

DENDRÍMEROS CRISTAL LÍQUIDO: AUTO-ORGANIZACIÓN EN SUPERMOLECULAS

A la memoria del Profesor Moisés Morán.

1. INTRODUCCIÓN

La investigación de materiales dendrimeros ha experimentado un desarrollo extraordinario durante los últimos años, especialmente en el marco de dos campos fundamentales: la Química de Polímeros [1,2] y la Química Supramolecular[3]. Entre las razones que explican el gran interés de estos materiales está la posibilidad de su aplicación práctica, posibilidad que en algunos casos es ya una realidad, en disciplinas tales como Medicina [4-6], Farmacia [4-6], Catálisis [7], etc.

Uno de los aspectos más interesantes en la Química de Polímeros consiste en estudiar cómo las interacciones intermoleculares de carácter débil (fuerzas de van der Waals, enlaces por puente de hidrógeno etc.) pueden determinar las propiedades características de estos materiales[2]. En esta línea los dendrimeros constituyen un banco de pruebas excepcional para estudiar la relación estructura-actividad. En estos materiales, las diversas unidades submoleculares se ven forzadas a situarse en posiciones determinadas, provocando importantes modificaciones estéricas, con el fin de conseguir las estructuras más estables. De este modo, los dendrimeros muestran una gran variedad de geometrías macromoleculares que proporcionan organizaciones originales en algunos casos y/o propiedades nuevas y de gran interés en otros [2, 8-11].

En cuanto a la Química Supramolecular, los dendrimeros cristal líquido constituyen uno de los temas más significativos y origi-



Mercedes
Marcos



Ana
Omenat



José Luis
Serrano*

Química Orgánica, Facultad de
Ciencias - ICMA, Universidad de
Zaragoza -CSIC,
50009 Zaragoza, Spain.
e-mail: joseluis@unizar.es

nales dentro del campo de los fenómenos que transcurren en fase líquida [12,13]. In 1992 Virgil Percec publicó los primeros ejemplos de dendrimeros cristal líquido [14]. Los dendrimeros cristal líquido o dendromesógenos (en palabras de G. Lattermann [15]) han demostrado ser especialmente interesantes en los estudios sobre la relación entre la estructura de un compuesto y su actividad como cristal líquido. En estos compuestos, la interacción entre las unidades mesógenas puede modificar en buena medida la geometría molecular y por consiguiente, el tipo de mesofase observado, las propiedades y las posibles aplicaciones [8,10].

Existen dos aproximaciones generales a la síntesis de este tipo de materiales. La primera consiste en la formación de macromoléculas mediante un proceso de crecimiento estructural regular [16-19]. En el caso de los dendrimeros cristal líquido, las unidades mesógenas se incorporan sucesivamente en las ramas de cada generación del dendrímero. Tomalia [20], Ringsdorf [21] y Percec [14,18,22] han descrito dendrimeros sintetizados según esta primera aproximación. La capacidad de estas macromoléculas para adoptar una forma anisótropa da lugar a la aparición de un orden cristal líquido nemático (Figura 1).

La segunda aproximación sintética se basa en la capacidad reactiva de los grupos funcionales terminales de algunos dendrimeros. Estos grupos pueden reaccionar con moléculas que incorporan funciones específicas, como es el caso de las unidades mesógenas. Esta aproximación permite, por lo tanto, la modulación de las propiedades de los derivados dendrimeros. De este

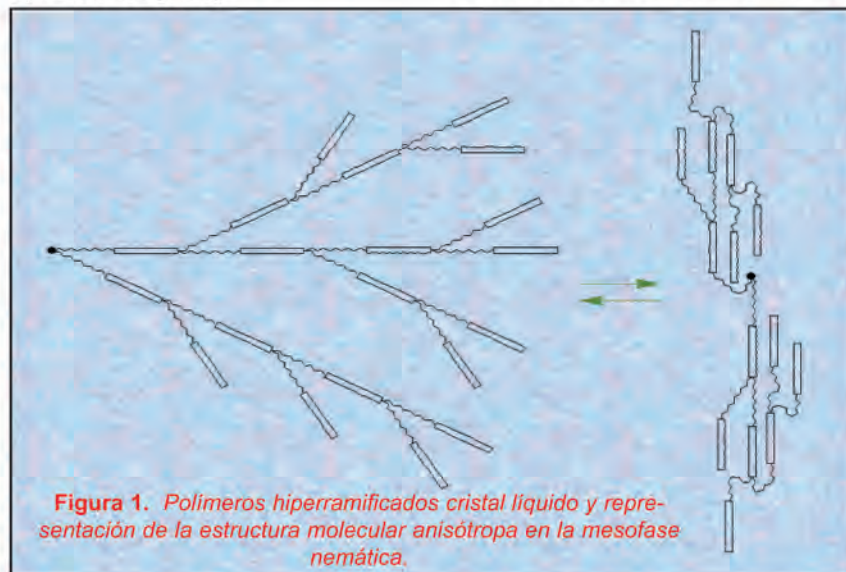


Figura 1. Polímeros hiperramificados cristal líquido y representación de la estructura molecular anisótropa en la mesofase nemática.

modo, es posible obtener arquitecturas dendríticas que posean propiedades de cristal líquido mediante la introducción de unidades mesógenas con forma de varilla [12,23-27] o con forma de disco [12,28,29] en la periferia del dendrímico de partida. El resultado final es que el núcleo dendrímico primitivo queda rodeado por un "caparazón" de cristal líquido (Figura 2).

Este tipo de dendrímicos cristal líquido combinan dos características estructurales con tendencias contrarias. Por un lado, las unidades anisótropas estructurales, es decir, las unidades mesógenas, que al estar sujetas a fuertes interacciones anisótropas, conducen a la formación de mesofases debido a la ganancia entálpica asociada. Por otro lado,

la arquitectura dendrítica isotrópica, cuyas ramas tienden a extenderse radialmente a partir del núcleo central para dar lugar a una morfología esférica (*starburst*, en terminología de dendrímicos) como consecuencia de las fuerzas entrópicas. Así pues, este tipo de materiales constituye un buen ejemplo de la competición que existe entre la entropía y la entalpía en una misma molécula. (Figura 3).

Durante estos últimos años, nuestro grupo ha trabajado en el estudio de dendromesógenos sintetizados de acuerdo a esta segunda aproximación. Se ha descrito la síntesis y el comportamiento cristal líquido de varias series de dendrímicos derivados de la poli(amidoamina) (PAMAM) [30-32] y de la poli(propilenoimina) (DAB)[32-34].

Nuestro objetivo principal es el estudio de los dendrímicos para aumentar nuestro conocimiento sobre la relación estructura - actividad en cristales líquidos. Este propósito se sustenta en tres hechos:

- La facilidad de obtención de los homo- y copolímeros.
- Las unidades mesógenas se ven obligadas a permanecer en posiciones cercanas entre sí dentro de la estructura dendrímica.
- La posibilidad de que el efecto anterior se vea favorecido o desfavorecido mediante el control del fenómeno de microsegregación.

En este estudio se han seleccionado varias unidades mesógenas. La mayoría son derivados del 4-(mono-, di- o tri-alkiloxibenzoiloxi)salicilaldehído, que se condensan con los grupos amino terminales de la generación correspondiente de PAMAM y DAB. Se han sintetizado cinco generaciones de dendrímicos cristal líquido que incorporan 4, 8, 16, 32 y 64 unidades mesógenas respectivamente. (Figura 4)

En otro trabajo, se estudia una familia de dendrímicos en los que las unidades mesógenas se unen al núcleo central dendrímico por enlaces amido y desde la parte central de las mismas.

La estructura de los dendrímicos presenta tres regiones bien diferenciadas:

Figura 2. Dendrímicos funcionalizados con unidades mesógenas en la periferia.

