

AKÜ FEMÜBİD 20 (2020) 015701 (96-102)

AKU J. Sci. Eng. 20 (2020) 015701 (96-102)

DOI: 10.35414/akufemubid.534697

Araştırma Makalesi / Research Article

3-[(E)-2-(4-fenil-1,3-tiyazol-2-yl)hidrazin-1-yiliden]-indolin-2-on Bileşiğinin Tautomer Yapısı Üzerinde Gaz ve Katı Fazında Teorik Hesaplamalar

Tuncay KARAKURT¹¹Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya ve Proses Mühendisliği Bölümü, Kırşehir.e-posta:tuncaykarakurt@gmail.com ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6944-9883>

Geliş Tarihi: 02.03.2019

Kabul Tarihi: 10.02.2020

Öz

Anahtar kelimeler

Gaussian 09; PBC; DFT; Quantum-Espresso

Tiyazol halkası içeren 3-[(E)-2-(4-fenil-1,3-tiyazol-2-yl)hidrazin-1-yiliden]-indolin-2-on bileşiğinin iki tautomer formu üzerinde gaz ve katı fazında hesaplamalar yapılmıştır. İki tautomer yapı için gaz fazında Gaussian 09 programı ile DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu, katı fazında ise Quantum-Espresso paket programı ile periyodik sınır şartları (PBC) kullanılarak molekülün geometriksel parametreleri ve frontier moleküler orbital enerjileri (FMO) incelenmiştir. Ayrıca tautomer yapılar, IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) analiz yöntemi ile de karşılaştırılmıştır. Teorik tüm çalışmalar iki tautomer yapı üzerinde yapılmış olup bileşiğin hem gaz hem de katı fazında hesaplanan kararlı yapılarının x-ışınları yöntemiyle elde edilen yapıyla uyumlu olduğu görülmüştür.

Theoretical Calculations in Gas and Solid Phase on The Tautomeric Structure of 3-[(E)-2-(4-phenyl-1,3-thiazol-2-yl)hydrazin-1-ylidene]-indolin-2-one

Abstract

Keywords

Gaussian 09; PBC; DFT; Quantum-Espresso

In this study, theoretical calculations were made on two tautomer forms of the thiazole containing compound 3-[(E)-2-(4-phenyl-1,3-thiazol-2-yl)hydrazin-1-ylidene]-indolin-2-one in gas and solid phase under the periodic boundary conditions. For the two tautomer forms, some geometric parameters of the molecule and the molecular orbital energies of the frontier (FMO) have been investigated using Gaussian 09 program with the DFT/B3LYP/6-31G(d) method in the gas phase and with Quantum-Espresso package program using periodic boundary conditions (PBC) in the solid. In addition, the tautomer structures were compared by IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) analysis method. All theoretical studies were performed for two tautomeric structures. As a consequence, all calculations show that stable structure of the title compound is compatible with the structure obtained by X-rays in both gas and solid phase.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

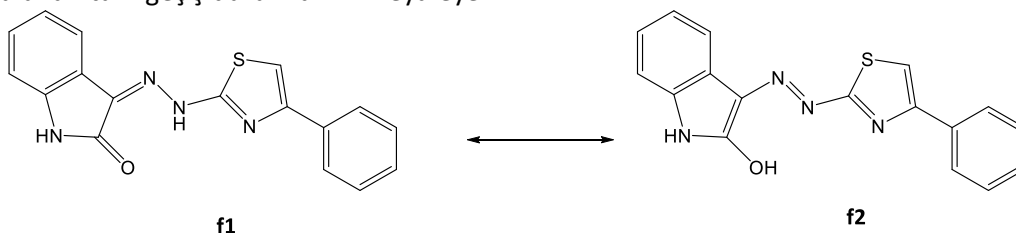
Tiyazol ve türevleri, antitümör, anti-enflamatuar (iltihap önleyici), lipoksigenaz enzimi aktiviteleri üzerinde analjezik (ağrı kesici) ajan ve inhibitör olarak biyolojik sistemlerde önem taşımaktadır (Hadjipavlou-Litina ve Geronikaki 1996, Holla ve ark. 2003). Bu bileşikler fungusit ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilmektedir. Schiff bazları yenileme reaksiyonları, halka ekleme, halka

