

УДК 543.422.3

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1\(58\).6](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1(58).6)

Владислав ЩЕРБАНЬ, асп.

ORCID ID: 0000-0003-0312-1425

e-mail: [schcherban@gmail.com](mailto:schcherban@gmail.com)

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Тетяна КЕДА, канд. хім. наук, доц.

ORCID ID: 0000-0003-1781-5487

e-mail: [tetianakeda@knu.ua](mailto:tetianakeda@knu.ua)

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

## КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ КУПРУМУ (II) З АЗОЛЬНОЮ ПОХІДНОЮ ЦИКЛІЧНИХ ЕНАМІНІВ

**Вступ.** Розроблення нових органічних реагентів для спектрофотометричного аналізу залишається актуальним завданням останніх десятиліть. Однією з основних вимог, що висуваються до реагентів, є їхня висока стабільність при зберіганні, зокрема у розчині, що виключає необхідність щоденного приготування нових порцій реагенту й суттєво заощаджує час і матеріальні витрати. Поруч із цим спектрофотометричні реагенти мають задовольняти вимоги контрастності й чутливості реакції. До таких сполук можна віднести нові похідні циклічних енамінів, що вже запропоновані як реагенти на Цинк. Мета пропонованої роботи – з використанням методу молекулярної спектрофотометрії дослідити комплексоутворення (Z)-2-(бензо[d]тіазол-2-іл)-2-(5-метил-3-оксоіндолін-2-іл)іден)ацетонітрилу з іонами Купруму (II).

Об'єктом дослідження є комплексоутворення в системі "(Z)-2-(бензо[d]тіазол-2-іл)-2-(5-метил-3-оксоіндолін-2-іл)іден)ацетонітрилу – іони Купруму (II)".

**Методи.** Комплексоутворення вивчали методом спектрофотометрії. Склад комплексної сполуки встановлювали за методами оброблення спектральних даних (Моланда, Старіка і Барбанеля). Розрахунок умовної константи стійкості здійснювали обробленням даних за методом Бенга і Френча.

**Результати.** Взаємодія (Z)-2-(бензо[d]тіазол-2-іл)-2-(5-метил-3-оксоіндолін-2-іл)іден)ацетонітрилу з іонами Купруму (II) у водно-органічному (83 % ДМСО) середовищі характеризується появою синього забарвлення розчину з максимумом світлопоглинання у спектрах за 620 нм. Контрастність реакції становить 90 нм. Установлено, що в розчині домінує комплексна сполука складу 1 : 1, розрахована умовна константа стійкості становить  $\lg K' = 9,91 \pm 0,05$ . Межа виявлення (3S) Купруму (II) становить 0,78 мкмоль/л.

**Висновки.** Показано, що азольна похідна циклічних енамінів (Z)-2-(бензо[d]тіазол-2-іл)-2-(5-метил-3-оксоіндолін-2-іл)іден)ацетонітрилу є ефективним органічним N,N-реагентом для спектрофотометричного визначення іонів Купруму (II) у розчині. Реакція взаємодії у середовищі трис(гідроксиметил)амінометану гідрохлориду (Tris-HCl), рН 7,2 / ДМСО (1 : 5), є контрастною ( $\Delta\lambda = 90$  нм). У спектрах поглинання комплексної сполуки наявна смуга в діапазоні 560–720 нм із  $\lambda_{\text{макс}} = 620$  нм, що зумовлює синій колір розчину. За методами оброблення спектральних даних (Моланда, Старіка і Барбанеля) встановлено, що в розчині домінує комплексна сполука  $\text{CuL}^+$ . Форми кривих діаграм зсуву рівноваги за сталої концентрації ліганду або іонів металу вказують на утворення сполуки середньої стійкості. Це підтверджено значенням розрахованої умовної константи стійкості (метод Бенга і Френча), що становить  $\lg K' = 9,91 \pm 0,05$ . Розчини комплексної сполуки виявляють стабільність і не змінюють властивостей при зберіганні в закритій віалі понад 6 місяців. Світлопоглинання розчинів за 640 нм (за мінімального впливу фону) лінійно зростає зі збільшенням вмісту іонів Купруму (II) в розчині. Діапазон лінійності калібрувального графіка для спектрофотометричного визначення іонів Купруму (II) становить від 2 до 20 мкмоль/л. Обраний реагент характеризується високою чутливістю щодо іонів Купруму (II) – межа виявлення, що розрахована за 3S-критерієм, становить 50 мкг/л. Дослідження впливу сторонніх іонів на аналітичний сигнал показало низьку вибірковість за присутності сумірних кількостей іонів Цинку (II), а також іонів Кобальту (II), за умови зберігання розчину проби понад 30 хв. Отже, досліджений органічний реагент є перспективним для аналізу об'єктів на вміст мікрокількості іонів Купруму за умови попереднього відокремлення іонів Цинку від проби.

