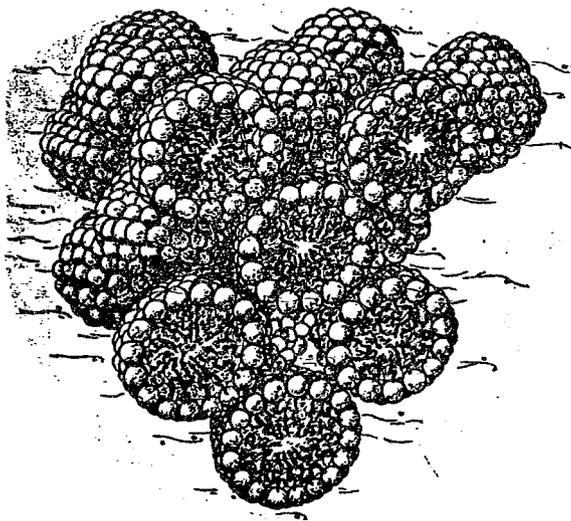


Figura 11a. Modelo de empacamiento de una fase isotrópica.

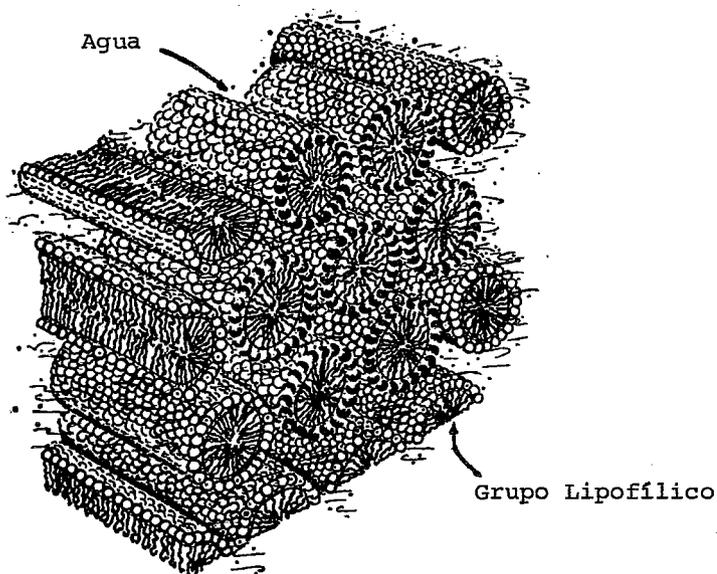


Figura 11b. Esquema del empaquetamiento de partículas en forma de varilla.

T A B L A 3

Diferentes Tipos de Fases Liotrópicas

I. Arreglo estructural con simetría "lineal".

Clase	Descripción	Notación en la Literatura
L_1	Empacamiento laminar con dobles capas coherentes de moléculas y de iones, separadas por agua. Tipo fase Pura (fig. 12 L_1)	Fase Pura

Clase

Notación en la
Literatura

L_2 Empacamiento laminar con capas sencillas conexas de iones y moléculas separadas por agua. Tipo Laminar de capa sencilla.

Empacamiento laminar con dobles capas coherentes de iones y moléculas, separadas por agua. Tipo ondulado (fig. 12 L_3)

II. Cristales Líquidos Liotrópicos con estructura Particular.

P_1 Partículas en forma de varilla con núcleo orgánico rodeadas por agua. Varillas con un corte transversal cuadrático en un arreglo tetragonal. Tipo tetragonal bidimensional normal (fig. 13 P_1)

Fase Blanca

P_2 Partículas como varillas con núcleo de agua y medio orgánico. Varillas con sección transversal cuadrática, arreglo tetragonal. Tipo tetragonal bidimensional inverso (fig. 13 P_2)

P_3 Partículas similares a varillas con núcleo orgánico en medio acuoso, con sección transversal rectangular, de forma ortorrómbica. Tipo Rectangular bidimensional normal (fig. 13 P_3)

Fase
Rectangular

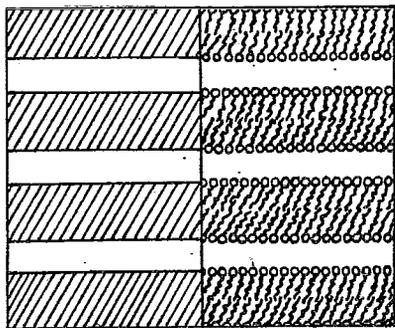
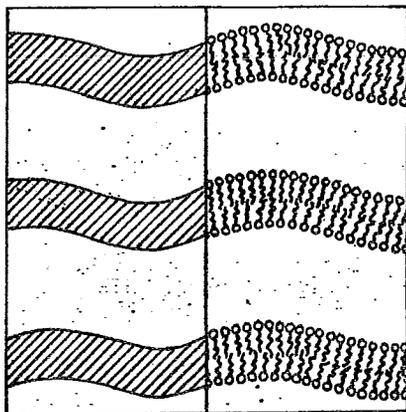
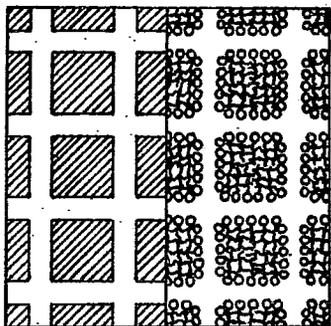
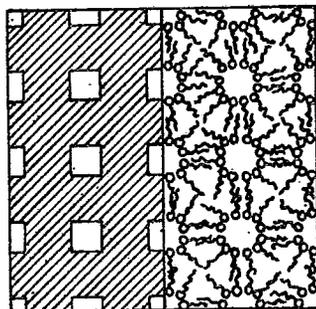
III. Líquidos Liotrópicos de estructura Particular con moléculas acomodadas en simetría hexagonal bidimensional.

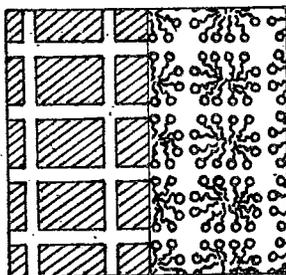
Clase	Descripción	Notación de la Literatura
P_{H-1}	Partículas como varillas, núcleo orgánico y medio acuoso. Sección transversal cilíndrica a hexagonal en un arreglo hexagonal. (1) Tipo fase mediana; (2) Tipo hexagonal bidimensional normal - - (fig. 14 P_{h-1})	(1) Fase mediana (2) Fase hexagonal
P_{H-3}	Partículas en forma de varillas, núcleo acuoso en un medio orgánico. Corte transversal cilíndrico a hexagonal en un ordenamiento hexagonal. Tipo hexagonal bidimensional inverso (fig. 14 P_{h-2})	Fase hexagonal II
P_{H-3}	Partículas similares a varillas con estructura compleja en medio acuoso. Tipo hexagonal bidimensional complejo.	Fase hexagonal compleja

IV. Líquidos Liotrópicos mostrando simetría cúbica.

IV-1. Líquidos Liotrópicos isotrópicos con partículas de forma esférica a dodecaédrica acomodadas en una celosía cúbica de cara centrada.

C_{c-1}	Partículas con núcleo orgánico en medio acuoso. Tipo cúbico normal de cara centrada (fig. 15 C_{c-1})	Fase Cúbica C_{I-1}
C_{c-2}	Partículas con núcleo de agua en medio orgánico. Tipo cúbico inverso de cara centrada (fig. 15 C_{c-2})	Fase cúbica C_{I-2}
C_{c-3}	Partículas con estructura compleja Tipo cúbico complejo de cara centrada	

Figura 12 L₁Figura 12 L₃Figura 13 P₁Figura 13 P₂

Figura 13 P₃

Esencialmente, existen dos maneras de formar mesofases conteniendo agua. Las partículas que generan mesofases pueden colocarse alrededor de un núcleo de grupos hidrofílicos (comunmente hidratados) o alrededor de un núcleo de agua, y la porción orgánica de la molécula se proyecta hacia fuera, esta estructura se conoce como de tipo invertido. El tipo normal tiene las porciones orgánicas de las moléculas hacia el centro del núcleo, y el grupo hidrofílico dirigido hacia fuera y rodeado por agua.

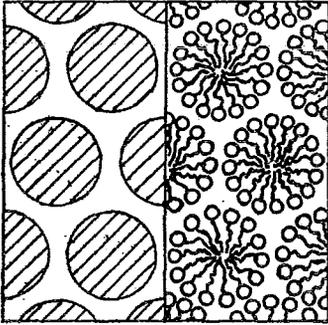


Figura 14 P_h-1

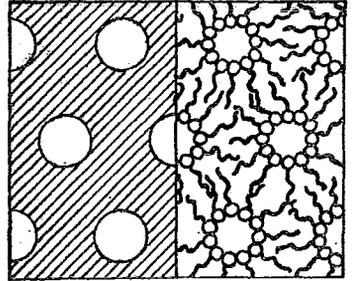


Figura 14 P_h-2

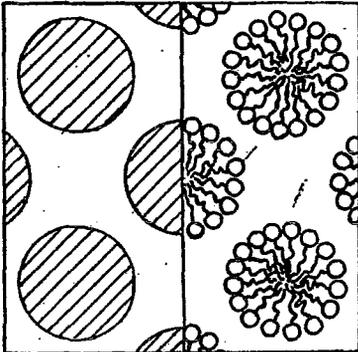


Figura 15 C_c-1

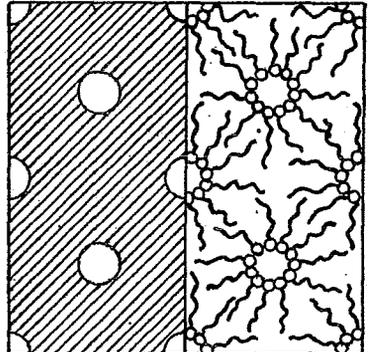


Figura 15 C_c-2

V. CRISTALES LIQUIDOS EN SISTEMAS VIVIENTES

Los cristales líquidos en seres vivientes han creado un interés considerable desde que Stewart (20) declaró que los cristales líquidos entran en la estructura de células y tejidos vivos, mostrando que lípidos complejos de la corteza adrenal, ovarios, mielina y arterias existen a la temperatura corporal en una fase líquida cristalina. Se han estudiado modelos biofísicos de estos sistemas en la materia viviente (18) (21) (22) (23), trabajando con modelos simulando condiciones biofísicas. Luzzati (24) y Cass (25) han demostrado que varios arreglos moleculares son compatibles con estructuras halladas en las membranas, la membrana como estructura biomolecular uniforme desaparece y es reemplazada por un empacamiento sistemático de grupos moleculares, como el modelo hexagonal. Los grupos hidrofílicos externos pueden disolverse o conjugarse con porciones solubles en agua de proteínas o carbohidratos, esto sugiere que las mesofases biológicas están relacionadas con los empacamientos moleculares de las figuras 10a. y 11b.

Se ha propuesto un modelo celular empleando cristales líquidos nemáticos y esmécticos (26), sus características ya conocidas se correlacionan con la estructura y propiedades de la célula viva. El modelo puede explicar varias funciones celulares, incluyendo transferencia de iones y moléculas a través de sus membranas y división celular. Como son sensibles a la tempera-

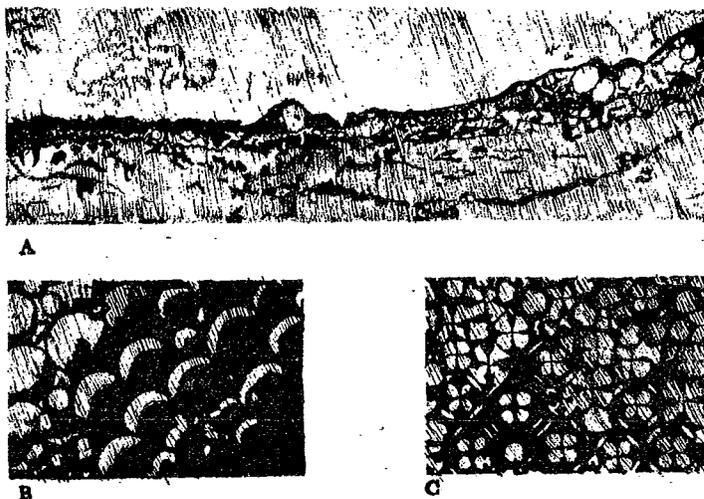


Figura 16. Arteroesclerosis experimental en conejos alimentados con colesterol. (A) Micrografía electrónica mostrando un temprano ensanchamiento del interior de la aorta debido al depósito de lípido; (B) superficie de la misma película fotografiada bajo contraste de fase para mostrar esferitas; (C) las esferitas revisadas bajo polarizadores cruzados para mostrar la mesofase - colestérica (27).

tura se puede esperar encontrarlos en sistemas sensoriales, incluyendo los sentidos de la visión, olfato y gusto.

Se ha descrito que los depósitos de ésteres colestéricos en las paredes arteriales tienen altas concentraciones de oleato de colesterilo, que se encuentra como cristal líquido a la temperatura corporal (27). También se ha considerado a los cristales líquidos relacionados con la estructura de las proteínas (28).

Las estructuras laminares formadas por fosfolípidos también son de interés. El proceso de envejecimiento puede relacionarse con el cambio de concentración de agua en la membrana celular,

la célula joven puede tener el empacamiento hexagonal mientras que la célula vieja tiene empacamiento laminar, aproximándose a la cristalinidad.

VI. EFECTO DE SUSTITUYENTES Y FACTORES ESTERICOS EN LA ESTABILIDAD TERMICA

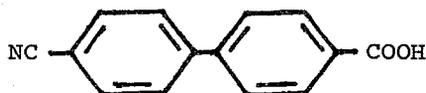
Se seleccionaron las investigaciones que han dado lugar a nuevos resultados, los cuales pueden relacionarse, de una manera lógica, a la experiencia anterior en el campo de estructura-molecular y propiedades de cristales líquidos.

