

BRK-007 · Las moléculas gigantes se convierten en una posibilidad química

BRK · Rupturas conceptuales

Juan Seguro · All Rights Reserved

Una disolución puede contener partículas muy grandes sin contener moléculas muy grandes. Las moléculas pequeñas pueden asociarse en agregados. Alternativamente, una partícula puede ser una sola molécula enorme cuyos átomos están conectados por enlaces químicos ordinarios. Distinguir estas posibilidades cambió lo que la química podía afirmar sobre el caucho, la celulosa y otros materiales.

El concepto macromolecular no exigía un enlace especial reservado a objetos gigantes. Su propuesta central extendía la conectividad química ordinaria a estructuras mucho mayores. El reto consistía en demostrar que el tamaño pertenecía a la propia molécula y no a una asociación temporal de moléculas más pequeñas.

1. Por qué resultaba plausible la explicación mediante agregados

Un comportamiento inusual en disolución no revela directamente la conectividad. Un material puede producir disoluciones viscosas, mostrar comportamiento coloidal o resistirse a la purificación en una especie molecular única y bien definida. Esas observaciones pueden sugerir entidades dispersas grandes y dejar abierta la cuestión de qué mantiene unida cada entidad.

En su conferencia Nobel de 1953, Hermann Staudinger compara los coloides moleculares con los micelares, incluidos los jabones. Explica que su comportamiento semejante contribuyó a hacer plausibles las interpretaciones basadas en agregados para materiales que después se entendieron como macromoleculares. La alternativa no era simplemente negarse a creer que algo pudiera ser grande. Era otra explicación de qué constituía la partícula grande. [1]

Esta distinción limita lo que puede establecer una sola medición. Una medición sensible al tamaño de partícula puede distinguir un soluto pequeño de una entidad grande y no distinguir una cadena covalente de un agregado. Para poner a prueba la interpretación macromolecular, los investigadores necesitaban operaciones que separaran las consecuencias de la conectividad de las de la asociación.

2. Enlaces ordinarios, extensión extraordinaria

Staudinger describe las macromoléculas como estructuras construidas según los mismos principios de valencia química empleados para moléculas orgánicas más pequeñas. La novedad residía en permitir que esos enlaces conectaran muchas unidades repetitivas en cadenas extensas o redes. [1]

Una fórmula estructural puede ocultar la diferencia si solo da la composición de una unidad repetitiva. La fórmula de una unidad no especifica cuántas están conectadas, cuáles son los extremos de la cadena ni si distintas cadenas tienen longitudes diferentes. Estas preguntas pasan a ser centrales cuando la propia molécula es grande.

«Polímero» tampoco significa necesariamente que todas las moléculas de una muestra tengan idéntico tamaño. Un material puede contener una distribución de longitudes de cadena. Una

masa molecular media resume entonces una distribución, en vez de identificar una especie molecular exacta presente en cada partícula.

Esto cambia la exigencia explicativa. No siempre hay que descartar la variabilidad como contaminación que oculta una única molécula pequeña. Puede ser una propiedad de la población macromolecular que el material contiene realmente. Determinar esa población requiere mediciones adecuadas y definiciones explícitas del promedio utilizado.

3. Transformar la química mientras se examina la cadena

Una estrategia especialmente informativa cambia los grupos químicos y pregunta si se conserva el grado de polimerización subyacente. La conferencia de Staudinger presenta las transformaciones polímero-análogos como evidencia de estructuras macromoleculares conectadas. Si los derivados con grupos químicos distintos conservan la relación pertinente entre cadenas, un modelo basado únicamente en la asociación débil afronta una explicación más exigente. [1]

La celulosa y sus derivados proporcionan el contexto histórico desarrollado. El argumento combina la transformación química con mediciones como las determinaciones osmóticas y de grupos terminales, en vez de apoyarse exclusivamente en el aspecto de una disolución viscosa. La tabla 5 de la conferencia compara explícitamente información sobre el peso molecular obtenida por distintos métodos. [1]

La inferencia es más sólida cuando las alternativas se hacen explícitas. Cambiar un grupo lateral también puede alterar la solubilidad, la asociación y la conformación de la cadena. Un cambio observado en la viscosidad no es, por tanto, automáticamente un cambio de longitud de cadena, y una

propiedad macroscópica inalterada no demuestra automáticamente que sobrevivieran todos los enlaces covalentes.

