

# 3,5-dioxo-2H,4H-1,2,4-thiadiazole 과 2,5-dioxo-3H,4H-1,3,4-thiadiazole 의 tautomerism 연구

指導教授 趙 南 淑

1987年 2月

忠南大學校 大學院

化學科 化學(有機化學)專攻

朴 承 鉉

# 3,5-dioxo-2H,4H-1,2,4-thiadiazole 과 2,5-dioxo-3H,4H-1,3,4-thiadiazole 의 tautomerism 연구

指導教授 趙 南 淑

이 論文을 理學碩士學位  
請求論文으로 提出함.

1987年 2月

忠南大學校 大學院

化學科 化學(有機化學)專攻

朴 承 鉉

朴承鉉의 理學碩士學位  
請求論文을 認准함

1986年 12月

主 審 \_\_\_\_\_

委 員 \_\_\_\_\_

委 員 \_\_\_\_\_

037440

忠南大學校 大學院

# 목 차

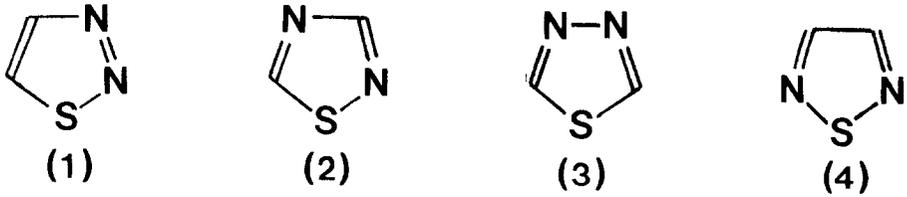
I. 서 론 .....	1
II. 실험 .....	5
1. 기기 및 시약 .....	5
(1) 기 기 .....	5
(2) 시 약 .....	5
2. 합 성 .....	6
(1) 1-Benzoyl -2- thiobiuret .....	6
(2) Thiobiuret .....	7
(3) 5-Amino -1,2,4- thiadiazole - 3 - one .....	7
(4) 1,2,4-Thiadiazolin -3,5-dione .....	8
(5) Potassium methylxanthate .....	9
(6) Thiocarbazine acid-0-methyl ester .....	9
(7) 2-Methoxy-1,3,4- thiadiazole-5(4H)-one .....	10
(8) 2-Hydroxy-1,3,4- thiadiazole-5(4H)-one .....	10
III. 결과 및 고찰 .....	11
IV. 결 론 .....	19
V. 참고문헌 .....	20
ABSTRACT .....	22

## List of figures

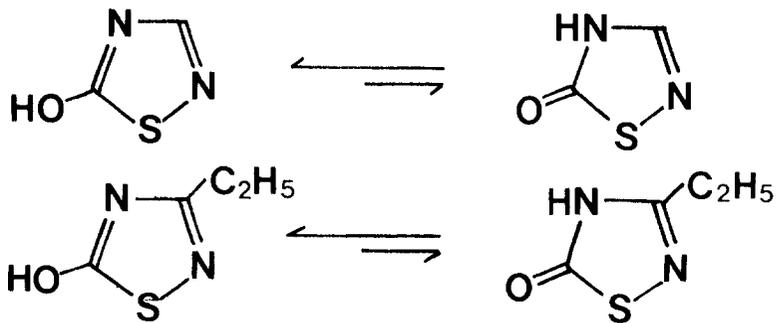
Fig. 1.	$H^1$ NMR spectrum of 1-benzoyl - 2 - thiobiuret. ....	13
Fig. 2.	$H^1$ NMR spectrum of thiobiuret. ....	13
Fig. 3.	$H^1$ NMR spectrum of 5-amino - 1,2,4 - thiadiazole-3-one. ....	14
Fig. 4.	$H^1$ NMR spectrum of 3,5 - dioxo-2H,4H-1,2,4 thiadiazole ...	14
Fig. 5.	IR spectrum of 1-benzoyl - 2 - thiobiuret. ....	15
Fig. 6.	IR spectrum of thiobiuret. ....	15
Fig. 7.	IR spectrum of 5-amino - 1,2,4-thiadiazole-3-one. ....	16
Fig. 8.	IR spectrum of 3,5-dioxo-2H,4H-1,2,4 thiadiazole. ....	16
Fig. 9.	$H^1$ NMR spectrum of 2,5-dioxo-3H,4H-1,3,4 thiadiazole. ....	17
Fig. 10.	IR spectrum of 2,5-dioxo -3H,4H-1,3,4-thiadiazole ....	17

# I . 서            론

유황을 포함하는 오각형 방향족 고리화합물은 화학에서 중요한 부류에 속하는 화합물이며 이러한 화합물을 합성하고자 하는 노력이 활발히 진행되어 왔다. 이들 중 질소원자를 두개 함유하고 있는 Thiadiazole계통은 1,2,3-Thiadiazole (1) 과 1,2,4-Thiadiazole (2), 1,3,4-Thiadiazole (3), 그리고 1,2,5-Thiadiazole (4) 들이 연구되어졌고 그들의 반응성의 차이도 비교되어졌다.<sup>1)</sup>

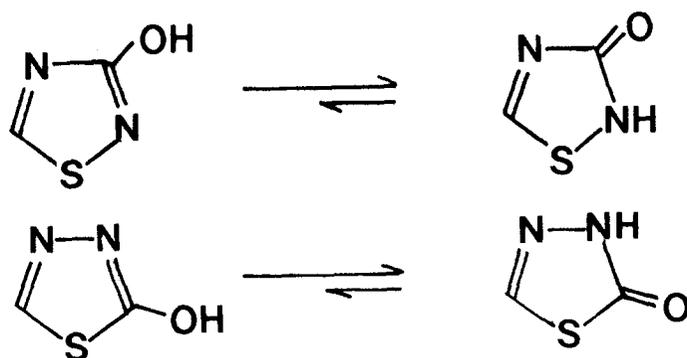


1965년 F. Kurtzer는 5-hydroxy-1,2,4-thiadiazole은 산성이며 3-Ethyl-5-hydroxy-1,2,4-thiadiazole은 nitrophenol보다 더 산성을 나타낸다고 발표하였다.<sup>2)</sup>



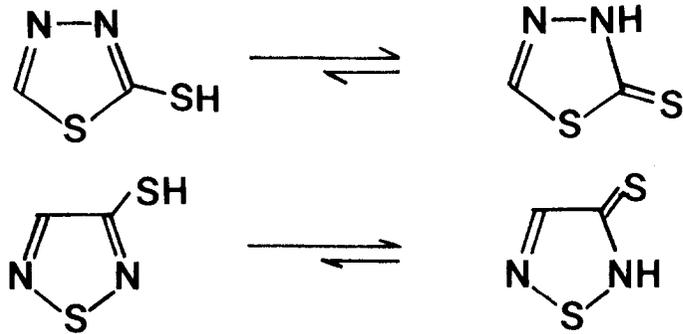
3-hydroxy-1,2,4-thiadiazole 은 ferric chloride test 가 양성반응으로 phenol 의 성격을 나타내어 keto form 은 존재하지 않는다고 발표하였다.<sup>2)</sup>

