

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЛОГЕНИДОВ 5-МЕТИЛ-2,3-ДИГИДРОТИАЗОЛО[2,3-*b*]ТИАЗОЛИЯ

© 2023 г. Н. М. Тарасова^{1*}, И. Д. Юшина¹, Д. Г. Ким¹, В. В. Шарутин¹

¹ *Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет,
пр. Ленина 76, Челябинск, 454080 Россия
e-mail: tarasovanm@susu.ru*

Поступило в редакцию 17 сентября 2022 г.

После доработки 17 сентября 2022 г.

Принято к печати 2 октября 2022 г.

Впервые получены иодиды и бромид 2,3-дигидротиазоло[2,3-*b*]тиазолиевой системы циклизацией соответствующих метил- и пропилсульфанилпроизводных 1,3-тиазола с иодом и бромом в дихлорметане без нагревания и использования сильных кислот. Строение полученных соединений исследовано методами ¹H, ¹³C{¹H} ЯМР-спектроскопии. Структура гетероциклической системы 3-йодметил-3,5-диметил-2,3-дигидротиазоло[2,3-*b*][1,3]тиазолия и нековалентные взаимодействия катион–анион проанализированы на основе квантово-химических расчетов с периодическими граничными условиями и охарактеризованы методом РСА.

Ключевые слова: соли 2,3-дигидротиазоло[2,3-*b*]тиазолия, рентгеноструктурный анализ, теория функционала плотности, галогенная связь, халькогенная связь

DOI: 10.31857/S0044460X23010079, **EDN:** OYVOZO

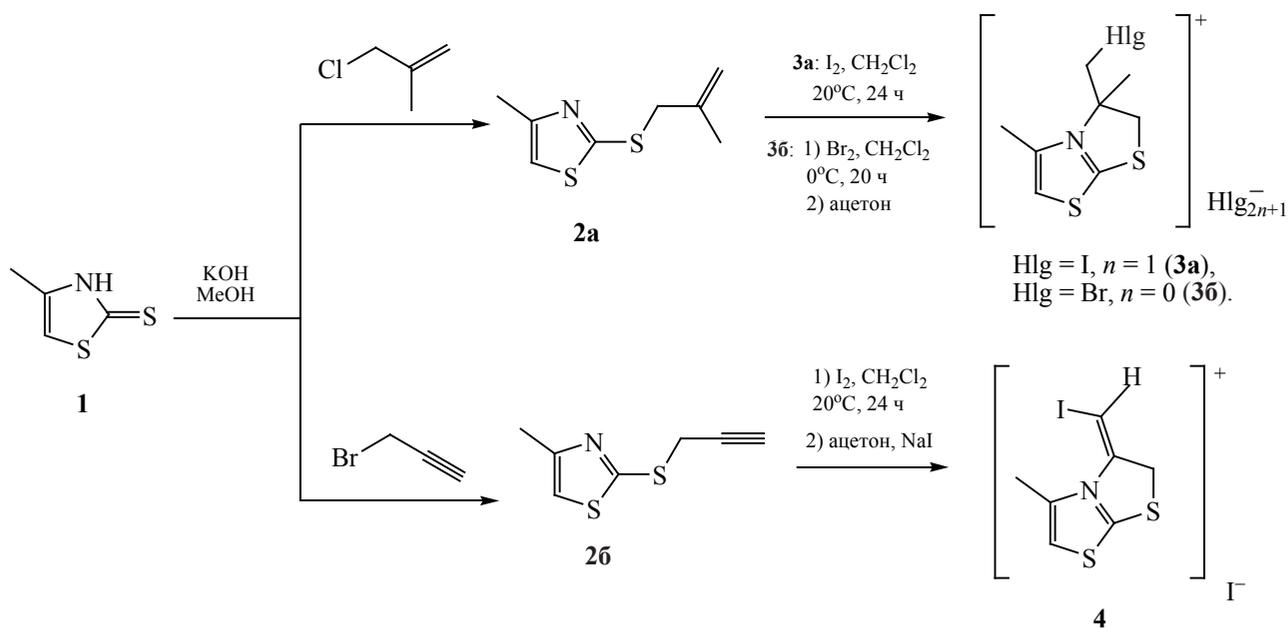
Среди многообразия органических веществ соединения, содержащие ядро тиазола, на сегодняшний день представлены в виде спектра различных лекарственных препаратов, в том числе антидепрессантов [1], антибиотиков [2, 3], препаратов для лечения ВИЧ-инфекции [4, 5], противовоспалительных [6], противораковых [7, 8] и многих других. В свою очередь, хорошие результаты в плане противомикробного и противовирусного действия показаны представителями имидазо[2,1-*b*]тиазолов [9], а соли на основе имидазо[2,1-*b*]тиазолиевых катионов продемонстрировали выраженную анальгетическую активность [10].

С другой стороны, область синтеза и исследования свойств полигалогенид-анионных соединений с органическими [11–14] и гетероциклическими катионами [15] также представляет большой интерес и стремительно развивается. В виду большого разнообразия типов взаимодействий между

элементами таких систем, открываются большие перспективы в использовании данных структур в качестве твердофазных полупроводников [16], компонентов солнечных батарей [17, 18] и оптических преобразователей [19]. В этой связи, получение и всестороннее изучение строения новых органических полииодидов становится все более актуальной задачей в плане прогнозирования физико-химических свойств и их практической применимости в различных областях человеческой деятельности.

