



حسگر شیمیایی رنگ سنجی بسیار گزینش پذیر برای آنیون فلوئورید از طریق برهمکنش پیوند هیدروژنی: مطالعه تجربی و نظری

نازنین نوروزی شاد، مصطفی قلی زاده، محمد ایزدیاری*، حسین ثابت سروستانی و نرجس اشرف

دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم، گروه شیمی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۱۰/۱۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۱۲/۱۶، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۱۲/۲۲

چکیده

در این مقاله یک حسگر شیمیایی آنیونی شامل دو جایگاه اتصال (O-H و N-H) از واکنش ۳،۲-دی آمینو مالونیتریل و ۲-هیدروکسی بنزالدهید سنتز شده است. سپس خصوصیات اتصال بین گونه آنیونی و حسگر شیمیایی سنتز شده توسط طیف سنجی فرا بنفش-مرئی مورد بررسی قرار گرفته است. مطالعه حاضر نشان می دهد که این حسگر شیمیایی خصوصیات جذبی منحصر به فردی را در حضور آنیون فلوئورید در میان سایر آنیون ها از قبیل HSO_4^- ، ClO_4^- ، F^- ، Cl^- ، Br^- و Γ^- در حلال استونیتریل از طریق برهمکنش های پیوند هیدروژنی درون مولکولی از خود نشان می دهد. این ترکیب به عنوان یک حسگر شیمیایی رنگ سنجی آنیون فلوئورید با نسبت استوکیومتری اتصال ۱:۲ برای آنیون فلوئورید و حسگر شیمیایی تولید شده عمل می کند که این نتایج با نظریه تابعیت چگالی (DFT) تایید شده است.

واژه های کلیدی: حسگر شیمیایی، فلوئورید، پیوند هیدروژنی، جایگاه اتصال، پذیرنده.

۱. مقدمه

در سال های اخیر شناسایی گونه های مختلف شیمیایی در محیط های گوناگون مورد توجه پژوهشگران فراوانی قرار گرفته است. از میان گونه های مختلف شیمیایی، تشخیص و شناسایی انتخابی آنیون ها با استفاده از حسگرهای شیمیایی از جایگاه ویژه ای برخوردار است، زیرا تعداد زیادی از پدیده های صنعتی، زیست محیطی و بیولوژیکی با گونه های آنیونی سرو کار دارند [۱-۵]. از بین آنیون های مختلف، به طور خاص، تشخیص و شناسایی یون های فلوئورید (F^-)، به عنوان کوچکترین آنیون با چگالی بار بالا، به

*عهده دار مکاتبات: محمد ایزدیاری

نشانی: دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم، گروه شیمی

تلفن: ۰۵۱۳۸۷۹۵۴۵۷ پست الکترونیک: E-mail: izadyar@um.ac.ir

دلیل نقش فراوان آنها در بخش‌های سلامت و محیط زیست از اهمیت بالایی برخوردار است [۹-۶]. با توجه به نقش این آنیون در پیشگیری از پوسیدگی دندان به عنوان یک عنصر ضروری در خمیر دندان، عوامل دارویی و حتی آب آشامیدنی، به طور گسترده‌ای استفاده می‌شود [۱۰]. F^- یک یون مهم در بدن انسان است با این حال، وجود بیش از حد یون فلوئورید باعث بیماری‌های مختلف مانند فلوروزیس، پوکی استخوان، سنگ کلیه یا مجاری ادرار و حتی سرطان می‌شود [۱۱-۱۲]. در این راستا یافتن روشی جهت شناسایی کیفی و کمی آنیون فلوئورید بسیار حائز اهمیت است. تاکنون، روش‌های مختلفی برای شناسایی گزینش‌پذیر این آنیون گزارش شده است [۱۳] که در این میان، استفاده از روش‌های رنگ سنجی جهت شناسایی آنیونها، از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است، زیرا با استفاده از روش‌های ساده و کم هزینه چشمی می‌توان بلافاصله به اطلاعات کمی در مورد گونه مورد نظر دست یافت [۱۴]. آنیونها به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی می‌توانند به صورت انتخابی مورد شناسایی قرار گیرند. پیوند هیدروژنی یکی از مهمترین و پرکاربردترین برهمکنش‌ها در سیستم‌های بیولوژیکی و شیمیایی است که در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. بنابراین داشتن جایگاه فعال برای تشکیل پیوند هیدروژنی با آنیونها در طراحی حسگرهای شیمیایی آنیونی به عنوان یک اصل مطرح است [۱۵-۱۷]. این انتخاب‌پذیری در مورد دسته‌ای از حسگرهای شیمیایی مشاهده می‌شود که دارای گروه‌های پروتون دهنده از قبیل N-H و O-H می‌باشند. در این تحقیق ابتدا ترکیب ۲-آمینو-۳-((۲-هیدروکسی بنزیلیدین)آمینو)مالونیتریل (شکل ۱، ترکیب شماره ۳) با دو جایگاه فعال کوئوردیناسیون که توانایی برقراری پیوندهای هیدروژنی با آنیون هالوژن‌ها را دارد، سنتز شد. سپس اثرات آنیون‌های مختلف بر روی طیف UV-Vis حسگر شیمیایی مورد نظر با افزودن مقادیر مختلف از نمک‌های تترابوتیل آمونیوم $[Bu_4N]^+X^-$, $X = F^-, Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^-, HSO_4^-$ مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس پاسخ‌های طیف جذبی به دست آمده، مشخص شد که ترکیب (۳) در شکل ۱ به عنوان یک حسگر شیمیایی انتخابی برای آنیون فلوئورید عمل می‌کند. در پایان با استفاده از مطالعات نظری بر روی حسگر شیمیایی مورد نظر، نتایج مورد بررسی و مقایسه قرار گرفتند.