**Ключові слова:** енамінітрили, комплексні сполуки Купруму (II), спектрофотометрія.

### Вступ

**Актуальність дослідження.** Різноманіття сучасних аналітичних методів визначення іонів металів надає дослідникам можливість вибору як за чутливістю і вибірковістю, так і за доступністю і вартістю методик аналізу. Особливо привабливими залишаються методи, що за задовільних метрологічних характеристик є відносно дешевими й простими у виконанні. До таких відносять молекулярну абсорбційну спектрофотометрію (СФ), що є незамінною для більшості хімічних лабораторій з аналізу об'єктів навколишнього середовища, продукції хімічної, фармацевтичної та електротехнічної галузей (Marczenko et al., 2000; Malik et al., 2021). Використання у спектрофотометрії азагетероциклічних органічних сполук як комплексних агентів зазвичай сприяє зниженню межі виявлення іону металу за рахунок високих молярних коефіцієнтів поглинання комплексної сполуки й контрастності реакції "метал – ліганд" (Nagarajan et al., 2021).

Раніше було показано (Shcherban et al., 2022; Kuleshova, 2019), що азольні похідні циклічних енамінів характеризуються хромозформними властивостями й високою стабільністю при зберіганні як у твердому стані,

так і в розчинах органічних розчинників, зокрема диметилсульфоксиді (ДМСО), що робить їх перспективними для використання. Наявні функціональні групи цих нових реагентів виявляють спорідненість до іонів Цинку (II), Купруму (II) і Кобальту (II), що супроводжується контрастним кольоровим переходом у розчині у присутності іонів металу. Досліджено комплексоутворення Zn(II), зокрема із (Z)-2-(бензо[d]тіазол-2-іл)-2-(5-метил-3-оксоіндолін-2-іл)іден)ацетонітрилом (HL), у середовищі трис(гідроксиметил)амінометану гідрохлориду (Tris-HCl) із рН 7,2 і ДМСО (1 : 5) (Shcherban et al., 2022; Kuleshova, 2019). На цій основі розроблено методику СФ визначення іонів Zn(II), яку апробовано для аналізу модельного розчину сироватки крові на вміст Цинку. Показано, що іони Co(II) виявляють кінетичну інертність, забарвлення розчину розвивається із часом, а конкурентну реакцію Cu(II) із HL можна усунути маскуванням тіосульфат-іонами. Отже, дослідження взаємодії Cu(II) із HL є актуальним для розроблення нової СФ-методики його визначення, що задовольняє вимоги чутливості й контрастності реакції.

© Щербань Владислав, Кеда Тетяна, 2023

**Мета та завдання дослідження. Об'єкт дослідження.** Мета пропонованої роботи – дослідити комплексотворення HL з іонами Купруму (II) у розчині методом молекулярної спектрофотометрії. Для встановлення складу і стійкості комплексної сполуки необхідно отримати діаграми зсуву рівноваги за сталої концентрації іонів металу й ліганду, відповідно; обробити отримані дані за методами дослідження комплексних сполук у розчині.