한편 hydroxy-1,3,4-thiadiazole 들에서는 고체상태에서 keto form 으로 존재한다고 발표하였다.<sup>3)4)</sup>



2-thiol 유도체들 역시 2-thion 형으로 존재한다고 알려졌다. 2,5-dithiol 유도체들의 thionthiol 의 평형구조에 관한 제안이 분광화학적 방법으로 발표되었고<sup>5)</sup> alkylthio 치환체들의 산화반응에서는 고리에 영향을 미치지 않고 sulphone 으로 된다고 알려졌다.<sup>4)</sup> 3-mercapto-1,2,5-thiadiazole 도 thion 형으로 존재하리라고 발표되었다.<sup>5)</sup>

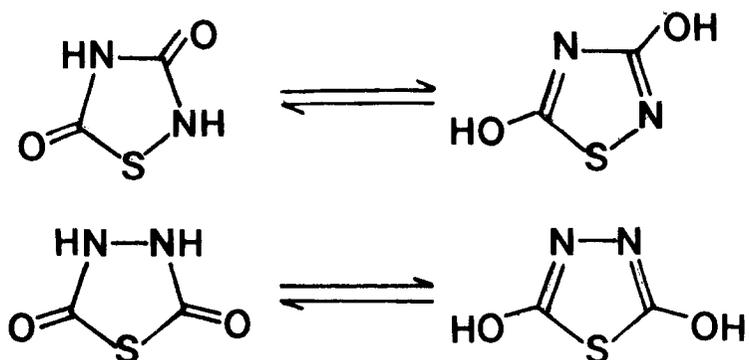
이와같이 thiadiazole 고리의 구조는 치환체들에 따라서 다르게 나타남을 보여주고 있다.



우라실의 탄소-탄소 이중결합을 유향으로 치환하면 3,5-dioxo-2H,4H-1,2,4-thiadiazole이 얻어진다. 이 화합물은 ICN pharmaceuticals Inc.에 의해서 1978년 특허로 합성되었다.<sup>6)</sup> 이 특허에 의하면 이 화합물의 ribofuranosyl, 2-deoxyribofuranosyl 유도체들과 이들의 acetyl 유도체들은 bacteriacide로 효과가 있다고 보고되었다. 3,5-dioxo-2H,4H-1,2,4-thiadiazole은 생리활성을 가질 가능성이 높은 화합물이다. 또한 1977년 미국특허<sup>7)</sup>에 의하면 3,5-dioxo-2H,4H-1,2,4-thiadiazole의 이성체인 2,5-dioxo-3H,4H-1,3,4-thiadiazole의 유도체들도 소염작용이 있다고 발표하였다. 역시 2,5-dioxo-3H,4H-1,3,4-thiadiazole 유도체들도 생리활성을 가질 가능성이 높은 화합물이다.

이와같이 2,5-dioxo-3H,4H-1,3,4-thiadiazole과 3,5-dioxo-2H,4H-1,2,4-thiadiazole은 생리활성을 가질 가능성으로의 흥미와 thiadiazole 고리가 위에 열거한 것과 같이 치환체에 따라서 그 구조들이 다름을 보여주고 있으므로 기초화학면에서 뿐만아니라 응용화학면에서도 관심이 있는 화합물이다.

따라서 본 연구는 이 두 thiadiazole 고리 구조에 관하여



즉 tautomerism을 분광학적 방법을 이용하여 연구하고자 한다. 이 연구의 결과는 기초화학뿐만 아니라 응용화학에서 관심이 있는 화합물의 물리적 성질을 규명하므로 그 자체에도 의의가 있지만 이 연구결과를 이용하여 합성화학반응조건을 설정하는데 크게 기여할 것이다.

이 두 Thiadiazole 고리들은 문헌에서 알려진 방법으로 각각 합성하였다.<sup>6~18)</sup>

## II. 실험

### 1. 기기 및 시약

#### (1) 기 기

본 실험에서 사용한 N.M.R은 Varian Model EM-360 A model 로써 Chemical Shift 는 TMS 를 내부기준물질로 하여  $\delta$  단위를 표시했으며 I.R 은 JASCO A-I model 로써 진동수는  $cm^{-1}$  로 표시했다. UV는 Beckmann UV 5260을 용점은 Fisher-Johns electrothermal melting point apparatus 를 보정하지 않고 사용하였다. 수소이온농도는 Chemtrix Type 60 A 를 사용하였다.

#### (2) 시 약

본 실험에서 사용한 반응물과 용매를 건조시키기 위해 아세톤은 Type 4 A molecular sieve 로, 메탄올은  $CaH_2$ , 아세토니트릴과 클로로포름은  $CaCl_2$  로 2-3 시간 환류시킨다음 단순증류하여 얻었다. 또한 n-헥산과 n-펜탄은 Sodium 으로 건조시킨 후 그대로 사용하였다.

HCl (36%),  $CH_3COOH$  (99%),  $Br_2$  (99%),  $CS_2$  (99%),  $NH_2NH_2 \cdot H_2O$  (85%), NaSCN (99%), benzoyl chloride (98%), Urea (99%), Sodium Nitrite (98.5%), Potassium, stick (95%) 은 구입한 시약용 시약을 정제하지 않고 사용하였으며 Phosgen, Nitrogen 은 안전가스공사에서 구입하여 사용하였다.

## 2. 합 성

### (1) 1-Benzoyl-2-thiobiuret 의 합성<sup>8)</sup>

19.5 g (0.24mole) 의 Sodium thiocyanate 를 무수 acetone 140 ml와 two neck 250 ml 둥근 바닥 플라스크에 넣고 45°~50 °C에서 교반하면서 가열시켰다. Sodium thiocyanate 가 모두 용해하면 그 혼합물에 28 g (0.2mole) 의 benzoyl chloride 를 addition funnel 을 통하여 90 분동안 적하시켰다. 적하가 진행되는 동안 반응혼합물은 노란색을 나타내었다. 적하가 완결된 후 교반하면서 약 15 분간 가열한 후 ice bath 에서 0 °C로 냉각시켰다. 반응혼합물이 완전히 냉각된 상태에서 석출된 고체를 여과하고 cold acetone 으로 세척하였다. 여과하고 남은 반응혼합액에 12 g (0.2mole) 의 urea 를 넣고 50~55 °C를 유지하면서 1 시간동안 교반하면서 가열하였다. 반응이 완결된 후 ice bath 에서 0 °C로 냉각시켰다. 반응혼합물이 완전히 냉각된 상태에서 고체가 석출된 후 여과하여 생성물을 모았고 여액은 rotary evaporator 를 이용하여 농축시킨 후 0 °C로 냉각시키면 다시 고체를 얻을 수 있었다. 고체가 더이상 석출되지 않을 때까지 반복한 후 생성물을 Acetonitrile 로 재결정하여 노란색 고체를 얻었다.

