

## АНОТАЦІЯ

Федишин О.С. **Похідні 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу та деякі азолідони в спектрофотометричному та полярографічному аналізі.** - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії у галузі 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія. Львівський національний університет імені Івана. Франка, Міністерство освіти і науки України, Львів, 2023.

Дисертаційну роботу присвячено дослідженню хіміко-аналітичних властивостей нових аналітичних реагентів, які є похідними 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу, а саме: 1-[(5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]-нафтален-2-олу, 1-[(5-(4-метилбензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу, 1-[(5-(4-метоксибензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу та деяких азолідонів: 4-(N'-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-іліден)гідразино]-бензойної кислоти, 5-[2-(4-гідроксифеніл)гідразиніліден]-4-імінотіазолідин-2-ону та їхній взаємодії з іонами металів, що стало підставою для розроблення нових аналітичних методик. Більшість методик було апробовано під час аналізу складних об'єктів.

У **вступі** обґрунтована актуальність теми, сформульована мета і задачі дослідження, зазначена наукова новизна та практична значимість отриманих результатів.

У **першому розділі** представлений огляд літератури, в якому детально описано використання тіазолілазо барвників в аналітичній хімії. Тіазолілазо барвники широко використовують в аналітичній хімії як індикатори та реагенти наприклад, для визначення іонів металів у різних зразках, включаючи воду, ґрунт, продукти харчування та біологічні зразки. Ці реагенти характеризуються здатністю утворювати стійкі інтенсивно забарвлені комплекси з різними іонами металів. Показано, що цей клас реагентів широко використовується не лише у спектрофотометрії, але і для твердофазної екстракції, рідинної хроматографії, у методах осадження та в електрохімічних методах аналізу. Значна кількість публікацій за останні 10 років вказує, що цей клас реагентів є затребуваним

досі. Показано, що реагенти цього класу широко використовують для визначення перехідних елементів, рідкісно-земельних металів та навіть проявляють антибактеріальні властивості за наявності іонів благородних металів. Проте, здається, ці реагенти ще мають великий потенціал для застосування в системах концентрування. Широкий спектр потенційних методів застосування для визначення як неорганічних, так і органічних речовин робить тіазолілазо барвники потужними реагентами для аналітичних вимірювань. Потенціал тіазолілазо барвників у дослідженнях видоутворення досі нехтується. Завдяки отриманим хорошим аналітичним характеристикам, таких як межа виявлення, молярний коефіцієнт світлопоглинання та точність запропонованих методик визначення із застосуванням тіазолілазо барвників, було продемонстровано, що ці сполуки є перспективними для аналізу мікроелементів. Подальші дослідження в цих областях можуть призвести до створення нових цікавих, вибіркового і чутливого аналітичних методик. Окрім того, показано, що азолідони, які входять до тіазолілазореагентів, знайшли широке застосування у галузі медицини та фармації. Зроблено висновок, що цілеспрямована модифікація представників цього класу реагентів може суттєво покращити вибірковість нових аналітичних методик.

У **другому розділі** описано виготовлення вихідних та робочих розчинів та головні характеристики обладнання, яке використовувалось в роботі, описано основні та проміжні етапи синтезу похідних 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу: 1-[(5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу (NBnTAN), 1-[(5-(4-метилбензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу (MBnTAN), 1-[(5-(4-метоксибензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу (MOBnTAN), 4-(N'-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-іліден)гідразино]-бензойної кислоти (ІТУВА) та 5-[2-(4-гідроксифеніл)гідразиніліден]-4-імінотіазолідин-2-ону (НРІТ). Структуру NBnTAN, MBnTAN та MOBnTAN підтверджено методами  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  ЯМР, кореляційної спектроскопії (COSY), гетероядерного одинарного квантово-кореляційного експерименту (HSQC), гетероядерної кореляції множинних зв'язків (HMBC) та ІЧ спектроскопії. Встановлено, що введення нітрозамісника суттєво впливає на розміщення протонів та атомів