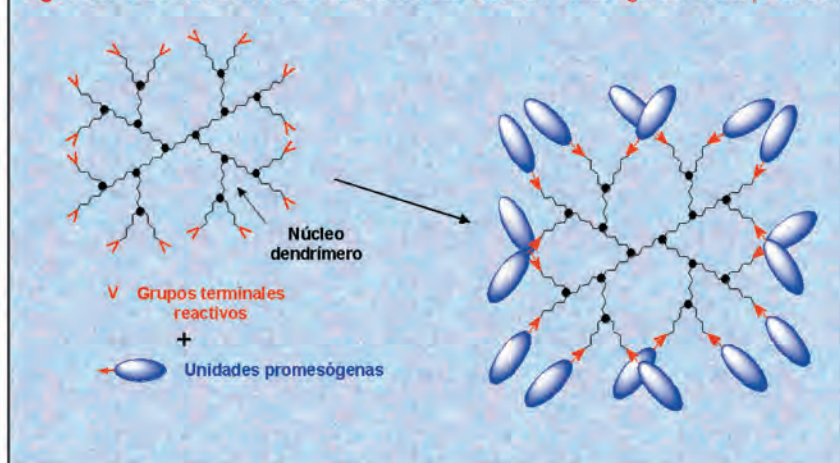
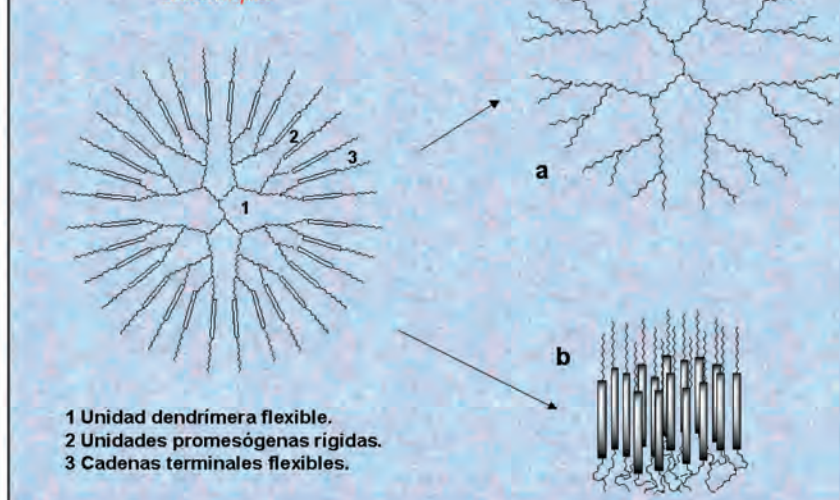
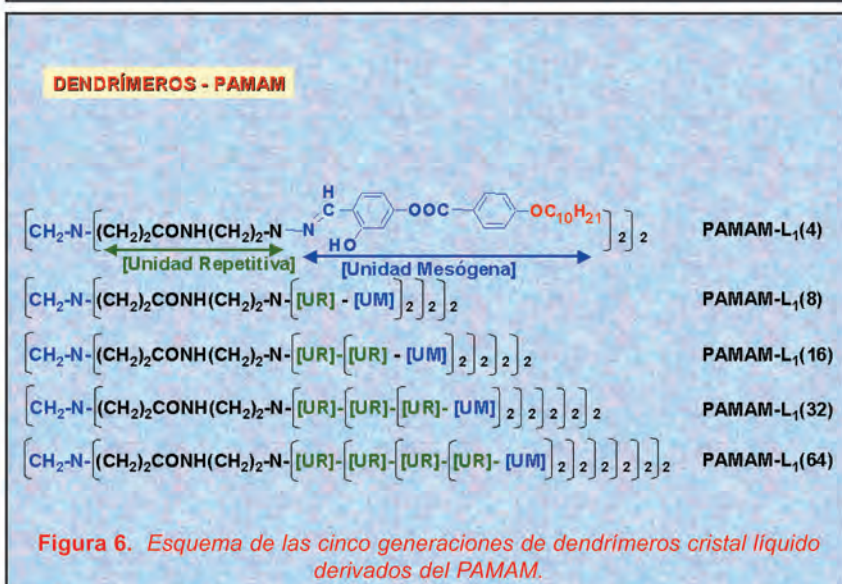
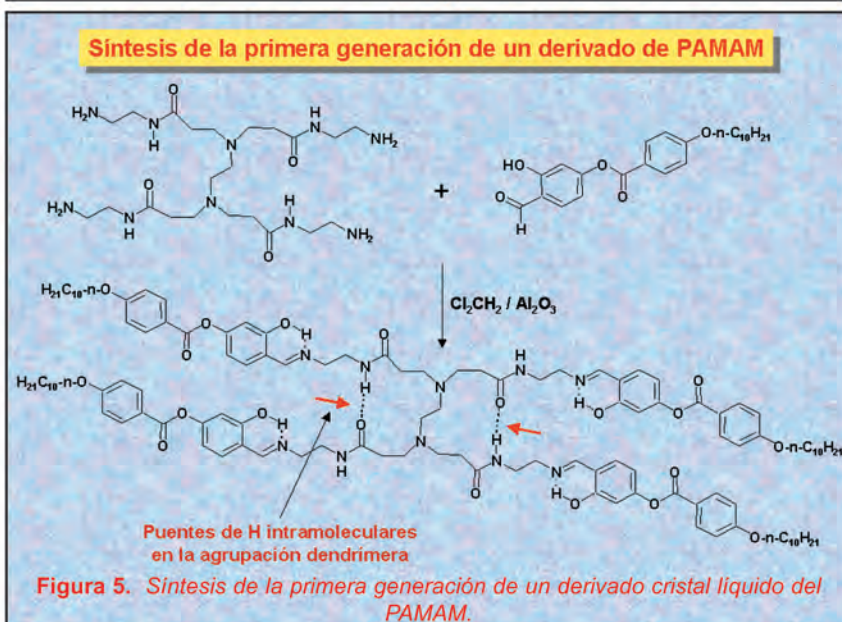
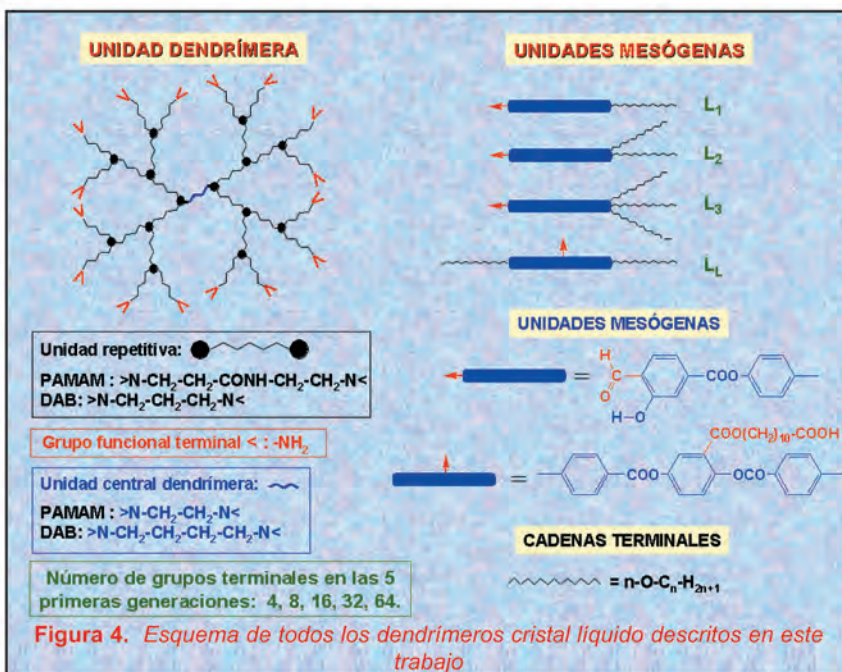


Figura 3. Esquema de las morfologías de la molécula dendrímica cristal líquido: a) radial, isotrópica; b) cilíndrica, anisótropa.



a) El núcleo central dendrímico constituye la parte flexible tanto en el caso del PAMAM como del DAB. Las principales diferencias entre las dos estructuras son la longitud de las ramas y la posibilidad de formación de enlaces por puente de hidrógeno intra- o intermoleculares en el caso del PAMAM.

b) Las unidades mesógenas conforman la parte rígida del dendrímico. Las interacciones entre ellas determinarán el comportamiento mesógeno del material. En nuestro trabajo, se han elegido estructuras típicas con dos o tres anillos aromáticos unidos por enlaces éster. Las unidades mesógenas se unen al núcleo den-



drímero mediante enlaces imino o amido.

c) Las cadenas terminales flexibles, cuya longitud, quiralidad y número tendrán una gran influencia en el tipo de mesofase exhibido por el material, como sucede para cristales líquidos de bajo peso molecular. Teniendo en cuenta este hecho, se han sintetizado varias familias de dendrímeros que contienen unidades mesógenas con diverso número de cadenas terminales (una, dos o tres) y diverso tipo de cadena (quiral o aquiral).

