

STEFAN JERZY SMOLIŃSKI

(1915–1983)

Chemik organik



Stefan Smoliński urodził się 30 maja 1915 roku w Piotrkowie Trybunalskim, jako syn Wandy z Seredów i Witolda, urzędnika Izby Skarbowej. Egzamin dojrzałości zdał w Męskim Gimnazjum Humanistycznym w Piotrkowie Trybunalskim (1932). W tym samym roku rozpoczął studia na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu Warszawskiego, które z powodu trudności finansowych przerwał w roku 1934. W dwa lata później (1936) podjął ponownie studia chemiczne na Politechnice Warszawskiej. W roku 1939 rozpoczął wykonywanie pracy magisterskiej w Zakładzie Technologii Chemicznej i Węglowodanów pod kierunkiem prof. W. Smoleńskiego. Jednak zburzenie budynku laboratorium na początku wojny uniemożliwiło mu dokończenie pracy magisterskiej. Pierwsze lata okupacji spędził w Rudzie Pabianickiej, zajmując się m.in. tajnym nauczaniem (grupa prof. Katry). W roku 1941 – wraz z żoną – zmuszony został do ucieczki i pozostałe lata wojny spędził w Zakopanem, pracując do roku 1943 w Miejskim Urzędzie Budowlanym, a następnie od sierpnia 1944 roku jako chemik w Laboratorium Zuberera w Krynicy. W marcu 1945 roku został studentem chemii na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu Jagiellońskiego, pracując równocześnie (do listopada 1945) w firmie dr. Wandera w Krakowie. W tym samym roku rozpoczął pracę naukowo-dydaktyczną jako młodszy asystent w II Zakładzie Chemicznym Uniwersytetu Jagiellońskiego, kierowanym przez doc. Jana Moszewa. Dyplom magistra chemii uzyskał (1947) na podstawie pracy *Synteza i przemiany nowych połączeń typu 2-arylo-4-aryloaminochinoliny*. Stopień doktora uzyskał (1951) w Uniwersytecie Jagiellońskim na podstawie dysertacji *Studia nad syntezą nowych substancji antyhistaminowo czynnych*, zaś stopień doktora habilitowanego (1966) za pracę *Studia nad reakcjami bromohydrin pentaerytrytu z pewnymi fenolami*.

W II Zakładzie Chemicznym i Katedrze Chemii Organicznej UJ spełniał kolejno obowiązki starszego asystenta (1948–1953) i adiunkta (1953–1968). Po zatwierdzeniu (1967) stopnia naukowego docenta nauk chemicznych w zakresie chemii organicznej został powołany (1968) na stanowisko docenta. Tytuł i stanowisko profesora uzyskał w roku 1974.

W latach 1959–1961 pracował jako stypendysta Fundacji Rockefellera w laboratorium prof. V. Preloga na Politechnice (ETH) w Zurychu, a następnie jako stypendysta firmy F. Hoffmann – La Roche na Uniwersytecie w Zurychu pod kierunkiem prof. A. Dreidinga. Był członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Polskiego Towarzystwa Biochemicznego, Prezesem Polskiego Związku Zwalczenia Astmy i innych Chorób Alergicznych.

Za swą działalność naukową i dydaktyczną trzykrotnie uzyskał nagrody Ministra Nauki, Szkolnictwa Wyższego i Techniki. Uhonorowany został Złotym Krzyżem Zasługi oraz Krzyżem Kawalerskim Orderu Odrodzenia Polski.

Zmarł w Krakowie 3 kwietnia 1983 roku, pochowany został na cmentarzu Rakowickim.

Działalność naukowa

1. *Ogólna charakterystyka, zakres badań* – Głównym przedmiotem badań Smolińskiego były zagadnienia związane z syntezą, stereochemią i konformacją połączeń spi-

ranowych. Badanie zjawisk typu transmisji konformacyjnej i spirokoniugacji w tej klasie połączeń.

2. *Nauczyciele i działalność w szkołach naukowych* – W czasie studiów i pierwszych lat pracy w UJ mistrzem Smolińskiego był niewątpliwie prof. J. Moszew. Duży wpływ na tematykę jego badań nad połączeniami antyhistaminowymi, na podstawie których otrzymał stopień doktora, miał prof. M. Obtułowicz. Współpraca z laureatem nagrody Nobla prof. V. Prelogiem (ETH, Zurych) oraz prof. A. Dreidingiem (Uniwersytet w Zurychu) ukierunkowały jego zainteresowania stereochemią organiczną i analizą konformacyjną.

