

Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0526U000288

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 17-09-2026

Статус: Запланована

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:



II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Єсипенко Олександр Адольфович

2. Oleksandr A. Yesypenko

Кваліфікація: к. х. н., с.д., 02.00.03

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-2290-4249

Вид дисертації: доктор наук

Аспірантура/Докторантура: ні

Шифр наукової спеціальності: 02.00.03

Назва наукової спеціальності: Органічна хімія

Галузь / галузі знань: Не застосовується

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Не застосовується

Дата захисту: 29-10-2026

Спеціальність за освітою: Технологія основного органічного і нафтохімічного синтезу

Місце роботи здобувача: Інститут органічної хімії Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417325

Місцезнаходження: вул. Академіка Кухаря, Київ, 02094, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): Д 26.217.01

Повне найменування юридичної особи: Інститут органічної хімії Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417325

Місцезнаходження: вул. Академіка Кухаря, Київ, 02094, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Інститут органічної хімії Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417325

Місцезнаходження: вул. Академіка Кухаря, Київ, 02094, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 31.21.15, 31.21.25.07, 31.21.29.13, 31.21.17

Тема дисертації:

1. Синтез, структура та енантіорозпізнавальні властивості внутрішньохіральных калікс[4]аренів.
2. Synthesis, structure and enantio recognition properties of inherently chiral calix[4]arenes.

Реферат/анотація:

1. Дисертаційна робота присвячена розробці препаративних методів синтезу внутрішньохіральных калікс[4]аренів, отриманню їх стереоізомерно чистих форм, визначенню просторової структури і абсолютної cS/cR стереохімічної конфігурації макроциклу, дослідженню енантіорозпізнавальних властивостей, розробці енантіоселективних сенсорів та органокаталізаторів асиметричного синтезу. Для отримання внутрішньохіральных калікс[4]аренів із асиметрично заміщеним нижнім вінцем були розроблені методи постадійного регіоселективного алкілювання гідроксильних груп калікс[4]арену в присутності різних за природою основ. Знайдено оптимальні умови моноалкілювання тетрагідрокси-трет-бутил-калікс[4]аренів через утворення мононатрієвої солі під дією метилату натрію як основи. Розроблено препаративний метод проксимального алкілювання моноалкокси-трет-бутил-калікс[4]аренів у системі насичений водний розчин гідроксиду натрію/ДМСО (1:7). Показано, що безводний гідроксид барію в ДМФА є оптимальною основою для

моноалкілювання діалкокси-трет-бутил-калікс[4]аренів. Алкілюванням триалкокси-калікс[4]аренів у присутності гідриду натрію або гідроксиду натрію отримані тетразаміщені внутрішньохіральні калікс[4]арени. Знайдено препаративний метод синтезу моноацильованих калікс[4]аренів шляхом дистального діацилювання тетрагідрокси-трет-бутил-калікс[4]арену на першій стадії та селективного деацилювання продукту при дії метилату натрію в ДМФА на другій стадії. Розроблено ефективний метод видалення хіральної 1-фенілетиламідної групи дією гідроксиду барію в суміші н-бутанол/ДМСО при одержанні внутрішньохіральних калікс[4]арен-оцтових кислот. Із використанням розроблених методів селективного алкілювання синтезовано внутрішньохіральні алкокси-трет-бутил-калікс[4]арени з двома, трьома та чотирма замісниками на нижньому вінці, що мають АВНН, ААВН, АВСН або АВCD тип заміщення. Застосування оптично чистої форми N-(1-фенілетил)аміду бромоецтової кислоти як алкілюючого агента дало змогу отримати діастереомерні пари амідів алкокси-калікс[4]арен-оцтових кислот. Відпрацьовано умови розділення цих діастереоізомерів колонковою хроматографією або кристалізацією. Методом РСА визначені структури та абсолютні cS/cR стереохімічні конфігурації каліксаренового макроциклу отриманих сполук. Сформульовані правила визначення cS/cR конфігурації макроциклів у діастереомерах N-(1-фенілетил)амідів калікс[4]арен-оцтових кислот за даними спектрів ЯМР. Розроблено препаративний метод синтезу 25-пропілокси-26,27-добензоїлокси-калікс[4]арену. Вивчено можливості функціоналізації пара-позицій цього макроциклу та знайдено умови постадійного регіоселективного дебензоїлювання одержаних продуктів із метою асиметричної функціоналізації верхнього вінця. Розроблено метод синтезу індивідуальних стереоізомерів 25-N-(1'-фенілетил)амінокарбонілметилокси-26,27-добензоїлокси-калікс[4]арену та встановлено їх абсолютну конфігурацію. Досліджено реакції регіоселективної функціоналізації таких сполук. Методами ЯМР, високоефективної рідинної хроматографії та кварцового мікробалансу вивчено енантіорозпізнавальні властивості внутрішньохіральних калікс[4]арен-оцтових кислот стосовно низки хіральних аміновмісних сполук.