Introducción

La lista de Kast de sistemas líquido cristalinos publicadas en Landolt-Bornstein (5), ilustra claramente la diversidad de estructuras de estos compuestos, la situación actual es tal, que la síntesis de un nuevo compuesto no es de mayor significación a menos que la estructura sea única o el comportamiento -- del sistema nos enseñe algo nuevo acerca de estos cristales líquidos. Puede predecirse con una certidumbre razonable si una - sustancia será líquida cristalina o no y de hecho los químicos están empezando a utilizar este comportamiento como prueba en-- la elucidación de estructuras.

Por ejemplo, si se hace reaccionar benzonitrilo con la sal de - diazonio del p-amino-benzoato de metilo, se obtienen tres éste-

res isoméricos cianobifenil-4-carboxílicos, éstos o los ácidos derivados de ellos por hidrólisis se separan fácilmente, y para la asignación de las estructuras es de ayuda notar que uno de los ácidos es un líquido cristalino. Esto permite asignarle a dicho ácido la siguiente estructura:



Por lo tanto las correlaciones estructura/cristal líquido pueden ser de utilidad para el químico orgánico.

Los ácidos alcanos 2,4-dienóicos (29) (tabla 4) son ejemplos de líquidos nemáticos a una temperatura más o menos baja. Obtener transiciones nemático-isotrópico a temperaturas bajas no es muy difícil.

Como se muestra en la tabla 5, los compuestos de yodo (30) (R= n-heptil-n-decil) tienen temperaturas de transición nemático isotrópico en el intervalo de 0-30°C, sin embargo estos estados son monotrópicos y solamente existen en el líquido isotrópico -- sobreenfriado. Dos de los compuestos de bromo (30) (R= n-nonil y n-decil) en la tabla 5 dan estados nemáticos enantiotrópicos, a temperaturas menores que el p-azoxianisol pero no tan competitivas como los ácidos dienóicos, estas bromoanilinas son bastante estables. Un sistema tal ha podido obtenerse por la disponibili

dad de mezclas de diferentes sistemas líquido-cristalinos, que a través de la depresión del punto de fusión son cristales líquidos de baja temperatura. (31)

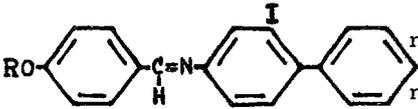
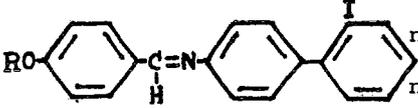
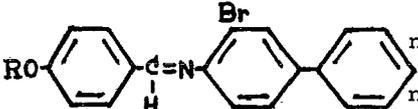
También son útiles mezclas de compuestos produciendo estados esmécticos, aunque no es muy común encontrar una depresión del punto de fusión y un aumento en la temperatura de transición esméctico-isotrópico (32). Sin embargo sistemas de un componente producen estados esmécticos a temperaturas bajas, como se muestra en el ejemplo del oleato de vinilo (33) (tabla 5) que es esméctico por debajo de 0°C , pero que tiende a polimerizar.

No debemos olvidar las mezclas de compuestos colestéricos (34) (35) (36) (37), que producen estados colestéricos de baja temperatura, y de las cuales es conocido el interés y valor comercial actualmente.

Tabla 4. Temperaturas de Transición para ácidos alcano-2, 4-dienóicos. ($\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$)

R	C_2H_5	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$
Cristal- Nemático	44	23	32 °C
Nemático- Isotrópico	46	53.5	62.5°C

Tabla 5. Algunos Sistemas con Bajas Temperaturas de transición. Cristal Líquido a Isotrópico.

	Cristal- Nemático δ -Isotrópico	Nemático Isotrópico*		
	n-Heptil	69.5°C	(3.5) °C	
	n-Octil	60.5	(17.5)	
	n-Nonil	73.5	(16)	
	n-Decil	62.5	(22.5)	
	N-Heptil	79	(10.5)	
	n-Octil	59.5	(22)	
	n-Nonil	64	(22.5)	
	n-Decil	61	(29.5)	
	n-Heptil	91	(82)	
	n-Octil	96	(85)	
	n-Nonil	59	83.5	
	n-Decil	63	85	
Oleato de vinilo	Cristal- Esmético	Esmético- Isotrópico	-45	-18

* Temperaturas entre paréntesis son para transiciones monotrópicas.

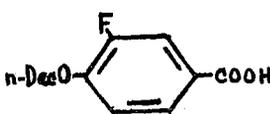
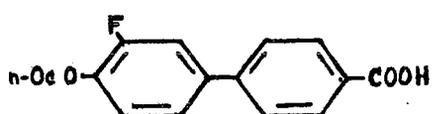
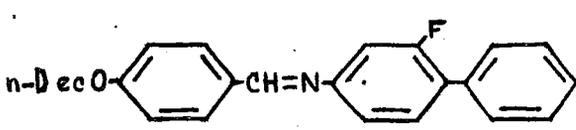
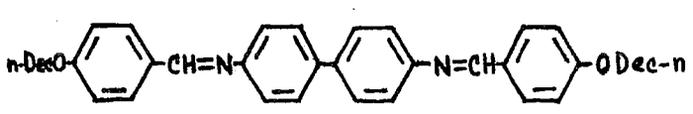
Aún faltan por realizarse estudios sobre cambios de estructura o geometría de la molécula y el efecto en las propiedades del cristal líquido, a continuación se revisan dos áreas respecto a esto.

— Efecto de Polifluoración en Algunos Sistemas Orgánicos.

Aquí se muestra que la polifluoración de una molécula alargada (sustitución polilateral) conduce a cristales líquidos térmicamente más estables que los esperados. (38). - En algunos casos los cristales líquidos sustituidos son más estables que aquéllos del sistema no sustituido. .

Los efectos de sustitución lateral en estos sistemas - se han publicado (39) y revisado ampliamente (40) (41). En forma sencilla se resumirán los puntos esenciales, para evaluar los resultados de estos polifluoro-compuestos en términos de las observaciones previas.

Tabla 6. Efectos de la Monofluoración sobre la Estabilidad Térmica Cristalina.

	Reducción en la estabilidad Térmica desde el sistema no sustituido al fluorocompuesto	
	Esméctico	Nemático
	10°C	25.5 °C
	0.5	9
	57.5	44.5
	58.5	29.5

Los dos primeros ejemplos de la tabla 6 muestran el efecto de un sólo sustituyente flúor, el cual ensancha el sistema y -- fuerza a que se aparten los ejes moleculares, un efecto que en -- cierta forma es neutralizado por el dipolo del enlace C-F. El -- efecto que predomina es el de ensanchamiento, disminuyendo las -- atracciones intermoleculares y las temperaturas de transición -- para cristales líquidos esmécticos y nemáticos; una consecuencia general es la reducción en la estabilidad térmica nemática (prin cipalmente como función del tamaño del sustituyente). Y en la - esméctica como una función del tamaño y dipolo del sustituyente. El flúor no es muy grande y la disminución de temperatura a par tir de sistemas sin sustituir no es mucha. La magnitud de la -- repercusión también varía con el sistema- el efecto en ácidos bi fenílicos, más largos, es menos marcado que en ácidos benzóicos, más cortos.

Los dos ejemplos siguientes de la tabla 6 muestran que el mismo sustituyente tiene una gran notoriedad con respecto a la proyec ción estérica que ejerce sobre el sistema. La rotación de partes de la molécula fuera del plano tiene fuertes repercusiones sobre el empacamiento cercano de las moléculas (similares a varillas)- originando marcadas reducciones en la estabilidad térmica del -- cristal líquido.

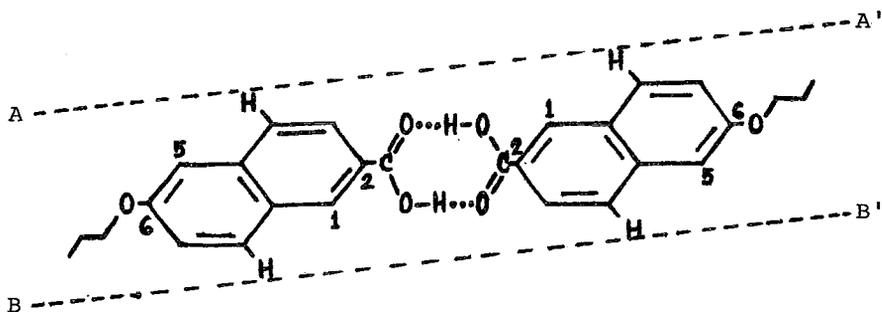
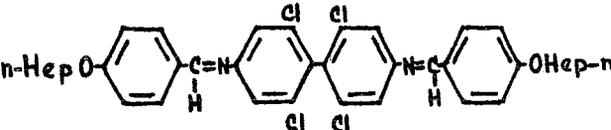
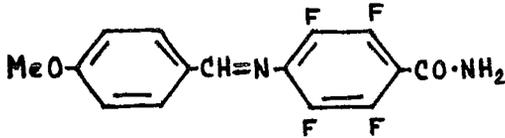
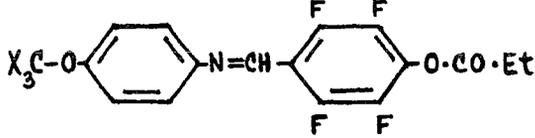


Figura 17. Representación estructural del dímero de un ácido 6-n-alcoxi-2-n aftóico

A pesar de esto, hay casos en que la monosustitución aumenta dicha estabilidad, por ejemplo los ácidos 6-n- alcoxi-2-naf-tóicos sustituidos en la posición 5 (42). La fig. 17 representa el alcoxi ácido no sustituido como un dímero y el perímetro de la molécula está denotado por las líneas punteadas A - A' y B - B'. Un sustituyente tal como cloro o bromo puede acomodarse en la posición 5 sin un ensanchamiento notable de la molécula, el dipolo del sustituyente en 5 puede actuar para aumentar las atracciones intermoleculares y por consiguiente las temperaturas de transición del cristal líquido.

Tabla 7. Efectos de Polihalogenación sobre la Estabilidad Térmica Líquida Cristalina

		Disminución en la estabilidad térmica desde el sistema no clorado (°C)	
	Esméctico	Nemático	
	201	253.5	
	Tetrafluoro	E-I	268
	No sustituido	E-I	195
	Terminal-OCH ₃	N-I	118
	Terminal-OCF ₃	E-I	136

Clave: N= Nemático E=Esméctico I=Isotrópico

Para el compuesto tetracloro (43) mostrado en la tabla 7 la situación es diferente, cada uno de los sustituyentes aumenta la separación intermolecular, a causa de que el sistema anular bifenilo es girado sobre el enlace 1-1', formando los planos bencénicos un ángulo de casi 90° entre sí. La reducción esperada en la estabilidad térmica nemática a partir del compuesto no sustituido fue de 282° , o sea que se predijo una temperatura de transición nemático-isotrópico de 61° . Sin embargo, el punto de fusión del compuesto fue de 89° , y hubo reducciones mayores que 201° y 253.5° para los estados esméctico y nemático, respectivamente.

En el siguiente ejemplo, la temperatura de transición esméctico-isotrópico aumenta 73° al tetrafluorar la molécula. Dos de los sustituyentes actúan para disminuir la estabilidad térmica, como en los ácidos benzoicos y 4-bifenil carboxílicos fluoro sustituidos (tabla 6), por lo que se anticipa una reducción de 1 a 20° . Basando nuestros argumentos sobre ácidos naftóicos, los otros dos flúor (rellenantes de huecos) pueden aumentar la estabilidad de 80 a 90° , o sea que la temperatura de transición estaría entre 255 - 284° , el valor observado fue de 268° . Este es un ejemplo extraño de sustitución polar mejorando la estabilidad esméctica (40).

También es interesante el último ejemplo, el cual muestra que un cambio de enlace C-H a C-F en el grupo terminal $-\text{OCX}_3$ - modifica el sistema de nemático a esméctico y aumenta la temperatura de transición cristal líquido-isotrópico. Comparando el $-\text{OCH}_3$ con el grupo $-\text{OCF}_3$, éste produce un dipolo que actúa a través del eje molecular, por lo que en este grupo se tiene un sustituyente terminal productor de fase esméctica, para añadirse a grupos tales como $-\text{CO-NH}_2$ y $-\text{CO-OR}$. (38)

Influencia de la Estructura Molecular sobre la Estabilidad Térmica de Cristales Líquidos Colestéricos.

Los ejemplos más comunes de cristales líquidos colestéricos son derivados del mismo colesterol, por ejemplo, haluros de colesterilo y ésteres de colesterilo, $\text{R-CO-O-C}_{27}\text{H}_{45}$. Una forma de estudiar el efecto de la estructura sobre la estabilidad térmica del cristal líquido es modificar el esqueleto esteroide, también el efecto de cambiar la posición del doble enlace en el colesterol (44). Las temperaturas de transición colestérico-isotrópico son afectadas apreciablemente y en algunos casos los ésteres no son líquidos cristalinos, sin embargo es difícil interpretar los resultados porque estamos tratando con un sistema complejo alicíclico anular.

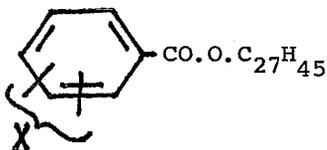
Con cambios estructurales bastante pequeños se pueden producir modificaciones sustanciales en la estereoquímica del sistema. Por ejemplo, podemos modificar el grupo R de $R.CO.O.C_{27}H_{45}$

R = n - alquil

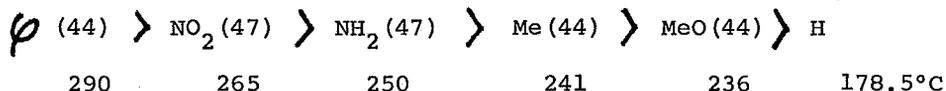
Esto proporciona las series homólogas de n-alcanoatos de colesterilo (45), el estudio de estos compuestos muestra que las cadenas cortas de grupos de alquilo favorecen el comportamiento-colestérico y más largas dan propiedades esmécticas adicionales; al ramificar la cadena disminuyen las temperaturas de transición (46).