2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

Los dendrímeros se sintetizan por condensación del 4-(mono-, di- o triciloxi-benzoiloxi)salicilaldehído con los grupo amino terminales de la generación correspondiente de PAMAM (0,1,2,3 y 4) o DAB (1,2,3,4 y 5), obteniéndose así un enlace imino entre el núcleo dendrímico y la unidad mesógena. La razón para la elección de este tipo de unidad mesógena radica en la presencia del grupo hidroxilo en la posición 2 del anillo de benzaldehído, que favorece la estabilización de la imina resultante por la formación de un enlace por puente de hidrógeno intramolecular entre el átomo de nitrógeno y el hidrógeno del grupo hidroxilo. La condensación de aldehídos y aminas transcurre con rendimientos muy altos en condiciones de reacción suaves, como es bien sabido. Así se asegura un resultado sintético óptimo, especialmente si, como es el caso de las generaciones mayores, se requiere un gran número de transformaciones por molécula. Todos los dendrímeros se aislan como sólidos amarillos estables y solubles en disolventes tales como diclorometano, cloroformo y tetrahidrofurano, e insolubles en etanol. (Figuras 5 y 6).

Las estructuras químicas de los dendrímeros se establecen de acuerdo a los datos obtenidos por espectroscopias de 1H RMN, ^{13}C RMN e IR, espectrometría de masas (FAB⁺ y MALDI-TOF), cromatografía de permeabilidad en gel (GPC), y análisis elemental. Las

espectroscopias de IR, ^1H RMN y ^{13}C RMN resultan especialmente útiles a la hora de confirmar la estructura y la pureza de estos materiales. La evidencia de que se ha producido la reacción de condensación entre aldehídos y aminos se obtiene por la ausencia de la señal a $\delta = 195$ en los espectros de ^{13}C RMN (que corresponde al grupo carbonilo del aldehído) junto con la ausencia total de las señales propias del grupo amino del dendrímero de partida tanto en los espectros de ^1H RMN como en los de IR. Además, la excelente solubilidad de los dendrímeros en CDCl_3 facilita la integración de los diversos picos del espectro de ^1H RMN, lo que permite la confirmación de que, en todos los casos, se ha obtenido el polímero esperado.

3. PROPIEDADES MESÓGENAS

3.1. Dendrímeros con unidades mesógenas unidas "terminalmente"

Las Figuras 7 y 8 recogen las propiedades mesógenas de los derivados de PAMAM y DAB que incorporan unidades mesógenas con una y dos cadenas alcoólicas terminales. Como puede verse en las gráficas, los dendrímeros con unidades mesógenas con una cadena terminal presentan mesofases nemática y esméctica, mientras que sus homólogos con unidades mesógenas con dos cadenas terminales, muestran una mesofase columnar hexagonal.

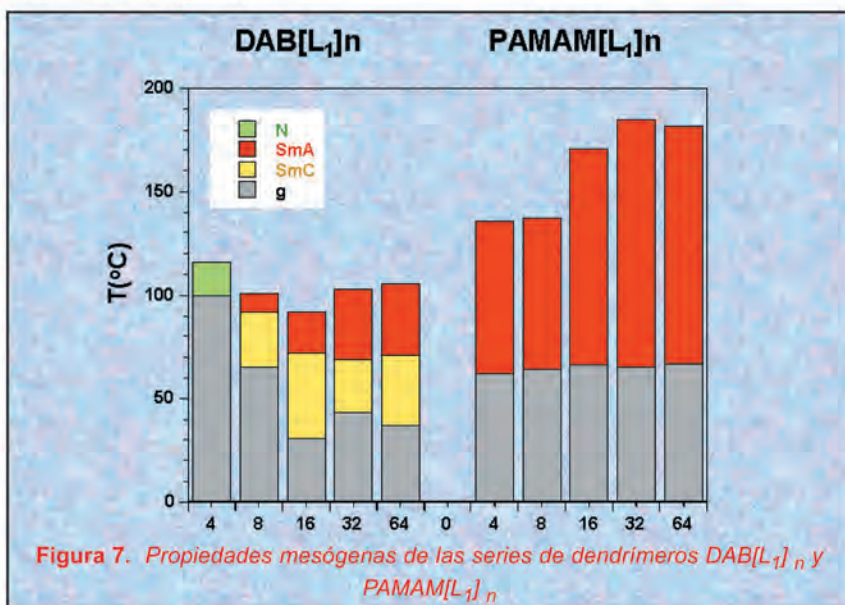


Figura 7. Propiedades mesógenas de las series de dendrímeros $\text{DAB}[L_1]_n$ y $\text{PAMAM}[L_1]_n$

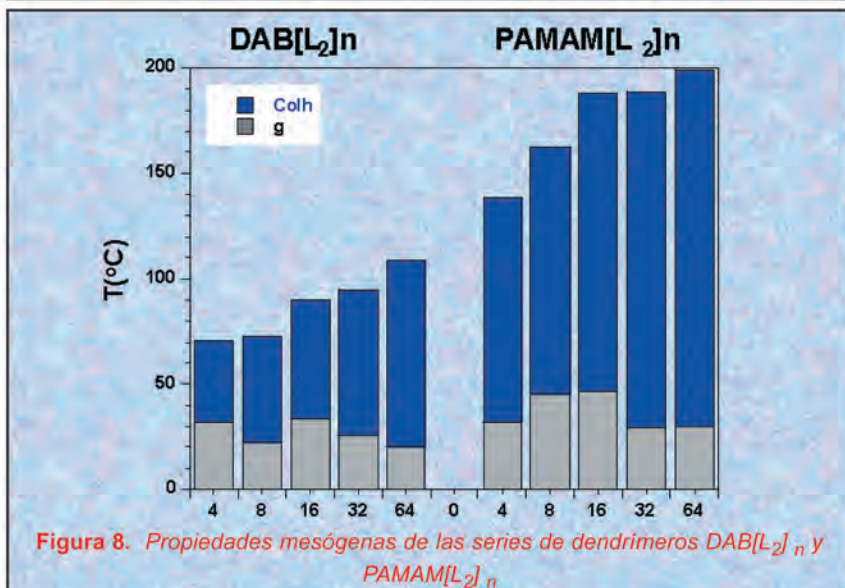


Figura 8. Propiedades mesógenas de las series de dendrímeros $\text{DAB}[L_2]_n$ y $\text{PAMAM}[L_2]_n$

El comportamiento mesomorfo de las cinco generaciones de dendrímeros derivados del PAMAM es bastante similar y consiste en una transición vítrea entre 62 y 67°C y una mesofase esméctica A (SmA) presente en un amplio intervalo de temperatura.

Si tenemos en cuenta que la mesofase SmA está presente típicamente en materiales constituidos por moléculas alargadas, se nos plantean dos preguntas: ¿cuál es la conformación molecular preferida? y ¿cómo están empaquetadas las moléculas en la mesofase?

Como contestación a estas preguntas, proponemos un modelo en el que las cadenas flexibles de poli(amidoamina) adoptarían la conformación apropiada para permitir que las unidades mesógenas se coloquen de un modo paralelo entre sí, y de forma que probablemente se extiendan a ambos lados del núcleo central hacia arriba y hacia abajo. (Figura 9)

Este modelo explicaría de un modo sencillo el comportamiento mesógeno de los derivados de PAMAM, ya que las supermoléculas dendrimeras pueden considerarse como super-varillas, que se ordenan paralelas unas a las otras, favoreciendo de este modo el orden supramolecular típico de la mesofase SmA. Otros autores, Meijer[26] y Shibaev[35], han propuesto modelos similares.