#### Методи

Світлопоглинання розчинів реєстрували з використанням спектрофотометра SHIMADZU UV-2401 PC (Японія). Для реалізації методу зсуву рівноваги готували дві серії розчинів у середовищі Tris-HCl (pH 7,2) / ДМСО (1 : 5), що містили змінну концентрацію одного з реагуючих компонентів і сталу – іншого: до розчину реагенту в ДМСО об'ємом 2,5 мл додавали відповідний об'єм 1,00 ммоль/л розчину  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , а також 50,0 ммоль/л Tris-HCl до загального об'єму водної частини розчину 0,50 мл. Отримані розчини вносили до кварцової кювети з  $l = 1,00$  см і реєстрували спектри світлопоглинання у діапазоні 280–850 нм; як розчин порівняння використовували Tris-HCl (pH 7,2) / ДМСО (1 : 5). Склад комплексної сполуки встановлювали за методами оброблення спектральних даних (Моланда, Старіка і Барбанеля). Розрахунок умовної константи стійкості здійснювали обробленням даних за методом Бента і Френча.

#### Результати

Взаємодія (Z)-2-(бензо[d]тіазол-2-іл)-2-(5-метил-3-оксоіндолін-2-іліден)ацетонітрилу з іонами Купруму (II) у водно-органічному (83 % ДМСО) середовищі характеризується появою синього забарвлення розчину з максимумом світлопоглинання у спектрах за 620 нм. Контрастність реакції становить 90 нм. Установлено, що в розчині домінує комплексна сполука складу 1 : 1, розрахована умовна константа стійкості становить  $\lg K' = 9,91 \pm 0,05$ . Діапазон лінійності калібрувального графіка для спектрофотометричного визначення іонів  $\text{Cu}(\text{II})$  становить від 2 до 20 мкмоль/л. Межа виявлення (3S) становить 0,78 мкмоль/л.

#### Дискусія і висновки

Умови дослідження комплексотворення з іонами Купруму (II) обирали з огляду на дані про розчинність HL, молярні коефіцієнти поглинання реагенту у водно-органічних сумішах, а також кислотність водних розчинів, що містили іони металу. Раніше показано (Shcherban et al., 2022; Kuleshova, 2019), що HL добре розчиняється у ДМСО. У водно-органічних сумішах за співвідношення  $\text{H}_2\text{O} / \text{ДМСО}$ , v/v від 1 : 2 до 1 : 11 зміна значення молярного коефіцієнта поглинання для максимуму ( $\lambda_{\text{max}} = 530$  нм) не перевищує 6 %, а зменшення кислотності водної частини суміші в межах pH від 3,8 до 9,0 за співвідношення  $\text{H}_2\text{O} / \text{ДМСО}$  1 : 5 зменшує світлопоглинання не більше ніж на 10 %, що є прийнятним для подальших досліджень. З перспективою подальшого визначення  $\text{Cu}(\text{II})$  у біооб'єктах для забезпечення сталою значення кислотності водно-органічної суміші використовували розчин трис(гідрокси-метил)амінометану гідрохлориду. На користь Tris-HCl указувала також відсутність спектральних завад у спектрах поглинання за сумісної присутності з HL.

Дослідили взаємодію  $\text{Cu}(\text{II})$  із HL у водно-органічних сумішах (83 % ДМСО) за різної кислотності розчину Tris-HCl (від 7,2 до 7,8 одиниць pH). Установлено, що максимальні значення світлопоглинання розчинів у системі "HL –  $\text{Cu}(\text{II})$ " досягаються у разі використання як розчинника суміші Tris-HCl із pH 7,2 і ДМСО (1 : 5).

За оптимальних умов вивчили комплексотворення у розчині. З рис. 1 і 2 видно, що у присутності іонів  $\text{Cu}(\text{II})$  у спектрах поглинання спостерігається батохромний зсув максимуму поглинання HL ( $\lambda_{\text{max}} = 620$  нм), а також гіперхромний ефект у діапазоні 600–700 нм зі збільшенням концентрації іонів металу у пробі. Контрастність реакції  $\Delta\lambda$  становить 90 нм. Наявність однієї ізобестичної точки ( $\lambda = 564$  нм) указує на відсутність ступінчастого комплексотворення, а форма кривих насичення діаграми зсуву рівноваги (рис. 3) дає підстави припустити утворення комплексної сполуки середньої стійкості.

