

УДК 548.736:546.561

**ОСОБЛИВОСТІ ПОБУДОВИ КРИСТАЛІЧНИХ  
π-КОМПЛЕКСІВ КУПРУМ(I) БЕНЗЕНСУЛЬФОНАТУ  
З 2-АМІНО-5-АЛІЛТІО-1,3,4-ТІАДІАЗОЛОМ**

**Ю. Сливка**

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

Одержано та рентгеноструктурно досліджено кристалічний π-комплекс  $[\text{Cu}_2(\text{Althia})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)](\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)$  (**1**) (*Althia* – 2-аміно-5-алілтїо-1,3,4-тіадіазол). Якісні кристали сполуки **1** утворюються на мідних електродах без накладання електричного струму із метанол-толуенової суміші, що містила раніше досліджені кристали сполуки  $[\text{Cu}_2(\text{Althia})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)](\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)\cdot\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**2**), впродовж трьох тижнів. В обох сполуках **1** та **2** органічний ліганд *Althia* виконує містково-хелатну функцію, координуючись з атомом металу зв'язком С=С алільної групи та двома атомами нітрогену гетероциклу. Координована до металу сульфогрупа аніона  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$  значною мірою розвпорядкована, що зумовлено способом організації окремих структурних одиниць  $\{\text{Cu}_2(\text{Althia})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)\}^{2+}$  та  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ .

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

Похідні 1,3,4-тіадіазолу володіють широким спектром властивостей, що уможливує їх застосування в медицині (антиоксиданти, антидепресанти та ін.), в сільському господарстві (пестициди, інсектициди, регулятори росту рослин), в кристалічній інженерії металокомплексів, а також для створення матеріалів, що володіють цікавими оптичними, магнітними чи люмінесцентними властивостями [1–7]. Завдяки метал-промотованому депротонуванню 2-аліламіно-5-феніл-1,3,4-тіадіазолу в ацетонітрильному розчині, за умов змінно-струмного електрохімічного відновлення, вдалось вперше отримати тетраядерний комплекс купруму(I) ( $\text{Cu}\dots\text{Cu}$  2,74 Å) азанідного типу [8]. Останнім часом виявлено цікаву комплексоутворюючу роль алільних похідних гетероциклічних сполук у формуванні рідкісних неорганічних фрагментів купруму(I), зокрема  $\text{Cu}^1\cdots\text{FSiF}_5^{2-}$  [9], існування яких до недавнього часу, згідно з теорією жорстких і м'яких кислот та основ, уважалось неможливим [10]. З метою вивчення кристалохімічних особливостей координації алільних похідних 1,3,4-тіадіазолів щодо купруму(I) бензенсульфонату дещо раніше за умов змінно-струмного електрохімічного синтезу [12] одержано та рентгеноструктурно досліджено π-комплекс складу  $[\text{Cu}_2(\text{Althia})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)](\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)\cdot\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**2**) [11].

Кристали сполуки  $[\text{Cu}_2(\text{Althia})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)](\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)\cdot\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**2**) утворились на мідних електродах в процесі електролізу (частота 50 Hz, напруга 0,45 V) розчину, що містив 1 ммоль *Althia* та 1,1 ммоль  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в суміші 2,3 мл метанолу та 2,2 мл толуену впродовж доби. Опісля цей електролізер з реакційною сумішшю та кристалами залишили стояти в темному місці за кімнатної температури без накладання струму, і через три тижні на мідних електродах поряд з кристалами **2** виявлено кристали сполуки  $[\text{Cu}_2(\text{Althia})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)](\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)$  (**1**).

