

**POLSCY BADACZE CHEMII PORFIRYN
I. PIONIERZY**

**POLISH PORPHYRIN CHEMISTS
I. PIONEERS**

Jacek Wojaczyński

*Zespół Chemii Porfiryn i Metaloporfiryn
Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski
ul. F. Joliot-Curie 14, 50 383 Wrocław
e-mail: jacek.wojaczynski@chem.uni.wroc.pl

Abstract
Wprowadzenie
1. Pionierzy
Uwagi końcowe
Piśmiennictwo cytowane

Dr hab. Jacek Wojaczyński pracuje na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego w Zespole Chemii Porfiryn i Metaloporfiryn. Absolwent Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii UWr z 1993 roku, 5 lat później obronił pracę doktorską z chemii metaloporfiryn na Wydziale Chemii UWr, a w 2017 roku uzyskał stopień doktora habilitowanego za cykl prac dotyczących degradacji makrocycli tetrapirolowych.

Dr. hab. Jacek Wojaczyński jest autorem lub współautorem ok. 40 prac naukowych opublikowanych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym oraz 2 rozdziałów w książkach, a także zbioru zadań. W ramach pracy dydaktycznej prowadzi zajęcia z podstaw chemii dla studentów I roku kierunków chemicznych, w tym wykład w języku angielskim dla kierunku Chemisty. Od kilku lat pracuje dodatkowo jako nauczyciel chemii na poziomie licealnym. Zajmuje się popularyzacją chemii, jest też członkiem Komitetu Okręgowego Olimpiady Chemicznej.



<https://orcid.org/0000-0001-7036-2208>

ABSTRACT

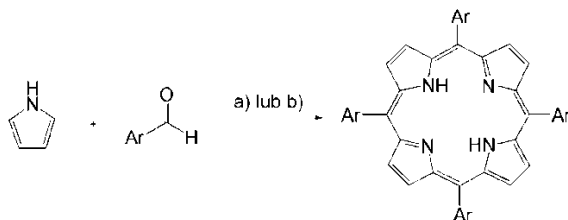
Polish chemists have been engaged in the development of chemistry of porphyrins and related macrocycles. In the first part of the historical review, short biographies and achievements of the pioneers in the field are presented. In particular, the importance of studies performed by Marcei Nencki, Leon Marchlewski, and their co-workers, in the discovery of structures of pigments of life – heme of chlorophyll – is underlined. The contributions of other Polish biochemists and forensic chemists are discussed as well.

Keywords: chlorophyll, heme, porphyrin

Słowa kluczowe: chlorofil, hem, porfiryne

WPROWADZENIE

Jubileusz 70-lecia profesora Lechosława Latos-Grażyńskiego skłania do szerszego spojrzenia na wkład polskich uczonych w rozwój chemii porfiryn i pokrewnych makrocykli tetrapirolowych. Już na etapie poznawania struktury tych związków występujących w układach naturalnych znaczącą rolę odegrali biochemicy wywodzący się z naszego kraju, choć pracujący za granicą: Marcelli Nencki i Leon Marchlewski (ten drugi kontynuował badania w Krakowie). Ich pionierskie prace, wraz z badaniami prowadzonymi przez innych chemików, w tym laureatów Nagrody Nobla z chemii z roku 1930, Hansa Fischera (1881-1945), i roku 1915, Richarda Martina Willstättera (1872-1942), doprowadziły do ustalenia sposobu połączenia podjednostek pirolowych w makropierścieniu oraz jego podstawienia w poszczególnych naturalnych pochodnych. Niewiele później, dzięki pracom amerykańskiego uczonego Paula Rothemunda (1904-70), który zdobywał szlify w laboratorium H. Fischera, ich symetryczne, tetraarylopodstawione odpowiedniki stały się syntetycznie dostępne [1]. Zwłaszcza po modyfikacjach wprowadzonych przez grupy Adlera [2] i Lindseya [3] katalizowana kwasem kondensacja aldehydu i pirolu, po której następuje utlenienie powstałego niearomatycznego makrocyklu – porfirynogenu (Rys. 1), stała się stosunkowo prostą w wykonaniu metodą otrzymywania różnorodnych porfiryn (a także, w odpowiednio zmienionych warunkach, innych makrocykli). Ich następcze modyfikacje (do najważniejszych należą wprowadzenie do wnętrza koordynacyjnej jonów metali, podstawienie makrocyklu i tworzenie oligomerów) pozwalają w sposób kontrolowany zmieniać właściwości fizykochemiczne, umożliwiając tym samym użycie otrzymanych układów na przykład jako katalizatorów czy fotouczulaczy w terapii fotodynamicznej (ang. photodynamic therapy, PDT). W rozwijaniu metod syntezy cyklicznych tetrapiroli i badaniu ich możliwych zastosowań, ale także izolowaniu tych związków ze źródeł naturalnych i określaniu mechanizmów reakcji z ich udziałem uczestniczyli i nadal uczestniczą polscy naukowcy. Ich sylwetki zostaną przedstawione w drugiej części artykułu. Skoncentrujemy się głównie na tych badaczach, dla których porfiryny i związki pokrewne stały się jednym z podstawowych obiektów badań, starając się zauważyć również tych, dla których praca z tymi połączeniami była mniej znaczącym etapem kariery naukowej. Na pewno wszystkich wymienić się nie udało, zwłaszcza dość licznych badaczy zajmujących się PDT. W tekście przy nazwiskach pominięte będą tytuły naukowe, które można będzie jednak wydedukować z opisu karier naukowych poszczególnych osób. Podane zostaną również reprezentatywne, wybrane artykuły naukowe, będące namacalnym efektem ich działalności.



