

**REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS,  
QUÍMICAS Y NATURALES DE ZARAGOZA**

**TREINTA AÑOS DE INVESTIGACIÓN EN CRISTALES  
LÍQUIDOS EN LA UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**

*DISCURSO DE INGRESO LEÍDO POR EL ACADÉMICO ELECTO*

**Ilmo. Sr. D. JOSÉ LUIS SERRANO OSTÁRIZ**

*EN EL ACTO DE SU RECEPCIÓN SOLEMNE  
CELEBRADO EL DÍA 12 DE DICIEMBRE DEL AÑO 2006*

*Y*

*DISCURSO DE CONTESTACIÓN POR EL*

**Excmo. Sr. D. ENRIQUE MELÉNDEZ ANDREU**

*ACADÉMICO NUMERARIO*



ZARAGOZA

2006



**REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS,  
QUÍMICAS Y NATURALES DE ZARAGOZA**

**TREINTA AÑOS DE INVESTIGACIÓN EN CRISTALES  
LÍQUIDOS EN LA UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**

*DISCURSO DE INGRESO LEÍDO POR EL ACADÉMICO ELECTO*

**Ilmo. Sr. D. JOSÉ LUIS SERRANO OSTÁRIZ**

*EN EL ACTO DE SU RECEPCIÓN SOLEMNE  
CELEBRADO EL DÍA 12 DE DICIEMBRE DEL AÑO 2006*

*Y*

*DISCURSO DE CONTESTACIÓN POR EL*

**Excmo. Sr. D. ENRIQUE MELÉNDEZ ANDREU**

*ACADÉMICO NUMERARIO*



ZARAGOZA

2006

Depósito legal: Z-¿¿¿¿??????

*Imprime:*

Sdad. Coop. De Artes Gráficas  
Librería General  
Pedro Cerbuna, 23  
50009 Zaragoza  
[imprentalg@efor.es](mailto:imprentalg@efor.es)

**TREINTA AÑOS DE INVESTIGACIÓN EN CRISTALES  
LÍQUIDOS EN LA UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**

**POR EL**

**Ilmo. Sr. D. JOSÉ LUIS SERRANO OSTARIZ**



Excmo. Sr. Presidente,  
Ilmos. Srs. Académicos,  
Señoras y Señores:

Quiero dedicar mis primeras palabras a expresar mi gratitud a todos aquellos que me habéis elegido Miembro de esta Academia. A pesar de que por diversos motivos, achacables únicamente a mi persona, este discurso de ingreso llega con un apreciable retraso deseo hacer mías las frases de un predecesor, el Profesor Enrique Meléndez, que ha sido mi director de Tesis Doctoral, mi aval en la Academia y que además va a ser el académico encargado de contestar a mi discurso.

En su aceptación como miembro de esta Academia el Profesor Meléndez decía: “Deseo expresar mi agradecimiento a la Academia por la distinción con que me honra. El ser admitido en esta Corporación representa para mí, como universitario, científico y zaragozano, un honor, del que más que mis hipotéticos méritos, han de responder actuaciones futuras. Quiero por tanto expresar mi deseo de colaboración sin reservas en las tareas que la academia juzgue oportunas”.

Creo que difícilmente podría yo, con mis palabras, expresar mejor mis sentimientos actuales.

Cuando me planteé el tema objeto del discurso, me vino a la memoria que fue precisamente el discurso de ingreso en esta Academia del Prof. Meléndez en Febrero de 1982, titulado escuetamente “Cristales Líquidos”, el primer documento que leían los estudiantes que iniciaban su investigación en nuestro grupo. Se trataba de una breve y precisa introducción al tema. Posteriormente a partir de 1996 la primera lectura pasó a ser la introducción general sobre estos materiales del libro “Metallomesogens”, publicado por autores de esta Facultad de Ciencias donde se ampliaba la información y se introducían un buen número de nuevos conceptos y aplicaciones aparecidas en ese intervalo de 14 años. En la actualidad, diez años después, los primeros artículos que ponemos en sus manos son revisiones mucho más generales sobre la Química Supramolecular y la Ciencia de Materiales. Estos hechos no hacen sino poner de manifiesto el hecho de que la investigación se comporta como un ser vivo, en

un cambio constante. La evolución de los Cristales Líquidos a lo largo de los últimos 30 años ha sido apasionante. Hoy, el estado cristal líquido ya está universalmente admitido como **“el cuarto estado de la materia”**, entrando por ello al mismo nivel que los sólidos, líquidos y gases, por otro lado, su implicación en numerosas líneas de campos tan fundamentales como la Biología y la Ciencia de Materiales, han ampliado su espectro de utilidades hasta hacerlos casi ubicuos en la ciencia actual.

Desde la Universidad de Zaragoza han participado en esta investigación un buen número de investigadores que han tenido relación con numerosos grupos nacionales e internacionales por lo que ha sido una plataforma de observación especialmente interesante de la evolución sufrida por este campo de investigación. Este hecho me ha motivado realizar un resumen crítico de los trabajos llevados a cabo en nuestra Universidad situándolos en el contexto internacional. Espero que pueda aportar algunos datos y experiencias de interés para los nuevos investigadores que se inicien en este tema.

## TREINTA AÑOS DE INVESTIGACIÓN EN CRISTALES LÍQUIDOS EN LA UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA.

Tras más de tres décadas de investigación en cristales líquidos en la Universidad de Zaragoza, puede ser interesante hacer un balance que permita situar los resultados obtenidos en el campo, analizando los claro-oscuros del trabajo, dentro de la investigación general en este tema. Como es lógico, en un período tan prolongado, hay líneas que han resultado de gran interés mientras que otras tras un período álgido han pasado a un segundo plano, perdiendo novedad o siendo únicamente útiles como soportes secundarios de otras líneas punteras. Por otro lado también hay oportunidades perdidas o no suficientemente aprovechadas. De todo ello se puede aprender y extraer conclusiones que permitan corregir errores o ayudar en el desarrollo de trabajos presentes y futuros.

La investigación en cristales líquidos en la Universidad de Zaragoza comenzó en 1974, cuando se incorporó el profesor Enrique Meléndez procedente de la Universidad de Barcelona. En ese período el trabajo en cristales líquidos se realizaba en dos tipos de centros, generalmente con objetivos muy diferentes. Por un lado estaban las Universidades y los organismos públicos de investigación y por otro las compañías multinacionales dedicadas a la preparación de productos químicos, de alto y bajo peso molecular, u otras relacionadas con sensores o con tecnologías ópticas. Los primeros se dedicaban fundamentalmente a la investigación básica, intentando proponer teorías que explicaran la peculiar fenomenología de estos materiales, sintetizando nuevas y más complejas moléculas que presentasen propiedades de cristal líquido, caracterizando exhaustivamente sus propiedades mediante una amplia variedad de técnicas, etc. Por el contrario las compañías buscaban, en la mayor parte de los casos, las aplicaciones de estos materiales que pudieran proporcionar los mayores beneficios posibles. Para ello usando las moléculas más prometedoras y casi siempre utilizando mezclas de varios componentes, donde el cristal líquido actuaba como patrón del orden molecular, se diseñaron sensores para termografía, presión y contaminación, dispositivos ópticos de visualización, conocidos comúnmente como “*displays*”, ventanas inteligentes etc. Es importante recalcar que los “*displays*” eran y son todavía los auténticos cuellos de botella para muchas aplicaciones tecnológicas, lo que motivó la importante inversión industrial en este campo.

Las dos tendencias tenían una marcada separación geográfica. Así la ciencia básica se realizaba fundamentalmente en Europa, Estados Unidos y la India. En Europa destacaban

centros como la Universidad Tecnológica de Göteborg en Suecia (*S. T. Lagerwall*), algunos centros del CNRS en Orsay al sur de París (*A. M. Levelut, L. Liébert, G. Durand etc.*), fundamentalmente en “*le Bâtiment 511*” donde un numeroso grupo de físicos y químicos investigaban sobre el tema. Curiosamente los componentes de uno de los equipos más significativos, que describió los primeros cristales líquidos ferroeléctricos, firmaron sus trabajos durante algún tiempo como el Grupo de Cristales Líquidos de Orsay, sin especificar ningún nombre, en una clara referencia a los ideales de Mayo del 68. También en París merece especial mención “*Le Collège de France*”, donde trabajaba Pierre-Gilles de Gennes uno de los físicos teóricos más relevantes de los últimos años y el único investigador en cristales líquidos que ha sido laureado con el premio Nóbel en el año 1991.

En Alemania brillaba con luz propia la Universidad de Halle, entonces en la Alemania del Este, que ha sido un centro de referencia desde los tiempos de Lehmann, uno de los padres de los cristales líquidos. Por otro lado en la Alemania del Oeste eran centros de referencia el Instituto Max Plank de Mainz (*H. Ringsdorf*) y la Universidad de Friburgo (*H. Finkelmann*), ambos punteros en la investigación en polímeros cristal líquido. En el Reino Unido destacaban tres universidades la de Hull (*G. W. Gray*) investigando en la síntesis de nuevos materiales, la de Manchester (*H. Coles*) en estudios físicos y de caracterización y la de Edimburgo (*F. M. Leslie*) con importantes aportaciones en Física Teórica. Otras universidades importantes en el campo eran la Universidad de Pisa (*E. Chielini*) en Italia, la Universidad de Lujbiana en la antigua Yugoslavia, hoy Eslovenia, la Universidad de Moscú en Rusia (*L. M. Blinov*).

Cinco empresas centraban la investigación europea en cristales líquidos: Tres de ellas dedicadas casi exclusivamente a la producción de materiales, BCH en Inglaterra y BASF y Merck en Alemania y las otras dos dedicadas a la preparación de dispositivos para aplicaciones ópticas: Philips en Holanda y Thompson en Francia.

En la India tenía enorme importancia la Universidad de Bangalore (*Prof. S. Chandrasekhar*) donde se describieron por primera vez los cristales líquidos discóticos.

En Estados Unidos merecen citarse tres centros básicos de referencia: El Instituto de Cristales Líquidos de Kent en Ohio (*M. E. Neubert*), la Universidad de Boulder en Colorado (*N. Clark y D. M. Walba*) y los Laboratorios de Bell Telephone (*J. Goodby y R. Pindak*). Todos estos centros han realizado aportaciones de especial relevancia en el campo tanto desde

el punto de vista básico como aplicado. En cuanto a las industrias destacaban además de los Laboratorios Bell, ya mencionados, la Eastman Kodak Co. dedicada a la síntesis de cristales líquidos de bajo peso molecular y dos empresas dedicadas fundamentalmente a la producción de polímeros de altas prestaciones mecánicas. En primer lugar la empresa Dupont de Nemours en la que Stephanie Kwolek sintetizó el Kevlar, una poliamida que, aunque en principio fue tratada como material estratégico, actualmente es posible encontrarla en nuestra vida cotidiana y la empresa Celanese que sintetizó el Vectra, el primer poliéster capaz de competir con el Kevlar ya que, aunque sus propiedades son ligeramente inferiores, su fácil manufactura en fundido lo hace especialmente interesante.

Sin embargo la parte del león del mercado de dispositivos electroópticos estaba en Japón. En este país la investigación en este campo estaba fundamentalmente dirigida por multinacionales que reunían numerosos equipos multidisciplinares de químicos, físicos, ingenieros etc. que abordaban conjuntamente los grandes temas de aplicación. Destacaban entre otras: Hitachi, Sony, Sharp, Toshiba, Sanyo etc. Naturalmente estos equipos estaban excelentemente formados y contaban con el apoyo de otros grupos de investigación de universidades y centros gubernamentales. En años posteriores se incorporaron algunas compañías coreanas, como Samsung, siguiendo la misma política que las japonesas antes mencionadas.

Con este panorama comenzó su andadura en el campo de los cristales líquidos la Universidad de Zaragoza en el año 1974, cuando el profesor Enrique Meléndez, vino a ocupar la Cátedra de Química Orgánica. El profesor Meléndez había tenido contactos con el tema durante su larga estancia en Francia. Los primeros pasos fueron encaminados, como es lógico en un Departamento con vocación sintética, a la síntesis, preparación y estudio de nuevos materiales cristal líquido. Era una época de importante precariedad económica, con un Departamento en formación y en el que hubo que suplir la carestía con importantes dosis de imaginación. Se iniciaron, simultáneamente, dos líneas de trabajo con temáticas claramente diferentes: Una de ellas iba dirigida hacia la Química Farmacéutica centrándose en la síntesis de azalactonas como intermedios en la obtención de aminoácidos y la otra la de cristales líquidos encuadrada en la Ciencia de Materiales. Ambas líneas, de perfil tan diferente, se desarrollaron a partir de los mismos productos de partida, fundamentalmente aldehídos y cetonas aromáticos sustituidos en diferentes posiciones del anillo. La razón, como puede imaginarse, era de índole más económica que científica, entroncándose en lo que podía denominarse como “Química de Estantería”.

### **Primeras investigaciones: Estudios estructura-actividad mesógena.**

La utilización de estos productos de partida condicionó que fuesen derivados de azinas e iminas los primeros cristales líquidos sintetizados y que el tipo de trabajo se centrara en el estudio de la relación estructura-actividad mesógena (Figura 1). Es conocido que son interacciones débiles las responsables de mantener las ordenaciones supramoleculares que aparecen en la fase cristal líquido o mesofase. Por ello se sintetizaron varias series de compuestos en los que se estudiaban distintos efectos como la modificación de las longitudes de las cadenas terminales, la introducción de grupos con fuertes momentos dipolares en los anillos aromáticos, la influencia de anillos heterocíclicos, la influencia de puentes de hidrógeno intra e intermoleculares etc. Para la realización de este tipo de estudios se sintetizaron y caracterizaron un número importante de nuevos cristales líquidos.