карбону у спектрах ЯМР, так як хімічний зсув на спектрах є більший порівняно з іншими похідними. Методом  $^1\text{H}$  ЯМР підтверджено будову азолідонів: ІТУВА та НРІТ. Описано Основні формули, за якими здійснювалися розрахунки метрологічних розрахунків розроблених методик визначення. За допомогою комп'ютерного моделювання розраховано просторову будову молекули 3-нітропохідного та склад комплексної сполуки  $\text{NBnTAN}$  з іонами  $\text{Pd(II)}$ . Теоретично підтверджено експериментальні дослідження будови молекули методами ЯМР та ІЧ спектроскопії. Досліджено вплив нітрогрупи на електронну густину молекули у порівнянні з  $\text{BnTAN}$ . Визначено реакційні центри похідних  $\text{BnTAN}$ , які беруть участь у реакції комплексоутворення з іонами металів та просторову будову комплексної сполуки. За допомогою комп'ютерного моделювання пояснено вигляд спектру комплексної сполуки  $\text{NBnTAN}$  з іонами  $\text{Pd(II)}$ . Дослідження флуоресцентних властивостей похідних  $\text{BnTAN}$  показало, що останні мають слабе світіння за 310 нм та присутня інтенсивніша смуга за 350 нм, якщо збуджувати речовину за довжини хвилі 275 нм. Таке світіння характерне для 3-нітро та 4-метокси похідних. 4-метилпохідне має лише одну слабку смугу випромінювання за 350 нм при збудженні випромінюванням з  $\lambda = 320$  нм. Спектри флуоресценції змінюються зі зміною кислотності середовища.

**Третій розділ** присвячений спектрофотометричним дослідженням речовин та їхніх комплексних сполук з іонами перехідних та благородних металів. Розраховані ефективні значення молярних коефіцієнтів похідних  $\text{BnTAN}$  ( $\text{NBnTAN}$ ,  $\text{MBnTAN}$  та  $\text{MOBnTAN}$ ) та деяких азолідонів (ІТУВА, та НРІТ). Встановлено, що практично для всіх досліджуваних середовищ ефективний молярний коефіцієнт світлопоглинання для 3-нітропохідного  $\text{BnTAN}$  є меншим порівняно з  $\text{MBnTAN}$  та  $\text{MOBnTAN}$ . Встановлено, що природа замісника для похідних  $\text{BnTAN}$  практично не впливає на положення максимуму у спектрі світлопоглинання реагентів у етанольному та водно-етанольному розчинах. Вперше досліджено, що ефективне значення молярного коефіцієнту реагента залежить від природи органічного розчинника та введеної групи, так, для 4-метил та 4-метокси похідних ефективне значення молярного

коефіцієнта світлопоглинання становить  $1,33 \times 10^4 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ , а для 3-нітропохідного його значення становить  $8,30 \times 10^3 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ . Розраховано умовні константи кислотності MBnTAN, MOBnTAN та NBnTAN ( $pK_{a1} = 0; 0,37$  та  $0,39$ ;  $pK_{a2} = 8,8, 8,7$  та  $8,7$  відповідно). Значення констант кислотності вказують на можливість утворення комплексних сполук у широкому діапазоні кислотності середовища. Спектрофотометричним методом підтверджена взаємодія азолідонів з іонами платинових металів, зокрема ІТУВА з іонами Pd(II) та НРІТ з іонами Ir(IV). Комплексна сполука в цих системах утворюється зі співвідношенням компонентів метал : азолідон = 1:1. Спектрофотометрично доведено утворення комплексних сполук похідних BnTAN з іонами Cu(II), Co(II), Fe(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II) та Pd(II). Значення максимуму світлопоглинання для комплексних сполук з 3-нітропохідним завжди зсунуте у бік коротших хвиль порівняно з комплексними сполуками з 4-метил та 4-метокси похідними. Дослідження впливу кислотності середовища показало, що комплексні сполуки MOBnTAN з іонами металів існують у вузькому діапазоні значень кислотності середовища порівняно з MBnTAN. Встановлено, що природа замісника не впливає на співвідношення компонентів у комплексній сполуці і для усіх випадків становить 1:2 (метал : реагент).