Масив інтегральних інтенсивностей відбить для монокристала **1** отриманий на монокристальному дифрактометрі Kuma KM-4-CCD, опрацювання даних рентгенівського експерименту виконано за допомогою програми CrysAlisPro [13]. Структуру розв'язано й уточнено за допомогою програм SHELXT та SHELXL-2014 з використанням відповідного графічного інтерфейсу програми OLEX<sup>2</sup> [14–16]. Позиції більшості негідрогенових атомів знайдено прямими методами, а решти – з різницевих синтезів Фур'є. Координатні та теплові параметри негідрогенових атомів уточнено повноматричним анізотропним методом на основі масиву  $F^2(hkl)$ . Позиції атомів гідрогену в **1** знайдено із геометричних міркувань й уточнено в моделі “наїзника”. 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**

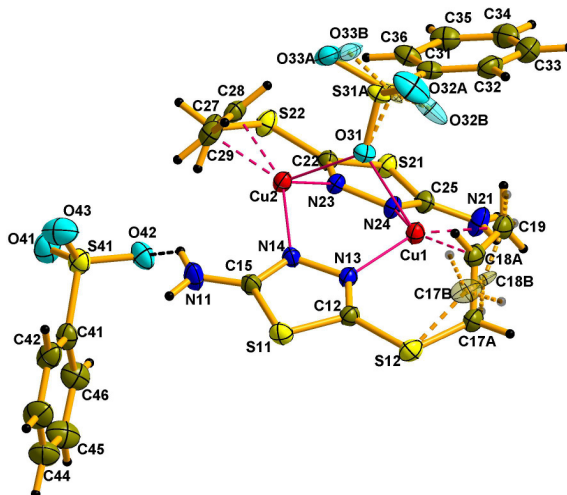
Параметр	Значення	
	<b>1</b>	<b>2 [11]</b>
Номер CCDC*	1513662	1493325
Емпірична формула	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_6$	$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_8\text{S}_6$
<i>M</i> , г/моль	787,91	837,97
<i>T</i> , К	150(2)	110(2)
Довжина хвилі випромінювання, Å	0,71073,	1,54184,
Сингонія,	Моноклінна,	моноклінна,
Просторова група	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Параметри комірки,		
<i>a</i> , Å	11,627(4)	14,944(4)
<i>b</i> , Å	15,449(5)	16,587(5)
<i>c</i> , Å	16,789(5)	14,658(4)
$\beta$ , град.	100,00(3)	117,91(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2969,9(17)	3210,7(17)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{\text{теор.}}$ , г/см <sup>3</sup>	1,76	1,73
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1,903	5,77
<i>F</i> (000)	1600	1712
Розмір кристала, мм	0,39×0,19×0,15	0,45×0,32×0,17
$2\theta_{\text{макс.}}$ , °	73,9	155,1
Усього відбить	13512	16595
Вик. в уточненні, відб. з $F > 4\sigma(F_0)$	9128	6073
Кількість уточн. параметрів	426	487

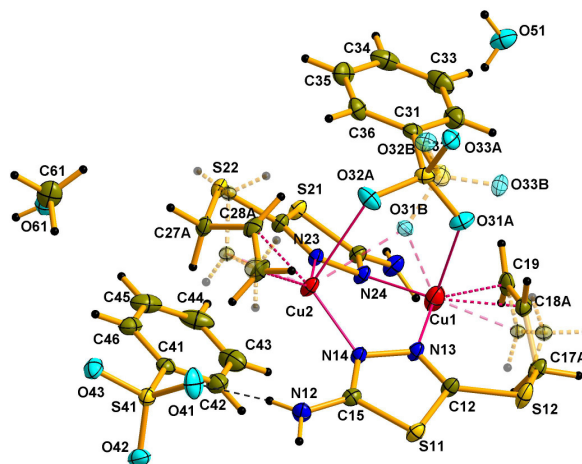
Закінчення табл. 1

Goof	1,035	1,045
$R(F)$	0,0626	0,057
$R_w(F)$	0,1649	0,1661
Макс. і мін. залишкова ел. густина, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	1,59 і -0,79	1,03 і -1,49

\* Відповідний запис CCDC містить 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 аплікаційну форму на сторінці <https://summary.ccdc.cam.ac.uk/structure-summary-manual-request-form> сайту Кембриджського 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).