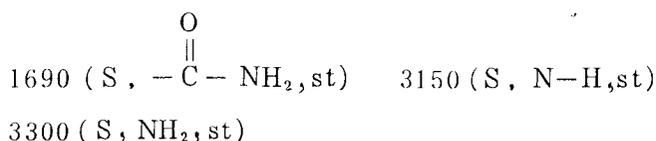
용점은 172~173 °C이고 수율은 30 %이었다.

$H^1$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm)

: 7.8 (m, 5H) 3.2 (S, 4H)

IR (KBr pellet)  $cm^{-1}$

: 3020 (W, Aromatic (NH, st) 1600 (S, C=C, st)



(2) Thiobiuret 합성 <sup>8)</sup>

5 방울의 C-HCl 을 포함한 무수메탄올 100 ml 를 200 ml 둥근 바닥 플라스크에 넣고 1-Benzoyl-2-thiobiuret 5.5 g 을 가한후 70 °C 를 유지하며 24 시간 동안 교반하면서 환류시켰다. 반응이 완결된 후 rotary evaporator 로 용매를 모두 증류하고 무수 n-Hexane 으로 부산물인 methyl benzoate 를 추출해 내었다. n-Hexane 에 녹지않는 물질은 증류수에 용해시키고 활성탄으로 처리한 후 여과하였다. 여액을 rotary evaporator 를 이용하여 농축시킨 후 냉장고에 밤새 보관하였다. 백색고체인 생성물을 여과하여 진공 dry oven 에서 건조시켰다.

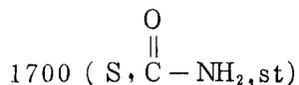
용점은 186 ~ 187 °C 이고 수율은 50 % 이었다.

<sup>1</sup>H NMR ( DMSO - d<sub>6</sub> ) δ ( ppm )

: 9.5 ( d, 2H ) 9.8 ( S, broad, 1H ) 6.5 ( S, broad, 2H )

IR ( kBr pellet ) cm<sup>-1</sup>

: 3300 ( S, NH<sub>2</sub>, st ) 3450 ( S, NH<sub>2</sub>, st )



(3) 5-amino-1,2,4-Thiadiazole-3-one 의 합성 <sup>6)</sup>

50 ml 둥근 바닥 플라스크에 3 g ( 0.25 mole ) 의 thiobiuret 을 넣고 2N sodium hydroxide 19 ml 를 가한 후 0 °C 를 유지하며 교반하면서 30 % hydrogen peroxide 3.6 ml 를 천천히 적하시켰다. 적하 후 45 분 동안 더 교반하였다. 교반후 진한 염산을 가해 pH 4.5 로 산성화시키니 백색 고체가

생성되어졌다. 이것을 여과하고 찬물로 세척한 후 뜨거운 물로 재결정하여 순수한 고체를 얻었다.

용점은  $220^{\circ}\text{C} \sim 222^{\circ}\text{C}$ 에서 decompose 되었고 수율은 70% 이었다.

$\text{H}^1\text{NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  (ppm)

: 8.3 (S, broad, 5H)

IR (KBr pellet)  $\text{cm}^{-1}$

: 3350 (S,  $\text{NH}_2$ , st) 3400 (S, NH, st)

1690 ( $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$ , st)

(4) 3,5-dioxo-2H, 4H-1,2,4-thiadiazole 의 합성<sup>6)</sup>

50 ml 둥근 바닥 플라스크에 5-amino-1,2,4-Thiadiazole-3-one 1.17 g (0.01mole) 과 glacial acetic acid 2 ml를 포함한 얼음물 10 ml를 가하고 ice-bath를 써서  $0^{\circ}\text{C}$  이하로 냉각시키며 교반시켰다.

이 용액에 Sodium Nitrate 수용액 0.8 g (0.011 mole) 을 소량씩 적하한다. 적하한 후 2~3 시간을 더 교반시켰다. 반응이 완결되었을때 냉장고에 밤새 보관하였다. 여기에서 생긴 고체를 여과하면 연한 노랑색 고체를 얻을 수 있다. 이 고체를 찬 증류수 10 ml씩 3번 세척한 후 진공 dry oven에서 건조시켰다. 생성물을 끓는 물로 재결정하여 백색고체를 얻었다. 용점은  $300^{\circ}\text{C}$  이상에서 decompose 되었다.

$\text{H}^1\text{NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  (ppm)

: 3.45 (broad, S, 2H)

IR (kBr pellet)  $cm^{-1}$

: 1690 ( S,  $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$  )    3400 ( S, NH, st )

(5) potassium methylxanthate<sup>9)</sup>

250 ml three neck 둥근 바닥 플라스크에 rubber septum과 dropping funnel 을 부착했다. rubber septum을 통해 질소를 bubbling 하면서 무수 메탄올 25 ml를 넣고 교반시킨다. dryice-aceton bath에서 냉각시켰다. 4 g (0.1 mole)의 Potassium 조각들을 가해서 천천히 반응시킨다. 10.66 g (0.14 mole)의 carbon disulfide를 20 ml 무수메탄올로 희석시켜 천천히 적하시켰다. 이때 많은 열을 방출하면서 노란색의 고체가 생성된다. 상온으로 냉각시킨 후 생성물은 여과한다. 생성물은 진공 dry oven에서 건조시켰다. 수율은 80%이었다.

(6) Thiocarbazine acid-0-methyl ester의 합성<sup>9)</sup>

250 ml 둥근 바닥 플라스크에 11.6 g (0.08 mole)의 Potassium methylxanthate를 증류수 10 ml에 용해시키면 온도가 8°C 정도로 내려간다. Hydrazin monohydrate 4 g (0.08 mole)을 가능한 신속하게 넣는다. 발열이 되는데 이때 온도가 40°C를 넘지 않도록 한다. 노랑색의 맑은 혼합물을 상온에서 4시간 더 교반시킨다. 반응혼합물을 0~5°C로 냉각시키면 생성물인 고체가 석출된다. 이를 질소하에 여과하여 모으고 석출된 고체는 냉수로 세척한다. 진공 dry oven에서 건조시켰다. 수율은 60% 이었고 융점은 74~75°C이었다.

(7) 2-methoxy-1,3,4-thiadiazole-5(4H)-one 의 합성<sup>9)</sup>

100 ml three neck 둥근 바닥 플라스크에 4.5 g (0.043 mole)의 thiocarbazine acid-0-methyl ester 를 넣고 물 13 ml와 진한 염산 5 ml 혼합액에 용해시켰다. 온도를 0~10 °C를 유지하면서 4.7 g (0.047 mole)의 phosgen 을 반응액에 bubbling 시켰다. 반응이 끝난 후 과량의 phosgen 을 제거하기 위하여 공기를 불어 넣는다. 반응액을 0 °C로 냉각시키면 고체가 석출된다. 석출된 고체는 여과하고 냉수로 세척한다. MeOH : H<sub>2</sub>O (1 : 1)의 혼합용매로 재결정하였다. 재결정하지 않고 다음 반응에 직접 하기도 하였다. 융점은 113~114 °C이었고 수율은 50%이었다.