hapsetme yoluyla endüstriyel ve biyoaktif bileşiklerin büyük çoğunluğunun hazırlanmasında substrat olarak kullanılmıştır (Jarhpour ve ark. 2004). Tiyazol ve türevlerinde, azot atomunun katyonik olup olmamasına bağlı olarak benzotiyazolyum grubu elektron alıcı ya da elektron verici olarak boya sanayinde de kullanılmaktadır (Zolinger 1991, Shyam ve Tiwari 1975). Aminotiyazoller, eczacılıkta birçok ağrı kesici ve ateş düşürücü ilaçların sentezinde başlangıç

maddesi olarak kullanıldıkları gibi anti-viral, anti-mikrobiyal ve anti-bakteriyel özellikleri de birçok çalışmayla kanıtlanmıştır (Nagatomi ve Ando 1984, Kutter ve ark. 1972).

Şekil 1’de gösterilen ve daha önce yayınlanmış 3-[(E)-2-(4-fenil-1,3-tiyazol-2-yl)hidrazin-1-yiliden]-indolin-2-on ($C_{17}H_{12}N_4OS$) tek kristalinin **f1** formunda sentezi ve X-ışını çalışmaları rapor edilmiştir (Halasangi ve ark. 2014).

Bu çalışmada ise $C_{17}H_{12}N_4OS$ bileşiğinin, **f1** ve **f2** iki tautomer yapıda olabileceği teorik olarak araştırılmıştır. IRC hesaplamaları, tautomer yapılar arasında bulunan tüm geçiş durumlarının veya eyer



Şekil 1. $C_{17}H_{12}N_4OS$ tek kristalinin tautomer yapıları

2. Materyal ve Metot

2.1 Teorik çalışmalar

Molekülün, gaz fazındaki tüm hesaplamaları, Gaussian 09 (Frisch ve ark., 2009) programı ile B3LYP (Becke 1993, Lee ve ark. 1988) yöntemi ve 6-31G(d) (Foresman ve Frisch 1996) temel seti kullanılarak yapılmıştır. Hesaplama çıktıları GaussView 5 (Dennington ve ark. 2009) programı ile görselleştirilmiştir. Kristal fazındaki hesaplama ise, periyodik sınır koşullarını kullanan, Quantum-Espresso programı ile yapıldı. Bu hesaplamada, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) (Hohenberg ve Kohn 1964, Kohn ve Sham 1965) ile düzlem dalgalara ve Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) altında Perdew-Zunger (PZ) pseudopotansiyellere (Perdew ve Zunger 1981) dayanan, Quantum-Espresso’nun temel bileşenlerinden biri olan PWSCF (Düzlem Dalga Öz-Uyumlu Alan) (Giannozzi ve ark. 2009) program seti kullanılmıştır.

