

УДК 548.736:546.561

**π -КОМПЛЕКСИ КУПРУМУ(I) ХЛОРИДУ ТА КУПРУМУ(I) ПЕРХЛОРАТУ
З 2-АЛІЛТІО-5-МЕТИЛ-1,3,4-ТІАДІАЗОЛОМ:
СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА БУДОВА**

Ю. Сливка

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: yura_slyvka@ukr.net*

Методом змінно-струмного електрохімічного синтезу одержано та рентгеноструктурно досліджено два нові π -комплексні $[\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{Almethia})_2]$ (**1**) та $[\text{Cu}_2(\text{Almethia})_3](\text{ClO}_4)_2$ (**2**) (де *Almethia* ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$) – 2-алілтїо-5-метил-1,3,4-тіадіазол). Комплексні кристалізуються в центросиметричній групі $P2_1/n$: (**1**) $a = 12,032(4)$, $b = 8,289(3)$, $c = 12,053(4)$ Å, $\beta = 111,11(3)^\circ$, $V = 1121,4(7)$ Å³, $Z = 2$; (**2**) $a = 10,221(4)$, $b = 22,777(6)$, $c = 12,974(4)$ Å, $\beta = 90,41(3)^\circ$, $V = 3020,3(17)$ Å³, $Z = 4$. В обох структурах наявні по два кристалографічно незалежні атоми металу. В **1** ліганд *Almethia* сприяє реалізації “східчастого кубану” Cu_4Cl_4 . В структурі **2** лише молекули *Almethia* зв’язані з атомами купруму й утворюють катіонні фрагменти $[\text{Cu}_2(\text{Almethia})_3]^{2+}$, поєднані з аніонами ClO_4^- виключно електростатичними взаємодіями.

Ключові слова: купрум(I), π -комплекс, 1,3,4-тіадіазол, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6001.155>

1. Вступ

Похідні 1,3,4-тіадіазолів володіють широким спектром фармакологічних властивостей (антибактеріальною, протигрибковою, протитуберкульозною, проти-запальною, анальгетичною тощо), їх використовують для створення матеріалів з важливими оптичними, магнітним та люмінесцентними властивостями, а також застосовують у кристалічній інженерії різноманітних металокомплексів [1–7]. Незважаючи на те, що комплексоутворення іонів d -металів з лігандами, що містять у своєму складі тіадіазольне ядро, інтенсивно досліджувалось впродовж декількох десятиліть, сьогодні відомо лише близько тридцяти структурно вивчених π -координаційних сполук на основі алільних похідних 1,3,4-тіадіазолів. Більшість зазначених структур є π -комплексними різноманітних солей купруму(I) з алільними похідними 2-аміно-5-метил-1,3,4-тіадіазолу, 2-аміно-5-феніл-1,3,4-тіадіазолу, 5-аміно-1,3,4-тіадіазол-2-тіолу та 1,3,4-тіадіазол-2,5-дитіолу [8–11]. На відміну від купруму(I), з іонами Ag^+ досі вдалось синтезувати та дослідити структуру лише двох олефінових комплексів, використовуючи як ліганди 2-алілтїо-5-аміно-1,3,4-тіадіазол та 5-(2,4-дихлорофеніл)- N -аліл-1,3,4-тіадіазол-2-амін [12, 13]. З метою вивчення кристалохімічних особливостей координації інших алільних похідних 1,3,4-тіадіазолів щодо купруму(I) у цій роботі одержано та рентгеноструктурного вивчено два нові π -комплексні складу $[\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{Almethia})_2]$ (**1**) та $[\text{Cu}_2(\text{Almethia})_3](\text{ClO}_4)_2$ (**2**) (де *Almethia* ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$) – 2-алілтїо-5-метил-1,3,4-тіадіазол).

2. Матеріали та методика експерименту

2-алілітіо-5-метил-1,3,4-тіадіазол (*Almethia*) синтезовано із комерційно доступного 5-метил-1,3,4-тіадіазол-2-тіолу шляхом взаємодії останнього з хлористим алілолом у присутності натрій гідрогенкарбонату в етанольному розчині.

