(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2019 年 6 月 27 日 (27.06.2019)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2019/119331 A1

(51) 国际专利分类号:
C09K 11/06 (2006.01) *C07D 417/08* (2006.01)
C07D 403/08 (2006.01) *G01N 21/64* (2006.01)
C07D 413/08 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/117597

(22) 国际申请日: 2017 年 12 月 21 日 (21.12.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 深圳大学(**SHENZHEN UNIVERSITY**) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道3688号, Guangdong 518060 (CN)。

(72) 发明人: 杨志刚(**YANG, Zhigang**); 中国广东省深圳市南山区南海大道3688号, Guangdong 518060 (CN)。 屈军乐(**QU, Junle**); 中国广东省深圳市南山区南海大道3688号, Guangdong 518060 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市恒申知识产权事务所 (普通合伙)(**HENSEN INTELLECTUAL PROPERTY FIRM**); 中国广东省深圳市福田区南园路68号上步大厦10H, Guangdong 518000 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

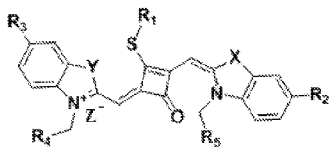
(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

WO 2019/119331 A1

(54) **Title:** FLUORESCENT DYE, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 荧光染料及其制备方法和应用



式 I AA Formula I

(57) **Abstract:** Disclosed are a fluorescent dye, a preparation method therefor and the use thereof. The fluorescent dye has a general structural formula as shown in formula I, wherein X and Y are the same or different and are O, S, $C(CH_3)_2$ or NR_6, R_2 and R_3 are the same or different and are hydrogen or a functional group, R_1, R_4, R_5 and R_6 are all functional groups, and Z^- is a negative ion. The fluorescent dye has a living cell membrane permeability and can be used for the fluorescence imaging of living cell microstructures; furthermore, fluorescence imaging, such as living cell STED super-resolution fluorescence imaging and laser confocal imaging, can also be obtained.

(57) 摘要: 公开了一种荧光染料及其制备方法和应用，所述荧光染料的结构通式如式I所示，其中，X和Y为相同或不同的O、S、$C(CH_3)_2$或NR_6，R_2和R_3为相同或不同的氢或官能团，R_1、R_4、R_5和R_6均为官能团，Z^-为负离子。该荧光染料具有活细胞膜通透性，可用于活细胞微结构荧光成像，同时可获取活细胞STED超分辨荧光成像及激光共聚焦等荧光成像。

荧光染料及其制备方法和应用

技术领域

本发明属于有机合成技术领域，具体涉及一种荧光染料及其制备方法和应用。

背景技术

近年来，随着生命科学的快速发展，特别细胞生物学的发展，分子荧光成像技术也迅速发展起来，包括基于荧光成像分析技术的各种仪器及设备的开发与发展，如共聚焦荧光成像显微镜、荧光光谱/寿命仪等，尤其是最近迅速发展起来的可用于细胞内微观结构研究的超分辨成像方法，如受激辐射损耗的超分辨成像方法（STED）、偏振态的超分辨成像等可以突破光学衍射极限限制，提供小于 200nm 尺寸微观结构的高分辨成像，而作为荧光成像及超分辨荧光成像关键组成之一的荧光染料的发展对成像技术的发展与生物成像分析的进步具有关键作用。然而，STED 超分辨成像是基于物理学受激辐射的原理提高分辨率的方法，使用的擦除光的能量较高，对荧光材料的光稳定性具有较高的要求，也对生物组织有较大的损伤，难以实现活细胞的 STED 超分辨成像。研究活细胞的超分辨成像对研究真实的生物学结构与过程更具意义，因此研究与开发更为有效的荧光材料用于活细胞微结构超分辨成像具有重大意义。

常用的荧光成像材料主要包括有机单分子荧光染料、有机聚合物荧光纳米微球与无机纳米发光材料等。与有机聚合物纳米微球和无机纳米发光材料相比，有机单分子荧光染料具有明显的优势而备受关注，是一大类且应用很广的材料。染料种类多样，常用的有机荧光染料的发光波长范围可以分为香豆素类，萘酰亚胺类，BODIPY 类，荧光素类，罗丹明类，菁类荧光染料等，由于这些染料具有合适的吸收发射性质、低的细胞毒性等优点在生命科学分析中具有广泛的