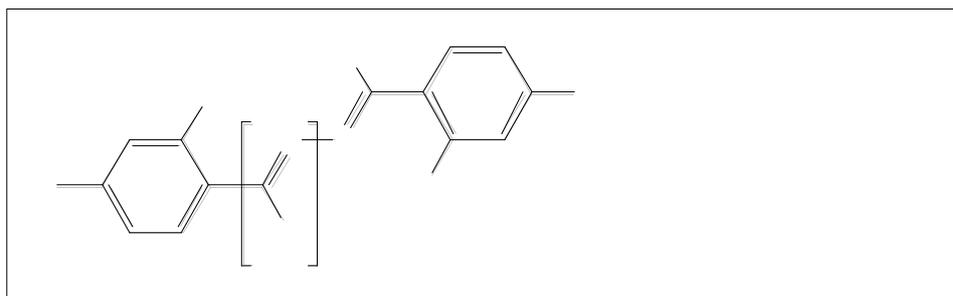


Figura 1. Azino e imino derivados fueron los primeros cristales líquidos sintetizados en el Dpto. de Química Orgánica de la Universidad de Zaragoza.

El primer proyecto de investigación se obtuvo en 1978 y se centró en una colaboración entre los Departamentos de Química Orgánica y de Cristalografía y Mineralogía de nuestra Universidad. Curiosamente la primera publicación sobre el tema fue la caracterización cristalográfica de una azina precursora de numerosos derivados mesógenos.<sup>[1]</sup> La prematura muerte del Dr. Félix Arrese puso final a dicha colaboración.

### **Primeras colaboraciones.**

En 1980, tras algunos resultados previos como una tesis doctoral y varias tesinas de licenciatura, se decidió contactar con un grupo prestigioso que pudiese contrastar nuestros resultados y valorar nuestras aportaciones. El grupo elegido fue el Grupo de Cristales

Líquidos de Orsay, ya mencionado, que entre otras aportaciones de singular relevancia había descrito en 1975 el primer cristal líquido ferroeléctrico,<sup>[2]</sup> abriendo una de las líneas de investigación más importantes, a nivel mundial, en el campo de los cristales líquidos. En ese primer artículo participaron los doctores L. Strzelecki, L. Lièbert y P. Keller que sintetizaron los materiales y el Dr. R. B. Meyer un físico americano que estaba realizando una estancia en el centro francés. Estos materiales ponían de manifiesto los cambios trascendentales que se producían en la interacción intermolecular en los cristales líquidos cuando se incorporaba quiralidad en la molécula. Es de destacar que, en el mismo período, este grupo perdió la posibilidad de realizar otra aportación de singular importancia al no hacer caso a la sugerencia del Prof. P. de Gennes de sintetizar polímeros de cadena principal donde se alternasen unidades mesógenas y espaciadores flexibles, lo que les hubiera permitido obtener los primeros polímeros cristal líquido con las mismas propiedades que los compuestos de bajo peso molecular.

En 1981 el Dr. Lionel Liébert visitó nuestra Universidad y así comenzó una colaboración, que todavía se mantiene con algunos de los componentes del grupo que siguen en activo. La visita del Dr. Liébert fue de gran utilidad: Se acordó la visita a París de uno de los miembros del grupo donde se escribieron los primeros borradores de los trabajos realizados, y se llevaron a cabo con la Dra. A. M. Levelut las primeras caracterizaciones mediante rayos X de los compuestos sintetizados en Zaragoza. Aprovechando la excelente biblioteca del instituto francés se estableció la primera base bibliográfica sobre cristales líquidos de las que se dispuso en nuestra universidad y se tuvo contacto con las técnicas más importantes de caracterización de cristales líquidos.

Tras conocer los trabajos realizados en nuestra Universidad el Dr. Lionel Liébert aportó algunas opiniones francamente interesantes. En primer lugar valoró positivamente la investigación realizada pero hizo hincapié en algunos puntos que deberían de corregirse. Entre otros puntos cuando comprobó que nuestro grupo, compuesto fundamentalmente por químicos, abordaba, no sólo la síntesis y caracterización de los nuevos materiales, sino también el estudio de algunas propiedades más complicadas como era, por ejemplo, el determinar si la transición entre las mesofases SmC-SmA era de primer o segundo orden. Estos estudios se realizaban en un DSC-2 de Perkin Elmer que el Prof. Meléndez había conseguido para nuestro Departamento, por caminos que nunca se llegaron a esclarecer porque la respuesta siempre era la misma: “Es una aportación de una viuda interesada por la Ciencia”. En dicho equipo se invirtieron un elevado número de horas en procesos de

calentamiento y enfriamiento, a distintas velocidades de barrido, de compuestos que presentaban la transición de fase antes mencionada. La frase que definió el interés de este trabajo fue lapidaria: *“Dejad que los físicos hagan la Física y los químicos haced la Química”*.

No obstante quisiera resaltar que los experimentos no estaban mal encaminados y de hecho recientemente se ha utilizado esta misma aproximación para determinar si la transición entre las mesofases  $B_1$  y  $B_2$ , que aparece en los cristales líquidos tipo banana de los que hablaremos posteriormente, es de primer o segundo orden.

Cómo es lógico en los momentos iniciales de un tema de investigación se abordaron diferentes aspectos intentando buscar la líneas de más interés, novedad o rentabilidad. Así, enmarcada dentro del estudio de la relación estructura-actividad, se estableció con el Prof. Phan Tan Luu, del *Laboratoire de Prospective Réactionnelle et D'Analyse de l'Information*, en Aix le Provence (Francia), la primera colaboración internacional que se plasmó en algunas publicaciones comunes. El proyecto consistió en la optimización de mezclas de cristales líquidos mediante la aplicación de un algoritmo de Scheffé modificado por el Prof. Phan Tan Luu y sus colaboradores.

También durante los primeros estadios de la investigación se realizó una colaboración con el Prof. Ernesto Fabre del Departamento de Obstetricia y Ginecología de la Universidad de Zaragoza. El objetivo, en este caso, fue el desarrollo de un método rápido de predicción de madurez pulmonar fetal, encaminado a prevenir la muerte del neonato a causa del síndrome idiopático de insuficiencia (*distress*) respiratoria. El método de predicción se basaba en el análisis de la concentración de algunos determinados fosfolípidos, como lecitina, fosfatidilinositol, fosfatidilglicina y esfingomielina en el líquido amniótico. No debemos olvidar que los fosfolípidos en disolución acuosa forman mesofases liótropas y que su papel trascendental en muchos organismos celulares de los seres vivos se basa en su ordenación como cristal líquido de este tipo. Esta cooperación dio lugar a dos tesis doctorales, tres tesinas de licenciatura, varios artículos publicados algunos de ellos en revistas con un alto índice de impacto <sup>[3]</sup> y a un premio de investigación sobre materiales tensioactivos dotado por la empresa CAMPS. <sup>[4]</sup>

### *Cristales Líquidos Ferroeléctricos.*

Tras los primeros trabajos del grupo centrados en estudios de la relación estructura-actividad mesógena y en las dos colaboraciones mencionadas, se comenzó a trabajar, a raíz del contacto con el grupo de Orsay, en la línea de cristales líquidos ferroeléctricos.

Tal y como se indicó anteriormente Leszek Strzelecki, Lionel Liébert y Patrick Keller sintetizaron, siguiendo la idea de Robert Meyer, el [N-(*p*-(*n*-deciloxi)benciliden)] aminocinamato de 1-metilpropilo, conocido comúnmente como DOBAMBC (Figura 2), el primer compuesto cristal líquido que presentaba polarización espontánea.

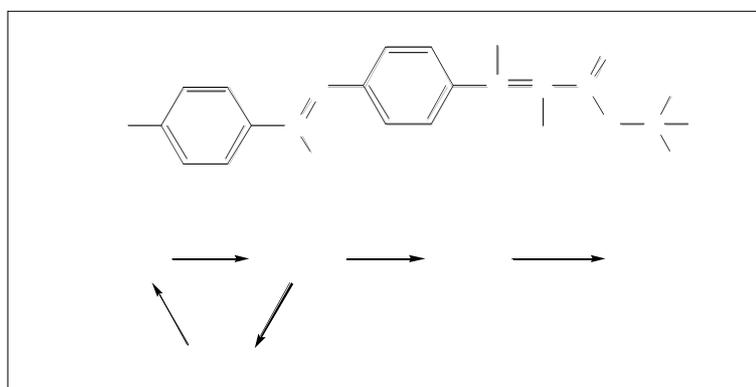


Figura 2. Estructura y propiedades térmicas del DOBAMBC, primer cristal líquido ferroeléctrico descrito.

La brillante idea de Robert Meyer de estudiar la polarización espontánea en una mesofase esméctica C quiral (SmC\*) la desarrolló en 1973 durante su estancia posdoctoral en el laboratorio de Orsay. La idea básica provino de algunos trabajos previos que había realizado sobre flexoelectricidad en los que comprobó la inducción de una polarización eléctrica provocada por distorsiones en el campo director. Las moléculas de la fase SmC\* están inclinadas en las capas y la dirección de inclinación gira azimutalmente de giro rota de una capa a otra; si uno se olvida de la estructura en capas y se centra en la dirección de las moléculas, parece evidente que la fase SmC\* posee una distorsión angular espontánea presentando así una polarización flexoeléctrica.

Esos nuevos materiales presentaban en determinadas condiciones un estado biestable, con una respuesta al campo eléctrico del orden de microsegundos, por lo que prometían resolver, en el transcurso de unos pocos años, algunos de los problemas todavía pendientes con los cristales líquidos nemáticos habitualmente utilizados en los dispositivos electro

ópticos. La mayor parte de las compañías dedicadas a estos dispositivos apostaron fuertemente por estos nuevos materiales y las opiniones más optimistas prometían pantallas planas gigantes para televisión en la década de los 90, sin embargo algunos de los problemas técnicos que se presentaron han retrasado una década la aparición de estas pantallas a precios asequibles. Finalmente hoy son ya una realidad en el mercado las pantallas FLC-TFT (Ferroelectric Liquid Crystals-Thin Film Transistor).

El trabajo en este tipo de materiales requería la colaboración con físicos que permitieran una caracterización más profunda de los mismos. En este caso no solamente hacía falta la caracterización estructural de los materiales o la caracterización de las mesofases mediante microscopia óptica con luz polarizada y calorimetría, sino que además se necesitaba la caracterización de otras propiedades ópticas y electroópticas. Al mismo tiempo que se planteaban estos problemas, por mediación de los profesores Enrique Meléndez y José María Savirón, visitaron la Universidad de Zaragoza un grupo de físicos de la Universidad del País Vasco encabezados por los profesores Manuel Tello y Carlos Santamaría que deseaban trabajar en temas multidisciplinares relacionados con los nuevos materiales, tal y como proponían las directrices ministeriales. Pocas veces se ha dado una conjunción de intereses más apropiada entre dos grupos de investigación. De hecho comenzó una colaboración estable entre las dos Universidades que ha permanecido hasta el momento actual. Los primeros intentos de aproximación necesitaron algunas reuniones previas donde se estableciese un lenguaje común entre físicos y químicos. Es difícil explicar cómo partiendo de una base común a nivel de enseñanza media se puede llegar a hablar lenguajes tan diferentes para tratar los mismos temas. Así que fue necesario que los físicos les quitasen a los químicos el miedo a las fórmulas y ecuaciones físicas y que éstos trataran de explicar a los físicos que la síntesis de un compuesto era algo más que cortar un grupo de una posición y ponerlo en otra o que puede pegarse cualquier grupo determinado donde más nos convenga. Así que cuando ya se establecieron estas bases previas y se consiguió comprender que la diferente forma de representar el momento dipolar era únicamente debida a distintos convenios, se pudo avanzar mucho más deprisa.

En este campo se han conseguido resultados de gran interés desde el punto de vista de nuevos materiales y de caracterización básica. Así el grupo de la Universidad del País Vasco puso en marcha el método de medida de la onda triangular para medir la polarización espontánea de los cristales líquidos ferroeléctricos que ha sido después ampliamente utilizado por investigadores del campo,<sup>[5]</sup> También el mismo grupo ideó un método óptico que permitía

medir con gran precisión el ángulo de inclinación de la moléculas en función de la temperatura en la fase SmC.<sup>[6]</sup>

El grupo de Zaragoza describió por primera vez, varios dímeros en compuestos quirales (Figura 3), con la idea de utilizarlos como modelos de polímeros de cadena principal.

[7]



Figura 3. Diseño estructural de algunos de los dímeros cristal líquido ferroeléctricos descritos en la Universidad de Zaragoza.

Estos trabajos, publicados entre 1989 y 1993, fueron pioneros en el campo de los cristales líquidos, y en aquel período no despertaron especial atención en otros investigadores. No obstante diez años después los dímeros formados por dos unidades promesógenas unidas por un espaciador flexible han sido ampliamente utilizados por numerosos grupos, que han subrayado su interés como modelos de polímeros, dando incluso lugar a numerosos trabajos teóricos. Las conclusiones de este hecho parecen evidentes: A veces la precocidad en algún descubrimiento plantea más inconvenientes que ventajas o bien si un trabajo te parece importante, es necesario insistir con ahínco demostrando su interés a los colegas. El refrán castellano que dice “No por mucho madrugar amanece más temprano”, puede aplicarse aquí en toda su extensión.

