

# 阳离子型染料分子的分类及应用

王晓涵

浙江师范大学化学与材料科学学院, 浙江 金华

收稿日期: 2023年2月13日; 录用日期: 2023年3月22日; 发布日期: 2023年3月29日

## 摘要

近年来, 随着纺织和印染行业的快速发展, 各种染料分子已被开发并用于众多行业, 如造纸、纺织、食品和医药行业。在各种染料分子中, 比较重要的一种就是阳离子型染料, 而且阳离子型染料分子的种类非常的多, 很多有机染料包括亚甲基蓝、花菁类、氧杂蒽类染料还有一些新型的阳离子染料, 并且这些阳离子型染料应用非常的广泛, 例如, 可被用作荧光发光二极管、照相增感染料、光传感器及非线性光学器件等。

## 关键词

阳离子型染料, 荧光染料, 光物理性质, 荧光检测

# Classification and Application of Cationic Dye Molecules

Xiaohan Wang

Institute of Chemistry and Materials Science, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: Feb. 13<sup>th</sup>, 2023; accepted: Mar. 22<sup>nd</sup>, 2023; published: Mar. 29<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

In recent years, with the rapid development of the textile and printing and dyeing industries, various dye molecules have been developed and used in numerous industries, such as papermaking, textile, food and pharmaceutical industries. In a variety of dye molecules, one of the most important is cationic dyes, and there are many types of cationic dye molecules. Many organic dyes include methylene blue, cyanine, oxanthracene and some new cationic dyes, and these cationic dyes are widely used. For example, it can be used as fluorescent light-emitting diode, photographic infecting material, optical sensor and nonlinear optical device.

## Keywords

Cationic Dye, Fluorescent Dye, Photophysical Property, Fluorescence Detection

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

近年来,石油需求旺盛,勘探不断推进见证了用于生物成像和医学分析的有机荧光染料的发展[1] [2] [3] [4] [5]。由于紫外和荧光技术易于获取和操作,荧光染料已在荧光化学领域占据主导地位。在单个分子中获得高摩尔衰减系数、高荧光量子产率、不同的吸收和发射波长、固态荧光和延长寿命等所有光物理特性是一项挑战[6] [7]。这些是荧光分子模型的关键特征。阳离子型染料分子的应用比较广泛,因此被广泛研究。罗丹明由于荧光量子产率高而与氧原子桥接,吡啶与氮原子桥接,表现出良好的光物理性质。因此罗丹明被广泛应用于临床生物染色研究、荧光探针、开关式荧光金属传感器等[8] [9]。氧杂蒽类染料是一类较新的高荧光染料,是在发现吡啶和罗丹明衍生物后出现的[10]-[15]。稳定的碳离子如 TAT、TOT 在结构上与罗丹明 B (RhB)、三苯基甲烷(TPM)和吡啶橙(AO)相关。TPM 染料在商业应用中具有重要意义,例如,可以用在纺织工业和激光染料方面[16]-[22]。TPM 的荧光较少,因为 TPM 的旋转苯基从单一激发态[23]发出非辐射。通过在两个苯环之间至少引入一个桥接原子来使得 TPM 结构变刚性,从而可以获得较高的吸收和发射性能[24]。