R = X C₆ H₄

Los estudios de benzoatos (sustituídos) de colesterol son más informativos. La sustitución en orto- ó meta- disminuye las



temperaturas de transición colestérico-isotrópico (44) (47), y la sustitución en para- las aumenta. Utilizando los resultados de los primeros reportes se encuentra que el orden de eficiencia de los grupos sustituyentes en para- es:



Posteriormente se hablará de estas temperaturas de transición, pero el orden de eficiencia sugiere una similitud entre los estados colestérico y nemático.

Una dificultad con los benzoatos de colesterol sustituidos es que las temperaturas de transición son altas y la descomposición viene a ser un factor importante. En vista de lo anterior se pensó que sería útil estudiar algunos sistemas colestéricos, preparados por condensación del éster de amilo activo (-) p-aminocinamato de 2-metilbutilo con benzaldehídos sustituidos en -- para-, los compuestos formados son:

cinamatos (-)4- (bencilidenamino p-sustituído) de 2-metilbutilo (fig. 18), es útil abreviar este nombre como SBAC.

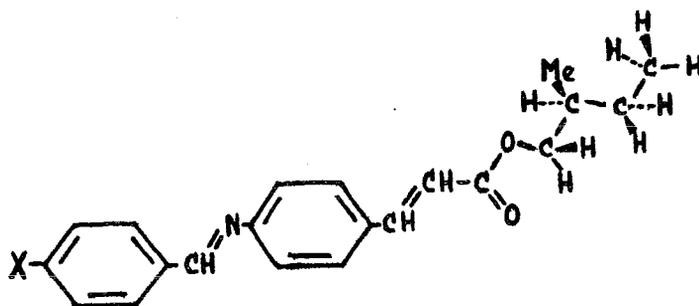


Figura 18 Cinamatos 4-(bencilidenamino p-sustituído) de 2-metilbutilo (SBAC).

Examinaremos primero el efecto de tener diferentes grupos -alcoxi como sustituyente X, y las series homólogas donde X= -OMe

hasta -O n-Octilo. La tabla 8 resume las constantes para estos sistemas.

Tabla 8 Temperaturas de transición para cinamatos (-) 4-(bencilidenaamino p-sustituído) de 2-metilbutilo

Grupo n-alcoxi	Temperatura de Transición (°C)		
	C - E	E - Co	E ó Co - I
MeO	54	76.5	98
EtO	75.5	-	124.5
PrO	86.5	-	120.5
BuO	84	-	126.5
PeO	64	-	120
HeO	60.5	-	122.5
HepO	74	-	117
OcO	73.5	-	118

Datos de la Literatura:	C-E	E-Co	E ó Co - I
MeO (47) (48)	49	73	95
EtO (47) (48)	68	114	125

Clave: C=sólido cristalino E=esmético Co=colestérico
N=nemático I=líquido isotrópico

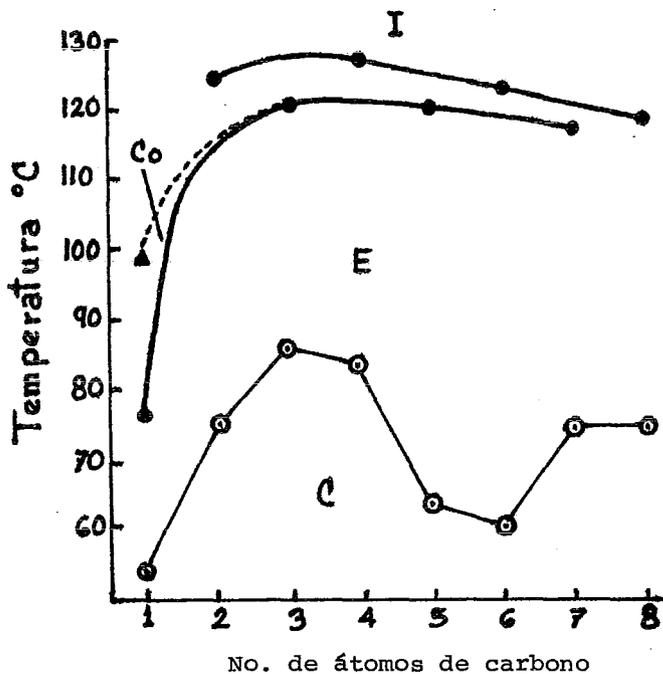


Figura 19. Gráfica de Temperaturas de Transición en cinamatos 4-(para-n-alcoxi bencilidenamino) de 2-metilbutilo contra el número de carbonos en la cadena alquílica

● = esméctico-colestérico ó isotrópico (E-Co ó I)

⊙ = cristal-esméctico (C-E)

▲ = colestérico-isotrópico (Co-I)

Es más instructivo considerar una gráfica de estas temperaturas de transición contra la longitud de la cadena alquílica - (Fig. 19), en la cual se puede observar que la temperatura esméctico-isotrópico y la esméctico-colestérico para $X = -\text{OMe}$ alternan, dando dos curvas que alcanzan un máximo y luego caen.

La dirección de la línea punteada (Fig. 19) es bastante arbitraria y sólo pretende ilustrar el estrecho intervalo de propiedades colestéricas en la serie, sin embargo, esta línea debe ser una recta uniendo la temperatura esméctico-colestérico ($X = -\text{OMe}$) con la esméctico-isotrópico ($X = \text{OEt}$), puesto que este último compuesto es puramente esméctico. De esta serie encontramos que las propiedades colestéricas solamente son favorecidas por las cadenas alquílicas más cortas. Nuevamente esto relaciona los estados colestérico y nemático, porque en los ésteres de etilo no colestéricos correspondientes a esta serie, las propiedades nemáticas desaparecen en favor de esmécticas al principio de la serie.

Ahora cambiamos a sistemas SBAC llevando otros sustituyentes X.

$X = \text{NMe}_2, \text{Me}, \text{CN}, \text{NO}_2, \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}$

Las temperaturas de transición para estos sistemas se encuentran en la tabla 9, no todos los compuestos son colestéricos aunque todos son ésteres activos.

Tabla 9 Temperaturas de transición en (-) cinamatos 4-(benzocilidenamino p- sustituido) de 2-metilbutilo - - (SBAC).

X	Temperatura de Transición (°C)				
	C-E	C-Co	E-Co	E-I	Co-I
NMe ₂	96	-	-	125	-
Me	78	-	-	84	-
OMe	54	-	76.5	-	98

	C-I	C-Co	Co-I
CN	-	93.5	108
NO ₂	-	82.5	84
Cl	80	66.5	69.5
Br	84.5	-	64.5*
F	72	-	«45 *
H	56.5	-	-

Los símbolos utilizados se definen en la clave de la tabla 8.

* Estados colestéricos monotrópicos.

Son dignos de mencionar los siguientes puntos:

- X = H .- no es líquido cristalino.
- X = NMe₂ y Me .- puramente esméctico.
- X = OMe .- esméctico y colestérico.
- X = CN y NO₂ .- muestran cristales líquidos enantiotrópicos teniendo todas las propiedades del estado colestérico.
- X = Cl .- un compuesto dimórfico. Usando C₁ y C₂ para representar las dos formas cristalinas, las observaciones son:

Al calentar bastante rápido C_1 pasó a Colestérico (66.5 °) y de Colestérico cambió a I (69.5 °). Si se continuaba calentando, el líquido persistía o cristalizaba dando C_2 , el cual - fundió a 80°, pasando a ser Isotrópico.

(F) X=Br y F.- Exhibieron estados colestéricos monotrópicos. Para X = F sólo se observó el cristal líquido al enfriar rápidamente el líquido Isotrópico, la transición de Isotrópico a Colestérico permanece muy abajo de 45°.

Por lo tanto, las propiedades cristalinas de los sistemas SBAC son muy sensibles a la naturaleza del sustituyente terminal X con respecto al tipo de cristal líquido y su estabilidad térmica.

Estos resultados pueden considerarse ahora en términos - del orden de eficiencia del grupo terminal (41) para dos sistemas "1" y "2", tabla 10. De estos sistemas podemos derivar un - orden promedio de eficiencia, que puede compararse con el del - grupo colestérico obtenido usando los resultados de la tabla 9. Los dos órdenes de eficiencia son idénticos, dando una prueba convincente de la relación cercana entre cristales líquidos -

colestéricos y nemáticos, ya que la estabilidad térmica de cada uno está determinada por los mismos factores asociados con el -

Tabla 10 Ordenes de eficiencia de grupo terminal para algunos sistemas líquido cristalinos.

Estado	Orden de estabilidad térmica	Sistema
Nemático	MeO > NO ₂ > CI > Br > H	"1"
	CN > MeO > CI > H	"2"
Orden Nemático Promedio	CN > MeO > NO ₂ > CI > Br > H	
Colestérico	CN > MeO > NO ₂ > CI > Br > H	"3"
Esmético	Br > CI > H > NO ₂ > MeO	"4"

- (1) 4- (bencilidenamino p-sustituído) -4'-metoxibifenilos.
- (2) Acidos bifenil 4' sustituidos -4-carboxílicos.
- (3) SBAC.
- (4) 4- (bencilidenamino p-sustituído) -4' -n-octiloxibifenilos.

sustituyente terminal. El orden de eficiencia esmético es bastante diferente y como se ve en la tabla 10 los grupos terminales MeO y NO₂ abaten la estabilidad térmica esmética.

La estrecha relación entre líquidos colestéricos y nemáticos ha sido reforzada por los trabajos de Cano (49), (50) y de Leclerq, Billard y Jacques (51). El resultado del trabajo de este último grupo sobre éteres, racémicos y ópticamente activos, del ácido 4'-hidroxibifenil-4-carboxílico se resume en la tabla 11. Referente a esta tabla debe anotarse que cuando R= Et, el alquilo es el mismo grupo activo amilo ó 2-metilbutilo utilizado en los sistemas SBAC.

Tabla 11 Datos de Leclerq, Billard y Jacques para ácidos 4' -alcoxi bifenil -4- carboxílicos (51)



R		Temperatura de Transición (°C)				
C ₂ H ₅	Racemato	C-N	238-9	N-I	249	
	Activo	C-Co	238-9	Co-I	249	+10.8°
n-C ₄ H ₉	Racemato	C-N	171	N-I	245	
	Activo	C-Co	171	Co-I	229	+ 7.9°
φ-CH ₂	Racemato	C-N	205.5	N-I	241	
	Activo	C-Co	205.5	Co-I	241	+50 °
φ	Racemato no líquido cristalino					

En todos los casos de compuestos activos colestéricos y racematos nemáticos, las temperaturas de transición del cristal a cristal líquido son iguales. También las temperaturas de transición nemático-isotrópico y colestérico-isotrópico (formas racémica y activa respectivamente) de dos compuestos son las mismas. Sólo cuando $R = n$ - Butilo las temperaturas de transición cristal líquido-isotrópico, registradas en las formas ópticamente activa y racémica son distintas. De esto podemos concluir que los estados nemático y colestérico están tan cercanamente relacionados que se incluyen los mismos factores de energía de uno u otro estado a líquido isotrópico, por lo tanto debe existir una situación estructuralmente similar en los dos cristales líquidos.

Antes de que se acumularan las evidencias descritas anteriormente se consideraba al cristal líquido colestérico como un tercer tipo de cristal líquido, sin embargo, ahora es preferible considerar a dicho estado relacionado con el nemático, pero exhibiendo propiedades ópticas adicionales únicas.

VII. POLIMORFISMO EN CRISTALES LIQUIDOS.

En este capítulo se tratarán los diferentes empacamientos moleculares de compuestos líquidos cristalinos, las principales clases se denominan (como ya vimos anteriormente) textura nemática, colestérica (nemática enroscada) y esméctica (52). La ta-

bla 11 nos muestra varias transiciones entre los distintos cristales líquidos.

T A B L A 11

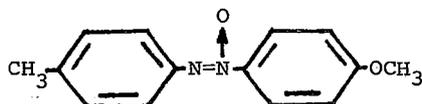
Transiciones de Compuestos Líquido Cristalinos

Temperaturas de Transición en
tre texturas indicadas

T ^o	T1	T2	T3
Tex- tura	Tex- tura	Tex- tura	Tex- tura

E J E M P L O

I N



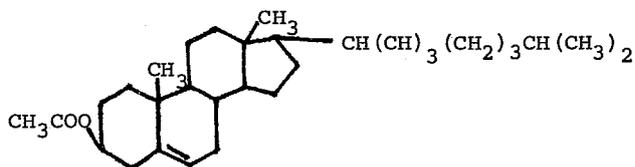
p-azoxianisol (5)

Temperaturas de Transición en
tre texturas indicadas

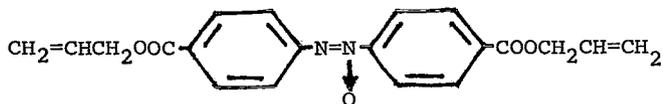
T ^o	T1	T2	T3
Tex- tura	Tex- tura	Tex- tura	Tex- tura

E J E M P L O

I Col



Acetato de colesterilo (5)

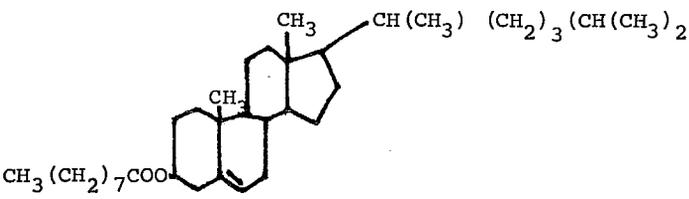
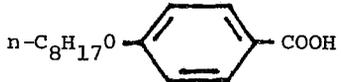
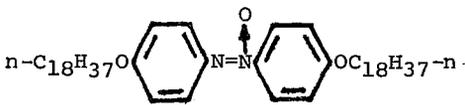
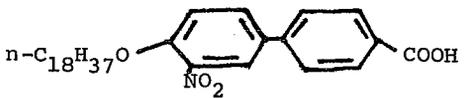
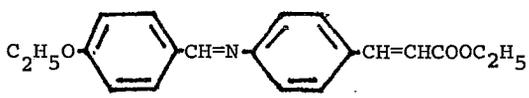
I E_A

