

# Sybilka, Danuta / Lipkowski, Janusz

---

## Wiktor Kemula wśród pionierów chemii supermolekularnej

---

Kwartalnik Historii Nauki i Techniki 47/1, 47-54

---

2002

Artykuł umieszczony jest w kolekcji cyfrowej Bazhum, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych tworzonej przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego.

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie ze środków specjalnych MNiSW dzięki Wydziałowi Historycznemu Uniwersytetu Warszawskiego.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.



Janusz Lipkowski i Danuta Sybilska\*  
(Warszawa)

## WIKTOR KEMULA WŚRÓD PIONIERÓW CHEMII SUPRAMOLEKULARNEJ

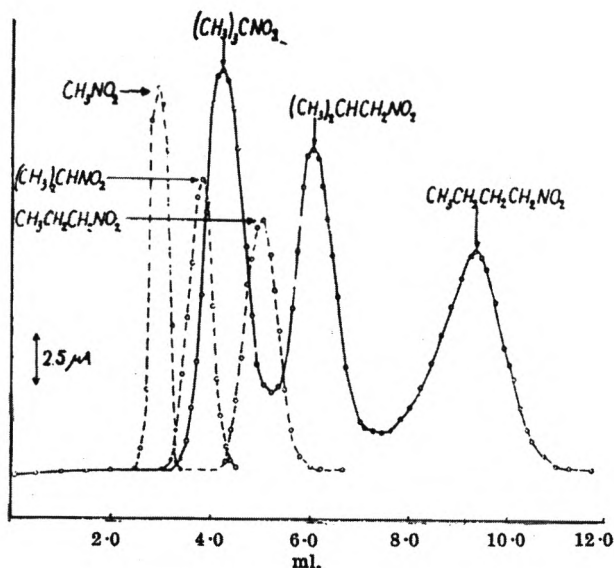
W okresie powojennym prace prof. Kemuli bardzo silnie związane były z chemią analityczną. Mawiał on, że analityka chemiczna jest tym rodzajem działalności, w której chemik może szczególnie przydać się społeczeństwu, łożącemu, poprzez swe podatki, na badania naukowe. Będąc jednakże, z przekonania i wykształcenia, przede wszystkim fizykochemikiem, Profesor rozumiał tę ideę jako wdrożenie do praktycznych metod analitycznych najnowszych osiągnięć wiedzy fizykochemicznej. Była to bardzo owocna koncepcja, chętnie podejmowana i dobrze rozumiana przez współpracowników i uczniów Profesora, a także powszechnie akceptowana w szerszym środowisku chemików i nawet poza nim.

Wśród nowych koncepcji, jakie w latach 50. pojawiły się w literaturze naukowej, znalazło się pojęcie *klatratu*, inaczej związku klatkowego, w którym składniki, zwane zwyczajowo *gospodarzem* i *gościem*, połączone są ze sobą poprzez specyficzne wzajemne relacje geometryczne (cząsteczka gościa w klatce utworzonej przez gospodarza) a nie, jak w typowych związkach chemicznych, poprzez wiązania chemiczne pomiędzy składnikami. Znaczenie praktyczne tej relacji zostało w zespole prof. Kemuli bardzo szybko zauważone i docenione. Podjęto badania, w wyniku których w 1960 r. ukazała się opublikowana przez „Nature” praca Kemuli i Sybilskiej *Clathrate chromatography*<sup>1</sup>. Praca ta zapoczątkowała wieloletnie badania naukowe skoncentrowane na procesach rozdzielania mieszanin poprzez odwracalne klatratowanie<sup>2</sup>. Bardzo znaczącym

---

\* Instytut Chemii Fizycznej PAN.