## 2. 阳离子型染料

### 2.1. 阳离子型染料分类

阳离子型染料分子是一类最早合成生产的有机染料分子。美国的一个科学家合成的苯胺紫和随后又合成的结晶紫和孔雀石绿,这些都属于阳离子型染料。自从上世纪五十年代腈纶的工业化生产以后,很多人发现在聚丙烯腈纤维上,阳离子型染料分子不仅仅具有很高的量子产率和鲜艳的颜色,而且在染色牢度上比蛋白质以及纤维素的高出非常的多,由于比较好的性质所以引起人们研究阳离子型染料较高的兴趣。为了使得该染料分子进一步应用在腈纶和其它一些合成纤维上面,又重新合成了非常多并且牢度很高的一些新品种,比如多甲川结构的染料(花菁类染料)、氮代多甲川结构的染料和卟啉内酰胺结构等的染料,因此使阳离子型染料分子成为染色的一类主要染料。阳离子型染料分子在溶液中就会变成携带有正电荷的染色离子,可以和酸根阴离子例如硝酸根离子、醋酸根离子、磷酸根离子等最终形成盐,可以把聚丙烯腈纤维染色。但是实际染色当中,比较常用的几种阳离子染料具有某一特有的色泽。然而阳离子型染料的染色通常不能均匀染成相同的颜色,也有一些好处比如造成不同类型的花斑,或者使得染出的布具有层次感。所以在阳离子染料分子合成和生产时,不仅仅除了要扩大其品种和数量外,还要特别注意染料品种的配套性问题。为了避免将东西染花,不仅是要注意研发匀染性好的种类,而且也要特别注意提高阳离子染料的蒸气牢靠度和耐晒度。阳离子型染料分子因为分子中带正电荷的基团所以可以和共轭体系以一定方式连接,从而再和阴离子基团成盐。根据阳离子型染料分子中带有正电荷是位于在共轭系统中的位置,所以可以把阳离子型染料分为隔离型染料和共轭型染料两大类。隔离型阳离子染料是与带正电荷的基团与隔离基团相连接,因为正电荷是定域的,比如类似于将分散开的染料的分子末端引入季铵基。而共轭型阳离子染料的正电荷基团是因为直接连在染料的共轭体系上,所以正电荷是属

于离域状态的。阳离子型这类染料的色泽十分鲜艳，吸光度很高，但是由于有些品种耐光性、耐热性比较差。在使用中，共轭型的染料占百分之九十以上。而且由于共轭型阳离子染料分子的种类比较多，比如主要有三芳甲烷、噁嗪、多甲川结构等。花菁染料，也叫 CY(Cyanine)染料是一种常见的荧光化合物，也是一种多甲川染料的衍生物。它是由两个氮原子为杂环核组成的，且具有荧光稳定、多聚次甲基桥链化学结构、摩尔吸收系数大和荧光量子产率高等优点。用于标记生物分子例如 DNA 和蛋白质，比较常见的花菁染料有 CY3、CY5、CY7 等。CY3 是一种发橘黄色光的花青素染料，也叫三甲川花菁染料，一般是指脂溶性 CY3，较难溶于水，水相标记需有机溶剂共溶，还有一种是磺化 CY3，它的水溶性比较好，荧光更亮更稳定，都可用来标记活性基团、蛋白、糖、多肽、抗体等。是一种发红色荧光的花青素染料，也叫五甲川花菁染料，也是一种常见的荧光标记化合物。溶于有机助溶剂(如 DMF 或 DMSO)，相对于 CY3 它的灵敏度更高，可用来标记多肽、蛋白和寡核苷酸的氨基基团。磺化 CY5 (水溶性 CY5)可在水相中标记各种官能团，适用于标记对有机溶剂敏感的生物分子。是一种近红外的花菁荧光染料，也叫七甲川花菁染料。它在肌体的血液、体液和组织背景荧光弱、穿透性较强，所以它经常用于小动物的活体成像中。它发出的光是肉眼不可见的，所以只能凭借一些荧光仪器来识别。磺化 CY7 (Sulfo-CY7)是水溶性的可标记各种活性基团和一些有机溶剂敏感的生物分子。

咕吨染料因其显著的光物理性质、光稳定性和根据外部环境开关荧光的能力而众所周知。这些良好的特性使其得到了广泛的应用。但是因为它们的发射( $\leq 600$  nm)和斯托克斯位移( $\sim 34$  nm)限制了它们在生物中的使用，所以尝试不同的方法来解决这个问题。其中咕吨染料中比较重要的一类染料分子就是罗丹明类染料分子，罗丹明衍生物和吡啶橙分子因为具有高摩尔衰减系数、高荧光量子产率，因此被广泛研究。罗丹明由于荧光量子产率高而与氧原子桥接。吡啶与氮原子桥接，也表现出良好的光物理性质。