У **четвертому розділі** описано дослідження електрохімічних властивостей похідних BnTAN методом полярографії з лінійною розгорткою потенціалу. У процесі відновлення реагентів беруть участь іони гідрогену, а характер процесу відновлення – необоротний. Природа струму процесу відновлення – адсорбційна. Встановлено, що наявність іонів Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II) та Cd(II) у розчинах похідних BnTAN призводить до зменшення піку реагента зі збільшенням концентрації іонів металу та/або спостерігається виникнення додаткового піку відновлення, катодно зсунутого відносно піку реагента. Це підтверджує комплексоутворення в досліджуваних системах. Одержані дані полярографічних досліджень добре узгоджується із спектрофотометричними даними, зокрема стосовно оптимальних умов комплексоутворення, та підтверджують співвідношення компонентів у комплексних сполуках.

**П'ятий розділ** присвячений опису розроблених спектрофотометричних, екстракційно-фотометричних та полярографічних методик визначення паладію, іридію, купруму, кобальту, феруму, кадмію та цинку з використанням похідних 1,3-тіазолу. Загалом, на основі взаємодії MBnTAN, MOBnTAN, NBnTAN, HPIT та ITYBA з іонами металів було розроблено 15 методик визначення останніх та проведено апробацію на різноманітних складних об'єктах (стандартних сплавах, каталізаторі, резисторі, інтерметалідах, вітаміні B12).

**Ключові слова:** спектрофотометрія, полярографія, 1,3-тіазоли, азолідони, комплексні сполуки, DFT розрахунки, азобарвники, екстракція, сплави, комплекс з металами, рідинна мікроекстракція, важкі метали, аналітична хімія, ІЧ спектри; люмінесценція

## SUMMARY

Fedyshyn O.S. **Derivatives of 1-(5-benzylthiazol-2-yl)azonaphthalen-2-ol and some azolidones in spectrophotometric and polarographic analysis.** - Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in the field 10 - Natural Sciences, specialty 102 - Chemistry. Ivan Franko National University of Lviv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2023.

The dissertation is devoted to the study of the chemical-analytical properties of new analytical reagents: 1-[(5-(3-nitrobenzyl)-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalen-2-ol, 1-[(5-(4-methylbenzyl)-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalen-2-ol, 1-[(5-(4-methoxybenzyl)-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalen-2-ol 4-(N'-(4-imino-2-oxothiazolidin-5-ylidene)hydrazino)-benzoic acid, 5-[2-(4-hydroxyphenyl)hydrazinylidene]-4-iminothiazolidin-2-one and their interaction with metal ions, followed by the development of new analytical methods and testing on real complex objects.

**The introduction** substantiates the relevance of the topic, formulates the goal and task of the research, indicates the scientific novelty and practical significance of the obtained results.

**The first section** provides a review of the literature in which the use of thiazolyl azo dyes in analytical chemistry is described in detail. Thiazolylase dyes are widely used in analytical chemistry as indicators and reagents, for example, for the determination of metal ions in various samples, including water, soil, food, and biological samples. These reagents are characterized by the ability to form stable, intensely colored complexes with various metal ions. It is shown that these reagents are widely used not only in spectrophotometry, but also for liquid chromatography, solid-phase extraction, in electrochemical methods and in precipitation methods. A some of publications indicate that these reagents are still in demand. It has been shown that reagents of this class are widely used for the determination of transition elements, rare earth metals and even exhibit antibacterial properties in the presence of noble metal ions. However, it seems that these reagents still have great potential for application in concentration systems. The wide range of potential applications for the determination of both inorganic and organic substances makes thiazolylase dyes powerful reagents for analytical measurements. The potential of thiazolylase dyes in speciation studies is still neglected. Due to the obtained good analytical characteristics, such as detection limit, molar absorption coefficient and accuracy of the proposed methods of determination using thiazolylase dyes, it was demonstrated that these compounds are promising for the analysis of trace elements. Further research in these areas may lead to new interesting, selective and sensitive analytical techniques. In addition, it is shown that azolidones, which are part of thiazolyl azoreagents, have found wide application in the field of medicine and pharmacy. It was concluded that targeted modification of representatives of these reagents can significantly improve the selectivity of new analytical methods.