Соли 2,3-дигидротиазоло[2,3-*b*]тиазолия синтезированы ранее гетероциклизацией S-карбонильных производных тиазолов под действием сильных минеральных кислот при нагревании [20–22]. Кроме того, были изучены реакции полученных конденсированных систем с различными нуклеофилами [23] и карбанионами [24]. В данной работе ранее неизвестные соли 3-(галогенме-

Схема 1.



тил)-5-метил-2,3-дигидротиазоло[2,3-*b*]тиазолия **3a**, **б** впервые были получены гетероциклизацией 4-метил-2-(2-металлилсульфенил)-1,3-тиазола и 4-метил-2-пропинилсульфанил-1,3-тиазола под действием иода и брома в дихлорметане при комнатной температуре и охлаждении до 0°C соответственно (схема 1). Показано, что проведение реакции в насыщенном растворе двойного избытка иода позволило выделить трииодид **3a** в виде темно-коричневых блестящих кристаллов, пригодных для РСА (табл. 1), с высоким выходом 82%.

Кристаллы полииодида, полученного при циклизации 4-метил-2-пропинилсульфанил-1,3-тиазола, ввиду небольшого размера оказались не пригодны для РСА, поэтому продукт конденсации был выделен в виде иодида 3-(иодметил)-5-метил-2,3-дигидротиазоло[2,3-*b*]тиазолия **4**.

Четко просматривается соответствие данных ЯМР ^1H соединений **3a** и **4**: синглеты ароматических протонов H^6 располагаются при 7.55 и 7.52 м. д., а метильных групп 5- CH_3 при 2.53 и 2.61 м. д. для соединений **3a** и **4** соответственно. В свою очередь, синглет H^2 протонов иодида **3a** находится при 3.98 м. д., в то время как дублет протонов H^2 соединения **4** располагается при 4.75 м. д. Существенное смещение сигнала аналогичных

протонов соединения **4** в более слабое поле объясняется присутствием двойной связи на небольшом удалении от протонов H^2 . В случае бромида **3b** наблюдается некоторое, обусловленное заменой атома иода на бром, смещение сигналов соответствующих протонов в более слабое по сравнению с трииодидом **3a** поле, например синглет протона H^6 находится при 7.62 м. д., а сигналы протонов H^2 и CH_2Br -группы смещаются в область 4.33–3.99 м. д., накладываясь друг на друга.

Расчетные длины связи в конденсированной системе в кристалле соединения **3a** хорошо согласуются с экспериментальными данными рентгеноструктурного анализа (табл. 2, 3). Согласно данным РСА кристалла **3a**, конденсированная дигидротиазоло-тиазолиевая система имеет практически плоское строение, несколько искаженное в дигидротиазоловом цикле. Торсионный угол $\text{C}^2\text{C}^1\text{SC}^5$ составляет всего 20.3(3)° (рис. 1). Метильная группа тиазолового цикла также лежит в плоскости конденсированных колец, в то время как заместители тиазолинового цикла располагаются над и под плоскостью циклов. Атом иода заместителя располагается над плоскостью тиазолинового цикла, формируя водородную связь $\text{I}^4 \cdots \text{H}^{1\text{A}}$ (3.014 Å исходя из данных РСА, 3.0289 Å – согласно

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры соединения **3a**

Параметр	3a
Формула	C ₈ H ₁₁ NS ₂ I ₄
M	692.90
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	10.754(5)
<i>b</i> , Å	12.823(5)
<i>c</i> , Å	12.825(5)
β, град	112.486(16)
<i>V</i> , Å ³	1634.2(11)
<i>Z</i>	4
<i>d</i> _{выч} , г/см ³	2.816
μ, мм ⁻¹	7.858
<i>F</i> (000)	1240.0
Размер кристалла, мм ³	0.85 × 0.5 × 0.2
Область сбора данных по 2θ, град	6.36–93.34
Интервалы индексов отражений	–21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, –25 ≤ <i>k</i> ≤ 25, –25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Измерено отражений	86508
Независимых отражений (<i>R</i> _{int})	13130
Переменных уточнения	138
GOOF	1.008
<i>R</i> -Факторы по <i>F</i> ² > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ 0.0567, <i>wR</i> ₂ 0.1207
<i>R</i> -Факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ 0.1317, <i>wR</i> ₂ 0.1501
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ⁻³	2.97/–3.38

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в соединении **3a** по данным рентгеноструктурного анализа