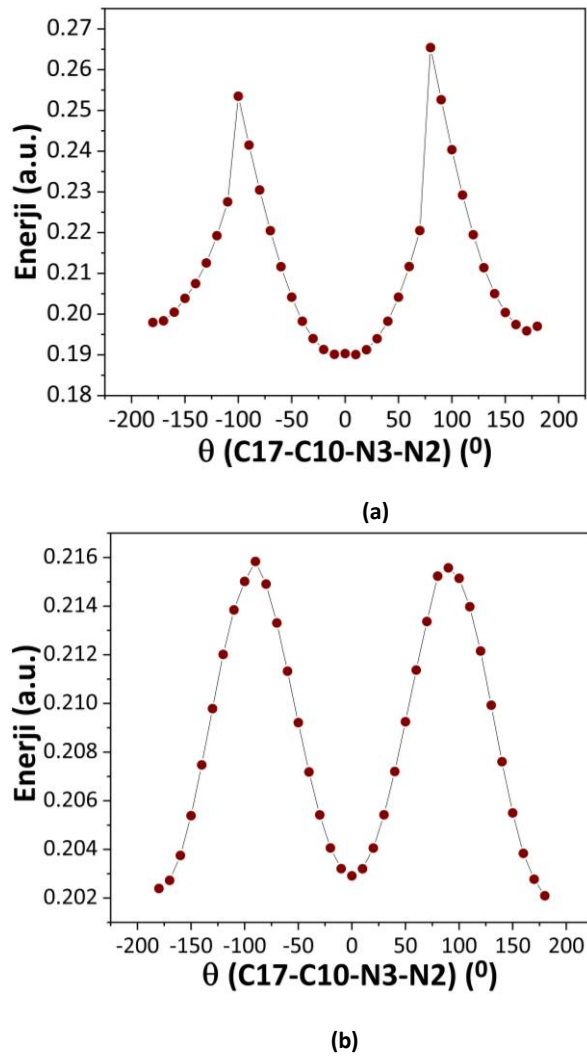
3. Bulgular

3.1. Molekülün yapısal analizi

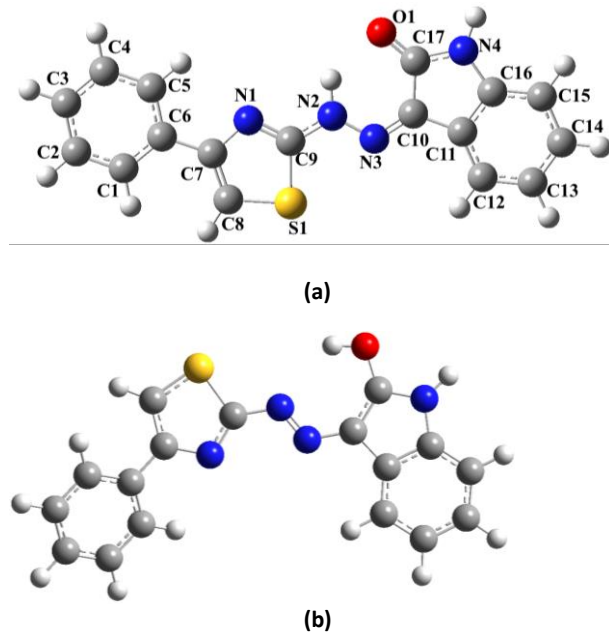
$C_{17}H_{12}N_4OS$ bileşiğinin her iki formu için Gaussian 09 programı ve yarı deneysel method olan AM1 (Austin Model 1) (Dewar ve ark., 1985) baz seti kullanılarak potansiyel enerji yüzeyi taraması (PEY) (Şekil 2)

noktalarının tautomer yapılarla ilişkilendirilmesini sağlar (Singh ve ark., 2018). İki tautomer yapının ve molekülün geçiş durumunu (TS) incelemek için IRC hesaplaması yapılmıştır. İki tautomer yapıya karşılık gelen toplam enerji değerleri gaz fazında Gaussian 09 programı kullanılarak elde edilmiştir. Katı fazında ise Periyodik Sınır Koşullarında (PBC) her iki forma ait yapıların birim hücre başına düşen toplam enerjilerini hesaplamak için Quantum-Espresso 6.3 paket programı kullanılmıştır.

yapılmıştır. PEY analizi ile **f1** ve **f2** formlarını belirleyen O1 ve N2 atomlarının konumlarının belirlenebilmesi için $\theta(C17-C10-N3-N2)$ dihedral açısı seçilmiştir. Bu açı $-180/+180^\circ$ aralığında 10° ’lik değişimler yapılarak tek nokta enerjileri hesaplanmıştır. Bu tarama sonucu, molekülün her iki form için 3 yerel minimum enerji noktasına ait konformasyon yapıları ortaya çıkmıştır. 6 adet konformasyonun optimize işlemleri DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Konformasyonlara ait toplam enerji değerleri Çizelge 1’de verilmiş olup en kararlı yapılar her iki form için Konf2 yapıları olmuştur (Şekil 3a-b). Tüm hesaplamalar Konf2 yapıları üzerinde gerçekleştirilmiştir. Çizelge 2’de ise her iki forma ait gaz ve katı fazında deneysel ve teoriksel bazı bağ uzunlukları ve açıları yer almaktadır. Şekil 4’te ise iki formun gaz fazındaki bağ uzunlukları ve bağ açılarının karşılaştırılması yapılmıştır. Bu karşılaştırmada **f1** formunun **f2** formuna göre deneysel verilere daha yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 2. Bileşiğin (a) f1 (b) f2 formlarına ait iki boyutlu PEY analizleri