۲. روش‌های محاسباتی

در این پژوهش ساختار اولیه مولکول همراه / بدون آنیون فلوئورید، به عنوان گونه مهمان، توسط نرم افزار GaussView ترسیم گردید و محاسبات کوانتومی با استفاده از نرم افزار Gaussian 09 انجام شده است [۱۸]. کلیه محاسبات با به کارگیری روش DFT انجام شده‌اند که در این مطالعه ساختارها با استفاده از روش نظری M06-2X و مجموعه پایه 6-311++G(d,p) به طور کامل بهینه شده‌اند [۱۹]. انرژی برهمکنش کمپلکس بین آنیون-حسگر شیمیایی (ترکیب ۳ در شکل ۱) طبق معادله (۱) محاسبه شد.

$$\Delta E = E(3\&Anion) - E(3) - E(anion) \quad \text{معادله (۱)}$$

که در این معادله $E(3\&Anion)$ ، انرژی کل کمپلکس آنیون-حسگر شیمیایی (۳)، $E(3)$ و $E(anion)$ به ترتیب انرژی کل حسگر شیمیایی (۳) و آنیون فلوئورید به تنهایی است. همچنین برای بررسی تشکیل پیوند هیدروژنی بین آنیون فلوئورید و

حسگر شیمیایی (۳)، خواص توپولوژی [۲۰-۲۱]، تابع مکانی الکترون (ELF) [۲۲]، شاخص مکانی اوربیتال (LOL) [۲۳] و آنالیزهای نظریه کوانتومی اتم ها در مولکول ها (QTAIM) با استفاده از نرم افزار MultiWFN 3.1 بررسی شد [۲۴].

۳. نتایج و بحث

کلیه مواد اولیه و حلال ها در این پژوهش از شرکت مرک تهیه و مورد استفاده قرار گرفت. طیف های جذبی با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis فیلیپس PUB 700 با سل کوارتز (طول سل = ۱ سانتی متر) در ۲۹۸ کلومین ثبت گردید.

۳-۱. سنتز - آمینو-۳-(۲-هیدروکسی بنزیدین) آمینو مالونیتریل (۳)

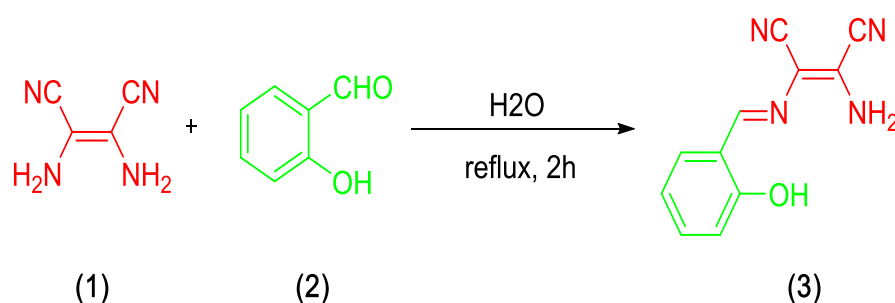
به ۳،۲-دی آمینو مالونیتریل (۱) (۱ میلی مول) در ۳ سی سی اتانول، محلول اتانولی (۲ سی سی) ۲-هیدروکسی بنزآلدهید (۲) (۱ میلی مول) را اضافه و مخلوط به مدت ۲ ساعت رفلاکس شد. رسوبات زرد رنگ حاصله پس از صاف شدن در اتانول متبلور شد [۲۵].

۳-۲. روش تیتراسیون طیف سنجی

برهمکنش حسگر شیمیایی (۳) با آنیون های مختلف در حلال استونیتریل با استفاده از طیف سنجی UV-Vis بررسی شد. برای تیتراسیون UV-Vis آنیون ها، محلول های مادر از حسگر شیمیایی (۳) و نمک های تترابوتیل آمونیوم HSO_4^- , ClO_4^- , F^- , Cl^- , Br^- و I^- با غلظت $10^{-3} \times 10^{-3}$ مولار به ترتیب در حلال های استونیتریل و آب در دمای 29.8 ± 0.1 کلومین تهیه شدند. محلول های ثانویه استفاده شده برای تیتراسیون طیف سنجی با استفاده از رقیق سازی مناسب از محلول های مادر به دست آمد.