由表 1 可以看出，2008 年，傅等人成功合成了由硅取代的罗丹明类似物 2, 7-N, N', N'-四甲基-9-二甲基-10-氢-9-硅蒽(TMDHS)，其吸收和发射红移约 100 纳米[25]。2019 年，Wang 等人报告了一篇关于调节罗丹明染料发射的不同方法的综述[26]-[32]。在同一年，Deng 等人回顾了元素替代策略以及结构修饰如何影响罗丹明染料的光谱行为[33]。元素取代策略包括用不同的 P-阻断元素(B, C, Si, Ge, Sn, N, P, S, Se, Te)取代氧杂蒽支架的中心氧原子。由该方法衍生的染料具有与咕吨染料相似的几何结构和特征，如光稳定性、高亮度、低细胞毒性和亲水性。然而，吸收和荧光显著向远红外至 NIR 区域移动，从而克服了咕吨染料在生物应用中的局限性。

**Table 1.** Comparison of different research groups on cationic dye molecules

**表 1.** 不同课题组对阳离子染料分子的研究对比

染料分子名称	创新点	结论	参考文献
TMDHS	合成了由硅取代的罗丹明类似物	使得染料分子吸收和发射红移 100 nm	[25]
RhB-pMOSal	其包含罗丹明荧光团和通过亚氨基胍键连接的水杨醛受体	使荧光强度增强了大约六倍	[28]
X-Rhodamine	通过使用邻苯二甲醛酸作为酸酐替代品	生成高价值的单一异构体功能化罗丹明	[29]
rhodols	用羟基取代罗丹明中的一个二烷基氨基，将其转化为对甲酚	使它们的荧光发生了红移，变成了适用于生物成像的区域	[31]
Rhodamine 110	NH <sub>2</sub> 被 N,N-烷基或-芳基取代	实现更长的发射波长、更大的斯托克斯位移	[32]
Heteroatom-substituted rhodamine dyes	用不同的 P-阻断元素取代氧杂蒽支架的中心氧原子	将罗丹明染料 荧光扩展到常用的 NIR 区域	[33]

如表 2, 由于罗丹明 110 是最简单的罗丹明染料, 在 479 nm 处呈现最大吸收, 具有比较大的消光系数, 在 520 nm 处呈现最大发射, 具有高量子产率 0.88, 所以优化它自身的性质具有重要意义[34]。为了实现预期的光谱红移, 最常用的策略之一是减小最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)之间的能隙。胺基的修饰可以有效地帮助调整波长。取代基的类型或数量会在不同程度上改变罗丹明 110 的红移, 产生的发射波长从 520 扩展到 648 nm (表 2)。

罗丹明 110 的  $\text{NH}_2$  基团烷基化是用于产生红移的比较常用的方法, 链烷基修饰的罗丹明染料能用于荧光标记。Vogel 和 Lavis 课题组报告了一些经典的烷基化罗丹明染料在光物理性质上的差异, 所有这些荧光团在较高温度下都会失去其高量子产率, 而且四烷基化罗丹明的发射波长比二烷基化罗丹明长, 例如, 四甲基罗丹明发射波长为 572 nm 比罗丹明 110 的发射波长红移了 52 nm [35]。

为了改善荧光性能, Lavis 小组通过用各种大小的含氮杂环烷烃取代罗丹明 110 的氨基构建了新的罗丹明染料[36]。N-杂环荧光团在 570~590 nm 范围内具有更长的波长发射, 这与发射波长在 530 和 570 nm 之间的甲基化或乙基化荧光团形成对比。与氮杂环丁基罗丹明发射波长为 571 nm、含吡咯烷的罗丹明发射波长为 576 nm 和哌啶基罗丹明发射波长为 586 nm 相比, 较小的含氮环的存在赋予了更高的量子效率和更长的荧光寿命。在 Alexa Fluor 染料中, 与具有相同修饰基团的不对称罗丹明相比, 对称罗丹明具有更长的吸收和发射波长。2013 年, Zhang 及其同事设计了一种新型环化罗丹明荧光团其发射波长为 656 nm, 且具有有效的电子供体可以使吸收和发射(超过 650 nm)到更长的波长, 并大大增加斯托克斯位移[37]。由于  $\pi$ - $\pi$  共轭, 额外的碳-碳双键可以使发射波长变长, 在 2018 年, Yuan 课题组用 1,4-二乙基-十氢喹啉(DQ)构建了不对称罗丹明, 并解释了它们的不对称电子结构如何增加罗丹明染料的 Stokes 位移, DQ 部分的引入通过分子内电荷转移(ICT)结构扩展, 从而发射波长发生了红移[38]。