Rysunek 1. Synteza tetraaryloporfiryń z pirolu i aldehydu aromatycznego. Pozostałe reagenty: a) kwas propionowy, powietrze (metoda Adlera [2]), b) 1. eterat BF_3 , CH_2Cl_2 2. *p*-chloranil (tetrachloro-1,4-benzochinon) lub DDQ (2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon) – metoda Lindsey'a [3]

Figure 1. Synthesis of tetraarylporphyrins from pyrrole and aromatic aldehyde. Remaining reagents: a) propionic acid, air (Adler's method [2]), b) 1. BF_3 etherate, CH_2Cl_2 2. *p*-chloranil (tetrachloro-1,4-benzoquinone) or DDQ (2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone) – Lindsey's method [3]

Podstawowym źródłem informacji o publikacjach z zakresu chemii porfiryń mogą być internetowe bazy danych, takie jak ISI Web of Knowledge. Łącząc odpowiednie słowo kluczowe i afiliację wśród ok. 2500 artykułów z tematyki porfiryńowej opublikowanych przez polskich autorów w latach 1900-2020 znajdziemy blisko 140 prac związanych z nazwiskiem Latos-Grażyński (w różnych wersjach pisowni), co potwierdza dominującą pozycję laureata Nagrody Fundacji na rzecz Nauki Polskiej z 1998 roku na tym polu (co również istotne, mimo wspólnego makrocyklicznego mianownika publikacje te są różnorodne, a przy tym z reguły znajdują się w bardzo dobrych czasopismach). Zajmijmy się jednak pozostałymi autorami, zaczynając od tych, którzy ze względu na ograniczenia czasowe bazy Web of Knowledge nie zostali w niej ujęci. To pionierzy, których badania współtworzyły powstające wówczas nowe dziedziny: biochemię, a także kryminalistykę. O nich traktuje pierwsza część artykułu.

1. PIONIERZY

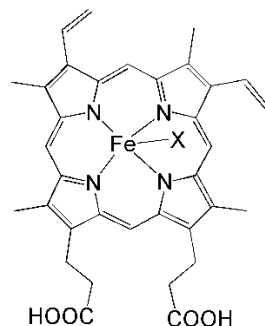
Zacząć należałoby od **Ludwika Karola Teichmanna** (1823-1895) (Fot. 1) [4-6]. W źródłach występuje także jako Teichmann-Stawiarski, jednak drugiego członka nazwiska, będącego formą tłumaczenia pierwszego (niem. Teich = staw), sam nie używał. Pojawiło się jednak w tej formie w *Słowniku lekarzów polskich* Stanisława Koźmińskiego wydanym w 1883 roku, a więc jeszcze za życia uczonego [7]. Teichmann znany jest przede wszystkim jako wybitny anatom i preparator, jednak w literaturze światowej uznanie zdobył już jako student pracami dotyczącymi otrzymywania krystalicznej formy heminy. Urodził się w Lublinie w rodzinie, z której wywodziło się wielu duchownych kalwińskich. On sam również planował zostać pastorem. W tym celu w roku 1847 rozpoczął studia teologiczne na Uniwersytecie w Derpt (Dorpacie, dzisiejsze Tartu). Wielu chcących zdobyć wyższe wykształcenie Polaków wybierało właśnie tę uczelnię,

cieszącą się znaczną niezależnością od władz carskich (językiem wykładowym był niemiecki). Teichmann musiał jednak przerwać studia w roku 1850 w dość dramatycznych okolicznościach: był sekundantem w pojedynku dwóch studentów – jeden z nich zginął, a konsekwencje prawne groziły wszystkim uczestnikom zdarzenia. Niedoszły pastor uciekł drogą morską do Niemiec, gdzie został przyjęty na Uniwersytet w Heidelbergu, tym razem jednak rozpoczął kształcenie w dziedzinie nauk przyrodniczych, co było zgodne z jego zainteresowaniami. W 1852 roku przeniósł się na Uniwersytet w Getyndze, który ukończył trzy lata później jako doktor medycyny. Wcześniej jednak, prowadząc badania podczas trzeciego roku studiów, opracował metodę analizy śladów krwi. Działając na nie chlorkiem sodu i kwasem octowym zaobserwował, że po odparowaniu rozpuszczalnika wydzielają się kryształy o charakterystycznym kształcie [8]. W ten sposób z hemoglobiny powstaje hemina – dziś wiemy, że jest to kompleks żelaza(III) z protoporfiryną IX zawierający dodatkowo ligand chlorkowy, a więc utleniona postać hemu (Rys. 2). Zaproponowana przez Teichmanna metoda stała się jednym z ważnych narzędzi ówczesnej kryminalistyki i była stosowana przez wiele lat (niekiedy również sięga się po nią współcześnie), a otrzymywane przy jej pomocy kryształy nazywane są „kryształami Teichmanna”. Oczywiście badanie nie rozstrzyga, czy jest to krew ludzka, czy zwierzęca, ich rozróżnienie wymaga badania części białkowej hemoglobiny. Jednak ma przewagę na przykład nad stosowaną wcześniej próbą z wodą utlenioną (już odkrywca H_2O_2 , Louis Jacques Thenard, zaobserwował w 1818 roku, że związek ten pieni się w zetknięciu z krwią), która dawała pozytywny wynik również w przypadku chociażby śladów rdzy. Metodę Teichmanna zmodyfikował w 1912 roku Masao Takayama (1871-1944). Do próbki dodaje się glukozy i pirydyny w obecności NaOH, co prowadzi do krystalicznego kompleksu żelaza(III) z protoporfiryną IX i dwoma aksjalnymi ligandami pirydynowymi [9].



Fotografia 1. Ludwik Teichmann (1823-1895)

Photo 1. Ludwik Teichmann (1823-1895)



Rysunek 2. Utlenione pochodne hemu: hemina (X = Cl) i hematina (X = OH)
 Figure 2. Oxidized heme derivatives: hemin (X = Cl), and hematin (X = OH)

Teichmann opisał swoje odkrycie w dwóch pracach, w drugiej z nich rozwijając metodę przez użycie innych kwasów i chlorków innych metali [8,10]. Później jednak poświęcił się całkowicie swojej głównej pasji – anatomii. Prowadził nowatorskie prace dotyczące naczyń limfatycznych i w 1859 roku uzyskał w Getyndze habilitację (*venia legendi*) z anatomii i fizjologii. W 1861 roku przyjął propozycję objęcia Katedry Anatomii Patologicznej na Uniwersytecie Jagiellońskim, z którym związał swoje dalsze losy: w latach 1868-1894 kierował Katedrą Anatomii Opisowej, był dziekanem Wydziału Lekarskiego, a w latach 1877-78 rektorem uczelni. Był inicjatorem wybudowania służącego po dziś dzień studentom *Theatrum Anatomicum* i pomysłodawcą szeregu rozwiązań konstrukcyjnych w budynku. Zmarł w Krakowie w rok po odejściu na emeryturę, w 1895 roku.