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град
I ⁴ –C ⁷	2.147(4)	I ¹ I ² I ³	176.895(14)
I ¹ –I ²	2.8863(10)	C ² C ⁷ I ⁴	115.2(2)
I ² –I ³	2.9946(10)	S ² C ⁵ S ¹	130.2(2)
S ¹ –C ¹	1.804(4)	C ⁵ S ¹ C ¹	89.42
S ¹ –C ⁵	1.720(4)	N ¹ C ⁵ S ¹	116.8(2)
S ² –C ⁵	1.684(4)	N ¹ C ⁵ S ²	112.9(3)
S ² –C ⁴	1.721(5)	C ⁵ S ² C ⁴	90.02(19)
C ³ –N ¹	1.403(4)	C ³ N ¹ C ²	131.2(3)
C ⁸ –C ²	1.524(5)	C ⁷ C ² C ⁸	108.8(3)
C ² –N ¹	1.500(4)	N ¹ C ² C ¹	104.5(3)
N ¹ –C ⁵	1.331(5)	C ⁵ N ¹ C ³	113.9(3)

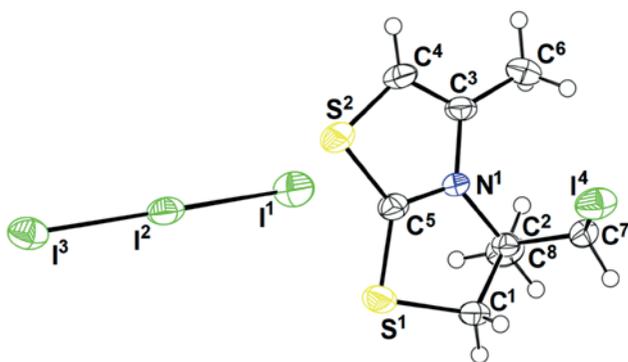


Рис. 1. Строение ионной пары в независимой части решетки триодида **3a** в представлении тепловыми эллипсоидами (50% вероятность).

расчетным данным). Триодид-анион имеет близкое к линейному [угол $I^1I^2I^3$ составляет $176.90(2)^\circ$] несимметричное строение, длины связей I^1-I^2 [$2.886(1) \text{ \AA}$ из данных РСА, 2.9669 \AA – по результатам расчетов] и I^2-I^3 [$2.995(1) \text{ \AA}$ из данных РСА,

3.0793 \AA – по результатам расчетов] отличаются на 0.1 \AA . Несмотря на то, что использованное расчетное приближение приводит к некоторому удлинению связей внутри аниона, величина их асимметрии хорошо совпадает с экспериментальной.

Анализ расчетных характеристик ковалентных связей в конденсированном цикле (табл. 3) по группам C–C, C–N, C–S позволил сформулировать следующие наблюдения. Среди C–N связей самой сильной является связь C^5-N^1 [рассчитанная длина связи 1.3382 \AA и $1.331(5) \text{ \AA}$ по результатам РСА] электронная плотность в критической точке связи составляет 0.338 ат. ед., что существенно больше, чем у двух других C–N связей (табл. 3). Связь C^2-N^1 является самой слабой из данного типа связей в катионе соединения **3a**, это, вероятно, определяется тем, что она образуется по донорно-акцепторному механизму в процессе гетероциклизации соединения **2a** [длина согласно расчетным данным 1.5043 \AA и $1.500(4) \text{ \AA}$ по данным РСА].

Таблица 3. Квантово-топологические характеристики основных нековалентных взаимодействий и ковалентных связей в гетероциклической системе в кристалле **3a**

Взаимодействующие атомы	Расчетное расстояние, \AA	$\rho(r_{\text{вср}})$, ат. ед.	$\nabla^2\rho(r_{\text{вср}})$, ат. ед.	$g(r_{\text{вср}})$, ат. ед.	$v(r_{\text{вср}})$, ат. ед.
$I \cdots S$	3.7209	0.008	0.024	0.005	-0.004
$I \cdots S$	4.0538	0.005	0.014	0.003	-0.002
I^1-I^2	2.9669	0.045	0.036	0.016	-0.022
I^2-I^3	3.0793	0.036	0.041	0.014	-0.021
$I \cdots I$	4.3138	0.005	0.013	0.003	-0.002
$I \cdots C$	3.8941	0.006	0.019	0.004	-0.003
$I \cdots H$	3.3557	0.005	0.016	0.003	-0.002
$I \cdots H$	3.0289	0.008	0.024	0.005	-0.004
C^2-C^8	1.5317	0.248	-0.581	0.058	-0.262
C^2-C^7	1.5286	0.259	-0.643	0.066	-0.293
C^1-C^2	1.5475	0.244	-0.558	0.054	-0.248
C^3-C^4	1.3566	0.336	-0.951	0.127	-0.492
C^2-N^1	1.5043	0.236	-0.585	0.122	-0.391
C^3-N^1	1.4043	0.285	-0.633	0.277	-0.712
C^5-N^1	1.3382	0.338	-0.774	0.366	-0.926
C^4-S^2	1.7358	0.209	-0.403	0.064	-0.228
C^5-S^2	1.7062	0.219	-0.498	0.096	-0.316
C^4-S^1	1.7272	0.208	-0.442	0.098	-0.306
C^1-S^1	1.8385	0.173	-0.261	0.046	-0.158