**Table 2.** Optical properties of the classical rhodamine dyes

**表 2.** 罗丹明染料的光学特性

染料分子	发射波长/(nm)	吸收波长/(nm)	量子产率	荧光寿命	参考文献
Rhodamine 110	479	520	0.88	3.26	[34]
tetramethylrhodamine	548	572	0.41	2.21	[35]
azetidiny rhodamine	549	571	0.88	3.84	[36]
pyrrolidine-containing rhodamine	553	576	0.74	3.60	[36]
piperidino-rhodamine	560	586	0.10	0.59	[36]
cyclized rhodamine fluorophore	588	656	0.16	0.32	[37]
asymmetric rhodamines	565	648	0.24	0.13	[38]

还有一些新型的阳离子染料比如迁移型阳离子型染料和活型阳离子染料分子。例如迁移型阳离子型染料指的是一类结构相对来说比较简单, 分子量以及分子体积比较小, 但是扩散性能和均匀染色性能比较好的一种染料, 现在已经成为阳离子型染料中的一个比较大的种类。而活型阳离子染料: 活型阳离子染料是一种新型阳离子染料分子。它是在共轭型或隔离型染料分子上添加上活性基后, 从而使得这类染料分子有比较好的染色性能, 特别是在混纺纤维上的染色, 不仅染色后保持住比较鲜艳的颜色, 而且同时的染比较多的纤维。

还有一些新型阳离子染料如咕吨基染料、亚甲基蓝(MB)。Rh6G 是一种众所周知的阳离子咕吨染料。

## 2.2. 阳离子型染料应用

阳离子型染料是不仅可以用于聚丙烯腈纤维染色上, 而且也可以用于改性涤纶上的染色, 这种染料

在之前被叫做盐基性染料，它们不仅仅可以用于纤维染色，而且该染料分子具有鲜艳的颜色，但有一个缺点就是不耐晒，所以对这些染料也进行了改良。还有咕吨染料在溶液中以各种中性和离子形式存在。每种形式通常都具有独特的光谱特性，这些特性可能高度依赖于染料的局部环境。大量研究表明，咕吨染料的量子产率、吸收和发射光谱以及荧光寿命因溶剂条件的不同而有很大差异。尽管对溶液中的许多咕吨染料进行了广泛的研究，但它们对溶剂非常敏感，加上其对浓度和温度的依赖性，导致了它们的光物理性质产生很大的改变。罗丹明属于咕吨染料类，是所有合成染料中最古老和最常用的。最初，它们被用于布料和食用色素。由于它们独特的光学性质，它们的应用范围已经扩大。如今，它们被用作水示踪剂[39]、复杂细胞过程和结构的微观研究的荧光标记[40]以及荧光探针如图 1。最近，作为光化学传感器中的发色离子载体[41]。Rh6G 由于其高量子产率而用于染料激光器。因此，它的光致发光特性在许多光学应用中具有重要意义。花青染料在摄影、光学记录技术[42]和诊断中分析物的荧光检测[43]中的广泛应用已经得到证实。

荧光检测是生物科学的核心技术。阳离子型染料分子还可以应用于荧光检测，虽然荧光可以是非常灵敏的技术，但是荧光团的检测通常受限于其量子产率、样品的自发荧光和荧光团的光稳定性。因为它们在光波导、生物传感器和非线性光学材料方面有着广泛的应用[44] [45]。