(8) 2-hydroxy-1,3,4-thiadiazole-5(4H)-one 의 합성<sup>9)</sup>

250 ml 둥근 바닥 플라스크에 1 g (0.075 mole)의 2-methoxy-1,3,4-thiadiazole-5(4H)-one 을 넣고 200 ml 20% HCl 을 넣은 다음 60 °C를 유지하면서 6 시간 동안 교반시키며, 환류시켰다. 반응이 끝난 후 반응혼합물을 rotary evaporator 에서 농축시키면 고체가 석출된다. 농축된 반응혼합물을 냉각시킨 후 여과하였다. 여과된 고체는 찬 물로 세척하였다. 메탄올로 재결정하였다.

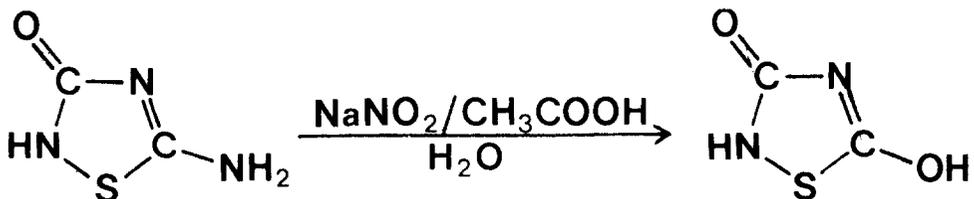
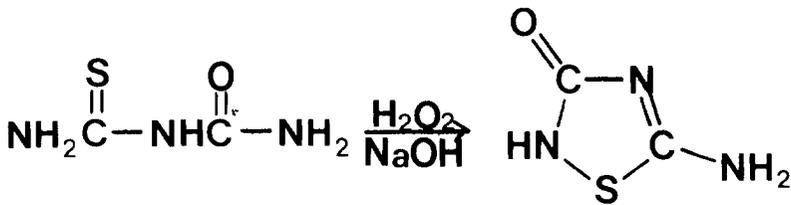
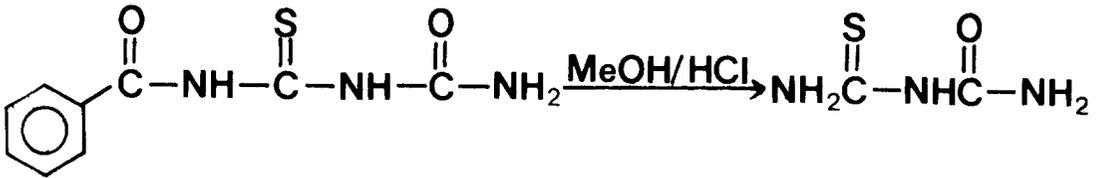
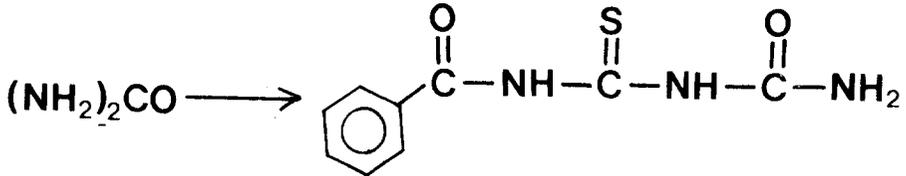
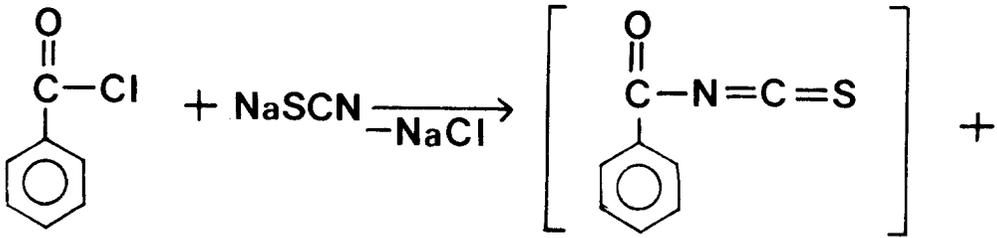
수율은 80%이었고 융점은 245~248 °C이었다.

H<sup>1</sup>NMR (D<sub>2</sub>O) δ (ppm)

: 4.2 (S, 2H)

### Ⅲ. 결과 및 고찰

3,5-dioxo-2H, 4H-1,2,4 thiadiazole 의 합성방법은 다음과 같다.





3,5-dioxo-2H,4H-1,2,4-thiadiazole 과 2,5-dioxo-3H,4H-1,3,4-thiadiazole 의 이론적 안정성은 전북대학교 화학교육과 김자홍 박사 연구실에서 HMO 계산에 의하면 3,5-dioxo-2H,4H-1,2,4-thiadiazole 이나 2,5-dioxo-3H,4H-1,3,4-thiadiazole 에서 모두 keto form이 안정한 형태이다.

3,5-dioxo-2H,4H-1,2,4-thiadiazole 의 IR spectrum (kBr pellet) 은 3500-2500  $cm^{-1}$  의 broad 한 cyclic amide NH 신축운동과 1715  $cm^{-1}$  와 1650  $cm^{-1}$  의 carbonyl 기의 대칭신축운동 및 비대칭신축운동을 나타내고 있다.

고체상태에서의 3,5-dioxo-2H,4H-1,2,4-thiadiazole 은 keto form이 주로 존재한다. 이와 유사하게 그림 12에서 보여주는 2,5-dioxo-3H,4H-1,3,4-thiadiazole 의 IR spectrum (kBr pellet) 에서 3500-3200  $cm^{-1}$  에 broad 한 cyclic amide NH 신축운동과 1750  $cm^{-1}$  와 1715  $cm^{-1}$  carbonyl 기의 대칭신축운동 및 비대칭신축운동을 나타낸다. 고체상태에서 2,5-dioxo-3H,4H-1,3,4-thiadiazole 도 역시 keto form이 주로 존재한다.

그림 10의 2,5-dioxo-3H,4H-thiadiazole 의 DMSO- $d_6$  용액의 양성자 nmr 을 살펴보면 cyclic amide 의 전형적인 7.1 ppm에서 broad 한 peak 가 나타난다. 여기에  $D_2O$  를 가하여 양성자 nmr 을 고찰하면 4.25 ppm으로 N-H의 proton 이 이동된다. 이것은 N-H exchange 를 나타내고 있는 것이다. 따라서 용액상태에서도 keto form이 우세하게 존재함을 알 수 있다. 그림 4에 나타난 3,5-dioxo-2H,4H-1,2,4-thiadiazole 의 양성자 nmr 에서도 그림 10에서와 동일한 현상이 나타남으로 keto form이 우세하게 존재한다.