$\pi$ -Комплекси **1** та **2** кристалізуються в моноклінній сингонії  $P2_1/c$ . В обох структурах асиметрична частина елементарної комірки містить два атоми Cu(I), дві молекули *Althia* та два аніони  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$  (рис. 1 та рис. 2). Молекула *Althia* координована до атома купруму(I) атомами N3 та N4 тіадіазольного ядра та зв'язком  $\text{C}=\text{C}$  алільної групи (табл. 2). Отже, два атоми металу об'єднують дві молекули *Althia* в нецентросиметричний фрагмент  $\{\text{Cu}_2(\text{Althia})_2\}^{2+}$ . Площини тіадіазольних ядер у межах димеру орієнтовані під кутом  $26,5^\circ$  (**1**) та  $34,4^\circ$  (**2**) один відносно одного, що свідчить про значну конформаційну гнучкість  $\{\text{Cu}_2(\text{Althia})_2\}^{2+}$  порівняно з раніше вивченими координаційними фрагментами  $\{\text{Cu}_2(\text{Mepeta})_2\}^{2+}$  (*Mepeta* – 2-аліламіно-5-метил-1,3,4-тіадіазол) [6].

Рис. 1. Незалежна частина структури комплексу **1**

Рис. 2. Незалежна частина структури комплексу **2**

Тригонально-пірамідальне оточення атомів Cu1 та Cu2 в основі піраміди містить подвійний зв'язок C=C та два атоми N двох сусідніх гідазіольних ядер молекул *Althia*. Апікальна позиція координаційного поліедра металу зайнята атомом оксигену одного бензенсульфонат аніона. Сульфогрупа аніона  $C_6H_5SO_3^-$  в обох структурах розпорядкована по-різному. Так, в **2** сульфогрупа з коефіцієнтом заповнення позиції (к.з.п.) 0,644(6) координована до атома металу двома атомами оксигену O31A і O32A, в той час як сульфогрупа з к.з.п. 0,356(6) зв'язує два атоми купруму(I) лише одним містковим атомом оксигену O31B (рис. 2). Натомість, в структурі **1** обидва атоми димеру Cu1 та Cu2 зв'язані лише з одним містковим і нерозпорядкованим атомом оксигену O31 (рис. 1), хоча інші два атоми сульфогрупи зазнають розпорядкування. Про значну лабільність алільної групи, зв'язаної з атомом сульфуру ліганду *Althia* у структурах **1** та **2** свідчить розпорядкування відповідних атомів карбону: в **2** C17, C18 і C27, C28, C29 розпорядковані у двох позиціях зі співвідношенням к.з.п. 0,80(1):0,20(1) і 0,66(1):0,34(1); в **1** розпорядковані атоми C17 та C18 зі співвідношенням к.з.п. 0,857(7):0,143(7).

Атоми гідрогену аміногрупи ліганду в **1** та **2** задіяні в утворенні водневих зв'язків N-H...O (табл. 3 та табл. 4) [17, 18]. Так, у **2** аміногрупа одним атомом гідрогену молекули *Althia* водневозв'язана одночасно з одним аніоном бензенсульфонату, а другим атомом гідрогену – з молекулою кристалізаційної води або метанолу. Натомість у структурі комплексу **1** аміногрупа задіяна у водневому зв'язку лише з двома сусідніми аніонами  $C_6H_5SO_3^-$ .