应用。相比这些染料中，菁类荧光染料具有吸收、发射波长可从 400~800 nm 范围内可调，大的摩尔吸光系数（$\times 10^5$）、合适的荧光量子产率及低的细胞毒性等在细胞内单分子水平、小动物活体等诸多方面的应用广受欢迎。

菁类荧光染料，包括多甲川菁染料、方酸菁染料及克酮酸菁染料等，其中多甲川菁类荧光由于其带一个单位正电荷，结构可以修饰在生命科学领域具有最广泛的应用，相关应用文献报道也最多；相比之下，方酸菁染料在结构上同时有正负电荷，属于内盐形式的荧光染料，在水中溶解性及活细胞内的选择性定位染色都不如甲川类菁染料，因此在生命科学分析方面应用较少，但方酸菁染料共轭部分含有吸电子的四元方酸环结构，具有比较好的光稳定性和高的荧光量子产率，多作为敏化染料用于太阳能电池等领域。

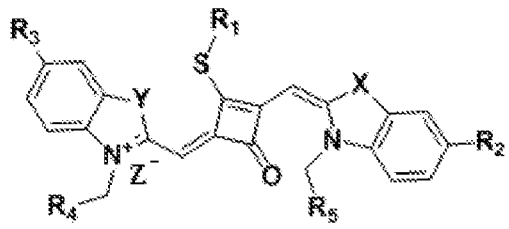
目前合成、制备方酸菁染料的工艺方法成熟，将不同季铵盐与方酸在醇溶剂中加热回流即可制备所需要的方酸菁染料，但不对称的方酸菁染料的制备相对复杂分离纯化比较困难而且产率也很低，导致在染料活化标记应用方面存在一定困难。

发明内容

本发明的目的在于克服现有技术的上述不足，提供一种荧光染料及其制备方法和应用，旨在解决现有方酸菁类荧光染料选择性定位有限及其制备方法复杂的技术问题。

为实现上述发明目的，本发明采用的技术方案如下：

本发明一方面提供一种荧光染料，所述荧光染料的结构通式如下式 I 所示，



式 I

其中，X 和 Y 为相同或不同的 O、S、$C(CH_3)_2$ 或 NR_6，R_2 和 R_3 为相同或

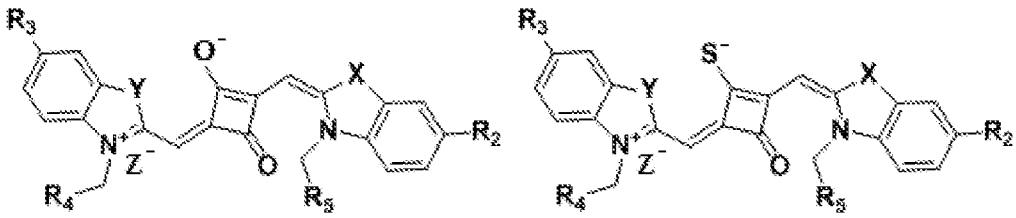
不同的氢或官能团，R_1、R_4、R_5和R_6均为官能团，Z^-为负离子。

本发明另一方面提供一种上述荧光染料的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

提供式 III 所示的化合物，以及劳森试剂；

将式 III 所示的化合物和所述劳森试剂溶于第一溶剂中，在惰性气体中加热进行取代反应，得到式 II 所示的化合物；

将式 II 所示的化合物与亲核试剂 R_1Z 进行加成反应，得到式 I 所示的化合物；



式 III 式 II 。

最后，本发明提供一种上述荧光染料在活细胞荧光成像、细胞内微观结构的荧光标记与 STED 超分辨荧光成像中的应用。

本发明提供的荧光染料，考虑从方酸类菁染料的中间方酸环的其中一个氧原子开展工作，主要改进方法如下：Lawesson 试剂是一种比较常见的将氧转变成硫的化学试剂，将此试剂用于方酸的合成改性中使方酸换上的一个氧原子置换成硫原子，然后再使用不同的烷基化试剂与之反应生成的稳定的产物，最终得到的荧光染料结构通式如式 I 所示。该荧光染料在方酸菁染料的中位方酸环上引入取代基团既可以改变方酸染料的电荷结构又可改善染料的合成与应用方面的问题，还可以改善方酸环上的氧连接烷基等基团不稳定、容易离去分解的问题，且该荧光染料具有活细胞膜通透性，可用于活细胞微结构荧光成像，同获取活细胞 STED 超分辨荧光成像及激光共聚焦等荧光成像。