Z Teichmannem współpracował przez pewien czas (w 1894 roku) **Leon Wachholz** (1867-1942), ucząc się wydzielenia heminy [4,11]. Ten wybitny uczyony (Fot. 2), współtwórca polskiej medycyny sądowej, przez całą swoją karierę związany był z Uniwersytetem Jagiellońskim [5,12]. Urodził się w Krakowie, gdzie ukończył Gimnazjum św. Jacka, następnie studiował na Wydziale Lekarskim UJ; po jego ukończeniu w 1890 z tytułem doktora nauk lekarskich uzupełnił wykształcenie w Wiedniu. Habilitował się w 1894 roku i po krótkim okresie pracy na Wydziale Prawa Uniwersytetu Jana Kazimierza we Lwowie objął stanowisko w Katedrze i Zakładzie Medycyny Sądowej Uniwersytetu Jagiellońskiego (od 1898 roku z tytułem profesora). Niezwykle wszechstronny, był autorem ponad 200 publikacji z zakresu toksykologii, psychopatologii, historii medycyny, a także cenionych, pionierskich podręczników medycyny sądowej. Interesował się sztuką, zwłaszcza literaturą, pisał wiersze i tłumaczył niemiecką poezję. Na emeryturę przeszedł w 1933 roku, ale wykłady prowadził jeszcze 6 lat. Aresztowany

6 listopada 1939 w ramach Sonderaktion Krakau, więziony w Sachsenhausen, nie odzyskał już pełni zdrowia i zmarł w 1942 roku.

L. Wachholz badał połączenia barwników krwi z dicyjanem i cyjankami [13], a także z tlenkiem węgla [14]. Wspólnie z **Włodzimierzem Sieradzkim** (1870-1941) opracował metodę oznaczania karboksyhemoglobiny (próba Wachholza-Sieradzkiego [15]) z użyciem roztworów $K_3[Fe(CN)_6]$, $(NH_4)_2S$ i taniny. W wyniku testu powstaje osad, który ma barwę jasnoczerwoną w przypadku obecności związanego tlenu węgla, zieloną – jeśli CO jest nieobecny (np. został usunięty w wyniku wytrząsania próbki w obecności powietrza).

Włodzimierz Sieradzki (Fot. 3) urodził się w Wieliczce [16]. W latach 1888-94 studiował na Wydziale Lekarskim Uniwersytetu Jagiellońskiego. Po uzyskaniu dyplomu doktorskiego odbył ośmiomiesięczne studia z zakresu medycyny sądowej w Paryżu, by w 1896 roku podjąć pracę biegłego sądowego na okręg krakowski. Dwa lata później rozpoczął organizację Zakładu Medycyny Sądowej na Uniwersytecie Jana Kazimierza we Lwowie, którym kierował ponad 40 lat. Kilukrotnie był dziekanem Wydziału Lekarskiego UJK, a w latach 1924-25 był rektorem uczelni. Znalazł się w grupie profesorów lwowskich zamordowanych przez hitlerowców na Wzgórzach Wuleckich w 1941 roku.



Fotografia 2. Leon Wachholz (1867-1942)
Photo 2. Leon Wachholz (1867-1942)



Fotografia 3. Włodzimierz Sieradzki (1870-1941)
Photo 3. Włodzimierz Sieradzki (1870-1941)

Jednym z uczniów W. Sieradzkiego był **Bolesław Popielski** (1907-97), który rozprawę habilitacyjną poświęcił wykrywaniu śladów krwi, a w 1936 roku zorganizował we Lwowie pierwszą w Polsce stację krwiodawstwa i laboratorium serologiczne [17]. Po wojnie trafił do Wrocławia, współtworzył na Uniwersytecie, a potem Akademii Medycznej Katedrę i Zakład Medycyny Sądowej, których był wieloletnim kierownikiem.

Pozostawiając wątek sądowo-medyczny cofnijmy się jeszcze w czasie, do przełomu XIX i XX stulecia, kiedy dzięki kolejnym odkryciom stopniowo poznawano strukturę „pigmentów życia” – jak później nazwano barwne, kluczowe dla funkcjonowania organizmów roślinnych i zwierzęcych związki makrocykliczne. Wiele napisano już o roli, jaką odegrali w tym okresie Marceli Nencki i Leon Marchlewski. Również na łamach „Wiadomości Chemicznych” ukazało się na ten temat kilka artykułów [18-21], dlatego też w tym miejscu ograniczymy się jedynie do krótkiego przypomnienia biografii i osiągnięć tych uczonych.