Таблиця 2

Вибрані довжини зв'язків та валентні кути у структурі **1** та **2**

Зв'язок	<i>d</i> , Å	Кут	$\omega$ , град.
<b>1</b>			
Cu1–N13	2,011(2)	N24–Cu1–N13	109,34(9)
Cu1–N24	1,985(2)	C19–Cu1–C18A	38,7(6)
Cu1–C18A	2,043(3)	N14–Cu2–N23	107,50(9)
Cu1–C19	2,056(3)	C29–Cu2–C28	38,94(11)
Cu2–N14	1,991(2)	C19–C18A–C17A	122,1(3)
Cu2–N23	1,986(2)	C29–C28–C27	121,5(3)
Cu1– <i>m</i> 1A*	1,934(2)	O11–Cu1– <i>m</i> 1A	108,4(2)
Cu2–C28	2,036(3)	O11–Cu2– <i>m</i> 2	111,96(9)
Cu2–C29	2,053(3)	N13–Cu1–O31	81,92(8)
Cu1–O31	2,356(2)	C18A–Cu1–O31	104,61(11)
Cu2–O31	2,375(2)	C19–Cu1–O31	110,08(9)
C18A–C19	1,358(4)	N14–Cu2–O31	84,05(8)
C28–C29	1,363(4)	N23–Cu2–O31	87,57(8)
Cu2– <i>m</i> 2*	1,927(4)	C29–Cu2–O31	110,05(10)
<b>2</b>			
Cu1–O31A	2,418(4)	N13–Cu1–O31A	92,50(13)
Cu1–O31B	2,409(7)	N13–Cu1–N24	109,96(11)
Cu1–N13	1,999(3)	N13–Cu1–C18A	98,26(15)
Cu1–N24	2,002(3)	N13–Cu1–C19	134,67(13)
Cu1–C18A	2,072(4)	N24–Cu1–O31A	107,80(13)
Cu1–C19	2,055(3)	N24–Cu1–C18A	150,68(15)
Cu2–N14	1,972(2)	N24–Cu1–C19	111,94(13)
Cu2–N23	1,976(3)	C19–Cu1–O31A	90,65(16)
Cu2–C28A	2,033(4)	C19–Cu1–C18A	38,75(16)
Cu2–C29A	2,044(11)	N14–Cu2–N23	110,59(10)

\* *m*1A та *m*2 – середини зв'язків C18A=C19 та C28=C29, відповідно; у таблиці наведено параметри лише для однієї з двох розупорядкованих алільних груп.

Таблиця 3

Геометрія водневих зв'язків у структурі комплексу **1**

Зв'язок	<i>d</i> , Å			
	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N11–H11A...S41	0,88	2,92	3,543(3)	129
N11–H11A...O42	0,88	2,19	2,888(3)	136
N11–H11B...O32A <sup>i</sup> *	0,88	1,94	2,739(6)	151
N11–H11B...O32B <sup>i</sup>	0,88	1,85	2,666(18)	154
N21–H21A...O33A <sup>ii</sup>	0,88	2,07	2,800(5)	140
N21–H21A...O33B <sup>ii</sup>	0,88	2,23	2,96(2)	140
N21–H21B...S41 <sup>iii</sup>	0,88	2,75	3,618(3)	169
N21–H21B...O41 <sup>iii</sup>	0,88	2,07	2,909(3)	160
N21–H21B...O42 <sup>iii</sup>	0,88	2,46	3,161(3)	137
C27–H27B...O42	0,99	2,53	3,468(4)	158

\* Коды симетрії: (i) –x, y–1/2, –z+1/2; (ii) x, –y+3/2, z+1/2; (iii) –x+1, –y+1, –z+1.