Los experimentos de difracción de rayos X realizados en la mesofase sobre muestras de dendrímero proporcionan una confirmación adicional al modelo propuesto si estudiamos gráficamente la variación del espesor de las capas esmécticas (que en el caso de la mesofase SmA, corresponde con la longitud molecular) medido experimentalmente con la generación de dendrímero (ver figura 9). Aunque se asume el modelo cilíndrico propuesto como la estructura más simple, hay que tener en cuenta que este modelo sufrirá deformaciones en la mesofase para rellenar de un modo óptimo el espacio entre moléculas vecinas. El incremento

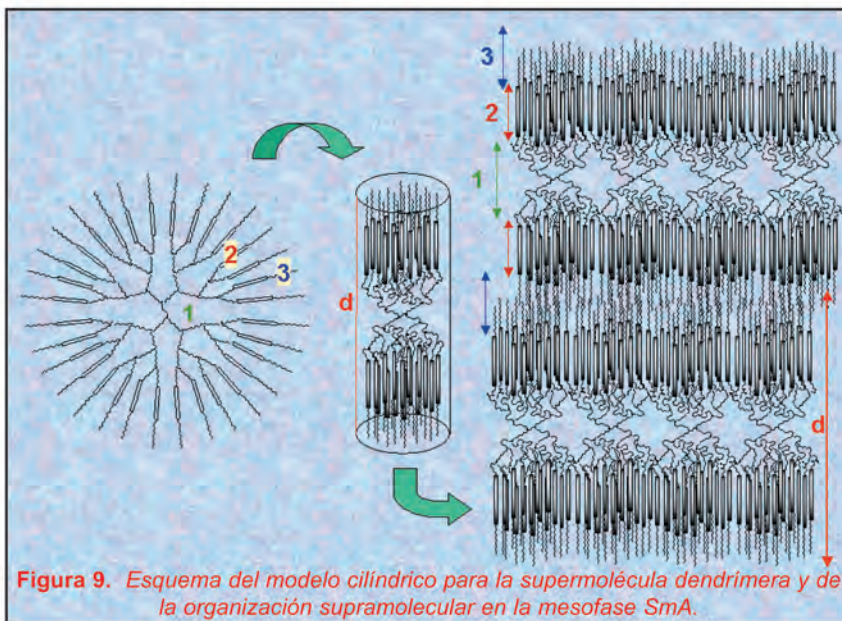


Figura 9. Esquema del modelo cilíndrico para la supermolécula dendrímica y de la organización supramolecular en la mesofase SmA.

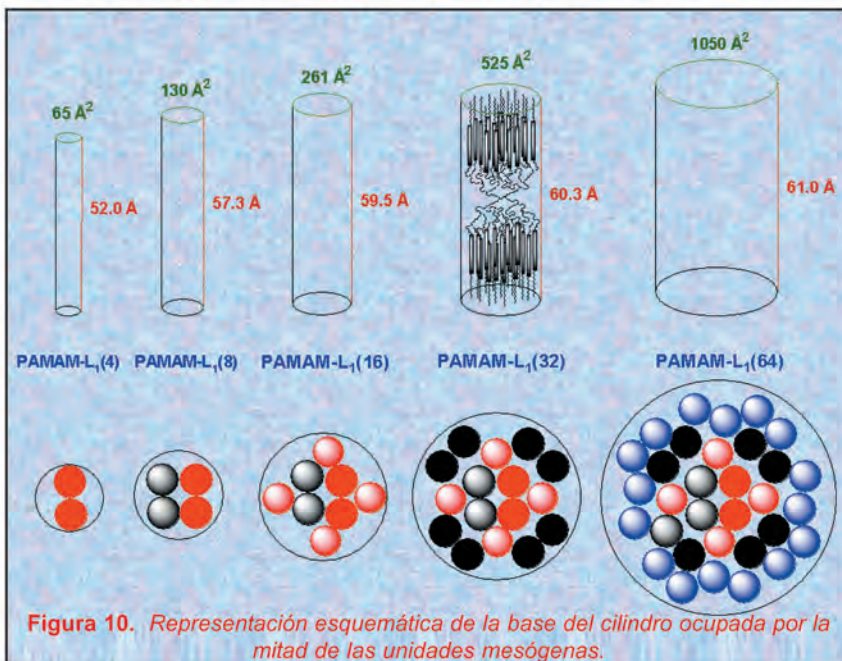


Figura 10. Representación esquemática de la base del cilindro ocupada por la mitad de las unidades mesógenas.

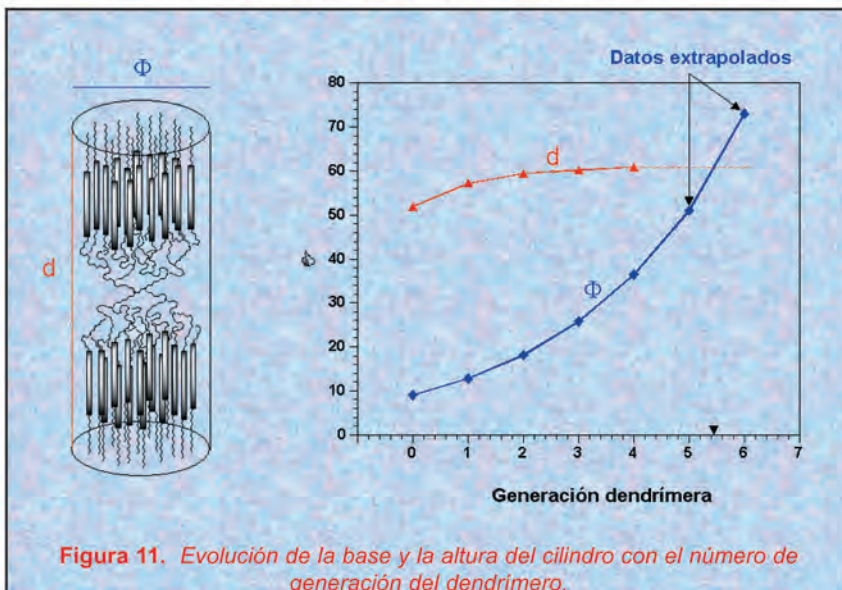


Figura 11. Evolución de la base y la altura del cilindro con el número de generación del dendrimer.

observado en el espesor de capa al pasar de PAMAM-L₄ a PAMAM-L₈ se puede asociar con una conformación preferentemente extendida de la región de amidoamina. El aumento de la longitud molecular es menor al pasar de PAMAM-L₈ a PAMAM-L₁₆, y es mínimo en el caso de los dendrímeros de las generaciones más altas. En estos casos, el núcleo de poli(amidoamina) tiende a ocupar todo el espacio de la parte central de la molécula, lo que supone que debe adoptar una conformación muy congestionada, por lo que contribuye más a la anchura que a la longitud molecular. (Figura 10)

Uno de los datos más interesantes que se pueden extraer de este modelo es el efecto aditivo de las unidades mesógenas. Éstas pueden considerarse como cilindros de un tamaño definido que se ordenan paralelos entre sí dando lugar a un cilindro mayor que contiene toda la macromolécula dendrímica. Teniendo en cuenta los espesores de capa medidos por difracción de rayos X y asumiendo una densidad de 1 g/cm^3 , el cálculo del área de la base del cilindro es directo. Si el área así obtenida se divide por la mitad de las unidades mesógenas presentes en cada molécula de dendrimer, resulta que cada unidad mesógena ocuparía una superficie de $32 - 33 \text{ Å}^2$ (en nuestro modelo, la mitad de las unidades mesógenas están estadísticamente situadas hacia arriba y hacia abajo del núcleo dendrimer central).

Aún cuando mayores generaciones de dendrímeros (> 5) no se han sintetizado, podemos extrapolar los resultados obtenidos esperando un comportamiento similar. De estos datos se deduce que el dendrimer que incorporara 128 unidades mesógenas podría representarse como un cilindro más alto que ancho. Esta tendencia se invertiría en el caso de las siguientes generaciones. (Figura 11)

Los dendrímeros derivados del DAB presentan un comportamiento mesomorfo más rico que los del PAMAM, ya que exhiben una meso-

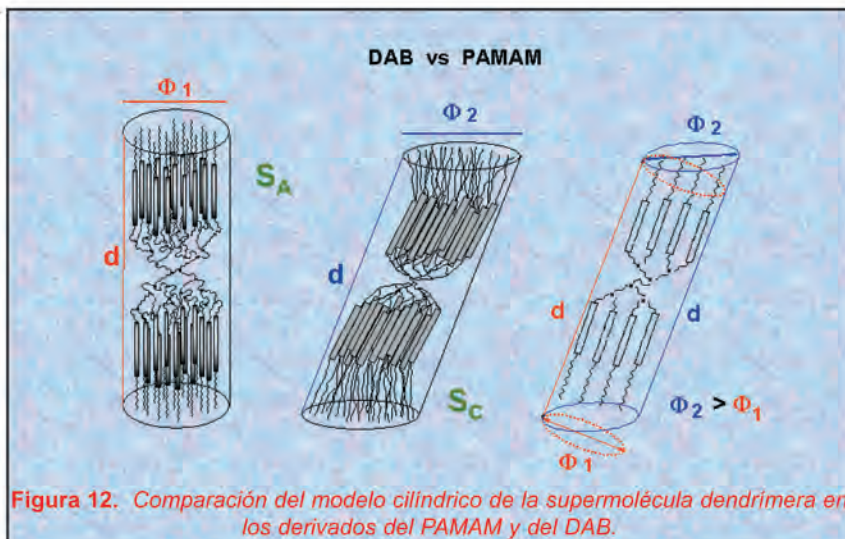


Figura 12. Comparación del modelo cilíndrico de la supermolécula dendrimerica en los derivados del PAMAM y del DAB.