Для встановлення стехіометрії комплексної сполуки (КС) середньої стійкості отримані спектральні дані обробили з використанням підходів, що описані в роботах (Shcherban et al., 2022; Zaporozhets et al., 2015). Співвідношення компонентів у КС  $\text{Cu}_m\text{L}_n$  за методом Моланда розраховували за формулою  $n/m = (A_{\text{нас}}^{\text{Cu}} \times C_L) / (A_{\text{нас}}^{\text{L}} \times C_{\text{Cu}})$ , де  $A_{\text{нас}}^{\text{Cu}}$  та  $A_{\text{нас}}^{\text{L}}$  – світлопоглинання, що відповідає насиченню на кривих діаграм зсуву рівноваги за сталої концентрації іонів металу й ліганду, відповідно (рис. 2),  $C_L$  та  $C_{\text{Cu}}$  – концентрації ліганду й металу в розчинах першої і другої серій, відповідно. Результатом розрахунків є співвідношення  $n/m \approx 1$ .

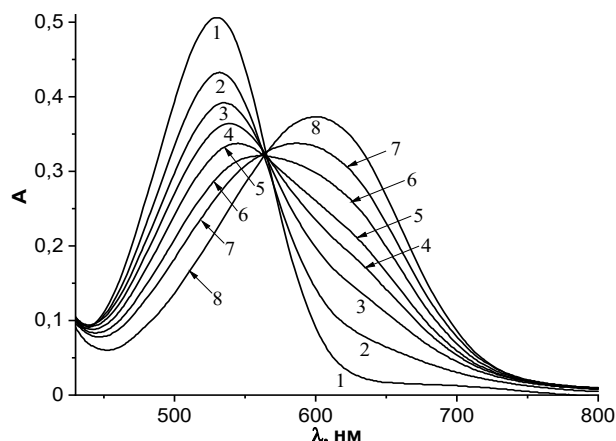


Рис. 1. Спектри поглинання розчинів HL за відсутності й присутності  $\text{Cu}(\text{II})$ .  $\phi(\text{ДМСО}) = 83\%$ .  $C(\text{HL}) = 40$  мкмоль/л.  $C(\text{Cu}(\text{II}))$ , мкмоль/л: 0 (1); 10 (2); 20 (3); 30 (4); 41 (5); 60 (6); 81 (7); 122 (8)

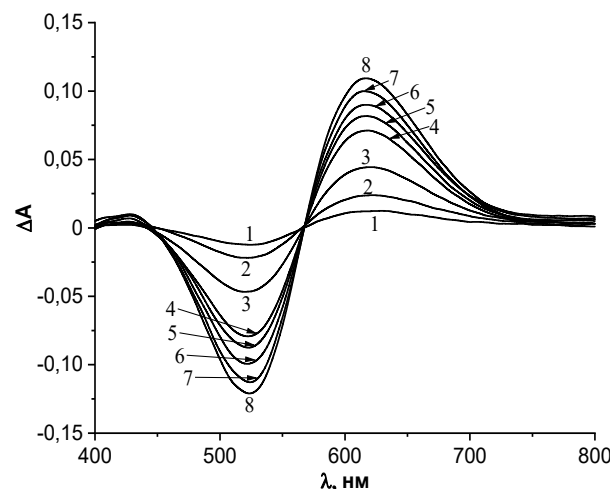


Рис. 2. Спектри поглинання розчинів сполуки HL різної концентрації зі сталим вмістом  $\text{Cu}(\text{II})$ .  $\phi(\text{ДМСО}) = 83\%$ .  $C_{\text{Cu}(\text{II})} = 10$  мкмоль/л.  $C(\text{HL})$ , мкмоль/л: 5 (1); 10 (2); 20 (3); 40 (4); 50 (5); 70 (6); 80 (7); 101 (8)