۴. بحث و نتیجه گیری

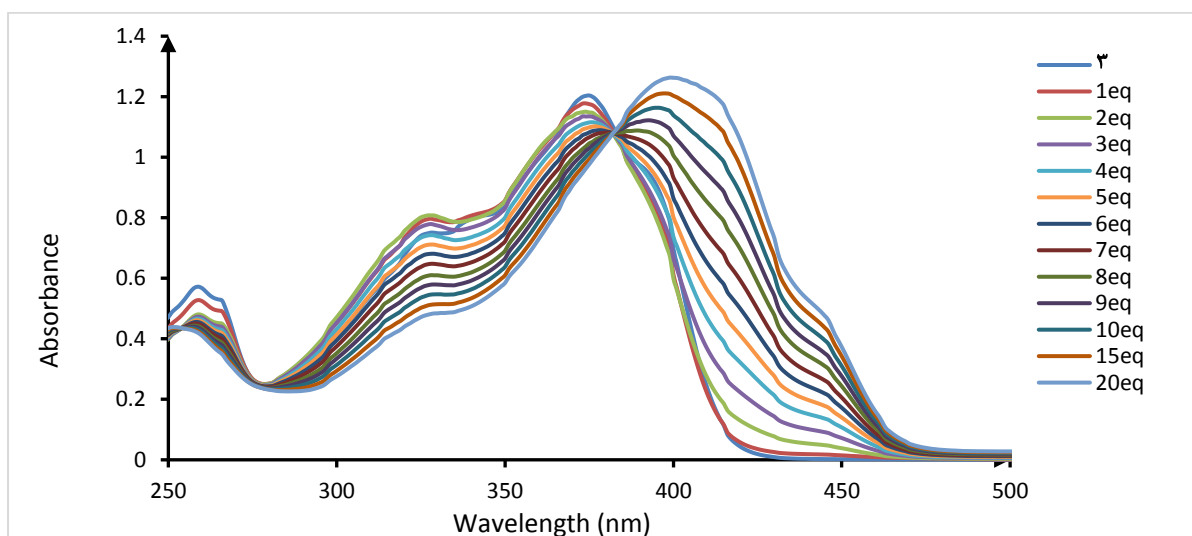
حسگر شیمیایی (۳) از واکنش ۳،۲-دی آمینو-سیس-۲-بوتن دی نیتریل و ۲-هیدروکسی بنزآلدهید با نسبت مولی ۱:۱ در حلال اتانول به دست آمد. سپس خاصیت حسگری شیمیایی این ترکیب در حضور آنیون های مختلف با استفاده از طیف سنجی UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱ مراحل سنتز این حسگر را نشان می دهد.



شکل ۱. مراحل سنتزی حسگر شیمیایی (۳).

۴-۱. مطالعات طیف سنجی UV-Vis

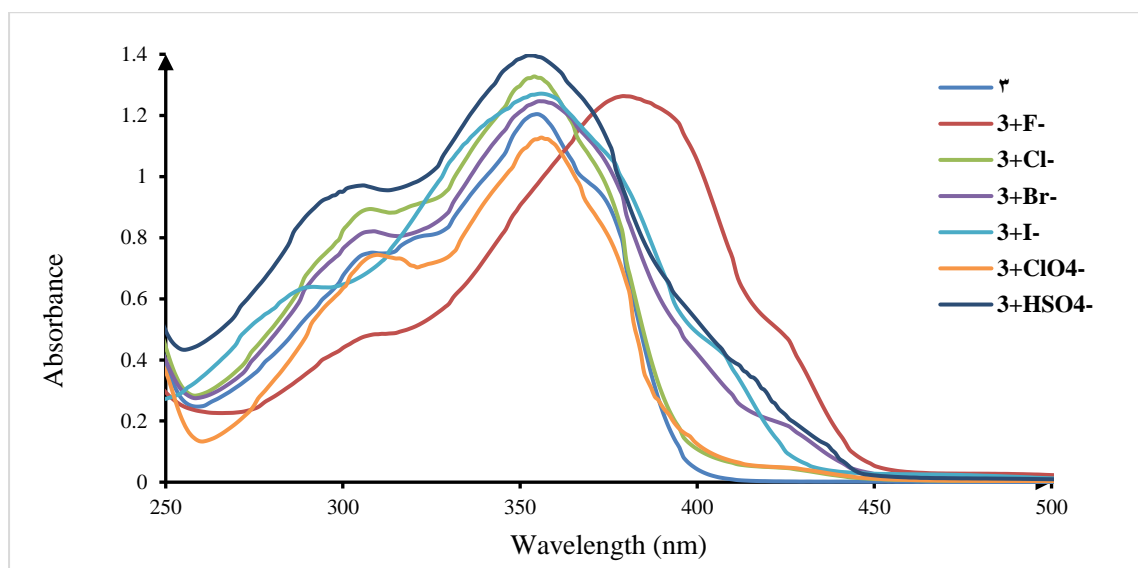
به منظور بررسی خاصیت حسگری شیمیایی ترکیب (۳)، اکی والان های مختلف فلئورید و سایر آنیون های مطالعه شده به صورت جداگانه به محلول حسگر شیمیایی (۳) افزوده شد و طیف جذبی UV-Vis آن ها مورد بررسی قرار گرفت. اثر افزایش غلظت آنیون فلئورید بر شدت جذب کمپلکس آنیون فلئورید-حسگر شیمیایی (۳) در شکل ۲ نشان داده شده است. همان طور که در این شکل نشان داده شده است، حسگر شیمیایی (۳) در غیاب آنیون فلئورید دارای یک پیک جذبی در ناحیه ۳۷۵ نانومتر است. با افزایش مقادیر مختلف آنیون فلئورید تا ۲۰ اکی والان انتقال قرمز قوی با جذب بالا در ناحیه مرئی حدود ۴۰۰ نانومتر ظاهر می شود به طوری که رنگ محلول از بی رنگ به زرد تغییر رنگ پیدا می کند. همچنین در مقادیر غلظت بالاتر (بیشتر از ۲۰ اکی والان) تغییری در طیف جذبی مشاهده نشد.