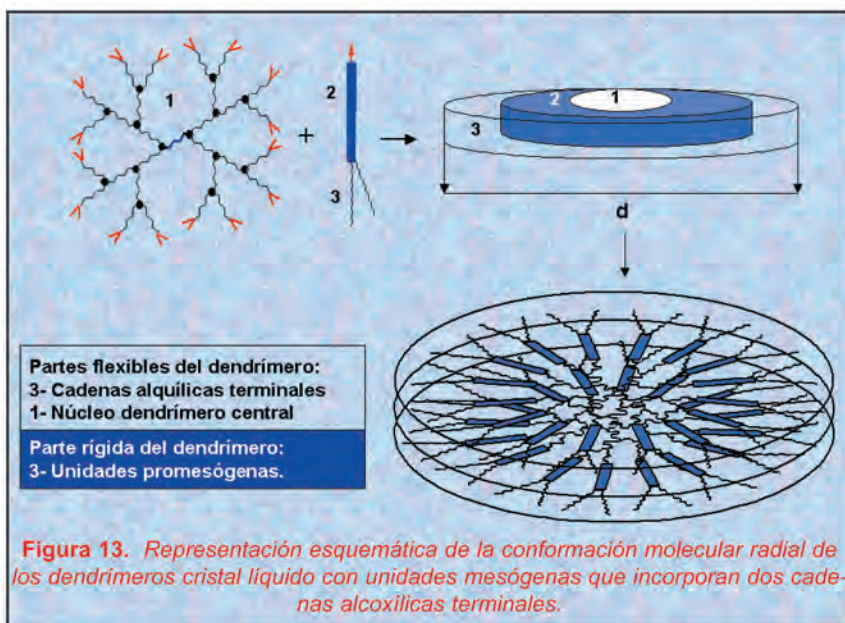


Figura 13. Representación esquemática de la conformación molecular radial de los dendrímeros cristal líquido con unidades mesógenas que incorporan dos cadenas alcoxicas terminales.

fase nemática, una mesofase esméctica C (SmC) monótrona en el caso del dendrímero con cuatro unidades mesógenas, y polimorfismo SmA y SmC para las generaciones siguientes. Esta diferencia en el comportamiento mesógeno sólo puede deberse a la diversa naturaleza del núcleo dendrimerico. Los dendrímeros de DAB difieren de los de PAMAM en dos aspectos: la longitud de las ramas (4 enlaces en lugar de 7) y la ausencia de grupos amido. Este factor es muy importante ya que supone la imposibilidad de formación de enlaces por puente de hidrógeno intramoleculares lo que va a favorecer la libertad conformacional del núcleo dendrimerico.

Como sucedía en el caso del PAMAM, los dendrímeros de DAB presentan un estado vítreo a bajas

temperaturas. Sin embargo, la temperatura de transición vítrea es fuertemente dependiente de la generación considerada. Las diferencias que se observan en cuanto al comportamiento mesógeno con respecto a la familia anterior se deben principalmente a la modificación producida en la relación existente entre las tres regiones del dendrímero (parte central, unidades mesógenas y cadenas terminales). En este caso, tanto las interacciones moleculares en la parte central del dendrímero como su tamaño se ven disminuidos con respecto a los derivados de PAMAM, por lo que la contribución de las unidades mesógenas refuerza su importancia y el comportamiento mesógeno se asemeja al de los compuestos de bajo peso molecular con una estructura similar, que presentan las

mesofases nemática y SmC[36]. (Figura 12)

El modelo cilíndrico propuesto para los dendrímeros de PAMAM es también de aplicación para los de DAB.

Los dendrímeros que incorporan unidades mesógenas con dos cadenas terminales exhiben una mesofase columnar hexagonal para las cinco generaciones estudiadas (Figura 8). Como sucedía con los dendrímeros con unidades mesógenas con una cadena terminal, los derivados de PAMAM presentan intervalos de mesofase mucho más amplios que sus homólogos de DAB.

Este es una vez más, un ejemplo de la importancia de la relación entre las tres regiones del dendrímero. En este caso, es claramente favorable a la capa parafínica exterior. Estas moléculas dendríticas no pueden organizarse en un modelo cilíndrico como el propuesto para las mesofases esmécticas ya que el volumen de las cadenas terminales es mayor que el área ocupada por las unidades mesógenas. La ubicación de las cadenas terminales en un modelo semejante, supone un incremento significativo de la base del cilindro, lo que causaría una disminución de las interacciones en el seno de la parte rígida (unidades mesógenas) y la aparición de huecos en la parte dendrimerica central. En Química Supramolecular, es bien sabido que "la Naturaleza aborrece el vacío" y por esta razón, los dendrímeros tienden a adoptar una conformación diferente de modo que las unidades mesógenas puedan colocarse óptimamente. La supermolécula presenta una disposición radial en forma de disco, que permite la ocupación del espacio en las tres regiones del dendrímero (Figura 13).

Los datos obtenidos mediante estudios de difracción de rayos X nos permiten, una vez más, realizar cálculos teóricos para determinar el número de moléculas necesario para completar un disco en una columna. Considerando un espesor de disco de 4.6 Å, de acuerdo con la distancia medida en el halo difuso

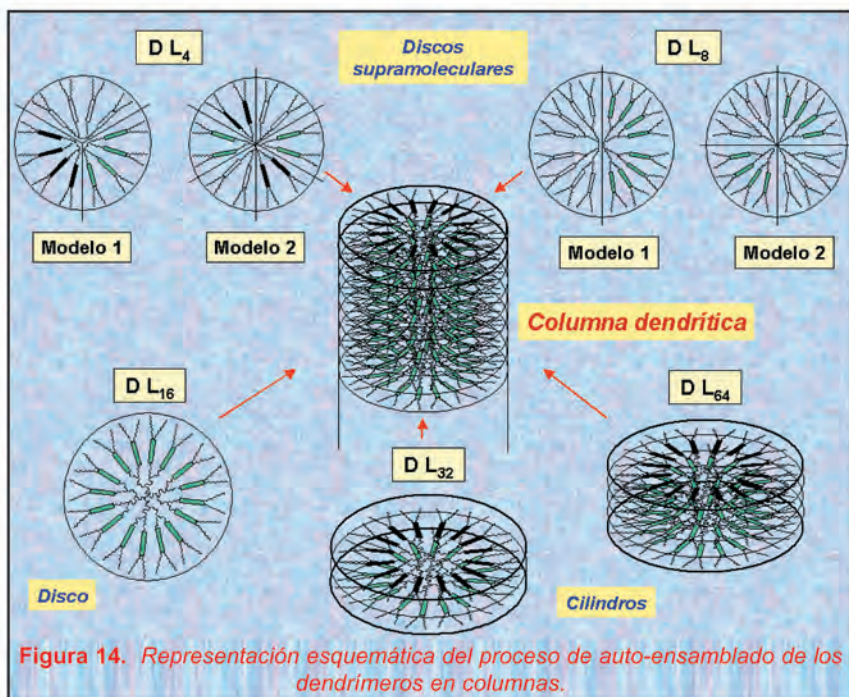


Figura 14. Representación esquemática del proceso de auto-ensamblado de los dendrimeros en columnas.