Кристали сполук **1** та **2** одержано методом змінно-струмного електрохімічного синтезу [14]. Для цього готували ацетонітрильний розчин *Almethia* і $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в мольному співвідношенні 1,3 : 1,0 та етанольний розчин *Almethia* і $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в мольному співвідношенні 1,5 : 1,0. Отримані розчини поміщали у спеціально приготовлені електролізери з мідними електродами, на які накладали напругу (0,6 В) змінного струму (частота 50 Гц). Кристали, придатні для рентгеноструктурного аналізу, комплексу **1** виростили на мідних електродах упродовж місяця, а кристали сполуки **2** – впродовж семи діб.

Масиви інтегральних інтенсивностей відбить для монокристалів комплексів **1** та **2** отримано на монокристалічних дифрактометрах Kuma KM-4-CCD та Agilent Xcalibur (детектор Atlas CCD), відповідно. Дифракційні дані опрацьовано за допомогою програми CrysAlisPro [15]. Структури розв'язані й уточнені за допомогою програм ShelXT та ShelXL з використанням відповідного графічного інтерфейсу програми OLEX² [16–18]. Позиції більшості негідрогенових атомів знайдено прямими методами, а решти – з різницевих синтезів Фур'є. Координати та параметри теплових зміщень негідрогенових атомів уточнено повноматричним анізотропним методом на основі масиву $F^2(hkl)$. Позиції атомів водню знайдено з геометричних міркувань й уточнено в моделі “вершника”. Умови рентгенівського експерименту та кристалографічні характеристики комплексів **1** та **2** наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Деталі рентгеноструктурного аналізу та кристалографічні характеристики сполук **1** та **2**

Table 1

Selected crystal data and structure-refinement parameters of **1** and **2**

Параметр	Значення	
	1	2
Номер CCDC*	1875104	1875105
Емпірична формула	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{Cu}_4\text{N}_4\text{S}_4$	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_8\text{S}_6$
<i>M</i> , г/моль	740,49	842,77
<i>T</i> , К	100(2)	100(2)
Довжина хвилі, Å, випромінювання	0,71073 MoK _α	0,71073 MoK _α
Сингонія,	моноклінна,	моноклінна,
Просторова група	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>
Параметри комірки,		
<i>a</i> , Å	12,032(4)	10,221(4)
<i>b</i> , Å	8,289(3)	22,777(6)
<i>c</i> , Å	12,053(4)	12,974(4)
β , град.	111,11(3)	90,41(3)
<i>V</i> , Å ³	1121,4(7)	3020,3(17)
<i>Z</i>	2	4
<i>D_x</i> , г/см ³	2,193	1,853
μ , мм ⁻¹	4,599	2,054
<i>F</i> (000)	728	1704

Закінчення табл. 1

Розмір кристала, мм	0,24×0,17×0,14	0,44×0,17×0,11
Усього відбить	6725	4984
Використаних в уточненні, відбить з $F > 4\sigma(F_0)$	2309	3645
Кількість уточнюваних параметрів	116	364
Goof	1,033	1,027
$R(F)$ ($F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$)	0,0865	0,0936
$R_w(F)$	0,2133	0,2539
Макс. і мін. залишкова ел. густина, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	1,16 і -0,99	1,53 і -1,35

* Відповідні записи CCDC містять додаткові кристалографічні та інші дані, в тім числі координати та параметри теплових зміщень атомів, для структур, поданих у статті. Копію цих даних можна отримати, заповнивши апікаційну форму на сторінці <https://summary.ccdc.cam.ac.uk/structure-summary-manual-request-form> сайту Кембріджського Банку Структурних Даних, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int.code +(1223)336-033; e-mail for inquiry: fileserv@ccdc.cam.ac.uk).

