

## РІШЕННЯ СПЕЦІАЛІЗОВАНОЇ ВЧЕНОЇ РАДИ ПРО ПРИСУДЖЕННЯ СТУПЕНЯ ДОКТОРА ФІЛОСОФІЇ

Разова спеціалізована вчена рада в Інституті органічної хімії Національної академії наук України (м. Київ) прийняла рішення про присудження **Трибрату Олександрю Олександровичу** наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – “Природничі науки” на підставі прилюдного захисту дисертації “Синтез та властивості функціоналізованих внутрішньохіральных калікс[4]аренів” за спеціальністю 102 – “Хімія” 10 січня 2023 року.

**Трибрат Олександр Олександрович**, 01.08.1994 року народження, громадянин України, освіта повна вища. У 2018 році закінчив Київський національний університет імені Тараса Шевченка за спеціальністю “хімія”, спеціалізація “органічна хімія”.

У 2022 році закінчив аспірантуру у відділі хімії макроциклічних сполук Інституту органічної хімії НАН України.

Працює інженером у відділі хімії макроциклічних сполук Інституту органічної хімії НАН України до цього часу.

Дисертацію виконано у відділі хімії макроциклічних сполук Інституту органічної хімії НАН України, м. Київ.

*Науковий керівник: Єсипенко Олександр Адольфович*, кандидат хімічних наук, старший дослідник, старший науковий співробітник відділу хімії макроциклічних сполук Інституту органічної хімії НАН України, м. Київ.

Здобувач має 25 наукових публікацій за темою дисертації, з них **6 статей** у міжнародних та українських фахових наукових виданнях, а також тези доповідей на 19 міжнародних та українських конференціях:

1. Karpus, A.; Yesyenko, O.; Cherenok, S.; Boiko, V.; Kalchenko, O.; Voitenko, Z.; **Tybrat, O.**; Poli, R.; Daran, J.-C.; Manoury, E.; Kalchenko, V. Chiral phosphorus-containing calixarenes. *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **2019**, 194 (4-6), 471-475. (Оглядова стаття)
2. Yesyenko, O. A.; Osipova, A. O.; **Tybrat, O. O.**; Kravchenko, S. O.; Usachov, O. M.; Dyakonenko, V. V.; Ryabitskii, A. B.; Pirozhenko, V. V.; Shishkina, S. V.; Rozhenko, A. B.; Kalchenko, V. I. Synthesis and enantioselective properties of stereoisomers of inherently chiral propyloxy-oxyloxy-calix[4]arene acetic acids. *Tetrahedron* **2021**, 80, article 131894.
3. **Tybrat, O. O.**; Yesyenko, O. A.; Shishkina, S. V.; Rusanov, E. B.; Karpichev, E. A.; Kalchenko, V. I. 25-Propyloxy-26,27-dibenzoyloxy-calix[4]arene as precursor of inherently chiral calixarenes with AB and ABC substitution patterns at the upper rim. *European Journal of Organic Chemistry* **2021**, 28, 3912-3919.
4. Kalchenko, O. I.; **Tybrat, O. O.**; Yesyenko, O. A.; Dyakonenko, V. V.; Shishkina, S. V.; Kalchenko, V. I. Inherently chiral dialkyloxy-calix[4]arene acetic acids as enantiodiscriminating additives for high-performance liquid chromatography separation of D,L-amino acids. *Chirality* **2021**, 33 (10), 722-730.

5. Kazantseva, Z. I.; Koshets, I. A.; **Trybrat, O. O.**; Yesypenko, O. A.; Kalchenko, V. I. Recognition of 1-phenylethylamine enantiomers by thin solid films of inherently chiral calix[4]arene. *Chirality* **2021**, 33 (10), 703-709.
6. Yesypenko, O. A.; **Trybrat, O. O.**; Vashchenko O. O.; Suikov, S. Yu. Influence of the configuration of an asymmetric carbon center on the parameters of the nuclear magnetic resonance spectra of inherently chiral N-(1-phenylethyl)amides of calix[4]arene acetic acids: determination of the absolute stereochemical configuration of the macrocycle. *Theoretical and Experimental Chemistry* **2022**, 58 (1), 54-60.

У дискусії взяли участь голова і члени спеціалізованої вченої ради та присутні на захисті фахівці:

**Кулініч Андрій Володимирович**, доктор хімічних наук, старший дослідник, с.н.с. відділу кольору та будови органічних сполук Інституту органічної хімії НАН України, м. Київ, оцінка позитивна, без зауважень.