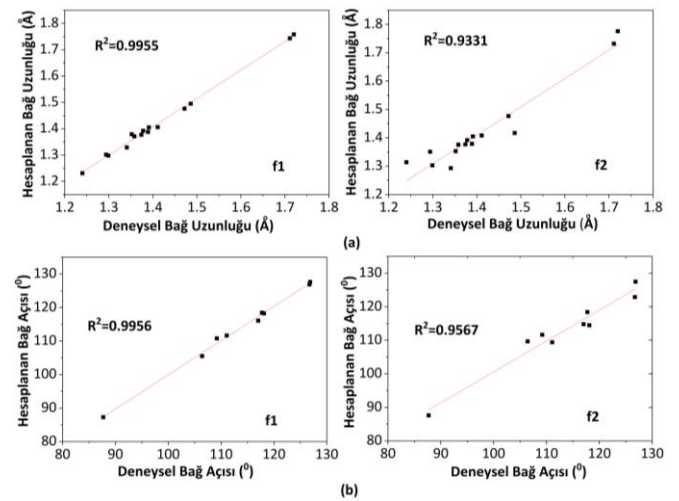
Şekil 3. Molekülün (a) f1 formuna ait en kararlı yapısı (Konf2) (b) f2 formuna ait en kararlı yapısı (Konf2).

Çizelge 1. f1 ve f2 formlarının konformasyonlarına ait toplam enerjiler

DFT/B3LYP/6-31G(d)			
	Konf1 (a.u.)	Konf2 (a.u.)	Konf3 (a.u.)
f1	-1347.424165	-1347.453925	-1347.440459
f2	-1347.419820	-1347.425370	-1347.419820

Çizelge 2. C₁₇H₁₂N₄OS tek kristalinin iki formuna ait deneysel ve teoriksel parametreler

Bağ Uzunlukları(Å)	Deneysel [Halasangi ve ark., 2014]	DFT (Gaz fazı) f1	DFT (Gaz fazı) f2	DFT (Kristal fazı) f1
O1—C17	1.240(2)	1.231	1.314	1.253
N1—C9	1.299(2)	1.298	1.303	1.298
N1—C7	1.389(2)	1.388	1.379	1.377
N2—N3	1.341(2)	1.329	1.293	1.324
N2—C9	1.374(2)	1.377	1.377	1.364
N3—C10	1.294(2)	1.302	1.351	1.298
S1—C9	1.720(19)	1.758	1.776	1.728
S1—C8	1.711(2)	1.743	1.732	1.677
C1—C2	1.378(3)	1.392	1.392	1.383
C1—C6	1.391(3)	1.405	1.405	1.381
C7—C8	1.358(2)	1.371	1.376	1.381
C6—C7	1.472(3)	1.476	1.477	1.446
C10—C17	1.486(3)	1.495	1.417	1.476
N4—C17	1.352(2)	1.379	1.353	1.360
N4—C16	1.411(2)	1.406	1.408	1.376
Bağ Açıları (°)				
C8—S1—C9	87.69(9)	87.3	87.60	88.69
C9—N1—C7	109.19(15)	110.8	111.64	110.08
C10—N3—N2	118.11(16)	118.23	114.45	118.78
C17—N4—C16	111.08(16)	111.65	109.42	111.19
O1—C17—N4	126.73(19)	126.9	122.86	127.21
O1—C17—C10	126.84(19)	127.60	127.48	126.02
N4—C17—C10	106.42(17)	105.49	109.66	106.68
C5—C6—C1	117.73(18)	118.45	118.41	119.12
N1—C9—S1	117.03(15)	116.08	114.81	115.74