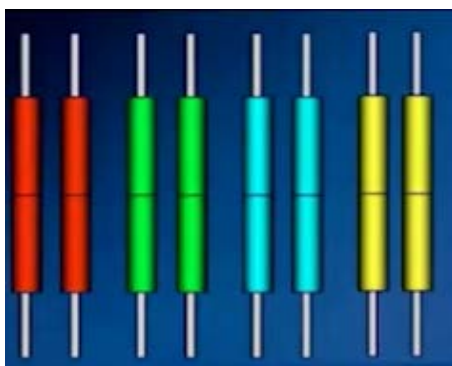


Figure 1. Fluorescent probe structure

图 1. 荧光探针结构

### 3. 挑战及展望

阳离子型染料分子是有机染料分子中比较重要的一种染料分子，因为其荧光量子产率比较高，荧光强度较强所以对这类染料分子的研究非常的深入，但是因为这类分子种类和数量非常的多，而且它的光学性能对环境条件影响比较大，所以找到一个统一并且合适的提高这类分子的光学性质非常的困难，但是比较幸运的是，目前可以使常用的几种阳离子型染料的光学性能提高的方法已经找到，使得阳离子型染料分子的应用得到一些拓展，然而在一些新的更加简便的方法的研究上仍有一些机遇和挑战。

### 参考文献

- [1] Lavis, L.D. and Raines, R.T. (2008) Bright Ideas for Chemical Biology. *ACS Chemical Biology*, **3**, 142-155. <https://doi.org/10.1021/cb700248m>
- [2] Grimm, J.B., Muthusamy, A.K., Liang, Y., et al. (2017) A General Method to Fine-Tune Fluorophores for Live-Cell and *In-Vivo* Imaging. *Nature Methods*, **14**, 987-994. <https://doi.org/10.1038/nmeth.4403>
- [3] Butkevich, A.N., Lukinavicius, G., D'Este, E. and Hell, S.W. (2017) Cell-Permeant Large Stokes Shift Dyes for Transfection-Free Multicolor Nanoscopy. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 12378-123781. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06412>