3. Результати досліджень та їх обговорення

π -Комплекси **1** та **2** кристалізуються в моноклінній сингонії, просторова група $P2_1/n$. В структурі **1** два кристалографічно незалежні атоми металу перебувають у різному координаційному оточенні: атом Cu1 координований ненасиченим зв'язком C=C алільної групи, атомом N гетероциклічного ядра ліганду *Almethia* та двома містковими атомами хлору; інший атом металу, а саме Cu2, формує своє оточення із атома нітрогену тіадіазольного циклу та трьох атомів галогену (рис. 1, 3, табл. 2). На відміну від Cu1, який характеризується деформовано-тетраедричною координацією, атом Cu2 має близьке до тригонально-пірамідального оточення. Так, вихід атома Cu2 з площини базальних центрів (N4, C11 та C12) становить лише 0,13Å, а апікальний атом C11ⁱ віддалений від металічного центру на 2,900(2)Å. Варто зазначити, що довжина зв'язку Cu2–C11ⁱ, незважаючи на її помітно велике значення (порівняно з іншими аналогічними відстанями в структурі), є значно меншою за суму Ван-дер-Ваальсових радіусів атомів купруму та хлору [19]. Отже, містково-хелатна молекула *Almethia* сприяє реалізації “східчастого кубану” Cu₄Cl₄ [20] (рис. 1).

Таблиця 2

Вибрані довжини зв'язків та валентні кути у структурі **1**

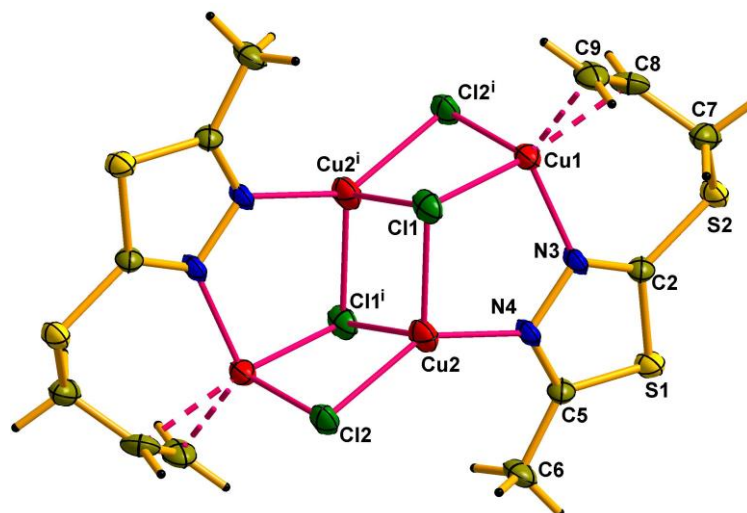
Table 2

Selected bond length and angle values in the structure **1**

Зв'язок	d , Å	Кут	ω , град.
Cu1–N3	2,026(7)	m -Cu1–N3	112,6(3)
Cu1–C11	2,270(2)	m -Cu1–C11	124,8(3)
Cu1–C12 ⁱ *	2,451(3)	m -Cu1–C12 ⁱ	113,6(3)
Cu1– m^{**}	1,938(8)	C11–Cu1–C12 ⁱ	100,23(8)
Cu2–N4	1,986(7)	C11–Cu2–C12	115,67(9)
Cu2–C11	2,372(2)	C11–Cu2–C11 ⁱ	110,24(9)
Cu2–C11 ⁱ *	2,900(2)	C11 ⁱ –Cu2–C12	89,0(1)
Cu2–C12	2,226(2)	C11–Cu2–N4	100,5(2)
C8–C9	1,368(12)	C8–Cu1–C9	38,9(3)

* Код симетрії: (i) 1–x; 1–y; 1–z.

** m – середина зв'язку C8=C9.

Рис. 1. Центросиметричний фрагмент $[\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{Almethia})_2]$ у структурі **1**.

Код симетрії: (i) 1-x; 1-y; 1-z

Fig. 1. Centrosymmetric $[\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{Almethia})_2]$ fragment in the structure **1**.

