Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.
Cilt 28, No 3, 481-489, 2013

Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University
Vol 28, No 3, 481-489, 2013

KLOROHEPTAMETİN SİYANİN BOYARMADDENİN ELDESİ VE FLORESANS ÖZELLİKLERİNİNİN BELİRLENMESİ

Atilla MURATHAN, A. Doğan SOYAL
Gazi Ün. Müh. Fak.Kimya Müh . Bölümü-Ankara-06570
murathan@gazi.edu.tr

(Geliş/Received: 10.07.2012; Kabul/Accepted: 25.04.2013)

ÖZET

Polimetin boyaların en önemli karakteristik özellikleri ultraviyole, görünür ve yakın kızıl ötesi bölgelerinde güçlü soğurma yapabilmeleridir. Bu özellik onların boyama dışı bir çok yeni alanda kullanımlarına imkân doğurmuştur. Bu çalışmada bir polimetin boya çeşidi olan *Kloroheptametin Siyanin* elde edilmiştir. Temel metot olarak, boyanın sentezi için kuaternar amonyum tuzu ile bisaldehitin geri soğutucu altında kaynatılması yolu izlenmiştir. Üretilen boyanın molar kütlesi, erime noktası, floresans, uyarılma ve soğurma özellikleri belirlenmiştir. Çalışmanın son aşamasında ise üretilen boyanın boya lazerlerinde uygulanabilirliği araştırılmıştır. Bunun için boya lazeri sistemi kullanılmış ve beklenildiği gibi boyanın floresans özelliği gösterdiği aralıkta, lazer ışını üretebildiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Lazer boya, polimetin boya, heptametin siyanin boya

OBTAINING AND INVESTIGATION OF FLUORESCENCE PROPERTIES OF CHLOROHEPTAMETHINE CYANINE DYE

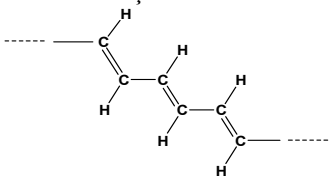
ABSTRACT

One of the most important characteristics of polymethine dyes is their strong absorption in the ultraviolet, visible and near infrared regions. These properties also enable their use in many areas other than colouring. In this study, the preparation of chloro heptamethine cyanine as a type of polymethine dye was prepared. The preparation was carried out in the solution of quaternary ammonium salt and bisaldehyde in a controlled manner through heating under reflux. The product was characterized by determinations of its molecular weight, melting point, fluorescence, excitation and absorption properties. After wards, the suitability of the product on dye laser was investigated. Dye laser system was performed and, as expected, it was shown that the dye could produce laser light in the intervals where it shows its fluorescence property.

Key Words: Laser dye, polymethine dye, heptamethinecyanine dye.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Polimetin boyalar günümüzde en önemli boya türlerinden biri olarak kabul edilmektedir. Bu boyalar sarıdan yeşile kadar hemen hemen tüm renk tonlarını verebilmektedirler. Polimetin boyalar ilk olarak geçen yüzyılın sonlarında sentetik boyar madde olarak tekstil alanında kullanılmıştır. Bu yüzyılın başlarına kadar yapıları tam olarak belirlenememiştir. Tekstil alanında kullanımları sahip oldukları kötü ısı ve ışık dirençleri yüzünden sınırlı kalmıştır [1]. Polimetin boyalar, konjuge ikili bağlar ile çoğunlukla trans konumunda (konjuge dien) bağlanmış olan metin gruplarından oluşmakta olup genel zincir yapısı Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Polimetin boyanın genel zincir yapısı (General structure of the chain of polymethine dye)

Polimetin boyalar sahip oldukları yapı ve bileşim itibariyle, diğer organik bileşikler içinde en basit olan boyalardır. Polimetin boyalarda; elektron alıcı

(electron acceptor A) ve elektron verici (electron donor D) özelliklere sahip gruplar, metin grupları arası bağları sonlandırmakta, bu da elektronik spektrumlarında etkin olmaktadır.

Sentetik ve doğal her polimetin boya zincirinde zıt yönlerde, elektron çeken ve veren özelliklere sahip gruplar yer almaktadır. Boyalarda elektron alıcı ve verici uçlar farklı olduğu zaman, moleküller kalıcı elektrik dipolüne sahip olmakta ve doğrusal olmayan optik davranış göstermektedirler. Başlangıç ve bitiş uçlarında bulunan yapı birbirinin benzeri ise, molekül simetriktir ve optik özellikleri oldukça tatmin edicidir [1].

Siyanin boyalar geleneksel olarak, 2- veya 4-pozisyonunda metil içeren N-alkil heterosiklik bazın, kuaterner amonyum tuzu ve çözünmez bisaldehit ile reaksiyonu sonucu elde edilir. Reaksiyonda, sodyum asetat veya trietilamin katalizör olarak, asetik asit ve asetik anhidrid veya etanol ise çözücü olarak kullanılır [2].

Ramos vd [3], fotodinamikterapi için kullanışlı olan heptasiyanin boyaları farklı n-alkil zincirlerinin yarı katalizleme yöntemiyle, hazırlamışlardır. Boyadaki yapısal gelişimi sağlamak amacıyla polimetin zincirdeki bir klor atomu ekzosiklik yapıya bir köprüyle bağlamışlar, reaksiyon sırasında, çözünürlüğe bağlı olaraküçüncü kademedeki oksidasyondaki heterosiklik grupta yer değiştirmelerin olabileceğini ifade etmişlerdir.

Qun Li vd [4], mezo-klori sübstitüe heptametin siyanin boyalar ve ilgili heptametin siyanin boyalar substitue olmayan vinil zincirli boyalar, 2,3,3-trimetil indolenyum tuzlarının reaktif ara boyaları ve 2-kloro-formil-3-hidroksi-metilensiklohekzen veya N-[5-(fenilamin)-2,4-fentadianilidin] anilin monohidro-klorüre kondensasyonu ile sentezlediler. Boyaların yapısı HNMR, ^{13}C-NMR, IR, MS gibi analizlerle araştırıldı. Reaksiyon şartları ve boyaların fizikokimyasal özellikleri klasik fotofiziksel tekniklerle ortaya kondu.