3. *Najważniejsze osiągnięcia – podział na poszczególne dziedziny*

Badania nad związkami o działaniu antyhistaminowym

Po uzyskaniu stopnia doktora prowadził badania nad syntezą połączeń o działaniu fizjologicznym „starając się nie tylko znaleźć skuteczne metody syntezy takich połączeń, ale równocześnie przeanalizować zależności w działaniu tych połączeń od ich składu i budowy, aby tą drogą dochodzić do teoretycznych uogólnień” (cytat z opinii prof. Jana Moszewska o pracach dr. Smolińskiego z dnia 18 lutego 1958 roku).

Synteza i stereochemia nowych systemów spiranowych

Podstawowym nurtem badawczym prowadzącym do jego głównych osiągnięć były prace, nad syntezą nowych połączeń spiranowych. Opisał w swych pracach syntezę kilkudziesięciu nowych systemów spiranowych i ustalił ich dominującą konformację. Na podkreślenie zasługuje zastosowanie teorii Tinoco opracowanej dla polipeptydów i białek do ustalania konformacji małowcząsteczkowych połączeń. Badania te realizowane przy braku dostępu do nowoczesnej aparatury zwracają uwagę na warstwę interpretacyjną. Kolejnych trzynaście publikacji opisujących wyniki uzyskane w latach 1966–1977 opublikował w *Tetrahedron*, wiodącym w świecie czasopiśmie z zakresu chemii organicznej. Nie jest zbyt łatwe wybranie najważniejszych osiągnięć Smolińskiego, gdyż każda kolejna publikacja wносиła istotny wkład do wiedzy o spiranach, jednak studia nad transmisją konformacyjną i spirokoniugacją wydają się być najcenniejsze w jego dorobku.

Działalność dydaktyczna, popularyzacja

Od roku 1970 prowadził wykłady monograficzne i specjalizacyjne z zakresu stereochemii i analizy konformacyjnej oraz reguł Woodworda-Hoffmanna. W swoich wykładach prowadzonych ze swadą i ogromnym zaangażowaniem emocjonalnym przekazywał nie tylko najważniejsze osiągnięcia chemii organicznej, ale, co równie istotne, całą swoją pasję badacza. Pod jego kierunkiem wykonanych zostało około pięćdziesięciu prac magisterskich.

Badania nad połączeniami antyhistaminowymi, które były podstawą jego pracy doktorskiej, pociągnęły za sobą wieloletnią działalność Smolińskiego w Polskim Związku Zwalczenia Astmy i innych Chorób Alergicznych. Była to działalność polegająca na publikowaniu materiałów informacyjnych dla pacjentów oraz organizowaniu sesji

naukowych dla lekarzy popularyzujących nowe formy leczenia. Był autorem scenariusza filmu popularnonaukowego *Analiza konformacyjna przez obiektyw*.

Uczniowie – Był promotorem trzynastu przewodów doktorskich. Spośród doktorantów i współpracowników Smolińskiego stopień doktora habilitowanego uzyskali: Janusz Jamrozik (doc. UJ), Jerzy L. Mokrosz (prof. PAN), Maria Mokrosz (doc. PAN), Barbara Rys (UJ).

Charakterystyka osobowości

S. Smolińskiego cechowała konsekwencja i wytrwałość w realizacji swoich planów badawczych oraz fascynacja uprawianą dziedziną wiedzy. Żywo reagował Smoliński na wydarzenia zachodzące w kraju. W roku 1976 po wydarzeniach radomskich znalazł się wśród polskich intelektualistów, którzy podpisali list do władz PRL, występując w obronie robotników. Poza zainteresowaniami naukowymi był Smoliński miłośnikiem sztuki – malarstwa i grafiki, a zwłaszcza architektury gotyckiej. W artykule opublikowanym w „Kierunkach” nr 1/1124 z 1.I.1978 *O integrację nauk* napisał Smoliński: „Połączenie sfery humanistyki z myśleniem naukowym, z intelektualnym dociekaniem tajemnic świata przyrody, prowadzi do syntezy kreatywnych możliwości człowieka, do ludzkiej pełni.” Do tej pełni w swoim życiu zdążył.

Bibliografia prac

Był autorem około pięćdziesięciu publikacji naukowych i jednego patentu.