2. The dissertation work is devoted to the development of preparative methods for the synthesis of inherently chiral calix[4]arenes and the preparation of their stereoisomerically pure forms, the determination of the spatial structure and absolute cS/cR stereochemical configuration of the macrocycle, the study of the enantiorecognition properties of the synthesized compounds, the development of enantioselective sensors and organocatalysts for asymmetric synthesis. To obtain new inherently chiral calix[4]arenes with an asymmetrically substituted lower rim, methods for the stepwise regioselective alkylation of hydroxyl groups of calix[4]arene in the presence of bases of different nature were developed. Optimal conditions for the monoalkylation of tetrahydroxy-tert-butyl-calix[4]arenes through the formation of a monosodium salt with sodium methylate as a base were found. A preparative method for the proximal 1,2-alkylation of monoalkoxy-tert-butyl-calix[4]arenes in the system saturated aqueous solution of sodium hydroxide/DMSO (1:7) was developed. It was shown that anhydrous barium hydroxide in DMF is the optimal base for the monoalkylation of dialkoxy-tert-butyl-calix[4]arenes. Alkylation of trialkoxy-calix[4]arenes in the presence of sodium hydride or sodium hydroxide afforded tetrasubstituted inherently chiral calix[4]arenes. A preparative method for the synthesis of monoacylated calix[4]arenes was developed by distal diacylation of tetrahydroxy-tert-butyl-calix[4]arene with carboxylic acid chlorides in the presence of potassium carbonate and subsequent selective removal of one acyl group by the action of sodium methylate in DMF solution. An efficient method for removing the chiral 1-phenylethylamine group using barium hydroxide in a solution of n-butanol/DMSO was devised for the preparation of inherently chiral calix[4]arene-acetic acids. Using the developed methods of selective alkylation, inherently chiral alkoxy-tert-butyl-calix[4]arenes with two, three and four substituents on the lower rim, which had the ABHH, AABH, ABCH or ABCD substitution type, were synthesized. When the optically pure form of N-(1-phenylethyl)bromoacetic acid amide as an alkylating agent was using, diastereomeric pairs of alkoxy-calix[4]arene-acetic acid amides were obtained. The conditions for the separation of diastereoisomers by column chromatography or crystallization were worked out. The structure and absolute cS/cR stereochemical configuration of the calixarene macrocycle of the obtained compounds were determined by X-ray diffraction. The rules for determining the cS/cR configuration of macrocycles in diastereomeric forms of N-(1-phenylethyl)amides of calix[4]arene-acetic acids based on NMR

spectra data were formulated. A preparative method for the synthesis of 25-propoxy-26,27-dibenzoyloxy-calix[4]arene has been developed. With the aim of achieving asymmetric functionalization of the upper rim, the functionalization of the para-positions of this macrocycle was investigated, and conditions for the stepwise regioselective debenzoylation of the resulting products were established. A method for the synthesis of individual stereoisomers of 25-N-(1'-phenylethyl)aminocarbonylmethoxy-26,27-dibenzoyloxy-calix[4]arene was developed, and their absolute configuration were determined. Reactions involving the regioselective functionalization of these compounds were studied. The enantiorecognition properties of inherently chiral calix[4]arene-acetic acids toward a series of chiral amine-containing compounds were investigated using NMR spectroscopy, high-performance liquid chromatography, and quartz crystal microbalance techniques.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки: Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності: Не застосовується

Підсумки дослідження: Теоретичне узагальнення і вирішення важливої наукової проблеми

Публікації:

- Boyko V.I., Matvieiev Yu.I., Klyachina M.A., Yesypenko O.A., Shishkina S.V., Shishkin O.V., Kalchenko V.I. Proximal heteroalkylation of monoalkoxycalix[4]arenes in synthesis of inherently chiral molecules. *Tetrahedron*. 2009, 65(21), 4220-4227; <https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.03.036>.
- Єсипенко О.А., Клячина М.А., Бойко В.І., Кальченко В.І. Алкілювання мононатрієвої солі тетрагідроксирет.-бутилкаліксарену. *Питання хімії та хімічної технології*. 2009, 2009(4), 10-13.
- Klyachina M.A., Yesypenko O.A., Pirozhenko V.V., Shishkina S.V., Shishkin O.V., Boyko V.I., Kalchenko V.I. Synthesis, optical resolution and absolute configuration of inherently chiral calixarene carboxylic acids. *Tetrahedron*. 2009, 65(34), 7085-7091; <https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.06.039>.
- Yesypenko O.A., Boyko V.I., Klyachina M.A., Shishkina S.V., Shishkin O.V., Pirozhenko V.V., Tsymbal I.F., Kalchenko V.I. Monosodium salt of p-tert-butylcalix[4]arene in the reactions with electrophilic reagents. Synthesis and structure of monofunctionalized calix[4]arenes. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* 2012, 74(1-4), 265-275; <https://doi.org/10.1007/s10847-012-0109-9>.
- Karpus A.O., Yesypenko O.A., Andronov L.P., Boyko V.I., Garasevich C.G., Voitenko Z.V., Chernega A.M., Kalchenko V.I. Stereoselective synthesis of enantiomerically pure inherently chiral p-tert-butylcalix[4]arene carboxylic acids. *Tetrahedron:Asymmetry*. 2012, 23(17), 1243-1250; <https://doi.org/10.1016/j.tetasy.2012.07.016>.
- Karpus A.O., Yesypenko O.A., Andronov L.P., Boyko V.I., Voitenko Z.V., Chernega A.M., Kalchenko V.I. Synthesis and stereochemical configuration of inherently chiral p-tert-butylcalix[4]arene carboxylic acids and their derivatives. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* 2013, 77(1-4), 175-181; <https://doi.org/10.1007/s10847-012-0231-8>.
- Бойко В.І., Кальченко В.І., Єсипенко О.А. Хіральні каліксарени. Київ: Компринт. – 2013. – 200 с.
- Polischuk K.A., Yesypenko O.A., Rozhenko A.B., Pirozhenko V.V., Salimon Yu.A., Ischenko V.V., Boyko V.I., Khilya V.P., Kalchenko V.I. Stereoselective synthesis of six stereoisomers of inherently chiral methoxy-propoxy-butoxy-methoxycarbonylmethoxy-tert-butylcalix[4]arene. *Tetrahedron Lett.* 2015, 56(33), 4788-4791; <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.06.055>.
- Yesypenko O.A., Klyachina M.A., Dekhtyarenko M.V., Pirozhenko V.V., Shishkina S.V., Boyko V.I., Voitenko Z.V., Kalchenko V.I. Design, synthesis and structure determination of new inherently chiral para-bromoalkoxycalix[4]arenes. *Supramol. Chem.* 2017, 29(1), 49-58;

<https://doi.org/10.1080/10610278.2016.1167210>.