Polimetin boyaların en önemli karakteristik özellikleri ultraviyole, görünür ve yakın kızıl ötesi bölgelerinde güçlü soğurum yapabilmeleridir. Bu boyalar 340 ile 1400 nm aralığında yüksek ışık soğurumu yapabilen nadir boyalardır. Bu özellik onların boyama dışı bir çok yeni alanda kullanımlarına imkan tanımıştır. Fotoğrafçılık, fotokimyasal işlemler, lazerler ve optik kayıt cihazları kullanıldıkları alanlardan bir kaçıdır. Polimetin boyaların en sık kullanıldıkları alanlardan biri de boya lazerleridir [5,6]. *Heptametin* boyaların, biyomedikal uygulamaları ve optokimyasal sensörlerde kullanımını ortaya koyan çalışmaların yanı sıra siyanin boya filmleri ve nükleik asitlerde belirleme çalışmaları da bulunmaktadır [7-10].

Siyanin boyalarda, çoğu polimetin köprülerin heterosiklik siyaninlere bağlanır. Bunlar rotasyon potansiyeline sahip veya boyanın yapısını bozan halka sonlarında "flip-flop" hareketini gösteren lineer karbon zincirleridir. Bu problem NIR dalga boyundaki boyalar içindir. Bunu yenmek için Reynolds ve Drexhage [11] kararlılığı yüksek polimetin zincirini metin gruplarıyla bir araya getirerek halkalı yapı oluşumuyla minimum rotasyon önermişlerdir [12].

Shindy vd. [13] klasik dimetin, bis dimetin ve tetrametin boyaları [4,5-b; 4_0,5_0-b_o] bis furo, tiyeno and pirolo-4,8-dion'dan türeterek hazırlamışlardır. Görünür bölge absorpsiyon spektrumu % 95 etanol içerisinde alınmıştır. Yapısal doğrulama ise element analysis, IR aralık ve ^{1}H NMR ile yapılmıştır.

Funabiki vd. [14] N- bütil grubu içeren ve NIR absorplama gösteren heptametin siyanin boyayı (KFH-3) sentezlemişlerdir. Bu boyalar, yüksek hassasiyet gösteren boyalar olup güneş pillerinde kullanılmaktadır. Gözenekli ZnO ile düşük sıcaklıkta uygulanır ve yüksek performans karakteri vardır, örneğin %1.23 (AM 1.5) dönüşüm etkinliği, 800 nm'de %33 foton akım dönüşüm etkinliği 3,34 mA açık devre voltajı 0,49 ve doluluk faktörü 0,76 olıp NIR bölgede kullanılmaktadır.

Bir çalışmada Yau vd [15] siyanin boya rotaksanın kristal yapısında siklodekstrinin polimetin köprüsü etrafında sıkıca bağlı olduğu; boyanın yükseltgenmesi ve indirgenmesinde oluşturulan radikallerin kinetik kimyasal kararlılılğının enkapsülasyon ile artırıldığı ve rotaksanın radikal dikatyonunun ESR ve UV-vis-NIR spektroskopisi ile belirlendiği belirtilmiştir.

Diğer bir çalışmada ise, yeni heptametin NIR absorblama gösteren siyanin boya bis-aldehit, (1-formil-3-hydroksimetilen) siklohekzen benzidol türevleriyle sentezlenmiştir. Bu boyalar farklı N-alkil zincirleri içerir ve boya bileşenlerinin karakteristiğini oluşturur. NIR absorblama özeliklerinden dolayı bu tip boyalar optik kayıtlamada, optik depolamada, biyolojik floresans boyamalarda, prob sensörlerinde kullanılmaktadır. Altı çeşit yeni heptametin NIR absorblama gösteren siyanin boya analiz edilmiş ve spektroskopik özelikleri ortaya konmuştur [16].

Nolting vd. [17], biyomedikal uygulamalarda optimum kullanımı için NIR bölgesinde yeni biyolojik olarak uyumlu yeni floresan boyalar sentezlenmiştir.

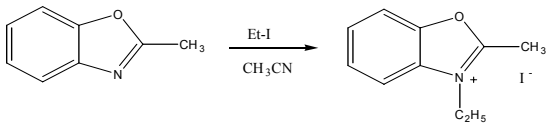
Bu çalışmada literatürde yeralan sentez yöntemleri uygulanarak kloroheptametinsiyanin boyarmaddesi elde edilmiş ve bu boyanın floresans özeliğinin yanı sıra boya lazerinde kullanılabilirliği tespit edilmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA (EXPERIMENTAL)

Deneysel çalışmalarda %99 saflıkta Merck marka kimyasal maddeler kullanılmıştır. Karakterizasyon aşamasında, mol kütle tayini için Thermo Finigan marka GC-MS spektrometre, UV-VİS spektroskopisi için Unicam UV2-100 spektrofotometre, floresan ve uyarılma özellikleri için Hitachi F4500 floresans spektrofotometre, Infrared spektroskopisi için Jasco-FT-IR-480 plus spektrofotometre, ^{1}HNMR ve ^{13}CNMR incelemesi için Bruker Avance Dpx-400 cihazı, erime noktası tayini için ise GallenKamp kapiler erime nokta tayin cihazı kullanılmıştır. Boyanın element analizi ve yüzey dağılımının homojenliğini tespit için, Jeol 6400 LV model taramalı elektron mikroskop (SEM) + EDS ünitesinden faydalanılmıştır.

2.1. Kuvaterner amonyum tuzunun sentezi (Synthesiz of quaternary ammonium salt)

Literatürde n-alkilsubstitue kuaterner amonyum tuzları benzotiyazol, benzoksazol, kinolin, indol ve benzoselenazol kullanılarak elde edilebileceği belirtilmiş olup bu amaçla kuvaterner amonyum tuzu, 2-metilbenzoksazol ve iyodoetan karışımının asetonitril içerisinde geri soğutucu altında ısıtılması suretiyle hazırlanabildiği ifade edilmiştir [10, 11].