Marceli Nencki (1847-1901, Fot. 4) urodził się w rodzinie ziemiańskiej w Boczku koło Sieradza [18,19,21-24]. W latach 1856-63 uczył się w szkole w Piotrkowie Trybunalskim. Po wybuchu powstania styczniowego przystąpił do niego wraz ze starszym bratem Adamem; po rozwiązaniu oddziału, nie mogąc powrócić do domu z powodu zagrożenia represjami, przeszedł granicę zaborów i podjął studia na Wydziale Filozoficznym Uniwersytetu Jagiellońskiego. Już w 1864 roku został jednak zmuszony do opuszczenia Krakowa i udał się do Niemiec, gdzie początkowo kontynuował studia filozoficznie na Uniwersytecie w Jenie, a od 1865 roku – na Uniwersytecie Berlińskim. Po dwóch latach spędzonych na tej uczelni przeniósł się na Wydział Lekarski. Wkrótce rozpoczął też praktyki w laboratorium, pracując wspólnie z kolegami Ottonem Schultzenem i Bernhardem Naunynem nad przemianami substancji chemicznych w organizmach żywych. Pierwsza publikacja, dotycząca przekształceń mocznika, ukazała się w 1869 roku, a rok później Nencki uzyskał stopień doktora medycyny i chirurgii na podstawie pracy dotyczącej utleniania związków organicznych w organizmach zwierzęcych. Kolejne dwa lata spędził w berlińskiej Akademii Technicznej, w słynnej pracowni Adolfa von Baeyera, doskonaląc umiejętności syntezy i analizy związków organicznych. W 1872 roku przyjął propozycję asystentury w Instytucie Patologii Uniwersytetu w Bernie, gdzie wkrótce uzyskał stanowisko docenta, a w 1873 – tytuł profesora honorowego, w 1876 roku został profesorem nadzwyczajnym, a rok później – zwyczajnym, obejmując specjalnie utworzoną Katedrę Chemii Medycznej. Podczas dwudziestoletniego pobytu w Szwajcarii Nencki zajmował się różnorodnymi zagadnieniami szeroko rozumianej, rodzącej się wówczas biochemii, przede wszystkim procesami utleniania, przemianami związków azotowych, w tym białek, ale również chemii organicznej (np. synteza

barwników). Wraz ze swoimi asystentami rozpoczął też badania nad barwnikami krwi. Ich kontynuacja miała miejsce już w Instytucie Medycyny Doświadczalnej w Petersburgu. Zaoferowano tam Nenckiemu bardzo dobre warunki pracy naukowej, co skłoniło go do przenosin w roku 1891. Oprócz badań eksperymentalnych zajmował się również pracą w terenie, związaną z walką z epidemiami (cholera, dyfteryt, dżuma bydłęca, księgosusz bydła) i organizacją studiów farmaceutycznych. Zmarł w 1901 roku w wieku 54 lat, pochowano go na cmentarzu ewangelicko-reformowanym w Warszawie.



Fotografia 4. Marceli Nencki (1847-1901)

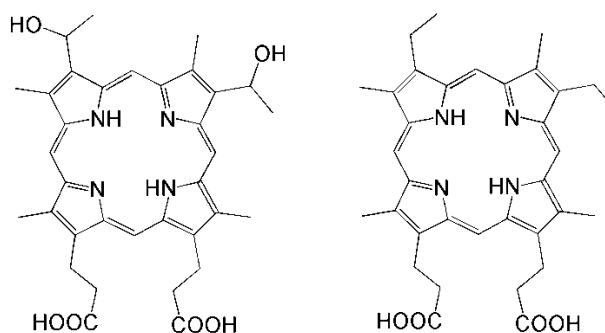
Photo 4. Marceli Nencki (1847-1901)

Z zawartego w 1873 roku w Berlinie małżeństwa z Marią Heleną Schultzen (1840-1909), wdową po baronie von Brockenburg, miał M. Nencki urodzonego w 1874 roku syna Leona (imię otrzymał najpewniej po młodszym bracie uczonego), który po studiach w Berlinie i Bernie został lekarzem, podobnie jak jego syn o tym samym imieniu. Starszy wnuk Marcelego, Martin, założył w 1947 roku działającą do dziś firmę Nencki Hydraulik- und Fahrzeugbau (od 1976 Nencki AG) z siedzibą w Lagenthal, zajmującą się produkcją maszyn i instalacji hydraulicznych, głównie dla kolejnictwa [25].

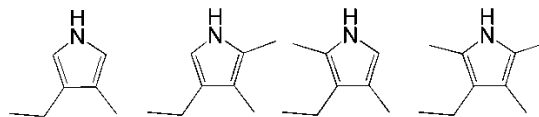
Wróćmy do zasług Marcelego Nenckiego dla poznania struktury hemu. Badania w tej dziedzinie rozpoczął w Bernie od opracowania wraz z Nadiną Sieber wydajnej metody pozyskiwania czystej heminy z erytrocytów (modyfikacja próby

Teichmanna) i udowodnienia, że jej przekształcenie w hematinę polega na wymianie atomu chloru na grupę hydroksylową (Rys. 2) [26,27]. Razem udoskonalili oni procedurę otrzymywania chemicznie czystej hematoporfiryny (pozbawionej metalu, dihydroksylowanej pochodnej protoporfiryny, Rys. 3) przez działanie na heminę mieszaniną kwasów bromowodorowego i octowego i zobojętnienie [28]. Udało im się również wykrystalizować oksyhemoglobinę [29].

Impulsem do dalszych prac, prowadzonych już w Petersburgu, było ukazanie się publikacji Leona Marchlewskiego i Edwarda Schuncka (zob. poniżej) dotyczących badań nad chlorofilem. Zasugerowane przez tych badaczy podobieństwo budowy chemicznej jednej z otrzymanych pochodnych – filoporfiryny – oraz hematoporfiryny, Nencki potraktował jako ważną sugestię nie tylko wskazującą na zbliżoną budowę barwników liści i krwi, ale wręcz na wspólne pochodzenie świata roślinnego i zwierzęcego [30,31]. Od 1896 roku rozpoczęła się współpraca na odległość polskich uczonych, którzy wymieniali korespondencję i przesyłali sobie nawzajem próbki. Niezależnie Nencki prowadził w Petersburgu badania z Janem Zaleskim, które wykazały obecność w cząsteczce heminy dwóch grup hydroksylowych [32]. Niezwykle ważne okazało się opracowanie metody redukcji heminy przy pomocy jodowodoru i trójorku fosforu w kwasie octowym, w wyniku czego polscy uczeni wydzielili powstającą w pierwszej kolejności mezoporfirynę (Rys. 3), a następnie mieszaninę alkilopiroli (pierwotnie nazwaną hemopirolem, później tę nazwę otrzymał jeden z powstających związków, Rys. 4) [33]. Ten sam produkt otrzymał Marchlewski w wyniku degradacji pochodnej chlorofilu, co potwierdziło hipotezę o zbliżonej budowie pigmentów roślinnych i zwierzęcych [34].