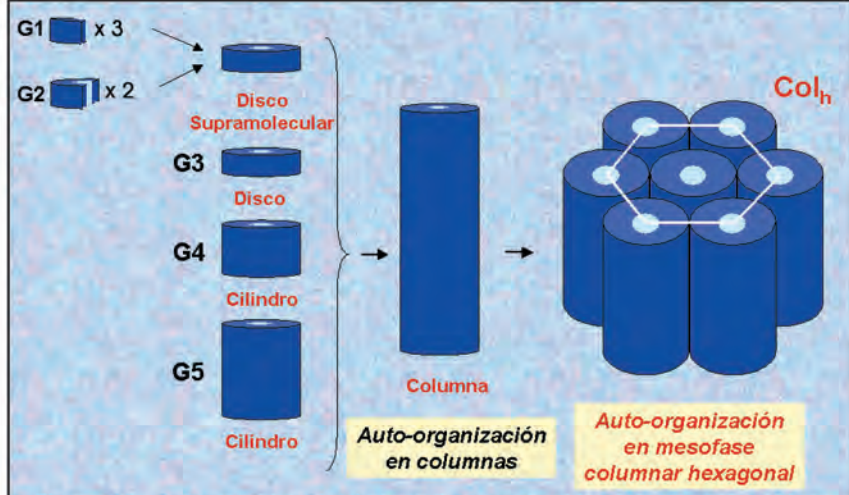


Figura 15. Auto-organización de las columnas dendrimeras en una mesofase columnar hexagonal.

obtenido en la región a ángulos grandes que corresponde al desorden pseudo-líquido de las cadenas fundidas, los cálculos resultan en lo siguiente: para la primera generación (4 unidades mesógenas) son necesarias aproximadamente 26-27 cadenas terminales por disco, y entre 30 y 36 para las generaciones sucesivas. En consecuencia, el número de moléculas por disco en cada generación es de aproximadamente 3.2 para DL₄, 2 para DL₈, 1 para DL₁₆, 0.5 para DL₃₂ y 0.25 para DL₆₄. Esto significa que para la primera generación, se requieren tres moléculas para completar el hipotético disco. La disposición resultante se propone en dos modelos extremos en la **Figura 14**. Como es lógico, las moléculas pueden adoptar conformaciones intermedias entre los dos modelos. En el caso de la segunda generación, se necesitarían dos moléculas para llenar el disco, lo que se representa igualmente en dos modelos extremos en la **Figura 14**. Una sola molécula sería suficiente para completar el disco en la tercera generación. Finalmente, las moléculas de las generaciones 4 y 5 ocuparían dos y cuatro discos respectivamente. Todas estas supermoléculas se ordenan en organizaciones supramoleculares de rango superior, dando lugar así a las columnas que conforman la mesofase columnar hexagonal, de un modo similar a lo que ocurre en las fases micelares (**Figura 15**).

3.2. Codendrimeros con unidades mesógenas unidas "terminalmente"

El cambio drástico en el comportamiento mesógeno observado al variar el número de cadenas terminales presentes en las unidades mesógenas nos llevó a estudiar algunos estados intermedios con el fin de comprender cómo se produce la evolución de mesofase lamelar a mesofase columnar (**figura 16**). Para conseguir este propósito, se sintetizó una serie de codendrimeros en los que se introdujeron ambas unidades mesógenas (con una y con dos cadenas terminales)

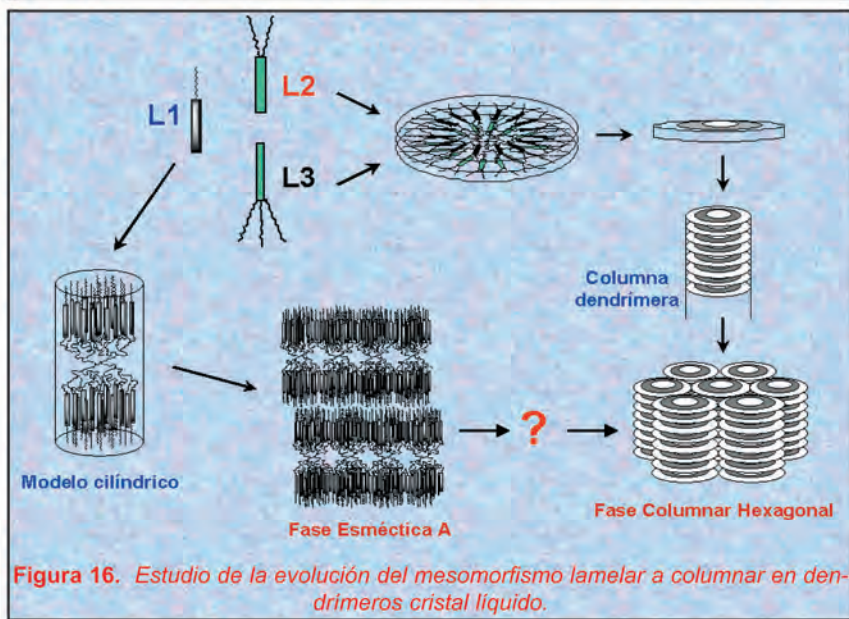
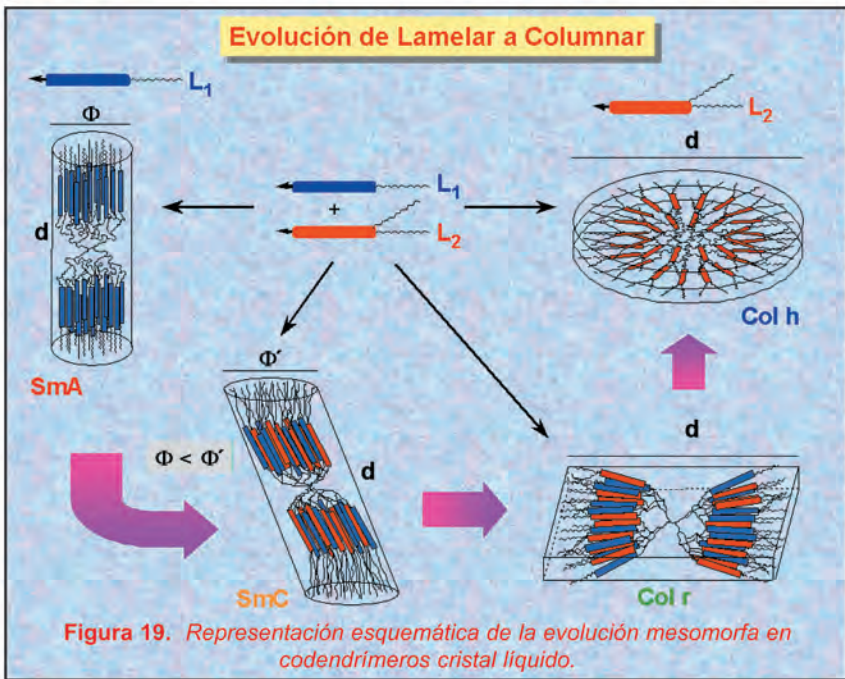
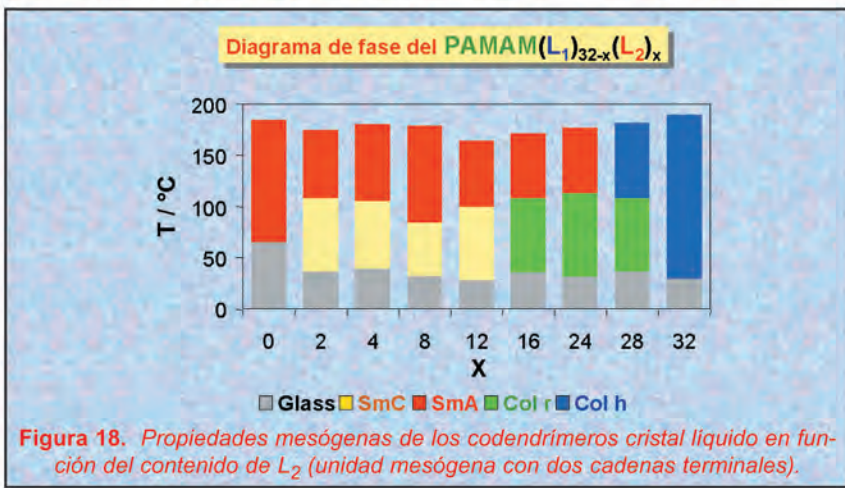
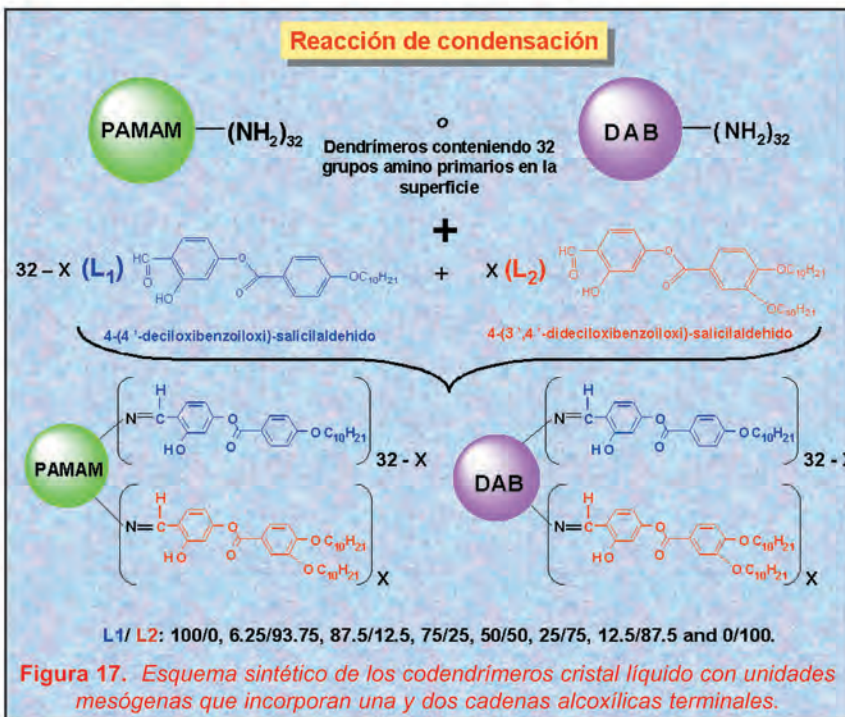