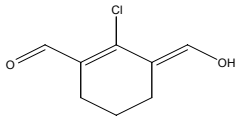


Yüksek kararlılık sağlamak için elde edilen tuzun yapısındaki I^- , $NaClO_4$ ile muamele sonucu ClO_4^- ile değiştirilmiştir [10].

Karışım dietileter ile yıkandı ve filitre ile süzme işlemi sonucunda, son ürün elde edildi [10].

2. 2. Bisaldehit sentezi (Synthesiz of bisaldehyde)

Bu boyaların en önemli özellikleri 340 ile 1400 nm arasında güçlü ışık şiddeti verebilmeleridir. Kararlılıklarının düşük olması, onların tekstil ve diğer boyama işlerinde kulanımlarını büyük oranda kısıtlamıştır. Üretilen boyanın kararlığının daha yüksek olması amacıyla boyanın klor içermesi hedeflenmiştir. Buz banyosunda soğutulan dimetilformamitin diklormetan çözeltisi fosforoksitriklorür diklormetan karışımına ilave edildi. Bu karışıma siklohekzanon eklenerek geri soğutucu altında kaynatıldı. Soğutulan karışım bir gece boyunca buz banyosunda soğutularak sarı katı elde edildi [10]. Elde edilen bileşiğin kimyasal yapısı verilmiştir.



(2-kloro-1-formil-3 hidroksimetilensiklohekzen)

2.3. Kloroheptametin siyanin sentezi (Synthesiz of chloro heptamethine cyanine dye)

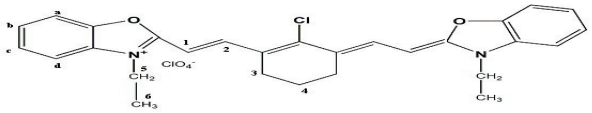
1-bütanol/benzen karışımı içerisindeki 3 metil 2 meitloksazolyum perklorat tuzuna 2.2'de hazırlanan bisaldehit eklenerek geri soğutucu altında ısıtıldı, elde edilen karışıma bir kısım daha kuvarterner amonyum tuzu/ benzen/1-bütanol/piridin karışımı eklenerek geri soğutucu altında kaynatıldı. Soğutulan karışım vakumda süzülerek boya partikülleri elde edildi [10-12].

($C_{28}H_{30}N_2Cl_2O_6$)

Üretilen boyanın ^{1}HNMR ve ^{13}CNMR incelemesi bruker marka, avance dpx-400 model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Boyar madde yapsındaki ^{1}H yerleşimi Şekil 2'de, elde edilen ^{1}HNMR değerleri Tablo 1' de ve ^{1}H NMR grafiği Şekil 3' de verilmiştir.

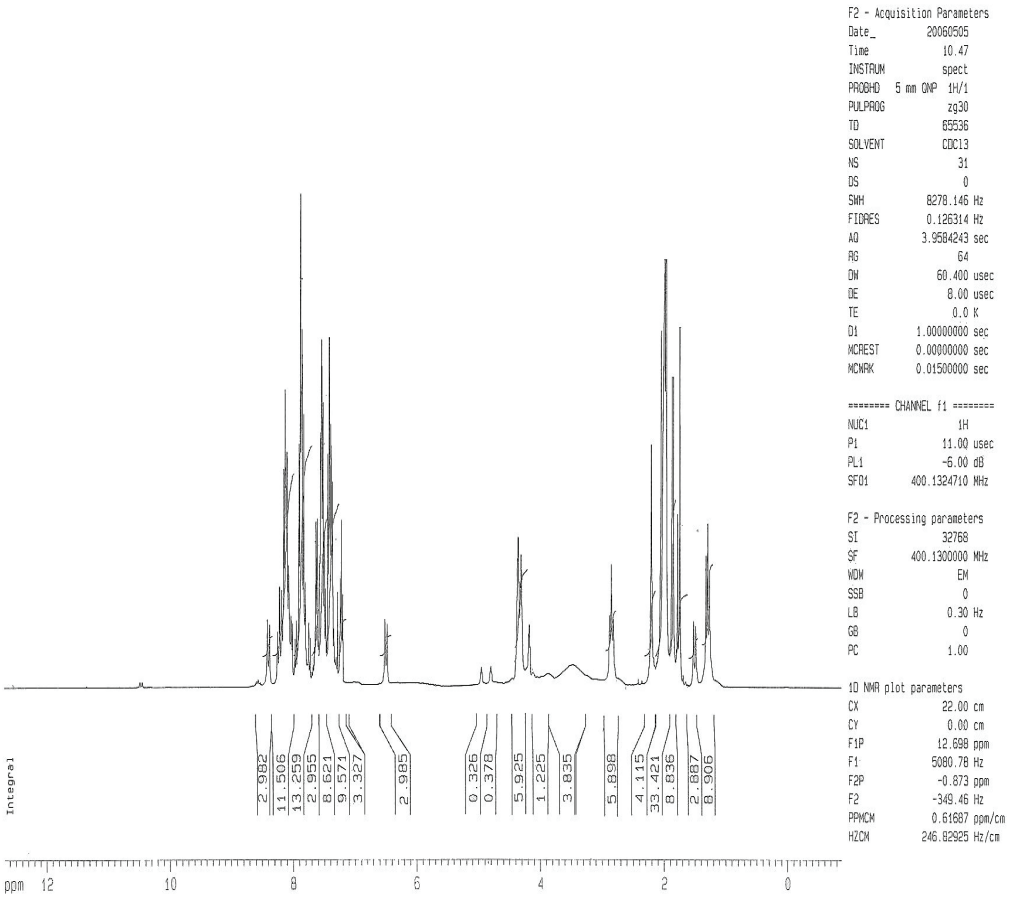
Tablo 1. Elde edilen ^{1}H NMR değerleri (Obtained ^{1}H NMR values)

		2-H δ	3-H δ	4-H δ	5-H δ	6-H δ
Boya	6.3 (i,2H)	8.3 (i,2H)	2.7 (ü,4H)	1.85 (ç,2H)	4.35 (d,4H)	1.3 (ü,6H)
i: ikili, ü: üçlü pik, d: dörtlü, ç: çoklu pik						