Azobenceno 4,4'-dicarboxilato de dialilo (53)

Temperaturas de Transición en
tre texturas indicadas

T ^o	T1	T2	T3
Tex- tura	Tex- tura	Tex- tura	Tex- tura

E J E M P L O

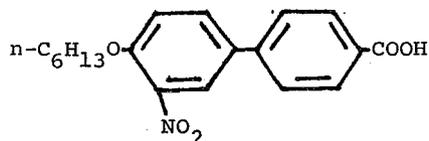
- | | | | | |
|---|----------------|----------------|--|---|
| I | Col | E _A |  <p>nonanoato de colessterilo (12)</p> | |
| I | N | E _C |  <p>ácido n-octil oxibenzóico (53)</p> | |
| I | E _C | E _B |  <p>4,4'-n-octadecil oxi azobenceno</p> | |
| I | E _D | E _C |  <p>ácido 4'-n-octadeciloxi-3'-nitrobenil-4-carboxílico (54)</p> | |
| I | N | E _A | E _B |  <p>4'-etoxibenzal-4-amino cinamato de etilo (53)</p> |

Temperaturas de Transición en
tre texturas indicadas

	T ^o	T1	T2	T3
Tex- tura	Tex- tura	Tex- tura	Tex- tura	Tex- tura

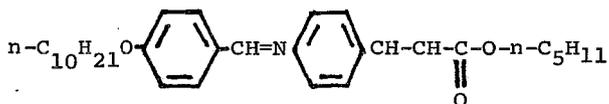
E J E M P L O

I N E_A E_C



ácido 4' -n-hexiloxi-3' -nitrobifenil-
carboxílico (55)

I E_A E_C E_B



4' -n-deciloxybenzal+4-amino cinamato de n-
amilo (56)

Clave:

T ₀	Temperatura de Transición cristal líquido-líquido isotrópico.
T ₁ , T ₂ , T ₃	Temperaturas de Transición entre modificaciones líquido-cristalinas.
I	Líquido isotrópico
N	Textura nemática
Col	Textura colestérica
E _A , E _B , E _C , E _D	Texturas esmécticas con características particulares.

Pueden hacerse las siguientes observaciones al analizar esta tabla:

I. Si una sustancia exhibe ambos estados nemático y esméctico, el nemático es la forma de más alta temperatura.

2. Cuando un compuesto muestra texturas esmécticas trimórficas, las relaciones de temperatura están en este orden:

Líquido isotrópico → Nemático → Esméctico A → Esméctico C →
Esméctico B

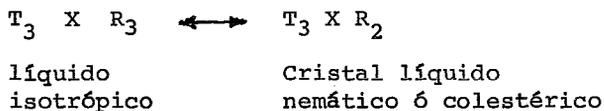
—————→
Temperatura decreciente

3. Compuestos con textura esméctica C pueden tener sólo ésta o junto con una textura nemática o esméctica A, la modificación esméctica C es a una temperatura menor.

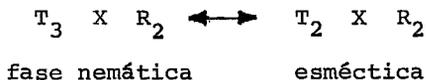
4. En presencia de la esméctica A y/o esméctica C, la textura esméctica B siempre está a temperatura más baja.

Generalmente se ha aceptado que sólo hay una textura nemática, incluida la colestérica. Se han presentado evidencias de que existe más de una textura nemática, denominada fase cibotáctica oblicua, cibotáctica normal y la nemática clásica (57), las que se han descrito en el capítulo III.

Ahora vamos a ver un esquema de clasificación general, basado en consideraciones de simetría (58). Se han clasificado las transiciones de fase de acuerdo a un grupo de simetría continua en la fase diordenada (translación y rotación) que se rompe en la fase ordenada. En el líquido isotrópico tenemos, además de la simetría translacional continua denominada T_3 , el grupo de desplazamientos alrededor de un punto fijo o grupo de rotación, denominado R_3 . En la transición de líquido isotrópico a la fase nemática o colestérica, la simetría rotacional se rompe de R_3 a R_2 .



En la transición de la fase nemática a la esméctica, se rompe un grado de simetría translacional:



Normalmente las transiciones de la fase líquida cristalina son de primer orden, con calores latentes de 0.1-0.7 Kcal/mol - (en nemáticos y colestéricos) y 1-3 Kcal/mol (esmécticos). Al enfriar desde la fase isotrópica los cambios en calor latente y entropía, a través de las distintas transiciones de mesofase, son -

bastante pequeños comparados con la transición final de la meso-fase a sólido cristalino, por ejemplo, los calores de transición (Kcal/mol) para los cambios de fase del 4,4'-di-n-heptiloxiazoxibenceno son

0.243 0.381 9.78
isotrópica ↔ nemática ↔ esméctica ↔ sólida cristalina

además de la dificultad en la medición exacta de estos cambios, surgen problemas debido a las dificultades en la purificación, y descomposición a elevadas temperaturas requeridas en la mayoría de las transiciones (59), (60), (61), (62), (63), (64), (65).

La mayoría de los estudios termodinámicos se refieren a compuestos nemáticos y colestéricos de series homólogas (66) (67) - (68) (69) (70) (71) (72) (73)

→ Composición de un Sistema Liotrópico y existencia de varias fases líquido-Cristalinas.

Se han efectuado extensos estudios de fases con dos y más componentes (16) (74), básicamente los diagramas de fases para diferentes jabones son similares, como ejemplo tenemos el diagrama para laurato de sodio y agua (74), fig. 20.

La mayoría de los estudios termodinámicos en estos sistemas, se refieren a compuestos nemáticos y colestéricos de series homólogas, los estudios más significativos han sido descritos en una serie de artículos por Arnold et al. (66)-(73).

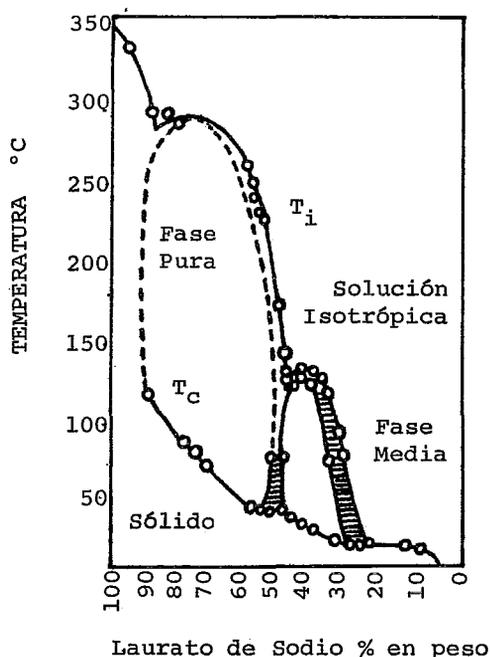


Figura 20. Diagrama de fases para el sistema Laurato de sodio-agua (14).

La línea T_i indica la variación en la temperatura de rompimiento del orden líquido cristalino. T_c puede considerarse como representando la depresión en el punto de fusión del Laurato causada por el agua, para temperaturas mayores que las denotadas por esta línea, el enrejado del jabón sólido es completamente roto y los sistemas son líquido cristalinos o líquidos. La estructura de las fases pura y mediana se describe en la tabla 3. Observando el diagrama se notan dos porciones sombreadas en la curva, estas áreas representan composiciones donde los sistemas toman una estructura isotrópica y la fase tiene el arreglo molecular propuesto en las figuras 11a. y 15.

FIGURA 21

Algunas propiedades de sistemas liotrópicos compuestos de un anfifilo y agua.

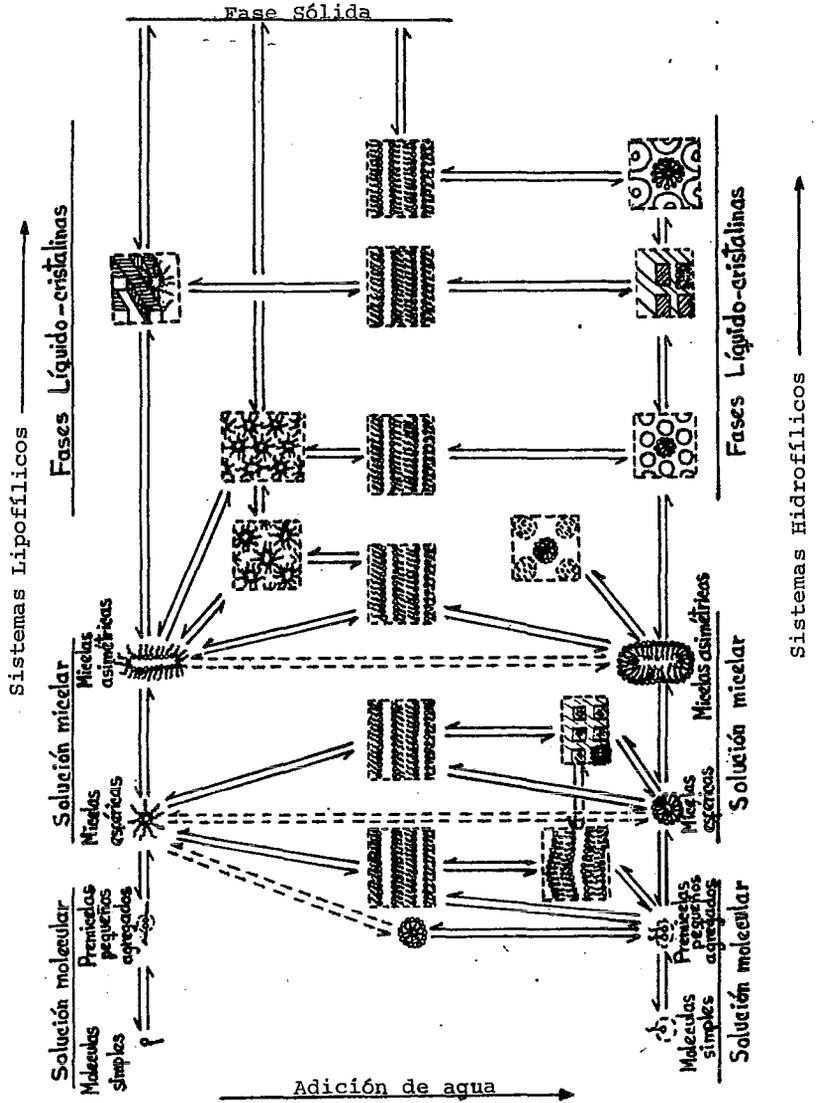
Arreglo Estructural Sugerido						
% Agua (intervalo aproximado)	0	5-22--50	23-40	34-80	30-99.9	Mayor de 99.9
Estado Físico	Cristalino	Líquido cristalino, laminar	Líquido cristalino	Líquido cristalino hexagonal compacto	Solución micelar	Solución
Apariencia	Sólido opaco	Flúido, claro, moderadamente viscoso	Claro, muy viscoso	Claro, viscoso	Claro, flúido	Claro, flúido
Libertad de Movimiento	Ninguna	2 direcciones	Posiblemente ninguna	1 dirección	sin restricciones	sin restricciones
Propiedades Microscópicas	Birrefringente	Textura Pura jabonosa	Isotrópico con burbujas angulares	Textura Media jabonosa	Isotrópico con burbujas	Isotrópico
Orden Estructural	3 dimensiones	1 dimensión	3 dimensiones	2 dimensiones	Ninguna	Ninguna

anisotropía

Como puede verse en la figura 22, variando la concentración de los componentes del sistema agua-anfifilo se observan varias estructuras, las cuales siguen a otras en una cierta secuencia.

FIGURA 22

Representación de las Transiciones entre diferentes estados de sistemas lipofílicos e hidrofílicos (16).



La transformación entre fases se representa con líneas sólidas y las relacionadas a estructuras inversa y normal en fases homogéneas están con líneas punteadas.

En la parte derecha de la figura 22 hay transformaciones sucesivas desde solución, a micelas y a cristal líquido, las estructuras líquido cristalinas son del tipo normal, o sea un núcleo orgánico en agua continua. En el lado izquierdo hay una relación comparable en un medio lipofílico conforme se mueve uno de abajo hacia arriba. Al moverse de izquierda a derecha aumenta la cantidad de agua, disminuyendo la concentración de anfífilo. Puede notarse que muchos cambios de fase líquida cristalina tienen lugar conforme varía la relación agua-anfífilo.

Una interesante relación de la figura es la colocación central de la fase laminar. En las soluciones micelares puede ocurrir una transformación desde el tipo normal al inverso (líneas punteadas), pero no se sabe con certeza si incluye la estructura laminar intermedia.

VIII. TEORIAS DE LAS ESTRUCTURAS LIQUIDO-CRISTALINAS

Los tres tipos básicos de cristales líquidos tienen una propiedad estructural en común, las moléculas tienden a alinearse en forma más o menos paralela en regiones grandes, comparadas -

con las dimensiones moleculares del total de muestra (75). Cualquier teoría realista sobre la estructura líquido-cristalina - tiene que anotar los cambios sutiles y bastante diversos en las propiedades físicas ocasionados por efectos de superficie y fuer_zas externas débiles.

A. Teoría de Enjambre de los Cristales Líquidos Nemáticos.

La teoría de enjambre (7), (76), (77), (78) se ha utilizado extensamente para explicar observaciones tales como dispersión - de luz y efecto de campos externos.

De acuerdo a esta teoría el interior de un líquido nemático, en ausencia de otras fuerzas orientadoras externas diferentes a las superficies del recipiente, está compuesto por grupos de moléculas con límites definidos. Un grupo o enjambre contiene de 10^4 a 10^6 moléculas (78) colocadas aproximadamente paralelas, de este modo queda determinado un eje único para el enjambre. Se supone que los ejes de los enjambres mantienen un arreglo térmico - al azar; los límites del enjambre no están fijos y pueden cambiar debido a la difusión molecular y movimiento browniano.

Lo atractivo de la teoría está relacionado con la explicación - de los efectos de campos eléctricos y magnéticos. que tienden a alinear los enjambres en dirección del campo (4).