Symmetry code: (i) 1-x; 1-y; 1-z

У структурі комплексу **2** також наявні два кристалографічно незалежні атоми металу, однак, на протигагу комплексу **1**, обидва атоми купруму(I) π -координуються олефіновим зв'язком C=C алільної групи (рис. 2, табл. 3). Обидва атоми Cu(I) розташовані у деформованому тетраедричному оточенні, у яке входять, крім подвійного зв'язку C=C, три атоми нітрогену трьох сусідніх молекул *Almethia*. Отже, два атоми купруму координуються з трьома молекулами органічного ліганду, при чому дві з них є π, σ -координованими містково-хелатним способом, а третя лише поєднує два металічні центри атомами нітрогену гетероциклічного ядра. На відміну від більшості досліджених раніше π -комплексів купруму(I) з алільними похідними гетероциклічних сполук, у яких перхлорат-аніон є координованим до атома металу [21], в структурі **2** утворені катіони $[\text{Cu}_2(\text{Almethia})_3]^{2+}$ і аніони ClO_4^- поєднані виключно електростатичними взаємодіями.

Таблиця 3

Вибрані довжини зв'язків та валентні кути у структурі **2**

Table 3

Selected bond length and angle values in the structure **2**

Зв'язок	<i>d</i> , Å	Кут	ω , град.
Cu1–N13	2,113(8)	<i>m1</i> –Cu1–N13	102,1(5)
Cu1–N24	2,037(8)	<i>m1</i> –Cu1–N24	129,5(5)
Cu1–N34	2,061(7)	<i>m1</i> –Cu1–N34	125,2(5)
Cu1– <i>m1</i> *	2,010(14)	N13–Cu1–N24	98,3(3)
C18–C19	1,33(2)	C18–Cu1–C19	36,7(6)
Cu2–N14	2,094(6)	<i>m2</i> –Cu2–N14	119,7(4)
Cu2–N23	2,047(7)	<i>m2</i> –Cu2–N23	115,1(4)
Cu2–N33	2,101(7)	<i>m2</i> –Cu2–N33	123,4(4)
Cu1– <i>m2</i> *	1,964(11)	N14–Cu2–N23	96,3(3)

* *m1* та *m2* – середини зв'язків C18=C19 та C28=C29, відповідно.

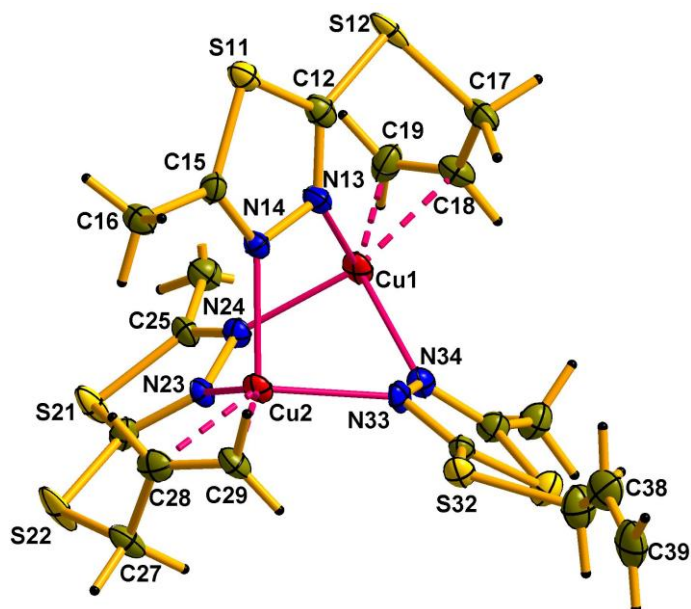


Рис. 2. Катіонний фрагмент $[\text{Cu}_2(\text{Almethia})_3]^{2+}$ структури комплексу 2
Fig. 2. Cationic $[\text{Cu}_2(\text{Almethia})_3]^{2+}$ fragment in the structure of complex 2