- [4] Kolmakov, K., Hebisch, E., Wolfram, T., *et al.* (2015) Far-Red Emitting Fluorescent Dyes for Optical Nanoscopy: Fluorinated Silicon-Rhodamines (SiRF Dyes) and Phosphorylated Oxazines. *Chemistry—A European Journal*, **21**, 13344-13356. <https://doi.org/10.1002/chem.201501394>
- [5] Haugland, R.P. (2010) *The Molecular Probes Handbook*. 11th Edition, Thermo Fisher Scientific, Waltham.
- [6] Moerner, W.E. and Orrit, M. (1999) Illuminating Single Molecules in Condensed Matters. *Science*, **283**, 1670-1676. <https://doi.org/10.1126/science.283.5408.1670>
- [7] Grimm, J.B., English, B.P., Chen, J., *et al.* (2015) A General Method to Improve Fluorophores for Live-Cell and Single-Molecule Microscopy. *Nature Methods*, **12**, 244-250. <https://doi.org/10.1038/nmeth.3256>
- [8] Haugland, R.P. (2002) *Handbook of Fluorescent Probes and Research Products*. 9th Edition, Molecular Probes, Eugene.
- [9] Reynisson, J., Schuster, G.B., Howerton, S.B., *et al.* (2003) Intercalation of Trioxatriangulenium Ion in DNA: Binding, Electron Transfer, X-Ray Crystallography, and Electronic Structure. *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 2072. <https://doi.org/10.1021/ja0211196>
- [10] Pothukuchy, A., Mazzitelli, C.L., Rodriguez, M.L., *et al.* (2005) Duplex and Quadruplex DNA Binding and Photocleavage by Trioxatriangulenium Ion. *Biochemistry*, **44**, 2163. <https://doi.org/10.1021/bi0485981>
- [11] Lofthagen, M., Vernon, C.R., Baldrige, K.K. and Siegel, J.S. (1992) Synthesis of Trioxatricornan and Derivatives. Useful Keystones for the Construction of Rigid Molecular Cavities. *The Journal of Organic Chemistry*, **57**, 61. <https://doi.org/10.1021/jo00027a015>
- [12] Martin, J.C. and Smith, R.G. (1964) Factors Influencing the Basicities of Triarylcarbinols. The Synthesis of Sesquioxanthrydrol. *Journal of the American Chemical Society*, **86**, 2252. <https://doi.org/10.1021/ja01065a030>
- [13] Reynisson, J., Wilbrandt, R., Brinck, V., *et al.* (2002) Photophysics of Trioxatriangulenium Ion. Electrophilic Reactivity in the Ground State and Excited Singlet State. *Photochemical & Photobiological Sciences*, **1**, 763-773. <https://doi.org/10.1039/b204954f>
- [14] Drexhage, K.H. (1973) Structure and Properties of Laser Dyes. In: Schafer, F.P., Ed., *Topics in Applied Physics, Vol. 1, Dye Lasers*, Springer-Verlag, Berlin, 144. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-11579-4\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-662-11579-4_4)
- [15] Drexhage, K. (1977) Fluorescence Efficiency of Laser Dyes. In: Mielenz, K.D., Velapoldi, R.A., Mavrodineanu, R., Eds., *Standardisation in Spectrophotometry and Luminescence Measurements*, Natl. Bur. Stand. Spec. Publ., No. 466, Government Printing Office, Washington DC, 217-223.
- [16] Brackmann, U. (1982) *Lambdachrome Laser-Grade Dyes*. Lambda-Physik, Gottingen.
- [17] Drexhage, K.H. (1990) Structure and Properties of Laser Dyes. In: Schafer, F.P., Ed., *Dye Lasers*, Springer-Verlag, Berlin, 179.
- [18] Vogel, M. and Rettig, W. (1985) Efficient Intramolecular Fluorescence Quenching in Triphenylmethane-Dyes Involving Excited States with Charge Separation and Twisted Conformations. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **89**, 962. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19850890908>
- [19] Karstens, T. and Kobs, K. (1980) Rhodamine B and Rhodamine 101 as Reference Substances for Fluorescence Quantum Yield Measurements. *The Journal of Physical Chemistry*, **84**, 1871. <https://doi.org/10.1021/j100451a030>
- [20] Lofthagen, M., Siegel, J.S. and Chadha, R. (1991) Synthesis, Structures, and Dynamics of a Macrocyclophane. *Journal of the American Chemical Society*, **113**, 8785-8790. <https://doi.org/10.1021/ja00023a028>
- [21] Lofthagen, M. and Siegel, J.S. (1995) Synthesis and Conformational Analysis of Trioxatrocornan-Based Macrocyclophanes. *The Journal of Organic Chemistry*, **60**, 2885-2890. <https://doi.org/10.1021/jo00114a045>
- [22] Duxbury, D.F. (1993) The Photochemistry and Photophysics of Triphenylmethanes Dyes in Solid and Liquid Media. *Chemical Reviews*, **93**, 381-433. <https://doi.org/10.1021/cr00017a018>
- [23] Barker, C.C., Bride, M.H. and Stamp, A. (1959) Steric Effects in Di and Tri-Arylmethanes. Part I. Electronic Absorption Spectra of o-Methyl Derivatives of Michlers's Hydrol Blue and Crystal Violet. Conformational Isomers of Crystal Violet. *Journal of the Chemical Society*, 3957-3963. <https://doi.org/10.1039/jr9590003957>
- [24] Sorensen, T.J., Laursen, B.W. and Santella, M. (2016) Substituted Acridine-Like and Xanthenium like Fluorescent Dyes. WO 2016/116111 A1.
- [25] Fu, M., Xiao, Y., Qian, X., *et al.* (2008) A Design Concept of Long-Wavelength Fluorescent Analogs of Rhodamine Dyes: Replacement of Oxygen with Silicon Atom. *Chemical Communications*, No. 15, 1780-1782. <https://doi.org/10.1039/b718544h>
- [26] Dewar, D. (1950) Color and Constitution. Part I. Basic Dyes. *Journal of the Chemical Society*, 2329-2334. <https://doi.org/10.1039/jr9500002329>
- [27] Aaron, C. and Barker, C.C. (1963) Steric Effects in Di- and Tri-Arylmethanes. Part VIII.\* Electronic Absorption Spec-