osiągnięciem było rozdzielenie mieszanin izomerów różnego rodzaju, zaś systematyczne opracowanie zespołu metod analitycznych opartych o chromatografię klatratową przyniosło prof. Kemuli i jego współpracownikom wiele sukcesów i satysfakcji. Dzięki badaniom Lipkowskiego, poświęconym strukturze klatratów Wernera, został wyjaśniony mechanizm ich działania w chromatografii. Warto jako przykład podać analitykę organicznych związków nitrowych, produktów reakcji i złożonych mieszanin poreakcyjnych, ważnych z punktu widzenia praktyki przemysłowej. W dziedzinie tej prof. Kemula blisko współpracował z prof. Urbańskim. By właściwie docenić znaczenie uzyskiwanych wówczas wyników trzeba pamiętać, że rozdzielanie mieszanin izomerów, nawet na skalę analityczną, było w owych czasach nie lada problemem, zaś wysokosprawna chromatografia cieczowa jeszcze nie istniała. Z tego względu rozdzielenie mieszaniny izomerycznych nitrobutanów, jak pokazano na rysunku, stanowiło osiągnięcie wysokiej rangi tym bardziej, że uzyskiwane sprawności były naprawdę duże, np. do analizy pokazanej na rysunku używano zaledwie 800 mg niedrogiej substancji aktywnej (w prosty sposób preparowanej, *in situ*, w kolumnie chromatograficznej) w krótkiej kolumnie średnicy 6 mm i długości kilku (!) centymetrów. Ponadto zakres stosowania metody rozciągnięto na związki nieaktywne elektrochemicznie dzięki użyciu detekcji zmiennoprądowej, czułej na adsorpcję na powierzchni elektrody (np. umożliwiającej skuteczną analizę mieszaniny izomerycznych metylonaftalenów<sup>3</sup>).

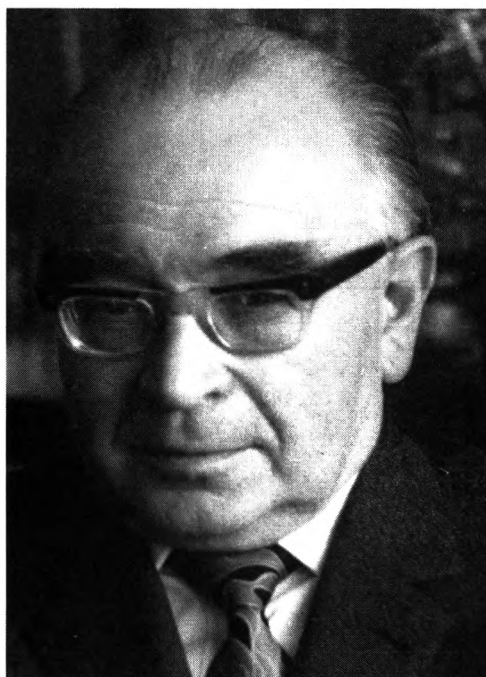


Rys. 2. Zarejestrowany polarograficznie chromatogram rozdzielania nitrobutanów (linia ciągła) oraz nitrometanu i nitropropanów (linia przerywana).