**The second section** describes the main and intermediate stages of the synthesis of 1-(5-benzylthiazol-2-yl)azonaphthalen-2-ol derivatives: 1-[(5-(3-nitrobenzyl)-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalen-2-ol (NBnTAN), 1-[(5-(4-methylbenzyl)-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalen-2-ol (MBnTAN) and 1-[(5-(4-Methoxybenzyl)-

1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalen-2-ol (MOBnTAN). The structure of NBnTAN, MBnTAN, and MOBnTAN was confirmed by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, correlation spectroscopy (COSY), heteronuclear single quantum correlation (HSQC), heteronuclear multiple bond correlation (HMBC), and IR spectroscopy. It was established that the introduction of a nitro substituent significantly affects the placement of protons and carbon atoms in the NMR spectra, as the chemical shift in the spectra is greater compared to other derivatives. The structure of azolidones: ITYBA and HPIT was confirmed by the  $^1\text{H}$  NMR method. The main formulas used to calculate the metrological calculations of the developed methods of determination are described. With the help of computer modeling, the spatial structure of the 3-nitro derivative molecule and the composition of the complex compound NBnTAN with Pd(II) ions were calculated. Experimental studies of the structure of the molecule using the methods of NMR and IR spectroscopy have been theoretically confirmed. The influence of the nitro group on the electron density of the molecule in contrast to BnTAN was investigated. The reaction centers of BnTAN derivatives, which participate in the reaction of complex formation with metal ions, and the spatial structure of the complex compound were determined. The appearance of the spectrum of the complex compound NBnTAN with Pd(II) ions was explained with the help of computer simulation. A study of the fluorescent properties of BnTAN derivatives showed that the latter have a weak glow at 310 nm and a more intense band at 350 nm is present when the substance is excited at a wavelength of 275 nm. This glow is characteristic of 3-nitro and 4-methoxy derivatives. The 4-methyl derivative has only one weak emission band at 350 nm when excited by radiation with  $\lambda = 320$  nm. Fluorescence spectra change with changes in the acidity of the medium.

**The third section** is devoted to spectrophotometry of the studied substances and their complex compounds with metal ions. The effective values of molar ratios of BnTAN derivatives (NBnTAN, MBnTAN and MOBnTAN) and some azolidones (ITYBA and HPIT) were calculated. It was established that for almost all studied media, the effective molar light absorption coefficient for the 3-nitro derivative BnTAN is lower compared to MBnTAN and MOBnTAN. It was established that the

nature of the substituent for BnTAN derivatives practically does not affect the position of the maximum in the light absorption spectrum of reagents in ethanol and water-ethanol solutions. For the first time, it was investigated that the effective value of the molar coefficient of the reagent significantly depends on the amount of solvent and the introduced group, for example, for 4-methyl and 4-methoxy derivatives, the effective value of the molar coefficient of light absorption is  $1.33 \times 10^4 \text{ l} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ , and for the 3-nitro derivative, its value is  $8.30 \times 10^3 \text{ l} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ . Conditional acidity constants of MBnTAN, MOBnTAN and NBnTAN ( $\text{pK}_{a1} = 0; 0.37 \text{ and } 0.39; \text{pK}_{a2} = 8.8, 8.7, \text{ and } 8.7$ , respectively) The values of the acidity constants indicate the possibility of formation of complex compounds in a wide range of medium acidity The spectrophotometric method confirmed the interaction of azolidones with platinum metal ions, in particular ITYBA with Pd(II) ions and HPIT with Ir(IV) ions. A complex compound in these systems is formed at a ratio of metal: azolidone = 1:1 components. The formation of complex compounds of BnTAN derivatives with Cu(II), Co(II), Fe(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II) and Pd(II) ions was proven spectrophotometrically. The maximum absorption value for complex compounds with 3-nitro derivatives is always shifted towards shorter wavelengths compared to complex compounds with 4-methyl and 4-methoxy derivatives. It was established that when 4-methyl- and 4-methoxy derivatives interact with Co(II) ions, the difference between the absorption maxima of complex compounds is 30 nm, and when these reagents interact with Cd(II) ions, the difference is 55 nm. nm (water-ethanol medium). The study of the influence of the acidity of the environment showed that complex compounds of MOBnTAN with metal ions exist in a narrower range of values of the acidity of the environment compared to MBnTAN. It was established that the nature of the substituent does not affect the ratio of components in the complex compound and in all cases it is 1:2 (metal: reactant).