- tra of Planar Derivatives of Michler's Hydrol Blue. *Journal of the Chemical Society*, 2655-2662. <https://doi.org/10.1039/jr9630002655>
- [28] Beija, M., Afonso, C.A.M. and Martinho, J.M.G. (2009) Synthesis and Applications of Rhodamine Derivatives as Fluorescent Probes. *Chemical Society Reviews*, **38**, 2410-2433. <https://doi.org/10.1039/b901612k>
- [29] Mudd, G., Irene, P., Fethers, N., *et al.* (2015) A General Synthetic Route to Isomerically Pure Functionalized Rhodamine Dyes. *Methods and Applications in Fluorescence*, **3**, Article ID: 045002. <https://doi.org/10.1088/2050-6120/3/4/045002>
- [30] Shabir, G., Saeed, A. and Channar, P.A. (2018) A Review on the Recent Trends in Synthetic Strategies and Applications of Xanthene Dyes. Mini-Reviews *The Journal of Organic Chemistry*, **15**, 166-197. <https://doi.org/10.2174/1570193X14666170518130008>
- [31] Poronik, Y.M., Vygranenko, K.V., Gryko, D. and Gryko, D.T. (2019) Rhodols-Synthesis, Photophysical Properties and Applications as Fluorescent Probes. *Chemical Society Reviews*, **48**, 5242-5265. <https://doi.org/10.1039/C9CS00166B>
- [32] Wang, L., Du, W., Hu, Z., *et al.* (2019) Hybrid Rhodamine Fluorophores in the Visible/NIR Region for Biological Imaging. *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 14026-14043. <https://doi.org/10.1002/anie.201901061>
- [33] Deng, F. and Xu, Z. (2019) Heteroatom-Substituted Rhodamine Dyes: Structure and Spectroscopic Properties. *Chinese Chemical Letters*, **30**, 1667-16681. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2018.12.012>
- [34] Lavis, L.D. and Raines, R.T. (2008) Bright Ideas for Chemical Biology. *ACS Chemical Biology*, **3**, 142-155. <https://doi.org/10.1021/cb700248m>
- [35] Grimm, J.B., English, B.P., Chen, J., *et al.* (2015) A General Method to Improve Fluorophores for Live-Cell and Single-Molecule Microscopy. *Nature Methods*, **12**, 244-250. <https://doi.org/10.1038/nmeth.3256>
- [36] Nicklas, J. and Buel, E. (2003) Development of an Alu-Based, Real-Time PCR Method for Quantitation of Human DNA in Forensic Samples. *Journal of Forensic Sciences*, **48**, 282-291. <https://doi.org/10.1520/JFS2002414>
- [37] Tian, Z., Tian, B. and Zhang, J. (2013) Synthesis and Characterization of New Rhodamine Dyes with Large Stokes Shift. *Dyes and Pigments*, **99**, 1132-1136. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.06.013>
- [38] Ren, T.-B., Xu, W., Zhang, W., *et al.* (2018) A General Method to Increase Stokes Shift by Introducing Alternating Vibronic Structures. *Journal of the American Chemical Society*, **140**, 7716-7722. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b04404>
- [39] Christiansen, J. (2000) Tracer Studies in Water and Wastewater Treatment. InterBio, The Woodlands.
- [40] Pepperkok, R. and Saffrich, R. (1999) Microinjection and Detection of Probes in Cells. EMBL, Heidelberg.
- [41] Amat-Guerri, F., Costela, A., Figuera, J.M., *et al.* (1993) Laser Action from Rhodamine 6G-Doped Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) Matrices with Different Crosslinking Degrees. *Chemical Physics Letters*, **209**, 352-356. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(93\)80029-Q](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)80029-Q)
- [42] Dexhage, K.H. (1977) Dye Lasers. Springer, Berlin.
- [43] Busch, W. (1994) Sensitivity Enhancement of Fluorescence *in Situ* Hybridization on Plant Chromosomes. *Chromosome Research*, **2**, 15-20. <https://doi.org/10.1007/BF01539448>
- [44] Fukushima, M., Yanagi, H., Hayashi, S., *et al.* (2003) Fabrication of Gold Nanoparticles and Their Influence on Optical Properties of Dye-Doped Sol-Gel Films. *Thin Solid Films*, **438-439**, 39-43. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00750-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00750-8)
- [45] Noginov, M.A., Vondrova, M., Williams, S.M., *et al.* (2005) Spectroscopic Studies of Liquid Solutions of R6G Laser Dye and Ag Nanoparticle Aggregates. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, **7**, S219. <https://doi.org/10.1088/1464-4258/7/2/029>