Jakkolwiek prace prof. Kemuli i osób z nim współpracujących w zakresie chemii supramolekularnej spotkały się z dużym oddźwiękiem na świecie, to sam Profesor uważał je, jak się wydaje, za mniej interesujące od prac z zakresu elektrochemii (polarografii), pozostającej jego największą pasją. Nawet sama nazwa *chromato-polarografia* odbija tę tendencję przez to, że *chromato-* jest pomocnicze względem *polarografii*. Dziś wygląda to inaczej, mówi się raczej o polarograficznej (elektrochemicznej) detekcji w chromatografii, gdyż chromatografia w ciągu ostatniego półwiecza niezwykle się rozwinęła i upowszechniła. Dlatego warto sobie czasem przypomnieć czasy, gdy proporcje były inne, gdy metody chromatograficzne stanowiły uzupełnienie innych, a pionierzy nowych technik analitycznych dopiero rozwijali swą twórczą inicjatywę, budując pierwowzory dzisiejszych metod. W tym kontekście szczególnie interesująco prezentują się ostatnie lata twórczości naukowej prof. Kemuli, już po przejściu na emeryturę. Obserwując lawinowy wzrost prac w swej dziedzinie Profesor nie stracił ani energii ani pomysłowości. Nadzwyczaj silnie popierał rozwój aparatury i metodyki w zakresie polarograficznej detekcji w wysokosprawnej chromatografii cieczowej, blisko współpracując m.in. z W. Kutnerem<sup>4</sup>. Niektóre z ówczesnych osiągnięć nie straciły aktualności do dziś, inne zostały twórczo rozwinięte przez uczniów i współpracowników i też są szeroko znane na świecie. Szczególnym przypadkiem było podjęcie przez Profesora zagadnienia detekcji elektrokinetycznej. Nastąpiło to w okresie, gdy Profesor od lat był już na emeryturze i nie brakowało sceptyków co do szans powodzenia koncepcji, o której mowa. Na przekór jednak krytykom i sceptykom, praca ta stała się kolejnym sukcesem. Trzeba, rzecz jasna, wspomnieć wielkie poświęcenie, zapał, pracowitość i konsekwencję doktoranta Profesora, Bronisława Głoda, który tę pracę wykonał znakomicie (choć początkowo należał do grona sceptyków) i doprowadził do stadium praktycznej użyteczności w analizie, szczególnie mieszanin słabych kwasów.

Ważną datą w historii udziału prof. Kemuli w tworzeniu nowoczesnej chemii supramolekularnej był wrzesień 1980 r. Otrzymała się wówczas w Jachrance koło Warszawy konferencja nosząca nazwę *International Symposium on Clathrate Compounds and Molecular Inclusion Phenomena*. Prof. Kemula przyjął rolę szefa Komitetu Organizacyjnego<sup>5</sup>. Nie wiedzieliśmy wówczas, że to niewielkie Sympozjum<sup>6</sup> będzie początkiem serii międzynarodowych konferencji, grupujących najwybitniejszych uczonych i ogarniających swym zasięgiem praktycznie cały świat<sup>7</sup>. Nazwa ulegała modyfikacjom, w 1998 r. przyjęto nazwę *Symposium on Supramolecular Chemistry*. Doświadczenie Profesora oraz jego znakomita znajomość realiów międzynarodowego życia naukowego niezwykle pomogły w stworzeniu właściwego klimatu i warunków dla nowych inicjatyw, których nie brakowało w czasie tej konferencji. Po pierwsze, postanowiono, że niezbędne jest nowe czasopismo specjalistyczne z tej dziedziny wiedzy oraz, że grono uczestników Sympozjum podejmie starania o utworzenie takiego czasopisma.

Powstało ono pod nazwą „Journal of Inclusion Phenomena” (nazwa została po kilku latach uzupełniona o „... and Molecular Recognition in Chemistry”). Pierwszy zeszyt ukazał się w 1983 r., a prof. Kemula był jednym z czterech współautorów<sup>8</sup> artykułu inauguracyjnego działalności czasopisma, a mianowicie *Inclusion Chemistry – past, present and future*<sup>9</sup>. W tym samym roku ukazały się również pierwsze tomy wieloautorskiej pracy zbiorowej *Inclusion Compounds* (Academic Press), będącej skutkiem porozumienia autorów zawartego w Jachrance w 1980 r. W ciągu dwudziestolecia, jakie minęło od tamtego czasu, powstało wiele nowych koncepcji, które swoje początki miały w trakcie nieformalnych rozmów przy kawie w Jachrance, z niewątpliwie ważnym udziałem prof. Wiktora Kemuli jako promotora, opiekuna, ale i pomysłodawcy oraz życzliwego krytyka.



Fot. 18. Profesor Kemula w roku 1980.