**The fourth section** describes the study of the electrochemical properties of BnTAN derivatives by the method of voltammetry with a linear sweep of the potential at r.u.e. Hydrogen ions participate in the process of reduction of reagents, and the nature of the process of reduction is irreversible. The character of the current of the reduction process at the mercury electrode is adsorptive. It was established that

the presence of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II), and Cd(II) ions in solutions of BnTAN derivatives leads to a decrease in the peak of the reagent with an increase in the concentration of metal ions and/ or by the appearance of an additional reduction peak, cathodically shifted relative to the reactant peak. This confirms complex formation in the studied systems. The obtained data of voltammetric studies are in good agreement with the data of spectrophotometry, in particular with regard to the optimal conditions of complex formation and confirm the ratio of components in complex compounds.

**The fifth section** is devoted to the description of the developed spectrophotometric, extraction-photometric and polarographic methods for the determination of palladium, iridium, copper, cobalt, ferrum, cadmium and zinc using 1,3-thiazole derivatives. In total, based on the interaction of MBnTAN, MOBnTAN, NBnTAN, HPIT and ITYBA with metal ions, 13 methods for determining the latter on various complex objects (standard alloys, catalysts, resistors, intermetallics, vitamin B12) have been developed and tested.

**Key words:** spectrophotometry, polarography, 1,3-thiazoles, azolidones, complex compounds, DFT calculations, azo dyes, extraction, alloys, complex with metals, liquid microextraction, heavy metals, analytical chemistry, IR spectra; luminescence

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### *Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:*

1. Tymoshuk O.S., **Fedyshyn O.S.**, Oleksiv L.V., Rydchuk P.V., Patsai I.O. A new method of control over the content of palladium in intermetallic alloys. *Materials Science*. 2019. Vol. 55. No. 3. P. 455-459. (Scopus, Q3)  
<https://doi.org/10.1007/s11003-019-00325-9>
2. Tymoshuk O., Oleksiv L., **Fedyshyn O.**, Rydchuk P., Matychuk V., Chaban, T. A New Reagent for Spectrophotometric Determination of Ir (IV): 5-[2-(4-Hydroxyphenyl) hydrazineylidene]-4-iminothiazolidin-2-one (HPIT). *Acta Chimica Slovenica*. 2020. Vol. 67. No. 3. P. 970-976. (Scopus, Q3)  
<http://dx.doi.org/10.17344/acsi.2020.6046>
3. Tymoshuk O.S., **Fedyshyn O.S.**, Oleksiv L.V., Rydchuk P.V., Matychuk V.S. Spectrophotometric determination of palladium (II) Ions using a new reagent: 4-(N'-(4-imino-2-oxo-thiazolidine-5-ylidene)-hydrazino)-benzoic acid (p-ITYBA). *Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 2020, Article ID 8141853. (Scopus, Q2)  
<https://doi.org/10.1155/2020/8141853>
4. Tymoshuk S.V., **Fedyshyn O.S.**, Kobryn L.O., Patsay I.O., Oleksiv L.V., Tymoshuk O.S. Voltammetric determination of vitamin B12 using some azo dyes. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2021. Vol. 29. No. 2. 179-191. (Scopus, Q4). <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i2.207847>
5. **Fedyshyn O.**, Bazel' Y., Fizer M., Sidey V., Imrich J., Vilkovala M., Barabash O., Ostapiuk Y., Tymoshuk, O. Spectroscopic and computational study of a new thiazolylazonaphthol dye 1-[(5-(3-nitrobenzyl)-1, 3-thiazol-2-yl) diazenyl] naphthalen-2-ol. *Journal of Molecular Liquids*. 2020. Vol. 304. 112713. (Scopus, Q1) <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112713>
6. Bazel' Y., Sidey V., Fizer M., **Fedyshyn O.**, Vojtekova V., Reiffová K., Tymoshuk O. Palladium determination with a new dye PNBTAN: Structural, UV-VIS, and DFT study. *Journal of Molecular Structure*. 2021. Vol. 1246, P.

131150.