Rysunek 3. Hematoporfiryna (z lewej) i mezoporfiryna
Figure 3. Hematoporphyrin (left) and mesoporphyrin



Rysunek 4. Monopirolowe produkty redukcyjnej degradacji porfiryn (od lewej do prawej): opsopirol, hemopirol, kryptopirol, filopirol – ich mieszanina była początkowo nazywana hemopirolem

Figure 4. Monopyrrole products of reductive degradation of porphyrins (from left to right): opsopyrrole, hemopyrrole, kryptopyrrole, and phyllopyrrole – their mixture was initially named as hemopyrrole

Wspomniana Nadina Sieberowa (Nadieżda Sieber-Szumowa, 1856-1916) objęła po Nenckim kierowanie Zakładem Chemii w petersburskim instytucie. Urodzona w Rostowie, po ukończeniu gimnazjum w Petersburgu uczestniczyła w wyższych żeńskich kursach, ucząc się między innymi pod kierunkiem Aleksandra Butlerowa. Gdy wraz z poślubionym w 1874 roku mężem, ekonomistą Nikolajem Sieberem (1844-88), wyemigrowała do Szwajcarii, uzupełniała wykształcenie medyczne, a w 1880 roku uzyskała tytuł doktorski. Już wcześniej jednak, bo w 1877 roku, dołączyła do grupy Nenckiego, stając się jednym z jego najbliższych współpracowników. Uważa się, że wśród nielicznych wówczas kobiet-naukowców opublikowała najwięcej prac w XIX wieku [35]. Po śmierci Nenckiego wraz z Janem Zaleskim zebrała wszystkie prace mistrza, które ukazały się drukiem w 1904 roku [36,37]. N. Sieberowa była wśród inicjatorów utworzenia w Warszawie placówki naukowej prowadzącej badania w zakresie nauk przyrodniczych, noszącej imię Nenckiego i wsparła przyszły (powołany w 1918 roku) Instytut Biologii Doświadczalnej okazałą kwotą.

Tematykę porfiryńową kontynuował współpracownik Nenckiego **Jan Zaleski** (1869-1932; część źródeł podaje rok urodzenia 1868; Fot. 5) [23,38]. Urodzony w Kalwarii Augustowskiej, w 1888 roku ukończył IV Gimnazjum w Warszawie i podjął studia na Wydziale Fizyczno-Matematycznym Uniwersytetu Warszawskiego. Chemią zainteresował się pod koniec studiów, odbył wówczas praktyki w laboratorium przy Muzeum Przemysłu i Rolnictwa pod kierunkiem Józefa Boguskiego. Po ukończeniu studiów w 1894 roku, za radą swojego opiekuna rozpoczął asysturę u Marcelego Nenckiego w Petersburgu, prowadząc głównie prace badawcze dotyczące barwników krwi. W latach 1904-07 wykładał w Akademii Rolniczej w Dublanach. Równoległe pracował pod kierunkiem Bronisława Radziszewskiego na Uniwersytecie Lwowskim, gdzie w 1907 roku uzyskał doktorat, a 10 lat później – habilitację. Od 1907 roku zatrudniony był w Instytucie Medycznym dla Kobiet w Petersburgu (od 1914 Piotrogród). Mimo oferowanego mu tam stanowiska profesorskiego, zdecydował się w 1918 roku na powrót do Warszawy, gdzie rozpoczął pracę w Katedrze Farmakologii Uniwersy-

tetu Warszawskiego. W czasie wojny polsko-radzieckiej był kierownikiem pracowni chemicznej przy Wojskowej Radzie Sanitarnej [39]. Po powrocie na Uniwersytet Warszawski pracował w Katedrze Chemii Farmaceutycznej i Toksykologicznej (od 1922 roku na stanowisku profesora, od 1926 roku kierownik katedry). Kierował też Katedrą Chemii Analitycznej (1928-32). W latach 1929-30 pełnił funkcję dziekana Wydziału Farmaceutycznego UW. Zajmował się szeroko pojmowaną chemią farmaceutyczną. Jego prace dotyczące porfiryn powstały głównie na początku XX wieku i dotyczyły metalacji mezoporfiryny (okazało się, że jej estryfikacja nie stanowi przeszkody we wprowadzeniu metalu) [40]: otrzymał mezoheminę [41], a także rozwiązał problem wprowadzenia magnezu, używając związków Grignarda [42]. W okresie pracy w Warszawie powrócił do metod wydzielenia heminy, szczególnie w postaci estrów [43]. Jego bliskim współpracownikiem by wtedy **Kazimierz Lindenfeld** (1897-1941), absolwent Wydziału Filozoficznego Uniwersytetu Warszawskiego (jego praca doktorska z 1925 roku na temat estryfikacji heminy powstała pod kierunkiem Wiktora Lampego). K. Lindenfeld, później docent w Katedrze Chemii Farmaceutycznej, po śmierci Zaleskiego nadal zajmował się pochodnymi heminy [44]; zginął zamordowany przez Niemców we Lwowie w 1941 roku.



Fotografia 5. Jan Zaleski (1869-1932)

Photo 5. Jan Zaleski (1869-1932)

To kolejny z wymienionych w artykule uczonych, którego losy tragicznie zakończyła II wojna światowa. Natomiast **Leon Marchlewski** (1869-1946; Fot. 6) uniknął losu aresztowanych profesorów krakowskich uczelni (np. Leona Wachholza), jednak ciężkie wojenne warunki odbiły się niekorzystnie na jego zdrowiu: zmarł w styczniu 1946 roku. Uznawany za jednego z najwybitniejszych badaczy chlorofilu, urodził się 77 lat wcześniej we Włocławku, gdzie również

rozpoczął naukę szkolną, jednak szkołę realną ukończył już w Warszawie w 1888 roku [19-21,23,45]. Zainteresowania chemiczne rozwijał w pracowni Muzeum Przemysłu i Rolnictwa pod okiem Napoleona Milicera. Już drugi raz wspominamy to laboratorium (kształcił się w nim również Jan Zaleski) w zasłużonej dla polskiej nauki placówce, prowadzącej intensywną działalność edukacyjną. Warto przypomnieć, że to tu przed wyjazdem na studia do Paryża Maria Skłodowska poznawała podstawy pracy eksperymentalnej.