- Karpus A., Yesypenko O., Boiko V., Daran J.-C., Voitenko Z., Kalchenko V., Manoury E. Synthesis of an enantiomerically pure inherently chiral calix[4]arene phosphonic acid and its evaluation as organocatalyst. *J. Org. Chem.* 2018, 83(3), 1146-1153; <https://doi.org/10.1021/acs.joc.7b02312>.
- Karpus A., Yesypenko O., Cherenok S., Boiko V., Kalchenko O., Voitenko Z., Tribat O., Poli R., Daran J.-C., Manoury E., Kalchenko V. Chiral phosphorus-containing calixarenes. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2019, 194(4-6), 471-475; <https://doi.org/10.1080/10426507.2018.1539994>.
- Yesypenko O.A., Osipova A.O., Tribat 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-octyloxy-calix[4]arene acetic acids. *Tetrahedron*. 2021, 80, Article 131894; <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131894>.
- Tribat O.O., Yesypenko 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. *Eur. J. Org. Chem.* 2021, 2021(28), 3912-3919; <https://doi.org/10.1002/ejoc.202100624>.
- Kalchenko O.I., Tribat O.O., Yesypenko 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; <https://doi.org/10.1002/chir.23355>.
- Kazantseva Z.I., Koshets I.A., Tribat 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; <https://doi.org/10.1002/chir.23351>.
- Tribat O.O., Yesypenko O.A., Rusanov E.B., Kalchenko V.I. Synthesis and separation of diastereomeric N-(1-phenylethyl)amides of inherently chiral hydroxydibenzoyloxy-calix[4]arene acetic acids. *Chirality*. 2022, 34(11), 1466-1471; <https://doi.org/10.1002/chir.23503>.
- Yesypenko O.A., Tribat 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. *Theor. Exp. Chem.* 2022, 58(1), 54-60; <https://doi.org/10.1007/s11237-022-09722-9>.
- Yesypenko O.A., Tribat O.O., Kalchenko V.I. The Use of Anhydrous Barium Hydroxide for Selective Alkylation of Dialkyloxy-tert-butyl-calix[4]arenes. *Molecules*. 2023, 28(3), Article 1089; <https://doi.org/10.3390/molecules28031089>.
- Yesypenko O.A., Tribat O.O., Karpichev Y.A., Kalchenko V.I. Regioselective Functionalization of the para-Positions at the Calix[4]arene Upper Rim. *Curr. Org. Chem.* 2023, 27(6), 510-525; <https://doi.org/10.2174/1385272827666230524120812>.
- Karpus A., Yesypenko O., Daran J.-C., Voitenko Z., Manoury E., Kalchenko V. Synthesis and organocatalytic evaluation of optically pure inherently chiral calix[4]arene phosphoric acids. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* 2025, 105(1-2), 75-86; <https://doi.org/10.1007/s10847-024-01267-9>.

Наукова (науково-технічна) продукція: методи, теорії, гіпотези

Соціально-економічна спрямованість: створення принципово нової продукції (матеріалів, технологій тощо) для забезпечення експортного потенціалу та заміщенню імпорту

Охоронні документи на ОПВ:

Впровадження результатів дисертації: Впровадження не планується

Зв'язок з науковими темами: 0106U000007, 0110U004997, 0112U000015, 0115U004723, 0120U104649

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Онисько Михайло Юрійович
2. Mykhailo Y. Onysko

Кваліфікація: д.х.н., професор, 02.00.03

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0001-6121-828X

Додаткова інформація: Scopus Author ID: 22986328700; Web of Science Researcher ID: AAZ-2608-2021;
<https://scholar.google.com/citations?user=1xF-k3EAAAAJ&hl>

Повне найменування юридичної особи: Державний вищий навчальний заклад "Ужгородський національний університет"

Код за ЄДРПОУ: 02070832

Місцезнаходження: вул. Підгірна, Ужгород, Ужгородський р-н., 88000, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Вовк Андрій Іванович
2. Andrii I. Vovk

Кваліфікація: д.х.н., член-кор. НАН України, 02.00.10

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0001-6167-076X

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 03563790

Місцезнаходження: вул. Академіка Кухаря, Київ, 02094, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Комаров Ігор Володимирович

2. Ihor V. Komarov

Кваліфікація: д. х. н., професор, 02.00.03

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-7908-9145

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Код за ЄДРПОУ: 02070944

Місцезнаходження: вул. Володимирська, Київ, 01033, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Костюк Олександр Миколайович

2. Oleksandr M. Kostyuk

Кваліфікація: д.х.н., професор, 02.00.03

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-4326-4968

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут органічної хімії Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417325

Місцезнаходження: вул. Академіка Кухаря, Київ, 02094, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Онисько Петро Петрович

2. Petro P. Onysko

Кваліфікація: д.х.н., професор, 02.00.03, 02.00.08

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-6137-2778

Додаткова інформація: <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7004205548>

Повне найменування юридичної особи: Інститут органічної хімії Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417325

Місцезнаходження: вул. Академіка Кухаря, Київ, 02094, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Тимошенко Вадим Михайлович

2. Vadim Timoshenko

Кваліфікація: д.х.н., професор, 02.00.03

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-4879-604X

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут органічної хімії Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417325

Місцезнаходження: вул. Академіка Кухаря, Київ, 02094, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

VIII. Заключні відомості

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
голови ради**

Вовк Михайло Володимирович

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
головуючого на засіданні**

Вовк Михайло Володимирович

**Відповідальний за підготовку
облікових документів**

Курдюкова Ірина Володимирівна

Реєстратор

Юрченко Тетяна Анатоліївна

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є
відповідальним за реєстрацію наукової
діяльності**



Юрченко Тетяна Анатоліївна