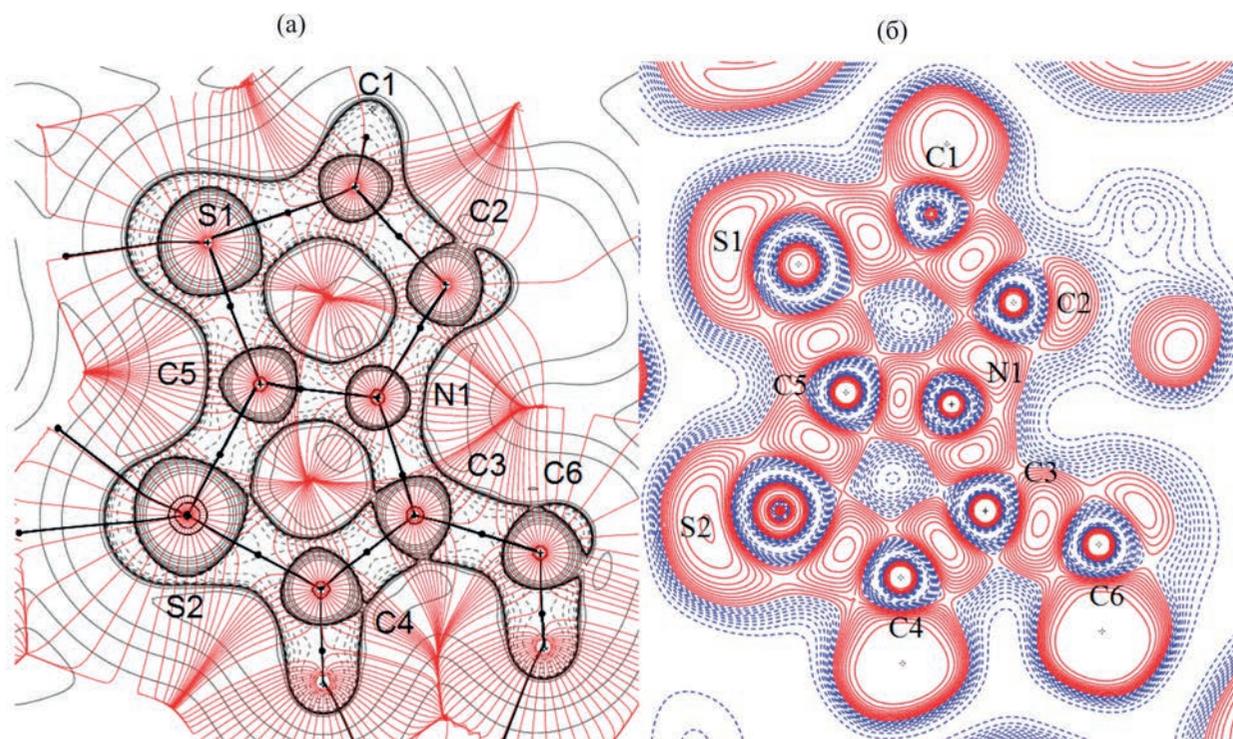


Рис. 2. Распределение лапласиана электронной плотности (а) и функции локализации электронов (б) в плоскости гетероциклической системы в кристалле соединения **3a**. Черные прямые линии обозначают связевые пути, черные точки – критические точки связи, шаг изолиний – 0.05 ат. ед., пунктирным контуром обозначена область отрицательных значений лапласиана электронной плотности. Красные линии на рис. (б) обозначают области концентрации электронной плотности (значения больше 0.5), синие – области деконцентрации, диапазон значений от 0 до 1, шаг изолиний – 0.05 ат. ед.

Среди связей C^2-C^7 и C^2-C^8 , имеющих очень близкие значения длин как в эксперименте, так и в расчете, связь C^2-C^7 с CH_2I -группой оказывается все-таки сильнее, чем с метильной группой, а формально одинарная связь C^1-C^2 тиазолинового цикла оказывается еще слабее, чем каждая из них и существенно отличается по квантово-топологическим характеристикам от двойной связи C^3-C^4 тиазолового цикла. В ряду $C-S$ связей выделяется C^1-S^1 в тиазолиновом цикле как наиболее слабая, в то время как три другие связи оказываются примерно одинаковыми по силе. Эти наблюдения могут быть проиллюстрированы распределением лапласиана электронной плотности и функции локализации электронов в плоскости конденсированной системы (рис. 2).

Анализ кристаллической упаковки соединения **3a** показывает, что оно кристаллизуется в моно-

клинной кристаллической решетке с четырьмя ионными парами в ячейке. Триодид-анионы, располагаясь двумя параллельными рядами друг напротив друга в центрах ячеек и в каждой из вершин, образуют своеобразные каналы в кристаллической решетке вдоль оси a (рис. 3). В основе сетки нековалентных взаимодействий катион-анион лежат халькогенные связи $I \cdots S$ (рис. 4), слабые галогенные связи $I \cdots I$ и водородные связи $I \cdots H$ (табл. 3). Структурообразующий вклад именно халькогенных связей $I \cdots S$ типичен для такого рода соединений и обусловлен предпочтительной взаимной ориентацией взаимодействующих субъединиц так чтобы электрофильный сайт атома S^1 тиазолинового цикла на продолжении ковалентной связи C^5-S^1 был направлен на область концентрации электронов в концевом атоме I^3 соседнего триодид-аниона [25, 26]. Аналогичные