Nie można zapomnieć o roli Profesora jako wychowawcy przyszłej kadry naukowej w dziedzinie chemii supramolekularnej<sup>10</sup>, ani o jego wkładzie w tworzenie nowych laboratoriów, podejmowaniu nowych metod chemii fizycznej, jak termograwimetria oraz rentgenografia strukturalna. Badania związków międzycząsteczkowych stanowiły nowe wyzwanie dla zespołu współpracowników prof. Kemuli. W Instytucie Chemii Fizycznej, mającym znakomite tradycje naukowe, nowa tematyka rozwijała się dynamicznie. Według aktualnych zestawień, dorobek naukowy Instytutu w dziedzinie chemii supramolekularnej to kilkaset

oryginalnych prac opublikowanych w czasopismach o międzynarodowym zasięgu, 13 ukończonych prac doktorskich i 2 habilitacyjne, kilkanaście monograficznych opracowań syntetycznych, liczne opracowania aparaturowe i metody analityczne, kilka patentów i wiele prac prezentowanych na konferencjach naukowych.

O tym, jak zaowocowała w chromatografii idea wykorzystania specjalnych właściwości połączeń supramolekularnych, świadczyć może następujący przykład. Pierwsza wersja chromatografii klatratowej, oparta na działaniu kompleksów Wernera, charakteryzowała się ogromną selektywnością w stosunku do różnego typu izomerów (strukturalnych, geometrycznych). Reguły tej selektywności były oparte przede wszystkim na kształcie rozdzielanych cząsteczek. Niestety, delikatne kolumny sporządzane z klatratów nie nadawały się do pracy w warunkach wprowadzanej wówczas nowej techniki znanej jako wysokosprawna, wysokociśnieniowa chromatografia cieczowa (HPLC). Obszerne badania fizykochemiczne (w tym strukturalne) zaowocowały wieloma interesującymi publikacjami i doczekały się trwałego uznania, m.in. w encyklopedycznych opracowaniach z zakresu chemii supramolekularnej. Natomiast prace nad wykorzystaniem klatratów Wernera w analityce zostały zarzucone, jako niezbyt obiecujące. Wówczas zwrócono uwagę na inny rodzaj połączeń supramolekularnych, a mianowicie te, jakie tworzą  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -cyklodekstryny. Zostały one z sukcesem zastosowane zarówno w chromatografii gazowej, jak i w wysokosprawnej chromatografii cieczowej do rozdzielania różnego typu izomerów, w tym enancjomerów. Należy zaznaczyć, że od początku lat 80. nie tylko u nas, ale również na świecie badania nad wykorzystaniem cyklodekstryn w chromatografii były intensywnie rozwijane. Aktualnie cyklodekstryny i ich pochodne stanowią potężne narzędzie analityczne służące do rozdzielania związków w różnych technikach chromatografii, zaś w analityce związków chiralnych stały się standardem w badaniach enancjomerycznego składu leków, dodatków do żywności i wielu innych złożonych mieszanin.

Sądzimy, że pionierski wkład profesora Kemuli do rozwoju chemii supramolekularnej, w szczególności w zakresie zastosowań analitycznych ale w ścisłym powiązaniu z podstawowymi badaniami fizykochemicznymi, zasługuje na odrębne podkreślenie przy okazji stulecia jego urodzin. Intuicja Profesora i w tej dziedzinie okazała się niezawodna.

### Przypisy

<sup>1</sup> W. Kemula, D. Sybilska: *Clathrate compounds in chromatography*. „Nature” (London) 1960 **185** 237–238.

<sup>2</sup> Trzeba w tym miejscu dodać komentarz odnoszący się do terminologii stosowanej w owym czasie. Chodzi o konsekwencje wprowadzenia do chemii pojęcia *klatratu*. Przez pewien czas dość powszechne było nazywanie *klatratem* wszelkich połączeń chemicznych,

w których nie można było doszukać się wiązań chemicznych utrzymujących składniki razem. Tak też stało się z grupą połączeń zwaną do dziś (za Schaefferem i współpracownikami) *klatratami Wernera* lub, niekiedy, *klatratami Schaeffera*, a mającymi cechy *organicznych zeolitów*. Ten ostatni termin jest późniejszy, ale lepiej odpowiada właściwościom tych związków, szczególnie gdy mowa o odwracalnej sorpcji, wymianie zaabsorbowanych składników itd., co ma zasadnicze znaczenie dla użycia ich w chromatografii. Dzisiaj używa się terminu *kompleks supramolekularny*, nie przesądzającego ani o strukturze, ani o szczegółach oddziaływań gość-gospodarz, o ile nie tworzą się między nimi wiązania chemiczne (w przeciwnym przypadku mówilibyśmy o powstaniu nowej cząsteczki a nie supercząsteczki).