شکل ۲. تغییرات شدت جذب حسگر شیمیایی (۳) (5×10^{-5} مولار) در اثر افزایش آنیون F^- (۰-۲۰ اکی والان) در حلال استونیتریل

جهت بررسی انتخاب پذیری حسگر شیمیایی (۳) برای آنیون فلئورید، طیف جذبی UV-Vis در حضور سایر آنیون های HSO_4^- ، ClO_4^- ، F^- ، Cl^- ، Br^- (مقدار ۲۰ اکی والان از نمک های تترابوتیل آمونیوم مربوطه) در حلال استونیتریل (5×10^{-5} مولار) مورد مطالعه قرار گرفت. همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، تنها آنیون فلئورید باعث تغییر طیف جذبی حسگر شیمیایی (۳) می شود، در حالی که در شرایط یکسان برای سایر آنیون ها، تغییر قابل ملاحظه ای مشاهده نشد. این خصوصیت منحصر به فرد، دلیل منطقی برای این نتیجه گیری است که ترکیب (۳) به عنوان یک حسگر شیمیایی رنگ سنجی انتخاب پذیر برای یون فلئورید در میان سایر آنیون ها است.

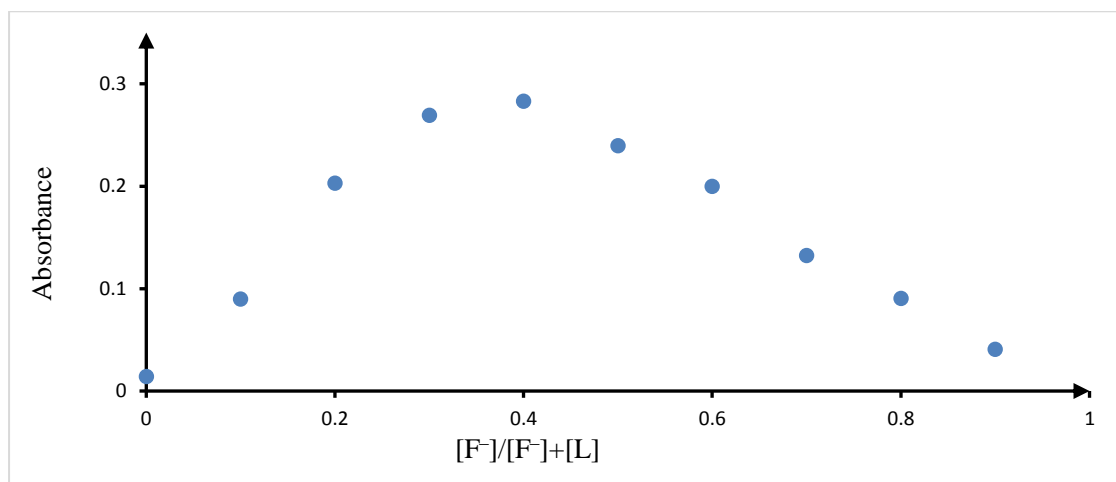
طی تیتراسیون آنیون فلئورید یک نقطه ی ایزوبستیک در ناحیه حدود ۳۸۰ نانومتر مشاهده شد. که این نقطه ی ایزوبستیک نشان دهنده ی وجود یک کمپلکس پایدار بین حسگر شیمیایی (۳) و آنیون فلئورید به صورت نمک تترابوتیل آمونیوم آن است.



شکل ۳. تغییرات شدت جذب حسگر شیمیایی (۳) (5×10^{-5} مولار) در اثر افزایش آنیون های HSO_4^- ، ClO_4^- ، F^- ، Cl^- ، Br^- و I^- (۲۰ کی والان) در حلال استونیتریل.

۴-۲. تعیین نسبت استوکیومتری کمپلکس آنیون فلئورید-حسگر شیمیایی

برای تعیین نسبت استوکیومتری کمپلکس آنیون-حسگر شیمیایی از روش تغییرات پیوسته (روش جاب) استفاده شد [۲۶]. برای این منظور جذب محلول های حسگر شیمیایی و آنیون فلئورید با غلظت اولیه 5×10^{-5} مولار و در طول موج ۴۲۵ نانومتر در دمای ۲۹۸ کلوین اندازه گیری شد. نتایج حاصل از ترکیب این محلول های اولیه در این روش و جذب های به دست آمده در شکل ۴ نشان داده شده است. شواهد تجربی نشان داد که بیشترین جذب در کسر مولی لیگاند $0/4$ دیده می شود که نشان دهنده نسبت استوکیومتری کمپلکس آنیون فلئورید به حسگر شیمیایی (۳) برابر ۱:۲ است.