La investigación en este campo de los cristales líquidos ferroeléctricos aportó en años posteriores algunos otros resultados de gran interés y que permitieron calibrar la evolución experimentada en esta línea de trabajo en los diferentes países. Así en la Segunda Conferencia Internacional sobre Cristales Líquidos Ferroeléctricos celebrada en Göteborg (Suecia), en 1989,<sup>[8]</sup> Lionel Liébert e Yves Galerne, otra vez investigadores de Orsay, describieron un nuevo material cristal líquido que presentaba una mesofase antiferroeléctrica. Es necesario recalcar que un año antes habían aparecido las primeras publicaciones de unos autores japoneses sobre el mismo tema, las cuales habían pasado desapercibidas, y que tras la comunicación de Göteborg fueron retomadas con nuevo interés.<sup>[9]</sup> En el mismo Congreso estos autores presentaron en la comunicación previa a la mencionada, los resultados obtenidos en un compuesto que presentaba una fase triestable y que no había sido caracterizada

estructuralmente,<sup>[10]</sup> sin embargo fue el término cristal líquido antiferroeléctrico acuñado por primera vez por los autores franceses el responsable de la expectación despertada. No sólo es importante descubrir un fenómeno por primera vez sino que además es importante darle el nombre apropiado.

Estos materiales mostraban una ordenación en capas con una alternancia en la inclinación molecular (Figura 4) dando lugar, en presencia de un campo eléctrico, a un estado triestable con el que se pueden obtener las mismas aplicaciones que con los materiales ferroeléctricos pero introduciendo cuatro mejoras fundamentales como son una mejor escala de grises, lo que permite una calidad óptica superior en los dispositivos, menores limitaciones en el ángulo de visión, una respuesta más rápida y la necesidad de un voltaje muy inferior, lo que alarga considerablemente la vida media de los dispositivos así como la de los sistemas que aportan el campo eléctrico.

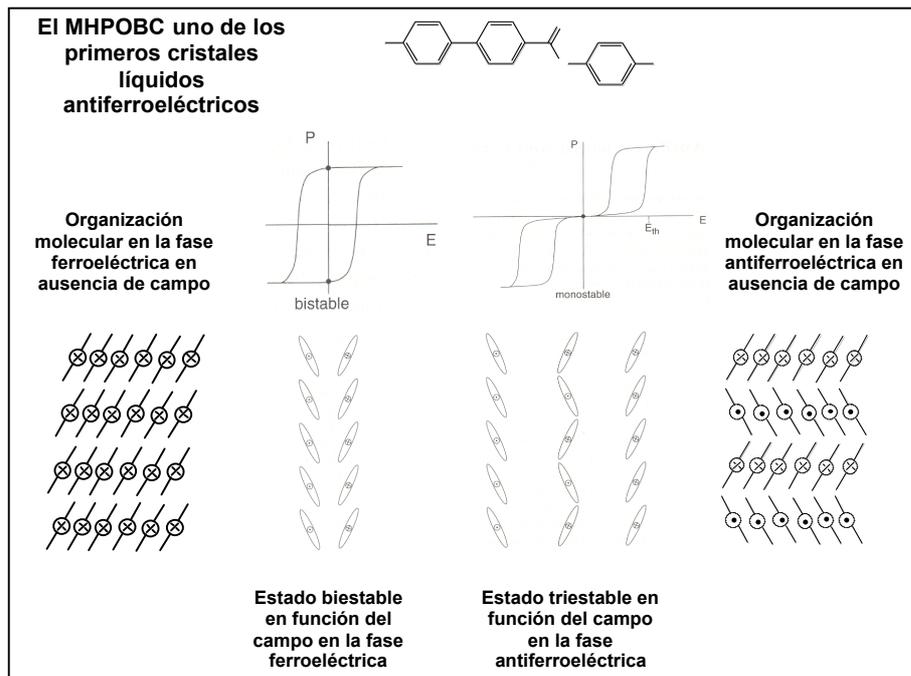


Figura 4. Representación esquemática de las organizaciones macroscópicas de las fases ferro y antiferroeléctrica en una celda orientada y comportamiento en presencia de un campo eléctrico alterno.

El resultado despertó gran interés y numerosos grupos, entre ellos el de la Universidad de Zaragoza, iniciaron investigaciones en el tema. Sin embargo el potencial de las compañías japonesas en este campo se puso de manifiesto cuando sólo dos años después en la conferencia de Boulder (Colorado, USA), un científico de Canon presentó un display basado en materiales cristal líquido antiferroeléctrico. También nuestro grupo ha descrito y estudiado

algunos materiales de este tipo, tratando de mejorar las propiedades ópticas y mecánicas de los mismos. El hecho de haber comenzado el trabajo en cristales líquidos ferro y antiferroeléctricos casi una década después de su descubrimiento hizo que la competencia en dicho campo fuese enorme, y que muchos de los trabajos de nuestro grupo, aunque de calidad, no fuesen especialmente novedosos.

En 1996 el campo de los materiales cristal líquido ferroeléctricos sufrió una nueva revolución, cuando un grupo japonés, liderado por H. Takezoe,<sup>[11]</sup> describió comportamiento ferroeléctrico en materiales aquirales, iniciando la actividad en los actualmente conocidos como cristales líquidos tipo banana. En estos compuestos es el empaquetamiento supramolecular, inducido por la especial geometría de las moléculas, el responsable de las interesantes propiedades de estos materiales (Figura 5). La sorpresa causada por su peculiar comportamiento, al presentar las mismas propiedades que los ferroeléctricos y antiferroeléctricos clásicos sin necesidad de introducir quiralidad en la molécula, despertó el interés de numerosos grupos de investigación, tanto académicos como industriales. Un ejemplo de este hecho se puso de manifiesto en el décimo Congreso Internacional de Cristales Líquidos Ferroeléctricos celebrado el año 2005 en Stare Jablonqui (Polonia) donde el treinta por ciento de los trabajos trataba sobre este tipo de materiales. Estos compuestos presentan nuevas mesofases denominadas como mesofases de tipo B, nuevas fases cristalinas, ordenaciones macroscópicas lamelares y helicoidales, comportamiento ferro y antiferroeléctrico con elevadas polarizaciones ( $>700 \text{ nC/cm}^2$ ), actividad óptica no lineal con marcada eficiencia en la generación de segundo armónico entre otras.

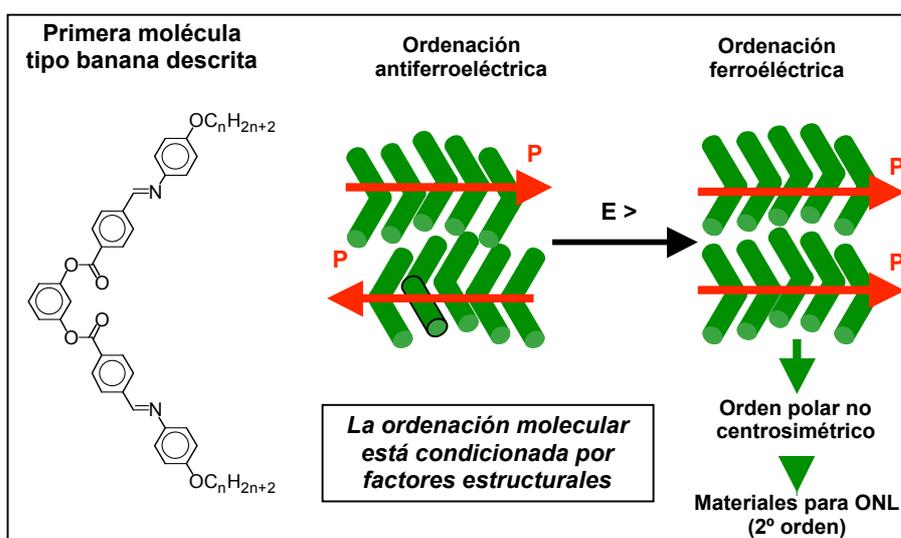


Figura 5. Ordenaciones supramoleculares en los compuestos con forma de banana.

Esta vez los grupos de las Universidades de Zaragoza y del País Vasco, apoyándose en su experiencia previa en materiales ferroeléctricos, iniciaron sus trabajos en los primeros momentos, lo que ha permitido estar mucho más próximos a la investigación de vanguardia en el campo. Entre las aportaciones más importantes pueden citarse, por parte del grupo del País Vasco, la caracterización estructural, dieléctrica y óptica de algunas de las nuevas fases encontradas, la inducción de un cambio de fase  $B_1$  a  $B_2$  mediante un campo eléctrico y la determinación de las propiedades ópticas no lineales en muestras macroscópicamente orientadas, lo que permite determinar la contribución de los diferentes coeficientes responsables de la generación de segundo armónico.<sup>[12]</sup>

La contribución del grupo de la Universidad de Zaragoza se ha basado en el diseño, preparación y caracterización de nuevos tipos de compuestos banana, destacando la preparación, mediante fotopolimerización, de redes poliméricas que mantienen la orientación polar no centrosimétrica a temperatura ambiente, lo que puede facilitar enormemente su utilización en aquellas aplicaciones que no se basan en la conmutación del material (Figura 6).<sup>[13]</sup>

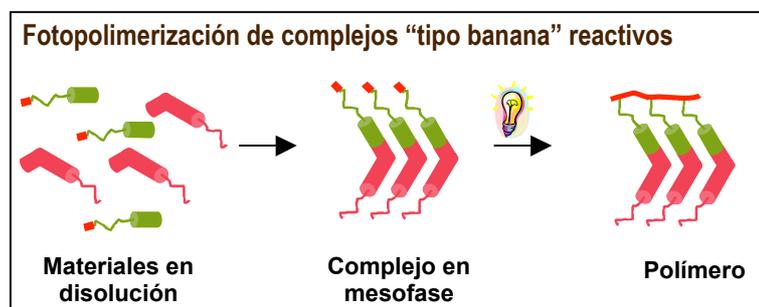


Figura 6. Ordenación supramolecular de los complejos en la mesofase y formación de los fotopolímeros orientados.

Podría destacarse también la síntesis de nuevas estructuras tipo banana mediante complejos con enlaces de hidrógeno. La versatilidad sintética que permite esta aproximación al campo de los compuestos banana hace que dispongamos de una herramienta de gran valor como banco de pruebas para nuevas moléculas, ya que el fuerte empaquetamiento de la organización supramolecular hace que las propiedades térmicas y termodinámicas de estos compuestos sean muy similares, en algunos casos casi idénticas, a las de los homólogos con enlaces covalentes.<sup>[14]</sup>

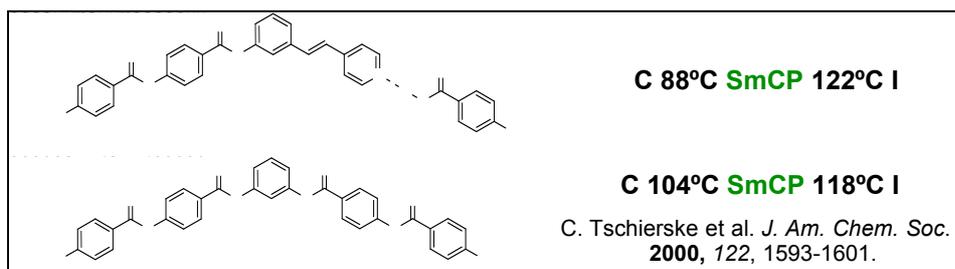


Figura 7. Comparación de las propiedades térmicas de un compuesto covalente y un complejo de estructura similar obtenido mediante enlace de hidrógeno.

Muy recientemente y debido al reconocimiento del trabajo de ambos grupos la Royal Society of Chemistry les solicitó la preparación un artículo de revisión sobre los hitos más destacables y previsiones de futuro de la investigación en cristales líquidos tipo banana.<sup>[15]</sup>

Es de destacar que, a pesar del interés reconocido de estos materiales, las empresas japonesas dedicadas a los dispositivos electroópticos han comenzado los proyectos sobre aplicaciones de forma mucho más realista que en el caso de los cristales líquidos ferroeléctricos, ya mencionados. La mayor viscosidad de estos materiales y su difícil alineamiento macroscópico han frenado el optimismo de las multinacionales implicadas en el tema. No obstante suponen actualmente uno de los temas de trabajo más innovadores en el campo de los cristales líquidos.

### **Polímeros Cristal Líquido.**

Otro de los temas de investigación fundamentales en cristales líquidos, en la década de los 70, era el de los polímeros. En aquel momento el Kevlar<sup>[16]</sup>, una poliamida aromática procesada mediante el hilado de un complejo con ácido sulfúrico en una proporción 70/30, era un material estratégico de evidente interés por sus increíbles prestaciones mecánicas y su elevado punto de fusión. Este material fue descubierto en 1965 por Stephanie Kwolek, una investigadora de la empresa DuPont de Nemours (Figura 7).