El concepto de enjambre ha sido muy criticado (79), (80) y - la objeción es debida a que los enjambres no existen como están - definidos en esta teoría de líquidos nemáticos (81). Actualmente se sabe que un orden bastante grande es la principal característica de una fase líquida cristalina, por ejemplo, un líquido nemático está orientado en el volumen de muestra aún sin que actúen sobre él fuerzas o campos externos, la teoría de enjambre no explica este hecho.

B. Teoría Continua.

La teoría continua tal como fue propuesta (80) (82) supone que un cristal líquido es líquido en el sentido de que un esfuerzo cortante no es opuesto por fuerzas permanentes, sin embargo se define un nuevo tipo de deformación que incluye un cambio en la dirección del vector que indica la dirección de orientación paralela, al cual se le ha llamado curvatura "forzada". Después de los trabajos de Frank (83), la teoría se ha generalizado en la serie de artículos de Ericksen (84) (85) (87). A continuación se expone la teoría como fue formulada por Frank:

Se propone que la dirección de orientación en un cristal líquido puede variar ligeramente de un punto a otro, y está determinada por la influencia orientante de las paredes del recipiente y por fuerzas y campos externos, estas condiciones limitantes son -

tan importantes que podemos decir que el cristal líquido no está definido a menos que se especifiquen.

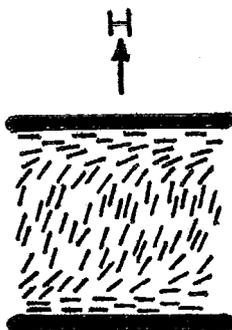


Figura 23.

En la figura 23 se ve la dirección de orientación (denotada por líneas) para un nemático con orientación paralela a la superficie y un campo magnético perpendicular a ella. En algunos casos (por ejemplo en líquidos colestéricos) puede existir una curvatura en la orientación paralela en ausencia de fuerzas externas.

IX. PROPIEDADES DE CRISTALES LIQUIDOS

1. Características Ópticas

Consideremos un material común de fase nemática, tal como el p-azoxianisol, con las moléculas alineadas; el eje mayor determina una dirección para la cual la luz propagada paralela al eje tendrá una velocidad máxima, lo que en cristales corresponde al eje óptico. Cuando la luz incide sobre dicho sistema a un ángulo res

pecto de la dirección del eje mayor, la luz se propaga como dos ondas con diferente velocidad llamadas rayo ordinario y extraordinario, esto se conoce como doble refracción. ✓

En general observamos la birrefringencia usando luz polarizada, ya sea en un polariscopio o en un microscopio polarizante.

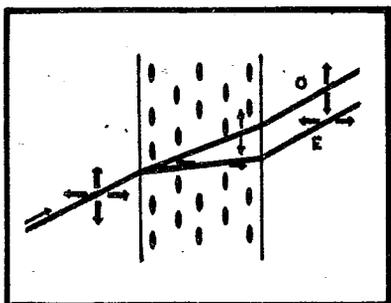


Figura 24. Doble refracción en cristales líquidos nemáticos.

Un cristal líquido no uniforme tiene una apariencia turbia a causa de las discontinuidades estructurales, esto es, dispersa la luz. La turbidez no se desvanece por completo si la muestra se alinea uniformemente. ✓

Los índices de refracción en líquidos nemáticos para los rayos ordinario y extraordinario son totalmente diferentes. El promedio es de 0.2 o mayor, esta birrefringencia excepcionalmente alta permite que los efectos ópticos sean vistos en capas delgadas. ✓

Otra propiedad de interés es el dicroísmo lineal, o sea la absorción preferencial de una dirección de luz polarizada, ésta puede ser paralela o perpendicular al eje óptico. Si tenemos un compuesto como el 4,4' -dihexiloxiazobenceno, encontraremos una absorción relativamente fuerte para la luz verde, que es polarizada con el vector eléctrico paralelo al eje óptico. Esta propiedad se utiliza para determinar la dirección del eje óptico o director en materiales que son linealmente dicroicos.

Fase Colestérica ✓

La estructura colestérica tiene un sólo eje óptico, ópticamente negativo, lo que puede atribuirse a la configuración ancha de las moléculas esteroidales que se alinean de modo que dicho eje es paralelo a la normal de las moléculas. Del arreglo helicoidal de las moléculas resultan dos propiedades específicas:

La primera es un poder óptico rotatorio extremadamente alto, varias veces mayor que el de otras sustancias ópticamente activas. Esto es, si la luz polarizada linealmente se transmite a través del eje óptico, la dirección del vector eléctrico y la dirección de propagación, girará un ángulo que es proporcional al espesor del material. El cuarzo ópticamente activo gira el plano de polarización $20^\circ/\text{mm}$ en la región visible del espectro, ✓

en algunos casos la estructura colestérica de vuelta al plano a través de un ángulo tan grande como $18000^\circ/\text{mm}$ (ó sea 50 rotaciones).

La segunda propiedad específica es la reflexión selectiva en películas delgadas. Cuando estas sustancias son iluminadas con luz blanca, generalmente reflejan luz monocromática (92). La reflexión selectiva se debe a la interferencia de las ondas reflejadas entre los límites de capas sucesivas, debido a que hay una diferencia en índices de refracción causada por la rotación de la dirección polarizante. El color de la luz reflejada depende del ángulo de incidencia de la luz, temperatura y naturaleza del compuesto.

Como cada molécula es el bloque constructor esencial en cualquier fase líquida cristalina, la capacidad para girar una estructura nemática debe ser una propiedad inherente de las moléculas constituyentes. Esto sugiere que puede definirse un "Poder helicoidal rotatorio" P (88), (89), (90), (91), lo que significa que una fase nemática puede convertirse en colestérica añadiendo un compuesto con $P \pm 0$.

2. Efecto de Fuerzas y Campos Externos

El estado estructural de un cristal líquido es muy sensible a diferentes tipos de fuerzas, así como también a condiciones --

limitantes de superficies. Los estímulos externos que afectan -- las propiedades físicas de los cristales líquidos son: campos -- eléctricos y magnéticos, fuerzas y torques mecánicos, campos ultra ✓
sónicos, y cualquier clase de ondas electromagnéticas moderada--
mente intensas.

2.1. Cambios de textura debidos a anisotropía eléctrica o magnética.

Los campos externos actúan sobre la estructura macroscópica del líquido cristalino, definida por la orientación del eje pre- ✓
ferido. En este análisis se desprecian pequeñas distorsiones, -
limitándonos a efectos detectables bajo el microscopio polarizan-
te.

Distorsiones cercanas a superficies

Consideremos el modelo de orientación de una estructura ne-
mática cerca de una superficie de vidrio soporte, preparada de -
modo que se imponga un alineamiento superficial paralelo al eje-
preferido \vec{L} (fig. 25), esto se logra frotando dos portaobjetos -
en la misma dirección. Al aplicar un campo magnético perpendicu- ✓
lar a la superficie, las moléculas experimentan un torque tratan-
do de girarlas a una posición en que \vec{L} sea paralelo al campo \vec{H} .
Esto es posible en el volumen de muestra pero no cerca de la super
ficie, la competencia entre torques generados de campo y pared --
crea una capa de transición en la que el eje principal sufre torsión.

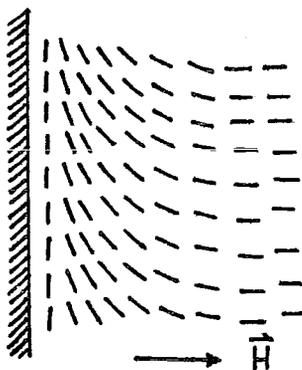


Figura 25

Un sistema nemático contenido entre dos placas paralelas de vidrio preparadas para que sea perpendicular a las superficies - (fig. 26), asume una orientación paralela en un campo magnético suficientemente grande (81), el cambio se manifiesta por una variación en la birrefringencia. Este cambio de orientación se conoce como transición de Friederickz, las dimensiones de la muestra son bastante pequeñas para lograr una orientación homogénea con las fuerzas de las paredes (93).

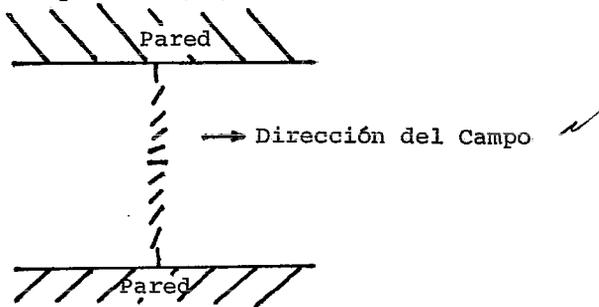


Figura 26

Paredes de Inversión de Alineamiento

En una muestra grande de cristal líquido la apariencia microscópica no es uniforme puesto que las diferencias significativas de temperatura destruyen el alineamiento. Así, puede haber una situación donde antes de la aplicación del campo magnético existan dos regiones vecinas en las que la dirección preferida esté casi paralela al campo H , y estén separadas por una región en la que L sufre una orientación perpendicular a H (94). Tal conformación puede estabilizarse con un campo moderado (95) originando las paredes de inversión de alineamiento, esto es equivalente a una rotación de 180° en la dirección principal entre las dos regiones (fig. 27).

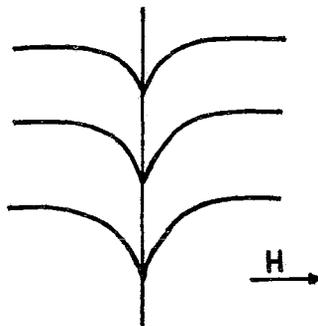


Figura 27 Paredes de inversión de alineamiento. Las líneas representan la dirección de orientación.

Formación de Dominios

Entre la variedad de efectos ópticos producidos por un campo eléctrico o magnético, tenemos la formación de interfases dominantes en películas delgadas (96) (97) (98).

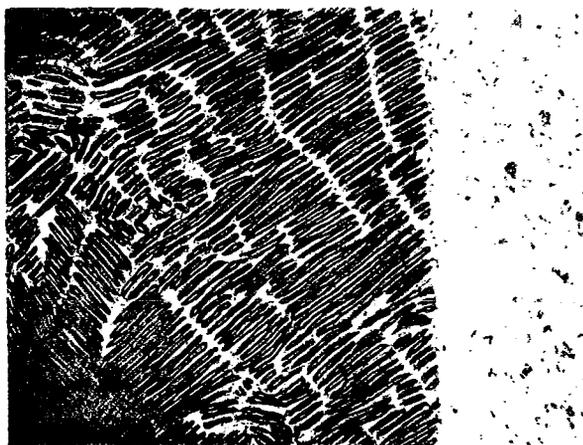


Figura 28

En la figura 28 se muestra una estructura dominante típica - para la fase nemática del p-azoxianisol, este tipo de regiones - ópticas bien definidas no deben confundirse con enjambres (99) - (100).

Dispersión Dinámica

Debido a su importancia práctica para el desarrollo de aparatos electroópticos, la dispersión dinámica (101) ha llegado a ser el más "popular" de todos los efectos producidos por campos

externos en cristales líquidos. Al aplicar un campo eléctrico estático o de baja frecuencia a una muestra alineada, y por lo tanto casi clara, de cierta clase de líquidos nemáticos se reduce su transparencia hacia la luz blanca y la muestra se hace opaca (102). Empleando una celda con un electrodo trasero especularmente reflectante se comprueba que el efecto se debe a dispersión de la luz: fuera de campo la muestra aparece oscura, al examinar en dirección paralela a la luz incidente, y blanca dentro de campo, la aplicación del campo a puntos definidos de la muestra permite formar imágenes. La explicación de esta propiedad se basa en la formación de centros dispersantes por el transporte de iones a través del medio nemático ordenado (103) (104) (105).

El tiempo de crecimiento y decaimiento, después del cual el modelo de distorsión aparece y desaparece al cambiar el voltaje a encendido o apagado, es más lento que el tiempo de relajamiento espacio-carga, porque incluye relajamiento estructural que está determinado por las propiedades hidrodinámicas del material. Generalmente el tiempo de crecimiento está en el intervalo de microsegundos, el de decaimiento tiene una magnitud mayor.

Los centros dispersores de luz también pueden crearse por una coagulación estimulada por un campo en una mezcla de ésteres-

nemático y colestérico (106). La nueva característica esencial es que los centros permanecen estables varias horas después de - ✓
 remover el campo (107) (108) (109). En campos de corriente alterna de baja frecuencia se encuentra un aumento en la intensidad de luz dispersada selectivamente desde el plano de la textura.

Espectroscopía ✓

Tradicionalmente las fases mesomórficas se han investigado por medios ópticos con un microscopio polarizante. El siguiente método físico importante para determinar la estructura de mesofases es la difracción de rayos X (57) (7). ✓

El primer estudio de resonancia magnética en cristales líquidos se reportó en 1953 (110) (111), observándose que el espectro -
 RMN del p-azoxianisol nemático era bastante diferente al visto en sólidos o líquidos normales, en este trabajo, se interpretaron correctamente los espectros en términos del orden resultante de la orientación paralela (112) (113). Después, un análisis detallado -
 mostró que la forma del espectro en la fase líquida cristalina depende del grado de orden molecular y configuración de la molécula-
 (114) (115) (116) (117).

La amplitud de la línea de absorción de resonancia cambia en las temperaturas de transición de una fase a otra. Cada uno de -
 los tres tipos de cristales líquidos tiene una forma particular - }

de línea de absorción (118) (119) (120), pudiéndose determinar de esta manera el tipo de mesofase (121) (122).

Dentro de la categoría de resonancia magnética nuclear uno puede incluir el efecto Mossbauer, observado en líquidos esmécticos (123), está basado en la absorción y emisión de rayos gamma.

2.2 Sensitividad a Vapores y Tensión

Los líquidos colestéricos son sensitivos al color de vapores orgánicos, los cuales afectan sus propiedades difractoras. En variedad y pureza de color, la respuesta se parece a la obtenida con temperatura. Un resultado importante es que el cambio de color es continuo sobre un área más o menos grande, debido a la gran difusividad.