Marchlewski jako miejsce studiów obrał Zurych, na tamtejszej politechnice w 1890 roku uzyskał stopień chemika technicznego, a dwa lata później obronił pracę doktorską, wykonaną pod kierunkiem Georga Lungego (niemieckiego chemika urodzonego we Wrocławiu). Badania, jakie wówczas prowadził, dotyczyły analizy ilościowej, opracował cenione tabele gęstości roztworów HCl i H₂SO₄, a wspólnie z Lungem skonstruował aparat do pomiaru objętości gazów. Interesował się jednak żywo chemią organiczną i zdecydował się na pracę w miejscowości Kersal (w pobliżu Manchesteru) w prywatnym laboratorium angielskiego chemika Edwarda Schuncka (1820-1903). Ten uczeń Justusa Liebiga, znany specjalista w zakresie chemii barwników (m.in. otrzymał alizarynę z antrachinonu), od kilku lat zajmował się badaniem pochodnych chlorofilu. Włączył się w nie (obok pracy nad glikozydami) również Marchlewski i wspólnie otrzymali szereg związków w postaci krystalicznej, między innymi filoporfirynę, wykazującą podobieństwa spektralne do uzyskanej przez Nenckiego hematoporfiryny [46]. Inne obserwowane przekształcenia utwierdziły ich w przekonaniu o pokrewieństwie budowy barwników liści i krwi [47]. W tym czasie Marchlewski kierował także laboratorium fabryki „Claus and Ree” w Clayton i wykładał chemię organiczną w Instytucie Technologicznym w Manchesterze. Jak już wspomnieliśmy, nawiązał też współpracę korespondencyjną z Marcelim Nenckim.

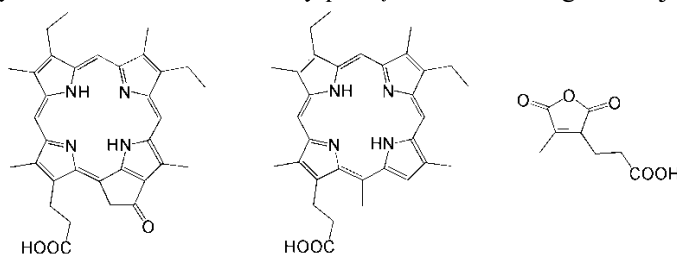


Fotografia 6. Leon Marchlewski (1869-1946)

Photo 6. Leon Marchlewski (1869-1946)

W 1900 roku Leon Marchlewski otrzymał i przyjął propozycję pracy w kierowanym przez Odoną Bujwida krakowskim Zakładzie Badań Środków Spożywczych. W tym samym roku uzyskał habilitację na Uniwersytecie Jagiellońskim, rok później został wykładowcą na Wydziale Lekarskim, w 1903 roku – profesorem nadzwyczajnym, w 1906 – profesorem zwyczajnym, a także kierownikiem Zakładu Chemii Lekarskiej na Wydziale Lekarskim UJ. Pełnił godności dziekana Wydziału Lekarskiego (1913-14, 1925-26) i rektora Uniwersytetu Jagiellońskiego (1926-28). Wszechstronnie aktywny, współorganizował Państwowy Instytut Gospodarstwa Wiejskiego w Puławach (1917-19), był współzałożycielem i pierwszym prezesem Polskiego Towarzystwa Chemicznego (1919-21 i 1927), pierwszym prezesem YMCA w Polsce (1923-33). Zaangażował się też w politykę (choć może nie tak bardzo, jak jego starszy brat Julian): działał w Witosowskim PSL „Piast”, był członkiem Rady Naczelnej tej partii (1927-31), a potem Stronnictwa Ludowego (1933-38), w latach 1930-35 był senatorem, po wojnie (przez kilkanaście dni) posłem do Krajowej Rady Narodowej.

W okresie krakowskim Leon Marchlewski nadal prowadził badania dotyczące przekształceń chlorofilu. Poza wspomnianą już redukcyjną degradacją jego pochodnych do mieszaniny monopirolu, dowodzącą pokrewieństwa pigmentów roślin i zwierząt [34], otrzymał podstawiony pirol – bezwodnik kwasu hematynowego – również jako produkt utleniania filoporfiryny (Rys. 5) [48]. Wprowadził również do niej jon żelaza [49,50]. Szereg prac poświęcił wydzielonemu z kału, a następnie żółci krów makrocyklowi – filoerytrynie (Rys. 5), wykazując przy tym, że do jego powstawania niezbędny jest pokarm roślinny [51]. Intensywne badania przerwał wybuch I wojny światowej; niewykluczone, że gdyby historia potoczyła się inaczej, zespół Marchlewskiego rozwiązałby zagadkę struktury chlorofilu. W latach późniejszych uczony skoncentrował się głównie na badaniach spektroskopowych, między innymi otrzymując widma UV zasad purynowych [52]. Ważnym aspektem jego działalności była też dydaktyka, napisał między innymi kilkakrotnie wznawiany podręcznik chemii organicznej.



Rysunek 5. Produkty przekształceń chlorofilu (od lewej do prawej): filoerytryna, filoporfiryna, bezwodnik kwasu hematynowego

Figure 5. Products of chlorophyll transformations (from left to right): phylloerythrin, phylloporphyrin, hematinic anhydride

Z pierwszego małżeństwa ze Szkotką Fanny Hargreaves (ok. 1875-1932) miał Leon Marchlewski trzech synów, Teodora (1899-1962), późniejszego biologa i genetyka, rektora Uniwersytetu Jagiellońskiego w latach 1948-56, Marcelego (1905-88; można podejrzewać, po kim dostał imię), który został leśnikiem i kierował Tatrzańskim Parkiem Narodowym (1955-70) i Jana (1908-61), ornitologa. Drugie małżeństwo Leona Marchlewskiego z Ireną Rapaport było bezdzietne. Rodzinnym hobby był kynologia: hodowlę pointerów założoną przez seniora rodu przejął po wojnie syn Teodor.