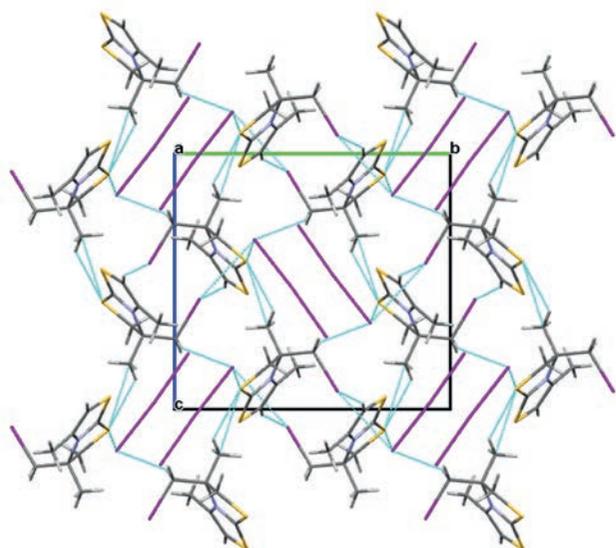


Рис. 3. Вид кристаллической решетки трииодида **3a** вдоль кристаллографической оси *a*.

взаимодействия ранее были детально описаны для различных серусодержащих конденсированных соединений на основе расчетных характеристик электронной плотности [27, 28].

Таким образом, в результате гетероциклизации металлil- и пропенилсульфанилпроизводных 5-метил-1,3-тиазола под действием галогенов в мягких условиях получены новые иодиды и бромид 5-метил-2,3-дигидро-2,3-б[2,3-*b*]тиазолия. Структурная организация трииодида 3-(иодметил)-5-метил-2,3-дигидро-2,3-б[2,3-*b*]тиазолия подробно изучена с использованием данных РСА, подтверждена результатами квантово-химических расчетов и хорошо вписывается в общую картину полииодид-анионных органических соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР снимали на приборе Bruker AVANCE II (^1H – 400 МГц, ^{13}C – 126 МГц), используя в качестве внутреннего стандарта тетраметилсилан. Элементный анализ проводили на анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108. Температуры плавления определяли на приборе SMP 30.

2-Металлилсульфанил-4-метил-1,3-тиазол (2a). К раствору 0.90 г (22 ммоль) КОН в 20 мл MeOH прибавляли 2 г (17 ммоль) 4-метил-1,3-тиа-

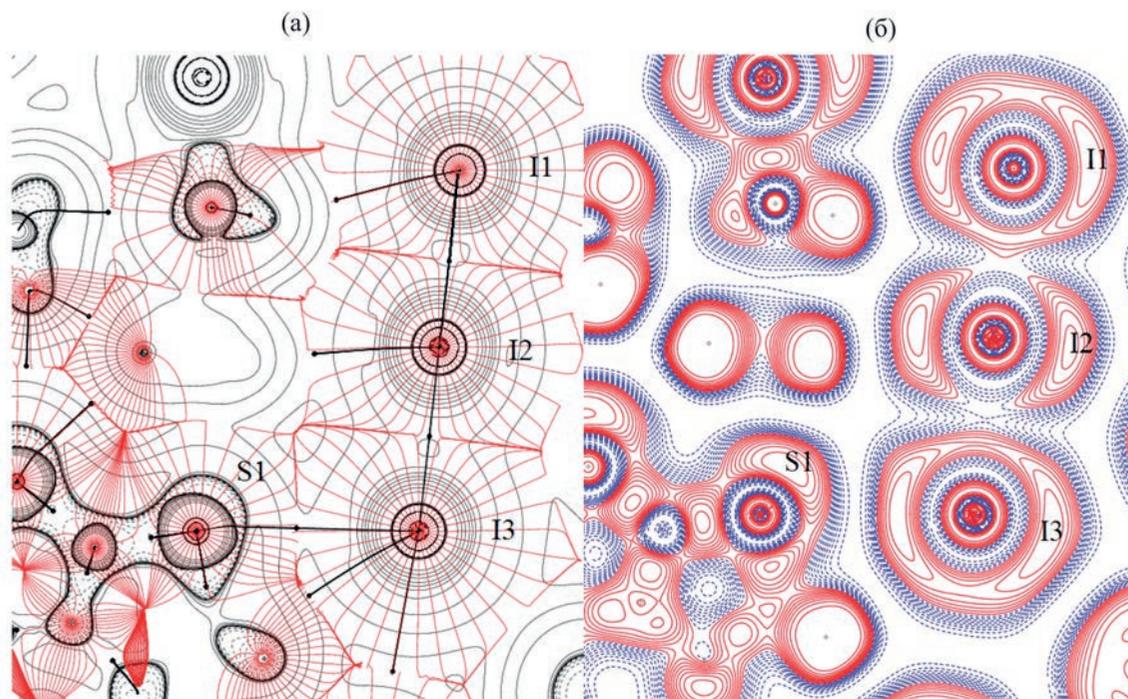


Рис. 4. Распределение лапласиана электронной плотности (а) и функции локализации электронов (б) в плоскости халькогенной связи $\text{S}^1\text{--I}^3$. Черные прямые линии обозначают связевые пути, черные точки – критические точки связи, шаг изолиний – 0.05 ат. ед., пунктиром обозначена область отрицательных значений лапласиана электронной плотности. Красные линии на рис. (б) обозначают области концентрации электронной плотности (значения больше 0.5), синие – области деконцентрации, диапазон значений от 0 до 1, шаг изолиний – 0.05 ат. ед.