La estructura de colestéricos también se altera con tensión mecánica. Como las fuerzas de enlace intermolecular son débiles puede esperarse que la distorsión mecánica tenga un efecto en estos cristales líquidos. El color resultante de la agitación es menos marcado que el obtenido al variar la temperatura del cristal líquido.

3. Otras Propiedades Físicas

Efecto de la Temperatura

La transformación más sorprendente de las propiedades ópticas

de la fase colestérica es la causada por cambios de temperatura. Aunque los materiales colestéricos son sustancialmente incoloros en la fase isotrópica, cuando se enfrían, algunos pasan por una serie de colores observados en la luz que reflejan. En esta transición aparecen las coloraciones violeta, azul, verde, amarillo, rojo, y finalmente incoloro de nuevo. Algunos colestéricos cambian solamente del rojo al verde cuando se enfrían.

Si los líquidos colestéricos en una etapa colorida se calientan por arriba del punto de transición de fase a líquido isotrópico, y luego se vuelven a enfriar hasta la fase colestérica, el estado colorido disminuirá.

El cambio de temperatura o la intrusión de un producto químico (por ejemplo acetona y cloroformo) produce una diferencia en la elevación de las capas, que produce sucesivamente un cambio en la longitud de onda de máxima dispersión, Fig. 29.

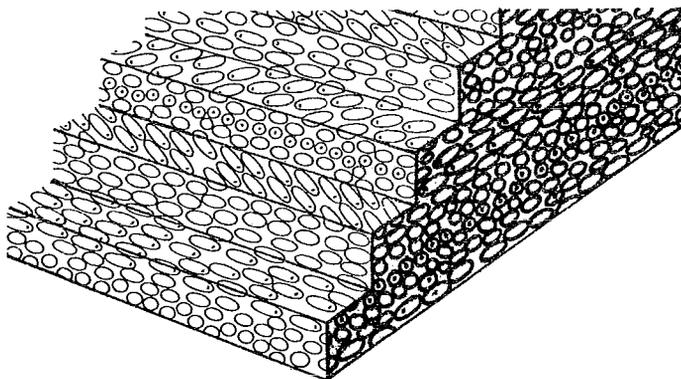


Figura 29. Esquema tridimensional de la estructura nemática enroscada (colestérica).

Viscosidad.

Las primeras mediciones de viscosidad en un líquido nemático mostraron que esta cantidad es anisotrópica, como podía suponerse (124) (125). La viscosidad del para-azoxianisol fue de 2.4 cp cuando las moléculas estaban orientadas paralelas a la dirección de flujo, mientras que una orientación perpendicular dió un valor de 9.2 cp (126). También se midió la dependencia de la viscosidad con la temperatura del p-azoxianisol y se encontró bastante anormal, su valor disminuye al aumentar la temperatura hasta aproximarse a la vecindad de la transición nemática-isotrópica donde aumenta, hasta alcanzar la transición (127).

Varios métodos convencionales para medir la viscosidad en líquidos normales no pueden emplearse en cristales líquidos por los efectos de orientación superficial. Estos efectos se han demostrado usando viscosímetros de tubo capilar, cada uno con diferente diámetro, las superficies internas se tratan en dos formas distintas para obtener una orientación paralela o perpendicular de las moléculas en esta superficie (128). El flujo de líquidos colestéricos y esmécticos es más complicado (129) (130) (131).

Ultraacústico

Se han medido la absorción y velocidad de las ondas sonoras en varios sistemas termotrópicos (132) (133) (134) (135) y en liotrópi

cos (136). Estos comprenden la absorción y la velocidad en las transiciones isotrópico-cristal líquido. La absorción pasa a través de un máximo en la transición, mientras que la velocidad cambia discontinuamente, pasando por un mínimo en este punto. Estos resultados son similares a los observados cerca del punto crítico en la transición vapor-líquido en gases raros (137).



X. APLICACIONES DE CRISTALES LIQUIDOS.

Se han desarrollado tres grandes áreas de aplicación de los cristales líquidos. Uno de estos usos es por las características sensoras de temperatura, otro es en pantallas (displays), y el tercero es como disolvente en laboratorios.

1. Detección de Temperatura

Los materiales colestéricos son útiles como indicadores de temperatura (desde -20 hasta 250°C) ya sea solos o mezclados. Utilizando luz blanca, se detectan cambios de 0.01°C , mientras que con radiación monocromática pueden detectarse variaciones tan pequeñas como 0.001°C .

La propiedad más marcada es que cada color corresponde a una temperatura exacta del material colestérico. La rapidez de cambio de color, la temperatura a la cual existen colores específicos y la dirección del cambio son predecibles, así, puede obtenerse una

combinación de factores deseada variando los materiales líquido - cristalinos.

Aplicaciones Industriales.

Los dos propósitos principales para el mapeo térmico de componentes electrónicos, tales como circuitos integrados y monolíticos, son obtener distribuciones de temperatura de aparatos en operación y encontrar fallas productoras de calor. El primero de éstos identifica modelos de flujo calorífico y distribución de temperatura, el segundo diagnostica fallas potenciales o existentes como fuentes de calor o vías de conducción. La técnica de prueba consiste en el recubrimiento del componente con el líquido colestérico y la observación de manchas calientes (color azul), éstas indican defectos estructurales (138).

El procedimiento puede emplearse para checar la eficiencia de cambiadores de calor, para observar la conversión de energía mecánica en térmica y la eficacia de una soldadura.

Los líquidos colestéricos son útiles para medir temperaturas superficiales en diseños aerodinámicos, la principal aplicación es delinear regiones laminares y turbulentas sobre los modelos aerodinámicos. También se emplean para verificar el modelo de descongelamiento en una cubierta contra el viento.

Pueden emplearse en inspección de materiales, para reemplazar parcialmente al equipo de rayos X. Para localizar cavidades vacías u ocultas de un objeto, puede sujetarse éste a un pequeño gradiente de temperatura, así los huecos que distorsionan al gradiente térmico generan cambios de color correspondientes en una película de cristal líquido aplicada en la superficie del objeto. Los resultados permiten localizar los huecos y su forma.

Aplicaciones Médicas.

El uso experimental de cristales líquidos colestéricos como una herramienta de investigación y diagnóstico en medicina ha llegado a generalizarse en los últimos años. La observación de cambios de temperatura corporal (piel), siguientes a un bloqueo del sistema nervioso simpático, capacita a los médicos para determinar si las vías neurológicas y vasculares están abiertas.

Los modelos de flujo sanguíneo en las extremidades pueden ser fácilmente chequeados pintando brazos y piernas con un líquido colestérico y observando el patrón de color, las diferentes respuestas de color corresponden a cambios de temperatura. Permitiendo al médico revisar un área extensa de los modelos circulatorios de la piel, pueden detectarse infecciones y tumores más efectivamente que con mediciones utilizando termopares y resistencias térmicas.

Pueden detectarse y mapearse infecciones de la piel y tumores sub o intra-cutáneos, debido a que su temperatura es invariablemente mayor en 2 ó 3°C que la de piel circunvecina. Este método también es apropiado para la observación de cambios rápidos de temperatura resultantes de la vasoconstricción y vasodilatación siguientes a una tensión térmica (o farmacodinámica). La técnica ha sido utilizada en clínicas como una prueba de diagnóstico para el cáncer de pecho.

2. Cristales Líquidos para Pantallas, Almacenamiento.

Los cristales líquidos han abierto una nueva tecnología en pantallas electrónicas. Las pantallas de cristal líquido, sea nemático o colestérico no producen luz, consecuentemente la energía requerida para manejarlas es mucho menor que en otros medios exhibidores. En contraste, las pantallas comunes están basadas en la emisión de luz. Una ventaja más clara sobre la pantalla de luz emitida es una relación de contraste independiente de la intensidad de la luz ambiente.

Comúnmente, la aplicación de cristales líquidos en las pantallas utiliza los fenómenos de dispersión dinámica y alineamiento, inducidos por un campo eléctrico. Para una pantalla el material tiene un espesor de 5 a 50 micras y se coloca entre dos electrodos,

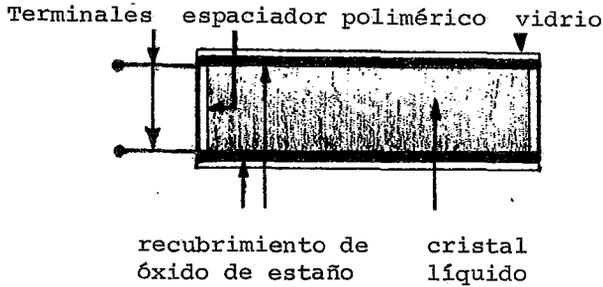


Figura 30 Componentes de una pantalla de cristal líquido

Efecto de Dispersión Dinámica

En la dispersión dinámica al aplicar un voltaje suficientemente alto, el líquido orientado que está entre los electrodos - excitados tiene un movimiento turbulento, formando varios dominios birrefringentes microscópicos. En este estado dispersa la luz que pasa a través de él, es recomendable la excitación mediante corriente alterna porque evita la electrólisis, y por lo tanto daños al material y electrodos.

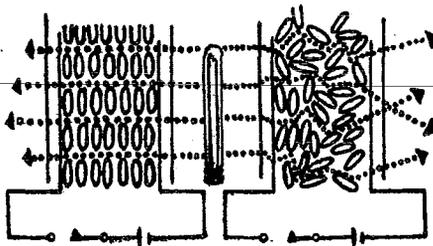


Figura 31 Dispersión Dinámica

La conductividad necesaria se obtiene añadiendo sales orgánicas disociables, por ejemplo sales cuaternarias de amonio (figura 32).

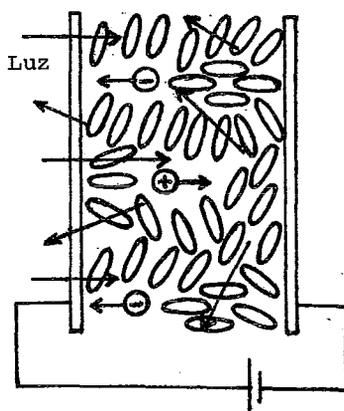


Figura 32

Formas de Orientación

Para una óptima relación de contraste entre el estado encendido y apagado, la celda no debe dispersar luz estando apagada, - o sea que el eje óptico del material debe estar orientado uniformemente. Sobre una superficie que no está preparada especialmen-

te, las moléculas permanecen en la posición determinada por la manera en que tuvieron su primer contacto con la superficie de la celda (139).

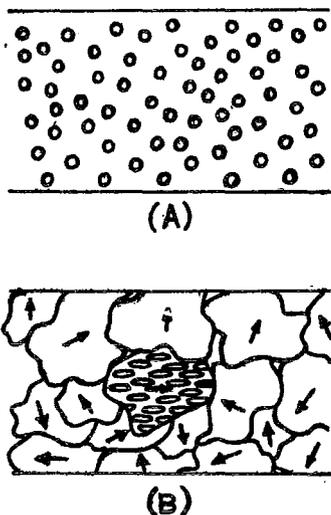


Figura 33 Vista superior de celdas homeotrópicas. (A) $V=0$ los ejes mayores de las moléculas son perpendiculares a los electrodos. (B) Al aplicar el campo el fluido es parcialmente deformado sin dirección preferente.

Si las paredes de la celda han sido tratadas de manera que, al menos una monocapa con una superficie hidrofóbica se adhiera a ellas, varios materiales líquido-cristalinos muestran un alineamiento homeotrópico (140) (141). Este término se refiere al alineamiento de las moléculas con el eje óptico perpendicular a las paredes de la celda (fig. 33). La adición de pequeñas cantidades de -

algunos surfactantes, tales como aminas terciarias y sales cuaternarias de amonio que lleven al menos un sustituyente parafínico - de cadena larga, produce un alineamiento homeotrópico (142) (143) (144).

En la segunda forma de alineamiento se trata de orientar el eje óptico paralelo a las paredes de la celda, (145) a esto se le llama alineamiento homogéneo (fig. 34). Esto puede lograrse frotando las superficies unidireccionalmente con una tela o papel limpios (145). El mecanismo que causa la orientación resulta de las fuerzas físico químicas generadas por la presencia de una capa - absorbente de grasa contaminante sobre la superficie de la celda con una pasta de diamante, luego se limpia en la misma dirección (148).