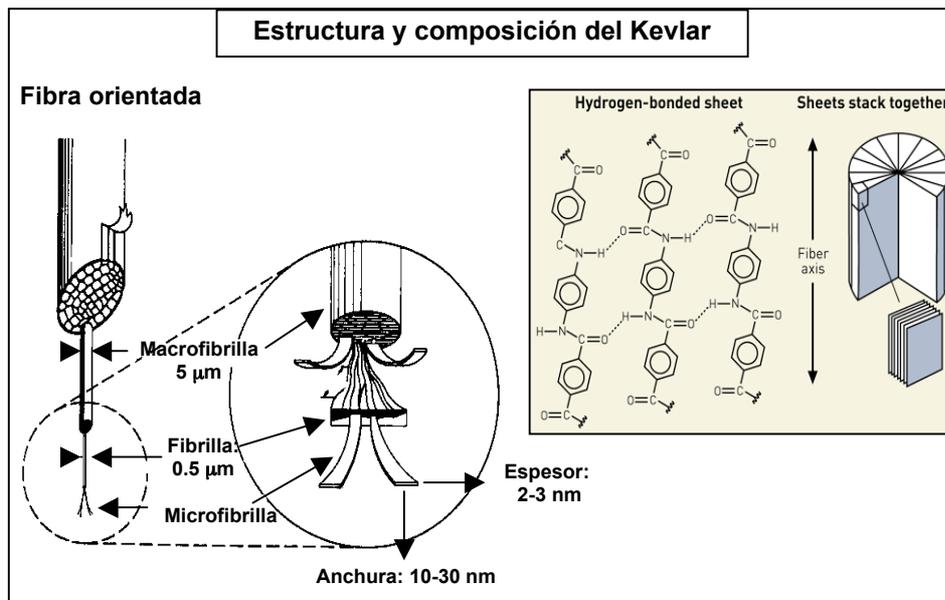


Figura 7. Organización de las moléculas de poliamida responsable de la estructura laminar del Kevlar  
(Microfibrilla → fibrilla → macrofibrilla → fibra orientada)

Este material es estable hasta temperaturas superiores a 500 °C y el interés despertado fue tal que la empresa DuPont, que desarrolló la síntesis y la tecnología necesaria para su procesamiento industrial utilizó 40 investigadores durante un año, solamente para solucionar el cambio de disolvente necesario para la síntesis de poliamida, ya que por razones medioambientales y sanitarias no podía utilizarse la hexametilfosforamida usada como disolvente en los primeros trabajos.

Estos problemas técnicos de procesado en disolución motivaron que muchas compañías dirigieran sus pasos hacia los poliésteres aromáticos termoplásticos, que facilitaban de forma importante el procesado con maquinaria convencional. Fue también una empresa americana la Celanese, la primera en conseguir resultados interesantes descubriendo y patentando el Vectra<sup>[17]</sup>, un co-polímero que incluía tres monómeros en su formulación básica. También en este caso se puso de manifiesto el poder de la industria en el mercado, ya que el monómero fundamental en la composición del Vectra, el ácido 6-hidroxi-2-naftóico, desapareció súbitamente del mercado, incluso de los catálogos más básicos utilizados en el laboratorio. El interés de estos materiales vino avalado por el hecho de que la empresa química más importante de aquella época, la alemana Hoescht entró en el mercado de los polímeros cristal líquido, lo que hizo comprando la empresa americana para crear una filial denominada Hoescht-Celanese.

En el Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Zaragoza se había comenzado a trabajar en el campo de los polímeros cristal líquido, pero fundamentalmente en los polímeros de cadena principal con un espaciador flexible por dos razones fundamentales: En primer lugar por la influencia del grupo de Orsay, que como ya se indicó anteriormente dejó pasar la oportunidad de ser pioneros en el tema y en segundo lugar por la relación con el Prof. Finkelmann, uno de los más importantes investigadores del campo y en cuyo laboratorio uno de los miembros del grupo había realizado una estancia post-doctoral.

Los trabajos iniciales se encaminaron hacia la síntesis de nuevos polímeros cristal líquido dentro del esquema general de la relación estructura-actividad mesógena, sin embargo rápidamente se dirigieron los pasos hacia la búsqueda de polímeros con altas prestaciones mecánicas obteniéndose algunos resultados de gran interés comparando la morfología del polímero con sus propiedades mecánicas y estructurales.<sup>[18]</sup>

La experiencia adquirida en este campo permitió abordar un proyecto muy ambicioso propuesto por una empresa de Zaragoza, Cables de Comunicaciones S.A. y que consistió en el desarrollo de polímeros de altas prestaciones mecánicas para el recubrimiento de cables de fibra óptica. Tras cuatro años de trabajo se obtuvo un material que competía en prestaciones con el Vectra y que fue patentado en Europa, Estados Unidos y Japón<sup>[19]</sup>. Este material que combinaba cinco monómeros presentaba la novedad de introducir un grupo amida que incrementaba de forma apreciable la interacción entre las cadenas y el ácido tereftálico, que al introducir un fuerte ángulo en la cadena, disminuía de forma apreciable el punto de fusión del material, lo que permitía su procesado a 300 °C (Figura 8). Al ser comprada la empresa mencionada por la compañía inglesa General Cable y ser cerrada la línea de fibra óptica se puso fin a una cooperación que se prometía muy interesante. Todo el proyecto mencionado se llevó a cabo con un fuerte apoyo estatal, ya que se invirtieron grandes sumas de dinero en montar un laboratorio en la industria que posteriormente fue infrutilizado y finalmente cerrado.

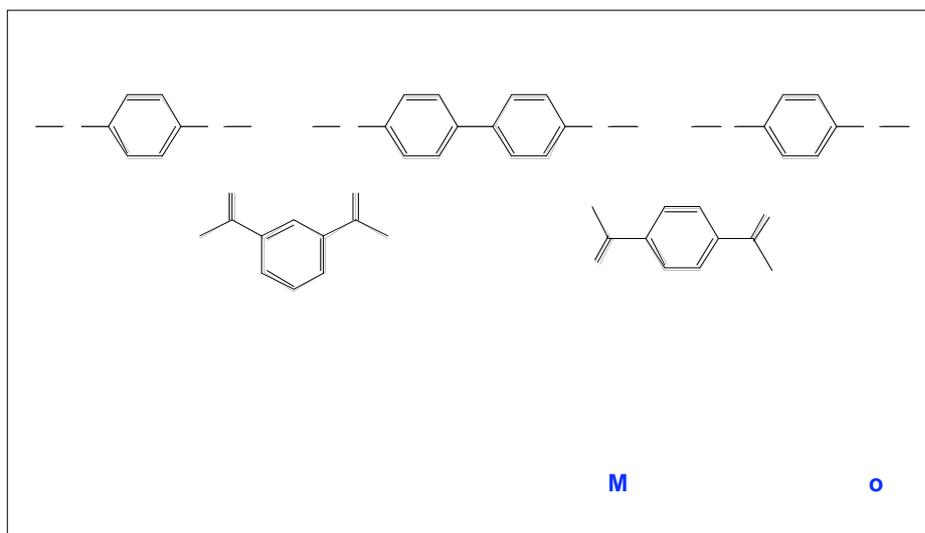


Figura 8. Monómeros del polímero patentado por Cables de Comunicaciones S.A. y propiedades mecánicas de la muestra 4, una de las composiciones más favorables del mismo.

Aunque los polímeros de altas prestaciones son fundamentales en muchas aplicaciones, su elevado precio en comparación con otros plásticos de ingeniería ha restringido su uso de forma importante. En el momento actual corresponden a un porcentaje que oscila entre un uno y un dos por ciento frente al diez por ciento esperado en las primeras previsiones.

El trabajo en polímeros cristal líquido permitió afianzar un grupo de investigación que posteriormente fue claramente reforzado por la colaboración, dentro del marco del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, con un grupo de físicos pertenecientes al Departamento de Física de la Materia Condensada liderado por el Prof. Rafael Alcalá y con el que se ha desarrollado una nueva línea de investigación basada en la síntesis y estudio de polímeros para aplicaciones ópticas. Los primeros trabajos se enfocaron a dispositivos emisores de luz polarizada basados en fotopolímeros con orientación cristal líquido,<sup>[20]</sup> si bien los objetivos se han focalizado en los últimos años hacia polímeros fotodireccionables. Los materiales preparados están basados en polimetacrilatos que contienen como grupos laterales azobencenos que les confieren propiedades cristal líquido. Estos polímeros procesados en forma de películas pueden ser útiles como medios de almacenamiento óptico de información alternativos a los actuales CDs o DVDs, y basados en técnicas holográficas, lo que permitiría aumentar órdenes de magnitud la capacidad actual de almacenamiento (Figura 9).

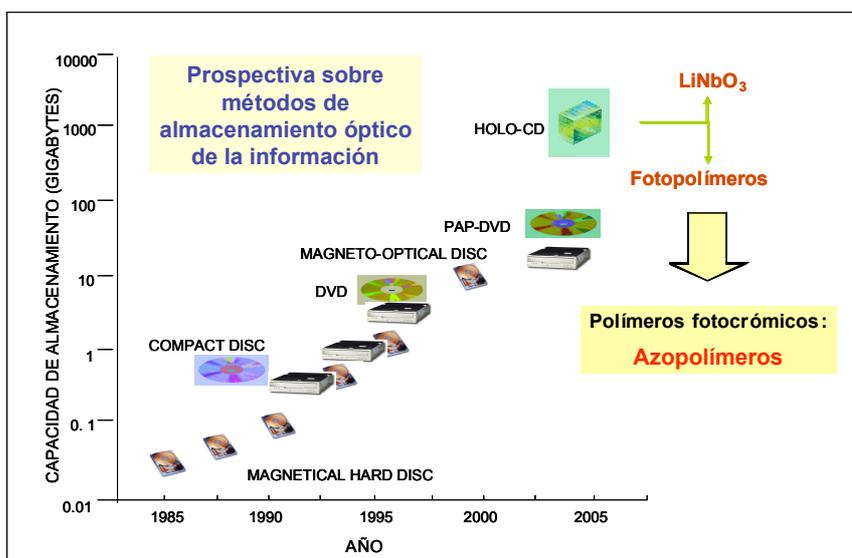
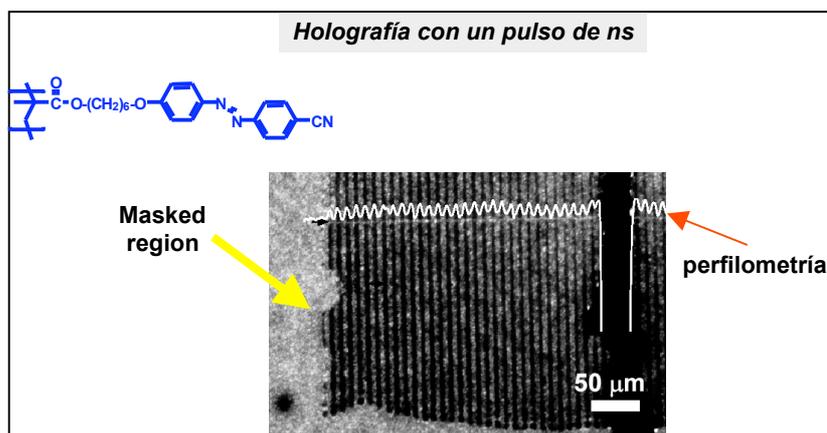


Figura 9. Prospectiva de la evolución de los materiales para almacenamiento de la información.

Con los materiales desarrollados se ha estudiado la grabación holográfica a dos colores o bifotónica usando luz roja para grabar,<sup>[21]</sup> lo que permite utilizar láseres de diodo más baratos que los usados en la grabación en el azul-verde convencional para estos materiales. No obstante, los tiempos de grabación habituales son largos. Sin embargo, recientemente se ha descrito la grabación de redes eficientes con láseres pulsados de nanosegundos, a la par que se ha caracterizado la morfología de las redes de relieve creadas en función de la energía del pulso (figura 10).<sup>[22]</sup> Los procesos de orientación fotoinducida en estos materiales han sido aprovechados también para la generación de propiedades ópticas no lineales fotoasistidas a baja temperatura, lo que evita procesos degradativos característicos de la polarización térmica,<sup>[23]</sup> o incluso la fotoinducción de quiralidad supramolecular modulable en polímeros aquirales, lo que los hace atractivos para su procesamiento como conmutadores quiro-ópticos.<sup>[24]</sup>

En todas estas propiedades se pone de manifiesto una vez más que el estado cristal líquido puede ser interesante, no solo por sí mismo, sino como un vector de cooperatividad y orientación molecular. En la actualidad, los esfuerzos de este grupo multidisciplinar se dirigen al estudio de materiales fácilmente procesables con los mínimos porcentajes de azobencenos cristal líquido confinados en estructuras nanoscópicas.



**Figura 10.** Red de relieve generada por la interferencia de dos haces de un láser s-polarizado. (Nd:YAG a 532 nm, 4ns (90 mJ/cm<sup>2</sup>))

Una de las líneas de trabajo más recientes en el campo de los polímeros ha sido la de los **dendrimeros**. Estos materiales, por sus especiales características como son su homogeneidad, su peso molecular definido o su elevada solubilidad, presentan un potencial de aplicación enorme tanto en Ciencia de Materiales como en Biología. Aunque la investigación en estos materiales comenzó a desarrollarse en la década de los ochenta, ha sido en los últimos años cuando ha experimentado un incremento exponencial debido, como ya es habitual, a la aparición de los primeros compuestos comerciales para aplicaciones en Medicina como agentes de transfección de DNA y RNA, agentes de contraste para las Imágenes de Resonancia Magnética etc., en industrias de pinturas, en tintas y “toners”, como aditivos de polímeros y adhesivos y como patrones de peso y tamaño utilizados en la calibración de distintos equipos.