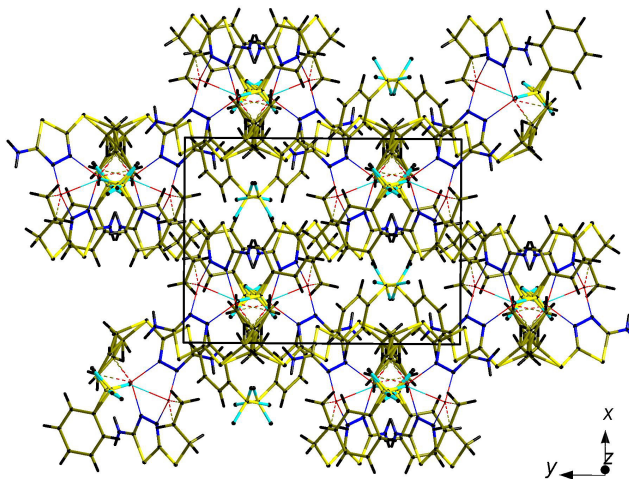
Таблиця 4

Геометрія водневих зв'язків у структурі комплексу **2**

Зв'язок	<i>d</i> , Å			
	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N12–H12A...O51 <sup>i*</sup>	0,91(5)	1,94(5)	2,765(4)	150(4)
N12–H12B...O41	0,87(5)	2,00(5)	2,867(4)	174(4)
N22–H22A...O42 <sup>ii</sup>	0,90(5)	2,04(5)	2,896(4)	158(4)
N22–H22B...O61 <sup>iii</sup>	0,86(5)	1,96(5)	2,758(4)	154(4)
O61–H61...O43 <sup>iv</sup>	0,75(6)	1,98(6)	2,726(4)	174(6)
O51–H51A...O43 <sup>v</sup>	0,82(6)	2,00(7)	2,790(4)	164(6)
O51–H51B...O32B	0,81(7)	2,20(7)	3,010(11)	170(6)
O51–H51B...O33A	0,81(7)	1,84(7)	2,641(7)	168(6)
C27A–H27A...O33A <sup>v</sup>	0,99	2,44	3,377(8)	159
C28A–H28A...O32A	0,95	2,05	2,769(7)	131

\* Коды симетрії: (i)  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ ; (ii)  $-x+2, -y+1, -z+1$ ; (iii)  $x, -y+1/2, z-1/2$ ; (iv)  $-x+2, -y+1, -z+2$ ; (v)  $-x+1, -y+1, -z+1$ .

Комплекси **1** та **2** характеризуються також різним способом укладання окремих структурних частинок. У **2** всі аніони бензенсульфонату та тіадіазольні ядра приблизно укладаються за способом “лице до лица”, тоді як в **1** некоординований аніон  $C_6H_5SO_3^-$  орієнтований майже перпендикулярно до площини тіадіазольного ядра у димері  $\{Cu_2(Althia)_2\}^{2+}$ . Очевидно, що утворення різного типу водневих зв'язків у розглянутих структурах є головним чинником неоднакової просторової організації подібних “будівельних блоків” у розглянутих структурах, а утворення другої термодинамічно стабільнішої модифікації **1** впродовж трьох тижнів свідчить про поступове структурне впорядкування  $\pi$ -комплексу, яке підтверджують зниженням відповідного числа розвпорядкованих атомів у структурі (рис. 3 та рис. 4).

Рис. 3. Проекція елементарної комірки структури **1** на площину  $xy$

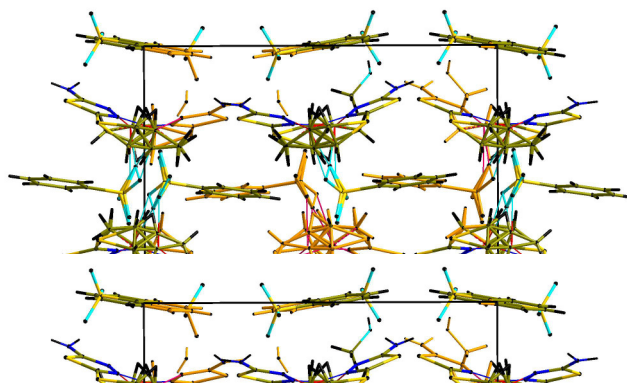


Рис. 4. Проекція елементарної комірки структури **2** на площину  $xy$

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.
2. *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.
3. *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  $\pi$ -conjugated polymers consisting of phenylethynyl-1,3,4-thiadiazole // *Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 115. P. 2865–2873.
4. *Deng Yu., Liu J., Zhang Q. 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.
5. *Ardan B., Slyvka Yu., Goreshnik E., Mys'kiv M.* First N-allyl-thiadiazole copper(I)  $\pi$ -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.
6. *Goreshnik E. A., Veryasov G., Morozov D. et al.* Solvated copper(I) hexafluorosilicate  $\pi$ -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.
7. *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.
8. *Slyvka Yu. I.* Structural features of CuCl and  $\text{Cu}_2\text{SiF}_6$   $\pi$ -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.