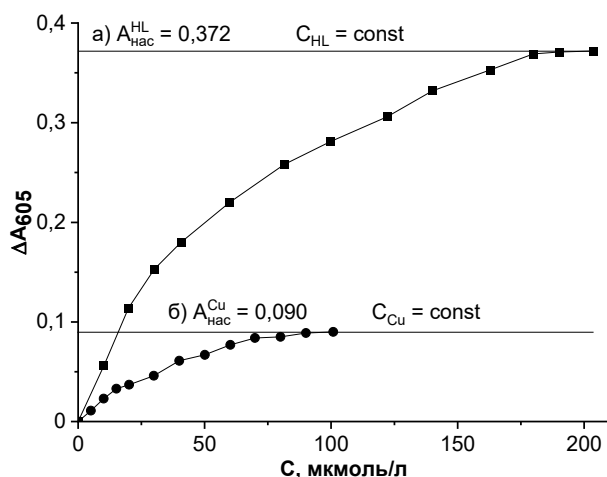
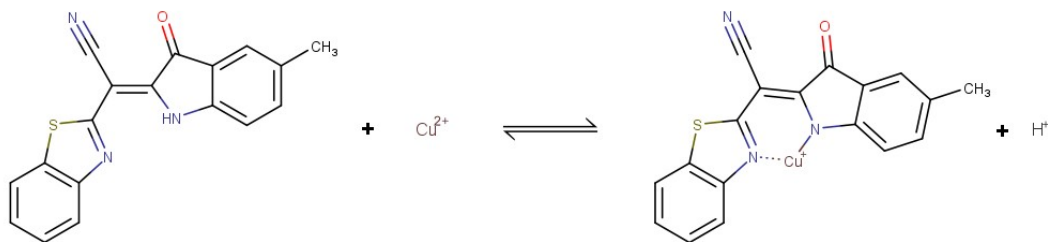
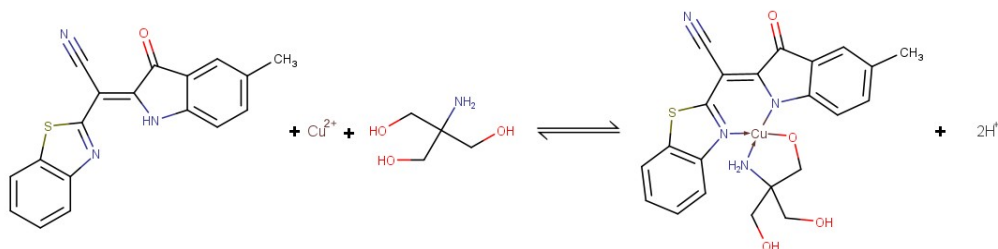


Рис. 3. Діаграми зсуву рівноваги в системі "HL – Cu" за сталої концентрації реагенту (а) та іонів Cu(II) (б).  $C_{HL} = 40$  мкмоль/л (а),  $C_{Cu(II)} = 10$  мкмоль/л (б),  $\phi(\text{ДМСО}) = 83\%$ ,  $\ell = 1,00$  см

Для точного визначення стехіометричних коефіцієнтів  $m$  та  $n$  використали метод Старіка – Барбанеля. Відсутність у графічних залежностях у координатах



Відомо, що Cu(II) у водних розчинах трис(гідроксиметил)амінометану утворює комплексні сполуки, склад яких суттєво залежить від концентрації компонентів, що реагують, а також кислотності середовища (Fischer et al., 1978; Nagaj et al., 2013). Ураховуючи цей факт, а також



Спектри поглинання КС характеризуються смугою у діапазоні від 560 до 720 нм, що відповідає синьому кольору розчинів, забарвлення реакції розвивається миттєво. Світлопоглинання розчинів за 640 нм (за умови мінімального впливу фону) лінійно зростає зі збільшенням концентрації Cu(II) у розчині. Рівняння калібрувального графіка для СФ визначення Cu(II) із HL:  $\Delta A_{640} = (0,002 \pm 0,002) + (0,0071 \pm 0,0002) \cdot C_{Cu}$ , мкмоль/л,  $R^2 = 0,995$ . Діапазон лінійності калібрувального графіка – від 2 до 20 мкмоль/л, межа виявлення за 3S-критерієм становить 0,78 мкмоль/л.

За результатами спектрофотометричних досліджень розчини комплексної сполуки не змінюють своїх властивостей при зберіганні у закритій віалі понад 6 місяців. Отримані раніше дані вивчення вибірковості HL указують на можливий вплив на аналітичний сигнал присутніх у

" $A_i/C_{Cu} - A_i/A_{нас}^{HL}$ " і " $A_i/C_L - A_i/A_{нас}^{Cu}$ " чітко виражених екстремумів свідчить про утворення комплексу  $(Cu_mL_n)$  зі стехіометричними коефіцієнтами  $m = 1$ ,  $n = 1$  ( $\frac{m-1}{m+n-1} = 0 \rightarrow m = 1$ ;  $\frac{n-1}{m+n-1} = 0 \rightarrow n = 1$ ).