La conjunción de las líneas de cristales líquidos y de dendrimeros ha dado lugar a una nueva línea de trabajo: Los materiales dendromesógenos, en los cuales se establece una competencia fundamental entre la tendencia del dendrímtero a adquirir una geometría globular y la tendencia de los cristales líquidos a dar lugar a agrupaciones ordenadas en capas o en columnas. Los trabajos dedicados a este tema son mucho más recientes y por ello el grupo de la Universidad de Zaragoza se planteó la posibilidad de iniciar una línea de investigación en este campo específico. Los trabajos se iniciaron tímidamente a finales de los años noventa y debido a las interesantes propiedades observadas en estos materiales se ha incrementado considerablemente la implicación del grupo en el tema. En la actualidad se han publicado numerosos trabajos en este campo siendo uno de los grupos de referencia en dendrimeros cristal líquido. En este campo, la microsegregación juega un papel fundamental, ya que la

propia estructura del dendrímoro obliga a permanecer en posiciones muy próximas a moléculas que tienen una tendencia natural a separarse lo máximo posible (figura 11). De esta manera jugando apropiadamente con los conceptos básicos de entalpía y entropía se logran agrupaciones supramoleculares con formas y propiedades completamente distintas a las obtenidas con otros tipos de polímeros y con los compuestos de bajo peso molecular.

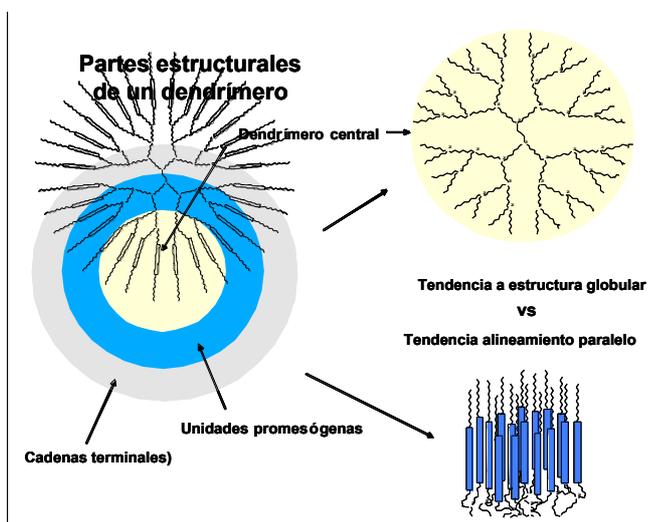


Figura 11. Representación esquemática de un dendrímoro cristal líquido funcionalizado en la superficie.

Nuestro grupo ha sido capaz de obtener, con modificaciones estructurales mínimas en el dendrímoro, casi toda la gama de mesofases descritas hasta la fecha en cristales líquidos.<sup>[25]</sup> Así introduciendo grupos terminales promesógenos con una, dos y tres cadenas terminales, se han logrado obtener mesofases calamíticas tanto de tipo nemático como lamelar, fundamentalmente fases esmécticas de tipo A y C, y mesofases columnares de tipo hexagonal y rectangular (Figura 12). La versatilidad sintética y de funcionalización de estos materiales permite trabajar con homo y codendrímoros, lo que amplía de forma importante la gama de materiales que se pueden obtener así como modular las propiedades de los mismos controlando el tipo y la proporción de los comonomeros introducidos.<sup>[26]</sup>

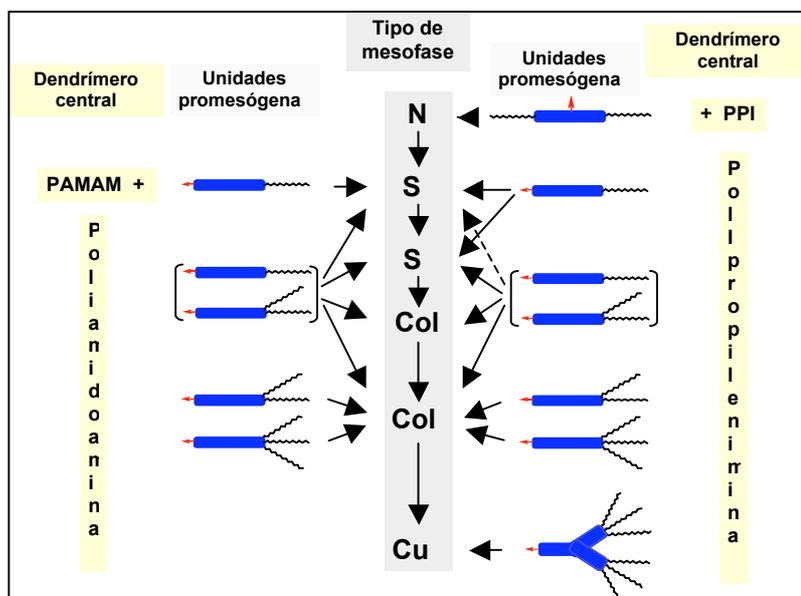


Figura 12. Diferentes tipos de mesofase obtenidos modificando en núcleo dendrímico central y la unidad promesógena exterior.

La introducción de unidades promesógenas de tipo discótico han permitido obtener mesofases columnares altamente ordenadas donde el dendrímico se sitúa en la posición central de la columna y donde las unidades promesógenas se colocan alrededor a distancias regulares en columnas perfectamente ordenadas.<sup>[27]</sup>

Recientemente se han descrito materiales iónicos capaces de generar fases cristal líquido con el único concurso de compuestos alifáticos. En este caso se han sustituido las interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi^*$  entre los anillos aromáticos causantes de la ordenación supramolecular en los cristales líquidos termótropos clásicos, por interacciones de tipo electrostático que se han mostrado igualmente eficaces para conseguir la ordenación supramolecular. Estos materiales presentan además propiedades conductoras, lo que ha abierto una nueva línea de investigación en estos materiales.<sup>[28]</sup>

El trabajo en este campo se ha desarrollado bajo los auspicios de un proyecto europeo en el que han colaborado grupos de químicos y físicos de siete países europeos. Dentro de este proyecto se han aunado esfuerzos encaminados a la búsqueda de nuevos materiales, nuevas propiedades así como a intentar buscar modelos teóricos que expliquen las propiedades de los materiales en función de su estructura. Especialmente relevante ha sido la colaboración con un grupo del *Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg*

(ICMS) dirigido por el Dr. Guillon, con el cual se han publicado varios artículos y dos monografías sobre el tema.<sup>[29]</sup>

### **Materiales metalomesógenos.**

Finalmente debe destacarse la aportación del grupo de cristales líquidos de Zaragoza en el campo de los cristales líquidos que contienen metales, conocidos como materiales metalomesógenos. A pesar de que compuestos de este tipo fueron descritos desde las primeras décadas del siglo XX por D. Vorländer, no fue hasta mediados de los años ochenta cuando se produjo la verdadera eclosión de este campo de investigación. En una década pasó de ser un tema meramente testimonial con menos de media docena de publicaciones al año, a más de un centenar de trabajos, incluyendo numerosas patentes, a primeros de los noventa.<sup>[30]</sup> Algunos de los grupos pioneros aparecieron en lugares tan dispares como la Universidad de Grenoble en Francia con el equipo dirigido por la Prof. A. M. Giroud, la Universidad de Sheffield en Inglaterra cuyo líder era el Prof. P. Maitlis, la Universidad de Regio-Calabria en Italia con el Prof. M. Ghedini y la Universidad de Ueda en Japón, cuyo grupo era dirigido por el Prof. K. Ohta.<sup>[31]</sup>

La incorporación de metales en los cristales líquidos despertó un enorme interés por las nuevas propiedades que pueden obtenerse con estos materiales: Se describieron nuevas geometrías moleculares, difícilmente obtenibles en compuestos orgánicos, debidas a los índices de coordinación de los metales, propiedades magnéticas, color, termocromismo, fluorescencia y luminiscencia, propiedades redox, conducción eléctrica y fotónica, etc. Lamentablemente muchas de estas expectativas se han visto limitadas en la práctica por la baja estabilidad térmica y fotoquímica de gran parte de los complejos metálicos. Esta inestabilidad viene propiciada, en muchos casos, por las elevadas temperaturas de transición de estos materiales. Debido a estos problemas el uso de los metalomesógenos en aplicaciones prácticas ha sido muy inferior a lo esperado. No obstante desde el punto de vista básico las aportaciones de estos materiales han sido muy interesantes, fundamentalmente, al permitir estudiar el comportamiento cristal líquido en estructuras que permiten nuevos tipos de interacciones intermoleculares así como el estudio de propiedades magnéticas en numerosos materiales, lo que no es habitual en los cristales líquidos orgánicos convencionales.

Los primeros trabajos se comenzaron en colaboración con los Departamentos de Química Inorgánica de las Universidades de Zaragoza y Sheffield. En la primera con los Prof. Espinet y Oro y en la segunda con el Prof. Maitlis. De hecho este trabajo se realizó bajo los auspicios del primer proyecto europeo en el que participó nuestro grupo.<sup>[32]</sup>

A raíz del interés de los primeros trabajos publicados se estableció, en la Universidad de Zaragoza, un grupo de trabajo que ha sido, sin duda, uno de los más importantes a nivel mundial. De hecho ha publicado la monografía más amplia sobre el tema, así como numerosos artículos y revisiones tanto en compuestos de bajo peso molecular como en polímeros.<sup>[33]</sup>

Algunas de las contribuciones más interesantes se centraron en la descripción de nuevos materiales metalomesógenos. Así se describieron compuestos de coordinación basados en ligandos no exógenos en los cuales el comportamiento cristal líquido venía inducido por el entorno metálico<sup>[34]</sup> y nuevos cristales líquidos iónicos en derivados de Ag(I).<sup>[35]</sup> Se sintetizaron y estudiaron un amplio número de compuestos que presentan mesofases calamíticas con estructuras muy diferentes a los modelos geométricos en forma de varilla, habituales en los cristales líquidos orgánicos. Merecen la pena destacarse los compuestos “*brik-like*”, con forma de briqueta, constituidos por dímeros planares dinucleares que incorporaban iones metálicos como Cu(II), Ni(II), Pd(II), Vd(IV), Fe(III) etc. y en los que se demostró la aparición de fases esmécticas biaxiales,<sup>[36]</sup> los “*open-books*”, estructuras en forma de libro abierto, donde las dos páginas del libro están constituidas por ligandos orgánicos ortometalados unidos por un doble puente central tipo halógeno o carboxilato que fuerzan la formación de la estructura angular,<sup>[37]</sup> o los “*K-shape*”, dímeros asimétricos cuyos bajos puntos de fusión los hacía especialmente prometedores para aplicaciones técnicas (Figura 13).<sup>[38]</sup>

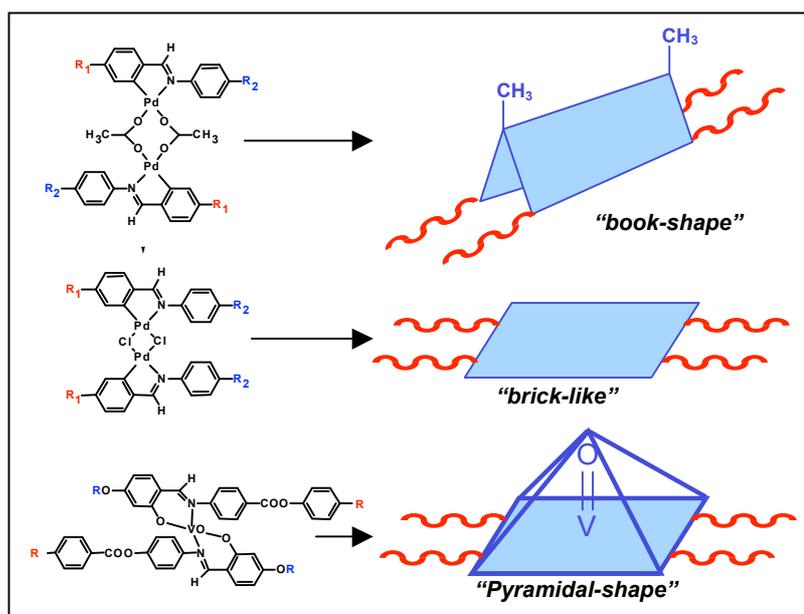


Figura 13. Nuevas geometrías en compuestos metalomesógenos.