зол-2-тиона и 1.75 мл (17 ммоль) металлхлорида. Полученную смесь перемешивали 12 ч, затем отгоняли растворитель, остаток экстрагировали диэтиловым эфиром. После испарения эфира получали вещество **2** в виде прозрачного желтого масла. Выход 2.45 г (78%). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.19 с (1H, H_{Ar}), 4.98 с (1H, $=\text{CH}_2$), 4.89 с (1H, $=\text{CH}_2$), 3.83 с (2H, SCH_2), 2.31 с (3H, CH_3), 1.79 с (3H, CH_3). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_{C} , м. д.: 162.14; 152.25; 139.90; 114.84; 114.71; 40.78; 20.81 (CH_3), 16.77 (CH_3). Найдено, %: С 51.97; Н 5.78. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NS}_2$. Вычислено, %: С 51.85; Н 5.98.

4-Метил-2-пропинилсульфанил-1,3-тиазол (26) синтезировали аналогично из 2 г (15 ммоль) 4-метил-1,3-тиазол-2-тиона. Выход 1.94 г (50%). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6.85 д (1H, H_{Ar} , J 1.0 Гц), 3.93 д (2H, SCH_2 , J 2.6 Гц), 2.45 д (3H, CH_3 , J 1.0 Гц), 2.30 т (1H, $\equiv\text{CH}$, J 2.6 Гц). Найдено, %: С 49.43; Н 4.21. $\text{C}_7\text{H}_7\text{NS}_2$. Вычислено, %: С 49.67; Н 4.17.

Триодид 3-иодметил-3,5-диметил-2,3-дигидротиазоло[2,3-*b*][1,3]тиазолия (3a). К раствору 0.20 г (1.10 ммоль) соединения **2** в 1 мл CH_2Cl_2 прибавляли 11.30 мл (1.10 ммоль) насыщенного раствора иода в CH_2Cl_2 с концентрацией 50.5 мг/мл при постоянном перемешивании. Через 72 ч при комнатной температуре отфильтровывали триодид **3a** в виде темно-коричневых прозрачных пластинчатых кристаллов. Выход 0.62 г (82%), т. пл. 48°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д.: 7.55 с (1H, H_{Ar}), 4.08 д. д (2H, CH_2I , $J = 12.3$, J 12.3 Гц), 3.98 с (2H, H^2), 2.53 с (3H, CH_3), 1.92 с (3H, CH_3). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_{C} , м. д.: 177.16; 140.58; 122.89; 74.39; 48.94; 23.20; 13.25; 12.11. Найдено, %: С 13.85; Н 1.64. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{I}_4\text{NS}_2$. Вычислено, %: С 13.87; Н 1.60.

Бромид 3-бромметил-3,5-диметил-2,3-дигидротиазоло[2,3-*b*][1,3]тиазолия (3b). К раствору 0.4 г (2.3 ммоль) соединения **2** в 10 мл CH_2Cl_2 при перемешивании и охлаждении льдом прибавляли по каплям раствор 0.24 мл (4.5 ммоль) Br_2 в 2 мл CH_2Cl_2 в течение 30 мин. Через 72 ч при комнатной температуре растворитель испаряли. Остаток обрабатывали ацетоном, отфильтровывали белый осадок бромида **3b**. Выход 0.28 г (37%), т. пл. 183°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д.: 7.62 с (1H, H_{Ar}), 4.33–3.99 м (4H, CH_2Br , H^2), 2.55 д (3H, CH_3 , J 1.2 Гц), 1.89 с (3H, CH_3). Спектр ЯМР

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_{C} , м. д.: 178.21; 140.83; 122.90; 73.15; 48.65; 37.71; 17.65; 14.42. Найдено, %: С 27.85; Н 3.24. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{NS}_2$. Вычислено, %: С 27.82; Н 3.23.

Иодид 3-иодметил-4-метил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[2,3-*b*]тиазолия (4) синтезировали аналогично соединению **3a** из 1.74 ммоль 4-метил-2-пропинилсульфанил-1,3-тиазола **2b**. Через сутки отфильтровывали образовавшиеся мелкие темно-коричневые кристаллы. Растворяли полученные кристаллы в ацетоне, добавляли избыток NaI, отфильтровывали выпавший оранжевый осадок, промывали ацетоном (3×5 мл) на фильтре. Выход 0.43 г (59%), т. пл. 189°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д.: 7.52 с (1H, H_{Ar}), 7.50 т (1H, CH , J 2.7 Гц), 4.75 д (2H, H^2 , J 2.7 Гц), 2.61 с (3H, CH_3). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_{C} , м. д.: 179.84; 140.37; 140.19; 121.78; 75.46; 46.54; 14.97. Найдено, %: С 19.89; Н 1.55. $\text{C}_7\text{H}_7\text{I}_2\text{NS}_2$. Вычислено, %: С, 19.87; Н, 1.67.