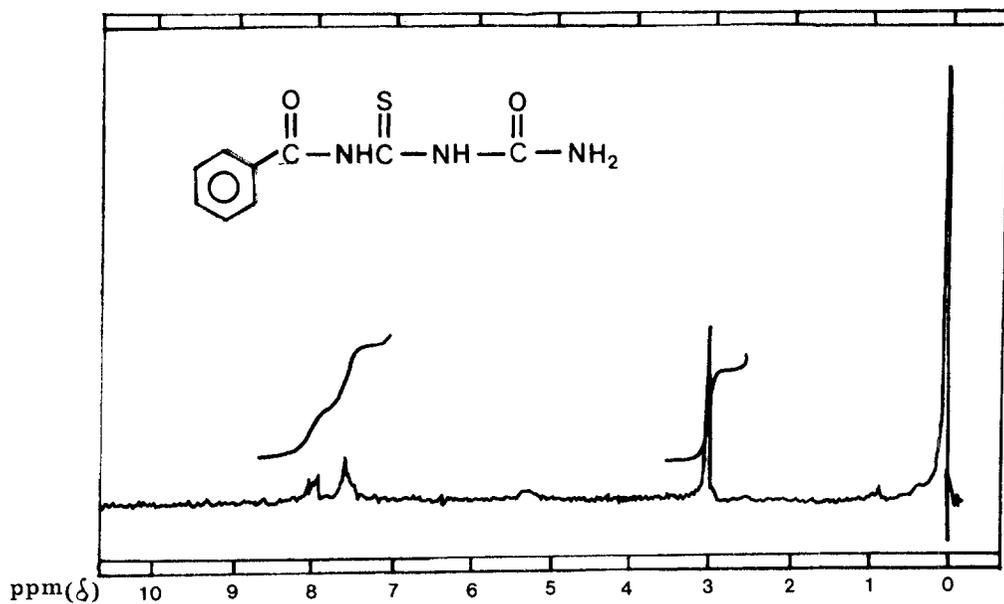


Fig.1.  $H^1$ NMR spectrum of 1-benzoyl-2-thiobiuret.

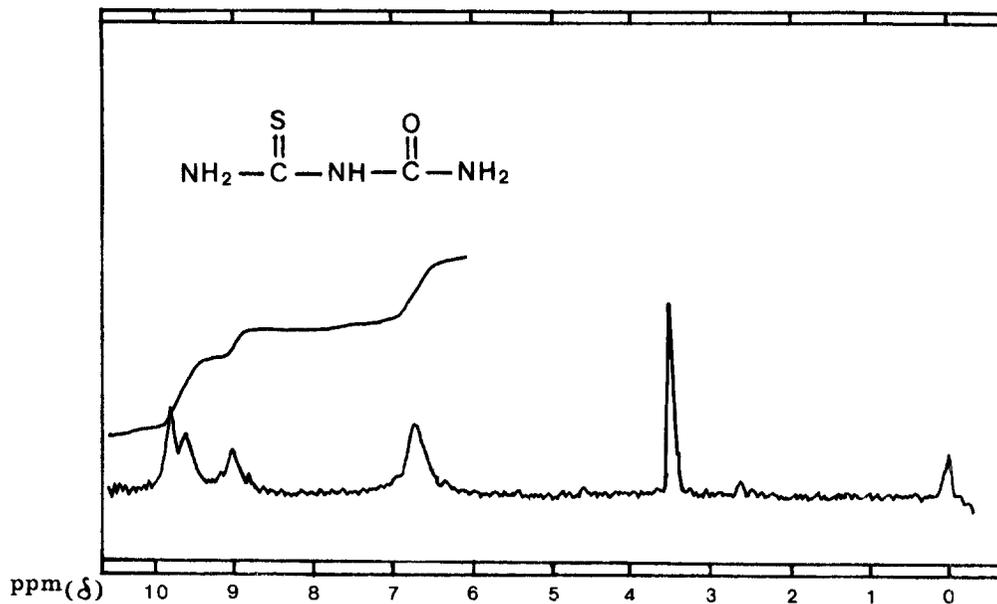


Fig.2.  $H^1$ NMR spectrum of thiobiuret.

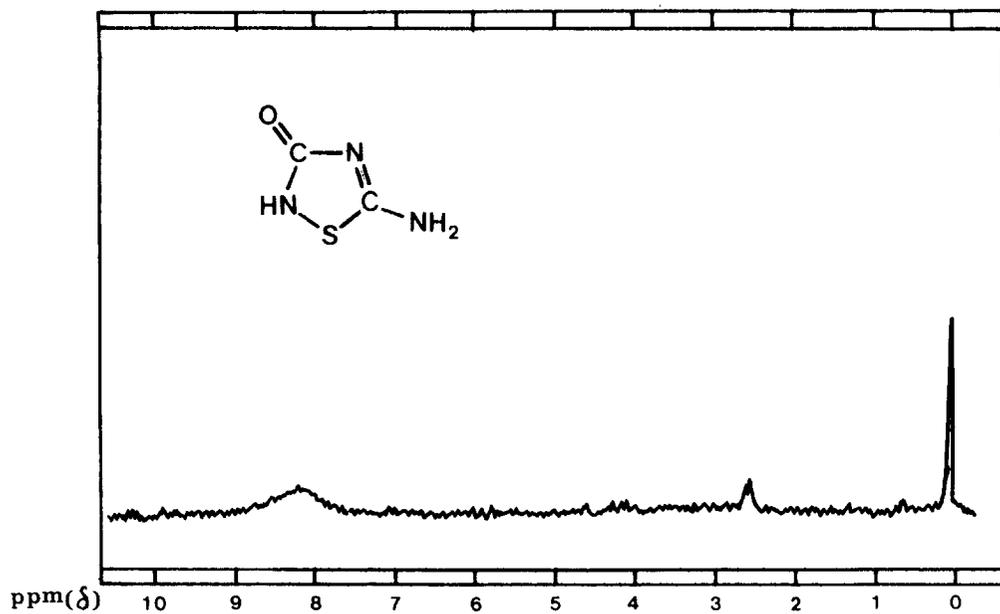


Fig.3.  $H^1$ NMR spectrum of 5-amino-1,2,4-thiadiazole-3-one.