Do najważniejszych prac S. Smolińskiego można zaliczyć:

1. *Spirane I. Eine neue Reaktion zur Darstellung des 3,3'-Spirobichroman Systems; Der Hypochromismus in Spiranen*, Tetrahedron, 22, 1966, s. 199–207.
2. *Spirans XIII, UV-Absorption of some spirans*, Tetrahedron, 33, 1977, s. 1219–1226.
3. *Spirochromans* (rozdz. X w tomie 36 monografii *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, New York 1981).
4. *Spiroconjugation in heteraspirans studied by UV and ¹³C NMR spectra*, Bull. Soc. Chem. Japan, 55, 1982, s. 1106–1111.

Opracowania bibliograficzne

1. J. Mirek, *Zarys historii Zakładu Chemii Organicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego (1891–1983)*, Zesz. Nauk. UJ, Prace Chem., z. 31, 1988, s. 83,
2. B. Rys, *Smoliński Stefan Jerzy* [w:] *Polski Słownik Biograficzny* (w druku).
3. B. Rys, *Smoliński Stefan Jerzy* [w:] *Encyklopedia Krakowa* (w druku).

Prof. dr. J. Moszowski,
miejscu listowni i wy-
chowawcy, z wyrazami
najzyczliwej cześci i wdzięczności.
Kraków, 6. XII 1961

O PEWNEJ REAKCJI ZAMKNIĘCIA PIERŚCIENIA CHROMANU

Stefan SMOLIŃSKI

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Kondensując gwajakolan sodu z dwubromohydryną lub trójbromohydryną pentaerytrytu otrzymano związek, któremu przypisano wzór nie opisanego dotychczas 3-dwuhydroksymetylo-8-metoksychromanu.

При конденсации гваяколята натрия с дибромгидрином или с трибромгидрином пентаэритрита получено соединение, которому приписана формула не описанного 3-диоксиметил-8-метоксичромана.

A compound, of the formula of 3-dihydroxymethyl-8-methoxy-chroman not described till now in chemical literature was obtained by the condensation of sodium guaiacol with dibromohydrin resp. tribromohydrin of pentaerythritol.

Stosując metodę syntezy mono i dwueterów pentaerytrytu, podaną poprzednio¹⁾, zajęto się reakcją kondensacji gwajakolanu sodu i izoeugenolanu sodu z dwubromohydryną pentaerytrytu.

W pierwszym przypadku chodziło o otrzymanie „skrzyżowanej” mioskiny (3-o-metoksyfenoksypropandiolu-1,2), w drugim o połączenie różniące się od poprzedniego o jedną grupę propenylową (skonjugowaną z pierścieniem aromatycznym).

W obu przypadkach nie udało się otrzymać spodziewanych eterów.

W wyniku kondensacji gwajakolanu sodu z dwubromohydryną pentaerytrytu otrzymano związek (I) o t.t. 140°. Ten sam produkt uzyskano działaniem trójbromohydryny pentaerytrytu na gwajakolan sodu.

Związek ten nie zawiera bromu, zawiera natomiast dwie grupy alkoholowe, co stwierdzono przeprowadzając go w bis-3,5-dwunitrobenzoesan o t.t. 230°.

Próba z chlorkiem glinu w suchym chloroformie na obecność układu aromatycznego (benzenu) dała wynik pozytywny.

Te własności chemiczne otrzymanego połączenia (I) jak i wyniki jego analizy elementarnej każą przyjąć następujący schemat reakcji:

CHAPTER X

Spirochromans

S. SMOLINSKI

Institute of Chemistry, Jagiellonian University, Kraków, Poland

I. Introduction	373
II. 2,2'-Spirobichroman and its Derivatives	373
1. 2,2'-Spirobichroman	373
A. Preparation	373
B. Properties	374
2. Alkyl-2,2'-spirobichromans	374
A. Preparation	374
B. Properties	377
3. Other 2,2'-Spirobichromans	377
A. Preparation	377
B. Properties	378
4. Uses	378
III. Chromans Spiroannulated at C-2 with Homocyclic Systems	379
1. Spiro[chroman-2,1'-cyclohexanes] and Spiro[chroman-2,1'-cyclopentan]-6-ols	379
2. Spiro[chroman-2,1'-cyclohexa-3',5'-dien and -4'-en]-2'-ones	380
3. Spiro[chroman-2,1'-cyclohexa-2',5'-dien]-4'-ones	383
4. Spiro[chroman-2,1'-naphthalene]	385
5. Spiro[chroman-2,7'- Δ^5 -androstene] Derivative	386
6. Uses	386
IV. Chromans Spiroannulated at C-2 with Heterocyclic Systems	387
1. With Monoheterocycles	387
A. Spiro[chroman-2,2'-(5'H)-furan]-5'-ones	387
B. Spiro[chroman-2,2'-(1,3)dithiolan]	388
C. Spiro[chroman-2,2'-(2H)pyran]	389
D. Derivatives of Spiro[chroman-2,4'-(1'H)-pyrimidine]-2'[3'H]-one or -thione	389
2. Chromans, Benzochroman, and Dibenzochromans Spiroannulated at C-2 with Condensed Heterocycles	390
A. Spiro[chroman-2,1'-(2'H)-xanthen]-2'-ones	390
B. Spiro[chroman-2,4'-(4'aH)-[3H]-xanthen]-3'-one	394
C. 4-Substituted Spiro[chroman-2-heterocycles]	395
a. 4-Substituted Spiro[chroman-2,9'-(9H)xanthene]	395
b. 4-Substituted Spiro[chroman-2,2'-indolines]	396
c. 4-Substituted Spiro[benzothiazole-2(3H),2'-chromans]	398

SPIRANS—XIII

UV—ABSORPTION OF SOME SPIRANS

S. SMOLINSKI, J. KOPCZYŃSKI, J. MORZEK, M. JAWORSKI, M. JAWORSKI and E. WĘKIERA

Strochemia Laboratory, Institute of Chemistry Jagiellonian University, Cracow, Poland

(Received in UK 23 July 1974; Accepted for publication 11 October 1974)

Absorbance-UV absorption spectra of some spirans and their "half compounds" have been obtained and their comparison has allowed the dominating conformation to be defined for respective spirans.

In our investigations concerning UV measurements of the spiran system and its "half compounds" the helical conformation of the spiran system is dominant in the systems showing hyperchromism. The absorption curves for both compounds have the same shape and the following values of extinction coefficients at λ_{max} were as follows: 1.15 × 10⁴ l/mole-cm for spiran I and 1.18 × 10⁴ l/mole-cm for spiran II whose dominant conformation is known as tubifoliated hyperchromism, i.e. the relationship of λ_{max} to λ_{max}^0 is 1.15 and 1.18, respectively. The λ_{max} for spiran VII measured in CH₂Cl₂ and at $\lambda_{max}^0 = 217$ nm was 1.05 × 10⁴ l/mole-cm. The λ_{max} for spiran VIII was 1.0 × 10⁴ l/mole-cm. The 330nm 1:1.19 for spiran VIII has been explained as an effect of conformational transmission.

It has been shown that UV absorption curves of the compound that is not a "half compound" of a respective spiran, but possesses the same chromophore as the spiran, coincide with the UV curve of the spiran.

It has been shown that the "half compounds" should include some other kinds of geometries and other spiran systems. For this purpose the UV absorption spectra of spirans 1 and 2 were measured and compared. As it is generally known the two spirans both halves orthogonal to each other. In Fig. 1 the absorption curves of spirans 1 and 2 are shown. The extinction coefficients of spirans 1 and 2, obtained according to Chart 1, are 1.15 × 10⁴ l/mole-cm and 1.18 × 10⁴ l/mole-cm, respectively. The relationship of extinction coefficients of these two derivatives is, for λ_{max} , 26.52:27.0 nm 1:1.15, $\lambda_{max}^0 = 265$ nm and $\lambda_{max}^0 = 260$ nm 1:1.19. This relationship is similar to that of spirans I and II. The low value of the extinction coefficients of spirans 1 and 2 and the tubifoliated shift is considered to be caused by the hyperchromism of spirans 1 and 2.

In turn it was decided that out of a number of the lately prepared spirans containing 8 atoms one should choose spiran V, which has the same chromophore as the dominating conformation of spirans I and II, but in which the mutual influences would take place "through-bond". Thus out of this number of spirans, spiran I was selected since it was also possible to obtain its "half-compound" 2.

In paper on Fig. 1 there is no sign 2x on the absorption curve and compound 3 indicates a high degree of hyperchromism. Both curves are of the same shape and the lack of

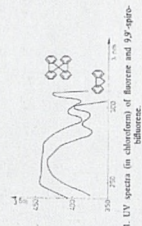
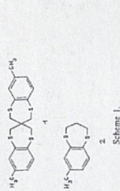


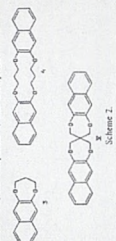
Fig. 1. UV spectra (in chloroform of benzene and 95% ethanol) of spirans 1 and 2.