Figura 16. Estudio de la evolución del mesomorfismo lamelar a columnar en dendrimeros cristal líquido.



en varias proporciones (Figura 17).

La síntesis de los codendrimeros se realizó por reacción de una mezcla de las dos unidades mesógenas en las proporciones adecuadas, con los grupos amino de la generación del PAMAM con 32 unidades terminales. La caracterización de los codendrimeros por espectroscopías de ^1H y ^{13}C RMN demuestra que la proporción relativa de las unidades mesógenas en el codendrímtero se ajusta satisfactoriamente a la proporción de comonómeros establecida en la reacción de condensación.

En la figura 18 se muestra el comportamiento mesógeno de algunos de los codendrimeros sintetizados.

Como puede apreciarse en la figura, la introducción de una pequeña cantidad del comonómero con dos cadenas terminales, conduce a la aparición de la mesofase SmC además de la SmA, mientras que mayores proporciones de este comonómero favorecen la existencia de una mesofase columnar rectangular. Como era de esperar, el núcleo dendrímtero central no es capaz de alojar todas las unidades mesógenas y sus cadenas terminales en el área del modelo cilíndrico ortogonal, ya que en esta situación hay más cadenas terminales para el mismo número de unidades mesógenas. La supermolécula dendrímtera solventa esta dificultad adoptando una estructura inclinada que permite alojar convenientemente las cadenas terminales debido a su mayor área (Figura 19).

A medida que el número de cadenas terminales aumenta, la disposición de las mismas en una estructura cilíndrica no resulta factible, y se produce una deformación hacia una superestructura de paralelepípedo rectangular, que a nivel supramolecular, da lugar a una mesofase columnar rectangular. La relación entre el espacio necesario para alojar las cadenas terminales y el volumen del núcleo dendrímtero central es insuficiente para ocupar todo el espacio circundante por lo que solamente cuando el número de cadenas terminales es similar al del homodendrímtero con dos cade-

Dendrímeros con unidades mesógenas unidas transversalmente

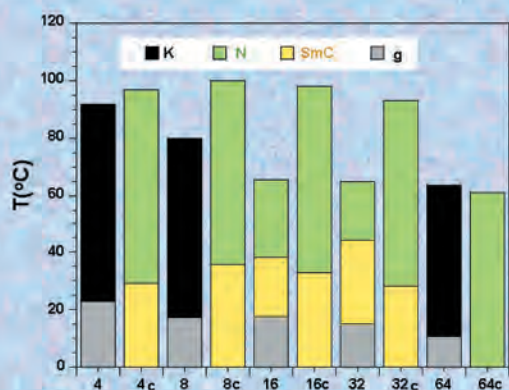


Figura 20. Propiedades mesógenas de dendrímeros con unidades mesógenas unidas transversalmente.

Modelo de dendrímero Nemático

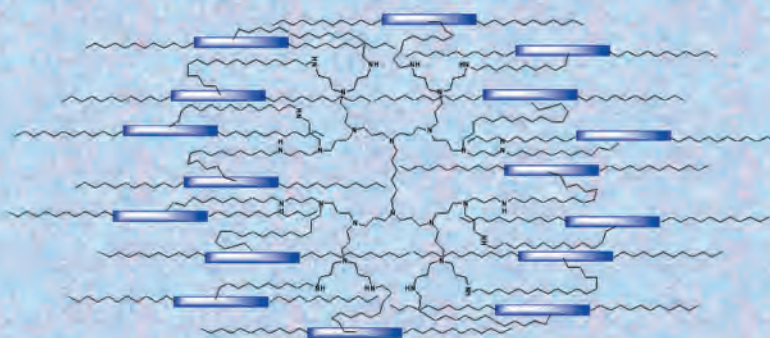


Figura 21. Modelo propuesto para la mesofase nemática en dendrímeros cristal líquido.

nas terminales por unidad mesógena, la situación es tal que la mesofase columnar hexagonal pueda llegar a formarse.

3.3. Trabajos recientes

Como continuación de los trabajos referidos hasta aquí, actualmente estamos trabajando en el estudio de dendrímeros derivados del PAMAM y del DAB con el fin de obtener fases cúbicas. Hemos realizado un primer intento usando unidades mesógenas similares con tres cadenas terminales (4-(3',4',5'-trideciloibenzoiloxi)-salicilaldehído). Sin embargo, los dendrímeros con 32 y 64 unidades sólo presentan una mesofase columnar hexagonal. No obstante, recientemente hemos obtenido algunos resultados preliminares de gran interés, utilizando dendrímeros derivados de DAB que incorporan unidades com-

plejas, descritas anteriormente por Percec et al., con seis y nueve cadenas terminales. Los estudios de difracción de rayos X nos permitirán confirmar estos resultados.

3.4. Dendrímeros con unidades mesógenas unidas "transversalmente" [34]

La mayoría de los dendrímeros derivados de PAMAM y DAB con unidades mesógenas del tipo 4-(monodeciloibenzoiloxi)salicilaldehído (con una excepción) presentan mesofases esmécticas. La viscosidad de este tipo de materiales es generalmente alta lo que limita en gran medida la aplicabilidad de los mismos. Una posible solución sería la obtención de dendrímeros cristal líquido con la mesofase nemática [14,37,38]. La mesofase nemática es la menos viscosa de todas las fases cristal líquido y ha sido am-

pliamente utilizada en múltiples aplicaciones. Con este objetivo, pensamos en utilizar una aproximación sintética ya conocida en el campo de los polímeros cristal líquido de cadena lateral [39,40]. En este tipo de sistemas, se ha demostrado que la incorporación de unidades mesógenas de forma transversal a la cadena polimérica principal, dificulta la disposición paralela y adyacente de las mismas, típica de las fases lamelares, por lo que se favorece una ordenación nemática [37,41]. Así pues, se sintetizó una nueva serie de dendrímeros derivados de DAB que contienen 4, 8, 16, 32, y 64 unidades mesógenas periféricas unidas transversalmente al núcleo dendrítico via enlaces amido (figura 4).