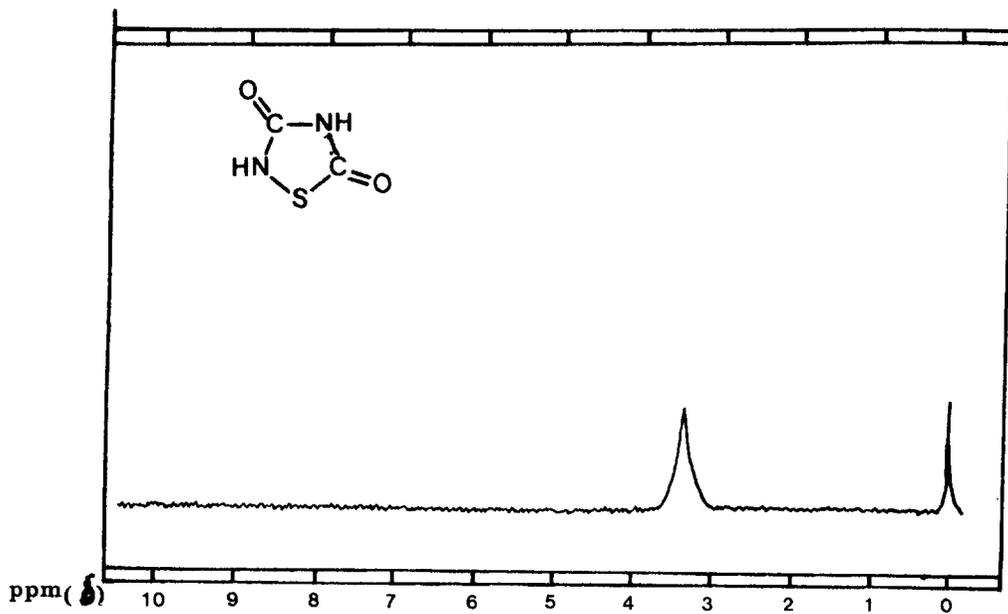


Fig.4.  $H^1$ NMR spectrum of 3,5-dioxo-2H,4H-1,2,4-thiadiazole.

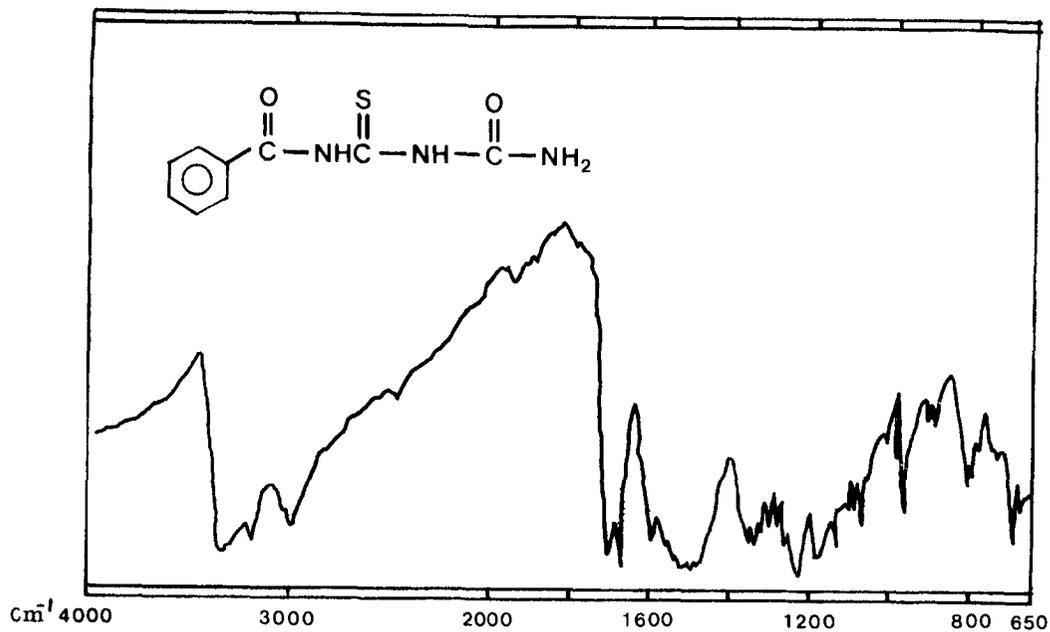


Fig.5. IR spectrum of 1-benzoyl-2-thiobiuret.

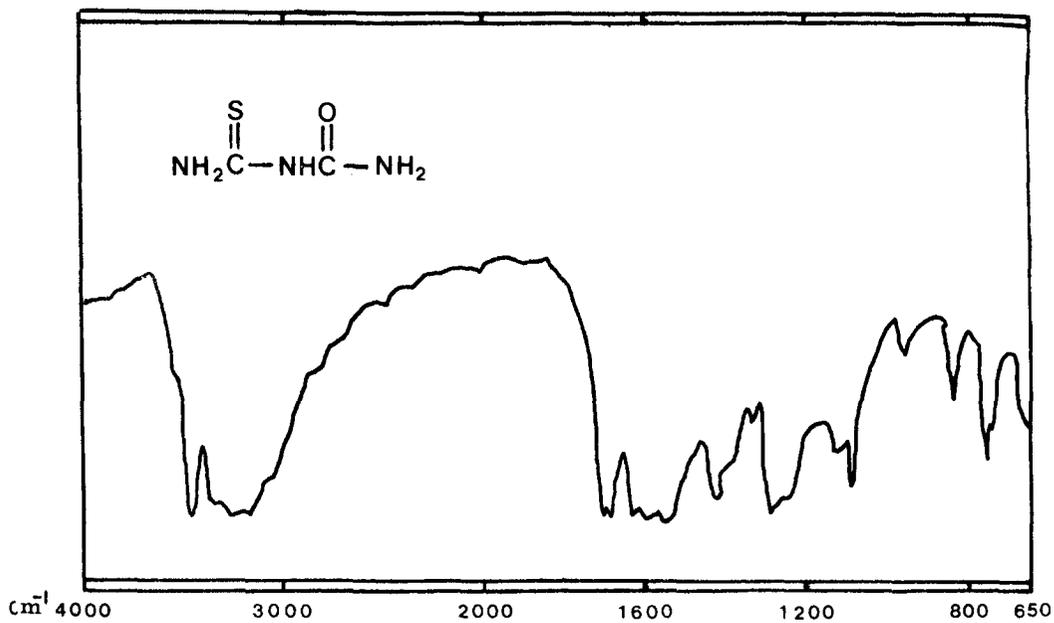


Fig.6. IR spectrum of thiobiuret.