شکل ۴. نمودار جاب برای برهمکنش بین آنیون فلئورید و حسگر شیمیایی در طول موج ۴۲۵ نانومتر.

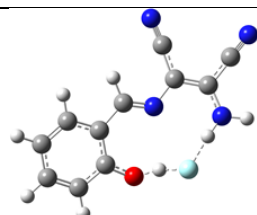
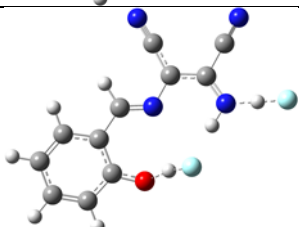
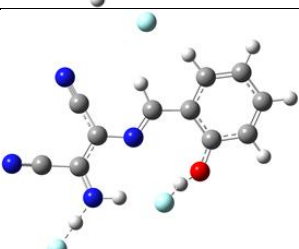
به منظور تایید نسبت استوکیومتری به دست آمده از داده های تجربی، ساختارهای کمپلکس آنیون فلوئورید به حسگر شیمیایی با نسبت های استوکیومتری ۱:۱، ۱:۲ و ۱:۳ بهینه سازی شد و پارامترهای ترمودینامیکی مربوط به کمپلکس شدن بین آنیون فلوئورید و حسگر شیمیایی در سطح محاسباتی M06-2X /6-311++G(d,p) مورد بررسی قرار گرفت. در جدول ۱ مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی و ثابت تشکیل کمپلکس (K_f) مربوط به هر یک از کمپلکس ها گزارش شده است.

همان طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، کمترین مقدار انرژی گیبس برای کمپلکس آنیون-حسگر شیمیایی با نسبت استوکیومتری ۱:۲ مشاهده می شود. همچنین بیشترین مقدار K_f برای این نسبت استوکیومتری به دست آمد که نشان دهنده پایداری ترمودینامیکی کمپلکس مربوطه در این نسبت است. بنابراین با استفاده از نسبت استوکیومتری به دست آمده از روش جاب و نتایج حاصله از داده های محاسباتی، ساختار کمپلکس با نسبت استوکیومتری ۱:۲ تایید می شود.

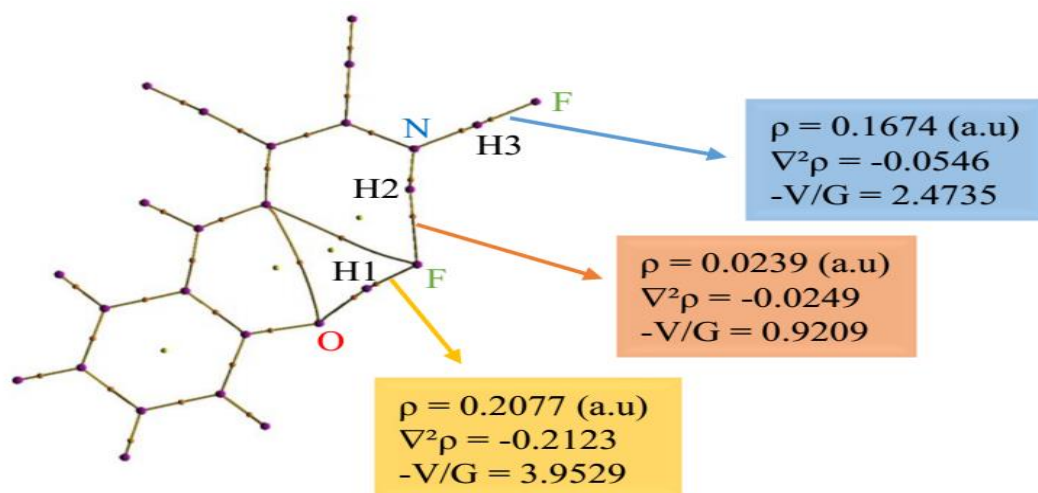
۳-۴. بررسی مکانیسم حسگری

حسگر شیمیایی مورد نظر به دلیل داشتن دو جایگاه فعال، گروه های HO و NH توانایی برقراری پیوند هیدروژنی با آنیون های هالید را دارد. بررسی ها نشان می دهد که برقراری پیوند هیدروژنی بین حسگر شیمیایی مورد نظر با آنیون فلوئورید سبب بروز تغییرات قابل توجه در طیف جذبی UV-Vis کمپلکس آنیون فلوئورید-حسگر شیمیایی می شود.