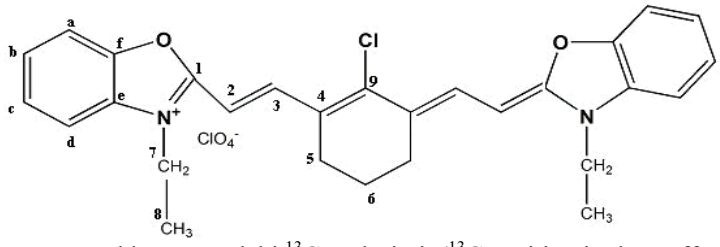


Şekil 2. Boyar madde yapısındaki ^{1}H yerleşimi (^{1}H position in dyestuff structure)

Üretilen boyanın ^{13}CNMR incelemesinde bruker marka, avance dpx-400 model cihaz kullanıldı. Boyar madde yapsındaki ^{13}C yerleşimi Şekil 4'de, elde edilen ^{13}CNMR değerleri Tablo 2' de ve ^{13}CNMR grafiği Şekil 5' de verilmiştir.



Şekil 3. ^{1}HNMR spektrumu (^{1}HNMR Spectrum of dye)



Şekil 4. Boyar madde yapısındaki ^{13}C yerleşimi (^{13}C position in dyestuff structure)

Tablo 2. Elde edilen ^{13}CNMR değerleri (Obtained ^{13}CNMR values) verilmiştir.

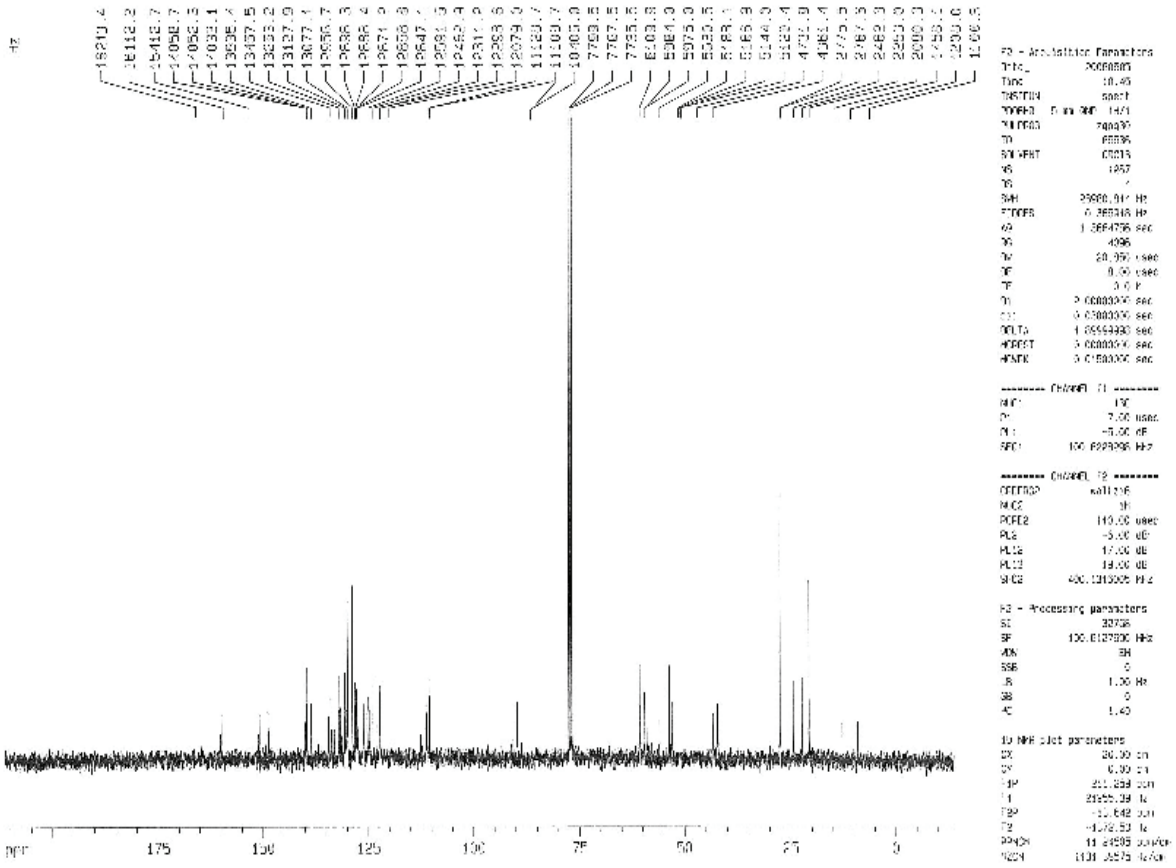
C	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-a	C-b	C-c	C-d	C-e	C-f
δ	160.3	87	141	122	27	21	41	12	149	110	126	127	112	130	148

NMR spektrumlarında, elde edilen boyanın safsızlıklar içerdiği görülmektedir. Bu tür boyar maddeler, sentez yöntemlerinden dolayı safsızlıklar içerebilmektedir. Ve bu safsızlıklar NMR spektrumlarında gözükebilmektedir. Bu tür safsızlıkların giderilmesinin ekonomik açıdan güç olduğu, safsızlıklarının boyanın ana kullanım alanlarından biri olan lazer sistemlerindeki performansı üzerine, büyük bir etkisinin olmadığı literatürde ifade edilmektedir [4, 18].