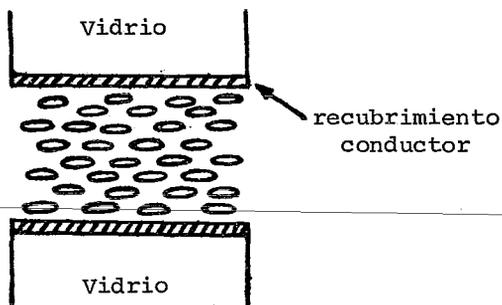


Figura 34

Forma de Almacenamiento

Puede obtenerse un efecto de retención óptica en mezclas - de materiales nemáticos y colestéricos con anisotropía dieléctrica negativa (149). Este efecto tiene la siguiente secuencia de eventos, inicialmente (sin voltaje aplicado) la muestra es - -

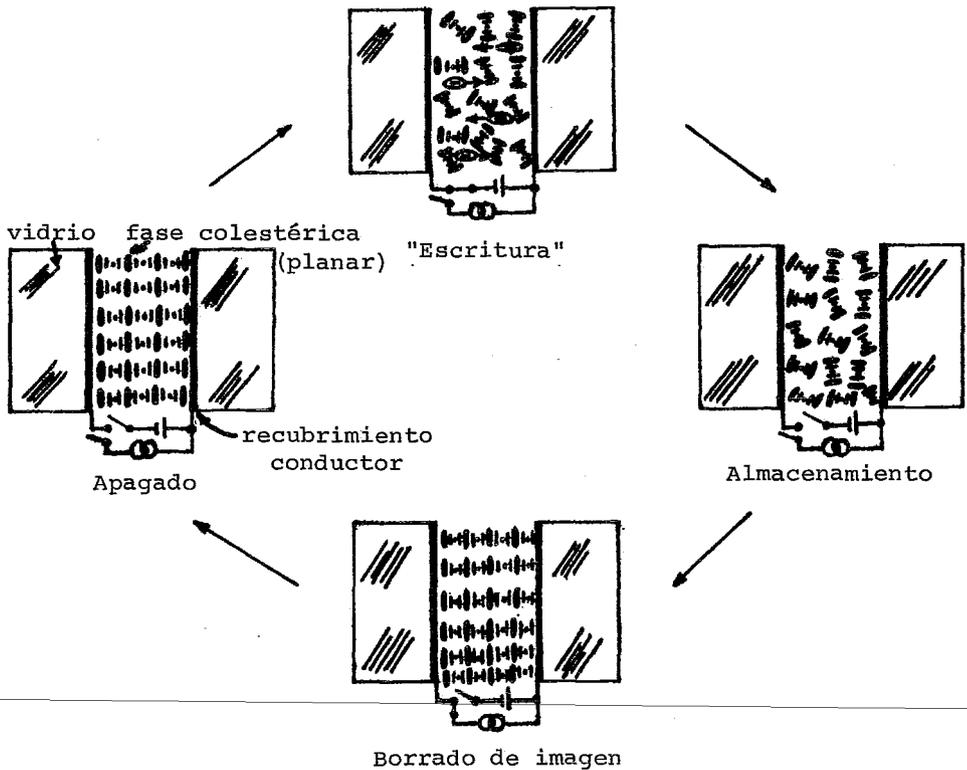


Figura 35 Forma de Almacenamiento.

relativamente clara, la aplicación de un campo eléctrico de corriente directa o alterna (de baja frecuencia) de suficiente magnitud induce la dispersión dinámica, convirtiendo la fase colestérica en una estructura cónica focal, y se forma un estado óptico semi-permanente. Esta condición óptica puede persistir por un largo período hasta varias semanas después de que se ha quitado el voltaje. La textura dispersante se puede regresar al estado claro (borrar la imagen) aplicando una señal de audio-frecuencia (mayor de 1000 Hz) (150) (151) (152).

La restauración del estado planar mediante el campo aplicado es una interacción puramente dieléctrica. El estado apagado se ha identificado como textura Grandjean (150). Debido a imperfecciones en los planos Grandjean el estado apagado es ligeramente dispersante.

Alineamiento Inducido

La segunda clase de efectos electroópticos generalmente se conocen como "efectos de campo" ya que dependen totalmente de la anisotropía dieléctrica del material. Los aparatos de alineamiento inducido usan cristales líquidos que contienen moléculas bastante polares (CN) tales compuestos tienen fuerte anisotropía dieléctrica positiva. El voltaje requerido para el alineamiento

to está por debajo del que se emplea en la dispersión dinámica -
 (81) (141) (153) (154).

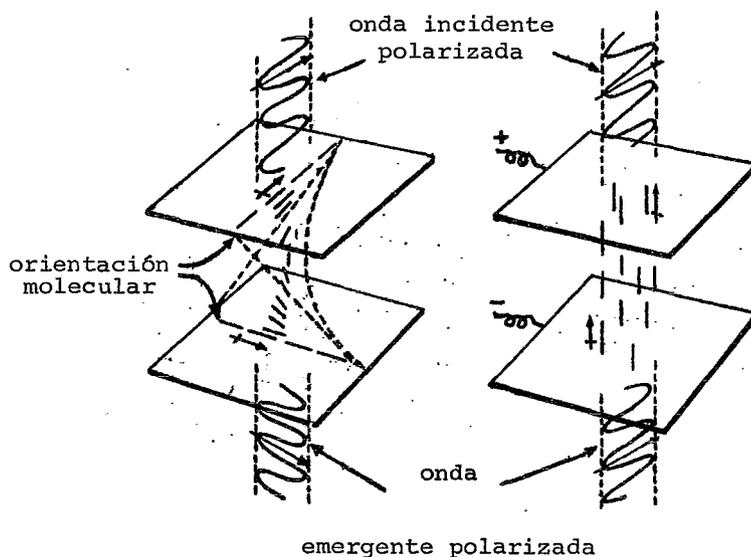


Figura 36

Una aplicación del alineamiento inducido es en la pantalla de rotación óptica, las moléculas se alinean en forma unidireccional homogénea en los electrodos de vidrio. Si una celda se ensambla con la orientación de los electrodos en ángulo recto, una onda polarizada que llega a la celda es girada 90° durante la transmisión (figura 36). Cuando se aplica un campo eléctrico en-

tre las placas, las moléculas se alinean paralelas al campo y se elimina la rotación óptica. Ocurre transmisión en el estado apagado pero cuando se aplica un campo de 0.5 Vmicra^{-1} se extingue la luz, la potencia necesaria puede ser tan pequeña como 1 micro-watt por número.

3. ALGUNOS USOS EN LABORATORIO

Las características estructurales de varios materiales líquido cristalinos los hacen buenos disolventes para cromatografía y resonancia magnética nuclear. Parece razonable que el líquido - nemático orientado uniformemente sea un buen disolvente para experimentos donde se necesita tener orientadas las moléculas de soluto.

Aplicación como disolventes en R M N

Los primeros estudios de resonancia magnética nuclear utilizando líquidos nemáticos como disolventes se reportaron en 1963 - (155). Las interacciones de spin son fáciles de observar en líquidos nemáticos y producen cambios muy marcados en el espectro, esta interacción no tiene influencia sobre la posición e intensidad -- de las líneas de resonancia en soluciones isotrópicas (156). Pueden determinarse ángulos y distancias relativas de enlace usando cristales líquidos como disolventes (157) (158) (159).

Tabla 12. Cristales Líquidos Nemáticos usados como Disolventes para Estudios de R M N.

<u>Disolvente</u>	<u>Rango Nemático, °C</u>
I. Bis-4,4' - hexiloxiazoxibenceno	80 -128
II. Hexanoato de 4-(4' -Etoxifenilazo) fenilo	70 -126
III. Carbonato de Butil 4-(4'-etoxifenil) carboxifenilo	57.5-81
IV. Cinamato de Butil 4 -(4'-metoxibenzalamino) metilo	58 -76
V. Heptanoato de 4-(4'-Etoxifenilazo) fenilo	68 -117
VI. Pentanoato de 4-(4'-Etoxifenilazo) fenilo	79 -125

Tabla 13. Mezclas de Líquidos Nemáticos usados como Disolventes para Estudios de R M N.

<u>Disolvente (fracciones en peso)*</u>	<u>Usados para mediciones tan bajas como, °C</u>
0.25 (VI) + 0.75 (III)	30
0.4 (II) + 0.6 (V)	45
0.4 (VI) + 0.6 (II)	60

* Vea la tabla 12 para identificar los compuestos designados con números romanos.

Se han empleado varios líquidos nemáticos como disolventes en estudios de R M N; en la tabla 12 se muestran algunos. Como el parámetro de orden (S) es dependiente de la temperatura, es importante mantener una temperatura constante, esto puede lograrse utilizando mezclas de nemáticos que funcionan a baja temperatura (tabla 13). También se han estudiado los cristales líquidos -- esmécticos y liotrópicos como disolventes en resonancia magnética nuclear (121).

Disolventes en Reacciones Químicas.

El uso de cristales líquidos como disolventes para estudiar ciertas reacciones químicas es promisorio. Se ha mostrado que los líquidos nemáticos aportan un buen medio para estudiar el rearrreglo de Claisen. Los éteres fenilalílicos se reacomodan para formar los 2-alilfenoles. La reacción es de primer orden y la velocidad de reacción es mayor que en decalina, cuando las condiciones -- para ambos sistemas son idénticas. El líquido nemático no es donador de protones mientras que la decalina es un donador débil. La velocidad de reacción puede atribuirse al carácter estereo selectivo del disolvente nemático.

Los estudios preliminares de algunos procesos de polimerización indican que el orden molecular del disolvente nemático afecta la estereoespecificidad, formando polímeros isotácticos prefe-

rentemente a los atácticos. La química de los disolventes líquido cristalinos debe llevar a un nuevo campo de estudios cinéticos y -mecanísticos, incluyendo proceso de polimerización.

Fases Estacionarias en Cromatografía.

Se muestra atractivo el uso de cristales líquidos como fases estacionarias en cromatografía de fase vapor para mejorar la separación de ciertos isómeros y compuestos de un sistema de multicomponentes. También pueden determinarse datos termodinámicos tales - como calores de solución y coeficientes de actividad de solutos en cristales líquidos usando la técnica cromatográfica.

Las características de sustancias líquido-cristalinas que parecen aumentar la selectividad en la separación de compuestos (160) (161) (162) puede resumirse así:

- 1.- Los amplios límites líquido-cristalinos favorecen la selectividad.
- 2.- Una temperatura de transición cristal líquido-líquido - isotrópico alta aumenta la eficacia.
- 3.- La fase esméctica parece ser la mejor para separar substancias en un sistema de multicomponentes.

4.- Entre los límites de un líquido cristalino la mejor selectividad se obtiene en el límite de temperatura más baja de la fase.

Ejemplos que ilustran estos puntos son los éxitos que se han tenido en la separación de isómeros meta- y para- de metilanol, dibromobenceno, dimetoxibenceno y cloroacetofenonas en fases líquido-cristalinas a bajas temperaturas, en contraste con la selectividad limitada con una mayor temperatura dentro de los límites de cristalinidad líquida de estos materiales (160) (161).

Compuestos con temperaturas de transición relativamente altas de líquido cristalino a isotrópico separan mejor las mezclas. Los meta- y para-xilenos pueden separarse más efectivamente en p,p' - azoxifenetol a 140°C que en hexiloxiazoxibenceno a 75°C (162).

B I B L I O G R A F I A

- 1.-Gray G. W., *Sci. Am.*, 211, (8), 77 (1964).
- 2.-Reinitzer F., *Monatsh. Chem.*, 9, 421 (1888): Verbit L., *J. Chem. Ed.*, 49, 36 (1972).
- 3.-Lehmann O., *Z. Phys. Chem.*, 4, 462 (1889): Adams J. E., et al., *J. Chem. Phys.*, 50, (6), 2458 (1969).
- 4.-Brown G. H. Shaw W. G., *Chem. Rev.*, 57, 1049 (1957).
- 5.-Kast W., *Landolt-Bornstein*, 2, 266, 6th ed, Springer, Berlin (1969): Brown G. H., *J. Opt. Soc. Am.*, 63, (12), 1505 (1973).
- 6.-de Vries A. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 10, 31 (1970).
- 7.-Falgueirettes J., *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 82, 172 (1959).
- 8.-Gulrich L. W. Brown G. H., *Mol. Cryst.*, 3, 493 (1968).
- 9.-Wiegand C., *Z. Naturforsch.*, 9b 516 (1954): Verbit L., *J. Chem. Ed.*, 49, 36 (1972).
- 10.-Shubert H. et al., *J. Prakt. Chem.*, 33, (4), 265 (1966).
- 11.-Vorlander D., *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 54, 2261 (1921): Brown G. H., et al., *C R C Critical Reviews in Solid State Sciences*, 303 (1970).
- 12.-Ennulat R. D., *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 8, 247 (1969).
- 13.-Bennett M. G. Jones B., *J. Chem. Soc.*, 420 (1939).
- 14.-Lawrence A. S. C., *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 7, 1 (1969).
- 15.-Winsor P. A., *Chem. Rev.*, 68, 1 (1968).
- 16.-Ekwall P. et al., *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 8, 157 (1969).
- 17.-Luzzati V. Reiss-Husson F., *Nature*, 210, 1351 (1966).
- 18.-Luzzati V. et al., *Acta Crystallogr.*, 13, 660 (1960).

- 19.-Luzzati V. Reiss-Husson F., Adv. Biol. Med. Phys., 11, 87 (1967).
- 20.-Stewart G. T., Nature, 183, 873 (1959).
- 21.-Lawrence A. S. C., Surface Activity and Detergency, Durham K. ed., Macmillan, New York (1961).
- 22.-Dervichian D. G., Trans. Faraday Soc., 42b, 180 (1946).
- 23.-Mauro A., Biophys. J., 6, 371 (1966).
- 24.-Luzzati V. Husson F., J. Cell Biol., 12, 207 (1962).
- 25.-Cass A. Finkelstein A., J. Gen. Physiol., 50, 1765 (1967).
- 26.-Brown G. H. Ferguson J. L., J. Amer. Oil Chem. Soc., 45, 120 (1968).
- 27.-Stewart G., In Liquid Crystals 2, Part I, Brown G. H. ed., p. 75, Gordon and Breach, New York (1969).
- 28.-Brown G. H. Mishra R. K., J. Agr. Food Chem., 19, 645 (1971).
- 29.-Markau K. Maier W., Ber., 95, 889 (1962).
- 30.-Byron D. J. et al., J. Chem. Soc., 2246 (1963).
- 31.-Spiesecke H. Bellion-Jourdan J., Angew. Chem. Int. Edn., 6, 450 (1967).
- 32.-Schroeder J. P., J. Org. Chem., 33, 591 (1968).
- 33.-Krentsel B. A. et al., Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R., 165, 1097 (1965); Gray G. W., Mol. Cryst., 7, 127 (1969).
- 34.-Ferguson J. L., Sci. American, 211, 76 (1964).
- 35.-Hanson J. R. et al., Appl. Optics, 3, 987 (1964).
- 36.-Ferguson J. L., Lecture at the Liquid Crystal Conference, Kent Ohio (U. S. A.) (1966)
- 37.-Selawry O. S. et al., Mol. Cryst., 1, 495 (1966).
- 38.-Goldmacher J. Barton L. A., J. Org. Chem., 32, 476 (1967).