附图说明

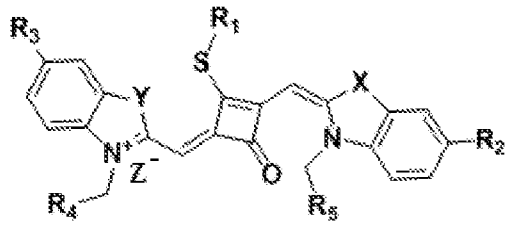
图 1 为本发明实施例 11 中所选十种代表性染料的活细胞激光共聚焦成像结果图；

图 2 为本发明实施例 11 所选两种代表性染料在巨噬细胞内的 STED 超分辨荧光成像结果图。

具体实施方式

为了使本发明要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白，以下结合实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

一方面，本发明实施例提供了一种荧光染料，所述荧光染料的结构通式如下式 I 所示，



式 I

其中，X 和 Y 为相同或不同的 O、S、$C(CH_3)_2$ 或 NR_6，R_2 和 R_3 为相同或不同的氢或官能团，R_1、R_4、R_5 和 R_6 均为官能团，Z^-为负离子。

本发明实施例提供的荧光染料，方酸类菁染料的中间方酸环的其中一个氧原子开展工作，是一种比较常见的将氧转变成硫的化学试剂，将 Lawesson 试剂用于方酸菁染料的合成改性中，使方酸换上的一个氧原子置换成硫原子，然后再使用不同的烷基化试剂与之反应生成的稳定的产物，最终得到的荧光染料结构通式如式 I 所示。该荧光染料在方酸菁染料的中位方酸环上引入取代基团既可以改变方酸染料的电荷结构又可改善染料的合成与应用方面的问题，还可以改善方酸环上的氧连接烷基等基团不稳定、容易离去分解的问题，且该荧光染料具有活细胞膜通透性，可用于活细胞微结构荧光成像，同获取活细胞 STED 超分辨荧光成像及激光共聚焦等荧光成像。

进一步地，在上述式 I 所示的荧光染料中，所述 Z^-为卤素负离子或 OTs^-。

进一步地，在上述式 I 所示的荧光染料中，

R_1 为$(CH_2)_{n-1}CH_3$、$(CH_2)_nR_7$、$(CH_2)_mC_6H_5$ 或$(CH_2)_mC_6H_4R_7$；

R_2 和 R_3 为相同或不同的 H、F、Cl、Br、I、$(CH_2)_{n-1}CH_3$、$(CH_2)_nR_8$、$CH_2C_6H_5$、$CH_2C_6H_4R_8$、$O(CH_2)_{n-1}CH_3$、$O(CH_2)_nR_8$、$OCH_2C_6H_5$、$OCH_2C_6H_4R_8$ 或 CN；

R_4、R_5 和 R_6 为相同或不同的$(CH_2)_{n-1}CH_3$、$(CH_2)_nR_8$、$CH_2C_6H_5$ 或 $CH_2C_6H_4R_8$；