Şekil 4. Tautomer yapıların (a) bağ uzunluklarının (b) bağ açılarının gaz fazında karşılaştırılması

3.2. Tautomerizm

Yapılan teorik hesaplamalarda kristalin iki tautomer yapıda olabileceği görülmüştür. İki tautomer yapının ve molekülün geçiş durumuna (TS) ait yapısal parametreler hesaplanmıştır. Çizelge 3'te iki tautomer yapıya ait enerjiler ve ileri-geri yönlü reaksiyonlara ait aktivasyon enerjileri verilmiştir. TS durumuna ait imajiner titreşim frekansı -949 cm^{-1}

olarak hesaplanmıştır. Hidrojen atomunun, N ve O atomları arasında yer değiştirmesinde serbest halde iken bu atoma ait titreşim frekans değeri negatif olmaktadır. Tautomer yapıları birbirinden ayıran birinci dereceden eyer noktasının bariyer eğriliği, imajiner titreşim frekansının büyüklüğü ile verilir (Wang ve Bowman 2008). İmajiner titreşim frekansının gözlenmesi geçiş durumunun gerçekleştiğini göstermektedir.

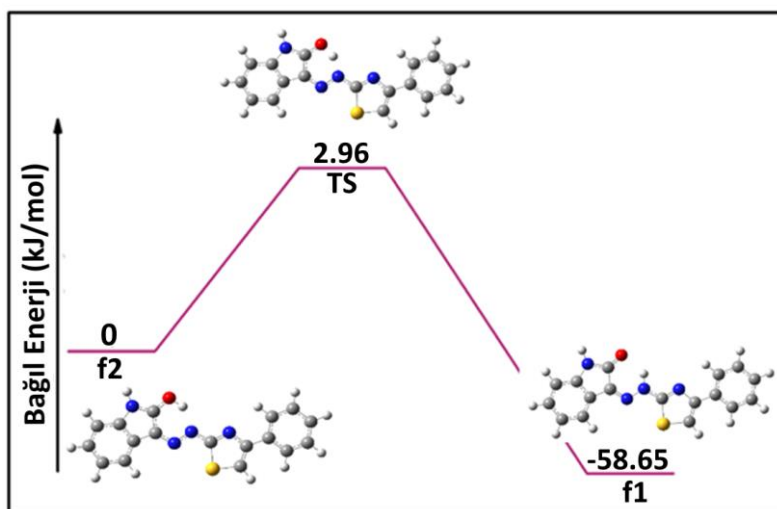
Çizelge 3. Molekülün tautomer yapılarına ait enerji parametreleri

E_{f1}	E_{f2}	E_{TS}	$E_a(i)$	$E_a(g)$	$\Delta H_{298}(i)$	$\Delta G_{298}(i)$	$\Delta S_{298}(i)$	$\Delta H_{298}(g)$	$\Delta G_{298}(g)$	$\Delta S_{298}(g)$
-1347.45387818	-1347.43154143	-1347.43041536	61.60	2.96	56.04	-107.66	0.55	3.87	-169.75	0.58

E_{f1} =f1 formunun toplam enerjisi (a.u.), E_{f2} =f2 formunun toplam enerjisi (a.u.), E_{TS} =geçiş durumu enerjisi (a.u.), $E_a(i)$ = ileri yönlü aktivasyon enerjisi (kJ mol^{-1}), $E_a(g)$ = geri yönlü aktivasyon enerjisi (kJ mol^{-1}), ΔG =standart serbest enerji değişimi (kJ mol^{-1}), ΔH = standart entalpi (kJ mol^{-1}), ΔS =entropi değişimi ($\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T:sıcaklık (K), $\Delta G=\Delta H- T\Delta S$