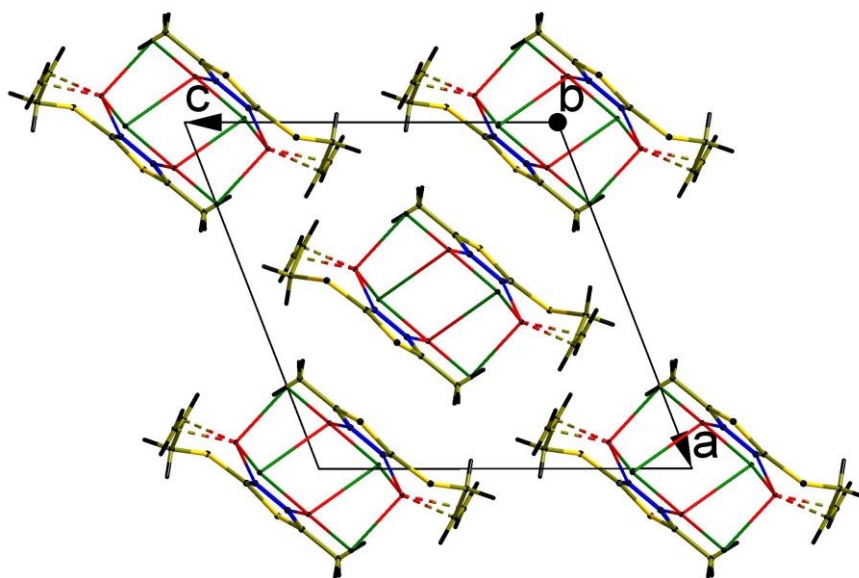


Рис. 3. Упакування окремих структурних одиниць у кристалічній ґратці комплексу 1 (проекція xz)
Fig. 3. Packing mode of 1 on xz plane. Plain stick model is used for clarity

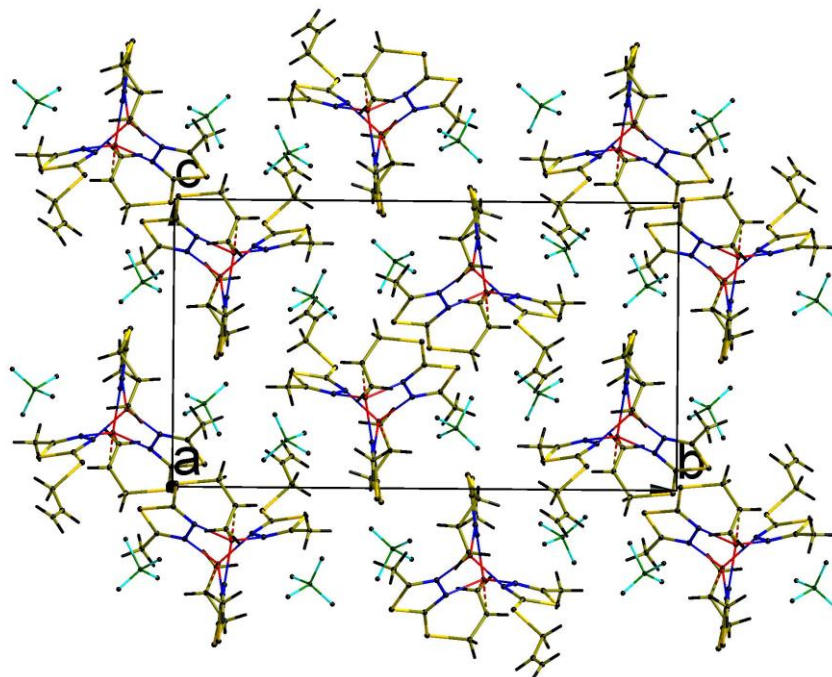


Рис. 4. Упакування фрагментів структури комплексу **2** (проекція yz)
Fig. 4. Packing mode of **2** on yz plane. Plain stick model is used for clarity