其中，R_7 和 R_8 均为官能团，n 和 m 为整数，且 n＝1-18，m＝0-18。

更进一步地，在上述荧光染料中，

R_7 为 C_6H_5、$C_6H_4R_9$、SO_3R_{10} 或 $COOR_{11}$，R_8 为 SO_3R_{10} 或 $COOR_{11}$；

其中，R_9、R_{10} 和 R_{11} 均为官能团。

更进一步地，在上述荧光染料中，

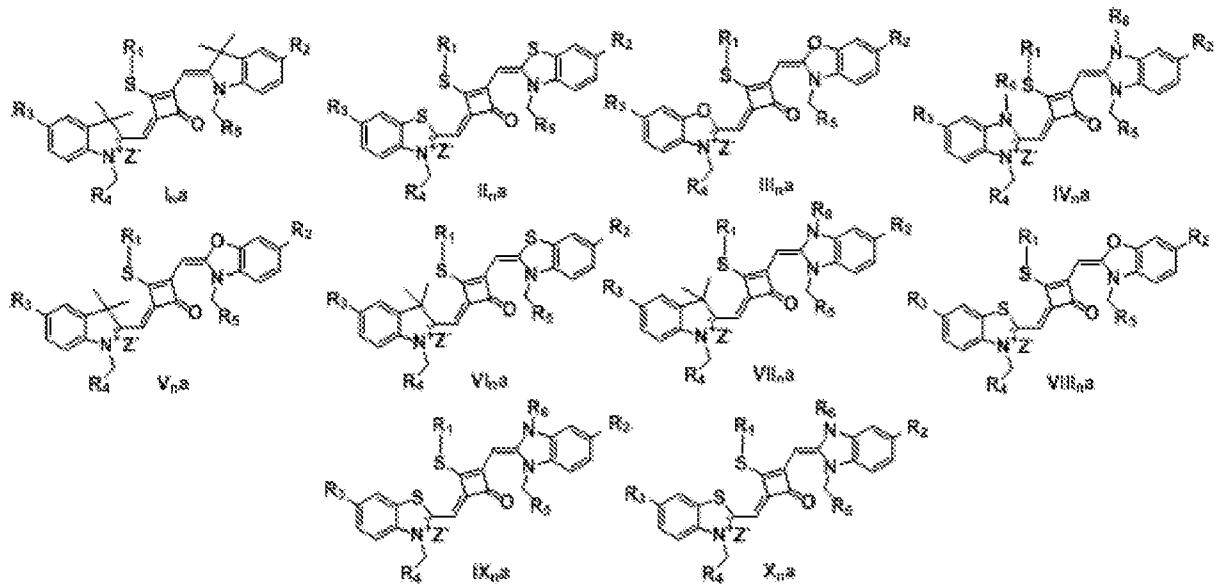
R_9 为肿酸、硼酸、羧酸、磺酸、氨基、羟基、巯基或 C_{1-18} 烷基；

R_{10} 为 $N(R_{12}R_{13}R_{14}R_{15})$；

R_{11} 为 C_{1-18} 烷基；

其中，R_{12}、R_{13}、R_{14} 和 R_{15} 为相同或不同的 H、C_{1-18} 烷基、$(CH_2)_pOH$，n 为整数，且 p＝0-18。

针对上述式 I 中 X, Y 可分别选不同的基团，在以下的优选分子结构中选取 X, Y = $C(CH_3)_2$, O, S NCH_3 或 NCH_2CH_3，具体较为优选的亚类代表性分子通式结构列举如下（I_na-X_na, 其中 n 是整数）：

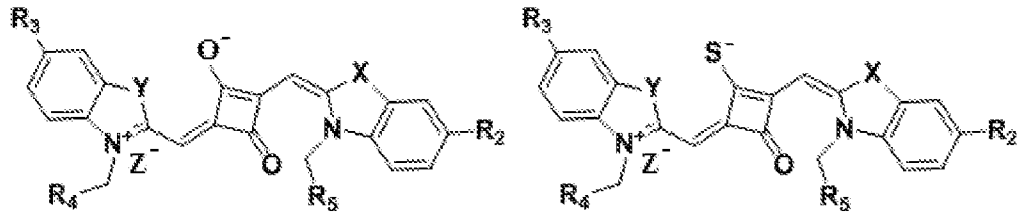


本发明另一方面提供一种上述荧光染料的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

S01：提供式 III 所示的化合物，以及劳森试剂；

S02：将式 III 所示的化合物和所述劳森试剂溶于第一溶剂中，在惰性气体中加热进行取代反应，得到式 II 所示的化合物；

S03：将式 II 所示的化合物与亲核试剂 R_1Z 进行加成反应，得到式 I 所示的化合物；



式 III 式 II。

上述荧光染料的制备方法，其中的关键技术在于将方酸菁染料中位环上的氧原子用硫原子置换，其中使用的关键试剂是劳森试剂（Lawesson’s reagent），然后将制备的中间含硫原子通用中间体（硫代方酸菁染料）用于后续不同取代基团的方酸菁染料的制备。