O ve N atomu arasında gerçekleşen proton transferinde yapı içinde bazı değişiklikler meydana gelebilir. Çizelge 2'ye bakıldığında, proton transferi **f1** formundan **f2** formuna gerçekleşirken, **f1** formunda tek bağ karaktere sahip C10-C17 ve N2-N3 bağ uzunlukları, **f2** formunda azalarak çift bağ karakterine dönüşürken, **f1** formunda çift bağ karakterine sahip olan O1=C17 ve N3=C10 bağ uzunlukları ise **f2** formunda artarak tek bağ karakterine dönüşmüştür. Geçiş durumu enerjisinin, **f1** formuna göre relativ enerjisi olan ileri reaksiyon bariyer enerjisi 61.60 kJ/mol iken, geri reaksiyon bariyer enerjisi 2.96 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, geri yönlü reaksiyonun ileri yönlü reaksiyondan daha kolay olabileceğini göstermektedir. Proton transferinde standart

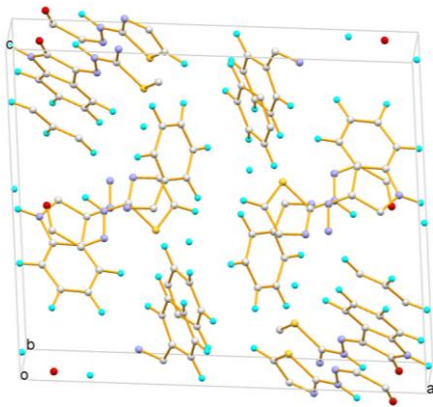
entalpi ve serbest enerji değişimleri Çizelge 3'te listelenmiştir. Çizelge de görüldüğü gibi ileri ve geri yönlü (**f1**↔**f2**) proton transferinde standart entalpi (ΔH) ve entropi değişimlerinin (ΔS) pozitif, standart serbest enerji değişimlerinin (ΔG) ise negatif çıkması her iki yönlü reaksiyonun ancak yüksek sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleşebileceğini göstermektedir. Şekil 5'te proton transferi sürecine ait enerji grafiği incelendiğinde, **f1** ve **f2** formlarına ait toplam enerjiler arasındaki enerji farkı $\Delta E=-58.65 \text{ kJ/mol}$ ($E_{f1}-E_{f2}$) olarak hesaplanmıştır. Bu durumda **f1** formunun **f2** formuna göre daha stabil olduğu ve X-ışınları ile aydınlatılan yapı ile de daha uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 5. Tautomer yapıların bağıl enerji diyagramı

3.3. Periyodik sınır hesaplamaları (PBC)

İki tautomerin kristal yapılarına ait birim hücre içindeki 140 atomun koordinatları kullanılarak Quantum-Espresso'nun VC-Relax (P21/c simetri grubu) yöntemi yapıların optimize işlemleri yapılmıştır. Hesaplamalarda kullanılan kinetik enerji kesme değeri, daha önce yapılmış bir çalışmada da kullanılan 65 Ry (Karakurt ve ark. 2018) olarak alınmıştır. Optimize işlemi sonucu birim hücre içindeki atom konumları Şekil 6'da gösterilmiştir. Sonuçlarda daha fazla güven için, enerji üzerinde 10^{-8} Rydberg (Ry) yüksek bir yakınsaklık değeri kullanılmıştır. Çizelge 4'te rapor edilen ve hesaplanan birim hücre parametreleri verilmiştir.



Şekil 6. Bileşiğin optimize işlemi sonucu **f1** formuna ait birim hücre içindeki atomların konumu

Ayrıca her iki formun SCF (Self-Consistent Field Method) yöntemi kullanılarak birim hücre başına düşen toplam örgü enerji değerleri elde edilmiştir. Hesaplama sonucunda **f1** ve **f2** formlarına ait örgü enerji değerleri sırasıyla -2121.20641702 ve -2120.84298941 Ry olarak hesaplanmış olup **f1** formu **f2** formuna göre daha kararlı bir yapıya sahiptir.