Розрахунок умовної константи стійкості комплексної сполуки HL із Cu(II) ( $K^f$ ) проводили за методом Бенга і Френча за формулою

$$K^f = \frac{\Delta A_i \cdot ([H^+] + K_a)}{(A_{нас}^{Cu} - \Delta A_i) \cdot \left( C_{HL} - n \frac{\Delta A_i}{A_{нас}^{Cu}} C_{Cu} \right)^n \cdot [H^+] \cdot K_a}$$

де  $\Delta A_i$  – довільне значення світлопоглинання на початковій лінійній ділянці діаграми зсуву рівноваги;  $A_{нас}^{Cu}$  – значення світлопоглинання в області насичення;  $C_{HL}$  – значення концентрації сполуки HL, що відповідає  $A_i$ ;  $C_{Cu}$  – концентрація іонів Cu(II);  $n$  – кількість координуваних лігандів;  $K_a$  – константа депротонування ліганду (Shcherban et al., 2022).

За результатами проведених розрахунків умовна константа стійкості комплексної сполуки HL із Cu(II) у Tris-HCl із pH 7,2 і ДМСО (1 : 5) за методом Бенга і Френча становить  $\lg K^f = 9,91 \pm 0,05$ .

Ймовірна схема утворення за участю HL (без урахування молекул розчинника) має такий вигляд:

те, що дослідження комплексоутворення було проведене за сталої надлишкової концентрації Tris, можливе утворення різнолігандної комплексної сполуки в розчині. Тому можна припустити, що ймовірна схема утворення за участю Tris така:

розчині іонів Zn(II), а також Co(II) за тривалого (понад 30 хв) зберігання розчину. При подальшому використанні HL для визначення іонів Cu(II) слід урахувати наявність цих іонів.

Отже, азольна похідна циклічного енаміну – (Z)-2-(бензо[d]тіазол-2-іл)-2-(5-метил-3-оксоіндолін-2-іл)-ден)ацетонітрил – взаємодіє з іонами Cu(II) у водно-органічному (83 % ДМСО) середовищі з утворенням комплексної сполуки синього кольору. Розрахована за методом Бенга і Френча умовна константа стійкості КС для Cu(II) є дещо нижчою порівняно з раніше розрахованою для Zn(II) (Shcherban et al., 2022) і становить  $\lg K^f = 9,91 \pm 0,05$ . Межа СФ виявлення (3S) Cu(II) становить 0,78 мкмоль/л. Отримані дані вказують на перспективність проведених досліджень із метою використання



нового органічного спектрофотометричного реагенту для кількісного визначення Cu(II).

**Внесок авторів:** Владислав Щербань – аналіз джерел, виконання експерименту, оброблення отриманих результатів; Тетяна Кеда – методологія, постановка експерименту, обговорення результатів досліджень.

**Подяки, джерела фінансування.** Автори висловлюють подяку професору Воловенку Ю. М., доценту Хилі О. В., кандидатці хімічних наук Кулешовій О. О. за синтез реактиву й обговорення результатів досліджень. Робота є частиною наукового дослідження аспіранта В. Щербаня.