<sup>3</sup> Z. B o r k o w s k a , D. S y b i l s k a , B. B e h r : „Roczniki Chemii” 1971 **45** 269–293.

<sup>4</sup> Obecnie docent w Instytucie Chemii Fizycznej PAN.

<sup>5</sup> Nie bez obaw wszakże. Czasy były nadzwyczaj trudne, na Wybrzeżu strajki, trudno było zapewnić organizację konferencji na międzynarodowym poziomie ze względu na kolosalne trudności na rynku (kartki na mięso, na cukier i szereg innych artykułów) i kłopoty finansowe. Jest jasne, że decyzja Profesora o przyjęciu funkcji Przewodniczącego Komitetu Organizacyjnego była swego rodzaju aktem odwagi. Konferencja okazała się jednak sukcesem, zaś prof. Kemula odegrał na niej bardzo ważną rolę promotora nowej, organizującej się właśnie, dziedziny nauki.

<sup>6</sup> Wzięło w nim udział 76 osób.

<sup>7</sup> Organizowane są regularnie co dwa lata: 1982 Parma (Włochy), 1984 Tokyo (Japonia), 1986 Lancaster (Anglia), 1988 Orange Beach (USA), 1990 Berlin (Niemcy), 1992 Kyoto (Japonia), 1994 Ottawa (Kanada), 1996 Lyon (Francja), 1998 Warszawa (na nasze specjalne życzenie było to jubileuszowe, 10 spotkanie), 2000 Fukuoka (Japonia). Na rok 2002 zaplanowano Sympozjum w Eilat (Izrael).

<sup>8</sup> Pozostali to: H.M. Powell (twórca koncepcji ‘związku klatratowego’), J.E.D. Davies oraz N.O. Smith.

<sup>9</sup> „Journal of Inclusion Phenomena” 1983 **1** 3–44.

<sup>10</sup> Nie wymieniamy nikogo z nazwiska, by nie pominąć kogoś z tego licznego grona osób rozproszonych częściowo w różnych krajach świata.

*Janusz Lipkowski and Danuta Sybilska*

#### WIKTOR KEMULA – AMONG THE PIONEERS OF SUPRAMOLECULAR CHEMISTRY

Professor Wiktor Kemula, recognizing the importance of chemical analysis for the economic progress of the society, systematically applied new achievements of physical chemistry to the analytical procedures. After having successfully developed the *chromatopolarography*, he tried to apply various types of sorbents for chromatographic separations. Application of clathrates, or inclusion compounds, as the sorbents led to the

*clathrate chromatography*<sup>1</sup>, where the separation of the *guests* depended mostly on their geometric fitting to the *host* cavities. Recognition of the structures of the clathrates, of the mechanisms of sorption, the separations of isomers, specially of the aliphatic and aromatic nitrocompounds, were at the time notable achievements. Other principles of detection – adsorption-sensitive AC polarography – allowed to W. Kemula and his coworkers to widen the scope of the method to many electro-inactive compounds. Being formally long retired, he worked out new ideas of elektrokINETIC detection, and left it to his students. In the early 80th he was active in starting the series of symposia on supramolecular chemistry, and was one of the founders of the *Journal of Inclusion Phenomena*. Every few years he introduced in his laboratory new methods – thermo-gravimetry, X-ray structural investigations. His ideas are continued and modernized by his onetime students, in the Institute of Physical Chemistry of the Polish Academy of Sciences. The clathrates were slowly replaced by the cyclodextrines, which permitted to develop a new field – chiral separation, very important and prospective in the analysis of drugs or food additives.