También se describieron un número importante de derivados que presentaban fases columnares, entre estos derivados podrían destacarse los primeros metalomesógenos conteniendo Tl(I) donde dos unidades con forma de semidisco forman dímeros mediante interacciones Tl-O y a su vez estos dímeros interaccionan entre sí mediante enlaces del mismo tipo, dando lugar a la estructura supramolecular columnar.<sup>[39]</sup> Otros resultados relevantes se centraron en la utilización de los metales como sintones en la obtención de dímeros y trímeros de derivados policatenares de pirazol. Utilizando esta estrategia se obtuvieron pirazoles que presentaban ciclos de seis eslabones en forma de tejado, cuando se utilizaban dos sintones de dihidruro de boro y macrociclos planos de nueve eslabones cuando se utilizaba Au(I) como sintón.<sup>[40]</sup>

Otra de las líneas fundamentales se desarrolló en colaboración con el Prof. Pablo Alonso, del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, y se centró en la síntesis y caracterización de cristales líquidos con propiedades magnéticas. Una vez más en el campo de la Química Supramolecular se demostró que *“el todo es más que la suma de las partes”*, ya que la conjunción de intereses entre físicos y químicos permitió abordar en profundidad problemas que de otra manera no hubiesen podido ni plantearse. Aunque los cristales líquidos orgánicos interaccionan con los campos magnéticos, esta interacción es muy débil y en general no suele tener aplicaciones prácticas debido al carácter diamagnético de la mayor parte de estos compuestos así como al elevado campo magnético necesario para su orientación. La posibilidad de introducir metales abre el campo considerablemente al poder

obtener materiales paramagnéticos mucho más sensibles a los campos magnéticos y por lo tanto susceptibles de ser orientados con intensidades de campo relativamente bajas. Esta posibilidad fue explorada y ambos grupos publicaron juntos algunos trabajos relevantes en el campo de los cristales líquidos, como queda de manifiesto en la calidad de las publicaciones. [41] Incluso el grupo de Física del Prof. Alonso publicó varias monografías en libros especializados. [42]

El reconocimiento del grupo a nivel internacional, en el campo de los materiales metalomesógenos, propició el inicio de la colaboración del Grupo de Cristales Líquidos de la Universidad de Zaragoza con las multinacionales Philips Research y Merck KGaA y que posteriormente se extendió al campo de los materiales orgánicos, de alto y bajo peso molecular, para aplicaciones electro-ópticas y opto-electrónicas.

### **Temas Frontera**

Como sucede muchas veces en la investigación científica, algunos de los resultados más relevante se dieron en temas de investigación situados en la frontera de líneas específicas. La experiencia del grupo de cristales líquidos de la Universidad de Zaragoza en las tres líneas anteriormente mencionadas, los compuestos con propiedades ferroeléctricas, los polímeros y los materiales metalomesógenos, favoreció la apertura de nuevas líneas de investigación en las zonas de solapamiento. En nuestro caso merecen la pena destacarse tres temas frontera en los que se trabajó en profundidad: Los polímeros metalomesógenos, los materiales metalomesógenos ferroeléctricos y los polímeros quirales.

En el campo de los **polímeros metalomesógenos** merece la pena destacarse la obtención de materiales con altas prestaciones mecánicas. En este campo se habían descrito poliazometinas termoplásticas que presentaban propiedades similares a las de algunos polímeros comerciales como el Vectra®. Estos polímeros, con excelentes prestaciones mecánicas, eran mucho más fácilmente procesables que el Kevlar al presentar un punto de fusión muy inferior, por lo que podían ser tratados a partir del fundido. Sin embargo presentaban el problema de tener una interacción lateral entre las macromoléculas orientadas muy inferior, lo que provocaba el fenómeno de deshilachado. Las poliazometinas presentaban una posición de quelación que favorecía la formación de compuestos de coordinación con metales, por lo que se decidió aprovechar dicha posición para favorecer la unión covalente entre las macromoléculas. Así se sintetizaron polímeros conteniendo Pd(II), VO(II), Fe(III) y Cu (II). De todos ellos estos últimos fueron especialmente relevantes ya que no sólo se

consiguieron polímeros con propiedades comparables al Vectra® resolviendo el tema del deshilachado del polímero,<sup>[43]</sup> sino que además el átomo metálico podía ser utilizado como probeta para determinar la orientación de la microfibrillas utilizando técnicas sencillas y poco agresivas como la resonancia paramagnética electrónica que no podía ser utilizada en los polímeros convencionales (Figura 14).<sup>[44]</sup>

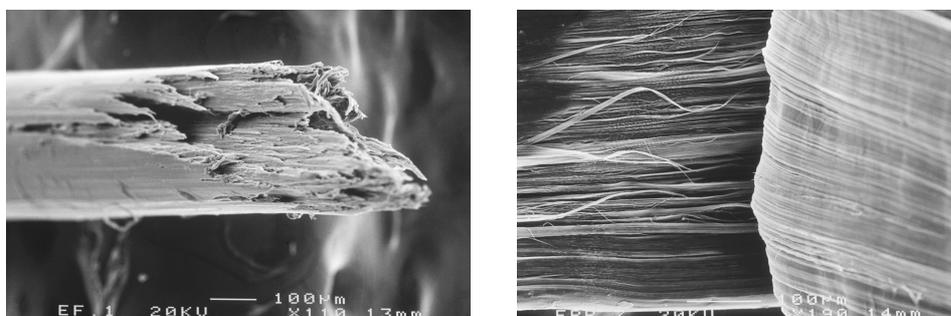


Figura 14. Fotografías de microscopía electrónica de barrido de fibras obtenidas mediante extrusión de polímeros metalomesógenos.

Debido a los resultados en este campo el Grupo de Cristales Líquidos de la Universidad de Zaragoza ha publicado, por invitación de las editoriales tres monografías sobre este tema de investigación, siendo la revisión aparecida en la revista *Advanced Materials* la publicación más ampliamente citada en el campo.<sup>[45]</sup>

En la línea de **ferroeléctricos metalomesógenos** merece la pena destacarse la publicación de los primeros cristales líquidos que incorporando metales presentaban ferroelectricidad. Se trataba de moléculas de tipo libro abierto “open books” derivadas de Pd(II) y Pt(II), en los cuales además, la quiralidad no se introducía en las cadenas terminales como era habitual en los derivados orgánicos descritos anteriormente, sino en el puente central utilizando carboxilatos quirales.<sup>[46a]</sup> Posteriormente se obtuvieron resultados similares utilizando derivados simétricos en los cuales se introducía la quiralidad en las cadenas terminales<sup>[46b,c]</sup> y con dímeros asimétricos en forma de K “*K-shape*”,<sup>[46d]</sup> en todos los casos utilizando los mismos cationes metálicos. También se sintetizaron y estudiaron metalomesógenos ferroeléctricos derivados de Cu(II) y VO(II) que presentaban además propiedades paramagnéticas obteniendo algunos de los primeros cristales líquidos, multifuncionales, tan buscados en la actualidad.<sup>[47]</sup> Otros resultados de interés, desde el punto de vista de las propiedades físicas, fueron la caracterización por primera vez de las propiedades ópticas no lineales en ferroeléctricos metalomesógenos,<sup>[48a]</sup> así como los estudios

de los procesos de relajación eléctrica realizados en algunos compuestos de tipo “brik-like” ferroeléctricos, derivados de VO(II).<sup>[36b]</sup>

Quizás el trabajo más relevante en este campo haya sido la síntesis y caracterización de algunos de los primeros cristales líquidos columnares ferroeléctricos descritos en la bibliografía. Este resultado tiene interés general ya que en el campo de los cristales líquidos eran muy escasos los ejemplos de este tipo de materiales. Estos compuestos, que conjugan la estructura discótica con la quiralidad molecular, aunque de difícil aplicación práctica, han aportado numerosos datos de gran interés desde el punto de vista básico, fundamentalmente por sus interesantes propiedades ópticas (figura 15). Estos resultados están, en cierto modo, relacionados con el trabajo de los dímeros, previamente mencionados, que presentaban mesofases calamíticas, ya que se ha demostrado que pueden inducirse estructuras supramoleculares helicoidales introduciendo la quiralidad, no solamente en las cadenas terminales, como sucede en la mayor parte de los cristales líquidos calamíticos sino también en la parte central de la molécula. En estos materiales se dan, además, procesos de segregación molecular espontáneos cuando se introducen mezclas de enantiómeros en la moléculas, dando lugar a mezclas de hélices de distinto signo que coexisten en el cristal líquido.<sup>[49]</sup>

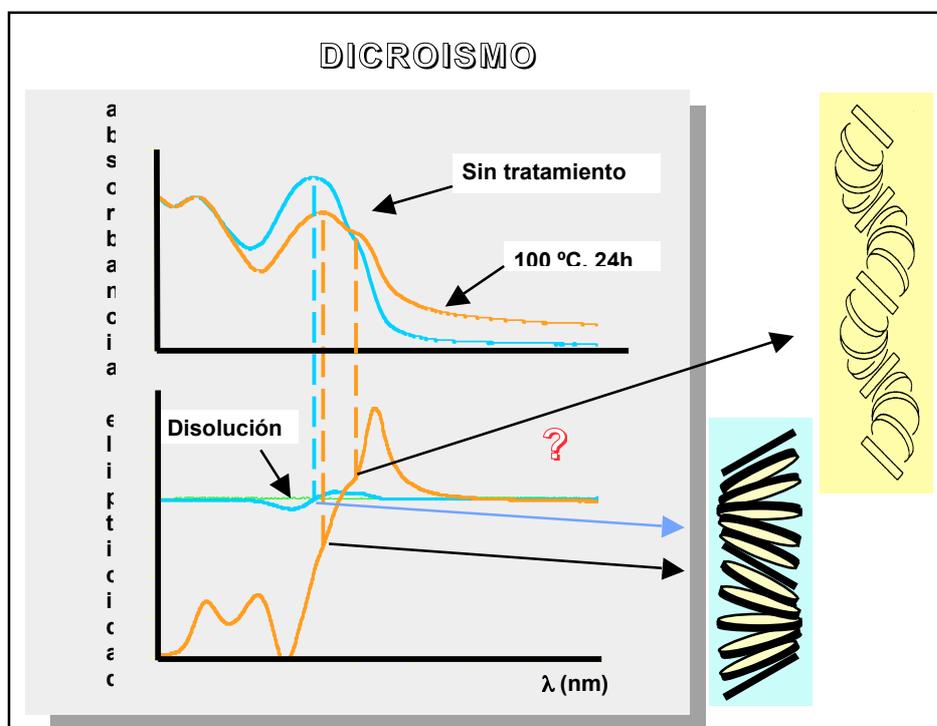


Figura 15. Espectros de absorbancia y curvas de dicroísmo circular y modelos helicoidales propuestos para un derivado de oxovanadio que presenta mesofases columnares ferroeléctricos.

La línea de **polímeros quirales** se ha desarrollado en colaboración con el grupo del Prof. Jaume Veciana y el Dr. David Amabilino, del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona. El trabajo se centró en la preparación de poliisocianuros quirales que se organizaban en estructuras helicoidales en las cuales la helicidad venía dirigida por grupos quirales muy alejados del grupo reactivo responsable de la polimerización. Este fenómeno está claramente relacionado con la inducción de helicidad supramolecular observada en compuestos nemáticos quirales y esmécticos C ferroeléctricos mediante dopantes quirales. De hecho se utilizaron como dopantes los mismos monómeros promesógenos utilizados en la polimerización.<sup>[50]</sup>

Estos trabajos abren nuevas posibilidades para los cristales líquidos donde la finalidad última de los mismos no es el cristal líquido en sí sino su utilidad para conseguir ordenaciones supramoleculares en otros materiales con propiedades muy diferentes.

Los trabajos anteriores han llevado a que el Grupo de Cristales Líquidos de la Universidad de Zaragoza fuese citado, en la sesión de apertura de la Sexta Conferencia Europea de Cristales Líquidos (D. Demus, 6<sup>th</sup> European Conference on Liquid Crystals, Halle (Alemania), 2001) como uno de los diez grupos que más materiales novedosos hayan aportado a la investigación en dicho campo.

### **Situación actual de la investigación en cristales líquidos.**

En el momento actual los cristales líquidos han llegado a su madurez y son ubicuos en nuestro entorno. Las pantallas basadas en cristal líquido están presentes en relojes, calculadoras, ordenadores, instrumentos de diversos tipos, salpicaderos de automóviles etc., y están compitiendo fuertemente con las de plasma en el campo de las pantallas planas de gran formato para televisión. Como curiosidad indicaré que una de las empresas coreanas dedicadas a la producción de estas pantallas ha construido una sala blanca que tiene la extensión de tres campos de fútbol. También aparecen como termoindicadores en numerosos usos o como detectores de presión. El Kevlar y otros polímeros de altas prestaciones, que en principio eran materiales estratégicos, aparecen ahora en aplicaciones no solo militares sino en usos deportivos, en materiales de protección, en cascos de barcos, en tirantes de puentes etc.

Hoy en día el número de grupos que trabajan en el campo es similar al número que trabajaba hace treinta años, si bien todavía se ha acentuado más la polaridad puesta de manifiesto entre los grupos dedicados a estudios básicos y hacia la búsqueda de aplicaciones donde el dominio de los grupos y compañías japoneses y coreanas es total. De hecho incluso las pocas multinacionales europeas y americanas interesadas en el campo, como la empresa holandesa Philips, realizan en este momento sus trabajos en compañías asociadas con las de estos países mencionados. Por otro lado, la multinacional francesa Thompson, anteriormente una potencia en el campo, ha cesado prácticamente toda su actividad en el campo de los cristales líquidos. Destaca únicamente como hecho singular la aparición en Estados Unidos de numerosas compañías muy pequeñas y que explotan aspectos puntuales del campo. Muchas de estas compañías han aparecido como spin-off de grupos de investigación universitarios, favorecidos por la facilidad de la legislación americana para la creación de estas empresas de alto riesgo.