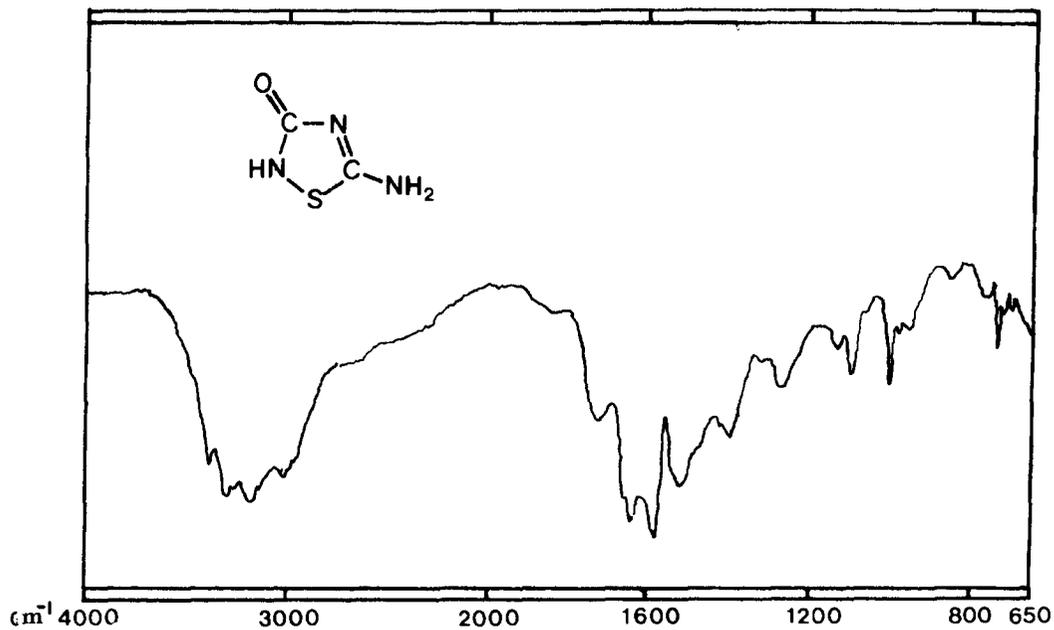


Fig.7. IR spectrum of 5-amino-1,2,4-thiadiazole-3-one.

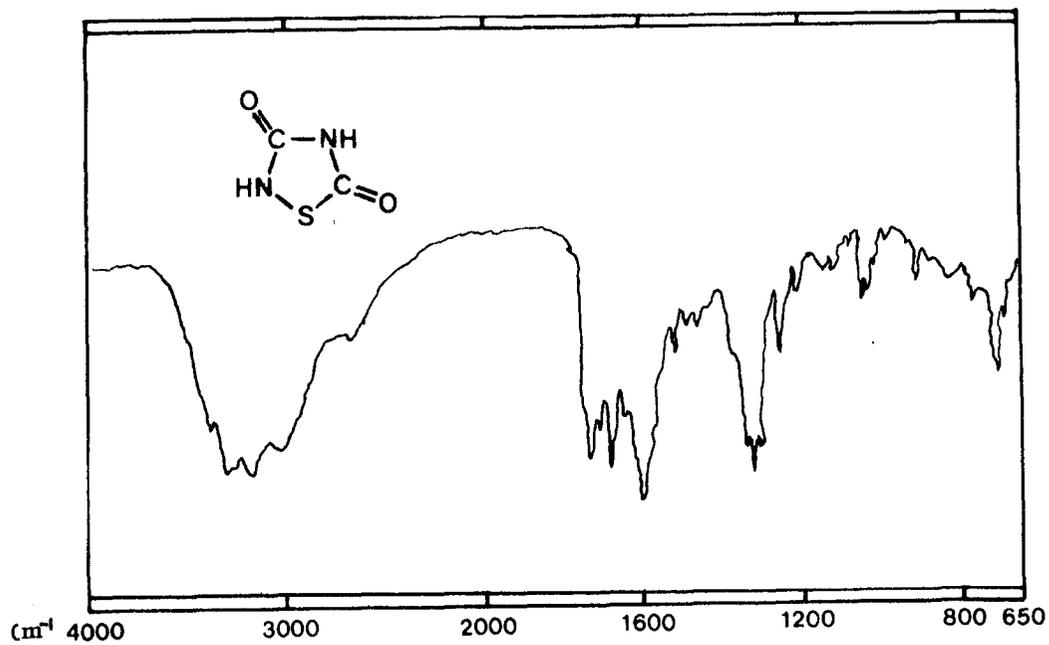


Fig.8. IR spectrum of 3,5-dioxo-2H,4H-1,2,4 thiadiazole.

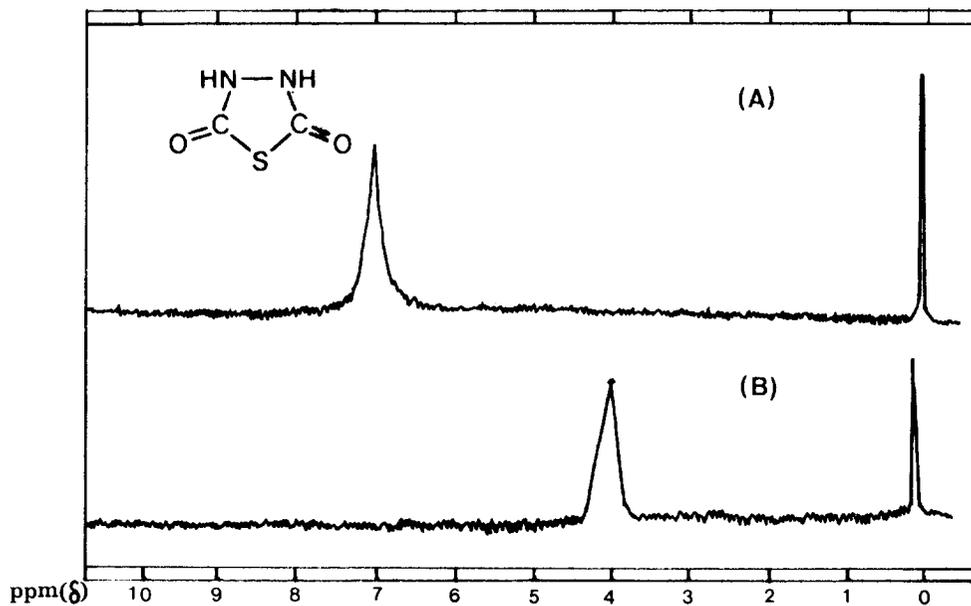


Fig. 9.  $^1\text{H}$ NMR spectrum of 2,5-dioxo-3H,4H-1,3,4-thiadiazole.  
 A)  $\text{DMSO}-d_6$  B)  $\text{DMSO}-d_6 + \text{D}_2\text{O}$