进一步地，在步骤 S02 中，所述第一溶剂优选为为二氯甲烷和无水四氢呋喃的混合溶液。取代反应的温度优选为为 40-50℃。式 III 所示的化合物和所述

劳森试剂的摩尔比为优选为 1:1；

进一步地，在步骤 S03 中，所述加成反应的温度优选为 25-60℃；式 II 所示的化合物和所述亲核试剂 R_1Z 的摩尔比为优选为 1:(2-5)。

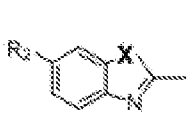
更进一步地，上述制备方法中，式 III 所示的化合物的制备过程包括如下步骤：

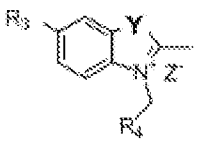
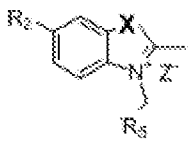
E01：提供式 VI 所示的化合物和式 VII 所示的化合物；

E02：将式 VI 所示的化合物与亲核试剂 R_4Z 进行加成反应，得到式 V 所示的化合物；

E03：将式 VII 所示的化合物与亲核试剂 R_5Z 进行加成反应，得到式 IV 所示的化合物；

E04：将式 V 所示的化合物和式 IV 所示的化合物与方酸溶液混合，在催化剂的条件下进行催化反应得到式 III 所示的化合物；



式 VII 式 VI 式 V 式 IV。

进一步地，在步骤 E04 中：所述方酸溶液中的溶剂优选为乙醇；所述催化剂优选为为原甲酸三乙酯；式 V 所示的化合物、式 IV 所示的化合物与所述方酸溶液中的方酸的摩尔比优选为 1:（0.8-1.2）：（0.8-1.2）。

具体地，本发明实施例的荧光染料的制备方法详细过程如下：

（1）连有取代基 R_4 或 R_5 的 2，3，3-三甲基-5-$R_2(R_3)$-3H-吲哚啉、苯并吲哚林及相关取代的苯并噻唑、苯并恶唑或苯并咪唑等(I_ne)与 $R_4(R_5)CH_2Z$ 反应制得相应季铵盐 I_nd-X_nd，其中 Z 是卤素或者 OTs^-，Z^-是卤素负离子或者 OTs^-；反应温度 80~148℃，反应时间 6~36 小时，反应溶剂选自甲苯、邻二氯苯、乙醇或乙腈，I_ne 类化合物与 $R_4(R_5)CH_2Z$ 的投料摩尔比 1:1~1:4；该反应步骤中，如果 Z 是氯、溴时，在反应的过程中可以加入少量 KI 作为催化剂，有利于提高反应的速率，缩短反应时间 t。

（2）相应方酸菁染料的合成：

a. 对称方酸菁染料的合成(X = Y，I_nc-IV_nc)

首先取 1，2-二羟基-3，4-环丁烯二酮 1 个 mol 置于一定量无水乙醇中，向其中加入催化量的原甲酸三乙酯，氮气保护下加热回流，直到所有的固体溶解消失后，加入 2.2~2.5mol 的吲哚啉季铵盐，继续加热回流直到溶液变成深蓝色，停止加热冷却至室温后，真空蒸发溶剂后，进行分离纯化得到相应的蓝色固体产物。

b. 不对称方酸菁染料的合成 (X≠ Y，V_nc-X_nc)

首先取 1, 2-二羟基-3, 4-环丁烯二酮 1 个 mol 置于一定量无水乙醇中，向其中加入催化量的原甲酸三乙酯，氮气保护下加热回流，直到所有的固体溶解消失后，加入 1 个 mol 的 A 季铵盐，加热回流直到反应完，再加入季铵盐 B（1~1.2mol）继续加热直到原料全部消耗，冷却至室温后，真空下蒸发溶剂，柱色谱分离纯化得到相应蓝色固体。

c. 染料中位方酸氧原子的硫代（I_nb -X_nb）

取 1mol 的染料 I_nc - X_nc 置于 100 mL 单口圆底烧瓶中，加入无水二氯甲烷/无水四氢呋喃混合溶剂 30 mL 将固体染料完全溶解后，向其中加入硫代试剂 1mol（将氧原子置换成硫原子），在氩气保护氛围中在 40 ℃下加热 2~5 小时后，停止加热，真空减压除掉溶剂，注意做好保护措施，防止气味扩散，无水乙醚与正己烷混合洗涤残余物后，将固体溶解进行柱色谱层析分离纯化得到相应蓝色中间体（I_nb - X_nb）。

d. 目标染料的合成制备（I_na - X_na）

取 1mol 的硫代方酸染料（I_nb - X_nb）置于 20 mL 无水乙腈中，向其中加入相应的亲电试剂（R_1X）2~5 mol 后，在常温到 60℃环境下加热不同时间，具体反应进度通过 TLC 监测，待反应完成后，真空蒸发溶剂，硅胶柱色谱层析分离获得不同目标染料（I_na-X_na），产率在 30-80%不等。