W Związku Kynologicznym działał również **Jan Zygmunt Robel** (1886-1962; Fot. 7), krakowianin z urodzenia, absolwent studiów chemicznych na Wydziale Filozoficznym Uniwersytetu Jagiellońskiego (ukończył też osiem semestrów studiów medycznych) [53]. Jeszcze jako student rozpoczął pracę w Zakładzie Chemii Lekarskiej jako asystent L. Marchlewskiego, prowadząc badania nad produktami przekształceń chlorofilu, tematyka ta stała się przedmiotem jego (notabene, wyróżnionej) pracy doktorskiej (1912). J. Z. Robel był współautorem kilkunastu powstałych w tym okresie publikacji [50]. Po I wojnie światowej poświęcił się toksykologii, prowadził również wykłady z chemii dla studentów medycyny. Aresztowany w 1939 roku wraz z innymi wykładowcami uniwersyteckimi (podczas Sonderaktion Krakau) trafił do obozu w Sachsenhausen, po zwolnieniu w 1940 roku organizował tajne nauczanie, był oficerem Armii Krajowej. Uczestniczył w badaniach zbrodni katyńskiej, sporządzona przez niego kopia raportu (tzw. archiwum Robla) przetrwała wojnę (odkryto ją w 1991 roku), stanowiąc dowód udziału NKWD w zamordowaniu polskich oficerów. Kierował w tym czasie pracami Oddziału Chemicznego Instytutu Medycyny Sadowej i Kryminalistyki w Krakowie, który po wojnie przekształcił się w Instytut Ekspertyz Sądowych; Jan Robel szefował mu jeszcze przez 4 lata, a pracował w Instytucie do 1961 roku. Wcześniej, w 1949 roku zrezygnował z nauczania w Zakładzie Chemii Lekarskiej UJ, którym kierował bezpośrednio po wojnie. Był człowiekiem o wielu zainteresowaniach, współpracował z konserwatorami dzieł sztuki (m.in. przy odnowie ołtarza Wita Stwosza), działał w organizacjach ochrony przyrody, był bibliofilem. Od 1992 roku Instytut Ekspertyz Sądowych przyznaje noszącą jego imię nagrodę za najlepszą pracę dyplomową z zakresu nauk sądowych (potocznie nazywaną nagrodą Robla) [54].

W części badania L. Marchlewskiego (głównie z wykorzystaniem analizy widmowej) kontynuował jego uczeń **Bolesław Skarżyński** (1901-63; Fot. 8), krakowianin, absolwent studiów medycznych (1927) oraz chemicznych (1931) na Uniwersytecie Jagiellońskim [55]. Zatrudniony w Zakładzie Chemii Lekarskiej UJ, po habilitacji (1938) wyjechał na staż do Instytutu Biochemii na Uniwersytecie w Sztokholmie, gdzie pracował z Hansem von Euler-Chelpinem, laureatem

Nagrody Nobla z chemii z 1929 roku. Uzyskał tam docenturę (1943), jednak w 1944 roku rozpoczął pracę w Polskim Wydziale Lekarskim w Edynburgu, a w 1946 roku wrócił do Krakowa i objął po L. Marchlewskim kierowanie Zakładem Chemii Lekarskiej. W 1948 otrzymał tytuł profesora nadzwyczajnego, sześć lat później został profesorem zwyczajnym, był członkiem korespondentem (od 1952) i członkiem rzeczywistym (od 1961) Polskiej Akademii Nauk. Jego badania koncentrowały się na chemii witamin i ich połączeń z białkami, a także biochemii nowotworów. Jego zespół jako pierwszy wyizolował transkobalaminę – aktywną formę witaminy B₁₂ połączoną z globuliną [56]. B. Skarzyński był również autorem szeregu prac popularnonaukowych oraz o charakterze historyczno-biograficznym, między innymi książki poświęconej Jędrzejowi Śniadeckiemu [57]. Współtworzył Towarzystwo Historii Medycyny.



Fotografia 7. Jan Zygmunt Robel (1886-1962)
Photo 7. Jan Zygmunt Robel (1886-1962)



Fotografia 8. Bolesław Skarzyński (1909-63; z lewej) z asystentami
Photo 8. Bolesław Skarzyński(1909-63; left) with his assistants

Wśród uczniów B. Skarzyńskiego byli **Włodzimierz Ostrowski** (1925-2019) i **Zdzisław Żak** (1930-2015) którzy również prowadzili badania kompleksów białkowych witamin z grupy B, oraz **Aleksander Koj** (1935-2016), przez trzy kadencje rektor Uniwersytetu Jagiellońskiego, mąż Anny Marchlewskiej-Koj, profesor biologii, wnuczki Leona Marchlewskiego [58, 59].

UWAGI KOŃCOWE

Polscy uczeni przyczynili się w wydatnym stopniu do poznania struktury pigmentów życia oraz przemian, jakim one ulegają w warunkach fizjologicznych. W drugiej części artykułu przeniesiemy się do czasów nam bliższych i poznamy tych, którzy rozwijali (a niektórzy nadal to czynią) głównie chemię syntetycznych porfiryn i związków pokrewnych oraz koncentrowali się na ich możliwych zastosowaniach.

ŹRÓDŁA FOTOGRAFII

Fot. 1, 3, 4 - Wikipedia (otwarty dostęp).

Fot. 5, 6 – zbiory Narodowego Archiwum Cyfrowego.