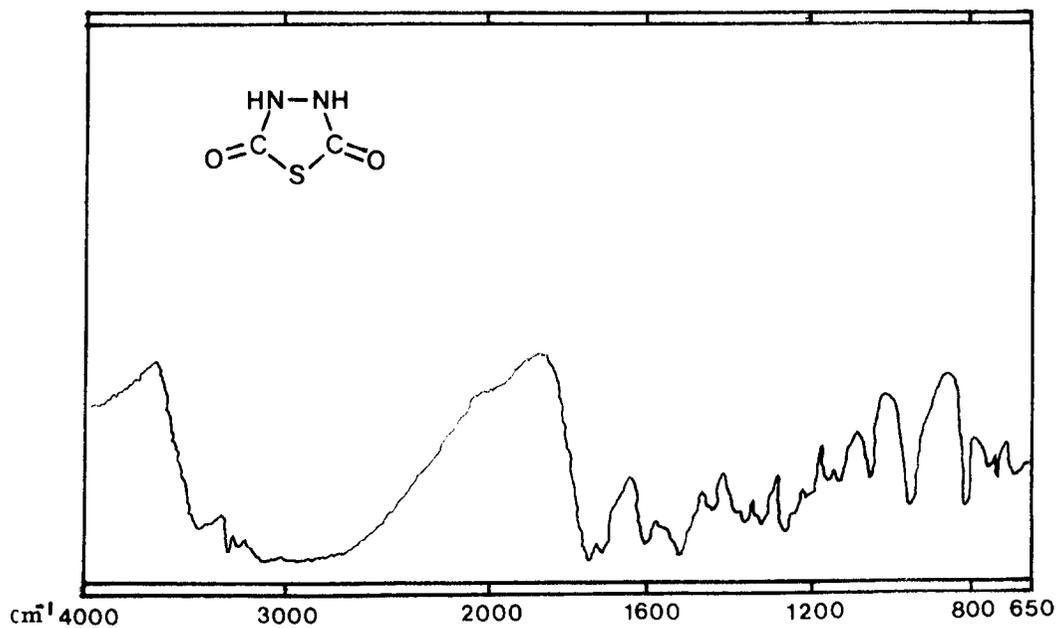


Fig.10. IR spectrum of 2,5-dioxo-3H,4H-1,3,4-thiadiazole.

## IV. 결 론

1. 3,5-dioxo-2H, 4H-1,2,4-thiadiazole 과 2,5-dioxo-3H, 4H-1,3,4-thiadiazole 화합물의 안정성을 HMO로 계산한 결과 두 화합물 모두 Keto형이 안정하다.
2. 3,5-dioxo-2H, 4H-1,2,4-thiadiazole 과 2,5-dioxo-3H, 4H-1,3,4-thiadiazole 화합물들의 IR spectrum에서 N-H 신축과 C=O의 대칭 및 비대칭 신축이 나타나므로 Keto형으로 고체상태에서 존재한다.
3. 3,5-dioxo-2H, 4H-1,2,4-thiadiazole 과 2,5-dioxo-3H, 4H-1,3,4-thiadiazole 화합물들의 proton nmr에 전형적인 cyclic amide의 N-H peak가 나타나므로 실온의 DMSO 용액중에도 Keto형이 주로 존재한다.

## 참 고 문 헌

1. Derek Barton and W. David Ollis, Comprehensive Organic Chemistry **4** 1041 (1979)
2. F. Kurtzer, Adv. Heterocyclic Chem., **5**, 119, (1965)
3. A. R. Katritzky and J. M. Lagowski, Adv. Heterocyclic Chem., **2**, 3, (1963)
4. J. Sandström, Adv. Heterocyclic Chem., **9**, 165, (1968)
5. F. Kurtzer, Sulphur, Selenium and Tellurium' (Specialist Periodical Reports), The Chemical Society, London **3** 1975.
6. G. R. Revanka and R. K. Robins U. S. **4**, 093, 624 (1978)  
CA **89** 180309 b (1978)
7. R. M. Scribner, U. S. **4**, 032, 533 (1977)  
CA **87** 151763 Y (1977)
8. D. L. Klayman, R. J. Shine and J. D. Bower, J. Org. Chem. **37** 1532 (1972)
9. K. Rüfenacht, Helvetica Chimica Acta **5/** 518 (1986)
10. F. Kurtzer, Chemistry and Industry, 1482 (1956)
11. R. N. Harold, Organic reactions **/2** 57 (1962)
12. A. J. Boulton and D. Middleton, J. Org. Chem., **39** No. 20, 1974
13. F. Kurzer, J. Chem. Soc. 1 (1955)
14. F. Kurzer, J. Chem. Soc. 2858 (1957)
15. J. Goerdeler and A. Fincke, Chem. Ber. **89** 1033 (1956)

16. C.G.Raison, J.Chem.Soc. 2858 (1957)
17. J.Goerdeler, K.Wember and G.Worsch, Chem.Ber. **87** 57 (1954)
18. J.Goerdeler and J.Ohm and O.Tegtmeyo, Chem.Ber. **89** 1934 (1956)
19. P.Barraclough, A.G.Galdwell, C.J.Harris and N.Whittaker,  
J.Chem.Soc. Perkin I, 2096 (1981)
20. S.W.Moje and P.Beak, J.Org. Chem. **39** 2951 (1974)

**The study on Tautomerism of 3,5-dioxo-2H, 4H-1,2,4-thiadiazole  
and 2,5-dioxo-3H, 4H-1,3,4-thiadiazole**

**Seung Hyeun Park**

*Department of Chemistry Graduate School*

*Chungnam National University*

*Taejeon, Korea*

(Supervised by professor Nam Sook Cho )

**(Abstract)**

The study on tautomerism of 3,5-dioxo-2H, 4H-1,2,4-thiadiazole and 2,5-dioxo-3H, 4H-1,3,4-thiadiazole has been performed. The result of Hückel molecular orbital calculation show that the keto forms of 3,5-dioxo-2H, 4H-1,2,4-thiadiazole and 2,5-dioxo-3H, 4H-1,3,4-thiadiazole are much stabler than enol forms.

The stretching vibration of N-H and symmetric and unsymmetric stretching vibration of carbonyl group in 3,4-dioxo-2H, 4H-1,2,4-thiadiazole and 2,5-dioxo-3H, 4H-1,3,4-thiadiazole indicate the existence of keto forms in solid state. And proton nuclear magnetic resonance spectra of 3,5-dioxo-2H, 4H-1,2,4-

---

\* A thesis submitted to the Committee of the Graduate School of Chungnam National University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in December, 1986.

thiadiazole and 2,5-dioxo-3H, 4H-1,3,4-thiadiazole also support that the keto forms mainly exist in dimethylsulfoxide solution. Those spectroscopic observations coincide with the theoretical prediction.

## 감 사 의 글

먼저 본 논문이 나올수 있도록 많은 질책과 세심한 배려로 이끌어 주신 지도교수 조남숙 교수님께 진심으로 감사드립니다.

그리고 본 논문이 완성되도록 심사하여 주시고, 격려와 조언을 해 주신 권기성 교수님, 신대현 교수님께도 많은 감사를 드리며 아울러 화학과 여러 교수님께도 감사드립니다.

학교생활에 많은 조언과 도움을 주신 과사무실 조교선생님들께도 감사드리고 함께 고락을 같이한 실험실 여러분들께도 감사드립니다.

그림과 원고정리를 위해 애써준 작은 처남과 하는 일이 항상 잘 되기만을 바라시는 장인, 장모님께도 감사드립니다.

끝으로 오늘의 결실이 있기까지 뒷바라지 해주신 부모님과 어려움 속에서도 참고 뒷바라지 해준 아내에서 이 책을 바칩니다.

1987年 12月 日

박 승 현