Al haberse alcanzado este estado de madurez, las investigaciones sobre nuevos materiales mesógenos ya no tienen el interés de los años setenta y ochenta, cuando empezaron los trabajos del grupo de la Universidad de Zaragoza. Actualmente la mayor parte de los compuestos que se sintetizan lo son en función de las propiedades que se pretenden conseguir o de la aplicación que quiere obtenerse. Una excepción a esta regla aparece en algunas líneas puntuales más novedosas como los compuestos banana o los dendrímeros cristal líquido, donde todavía quedan muchas cuestiones básicas por resolver. No obstante, como ocurre en otros muchos campos, el número de compuestos que se utilizan en las aplicaciones comerciales es mínimo en comparación de los compuestos que presentan propiedades mesógenas. De hecho se han descrito hasta la fecha decenas de miles de compuestos cristal líquido, de unos cuantos miles de estos materiales se han estudiado una o varias propiedades relevantes, algunos centenares han sido exhaustivamente estudiados y unas cuantas decenas de ellos han sido utilizados en aplicaciones industriales.

### **Futuro de la investigación en cristales líquidos.**

Ante esta realidad no cabe sino preguntarse ¿Cuál es el futuro de este campo de investigación?

En principio, a la luz de los comentarios anteriores, podría parecer que no es muy halagüeño, y ciertamente no lo sería si el objetivo fuese únicamente la búsqueda de nuevos

compuestos mesógenos o la caracterización exhaustiva de los materiales más interesantes. Sin embargo los cristales líquidos se han revelado como una herramienta de inestimable valor para la ordenación de moléculas funcionales, bien en mezclas físicas con otros compuestos manteniendo la fluidez del cristal líquido, bien en la preparación de materiales multifuncionales donde el cristal líquido es el responsable de orientación molecular, además de introducir otras propiedades específicas o bien en una síntesis de ambas líneas anteriores donde primero se consigue una ordenación preferente y después se fija y estabiliza el material mediante métodos de polimerización que mantengan la ordenación previa.

Esta posibilidad ha abierto numerosas nuevas vías de aplicación entroncadas con la Química Supramolecular, la Nanociencia e incluso en algunas aplicaciones en Biología.

Algunos ejemplos se han realizado en la Universidad de Zaragoza donde se han logrado estructuras supramoleculares columnares helicoidales utilizando compuestos de coordinación o superestructuras basadas en enlaces de hidrógeno. También se está estudiando la modulación de la hélice mediante interacciones no covalentes con moléculas quirales sencillas o mediante la irradiación con luz circularmente polarizada. Se abre así una nueva línea para aplicaciones ópticas, electro-ópticas y foto-ópticas que pueden tener gran interés en el futuro.

En el campo de los materiales multifuncionales también los polímeros y dendrímeros cristal líquido que incorporan unidades mesógenas combinadas con otros grupos, como por ejemplo grupos fotoactivos azo o cinamato permiten lograr nuevos materiales con propiedades direccionales que pueden modularse con estímulos externos como la luz o la temperatura. La incorporación de unidades con propiedades de transporte (de electrones o huecos) o la síntesis de cristales líquidos iónicos abre el campo de los materiales conductores etc.

En resumen, estamos en el momento actual en una época especialmente relevante y excitante en la investigación en cristales líquidos, se está marcando un punto de inflexión en la investigación de estos materiales en la que los investigadores de la Universidad de Zaragoza puede jugar, si se combinan adecuadamente las bazas de imaginación, trabajo y suerte, un papel de gran relevancia. Conviene recalcar una vez más que esta investigación necesitará forzosamente, la cooperación con otros grupos de investigación que permita abordar con garantías estos nuevos temas multidisciplinarios que se sitúan en la frontera de varios campos de investigación.

## Referencias

- [1]- “ $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha,\alpha'$ -azinodi-*p*-cresol monohydrate”, Garcia-Mina, M., Arrese, F., Martínez-Ripoll, M., Garcia-Blanco, S. & Serrano, J. L., *Acta Cryst.* **B38**, 2726-2728, (1982).
- [2]- “Ferroelectric Liquid Crystals”, R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, and P. Keller, *J. Phys. (Paris) Lett.* **36**, 69 (1975).
- [3]- a) “Phospholipids surface tension. The diagnostic utility of amniotic fluid and its lipid extract, an analysis of the value of precipitation with cold acetone”, J. Ruiz, J.M. Abbad, E. Fabre, M.T. Higuera, J.L. Serrano, *Clin. Chem.*, **35/5**, 800-803 (1989); b) “Amniotic fluid phospholipids. Study of the cold acetone precipitation effect”, J. Ruiz, E. Fabre, M.T. Higuera, J.L. Serrano, *Clin. Chim. Acta*, **180**, 141-146 (1989).
- [4]- “Tensioactivos pulmonares y maduración pulmonar del feto humano”, XIV Premio Jordi Camps sobre Investigación de Productos con Actividad Tensioactiva, concedido por CAMPS, S.A. (1984).
- [5]- “Very low-frequency hysteresis loops in ferroelectric liquid crystals: A new optical technique”, J. Etxebarria, M. A. Perez-Jubindo, A. Ezcurra, M. J. Tello, *Journal of Applied Physics*, **63**, 4921-4924, (1988).
- [6]- “A new method for high accuracy tilt angle measurements in ferroelectric liquid crystals”, J. Etxebarria, A. Remón, M. J. Tello, A. Ezcurra, M. A. Pérez-Jubindo, T. Sierra, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **150**, 257 (1987).
- [7]- a) “New chiral smectic liquid crystals with the assymetrical carbon in the central part of the molecule”, J. Barberá, A. Omenat, J.L. Serrano, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **166**, 1677 (1989); b) “New dimeric liquid crystals with chiral flexible spacers”, J. Barberá, A. Omenat, J.L. Serrano, T. Sierra, *Liq. Cryst.*, **5**, 1775 (1989); c) “Ferroelectric Dimeric Liquid Crystals with a chiral flexible spacer”, M. Marcos, A. Omenat, J.L. Serrano, T. Sierra, *Chem. Mater.*, **4**, 331-338 (1992); b) “Novel ferroelectric non-symmetric dimeric liquid crystals”, M. Marcos, A. Omenat, J.L. Serrano, *Liq. Cryst.*, **6**, 843 (1993).
- [8]- “The Antiferroelectric Smectic O Liquid Crystal Phase”, Y. Galerne, L Liébert, *Second International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, Goteborg (Suecia), Comunicación oral 27* (1989).
- [9]- a) N. Hiji, A. D. L. Chandani, S. Nishiyama, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda in *Ferroelectrics*, **85**, 99, (1988); a) A. D. L. Chandani, T. Hagiwara, Y. Suzuki, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda in *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L-729, (1988).
- [10]- “What is the triestable state”, H. Takezoe, A. D. L. Chandani, J. Lee, E. Gorecka, Y. Ouchi, A. Fukuda, K. Terashina, K. Fukuraba, A. Khisi, *Second International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, Goteborg (Suecia), Comunicación oral 26* (1989).
- [11]- “Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules”, T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe in *J. Mater Chem.* **6**(7), 1231-1233, (1996).
- [12]- a) “Interpretation of unusual textures in the B<sub>2</sub> phase of a liquid crystal composed of bent-core molecules”, J. Ortega, C. L. Folcia, J. Etxebarria, N. Gimeno, M. B. Ros in *Physical Review E.*, **68**, 11707-1/11707-4, (2003); b) “Structure of mesogens possessing B<sub>7</sub> textures: The case of the bent-core mesogen 8-OPIMB-NO<sub>2</sub>”, C. L. Folcia, J. Etxebarria, J. Ortega, M. B. Ros in *Phys. Rev. E.*, **72**, 041709.1-5, (2005); c) “Electric field induced B<sub>1</sub>-B<sub>2</sub> transition in bent-core mesogens”, J. Ortega, M.R. de la Fuente, J. Etxebarria, C.L. Folcia, S. Diez, J.A. Gallastegui, N. Gimeno, M.B. Ros, M.A. Pérez-Jubindo in *Physical Review E.*, **69**, 11703-1/11703-7 (2004); d) “Fabrication and non lineal optical properties of monodomain polymers derived from bent-core mesogens”, J. A. Gallastegui, C. L. Folcia, J. Etxebarria, J. Ortega, N. Gimeno, M. B. Ros in *J. Appl. Phys.*, **98**, 083501.1-4, (2005).

- [13]- “SmCP-Networked films obtained by in-situ photopolymerization of neat reactive banana-shaped liquid crystals”, J. Barberá, N. Gimeno, L. Monreal, R. Piñol, M.B. Ros, J.L. Serrano in *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 7190-7191 (2004).
- [14]- “Hydrogen-bonded banana liquid crystals”, N. Gimeno, M.B. Ros, J. L. Serrano, M.R. de la Fuente in *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 5235-5238 (2004).
- [15]- “Banana-shaped liquid crystals: A new field to explore”, M. Blanca Ros, José Luis Serrano, M. Rosario de la Fuente and César L. Folcia in *J. Mater. Chem.*, **15**, 5093-5098, (2005).
- [16]- “The Kevlar Story - an Advanced Materials Case Study”, D. Tanner, J.A. Fitzgerald, B.R. Phillips, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater*, 1989, Vol. 28 (5), 649-654.
- [17]- a) G.W. Calundann, U.S. Patent 4161470, 1979 (Celanese Corp.) b) G.W. Calundann, U.S. Patent 4184996, 1980 (Celanese Corp.) c) G.W. Calundann, L. F. Charbonneau, A.J. East U.S. Patent 4330457, 1982 (Celanese Corp.)
- [18]- a) “Dielectric and EPR measurements of a main-chain liquid crystalline polyazine. Advanced tools to study thermal behavior”, J.A. Puértolas, P.J. Alonso, L.Oriol, J.L., *Macromolecules*, **25**, 6018-6023 (1992); b) “Mechanical properties and characterization of the crystalline structure in annealed thermotropic polyazomethines”, P. Cerrada, L. Oriol, M. Piñol, J.L. Serrano, I. Iribarren, S. Muñoz Guerra, *Macromolecules*, **29**, 2515-2523 (1996).
- [19]- “Aromatic thermotropic copolyesteramide”, E. Meléndez, F. Navarro, J. L. Rodríguez-Vallejo, J. L. Serrano, U.S. Patent 4,966,956, **1990** (30.10.90), Cables de Comunicaciones S.A.
- [20]- “Polarized photoluminescence and order parameters of “*in situ*” photopolymerized liquid crystal films”, C. Sánchez, B. Villacampa, R. Cases, R. Alcalá, C. Martínez, L. Oriol, M. Piñol in *J. Appl. Phys.*, **87**, 274-279, (2000).
- [21]- “Biphotonic holographic recording in a liquid crystalline cyanoazobenzene side-chain polymethacrylate. Polarization, intensity, and relief gratings”, C. Sánchez, R. Cases, R. Alcalá, A. López, M. Quintanilla, L. Oriol, M. Millaruelo in *J. Appl. Phys.*, **89**, 5299-5306, (2001).
- [22]- (a) “Surface relief gratings induced by a nanosecond pulse in a liquid-crystalline azo-polymethacrylate”, F. J. Rodríguez, C. Sánchez, B. Villacampa, R. Alcalá, R. Cases, M. Millaruelo, L. Oriol in *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 201914, (2005). (b) “Fast and stable recording of birefringence and holographic gratings in an azo-polymethacrylate using a single nanosecond light pulse”, F. J. Rodríguez, C. Sánchez, B. Villacampa, R. Alcalá, R. Cases, M. Millaruelo, L. Oriol in *J. Chem. Phys.*, **123**, 204706, (2005).
- [23]- “Optical anisotropy and non-linear optical properties of azobenzene methacrylic polymers”, F. J. Rodríguez, C. Sánchez, B. Villacampa, R. Alcalá, R. Cases, M. Millaruelo, L. Oriol in *Polymer*, **45**, 2341-2348, (2004).
- [24]- “Photoinduced supramolecular chirality in side-chain liquid crystalline azopolymers”, R.M. Tejedor, M. Millaruelo, L. Oriol, J. L. Serrano, R. Alcalá, F. J. Rodríguez, B. Villacampa in *J. Mater. Chem.*, (2006), DOI: [10.1039/b518269g](https://doi.org/10.1039/b518269g).
- [25]- a) “Dendrosogens: liquid crystal organizations versus starburst structures”, J. Barberá, M. Marcos, J. L. Serrano, *Chem. Eur. J.*, **5**, 1834-1840 (1999); b) “Dendrosogens: liquid crystal organizations versus starburst structures II”, M. Marcos, R. Giménez, J. L. Serrano, B. Donnio, B. Heinrich, D. Guillon, *Chem. Eur. J.*, **7**, 1006-1013 (2001); c) “Controlled molecular conformation and morphology in poly(amidoamine)-(PAMAM)- and poly(propyleneimine)-(DAB)-dendrimers”, B. Donnio, J. Barberá, R. Giménez, D. Guillón, M. Marcos, J. L. Serrano, *Macromolecules*, **35**, 370-381 (2002); d) “PAMAM- and DAB-Derived