#### Список використаних джерел

- Fisher, B. E., Haring, U. K., Tribolet, R., Sigel, H. (1979). Metal ion/buffer interactions. stability of binary and ternary complexes containing 2-amino-2(hydroxymethyl)-1,3-propanediol (tris) and adenosine 5'-triphosphate (ATP). *European Journal of Biochemistry*, 94(2), 523–530. <https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1979.tb12921.x>
- Kuleshova, O., Shcherban, V., Khilya, O., Keda, T., Zaporozhets, O., Volovenko, Yu. 2-Hetaryl-2-(5-R-3-oxoindolin-2-ylidene)acetonitriles, method of their synthesis and application for spectrophotometric 3d-metals determination, UKR Patent 120127, 2019.
- Malik, M., Chan, K. H., Gisele, A. (2021). Quantification of nickel, cobalt, and manganese concentration using ultraviolet-visible spectroscopy. *RSC Adv*, 11, 28014–28028. <https://doi.org/10.1039/D1RA03962H>
- Marczenko, Z., Balcerzak, M. (2000). *Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis, Volume 10 (Analytical Spectroscopy Library)*. Elsevier B.V.
- Nagaj, J., Stokowa-Sołtys, K., Kurowska, E., Frączyk, T., Jeżowska-Bojczuk, M., Bal, W. (2013). Revised coordination model and stability constants of Cu(II) complexes of Tris Buffer. *Inorganic Chemistry*, 52(24), 13927–13933. <https://doi.org/10.1021/ic401451s>
- Nagarajan, R., Varadaraju, C., Lee, K. H. (2021). Recent advancements in the role of N-Heterocyclic receptors on heavy metal ion sensing. *Dyes and Pigments*, 191, 109331. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109331>
- Shcherban, V., Kuleshova, O., Keda, T., Khilya, O., Gras, E., Volovenko, Yu. (2022). 2-Azahetaryl-2-(oxoindolin-2-ylidene)acetonitriles as Colorimetric Probes for Zn: Synthesis and Optical Properties. *ACS Omega*, 7, 47, 42819–42827. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04747>

Vladyslav SHCHERBAN, PhD Student  
ORCID ID: 0000-0003-0312-1425  
e-mail: schcherban@gmail.com  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Tetiana KEDA, PhD (Chem.), Assoc. Prof.  
ORCID ID: 0000-0003-1781-5487  
e-mail: tetianakeda@knu.ua  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

## COMPLEX FORMATION OF COPPER(II) WITH AZOLE DERIVATIVE OF FUSED ENAMINE

**Background.** The development of new organic reagents for spectrophotometric analysis remains an urgent task of recent decades. One of the main requirements for reagents is their high stability during storage, in particular in solution, which eliminates the need for daily preparation of new portions of the reagent and significantly saves time and material costs. At the same time, spectrophotometric reagents must meet the requirements of contrast and sensitivity of reactions. Such compounds include new derivatives of fused enamines, which have already been proposed as reagents for zinc. The aim of the work was to study complex formation of (Z)-2-(Benzo[d]thiazol-2-yl)-2-(5-methyl-3-oxoindolin-2-ylidene)acetonitrile with Cu(II) ions using the method of UV-Vis absorption spectroscopy.

**Methods.** Complex formation was studied by UV/Vis spectrophotometry. The composition of the complex compound was determined by the methods of spectral data processing - Moland, Staryk and Barbanel. The calculation of the conditional stability constant was carried out by data processing according to the Bent and French's method.

**Results.** It is shown that for aqueous-organic solutions with a DMSO content of 83%, the absorption spectra of the Cu(II) complex compound contain a band in the range of 560–720 nm with  $\lambda_{max}$  at 620 nm. The red shift is 90 nm. According to the methods of spectral data processing (Moland, Staryk and Barbanel), it was established that the complex compound  $CuL^+$  predominates in the solution, the formal stability constant (Bent and French method) is  $lgK' = 9,91 \pm 0,05$ . The absorption of solutions at 640 nm increases linearly with increasing content of Cu(II) ions in the solution. LOD (3S) is 0,78  $\mu\text{mol/L}$ .