Çizelge 4. Kristalin deneysel ve QE-VC-Relax yöntemi ile hesaplanan birim hücre parametrelerinin karşılaştırılması

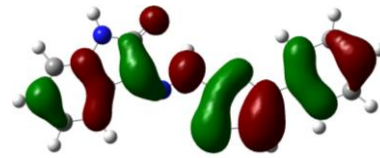
P21/c deneysel [Halasangi ve ark., 2014]	P21/c QE-VC-Relax
a = 17.7108 (8) Å	a = 18.17335 Å
b = 5.1411 (2) Å	b = 4.35502 Å
c = 15.9065 (6) Å	c = 15.53554 Å
$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$
$\beta = 94.706 (3) (2)^\circ$	$\beta = 93.2596^\circ$
$\gamma = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
V = 1443.45 (10) Å ³	V = 1227.5763 Å ³

3.4. Frontier moleküler orbitalleri(FMO)

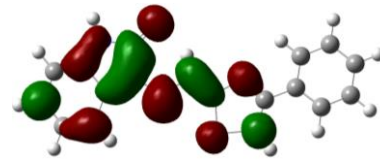
HOMO ve LUMO orbitalleri bir molekülde en önemli enerji seviyeleridir. HOMO-LUMO orbitalleri

arasındaki enerji farkının, molekülün kimyasal kararlılığında ve elektron iletkenliğinde önemli bir rolü olduğundan moleküllerin spektroskopik ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde büyük ölçüde sorumludur (Atkins ve ark. 2006).

Her iki tautomer yapının, HOMO ve LUMO enerji değerleri incelenmiştir. Hesaplamalar gaz ve katı fazında gerçekleştirilmiş olup, gaz fazında **f1** formunda HOMO ve LUMO enerji değerleri sırasıyla, -5.43 ve -2.28 eV iken **f2** formunda -5.29 ve -2.34 eV olarak hesaplanmış (Şekil 7) olup bu orbitaller arasındaki enerji farkı ise ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), **f1** formu için 3.15 eV, **f2** formu için ise 2.95 eV olarak bulunmuştur. Katı fazında ise bu değer (ΔE) **f1** formu için 1.75, **f2** formu için ise 1.32 eV değerlerinde bulunmuştur. Her iki fazda da **f1** formu için hesaplanan ΔE değerlerinin, **f2** formundan büyük olması **f1** formunun **f2** formuna göre daha kararlı yapıda olduğunu göstermektedir (Karakurt 2018).



HOMO (-5.43 eV)

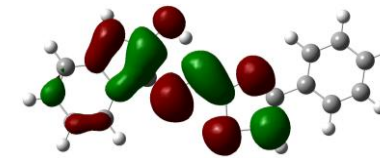


LUMO (-2.28 eV)

(a)



HOMO (-5.29 eV)



LUMO (-2.34 eV)

(b)

Şekil 7. Kristalin a) **f1** b) **f2** frontier orbitalleri ve enerjileri

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada 3-[(E)-2-(4-fenil-1,3-tiyazol-2-yl)hidrazin-1-yiliden]-indolin-2-on bileşiğinin tautomer formları gaz ve katı fazında teorik olarak incelenmiştir. Katı fazında yapılan hesaplamalarda tautomer yapıların örgü enerjileri hesaplanmış, **f1** formunun daha düşük enerjiye sahip olduğu görülmüştür. Aynı şekilde yapılan IRC hesaplamasında da **f1** yapısının daha kararlı olduğu gözlenmiştir. Son olarak hem gaz hem de katı fazında moleküle ait HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki fark hesaplanmış olup gaz fazında **f1** ve **f2** formları için sırasıyla 3.15 ve 2.95 eV, katı fazında ise 1.75 ve 1.32 eV olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak yapılan tüm hesaplamalarda **f1** formunun, **f2** formuna göre daha kararlı olduğu ve **f1** formunun X-ışınları ile elde edilen yapıyla daha uyumlu olduğu görülmüştür.