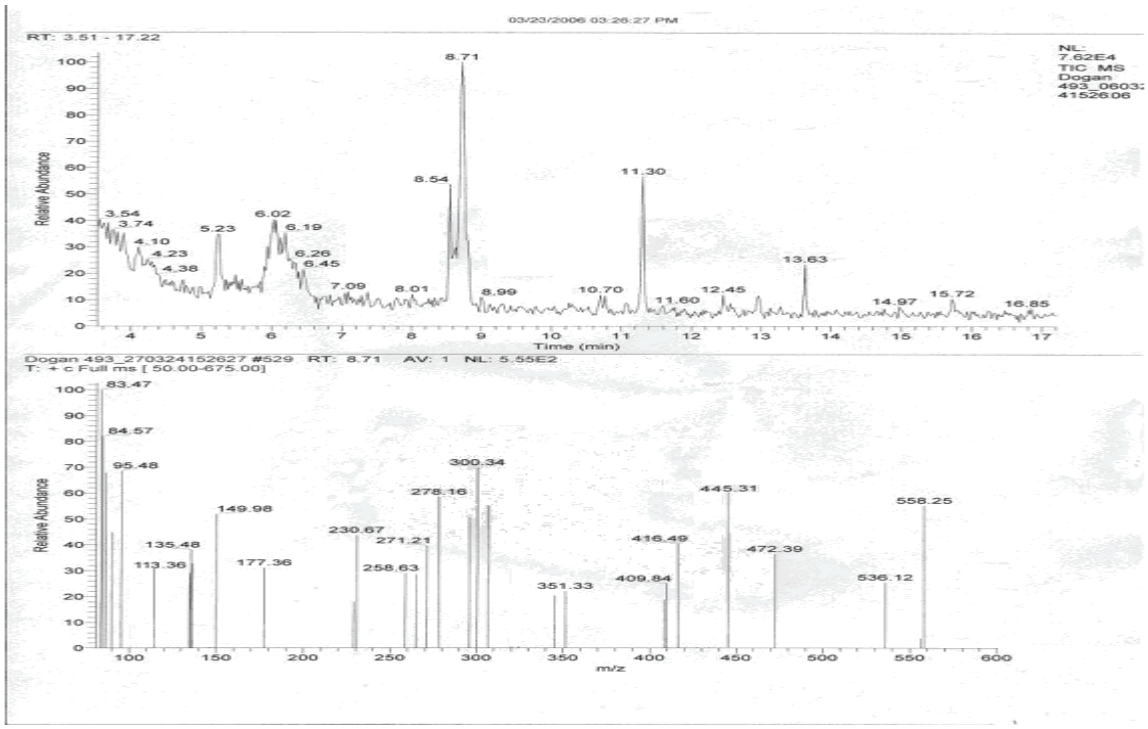
Elde edilen boyanın erime noktasının Gallen Kamp cihazı ile kapiler tüp içerisinde 234-238 °C arasında olduğu tespit edildi Molar kütle tespiti için DMF çözücüsünde çözündürülen boyar maddenin Thermo Finigan GC-MS Spektrometre cihazıyla GC-MS Spektrumu çekildi, Şekil 6'de görüldüğü gibi boyar maddenin hesaplanan kütlesi 558 g/mol, kütle spektrumunda belirlenen molekül iyon piki ise 558,25 m/z değerindedir literatürde [10] yeralan monoizotopik $C_{28}H_{30}Cl_2N_2O_6$ bileşiğinin mol kütlesi 560 g/mol 'dür. Deneysel bulunan boyanın muhtemel yapısı M-2H'dır.

FTIR spektroskopisi ile sentezlenmiş boyanın yapısında C-O-C, CH=N, C=C bağlarının bulunduğu tespit edilmiştir (Şekil 7). FTIR (KBr),(dalga aralığı,cm^{-1}): 2910, 1620, 1558, 1521, 1476, 1456, 1139, 1065

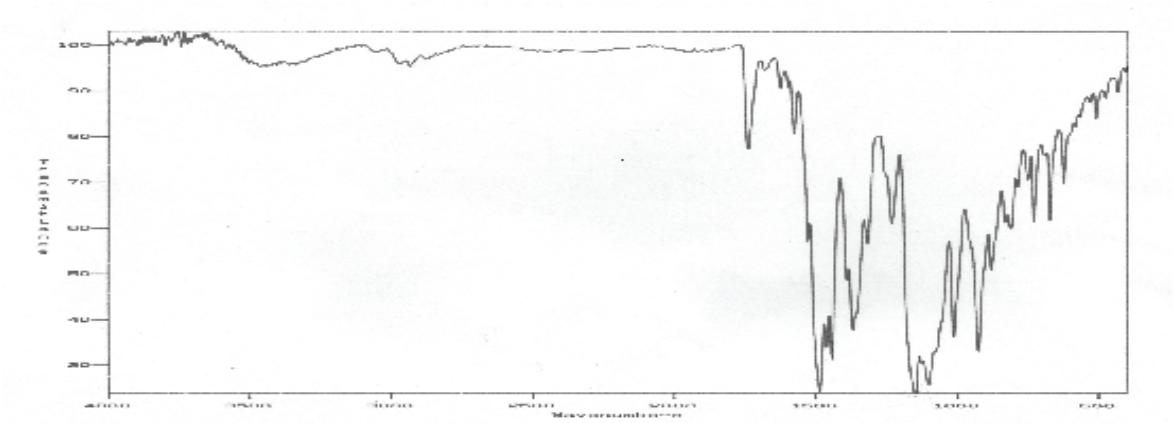
.



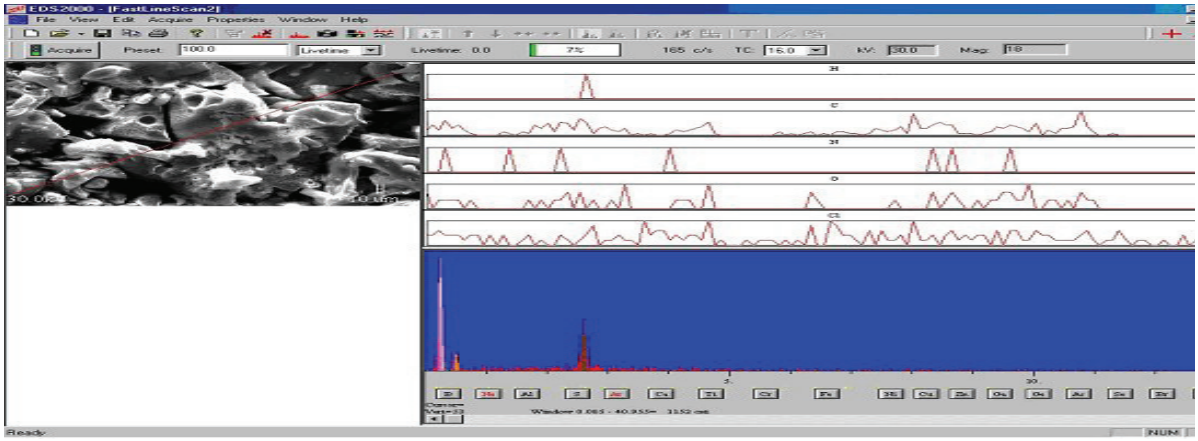
Şekil 5. Boyar maddenin ^{13}CNMR spektrumu (^{13}CNMR Spectrum of dyestuff)