جدول ۱. داده های ترمودینامیکی و ثابت تشکیل کمپلکس (K_f) مربوط به نسبت های استوکیومتری مختلف کمپلکس شدن بین آنیون فلوئورید و حسگر شیمیایی (۳) در سطح محاسباتی M06-2X /6-311++G(d,p)

نسبت استوکیومتری	کمپلکس	$-\Delta E_{intraction}$ (kcal mol ⁻¹)	$-\Delta G_{intraction}$ (kcal mol ⁻¹)	$-\Delta S_{intraction}$ (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	K_f
۱:۱		۲۱/۴۸	۱۳/۳۹	۲۷/۱۶	$۶/۵۸ \times ۱۰^۹$
۱:۲		۳۶/۲۹	۲۱/۲۷	۵۰/۳۹	$۳/۹۷ \times ۱۰^{۱۵}$
۱:۳		۳۵/۱۵	۱۲/۶۷	۷۵/۳۷	$۱/۹۷ \times ۱۰^۹$

آنالیزهای ساختاری به منظور تایید تشکیل پیوند هیدروژنی بین آنیون فلوئورید و گروه های HO و NH در حسگر شیمیایی انجام شد. آنالیزهای QTAIM، نقاط بحرانی را بین اتم های F و H نشان می دهند که دانسیته الکترونی این نقاط بحرانی نشان دهنده ی تشکیل پیوند هیدروژنی قوی می باشد. همچنین مقدار $-V/G$ (نسبت دانسیته انرژی پتانسیل به دانسیته انرژی جنبشی) برای این پیوندها (O- و H...F و N-H...F) بیشتر از ۱ بدست آمد که نشان دهنده برهمکنش های غیر کووالانسی بین آنیون فلوئورید و گروه های HO و NH حسگر شیمیایی است. این نتایج به صورت گراف مولکولی در شکل ۵ نشان داده شده است.



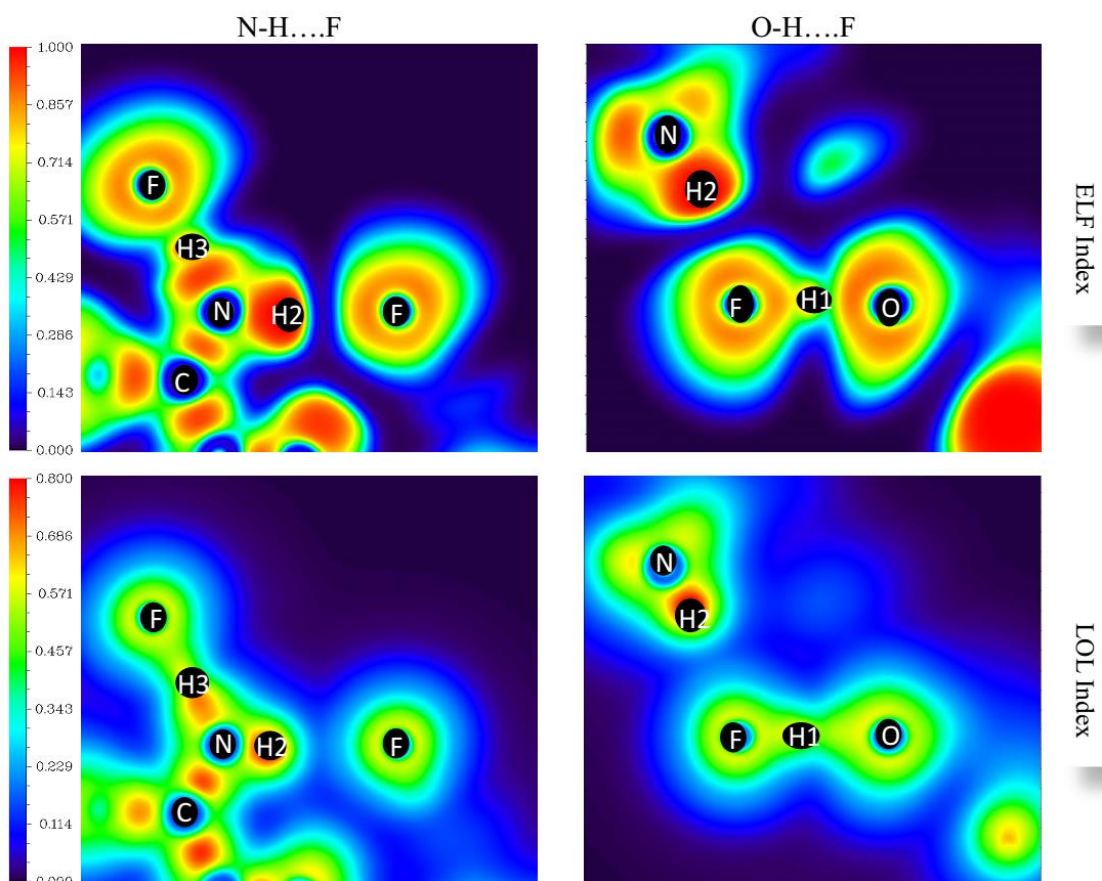
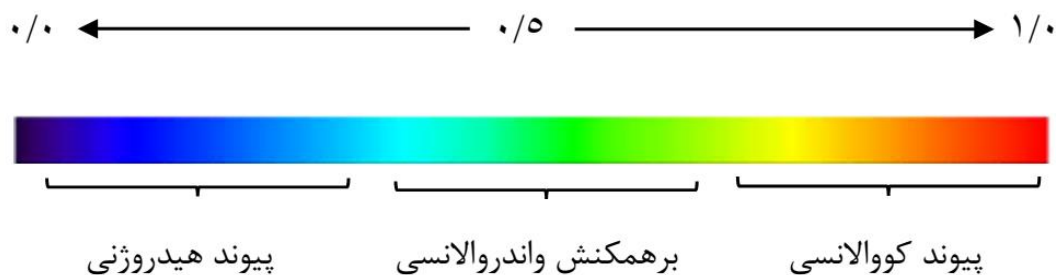
شکل ۵. گراف مولکولی AIM و نقاط بحرانی بین اتم های H و F