**Онисько Петро Петрович**, доктор хімічних наук, професор, завідувач відділу хімії елементоорганічних сполук Інституту органічної хімії НАН України, м. Київ, надав позитивну рецензію із зауваженнями:

1. При дослідженні функціоналізації каліксаренів в деяких випадках автором отримані дещо неочікувані результати: незвично легке перетворення фрагменту  $\text{CH}_2\text{OH}$  у  $\text{CH}_2\text{OMe}$  (схема 3.11), іпсо-заміщення бромом нітрогрупою (схема 3.22). Було б доцільним пояснити, наскільки типовими є такі перетворення, чи це специфічний вплив платформи каліксарену?
2. Автором одержані біологічно перспективні каліксарени із гідроксифосфонатними (3.21), метиленбісфосфонатними (3.24) та кетофосфонатними групами (3.27), але тільки як суміші діастереомерів, або енантіомерів. Було б доцільним одержати індивідуальні стереоізомери та порівняти їх біологічну активність.

**Костюк Олександр Миколайович**, доктор хімічних наук, професор, завідувач відділу хімії фосforoорганічних сполук Інституту органічної хімії НАН України, м. Київ, надав позитивну рецензію із зауваженнями:

1. Абсолютна конфігурація ізомерних форм амідів **2.4a** та **2.4b** була визначена за допомогою ЯМР спектроскопії. Автор посилається на відомі аналогічні калікс[4]арен **2.4г**, які були синтезовані раніше і абсолютна конфігурація яких була визначена за допомогою РСА. Тобто, метод ЯМР навряд чи можливо застосовувати самостійно для визначення абсолютної конфігурації, в той же час цей метод підходить для визначення абсолютної конфігурації дуже близьких аналогів.
2. У дисертаційній роботі для дослідження вибрані енантіомерні пари сполук-аналітів **G1-G7**. На мій погляд, слід було б детальніше пояснити цей вибір, пояснити, чому ці сполуки важливі і їх варто досліджувати.
3. Автор синтезував низку сполук як по верхньому, так і по нижньому вінці калікс[4]арену, було б добре порівняти, який з цих підходів більш перспективний і чому.

**Комаров Ігор Володимирович**, доктор хімічних наук, професор, директор Інституту високих технологій Київського національного університету імені Тараса Шевченка, м. Київ, надав позитивний відгук із зауваженнями:

1. Діастереомерна чистота отриманих похідних, де є хіральні допоміжні групи доказана беззаперечно. Однак, у дисертаційній роботі мало деталей щодо аналізу енантіомерної чистоти кінцевих внутрішньохіральних каліксаренів. Чи використовувалися для валідації аналітичних методів рацемати?
2. В роботі зустрічаються окремі помилки друку (наприклад, часто зустрічається слово «стереоізомерні»).

**Колодяжна Анастасія Олегівна**, доктор хімічних наук, старший дослідник, старший науковий співробітник відділу фізіологічно-активних сполук Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, м. Київ, надала позитивний відгук із зауваженнями:

1. В усій роботі, подекуди в схемах і тексті зустрічаються назви розчинника українською мовою – ДМФА, як на ст. 57, схема 1.29, ст. 70, схема 2.4 і т. д. В той же час, в інших схемах зустрічається вже англійська назва – DMF, як на ст. 65, схема 2.1. На мій погляд, доцільніше було б зберегти один стиль в усій роботі.
2. Також зустрічаються скорочення оцтової кислоти – AcOH (ст. 55, 61) і в деяких випадках, сечовина пишеться хімічною формулою –  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Згадані зауваження мають технічний чи уточнюючий характер і не впливають на загальну високу оцінку дисертаційної роботи Трибрата Олександра Олександровича.

**Загальна оцінка роботи і висновок.** Дисертаційна робота **Трибрата Олександра Олександровича** “Синтез та властивості функціоналізованих внутрішньохіральних калікс[4]аренів” є завершеним і самостійним науковим дослідженням, що розв’язує *актуальне наукове завдання*, а саме розроблення ефективних методів синтезу оптично чистих внутрішньохіральних калікс[4]аренів, що містять хіральний фрагмент на нижньому або верхньому вінцях макроциклу; встановлення потенціалу практичного використання таких сполук в хіральних технологіях. *Практичне значення одержаних результатів* полягає в розробленні та оптимізації методик синтезу внутрішньохіральних по нижньому вінцю диалкілокси-калікс[4]ареноцтових кислот шляхом послідовного алкілювання фенольних гідроксильних груп. Використанні енантіодискримінуючих властивостей цих кислот для можливості створення хіральних хроматографічних фаз та хемосенсорів на їх основі. Розробці ефективного методу синтезу калікс[4]аренів з асиметричним розташуванням замісників на верхньому вінці шляхом послідовного регіоселективного гідролізу 26,27-добензоїлокси-калікс[4]аренів та заміщення *para*-положень фенольних кілець.

У дисертаційній роботі Трибрата Олександра Олександровича та його наукових публікаціях не виявлено порушень академічної доброчесності. Одержані результати є науково обґрунтованими й достовірними, вони повністю