- 39.-Gray G. W. et al., J. Chem. Soc., 3706 (1965).
- 40.-Gray G. W., "Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals", Academic Press, London and New York (1962).
- 41.-Gray G. W., Mol. Cryst., 1, 333 (1966).
- 42.-Gray G. W. Jones B., J. Chem. Soc., 683 (1954) and 236 (1955).
- 43.-Byron D. J. et al., J. Chem. Soc. 3706 (1965).
- 44.-Wiegand Ch., Z. Naturforsch, 4b, 249 (1949): Gray G. W., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 7, 127 (1969).
- 45.-Gray G. W., J. Chem. Soc., 3733 (1956).
- 46.-Jäger F. M., Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 25, 334 (1906): Gray G. W., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 7, 127 (1969).
- 47.-Stoltzenberg H., Diss. Halle, (1911): Gray G. W., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 7, 127 (1969).
- 48.-Vorländer D., Z. Physik, Chem., 57, 361 (1907) and Ber., 41, 2033 (1908).
- 49.-Cano R., Soc. Franc. Minéral et Cristallographie, 90, 333 (1967).
- 50.-Cano R., Soc. Franc. Minéral et Cristallographie, 91, 20 (1968).
- 51.-Leclercq M. et al., Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 266, 654 (1968).
- 52.-Sackmann H. Demus D., Fortschr. Chem. Forsch., 12, 349 (1969): Brown G. H., et al., C R C Critical Reviews in Solid State Sciences, 303 (1970).
- 53.-Demus D. Sackmann H., Z. Phys. Chem. (Leipzig), 222, 127 (1963).
- 54.-Sackmann H. et al., presented at the International Crystallographic Conference, Stony Brook, N. Y., August 1969.
- 55.-Demus D. et al., Z. Naturforsch, 23a, 84 (1968): Brown G. H., et al., C R C Critical Reviews in Solid State Sciences, 303 (1970).

- 56.-Demus D. et al., Z. Naturforsch, 23a, 76 (1968): Brown G. H., et al., C R C Critical Reviews in Solid State Sciences, 303 (1970).
- 57.-de Vries A., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 10, 31 (1970).
- 58.-Brout R., Phase Transitions, Benjamin W. A. Inc., New York (1965).
- 59.-Porter R. S. et al., Accounts Chem. Res., 2, 53 (1969).
- 60.-Johnson J. F. et al., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 8, 1 (1969).
- 61.-Barrall E. M. et al., J. Phys. Chem., 68, 2810 (1964).
- 62.-Barrall E. M. et al., J. Chromatogr., 21, 392 (1966).
- 63.-Barrall E. M. et al., J. Phys. Chem., 70, 385 (1966).
- 64.-Barrall E. M. et al., J. Phys. Chem., 71, 1224 (1967).
- 65.-Ennulat R. D., Mol. Cryst., 3, 405 (1968).
- 66.-Arnold H., Z. Physik. Chem. (Leipzig), 225, 45 (1964).
- 67.-Arnold H., Z. Physik. Chem. (Leipzig), 226, 146 (1965).
- 68.-Arnold H., Z. Physik. Chem. (Leipzig), 231, 407 (1966).
- 69.-Arnold H., Z. Physik. Chem., (Leipzig), 234, 401 (1967).
- 70.-Arnold H., Z. Physik. Chem. (Leipzig), 239, 283 (1968).
- 71.-Arnold H., Z. Physik. Chem. (Leipzig), 240, 177 (1969).
- 72.-Arnold H., Z. Physik. Chem. (Leipzig), 240, 185 (1969).
- 73.-Arnold H., Mol. Cryst., 2, 63 (1966).
- 74.-Mc Bain J. W. Lee W. W., Oil and Soap, 17 February (1943).
- 75.-Lehmann O., Flussige Kristalle, Leipzig (1904): Brown G. H., et al., C R C Critical Reviews in Solid State Sciences, 303 (1970).
- 76.-Ornstein L. S., Z. Kristallogr., 79, 10 (1931): Brown G. H., et al., C R C Critical Reviews in Solid State Sciences, 303 (1970).

- 77.-Ornstein L. S. Zernike F., *Physik. Z.*, 19, 134 (1918):
Brown G. H., et al., *C R C Critical Reviews in Solid --
State Sciences*, 303 (1970).
- 78.-Ornstein L. S. Kast W., *Trans. Faraday Soc.*, 29, 881 (1933).
- 79.-Zocher H., *Physik. Z.*, 28, 790 (1927): Brown G. H., et al.,
C R C Critical Reviews in Solid State Sciences, 303 (1970).
- 80.-Zocher H., *Trans. Faraday Soc.*, 29, 931 (1933); 29, 945 (1933).
- 81.-Fréedericksz V. Zolina V., *Zh. RF. Kharkov*, 59, 183 (1927):
Trans. Faraday Soc., 29, 919 (1933).
- 82.-Oseen C. W., *Trans. Faraday Soc.*, 29, 883 (1933).
- 83.-Frank F. C., *Discussions Faraday Soc.*, 25, 19 (1958).
- 84.-Ericksen J. L., *Arch. Ration. Mech. Anal.*, 9, 371 (1962).
- 85.-Ericksen J. L., *Arch. Ration. Mech. Anal.*, 10, 189 (1962).
- 86.-Ericksen J. L., *Phys. Fluids*, 9, 1205 (1966).
- 87.-Ericksen J. L., *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 7, 153 (1964).
- 88.-Baessler H. Labes M. M., *J. Chem. Phys.*, 52, 631 (1970).
- 89.-Adams J. Haas W., Berlin 1970: Baessler H., *Festkorper
Probleme XI*, 99 (1971).
- 90.-Cano R. Chatelain P., *Compt. Rend.*, 259B, 252 (1964).
- 91.-Alexandrov V. N. Chistyakov I. G., *Mol. Cryst. Liquid
Cryst.*, 8, 19 (1969).
- 92.-de Vries Hl., *Acta Cryst.*, 4 219 (1951).
- 93.-Rapini et al., *Compt. Rend.*, 267B, 1230 (1968).
- 94.-Helfrich W., *Phys. Rev. Lett.*, 21, 1518 (1968).
- 95.-Luckhurst G. R. Smith H. J., Berlin 1970: Baessler H.,
Festkorper Probleme XI, 99 (1971).

- 96.-Williams R., J. Chem. Phys., 39, 384 (1963).
- 97.-Kapustin A. P. Vistin L. K., Kristallografiya, 10, 118 (1965):
Brown G. H. et al., C R C Critical Reviews in Solid State --
Sciences, 303 (1970).
- 98.-Elliot G. Gibson J., Nature, 205, 995 (1965).
- 99.-Williams R., in Ordered Fluids and Liquid Crystals, Advances
in Chemistry Series, No. 63, Porter R. S. Johnson J. F. eds.,
American Chemical Society, Washington D. C., Chapter 8 (1967).
- 100.-Williams R., Nature, 199, 273 (1963).
- 101.-Carr E. F., J. Chem. Phys., 43, 3905 (1965).
- 102.-Carr E. G. et al., Bull Amer. Phys. Soc., 13, 222 (1968).
- 103.-Heilmeyer G. H. et al., Appl. Phys. Lett., 13, 46 (1968).
- 104.-Heilmeyer G. H. Goldmacher J. E., Appl. Phys. Lett., 13,
132 (1968).
- 105.-Twitchell R. P. Carr E. G., J. Chem. Phys., 46, 2765 (1967).
- 106.-Heilmeyer G. H., J. Chem. Phys., 44, 644 (1965).
- 107.-Muller J. H., Z. Naturforsch., 20a, 849 (1965): Brown G. H.,
et al., C R C Critical Reviews in Solid State Sciences,
303 (1970).
- 108.-Muller J. H., Mol. Cryst., 2, 167 (1966).
- 109.-Harper W. J., Mol. Cryst., 1, 325 (1966).
- 110.-Spence R. D. et al., J. Chem. Phys., 21, 380 (1953).
- 111.-Spence R. D. et al., J. Chem. Phys., 21, 1891 (1953).
- 112.-Jain P. L. et al., J. Chem. Phys., 23, 878 (1955).
- 113.-Jain P. L. et al., Phys. Rev., 92, 844 (1953).
- 114.-Lippmann H., Ann. Phys., 2 287 (1958).

- 115.-Lippmann H. Weber K. H., Ann. Phys., 2, 265 (1957).
- 116.-Weber K. H., Ann. Phys., 3, 1 (1959).
- 117.-Weber K. H., Discussions Faraday Soc., 25, 74 (1958).
- 118.-Zupancic I., Obz. Mat. Fiz., 6, 120 (1959).
- 119.-Yannoni C. S. et al., J. Amer. Chem. Soc., 89, 2833 (1967).
- 120.-Flautt T. J. Lawson K. D., in Ordered Fluids and Liquid Crystals, Advances in Chemistry Series, No. 63, Porter R. S. Johnson J. F. Eds., American Chemical Society, Washington D. C., Chapter 3 (1967).
- 121.-Lawson K. D. Flautt T. J., J. Amer. Chem. Soc., 89, 5489 (1967).
- 122.-Black P. J. et al., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 7, 201 (1969).
- 123.-Uhrich D. L. et al., Phys. Rev. Lett., 24, 355 (1970).
- 124.-Mikhailov G. M. Tsvetkov V. N., Soviet Phys. JETP, 7, 597 (1939); Brown G. H., et al., C R C Critical Reviews in Solid State Sciences, 303 (1970).
- 125.-Berherer G. Kast W., Ann. Phys., 41, 355 (1942).
- 126.-Miesovicz M., Nature, 158, 27 (1946).
- 127.-Tsvetkov V. N. Mikhailov G. M., Soviet Phys. JETP, 7, 1399 (1937); Brown G. H., et al., C R C Critical Reviews in Solid State Sciences, 303 (1970).
- 128.-Fisher J. Fredrickson A. G., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 8, 267 (1969).
- 129.-Sakamoto K. et al., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 8 443 (1969).
- 130.-Porter R. S. et al., J. Chem. Phys., 45, 1452 (1966).
- 131.-Porter R. S. Johnson J. F., J. Phys. Chem., 66, 1828 (1962).
- 132.-Hoyer W. A. Nolle A. W., J. Chem. Phys., 24, 803 (1956).
- 133.-Zvereva G. E., Soviet Phys. Acoust., 11, 212 (1965).

- 134.-Kapustin A. P. Bykova N. T., Soviet Phys. Cryst., 11, 297 (1966):Brown G. H., et al., C R C Critical Reviews in Solid State Sciences, 303 (1970).
- 135.-Kapustin A. P. Zvereva G. E., Soviet Phys. Cryst., 10, 603 (1966): Brown G. H., et al., C R C Critical Reviews in Solid State Sciences, 303 (1970).
- 136.-Dyro J. F. Edmonds P. D., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 8, 141 (1969).
- 137.-Edmonds P. D. Orr D. A., Mol. Cryst., 2, 135 (1966).
- 138.-Ferguson J. L., Appl. Optics, 7, 1729 (1968).
- 139.-Friedel G., Ann. Phys. (Paris), 19 273 (1922).
- 140.- Zocher H., Z. Phys. Chem. (Leipzig), 132, 285 (1928):
Goodmann L. A., J. Vac. Sci. Technol., 10, (5), 804 (1973).
- 141.-Schiekel M. F. Fahrenschon K., Appl. Phys. Lett., 19, 391 (1971).
- 142.-Dryer J. F., in Liquid Crystals 3, edited by Brown G. H. and Labes M. M. (Gordon and Breach, London), p 1113 (1973).
- 143.-Haas W. et al., Phys. Rev. Lett., 25, 326 (1970).
- 144.-Petrie S. E. et al., Eastman Organic Chemical Bulletin, 45, (2), (1973), (Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y.).
- 145.-Zocher H. Coper K., Z. Phys. Chem. (Leipz.), 132, 195 (1928): Goodmann L. A., J. Vac. Sci. Technol., 10, (5), 804 (1973).
- 146.-Berreman D. W., Phys Rev. Lett., 28, 1683 (1972).
- 147.-Grabmeier J. G. et al., Fourth International Liquid Crystal Conference, Kent Ohio, paper No. 103 (1972).
- 148.-Creagh L. T. Kmetz A. R., Fourth International Liquid Crystal Conference, Kent Ohio, paper No. 20 (1972).
- 149.-Heilmeyer G. H. Goldmacher J. E., Proc. IEEE, 57, 34 (1969).

- 150.-Dir G. et al., Proc. SID, 13, 105 (1972); Goodmann L. A., J. Vac. Sci. Technol., 10, (5), 804 (1973).
- 151.-Haas W. Adams J. Dir G., Chem. Phys. Lett., 14, 95 (1972).
- 152.-Castellano J. A. et al., "Liquid Crystals Systems for Electro-optical Storage Effects", Air Force Materials Lab., Contract No. F33615-70-C-1590, Final Report, (1971); Goodmann L. A., J. Vac. Sci. Technol., 10, (5), 804 (1973).
- 153.-Assouline G. et al., Electron Lett., 8, 45 (1972).
- 154.-Kahn F. J., Appl. Phys. Lett., 20, 199 (1972).
- 155.-Saupe A. Englert G., Phys. Rev. Lett., 11, 462 (1963).
- 156.-Snyder L. C. Meiboom S., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 7, 181 (1969).
- 157.-Meiboom S. Snyder L. C., Science, 162, 1337 (1968).
- 158.-Snyder L. C. Meiboom S., J. Chem. Phys., 47, 1480 (1967).
- 159.-Meiboom S. Snyder L. C., J. Amer. Chem. Soc., 90, 2183 (1968).
- 160.-Dewar M. J. S. Schroeder J. P., J. Amer. Chem. Soc., 86, 5235 (1964).
- 161.-Dewar M. J. S. Schroeder J. P., J. Org. Chem., 30, 3485 (1965).
- 162.-Kelker H. von Schivizhoffen E., "Advances in Chromatography", Giddings J. C. Kelker R. A. eds., Marcel Dekker Inc., New York N. Y., Chapter 6, 147-97 (1968).

(Nota: La abreviatura Berlín 1970 se refiere a artículos presentados en la IIIrd International Liquid Crystal Conference, held in Berlín 1970).