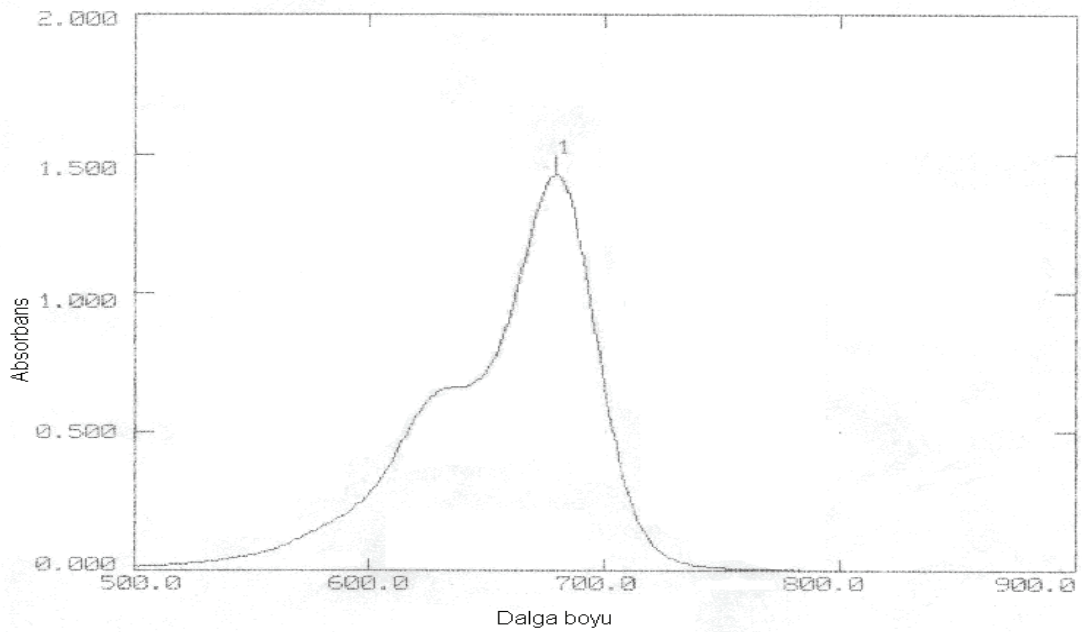
Şekil 6. Boyanın GC-MS Spektrumu (GC-MS Spectrum of dye)



Şekil 7. Boyanın FTIR spektrumu (FTIR Spectrum of dye)



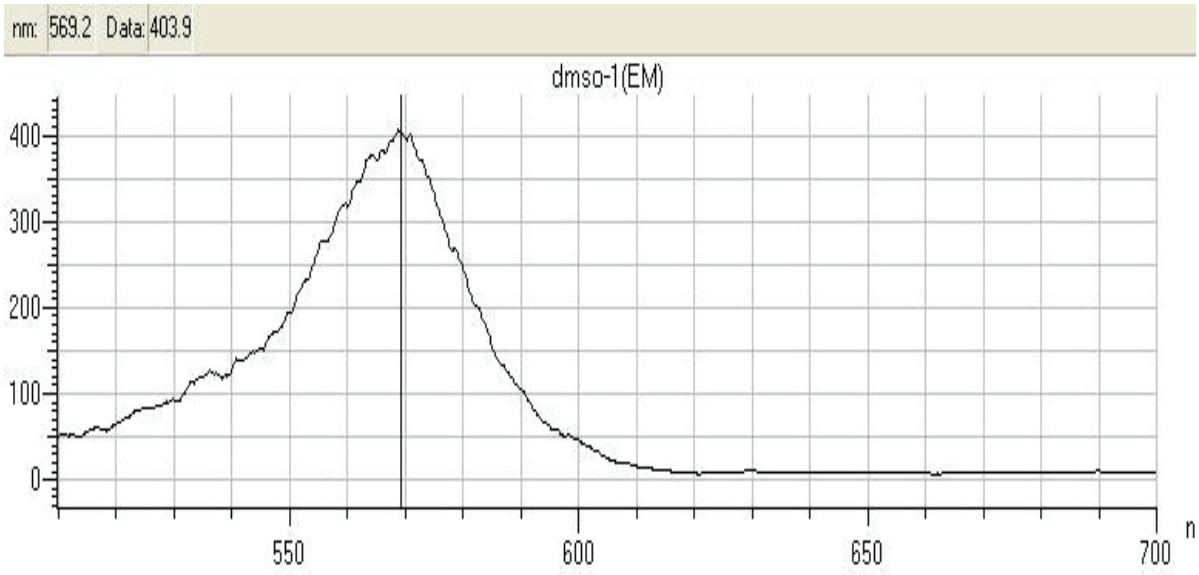
Şekil 8. SEM Sonuçları (SEM results)