جدول ۲. مقادیر محاسبه شده تابع مکانی الکترون (ELF) و شاخص مکانی اوربیتال (LOL) روی اتم های هیدروژن ۱، ۲ و ۳

ELF			LOL		
H1	H2	H3	H1	H2	H3
۰/۷۸۷۳	۰/۵۷۰۱	۰/۶۱۵۹	۰/۶۵۸۰	۰/۱۹۷۴	۰/۵۵۸۸

از سوی دیگر، نتایج حاصل از بررسی های تابع مکانی الکترون و شاخص مکانی اوربیتال، تشکیل پیوند هیدروژنی بین آنیون فلوئورید و حسگر شیمیایی را تایید کردند. این نتایج در جدول ۲ گزارش شده است. مقدار بزرگ ELF یک شاخص ویژه برای پیوندهای کووالانسی است (حدود ۱). همان طور که در جدول ۲ مشاهده می شود، مقدار ELF برای هیدروژن های ۱، ۲ و ۳ کمتر از ۱ بوده که این نشان دهنده وجود برهمکنش های غیر کووالانسی است. تصاویر ELF و LOL بررسی شده، در شکل ۶ نشان داده شده است. این نمودارها نواحی دارای برهمکنش های ضعیف و همچنین نوع برهمکنش ها را به ما نشان می دهد. به طوری که نواحی با

رنگ‌های آبی و قرمز به ترتیب نشان دهنده‌ی قوی‌ترین و ضعیف‌ترین برهمکنش‌ها است. مقادیر بالای ELF با رنگ قرمز مشخص می‌شوند و طیف رنگی بین زرد و سبز، مقادیر متوسط ELF را نشان می‌دهند. بنابراین بر اساس مقادیر به دست آمده حدود ۰/۵ au برای ELF، تشکیل پیوند هیدروژنی در این کمپلکس تایید می‌شود.



شکل ۶. تابع موضعی الکترون (ELF) و تابع موضعی اوربیتال (LOL) در کمپلکس آنیون فلئورید-حسگر شیمیایی (۳)

۵. نتیجه گیری

شناسایی آنیون فلئورید به دلیل اهمیت بیولوژیکی که دارد از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است. برای این منظور در این کار تحقیقاتی، ترکیب ۲-آمینو-۳-((۲-هیدروکسی بنزیلیدین)آمینو) مالونیتریل (ترکیب ۳ در شکل ۱) به عنوان یک حسگر شیمیایی

رنگ سنجی انتخابی برای آنیون فلوئورید سنتز شد. این ترکیب دارای دو جایگاه فعال کوئوردیناسیون N-H و O-H به عنوان جایگاه های اتصال است که توانایی برقراری پیوند هیدروژنی با آنیون فلوئورید را دارد. این ترکیب خصوصیات جذبی UV-Vis منحصر به فردی در حضور آنیون فلوئورید از خود نشان می دهد که این تغییرات در حضور سایر آنیون ها شامل HSO_4^- , ClO_4^- , F^- , Cl^- , Br^- و I^- مشاهده نمی شود. این تغییرات می تواند مربوط به برهمکنش های پیوند هیدروژنی بین جایگاه های اتصال ترکیب (۳) و آنیون فلوئورید باشد که نتایج محاسبات انجام شده در سطح محاسباتی M06-2X /6-311++G(d,p) تشکیل پیوند هیدروژنی بین آنها را تایید می کند. شواهد تجربی نسبت استوکیومتری کمپلکس آنیون فلوئورید به حسگر شیمیایی (۳) را ۱:۲ نشان داد. همچنین نتایج محاسبات ترمودینامیکی انجام شده بر روی ساختار کمپلکس ها با نسبت های استوکیومتری مختلف، نسبت ۱:۲ برای کمپلکس آنیون فلوئورید-حسگر شیمیایی را تایید کرد. با توجه به مطالعات تجربی و نظری انجام شده روی کمپلکس های پیشنهادی، می توان حسگر شیمیایی سنتز شده را به عنوان یک کاندیدای خوب برای آنیون فلوئورید معرفی نمود.