1. Hu Y., Li C.-Y., Wang X.-M. et al. 1,3,4-Thiadiazole: synthesis, reactions, and applications in medicinal, agricultural, and materials chemistry // Chem. Rev. 2014. Vol. 114. P. 5572–5610. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr400131u>
2. Frija L. M. T., Pombeiro A. J. L., Kopylovich M. N. Coordination chemistry of thiazoles, isothiazoles and thiadiazoles // Coord. Chem. Rev. 2016. Vol. 308. P. 32–55. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.10.003>
3. Dai H., Li G., Chen J. et al. Synthesis and biological activities of novel 1,3,4-thiadiazole-containing pyrazole oxime derivatives // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2016. Vol. 26. P. 3818–3821. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2016.04.094>
4. Granadino-Roldán J. M., Garzón A., García G. J. et al. Theoretical study of the effect of alkyl and alkoxy lateral chains on the structural and electronic properties of π -conjugated polymers consisting of phenylethynyl-1,3,4-thiadiazole // Phys. Chem. C. 2011. Vol. 115. P. 2865–2873. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp108910j>
5. Deng Y., Liu J., Zhang Q., Li F. et al. Transition metal-induced reductive coupling of 2-amino-1,3,4-thiadiazole with acetonitrile: Synthesis and structural characterization of two Co(III) complexes with amidine // Inorg. Chem. Comm. 2008. Vol. 11. P. 433–437. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2008.01.007>
6. Cressier D., Prouillac C., Hernandez P. et al. Synthesis, antioxidant properties and radioprotective effects of new benzothiazoles and thiadiazoles // Bioorg. Med. Chem. 2009. Vol. 17. P. 5275–5284. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2009.05.039>

7. Ardan B., Slyvka Yu., Kinzhybalov V. et al. Ligand forced dimerization of copper(I)-olefin complexes bearing 1,3,4-thiadiazole core // *Acta Cryst. C*. 2017. Vol. C73. P. 36–46. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053229616018751>
8. Ardan B., Slyvka Yu., Goreshnik E., Mys'kiv M. First N-allyl-thiadiazole copper(I) π -complexes: synthesis and structural peculiarities of $[\text{Cu}(\text{L})\text{CF}_3\text{SO}_3]$ and $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SiF}_6) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ compounds (L = 2-(allyl)-amino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole) // *Acta Chim. Slov.* 2013. Vol. 60. P. 484–490. DOI: <http://acta-arhiv.chem-soc.si/60/60-3-484.pdf>
9. Goreshnik E. A., Veryasov G., Morozov D. et al. Solvated copper(I) hexafluorosilicate π -complexes based on $[\text{Cu}_2(\text{amtd})_2]^{2+}$ (amtd = 2-allylamino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole) dimer // *J. Organomet. Chem.* 2016. Vol. 810. P. 1–11. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.03.001>
10. Slyvka Yu. I. Structural features of CuCl and Cu_2SiF_6 π -complexes with 2-allylamino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole of the composition $[\text{CuCl}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S})]$ and $[\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CN})]_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ // *J. Struct. Chem.* 2015. Vol. 56. P. 1118–1123. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0022476615060141>
11. Slyvka Yu. I., Ardan B. R., Mys'kiv M. G. Copper(I) chloride π -complexes with 2,5-bis(allylthio)-1,3,4-thiadiazole: synthesis and structural features // *J. Struct. Chem.* 2018. Vol. 59. P. 388–394. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0022476618020191>
12. Slyvka Yu. I. Crystal structure of an AgClO_4 π -complex with 2-amino-5-allylthio-1,3,4-thiadiazole of the composition $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2)(\text{ClO}_4)]$ // *J. Struct. Chem.* 2017. Vol. 58, No. 2. P. 356–357. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0022476617020184>
13. Сливка Ю., Горешиник Є., Миськів М. Синтез та кристалічна будова π -комплексу аргентум(I) перхлорату з 5-(2,4-дихлорофеніл)-N-аліл-1,3,4-тіадіазол-2-аміном складу $[\text{Ag}_2(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}_3\text{S})_2(\text{ClO}_4)_2]$ // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2018. Vol. 59(1). P. 164–171. DOI: <http://dx.doi.org/10.30970/vch.5901.164>
14. Slyvka Yu. I., Pavlyuk O. V., Luk'yanov M. Yu., Mys'kiv M. G. Ukraine Patent UA 118819. Bull. No. 16, August 28, 2017.
15. Agilent (2011). *CrysAlis PRO*. Agilent Technologies. Yarnton: England.
16. Sheldrick G. M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Cryst.* 2015. Vol. A71. P. 3–8. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
17. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Cryst.* 2015. Vol. C71. P. 3–8. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
18. Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J. et al. OLEX²: a complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Cryst.* 2009. Vol. 42. P. 339–341. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
19. Alvarez S. A cartography of the van der Waals territories // *Dalton Trans.* 2013. Vol. 42. P. 8617–8636. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3DT50599E>
20. Peng R., Li M., Li D. Copper(I) halides: A versatile family in coordination chemistry and crystal engineering // *Coord. Chem. Rev.* 2010. Vol. 254. P. 1–18. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.10.003>
21. Slyvka Yu., Goreshnik E., Pavlyuk O., Mys'kiv M. Copper(I) π -complexes with allyl derivatives of heterocyclic compounds: structural survey of their crystal engineering // *Cent. Eur. J. Chem.* 2013. Vol. 11. P. 1875–1901. DOI: <https://doi.org/10.2478/s11532-013-0323-3>