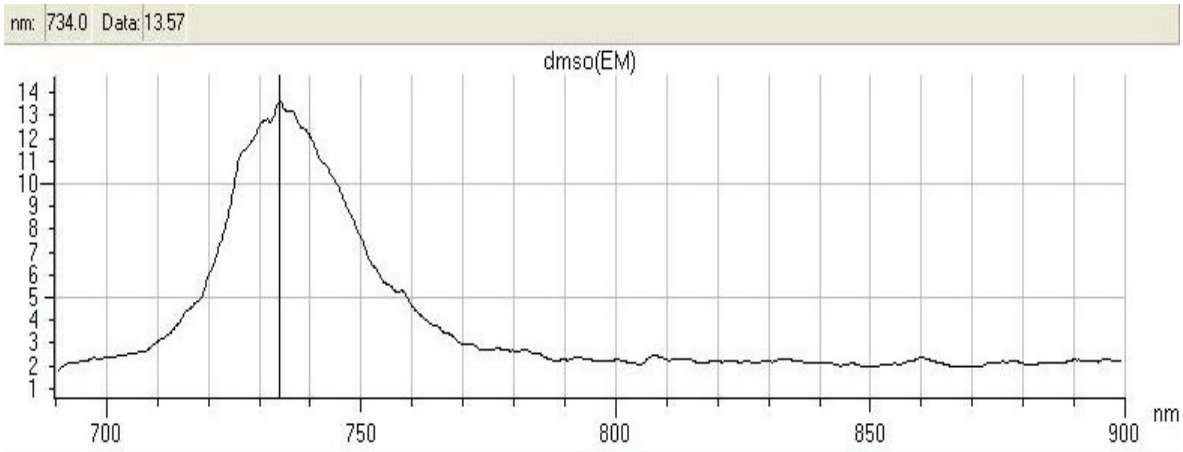
Şekil 9. Boyanın UV/VIS Spektrumu (UV/VIS Spectrum of dye)

Elektron mikroskobu ile yapılan çalışmalarda ise boya uygulanan yüzeyin C, H, O, N, Cl atomlarını içerdiği ve boyanın zemin üzerindeki dağılımının homojen olduğu gözlenmiştir (Şekil 8).

Sentezlenen boyanın özellikle sahip olduğu optik özelliklerinin, kullanılabilirliğine olan etkisinin belirlenebilmesi için UV-VIS spektrofotometre ve floresan spektrofotometre ölçümleri yapılmıştır. Şekil 9' de görüldüğü gibi, 600 ile 700 nm arası boyanın soğurum özelliği gösterdiği ve 679 nm' de maksimum soğurumu yaptığı tespit edilmiştir. Bulunan değer literatürle uyumlu olduğu söylenilebilir [15].



Şekil 10. Boyanın uyarılma Spektrumu (Excitation Spectrum of dye)



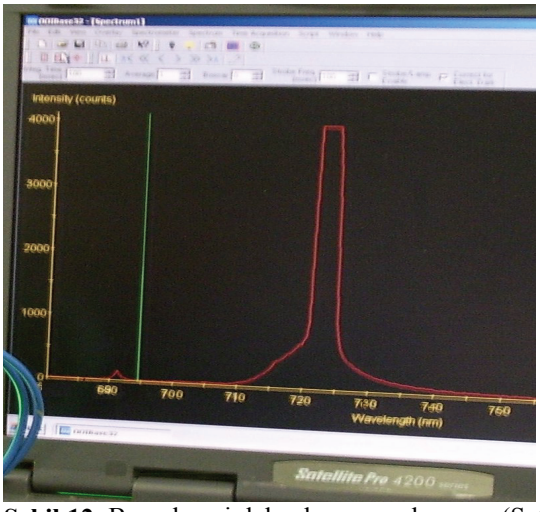
Şekil 11. Boyanın floresans Spektrumu (Fluorescence Spectrum of dye)

Boyanın maksimum uyarılımı 569 nm' de, maksimum floresansı ise 734 nm' de verdiği tespit edilirken floresan özelliğinin 700 nm ile 750 nm arasında dağılım gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 10 ve Şekil 11). Literatürde ise maksimum floresansı 780 nm, maksimum uyarılma spektrumu, 600 nm'dir [19,20].

2.4 Boya Lazerinde Uygulanabilirliği (Applicability of dye laser)

Elde edilen boya, Continuum ND-6000 boya lazeri sisteminde denenmiş ve beklenildiği gibi boyanın floresan özeliği gösterdiği aralıkta lazer çalışılabileceği tespit edilmiştir. Sistemde boyaya uyarılma, Surelite III-10 Nd-Yag katı lazeri ile 532 nm' de yapılmıştır.

Boya lazerlerinin en önemli özelliği; dalga boyunun, geniş bir alanda hassas bir şekilde ayarlanabilmesidir. Üretilen boyanın bir özelliği olan, 700 nm ile 750 nm arası floresans bölgesinde, lazer dalga boyunun 1nm' lik aralıkla artırılması sonucu, lazer ışını üretebildiği Şekil 12' de görüldüğü gibi tespit edilmiştir [5,6].



Şekil 12. Boya lazeri dalga boyu ayarlanması (Setting the dye laser wavelength)

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

Polimetin boyalar sahip oldukları yapı ve bileşim itibariyle, diğer organik bileşikler içinde en basit olan boyalardır. Boya yapısında en önemli grup konjuge çift bağlar ile bağlanmış olan metin gruplarıdır. Bu boyaların en önemli özellikleri 340 ile 1400 nm arasında güçlü ışık şiddeti verebilmeleridir. Kararlılıklarının düşük olması, onların tekstil ve diğer boyama işlerinde kulanımlarını büyük oranda kısıtlamıştır [7]. Üretilen boyanın kararlığının daha yüksek olması amacıyla boyanın klor içermesi hedeflenmiştir.

Polimetin boyalarda kararlığın ve optik özelliklerin geliştirilmesinin metin gruplarının zincir uzunluğu ile doğrudan olan bağlantısı bilinmektedir. Bu nedenle boyanın zincir uzunluğunun, özellikle metin gruplarının sayısının arttırılması ile karakteristik özelliklerinin değişiklik göstermesi beklenebilir. Yine yapıya bağlanan S, Se gibi gruplar optik özellikleri ve kararlığı arttırabilmektedir. Bu amaçla sentez sırasında kullanılan Kuvaterner amonyum tuzu üzerinde yapılacak değişiklikler ile, üretilecek boyanın yapısında farklılıklara gidilebilir. Kuaterner amonyum tuzu sentezi sırasında; 2-metilbenzoksazol yerine 2-metilbenzoselenazol, 2-metilbenzotiyazol, 2,3,3-trimetiliyot, 2-metilkinoline ve iyotetan yerine 1-iyotpentan ve 1-iyothekzan kullanılabilir [10].