۶. مراجع

- [1] Busschaert, N., Caltagirone, C., Van Rossom, W. and Gale, P.A., Applications of supramolecular anion recognition. *Chemical reviews*, 115(15) (2015) 8038-8155.
- [2] Luo, Z., Yin, K., Yu, Z., Chen, M., Li, Y. and Ren, J., A fluorescence turn-on chemosensor for hydrogen sulfate anion based on quinoline and naphthalimide. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 169 (2016) 38-44.
- [3] Ishtiaq, M., Munir, I., al-Rashida, M., Ayub, K., Iqbal, J., Ludwig, R., Khan, K.M., Ali, S.A. and Hameed, A., Novel quinoxaline based chemosensors with selective dual mode of action: nucleophilic addition and host-guest type complex formation. *RSC Advances*, 6(68) (2016) 64009-64018.
- [4] Li, R.Q., Mao, Z.Q., Rong, L., Wu, N., Lei, Q., Zhu, J.Y., Zhuang, L., Zhang, X.Z. and Liu, Z.H., A two-photon fluorescent probe for exogenous and endogenous superoxide anion imaging in vitro and in vivo. *Biosensors and Bioelectronics*, 87 (2017) 73-80.
- [5] Hu, J.H., Sun, Y., Qi, J., Pei, P.X., Lin, Q. and Zhang, Y.M., A colorimetric and "turn-on" fluorimetric chemosensor for the selective detection of cyanide and its application in food samples. *RSC Advances*, 6(102) (2016) 100401-100406.
- [6] You, J.M., Jeong, H., Seo, H. and Jeon, S., A new fluoride ion colorimetric sensor based on dipyrrolemethanes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 146(1) (2010) 160-164.
- [7] Y.-C. Wu, J.-Y. You, K. Jiang, J.-C. Xie, S.-L. Li, D.-R. Cao, Z.-Y. Wang, *Dyes Pigm.*, 140 (2017) 47.
- [8] Jayasudha, P., Manivannan, R. and Elango, K.P., Highly selective colorimetric receptors for detection of fluoride ion in aqueous solution based on quinone-imidazole ensemble—Influence of hydroxyl group. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 237 (2016) 230-238.
- [9] Wu, Y.C., Huo, J.P., Cao, L., Ding, S., Wang, L.Y., Cao, D. and Wang, Z.Y., Design and application of tri-benzimidazolyl star-shape molecules as fluorescent chemosensors for the fast-response detection of fluoride ion. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 237 (2016) 865-875.

- [10] Parthiban, C. and Elango, K.P., Amino-naphthoquinone and its metal chelates for selective sensing of fluoride ions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 215 (2015) 544-552.
- [11] Ma, Y., Zhao, Y., Zhang, F., Jiang, T., Wei, X., Shen, H., Wang, R. and Shi, Z., Two new chemosensors for fluoride ion based on perylene tetra-(alkoxycarbonyl) derivatives. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 241 (2017) 735-743.
- [12] Roy, A., Saha, T. and Talukdar, P., Turn-on fluorescent probe designed for fluoride ion sensing in aqueous media. *Tetrahedron Letters*, 56(35) (2015) 4975-4979.
- [13] Nemati, M., Hosseinzadeh, R., Zadmand, R. and Mohadjerani, M., Highly selective colorimetric and fluorescent chemosensor for fluoride based on fluorenone armed calix [4] arene. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 241 (2017) 690-697.
- [14] Wu, J., Kwon, B., Liu, W., Anslyn, E.V., Wang, P. and Kim, J.S., Chromogenic/fluorogenic ensemble chemosensing systems. *Chemical reviews*, 115(15) (2015) 7893-7943.
- [15] Busschaert, N., Caltagirone, C., Van Rossom, W. and Gale, P.A., Applications of supramolecular anion recognition. *Chemical reviews*, 115(15) (2015) 8038-8155.
- [16] C. Parthiban, K.P. Elango, *Sensors and Actuators B: Chemical*, (2017) doi:10.1016/j.snb. (2017) .01.153.
- [17] Srikala, P., Tarafder, K. and Trivedi, D.R., Design and synthesis of a new organic receptor and evaluation of colorimetric anion sensing ability in organo-aqueous medium. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 170 (2017) 29-38.
- [18] Gaussian 09, Revision A.02, Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O. Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., and Fox, D.J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).
- [19] Zhao, Y. and Truhlar, D.G., The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, 120(1) (2008) 215-241.
- [20] Bader, R.F., *Atoms in Molecules: a quantum theory*, International series of monographs on chemistry, 22. Oxford University Press, Oxford Henkelman G, Arnaldsson A, Jónsson H (2006) A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Comput Mater Sci*, 36(3) (1990) 354-360.

- [21] R.F. Bader, R.F., A quantum theory of molecular structure and its applications, *Chemical reviews*, 91 (1991) 893-928.
- [22] Savin, A., Nesper, R., Wengert, S. and Fässler, T.F., ELF: The electron localization function. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 36(17) (1997) 1808-1832.
- [23] Jacobsen, H., Localized-orbital locator (LOL) profiles of chemical bonding. *Canadian Journal of Chemistry*, 86(7) (2008) 695-702.
- [24] Lu, T. and Chen, F., Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of computational chemistry*, 33(5) (2012) 580-592.
- [25] Guha, A., Adhikary, J., Mondal, T.K. and Das, D., Zinc and cadmium complexes of a Schiff base ligand derived from diaminomaleonitrile and salicylaldehyde: Syntheses, characterization, photoluminescence properties and DFT study, *Indian Journal of Chemistry*, 50A (2011) 1463-1468.
- [26] Mohammadhosseini, M., Nekoei, M., Rahimi, M., Ionic Strength Formation Constants of Cadmium(II)- 4-(2-pyridylazo)-Resorcinol in Aqueous, Alcoholic and Non-Ionic Surfactants by Using Spectrophotometry, *Journal of Quantum Chemistry and Spectroscopy*, 1 (2011) 59-68.