**COPPER(I) CHLORIDE AND COPPER(I) PERCHLORATE
 π -COMPLEXES WITH 2-ALLYLTHIO-5-METHYL-1,3,4-THIA DIAZOLE:
SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE**

Yu. Slyvka

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: yura_slyvka@ukr.net*

By means of the alternating-current electrochemical technique two copper(I) π,σ -compounds $[\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{Almethia})_2]$ (**1**) and $[\text{Cu}_2(\text{Almethia})_3](\text{ClO}_4)_2$ (**2**) with 2-allylthio-5-methyl-1,3,4-thiadiazole (*Almethia*) were obtained in a single crystal form and structurally characterized by X-ray diffraction. Diffraction data for **1** and **2** crystals were collected on an Kuma KM-4-CCD and Agilent Gemini A (with an Atlas CCD detector) diffractometers using Mo K_α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The collected diffraction data were processed using CrysAlis PRO program. The structures were solved by ShelXT and refined by least squares method on F^2 by ShelXL with the following graphical user interface of OLEX². π -Complexes crystallize in the centrosymmetric space group $P2_1/n$: (**1**) $a = 12.032(4)$, $b = 8.289(3)$, $c = 12.053(4) \text{ \AA}$, $\beta = 111.11(3)^\circ$, $V = 1121.4(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$; (**2**) $a = 10.221(4)$, $b = 22.777(6)$, $c = 12.974(4) \text{ \AA}$, $\beta = 90.41(3)^\circ$, $V = 3020.3(17) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. Organic ligand *Almethia* possesses a chelate-bridging function, being coordinated to the metal by means of unsaturated C=C bond and by the two nitrogen atoms of heterocyclic ring. Two crystallographically different copper(I) atoms in **1** possess different coordination environment: Cu(1) has distorted tetrahedral surrounding, arranged by allylic C=C bond, thiadiazole N atom of *Almethia* molecule and by two bridging halogen atoms; Cu(1) possesses the trigonal pyramidal environment arranged by N atom of the thiadiazole core and three chlorine atoms. Cu(1) deviates from a base of the trigonal pyramid (N4, Cl1 and Cl2) all-in-all by 0.13 \AA , while the apical Cl1ⁱ (Symmetry code: (i) $1-x; 1-y; 1-z$) is removed from the metal center by $2.900(2) \text{ \AA}$. Despite the last Cu2–Cl1ⁱ distance is remarkably longer than the other analogue distances in the structure, this value still significantly shorter than the sum of van-der-Vaals radii of copper and chlorine. Thus, *Almethia* molecule causes a formation of stepped cubane tetramer Cu_4Cl_4 .

In contrast to **1**, in structure **2** two crystallographically independent copper(I) have distorted tetrahedral environment, arranged by allylic C=C bond and three N atoms of three different 1,3,4-thiadiazole molecules. Two of this molecules are π,σ -bonded to the metals and the third one is only σ -coordinated by two nitrogen atoms. Cationic $[\text{Cu}_2(\text{Almethia})_3]^{2+}$ fragments and ClO_4^- anions are only electrostatically bound.

Keywords: copper(I), π -complex, 1,3,4-thiadiazole, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 25.10.2018

Прийнята до друку 23.01.2019