(Scopus, Q2) <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131150>

7. **Федишин О.**, Ридчук П., Пацай І., Тимошук О. Спектрофотометричне визначення іонів кадмію (II) з новим тiazолілазо реагентом. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. 2022. Вип. 63. Ч. 1. С. 207-216. <https://doi.org/10.30970/vch.6301.207>
8. **Федишин О.**, Олексів Л., Тимошук С., Тимошук О. Вольтамперометричне визначення Ni(II) з використанням 1-[(5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл] нафтаден-2-олу. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*, Vol. 1. No. 63. P. 170-180. <https://doi.org/10.30970/vch.6301.170>

***Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:***

1. Федішин О., Тупис А., Тимошук О. Екстракційно-фотометричне та екстракційно-вольтамперометричне дослідження взаємодії Pd(II) з 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтаден-2-олом. XVI наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2017» - ЛНУ імені Івана Франка. Львів 28-31 травня 2017. С. У42.
2. Федішин О., Тимошук О. Вольтамперометрія 3-нітро-1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтаден-2-олу Синтез і аналіз біологічно активних речовин і лікарських субстанцій: тези доповідей Всеукр. наук.-практ. конф. з міжнар. участю, присвяченої 80-річчю з дня народження доктора фармацевтичних наук, професора О.М. Гайдукевича (12-13 квітня 2018 р.). – Х.: НФаУ, 2018. – С. 219.
3. Федішин О., Тимошук О. Полярнографічне та спектрофотометричне визначення 4-[2-(3-метил-5-оксо-1-феніл-1,5-дигідро-4Н-піразол-4-іліден)-гідразино]-бензенсульфонату натрію. Всеукр. наук. конф. «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (16 травня 2018 року). Матеріали конф. – Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, 2018. – С. 54-55.
4. Федішин О., Тимошук О. Спектрофотометричне дослідження взаємодії 3-нітро-1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтаден-2-олу з іонами Cu(II) Всеукр. наук. конф. «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (16

- травня 2018 року). Матеріали конф. – Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, 2018. – С. 25.
5. Fedyshyn O., Tymoshuk O., Bazel Y. Organic Solvent's Influence on Adsorption Spectra of Complex Compound Pd(II) with 3-Nitro-(1(5-Benthiltiazol-2-il)Azo-Naphtalen-2-ol. New trends in chemistry, Faculty of Science of P.J. Šafárik University in Košice. November 9, 2018, p. 20.
  6. Fedyshyn O., Tymoshuk O., Bazel Y. A simple non-extractive method for the spectrophotometric sequential injection determination of copper(II) with novel thiazolylazo dyes New trends in chemistry, Faculty of Science of P.J. Šafárik University in Košice. November 8, 2019, p. 25.
  7. Федишин О., Тимошук О., Базель Я. Вивчення аналітичних властивостей 1-[5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл]азонафтален-2-олу. Аналітична хімія - методи та інструменти – Ужгородський національний університет. Ужгород, 15-17 травня 2019. С. 19.
  8. Федишин О., Тимошук О., Базель Я. Дослідження хіміко-аналітичних властивостей похідних 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу. Зб. наук. праць : XVIII наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2021” (31 травня – 2 червня 2021).- Львів 2021. – С. У 11.
  9. Гавронська М.О., Уколова М.В., Білогубка В.М., Кулинич А.І., Федишин О.С. 1-[5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл]азонафтален]-2-ол – новий фотометричний реагент для визначення Pd(II). Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2021): зб. тез доп. IV Міжнар. (XIV Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених (23–25 березня 2021 р.). – м. Вінниця / Донецький національний університет імені Василя Стуса. – С. 12.
  10. Федишин О., Тимошук О., Базель Я. Люмінесцентні властивості похідних 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу та їхніх комплексів з перехідними металами. Зб. тез доп. XXII міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих учених «Сучасні проблеми хімії» (19-21 травня 2021).- Київ 2021. – С. 17.

***Праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:***

1. Патент України на корисну модель № 142649. МПК G01N 21/17 (2006) G01N 21/25 (2006) G01N 21/27 (2006) G01N 21/35 (2006) G01J 3/00 (2006) G01J 3/28 (2006) G01J 3/42 (2006) G01J 3/46 (2006). Спосіб екстракційно-фотометричного визначення іонів паладію(II) / О.С. Федішин, О.С. Тимошук, П.В. Ридчук – № u201910676 – заявл. 28.10.2019; опубл. 25.06.2020, Бюл. № 12. Заявник і власник – Львівський національний університет імені Івана Франка.