El procedimiento general seguido para la preparación de los dendrímeros cristal líquido se basa en la reacción de las diferentes generaciones de $[DAB-(NH_2)_n]$ con un éster activado de la unidad mesógena (el pentafluorofenil derivado) según un método similar al descrito previamente por Meijer et al. [26]

Los datos ópticos y térmicos de los segundos barridos de calentamiento y enfriamiento de los dendrímeros se recogen en la figura 20. Los compuestos DL_4 , DL_8 y DL_{64} presentan una transición vítrea, una cristalización fría y la fusión a líquido isotrópico. Sin embargo, DL_{16} y DL_{32} no cristalizan ni en las condiciones del DSC ni en la platina calefactora utilizada en los estudios de microscopía óptica, y muestran una transición vítrea, y dos transiciones más que corresponden al paso de una mesofase SmC modulada a la mesofase nemática y de ésta al líquido isotrópico. Todos los dendrímeros presentan la mesofase nemática, que se identificó en cada caso por la observación por microscopía óptica con luz polarizada de su textura *schlieren*. (Figura 20)

En resumen, hemos mostrado cómo es posible generar una mesofase nemática a temperaturas bajas utilizando dendrímeros de DAB a los que se les han incorporado las unidades mesógenas adecuadas de

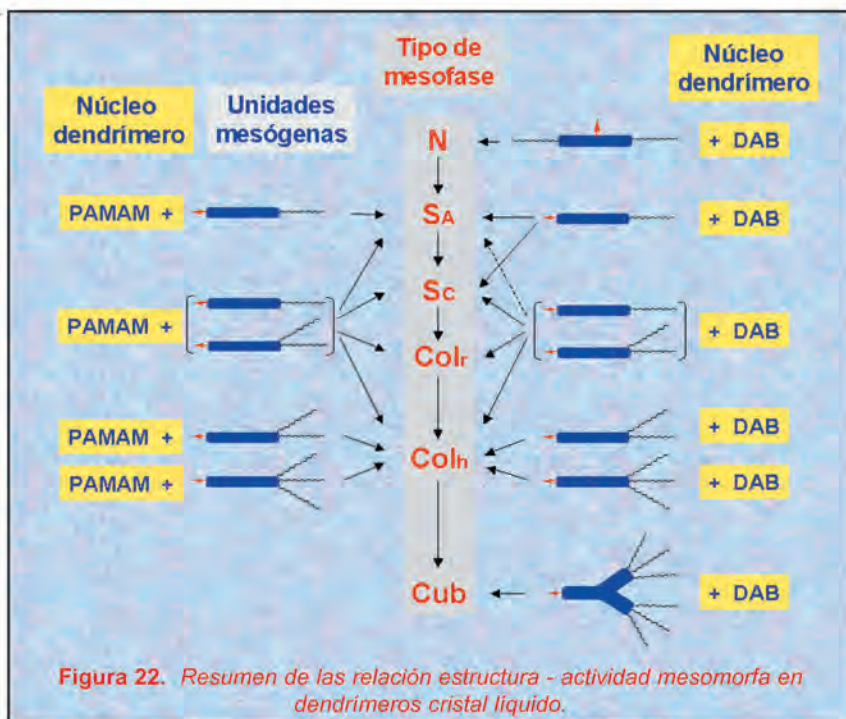


Figura 22. Resumen de las relación estructura - actividad mesomorfa en dendrímeros cristal líquido.

un modo transversal. Este método constituye una aproximación muy conveniente a la obtención de materiales dendrímeros de baja viscosidad.

En la Figura 21 se muestra un esquema del modelo propuesto para la mesofase nemática en esta serie de dendrímeros.

CONCLUSIONES

En este trabajo hemos utilizado los dendrímeros como una herramienta para aumentar nuestro conocimiento sobre la relación estructura - actividad en cristales líquidos. La modificación del núcleo dendrímero central, de las unidades mesógenas y de las cadenas periféricas nos ha permitido obtener dendrímeros con un tipo de mesofase determinado estableciendo lo que podríamos denominar como "síntesis a la carta" (Figura 22).

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (España) (proyectos: MAT2000-1293-C02-01 y MAT2002-04118-C0201), por la Unión Europea (HPRN-CT2000-00016) y por la DGA.

REFERENCIAS

- J.M.C. Cowie, *Polymers Chemistry and Physics of Modern Materials*, International Textbook Company Limited, Aylesbury, Bucks HP20 1TL, 1973.
- F.W. Billmeyer J.R., *Textbook of Polymer Science*, 3rd ed. Wiley-Intertec, a division of John Wiley and Sons, New York, 1984.
- J.M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1304.
- N. Ardoin, D. Astruc, *Bull. Soc. Chem. Fr.* **132** (1995) 875.
- A. W. Bosman, H.M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **99** (1999) 1665.
- A. Archut, F. Vögtle, *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, edited by H.S. Nalwa, vol 5: Organics, Polymers and Biological Materials, Academic Press, New York, 2000.
- D. Astruc, F. Chardac, *Chem. Rev.* **101**, (2001) 2991.
- G.R. Newkome, C.N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1996.
- D. A. Tomalia, A.M. Naylor, W.A. Goddard III, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 138.
- O.A. Matthews, A.N. Shipway, J.F. Stoddart, *Prog. Polym. Sci.* **23** (1998) 1.
- P.R. Ashton, S.E. Boyd, C.L. Brown, S.A. Nepogodiev, E.W. Meijer, H.W.I. Peerlings, J.F. Stoddart, *Chem. Eur. J.* **3** (1997) 974.
- S.A. Ponomarenko, N.I. Boiko, V.P. Shibaev, *Polymer Science, Ser. C* **43** (2001) 1.
- J.W. Steed, J.L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2000, p.573.
- V. Percec, M. Kawasumi, *Macromolecules* **25** (1992) 3843.
- J.H. Cameron, A. Facher, G. Lattermann, S. Diele, *Adv. Mater.* **9** (1997) 398.
- Y.H. Kim, *J. Amer. Chem. Soc.* **114** (1992) 4947.
- V. Percec, M. Kawasumi, *Polym. Prepr.* **33** (1992) 221.
- V. Percec, P.W. Chu, M. Kawasumi, M. Toward, *Macromolecules* **27** (1994) 4441.
- V. Percec, *Pure Appl. Chem.* **67** (1995) 2031.
- S.E. Friberg, M. Podzimell, D.A. Tomalia, D.M. Hedstrand, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **164** (1988) 157.
- S. Bauer, H. Fischer, H. Ringsdorf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32** (1993) 1589.
- S.D. Hudson, H.T. Jung, V. Percec, D.W. Cho, G. Johansson, G. Ungar, U.S.K. Balagurusamy, *Science* **278** (1997) 449.
- S.A. Ponomarenko, E.A. Rebrov, A.Y. Bobronsky, N.I. Boiko, A. M. Muzafarov, V.P. Shibaev, *Liq. Cryst.* **21** (1996) 1.
- S.A. Ponomarenko, N.I. Boiko, V.P. Shibaev, R.M. Richardson, I.J. Whitehouse, A. M., E.A. Rebrov, A.M. Muzafarov, *Macromolecules* **33** (2000) 5549.
- K. Lorenz, D. Hölter, R. Mühlhaupt, H. Frey, *Adv. Mater.* **8** (1996) 414.
- M.W.P.L. Baars, S.H. Söntjens, S.H.M. Fischer, H.W.I. Peerlings, E.W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **4** (1998) 2456.

REFERENCIAS

27. S.A. Ponomarenko, N.I. Boiko, V.P. Shibaev, *Polymer Science, Ser. C* **43** (2001) 1 and references therein.
28. D.J. Pesak, J.S. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36** (1997) 1636.
29. H. Meier, M. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **37** (1998) 643.
30. J. Barberá, M. Marcos, J.L. Serrano, *Chem. Eur. J.* **5** (1999) 1834.
31. M. Marcos, R. Giménez, J.L. Serrano, B. Donnio, B. Heinrich, D. Guillon *Chem. Eur. J.* **7** (2001) 1006.
32. B. Donnio, J. Barberá, R. Giménez, D. Guillon, M. Marcos, J.L. Serrano, *Macromolecules* **35** (2002) 370.
33. J. Barberá, M. Marcos, A. Omenat, J.L. Serrano, J.I. Martínez, P.J. Alonso, *Liq. Cryst.* **27** (2000) 255.
34. J. Barberá, R. Giménez, M. Marcos, J.L. Serrano, *Liq. Cryst.* **29** (2002) 309.
35. R.M. Richardson, S.A. Ponomarenko, N.I. Boiko, V.P. Shibaev, *Liq. Cryst.* **26** (1999) 101.
36. J.L. Serrano, P. Romero, M. Marcos, P.J. Alonso, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1990) 859.
37. I.M. Saez, J.W. Goodby, R.M. Richardson, *Chem. Eur. J.* **17** (2001) 2758.
38. V. Percec, P. Chu, G. Ungar, J. Zhou, *J. Amer. Chem. Soc.* **117** (1995) 11441.
39. F. Hessel, H. Finkelmann, *Polym. Bull.*, **14** (1985) 3751.
40. P. Keller, F. Harduin, M. Mauzac, M.F. Achard; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **155** (1988) 171.
41. R. Elsäber, G.H. Mehl, J.W. Goodby, M. Veith, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 2688.