Рентгеноструктурный анализ кристалла **3a** проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST Bruker (MoK_α -излучение, λ 0.71073 Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [29]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [30] и OLEX2 [31]. Структура соединения **3a** определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов.

Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **3a** приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 1903835).

Оптимизацию кристаллической структуры триодида **3a** проводили с периодическими граничными условиями в программе CRYSTAL17 [32] в рамках теории функционала плотности в приближении B3LYP/6-31G [33–35]. В процессе оптимизации параметры ячейки задавались, исходя из экспериментальных рентгеноструктурных данных, и оставались фиксированными. Параметры

обратного пространства в сетке Монкхорста–Пака и Гилэта задавались равными $4 \times 4 \times 4$ и 8, соответственно [36]. Квантово-топологический анализ электронной плотности и визуализация молекулярного графа структуры производили в программе TOPOND [35].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Тарасова Наталья Михайловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1272-9731>

Юшина Ирина Дмитриевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7909-7367>

Шарутин Владимир Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2582-4893>.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FENU-2020-0019).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kurhe Y., Mahesh R., Devadoss T., Gupta D. // *J. Pharmacol. Pharmacother.* 2014. N 5. P. 197. doi 10.4103/0976-500X.136104
2. Cascioferro S., Parrino B., Carbone D., Schillaci D., Giovannetti E., Cirrincione G., Diana P. // *J. Med. Chem.* 2020. Vol. 63. P. 7923. doi 10.1021/acs.jmedchem.9b01245
3. Ivanenkov Y.A., Yamidanov R.S., Osterman I.A., Sergiev P.V., Aladinskiy V.A., Aladinskaya A.V., Terentiev V.A., Veselov M.S., Ayginin A.A., Skvortsov D.A., Komarova K.S., Sadovnikov S.V., Matniyazov R., Sofronova A.A., Malyshev A.S., Machulkin A.E., Petrov R.A., Lukianov D., Iarovenko S., Bezrukov D.S., Baymiev A.Kh., Dontsova O.A. // *J. Antibiotics.* 2019. Vol. 72. P. 827. doi 10.1038/s41429-019-0211-y
4. Dahal S., Cheng R., Cheung P.K., Been T., Maly R., Geng M., Manianis S., Shkreta L., Jahanshahi S., Toutant J., Chan R., Park S., Brockman M.A., Babu M., Mubareka S., Mossman K., Banerjee A., Gray-Owen S., Brown M., Houry W.A., Chabot B., Grierson D., Cochrane A. // *Viruses.* 2022. Vol. 14. doi 10.3390/v14010060
5. Xu Z., Guo J., Yang Y., Zhang M., Ba M., Li Z., Cao Y., He R., Yu M., Zhou H., Li X., Huang X., Guo Y., Guo C. // *Eur. J. Med. Chem.* 2016. Vol. 123. P. 309. doi 10.1016/j.ejmech.2016.07.047
6. Tratrak Ch., Haroun M., Tsolaki E., Petrou A., Gavalas A., Geronikaki A. // *Curr. Top. Med. Chem.* 2021. Vol. 21. N 4. P. 257. doi 10.2174/1568026621999201214232458
7. Gartel A. // *Front. Oncology.* 2013. Vol. 3. P. 150. doi 10.3389/fonc.2013.00150
8. Pandit B., Bhat U.G., Gartel A.L. // *Cancer Biol. Ther.* 2011. Vol. 11. N 1. P. 43. doi 10.4161/cbt.11.1.13854
9. Gürsoy E., Dincel E.D., Naesens L., Ulusoy Güzeldemirci N. // *Bioorganic Chemistry.* 2020. Vol. 95. P. 103496. doi 10.1016/j.bioorg.2019.103496
10. Chumakov V.A., Demchenko A.M., Krasovskii A.N., Bukhtiarova T.A., Mel'nichenko O.A., Trinus F.P., Lozinskii M.O. // *Pharm. Chem. J.* 1999. Vol. 33. P. 421. doi 10.1007/BF02510093
11. He C., Parrish D.A., Shreeve J.M. // *Chem. Eur. J.* 2014. Vol. 20. P. 6699. doi 10.1002/chem.201402176
12. Yin Z., Wang Q.-X., Zeng M.-H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134. P. 4857. doi 10.1021/ja211381e
13. Starkholm A., Kloo L., Svensson P.H. // *ACS Appl. Energy Mater.* 2019. Vol. 2. P. 477. doi 10.1021/acsaem.8b01507
14. Шестимерова Т.А., Быков М.А., Вей Ж., Дукарев Е.В., Шевельков А.В. // *Изв. АН. Сер. хим. Т. 68. № 8. С. 1520; Shestimerova T.A., Bykov M.A., Wei Z., Dikarev E.V., Shevelkov A.V. // Russ. Chem. Bull.* 2019. Vol. 68. P. 1520. doi 10.1007/s11172-019-2586-0
15. Shestimerova T.A., Mironov A.V., Bykov M.A., Grigorieva A.V., Wei Z., Dikarev E.V., Shevelkov A.V. // *Molecules.* 2020. Vol. 25. P. 2765. doi 10.3390/molecules25122765
16. Savastano M., Bazzicalupi C., Gellini C., Bianchi A. // *Crystals.* 2020. Vol. 10. doi 10.3390/cryst10050387
17. Tanaka E., Robertson N. // *J. Mater. Chem. (A).* 2020. Vol. 8. P. 19991. doi 10.1039/D0TA07377F
18. Usoltsev A.N., Moneim E., Adonin S.A., Frolova L.A., Derzhavskaya T., Abramov P.A., Anokhin D.V., Korolkov I.V., Luchkin S.Yu., Dremova N.N., Stevenson K.J., Sokolov M.N., Fedin V.P., Troshin P.A. // *J. Mater. Chem. (A).* 2019. Vol. 7. P. 5957.
19. Yin Z., Wang Q.X., Hua Zeng M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134. N 10. P. 4857. doi 10.1021/ja211381e
20. Bogolyubskii V.A., Bogolyubskaya L.T. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 1967. Vol. 3. P. 519. doi 10.1007/BF00481589
21. Bradsher C.K., Jones Jr. W.J. // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* 1968. Vol. 87. P. 274. doi 10.1002/recl.19680870306
22. Ohtsuka H., Toyofuku H., Miyasaka T., Arakawa K. // *Chem. Pharm. Bull.* 1975. Vol. 23. P. 3234. doi 10.1248/cpb.23.3234