Fot. 2, 7, 8 - strona internetowa Wydziału Lekarskiego Uniwersytetu Jagiellońskiego, <https://wl.cm.uj.edu.pl/wydzial/historia/>

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2010.
- [2] A.D. Adler, F.R. Longo, J.D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.*, 1967, **32**, 476.
- [3] J.S. Lindsey, I.C. Schreiman, H.C. Hsu, P.C. Kearney, A.M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 827.
- [4] L. Wachholz *Arch. Hist. Fil. Med.*, 1930, **10**, 34.
- [5] J. Widacki, *Stulecie krakowskich detektywów*. Wydawnictwo Prawnicze, Warszawa 1987.
- [6] A. Musiał, M. Zarzecki, R. Gryglewski, J. Urbaniak, T. Bereza, J. Walocha, *Folia Med. Cracov.*, 2017, **57**, 41.
- [7] S. Kościński, *Słownik lekarzów polskich obejmujący oprócz krótkich życiorysów lekarzy polaków oraz cudzoziemców w Polsce osiadłych, dokładną bibliografią lekarską polską od czasów najdawniejszych aż do chwili obecnej*. Warszawa, nakł. autora 1883.
- [8] L. Teichmann, *Z. Ration. Med.*, 1853, **3**, 375.
- [9] M. Takayama, *Kokka Igakkai Zasshi*, 1912, **306**, 463.
- [10] L. Teichmann, *Z. Ration. Med.*, 1856, **8**, 141.
- [11] L. Wachholz, *Vierteljahreschr. Ger. Med.*, 1901, **21**, 226.
- [12] K. Zamiara, *Farm. Pol.*, 2010, **66**, 425.
- [13] L. Wachholz, *Przegl. Lek.*, 1894, **33**, 19.
- [14] L. Wachholz, *Vierteljahreschr. Ger. Med.*, 1914, **47**, 205.
- [15] L. Wachholz, W. Sieradzki, *Zeitschr. f. Medizin.-Beamte*, 1897, 269.
- [16] L. Kaletowa, *Wroc. Stud. Wsch.*, 2017, **21**, 281.
- [17] B. Świątek, *Arch. Med. Sąd. Krym.*, 1997, **47**, 89.
- [18] W. Lampe, *Wiad. Chem.*, 1952, **6**, 141.
- [19] J. Dąbrowski, *Wiad. Chem.*, 1954, **8**, 193.
- [20] I.Z. Siemion, *Wiad. Chem.*, 2004, **57**, 671.
- [21] R.W. Gryglewski, *Wiad. Chem.*, 2015, **69**, 465.
- [22] A. Szwejcerowa, Marceli Nencki. Wyd. 2. Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa 2018.
- [23] W. Wawrzyczek, *Twórcy chemii*, Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warszawa 1959.
- [24] L. Wojtczak, *Kosmos*, 2001, **50**, 179.
- [25] <http://www.nencki.ch/de-unternehmen-geschichte.html>, dostęp 3.11.2020.
- [26] M. Nencki, N. Sieber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1884, **17**, 2267.
- [27] M. Nencki, N. Sieber, *Arch. f. exp. Path. Pharm.*, 1885, **20**, 325.
- [28] M. Nencki, N. Sieber, *Arch. f. exp. Path. Pharm.*, 1888, **24**, 430.
- [29] M. Nencki, N. Sieber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1886, **19**, 410.

- [30] M. Nencki, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1896, **29**, 2877.
- [31] M. Nencki, Gaz. Lek., 1897, **32**, 608.
- [32] M. Nencki, J. Zaleski, Z. Physiol. Chem., 1900, **30**, 384.
- [33] M. Nencki, J. Zaleski, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1901, **34**, 997.
- [34] M. Nencki, L. Marchlewski, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1901, **34**, 1687.
- [35] M.S. Creese, Bull. Hist. Chem., 1998, **21**, 19.
- [36] M. Nencki, Opera Omnia, cz. I 1869-1885, Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig 1904.
- [37] M. Nencki, Opera Omnia, cz. II 1886-1901, Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig 1904.
- [38] Portrety Uczonych. Profesorowie Uniwersytetu Warszawskiego 1915–1945 M–Ż, Wydawnictwo Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, 2016.
- [39] K. Kabzińska, Kwart. Hist. Nauki Tech., 1991, **36**, 71.
- [40] J. Zaleski, Z. Physiol. Chem., 1902, **37**, 54.
- [41] J. Zaleski, Z. Physiol. Chem., 1904, **43**, 11.
- [42] J. Zaleski, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1913, **46**, 1687.
- [43] J. Zaleski, K. Lindenberg, Roczn. Chem., 1924, **4**, 31.
- [44] K. Lindenberg, O postaciach krystalicznych estrów heminy i mezoeminy i estrów protoporfiryny, Polskie Towarzystwo Chemiczne, Warszawa, 1933.
- [45] W.S. Ostrowski, Acta Physiol Pol., 1987, **38**, 109.
- [46] E. Schunck, L. Marchlewski, Liebigs Ann., 1894, **284**, 81.
- [47] E. Schunck, L. Marchlewski, Liebigs Ann., 1896, **290**, 306.
- [48] L. Marchlewski, Rozpr. Wydz. Mat.-Przyr., 1902, **42A**, 4.
- [49] L. Marchlewski, Biochem. Z., 1907, **3**, 320.
- [50] L. Marchlewski, J. Robel, Biochem. Z., 1911, **34**, 275.
- [51] L. Marchlewski, Z. Physiol. Chem., 1904, **41**, 33.
- [52] L. Marchlewski, J. Wieruchowska, Bull. Internat. Acad. Pol. Sci., Series A, 1929, 65.
- [53] T. Dziedzic, Zesz. Nauk. Uniw. Jag. Prace Hist., 2012, **139**, 125.
- [54] <https://www.gov.pl/web/ies/nagroda-robla>, dostęp 8.11.2020.
- [55] M. Sarnecka-Keller, Kwart. Hist. Nauki Tech., 1963, **8**, 257.
- [56] B. Skarżyński, W. Ostrowski, A. Niewiarowska, Z. Żak, Acta. Biochim. Polon., 1955, **2**, 115.
- [57] B. Skarżyński, O Jędrzeju Śniadeckim, Wiedza Powszechna, Warszawa 1955.
- [58] https://forumakademickie.pl/fa-archiwum/archiwum/98/9/artykuly/23-rody_uczone.htm, dostęp 8.11.2020.
- [59] <https://docplayer.pl/6895795-Smak-zycia-portret-z-przodkami-w-tle.html>, dostęp 8.11.2020.

Praca wpłynęła do Redakcji 14 stycznia 2021 r.