5. Kaynaklar

- Atkins P.W., Paula J., 2006. Atkins' Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford, UK.
- Becke A.D., 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *The Journal of Chemical Physics*, **98**, 5648-52.
- Dennington R., Keith T., Millam J., 2009. GaussView, version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission, Kansas, USA.
- Dewar M.J.S., Zeobisch E.G., Healey E.F., Stewart J.J.P., 1985. AM1, A New General Purpose Quantum Mechanical Model, *Journal of the American Chemical Society*, **107**, 3902-3909.
- Frisch M., Trucks, G., Schlegel, H.B., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G., 2009. Gaussian 09, revision a. 02, gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA.
- Foresman J.B., Frisch A., 1996. Exploring chemistry with electronic structure methods: a guide to using Gaussian; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, USA.
- Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., 2009. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *Journal of Physics: Condensed matter*, **21**, 39.
- Hadjipavlou-Litina D., Geronikaki A., 1996. Anti-inflammatory activity of some novel 1-[3-(aryloxy)] and one 1-[3-(aryloxy)]-propyl aminothiazole in correlation with structure and lipophilicity, *Arzneimittel-Forschung*, **46**, 805-08.
- Halasangi B.M., Badami P.S., Patil S.A., Kumar G.N.A., 2014. Crystal structure of 3-[(E)-2-(4-phenyl-1,3-thiazol-2-yl)hydrazin-1-ylidene]-indolin-2-one, *Acta Crystallography E*, **E70**, o1177-o78.
- Hohenberg P., Kohn W., 1964. Inhomogeneous electron gas, *Physical Review B*, **136**, B864.
- Holla B.S., Malini K., Rao B.S., Sarojini B., Kumari N.S., 2003. Synthesis of some new 2, 4-disubstituted thiazoles as possible antibacterial and anti-inflammatory agents, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **38**, 313-18.
- Jarahpour A., Motamedifar M., Pakshir K., Hadi N., Zarei M., 2004. Synthesis of novel azo Schiff bases and their antibacterial and antifungal activities, *Molecules*, **10**, 815-24.
- Karakurt T., 2018. Investigation of the molecular structure of 4-(3methyl-3phenylcyclobutyl)-2-[2-(3 methylbenzylidene)hydrazinyl]thiazole in the gas and solid phases, *Acta Crystallography C*, **C74**, 1502-08.
- Karakurt T., Cukurovali A., Subasi N.T., Onaran, A., Ece A., Eker S., Kani I., 2018. Experimental and theoretical studies on tautomeric structures of a newly synthesized 2, 2'-(hydrazine-1, 2-diylidenebis (propan-1-yl-1-ylidene)) diphenol. *Chemical Physics Letters*, **693**, 132.
- Kohn W., Sham L.J., 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects *Physical Review A*, **140**, A1133.
- Kutter E., Machleidt H., Reuter W., Sauter R., Wildfeue A., 1972. Comparative in vitro and in vivo Structure-Activity Studies of Antiparasitic 2-Methyleneamino-5-

nitrothiazoles. *Advances in Chemistry*, **114**, 98–114.

Lee C., Yang W., Parr R.G., 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review B*, **37**, 785.

Nagatomi H., Ando K., 1984. Studies on the anti-inflammatory activity and ulcerogenic adverse effect of thiazole derivatives, especially 2-amino-thiazoleacetic acid derivatives, *Arzneimittelforschung*, **34**, 599-603.

Shyam R., Tiwari I., 1975. Studies on Some New Thiazolidones as Potential Fungicides. *Agricultural and Biological Chemistry*, **39**, 715-17.

Singh P.M., Chakravarty H.K., Jain S.K., Pathak A., Singh M.K., Arunan E., 2018. Theoretical investigation of reaction kinetics and thermodynamics of the keto-enol tautomerism of 1, 3, 5-triazin-2, 4(1H, 3H)-dione and its substituted systems utilizing density functional theory and transition state theory methods, *Computational and Theoretical Chemistry*, **1141**, 15–40.

Perdew J.P., Zunger A., 1981. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, **B23**, 5048.

Wang Y., Bowman J.M., 2008. One-dimensional tunneling calculations in the imaginary-frequency, rectilinear saddle-point normal mode. *The Journal Of Chemical Physics*, **129**, 121103.

Zolinger H., 1991. Color chemistry, synthesis, properties and application of organic dyes and pigments, 2nd Edn. Wiley-VCH, Cambridge, UK.