9. *Goreshnik E. A., Slyvka Yu. I., Mys'kiv M. G.* The first example of a direct  $\text{Cu}^+ - \text{SiF}_6^{2-}$  bond. Synthesis and crystal structure of two closely related copper(I) hexafluorosilicate  $\pi$ -complexes with 1-allylbenzotriazole of  $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{C}_3\text{H}_5))_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{SiF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{C}_3\text{H}_5))_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{SiF}_6$  // *Inorg. Chim. Acta.* 2011. Vol. 377. P. 177–180.
10. *Slyvka Y., Goreshnik E., Pavlyuk O., Mys'kiv M.* Copper(I)  $\pi$ -complexes with allyl derivatives of heterocyclic compounds: structural survey of their crystal engineering // *Cent. Eur. J. Chem.* 2013. Vol. 11. P. 1875–1901.
11. *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.
12. *Mykhalichko B. M., Mys'kiv M. G.* (1998). Ukraine Patent UA 25450A, Bull. № 6.
13. Agilent (2011). CrysAlis PRO. Agilent Technologies. Yarnton ; England.
14. *Sheldrick G. M.* SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Cryst.* 2015. Vol. A71. P. 3–8.
15. *Sheldrick G. M.* Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Cryst.* 2015. Vol. C71. P. 3–8.
16. *Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J. et al.* OLEX<sup>2</sup>: a complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Cryst.* 2009. Vol. 42. P. 339–341.
17. *Desiraju G. R.* Hydrogen bridges in crystal engineering: interactions without borders // *Acc. Chem. Res.* 2002. Vol. 35. P. 565–573.
18. *Steiner T.* The hydrogen bond in the solid state // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. Vol. 41. P. 48–76.

**CONSTRUCTING FEATURES OF CRYSTALLINE  
COPPER(I) BENZENESULFONATE  $\pi$ -COMPLEXES  
WITH 2-AMINO-5-ALLYLTHIO-1,3,4-THIADIAZOLE**

**Yu. Slyvka**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: yura\_slyvka@ukr.net*

Crystalline  $\pi$ -complexes  $[\text{Cu}_2(\text{Althia})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)](\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)$  (**1**) (*Althia* – 2-amino-5-allylthio-1,3,4-thiadiazole) has been obtained and structurally studied. High-quality crystals of **1** appeared on copper-vire electrodes from the methanol-toluen mixture containing crystals of earlier studied compound  $[\text{Cu}_2(\text{Althia})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)](\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3) \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**).  $\pi$ -Complexes **1** and **2** crystallize in centrosymmetric space group  $P2_1/c$ : for **1** –  $a = 11,627(4)$ ,  $b = 15,449(5)$ ,  $c = 16,789(5)$  Å,  $\beta = 100,00(3)^\circ$ ,  $V = 2969,9(17)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . The asymmetric unit contains two Cu(I) centers, two *Althia* molecules and two  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$  anions. In both **1** and **2** complexes organic ligand *Althia* possess a



chelate-bridging function, being coordinated to the metal by means of allylic C=C bond and by two nitrogen atoms of heterocyclic moieties. Two Cu(I) atoms connect two *Althia* moieties into noncentrosymmetric  $\{\text{Cu}_2(\text{Althia})_2\}^{2+}$  unit and the planes of thiadiazole rings from the same dimer form dihedral angle  $26,5^\circ$  (**1**) and  $34,4^\circ$  (**2**). The apical position of the metal trigonal-pyramidal surrounding is occupied by O atom of one benzenesulfonate anion. In **1** only one allyl group and one benzenesulfonate anion are disordered over two sites. In **2** two allyl groups and one benzenesulfonate anion are disordered. Hydrogen atoms of ligand amino group in **1** are involved in N–H $\cdots$ O bonding with O atoms of uncoordinated neighbouring benzenesulfonate anions, while in **2** – simultaneously with  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$  anion and  $\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{CH}_3\text{OH}$  molecule. Attached to the copper(I) sulfo group of  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$  anion is disordered in both structures due to different organization of  $\{\text{Cu}_2(\text{Althia})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)\}^{2+}$  and  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$  particles.

*Key words:* copper(I),  $\pi$ -complex, 1,3,4-thiadiazole, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2016  
Прийнята до друку 04.01.2017