**Conclusions.** Evidence suggests that the azole derivative of fused enamines, specifically (Z)-2-(Benzo[d]thiazol-2-yl)-2-(5-methyl-3-oxoindolin-2-ylidene)acetonitrile, functions effectively as an organic N, N-reagent for the spectrophotometric determination of Cu(II) ions within a solution. The reaction transpires in a Tris-HCl (pH 7,2) / DMSO (1 : 5) medium and displays a prominent contrast ( $\Delta\lambda = 90$  nm). The absorption spectra of the compound have a band within the 560–720 nm range, with a maximum absorption at  $\lambda = 620$  nm, which causes the solution to appear blue. Utilizing spectral data processing methodologies established by Moland, Staryk and Barbanel, it is ascertained that the complex compound  $CuL^+$  predominates in the solution. The saturation curves of complex formation, with constant concentrations of either the ligand or the metal ions, suggest the formation of a medium stable compound. This proposition is validated by the value of the calculated conditional stability constant (as per the Bent and French method), represented as  $lgK' = 9,91 \pm 0,05$ . Importantly, the complex compound solutions maintain stability and do not exhibit any changes in their inherent properties when conserved in a sealed vial over an extended duration of 6 months. The light absorption of these solutions at 640 nm (with minimal background interference) linearly escalates with an increase in the content of copper ions in the solution. The linearity range of the calibration graph, intended for the spectrophotometric identification of Cu(II), extends from 2 to 20  $\mu\text{mol/L}$ . The reagent shows high sensitivity to Cu(II), the detection limit, calculated according to the 3S criterion, is 50  $\mu\text{g/L}$ . Investigation into the impact of extraneous ions on the analytical signal revealed a low selectivity in the presence of equivalent quantities of Zn(II), and similarly for Co(II) if the sample solution is stored beyond a duration of 30 minutes. Consequently, the examined organic reagent demonstrates promising potential for the analysis of specimens with respect to trace amounts of Cu(II), given that Zn(II) are removed from the sample in advance.

**Keywords:** enamionitriles, copper (II) complex compounds, spectrophotometry.

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

Zaporozhets, O., Paustovska, A., Zinko, L., Davydov, V. (2015). Formation of the intensively fluorescent mixed-ligand complex of  $Zr(OH)_3^{3+}$  with 3,5,7,2',4'-pentahydroxyflavone in the presence of fluoride. *Journal of Fluorine Chemistry*, 170, 52–56. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.12.009>

#### References

- Fisher, B. E., Haring, U. K., Tribolet, R., Sigel, H. (1979). Metal ion/buffer interactions. stability of binary and ternary complexes containing 2-amino-2(hydroxymethyl)-1,3-propanediol (tris) and adenosine 5'-triphosphate (ATP). *European Journal of Biochemistry*, 94(2), 523–530. <https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1979.tb12921.x>
- Kuleshova, O., Shcherban, V., Khilya, O., Keda, T., Zaporozhets, O., Volovenko, Yu. 2-Hetaryl-2-(5-R-3-oxoindolin-2-ylidene)acetonitriles, method of their synthesis and application for spectrophotometric 3d-metals determination, UKR Patent 120127, 2019.
- Malik, M., Chan, K. H., Gisele, A. (2021). Quantification of nickel, cobalt, and manganese concentration using ultraviolet-visible spectroscopy. *RSC Adv*, 11, 28014–28028. <https://doi.org/10.1039/D1RA03962H>
- Marczenko, Z., Balcerzak, M. (2000). *Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis, Volume 10 (Analytical Spectroscopy Library)*. Elsevier B.V.
- Nagaj, J., Stokowa-Sołtys, K., Kurowska, E., Frączyk, T., Jeżowska-Bojczuk, M., Bal, W. (2013). Revised coordination model and stability constants of Cu(II) complexes of Tris Buffer. *Inorganic Chemistry*, 52(24), 13927–13933. <https://doi.org/10.1021/ic401451s>
- Nagarajan, R., Varadaraju, C., Lee, K. H. (2021). Recent advancements in the role of N-Heterocyclic receptors on heavy metal ion sensing. *Dyes and Pigments*, 191, 109331. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109331>
- Shcherban, V., Kuleshova, O., Keda, T., Khilya, O., Gras, E., Volovenko, Yu. (2022). 2-Azahetaryl-2-(oxoindolin-2-ylidene)acetonitriles as Colorimetric Probes for Zn: Synthesis and Optical Properties. *ACS Omega*, 7, 47, 42819–42827. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04747>
- Zaporozhets, O., Paustovska, A., Zinko, L., Davydov, V. (2015). Formation of the intensively fluorescent mixed-ligand complex of  $Zr(OH)_3^{3+}$  with 3,5,7,2',4'-pentahydroxyflavone in the presence of fluoride. *Journal of Fluorine Chemistry*, 170, 52–56. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.12.009>

Отримано редакцією журналу / Received: 02.06.23  
Прорецензовано / Revised: 20.06.23  
Схвалено до друку / Accepted: 11.07.23

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.