23. Ohtsuka H., Miyasaka T., Arakawa K. // Chem. Pharm. Bull. 1975. Vol. 23. P. 3243. doi 10.1248/cpb.23.3243
24. Ohtsuka H., Miyasaka T., Arakawa K. // Chem. Pharm. Bull. 1975. Vol. 23. P. 3254. doi 10.1248/cpb.23.3254
25. Aakeroy Ch.B., Bryce D.L., Desiraju G.R., Frontera A., Legon A.C., Nicotra F., Rissanen K., Scheiner S., Terraneo G., Metrangolo P., Resnati G. // Pure Appl. Chem. 2019. Vol. 91. N. 11. P. 1889. doi 10.1515/pac-2018-0713
26. Cavallo G., Metrangolo P., Pilati T., Resnati G., Terraneo G. // Cryst. Growth Des. 2014. Vol. 14. N 6. P. 2697. doi 10.1021/cg5001717
27. Bol'shakov O.I., Yushina I.D., Stash A.I., Aysin R.R., Bartashevich E.V., Rakitin O.A. // Struct Chem. 2020. Vol. 31. P. 1729. doi 10.1007/s11224-020-01584-y
28. Yushina I.D., Tarasova N.M., Kim D.G., Sharutin V.V., Bartashevich E.V. // Crystals. 2019. Vol. 9. P. 506. doi 10.3390/cryst9100506
29. Bruker (1998). SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
30. Bruker (1998). SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
31. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A. K., Puschmann H. // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726
32. Dovesi R., Erba A., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Civalleri B., Maschio L., Rerat M., Casassa S., Baima J., Salustro S., Kirtman B. // WIREs Comput Mol Sci. 2018. Vol. 8. P. e1360. doi 10.1002/wcms.1360
33. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. P. 5648. doi 10.1063/1.464913
34. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. (B). 1988. Vol. 37. N 2. P. 785. doi 10.1103/PhysRevB.37.785
35. Gatti C., Saunders V.R., Roetti C. // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 101. P. 10686. doi 10.1063/1.467882
36. Monkhorst H.J., Pack J.D. // Phys. Rev. (B). 1976. Vol. 13. P. 5188. doi 10.1103/PhysRevB.13.5188

Synthesis, Structure and Non-Covalent Interactions of 5-Methyl-2,3-dihydrothiazolo[2,3-*b*]thiazolium Halides

N. M. Tarasova^{a,*}, I. D. Yushina^a, **D. G. Kim^a**, and V. V. Sharutin^a

^a South Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, 454080 Russia

*e-mail: tarasovanm@susu.ru

Received September 17, 2022; revised September 17, 2022; accepted October 2, 2022

2,3-Dihydrothiazolo[2,3-*b*]thiazolium iodides and bromide were obtained for the first time by the cyclization of corresponding metallyl- and propynylsulfanyl derivatives of 1,3-thiazole with iodine and bromine in dichloromethane without heating and the use of strong acids. The structure of the obtained compounds was studied by ¹H, ¹³C{¹H} NMR spectroscopy. Structure of the 3-iodomethyl-3,5-dimethyl-2,3-dihydrothiazolo[2,3-*b*][1,3]-thiazolium heterocyclic system is characterized by the X-ray analysis. The bonding in the heterocyclic system and non-covalent cation–anion interactions are analyzed on the basis of quantum chemical calculations with periodic boundary conditions; I···S chalcogen bond is discussed.

Keywords: 2,3-dihydrothiazolo[2,3-*b*]thiazolium salts, X-ray diffraction analysis, density functional theory, halogen bond, chalcogen bond