El programa experimental necesita restricciones convergentes: qué transformación química ocurrió, si era posible la escisión de cadenas, qué mide el método sensible al tamaño y si varias mediciones respaldan una estructura compatible. La conectividad se infiere mediante esta red de resultados, no se ve directamente en cada uno de ellos.

4. Una ilustración numérica de lo que significa un promedio

Consideremos una muestra inventada con el mismo número de moléculas de masas de 10 000 y 30 000 unidades de masa. Su masa molecular media en número es $(10\,000 + 30\,000)/2 = 20\,000$. Su media ponderada por la masa es $(10\,000^2 + 30\,000^2)/(10\,000 + 30\,000) = 25\,000$.

Las dos respuestas son compatibles porque las moléculas mayores aportan una proporción mayor de la masa de la muestra. Ningún promedio implica que deba existir una molécula de esa masa exacta. Estas cifras son una ilustración explicativa moderna, no valores de los experimentos históricos de Staudinger.

El ejemplo identifica un nuevo problema que el marco macromolecular puso de relieve. Un «peso molecular» comunicado necesita una definición de la medición. Las discrepancias entre métodos pueden reflejar lo que ponderan, además de errores experimentales o un modelo estructural defectuoso.

Esto no significa que toda discrepancia pueda justificarse mediante una distribución. La agregación, la degradación, la ramificación y los efectos del disolvente pueden importar. El

concepto de distribución aporta alternativas comprobables y fomenta la comparación entre métodos; no debe convertirse en una excusa universal para mediciones incompatibles.

5. La conferencia registra un campo colectivo, no un milagro solitario

La conferencia retrospectiva de Staudinger reconoce trabajos sobre la forma de las partículas, la determinación del peso molecular, la cinética, los polisacáridos, los estudios con rayos X y la microscopía, incluidas las aportaciones de Rudolf Signer, Günter Victor Schulz, Elfriede Husemann y Magda Staudinger. También examina trabajos de otros laboratorios. El programa probatorio era más amplio que la propuesta inicial de una persona. [1]

No obstante, la conferencia es el relato de un participante pronunciado tras el reconocimiento del campo. Sus descripciones de las alternativas anteriores y de lo que constituía una demostración son testimonio histórico, no un veredicto independiente sobre cada controversia. Reconstruir una cronología precisa de la aceptación exigiría registros contemporáneos adicionales de los distintos participantes.

Por eso no es necesario presentar el cambio conceptual como un momento en que todos dejaron de creer en los agregados. Las micelas y otros agregados siguen siendo reales. Lo que cambió fue la capacidad de distinguirlos de las grandes moléculas conectadas covalentemente y de explicar materiales concretos mediante estas últimas cuando la evidencia lo justificaba.

6. Las nuevas preguntas que abrieron las moléculas grandes

Una vez admitidas las moléculas gigantes, la longitud de cadena, la arquitectura, la flexibilidad, la ramificación y las distribuciones

se convierten en variables explicativas. Compartir una unidad repetitiva ya no garantiza un comportamiento material idéntico. La pregunta pasa a ser cómo se relaciona la organización molecular con las propiedades medidas en condiciones especificadas.

Esto no afirma que la química de polímeros explique toda la ciencia de materiales ni que una fórmula macromolecular permita por sí sola predecir cualquier propiedad útil. El procesado, las interacciones entre cadenas y la estructura a mayor escala siguen siendo pertinentes. El concepto molecular permite investigar con más precisión esas dependencias.

La ruptura consistió en extender el enlace químico ordinario más allá de los límites de tamaño que habían restringido la interpretación, y desarrollar formas de distinguir el tamaño molecular genuino de la agregación. La química ganó una nueva variedad de objetos mediante una conexión más exigente entre síntesis, transformación y medición.

Lectura relacionada

El artículo BRK 003, «La vida se abre a la explicación fisicoquímica», también examina un cambio en las operaciones experimentales mediante las que podía investigarse un mecanismo químico.

Referencias

- [1] Staudinger, H. “Macromolecular chemistry.” Conferencia Nobel, 11 de diciembre de 1953. Especialmente las páginas impresas 397–405 y la tabla 5. <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/staudinger-lecture.pdf>