Scheme 1.

Orthogonal geometry has been ascribed in compound 1 assuming that the dominant conformation for compound 2 is the chiral-conformation similar as for unsaturated spirans. The UV spectra for compounds 1 and 2 (Fig. 2) show the existence of only a small degree of hyperchromism, the extinction coefficients of spirans 1 and 2 being 1.15 × 10⁴ l/mole-cm (1 g × 2.54 to $\lambda_{max}^0 = 257$ nm (1 g × 3.38) 1:1.29.

The result of comparing the UV absorption spectra for spiran V, obtained earlier, its "half compound" 3 and the compound 4, i.e. compound 4, was a surprise.



Scheme 2.

The relationship of extinction coefficients for spiran V and compound 3 indicates a high degree of hyperchromism. Both curves are of the same shape and the lack of

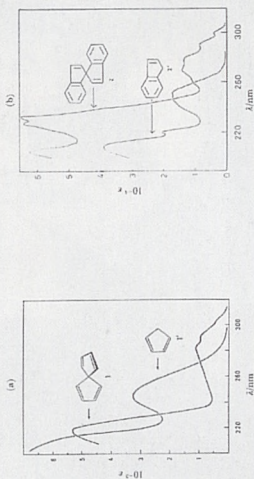
Spirans. XXII.¹⁾ Spiroconjugation in Heterospirans Studied by UV and ¹³C-NMR SpectraStefan Smoliński,¹⁾ Michal Balajt, Hiizu Kawada,²⁾ Tadashi Sugawara,¹⁾ Yuzo Kawada,²⁾ and Michiko Imamura,¹⁾¹⁾Structural Laboratory, Institute of Chemistry, Jagiellonian University, Krakow, Poland
²⁾Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University, 2-2-1 Miyama, Funabashi 274 (Received May 12, 1981)

UV and ¹³C-NMR spectra of spirocyclic ortho-carbonates, a spiro(hemimidepin) and a spiro(bisphosphorane) have been measured and compared with those of the "half compound" to see the spiroconjugation effect. Whereas batho- and hyperchromism are usually brought about by spiroconjugation, hypso- and hypochromism are usually brought about by spiroconjugation. The downward shift of the absorption maximum for the nautic effect is considered to be operative in attenuating the electron release from the ortho-carbonate moiety to the benzene chromophore. The downward shifts of 20–23 and ca. 40 ppm were noted for the corresponding methylene carbons of free half compounds. The largest paramagnetic shift of 66.3 ppm is observed for the ortho-carbonate and attributed to the presence of the low-lying d-orbitals due to through-space interaction of the four sulfur atoms.

Stimulated by the concept of spiroconjugation put forward by Simmons and Fukuoka,^{2) and by Hoffmann and Anandam which enhances the number of mesomeric structures of the "half compound,"^{3) we have measured the UV and ¹³C-NMR spectra of a spirocyclic ortho-carbonate and the mechanism of such conjugative effects. UV absorption and photoelectron spectroscopy have proved to be most instrumental in studying spiroconjugation. The effect of spiroconjugation can be compared with that of hyperchromism. The effect of spiroconjugation on the absorption spectra of spirans is shown by comparing the UV spectra of the spiran and its half moiety, cyclopentadiene (1). A large bathochromic shift (35 nm) in the long-wavelength band of spiran I (2) is observed. The H(1) band in the absorption spectra of spiran compounds have revealed that the splitting pattern in the low-energy region provides a measure of spinning of occupied MOs into the unoccupied MOs. The energy of the H(1) band is 19.3, 0.57, and 0.3 eV for 1, 3,3'-spirobiphenyl(3) and 9,9'-spirobiphenyl(4), respectively,^{4) showing that}}}

Results and Discussion

UV Spectra. Typical absorption spectra are given in Fig. 1. The data for the absorption maxima



Strony tytułowe wybranych prac S. Smolińskiego z lat 1977–1982 opublikowanych w czasopiśmie „Tetrahedron” i „Bull. Soc. Chem. Japan”



Prof. Smoliński podczas promocji doktorskiej Barbary Rys w Auli Collegium Novum, 1979 r.