Gerçekleştirilen bu çalışmada bir ileri teknoloji boya türü olan kloroheptametin siyanin boya sentezlenmiştir. Sentezlenen bu boyanın, kızılötesi bölgesinde, taranması sonucu, kızılötesi lazer ışını üretebildiği tespit edilmiştir. Polimetin boyalar lazer teknolojileri, tıp, optik kayıt cihazları ve optik sensörlerde sıklıkla kullanılmaktadır [21, 22, 23]. İleri teknoloji boyalar stratejik ve ekonomik önemlerinden dolayı günümüzün gelişen dünyasında büyük önem arz etmektedir. Bu nedenle, bu ve benzeri boyaların üretim ve geliştirme çalışmaları teşvik edilmeli ve desteklenmelidir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENTS)

Bu çalışma 2001K120590 no.lu DPT Projesi tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Matsuoka, M., **Infrared Absorbing Dyes**, ***Plenum Press***, New York and London, 1990.
2. Mishra, A., R., Behera, K., Behera, P., Mishra, B., Gopa, B., "Cyanines during the 1990s: A Review" , ***Chem. Rev.***, 100: 1973-2011, 2000.
3. Ramos, S., Santos, P., F., Reis, L., V., Almeida, P., "Some new symmetric rigidified triheterocyclic heptamethinecyanine dyes absorbing in the near infrared", ***Dyes and Pigments***, 53: 143-152, 2002.
4. Quan, L., Tan, J., Bi-Xian, P., "Synthesis and characterization of heptamethine cyanine dyes", ***Molecules,*** 2: 91-98, 1997.
5. Aslan, T., **Boya lazerlerinin optik ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi**, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1998.
6. Soyal, A.D., **Kloro heptametin siyanin boyanın eldesi ve boya lazerinde uygulanabilirliğinin incelenmesi,** Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006
7. Encinas, C., Miltsov, S., Otazo, E., Rivera, L., "Synthesis and spectrocopic characterisation of heptamethincyanine NIR dyes for their use in optochemical sensors", ***Dyes and Pigments***, 71: 28-36, 2006.
8. Zhang, J., Zhou, S., Chen, P., Tsuneki, O., "The effect of solvent on the optical properties of cyanine dye films", ***Dyes and Pigments***, 51: 93-101, 2001.
9. Nikolai, I., Toder, G., Seok, H., "Preparation of monomethine cyanine dyes as noncovalent labels for nucleic acids", ***Dyes and Pigments***, 40: 181-186, 1999.
10. Pardal, A., C., Ramos, P., F., Reis, V., Almeida, P., "Synthesis and spectroscopic characterisation of n-alkyl quaternary ammonium salts typical precursors of cyanines", ***Molecules***, 7:320-330, 2002.
11. Reynolds, G., Drexhage, K., "Stable heptamethine pyrylium dyes that absorb in the infrared", ***J. Org. Chem.***, 42(5):885-888, 1977.
12. Atsuhiro, O., Kazumasa, F., Naoyuki, S., Hiroyoshi, M., Tsukasa, Y., Hideki, M., Design and synthesis of near-infrared-active heptamethine-cyanine dyes to suppress aggregation in a dye-sensitized porous zinc oxide solar cell, **Chemical Soc. of Japan**, 37(2) 176-177, 2008.
13. Shindy, H.A., El-Maghraby, M.A., Eissa, F.M., "Novel quinone cyanine dyes: synthesis and spectral studies, **Dyes and Pigments**, 52 79–87, 2002.
14. Kazumasa ,F., Hiroyoshi, M., Atsuhiro, H., Tanaka,N., Mizuhata, N., "Synthesis of a novel heptamethine–cyanine dye for use in near-infrared active dye-sensitized solar cells with porous zinc oxide prepared at low temperature"**, Energy Environmental Science,** 6(4) 186-192, 2011.
15. Yau, C. M. S., Pascu, S. I., Odom, S. A., Warren, J. E., Klotz, E. J. F., Frampton, M. J., Williams, C. C., Coropceanu, V., Kuimova, M. K., Phillips, D., Barlow, S., Brédas, J.-L., Marder, S. R., Millar, V. and Anderson, H. L., Stabilisation of a heptamethine cyanine dye by rotaxane encapsulation. **Chemical Communications,** 25, 2897-2899, 2008.
16. Joung-Il Shın, Soo-Youl Park, Seung-Rim Shın, Kun Jun, Hye-Soo Youn, Kyoung-Lyong An and

Young-A Son, Synthesıs and characterızatıon of heptamethıne nırabsorbıng cyanıne dye compounds, **Rev. Roum. Chim.,** *55*(10), 621-625, 2010.

17. Donald D. Nolting D.D., Gore, J.C., and Pham,W., **Near-Infrared Dyes: Probe Development and Applications in Optical Molecular Imaging, Current Organic Synthesis,** 8(4) 521-534, 2011.

18. Narayanan, N., Patonay, G., A new method for the synthesis of heptamethine cyanine dyes: synthesis of new near-infrared fluorescent labels**, J.Org. Chem.,** 60: 2391-2395. 1995.

19. Kim, J., Kodagahally, R., "A study of intramolecular h-complex of novel heptamethine cyanine dyes", ***Talanta***, 67: 947-954, 2005.

20. Tatikolov A.S., Costa S.M.B. , Complexation of polymethine dyes with human serum albumin: a spectroscopic study, **Biophysical Chemistry**, 107 33–49, 2004.

21. Zhanga, J.P., Zhouas.S.Y., Chena, P., Okasaki, T., Hayami, M., The effect of solvent on the optical properties of cyanine dye films, **Dyes and Pigments,<** 51: 93–101, 2001.

22. Kachkovsky, A., D., Pilipchuk N., V., Kurdyukov V., V., "Electronic Properties of Polymethine Systems 10. Elektron Structure and Absorption Spectra of Cyanine Bases", ***Dyes and Pigments***, 70:212-219, 2006.

23. Casalboni, M., De Matteis, F., Prosposito, P., Quatela, A., Sarcinelli, F., Fluorescence efficiency of four infrared polymethine dyes, **Chemical Physics Letters**, 373 372–378, 2003.