- Dendromesogens: The Plastic Supermolecules”, J.M. Rueff, J. Barberá, M. Marcos, A. Omenat, R. Martín-Rapún, B. Donnio, D. Guillon, J. L. Serrano, *Chem. Mater.*, **18**, 249-254 (2006).
- [26]- a) “Lamellar to columnar mesophase evolution in a series of PAMAM liquid-crystalline codendrimers”, J.M. Rueff, J. Barberá, B. Donnio, D. Guillon, J.L. Serrano, M. Marcos, *Macromolecules*, **36**, 8368-8375 (2003).
- [27]- “Discotic liquid crystal poly(propylene imine) (PPI) dendrimers based on triphenylene”, M. McKenna, J. Barberá, M. Marcos, J.L. Serrano, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 619-625, (2005).
- [28]- a) “Ionic thermotropic liquid crystal dendrimers”, R. Martín-Rapún, M. Marcos, A. Omenat, J. Barberá, P. Romero, J.L. Serrano, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7397-7403, (2005); b) “Ionic Liquid Crystal Dendrimers with Mono-, Di- and Trisubstituted Benzoic Acids”, M. Marcos, R. Martín-Rapún, A. Omenat, J. Barberá, J. L. Serrano, *Chem. Mater.*, **18**, 1206-1212 (2006).
- [29]- “Self-organization of nanostructured functional dendrimers”, J. Barberá, B. Donnio, L. Gehringer, D. Guillon, M. Marcos, A. Omenat, J.L. Serrano, *J. Mater. Chem.*, **15**, 4093-4105, (2005).
- [30]- (a) D. Vorländer, *Ber. Dtsch., Chem. Ges.*, **43**, 3120, (1910); (b) D. Vorländer, *Z. Phys., Chem. Stoechiom. Verwandtschaftsl.*, **105**, 211, (1923).
- [31]- (a) A. M. Giroud, U. T. Müller-Westerhoff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **41**, 11, (1977); (b) D. W. Bruce, D. A. Dunmur, P. M. Maitlis, M. M. Manterfield, R. Orr, *J. Mat. Chem.*, **1**, 255, (1991); G. Ciparrone, C. Versace, D. Duca, D. Pucci, M. Ghedini, C. Umeton, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **212**, 217-224, (1992); K. Ohta, H. Muroki, A. Takagi, K. I. Hatada, H. Ema, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **140**, 131-152, (1986).
- [32]- “Metallo-organic liquid crystals”, Peter Maitlis (Univ. Sheffield), Pablo Espinet Rubio (Univ. Valladolid), José Luis Serrano Ostáriz (Univ. Zaragoza), **CEE (ST2J-0387-C)**, 01.12.87-30.11.90.
- [33]- (a) “Metallomesogens. synthesis, properties and applications”, VCH, Weinheim (Alemania), **1996**, ISBN: 3-527-29296-9. **Editor:** José Luis Serrano Ostáriz (Autores: M. Marcos, J. Barberá, B. Ros, L. Oriol, P. Alonso, J. L. Serrano); (b) “Transition metal liquid crystals”, P. Espinet, M.A. Esteruelas, L.A. Oro, J.L. Serrano, E. Sola, *Coord. Chem. Rev.*, **117**, 215-274 (1992); (c) “Metallomesogens: a promise or a fact?”, R. Giménez, D. Lydon, J.L. Serrano, *Curr. Op. Sol. Stat. Mat. Sci.*, **6**, 527-535 (2003) .
- [34]- “Iridium liquid crystal complexes by coordination of non-mesogenic organic ligands”, M.A. Esteruelas, L.A. Oro, E. Sola, B. Ros, J.L. Serrano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 55-56 (1989).
- [35]- (a) “Nematic phases in ionic melts: Mesogenic ionic complexes of silver(I)”, D.W. Bruce, D.A. Dunmur, P.M. Maitlis, P. Styring, M.A. Esteruelas, L.A. Oro, B. Ros, J.L. Serrano, E. Sola, *Chem. Mater.*, **1**, 479-481 (1989), “Liquid crystal behaviour in ionic complexes of silver (I): Molecular structure-mesogenic activity relationship”, M. Marcos, B. Ros, J. L. Serrano, M.A. Esteruelas, E. Sola, L.A. Oro, J. Barberá, *Chem. Mater.*, **2**, 748-758 (1990).
- [36]- (a) “Broadband Dielectric Spectroscopy on an Oxovanadium Metallomesogen Compound”, M.A. Pérez-Jubindo, M. R. de la Fuente, M. Marcos, *Adv. Mater.*, **6**, 941-944 (1994); (b) “Dielectric Relaxation Processes in a Brik-like Metallomesogen Ferroelectric Liquid Crystal”, S. Merino, F. de Daran, M. R. de la Fuente, M.A. Pérez-Jubindo, R. Iglesias, M. Marcos, *Adv. Mater.*, **8**, 644-647 (1996).
- [37]- “Liquid crystals based on orthopalladated azines: Non planar mesogens”, P. Espinet, E. Lalinde, M. Marcos, J. Pérez, J.L. Serrano, *Organometallics*, **9**, 555-560 (1990).
- [38]- “Beneficial effects of disturbing symmetrical shapes: low stable mesogens based on orthopalladated imines”, M. J. Baena, P. Espinet, M.B. Ros, J.L. Serrano, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **30**, 711-712 (1991).

- [39]- (a) “An hexagonal columnar mesophase in half-disk-shaped thallium (I) complexes”, J. Barberá, C. Cativiela, J.L. Serrano, M.M. Zurbano, *Adv. Mater.*, **3**, 602-605 (1991); (b) “A self-assembling columnar organization in Thallium(I)  $\beta$ -diketonates : from crystalline phases to liquid crystals”, R. Atencio, J. Barberá, C. Cativiela, F. Lahoz, J.L. Serrano, M.M. Zurbano, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 11558-9 (1994).
- [40]- (a) “Pyrazoboles: New room-temperature columnar liquid crystals”, J. Barberá, R. Giménez, J.L. Serrano, *Adv. Mater.*, **6**, 470-472 (1994); (b) “Pyrazolate golden rings: Trinuclear complexes that form columnar mesophases at room temperature”, J. Barberá, A. Elduque, R. Giménez, L.A. Oro, J.L. Serrano, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 2832-2835 (1996).
- [41]- (a) “Nematic liquid crystal materials containing nickel (II) or copper (II) atoms. Two different kinds of Magnetic Behaviour”, M. Marcos, P. Romero, J.L. Serrano, *J. Chem.Soc. Chem.Comm.*, 1641-1643 (1989); (b) “Materials easily oriented in a magnetic field: Paramagnetic nematic liquid crystals oxovanadium (IV) complexes with bidentated Schiff bases”, J.L. Serrano, P. Romero, M. Marcos, P.J. Alonso, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 859-861 (1990); (c) “Paramagnetic nematic liquid crystals”, M. Marcos, J.L. Serrano, *Adv. Mater.*, **3**, 256-257 (1991); (d) “Paramagnetic nematic liquid crystals with and Iron core”, M. Marcos, J.L. Serrano, P.J. Alonso, J.I. Martínez., *Adv. Mater.*, **7**, 173-76 (1995).
- [42]- (a) “Electron Paramagnetic Resonance of Paramagnetic Metallomesogens”, Chap. 9 (pp 349-386) and “Magnetic Properties of Metallomesogens”, Chap 10 (pp 387-418), P. J. Alonso, in “Metallomesogens. synthesis, properties and applications”, **Edited by** José Luis Serrano Ostáriz, VCH, Weinheim (Alemania), **1996**, ISBN: 3-527-29296-9; (b) “Measurements of paramagnetic properties”, P.J. Alonso, J. I. Martinez in “Physical Properties of Liquid Crystals: Nematics”, Chap. 6.4, **Edited by** Prof. D A Dunmur University of Southampton, UK, Prof. A Fukuda Shinshu University, Japan, Prof. G R Luckhurst University of Southampton, UK, **2001**, ISBN: 0-85296-784-5.
- [43]- (a) “Copper-containing semiflexible hydroxypolyazomethines: metallomesogenic units inducing enhanced mechanical properties”, P. Cerrada, L. Oriol, M. Piñol, J.L. Serrano, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7581-7582 (1997); (b) “Influence of the metal cross-linking on the dielectric, mechanical and thermal properties of a liquid crystalline polyazomethine”, J.A. Puértolas, E. Carod, R. Díaz-Calleja, P. Cerrada, L. Oriol, M. Piñol, J.L. Serrano, *Macromolecules*, **30**, 773-779 (1997), (c) “Influence of hydroxy-functionalization and metal-crosslinking on fiber properties of liquid crystalline polyazomethines”, P. Cerrada, L. Oriol, M. Piñol, J.L. Serrano, P.J. Alonso, J.A. Puértolas, Y. Iribarren, S. Muñoz-Guerra, *Macromolecules*, **32**, 3565-3573 (1999).
- [44]- (a) “Metal-containing homopolymers showing paramagnetic nematic mesophase”, M. Marcos, L. Oriol, J.L. Serrano, P.J. Alonso, J.A. Puértolas, *Macromolecules*, **23**, 5187-5191 (1990); (b) “X-ray and magnetic characterization of a nematic polyester based on a metallogenic Cu(II) moiety”, P.J. Alonso, J.A. Puértolas, P. Davidson, B. Martínez, J.I. Martínez, L. Oriol, J.L. Serrano, *Macromolecules*, **26**, 4304-09 (1993); (c) “Paramagnetic metal-containing mesogenic polyazomethines”, P.J. Alonso, J.I. Martínez, L. Oriol, M. Piñol, J.L. Serrano, *Adv. Mater.*, **6**, 663-667 (1994) .
- [45]- (a) “Metallomesogenic Polymers: an overview”, L. Oriol, J.L. Serrano, *Adv. Mater.*, **7**, 348-369 (1995); (b) “The state of the art in metallomesogenic polymers”, L. Oriol, M. Piñol, J.L. Serrano, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 873-911 (1997); (c) “Metal-Containing Nanostructured materials through in situ photopolimerization of reactive metallomesogens”, L. Oriol, J.L. Serrano, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 6618-6621, (2005).
- [46]- (a) “A novel approach to ferroelectric liquid crystals. The first organotransition metal compound displaying this behaviour”, P. Espinet, J. Etxebarria, M. Marcos, J. Pérez, A. Remón, J.L. Serrano, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 1065-1066 (1989); (b) “Ferroelectric behaviour in metal-containing liquid crystals: a structure-

- activity study”, M.J. Baena, J. Barberá, P. Espinet, A. Ezcurra, M.B. Ros, J.L. Serrano, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1899-1906 (1994); (c) “Effect of the position and number of chiral carbons on ferroelectric multichain mononuclear orthopalladated liquid crystals”, N.J. Thompson, J.L. Serrano, M.J. Baena, P. Espinet, *Chem. Eur. J.*, **2**, 186-192 (1996); (d) “Improved properties of ferroelectric liquid crystals from  $\beta$ -diketone complexes”, M.J. Baena, P. Espinet, M.B. Ros, J.L. Serrano, A. Ezcurra, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 1203-1205 (1993).
- [47]- (a) “Paramagnetic chiral smectic C materials: a new class of ferroelectric liquid crystals”, M. Marcos, J.L. Serrano, T. Sierra, M.J. Giménez, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 1471-1472 (1992); (b) “EPR study of a chiral metallomesogen: Bis {N-[4''-(2S)-2-chloropropoxy]phenyl}, 4-(4'-n-decyloxybenzoyloxy)salicylaldehyde}copper(II)”, P.J. Alonso, M. Marcos, J.I. Martínez, J.L. Serrano, T. Sierra, *Adv. Mater.*, **6**, 667-670 (1994).
- [48]- “Second harmonic generation in ferroelectric liquid crystals mixtures”, J. Ortega, C. L. Folcia, J. Etxebarria, M. C. Artal, M. B. Ros, J. L. Serrano, *Adv. Mater.*, **8**, 411-414 (1996).
- [49]- (a) “Switchable columnar metallomesogens. New helical self-assembling systems”, J. Barberá, R. Iglesias, J.L. Serrano, T. Sierra, M.R. de la Fuente, B. Palacios, M.A. Pérez-Jubindo, J.T. Vázquez, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2908-2918 (1998); (b) “Switchable columnar metallomesogens”, J.L. Serrano, T. Sierra, *Chem. Eur. J.*, **6**, 759 (2000); (c) “Supramolecular Helical Stacking of Metallomesogens Derived From Enantiopure and Racemic Polycatenar Oxazolines”, J. Barberá, E. Caverio, M. Lehmann, J. L. Serrano, T. Sierra, J.T. Vázquez, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4527-4533, (2003); (d) “Helical supramolecular organizations from metal-organic liquid crystals”, J.L. Serrano, T. Sierra, *Coord. Chem. Rev.*, **242**, 73-85, (2003).
- [50]- (a) “Chiral promesogenic monomers inducing one-handed helical conformations in synthetic polymers”, E. Ramos, J. Bosch, J.L. Serrano, T. Sierra, J. Veciana, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4703-4704 (1996); (b) “Kinetic control of unnatural chiral induction in poly(isocyanide)s”, D. B. Amabilino, E. Ramos, J.L. Serrano, J. Veciana, *Adv. Mater.*, **10**, 1001-1005 (1998); (c) “Long-Range chiral induction in chemical systems with helical organization. Promesogenic monomers in the formation of poly(isocyanide)s and in the organization of liquid crystals”, D. B. Amabilino, E. Ramos, J.L. Serrano, T. Sierra, J. Veciana, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9126-9134 (1998); (d) “Reversible and irreversible conformational changes in poly(isocyanide)s: a remote stereoelectronic effect”, D. Amabilino, J. L. Serrano, J. Veciana, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 322-324, (2005).