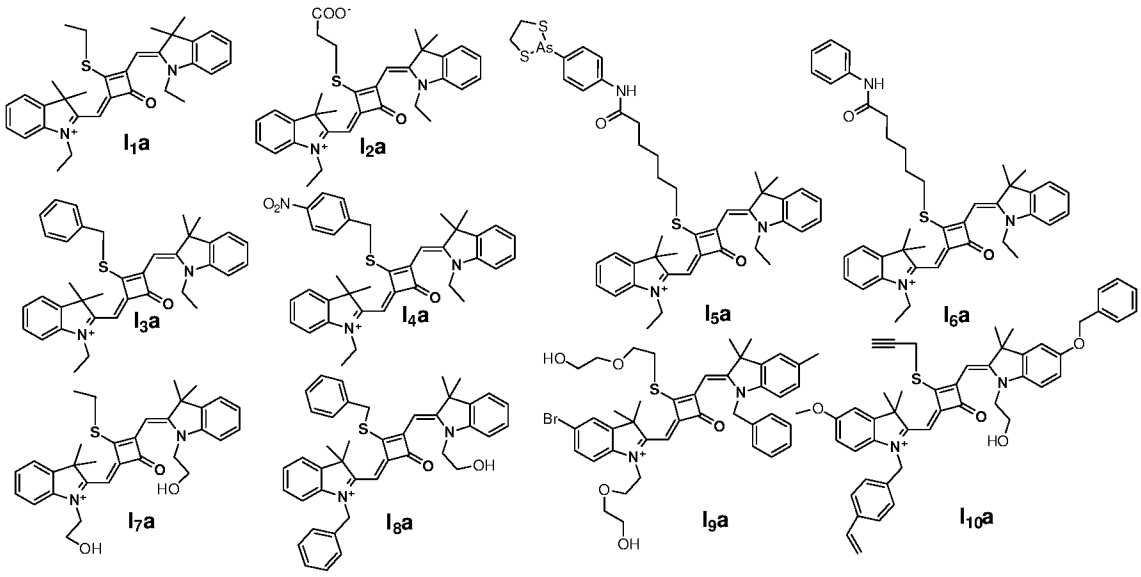
最后，本发明实施例最后提供一种上述荧光染料在活细胞荧光成像、细胞

内微观结构的荧光标记与 STED 超分辨荧光成像中的应用。因上述荧光染料具有活细胞膜通透性，可用于活细胞微结构荧光成像，同获取活细胞 STED 超分辨荧光成像及激光共聚焦等荧光成像。

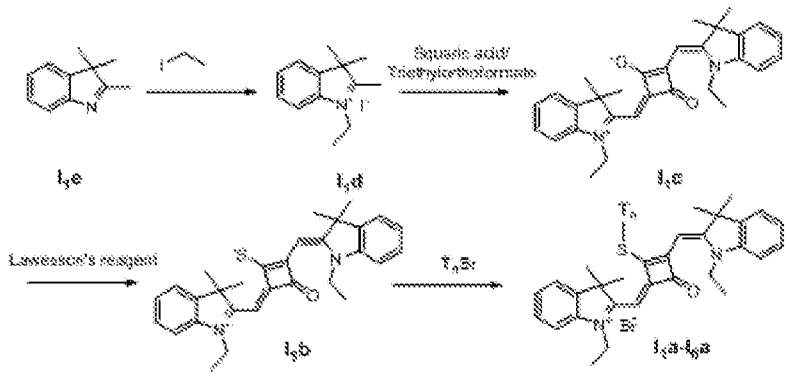
本发明先后进行过多次试验，现举一部分试验结果作为参考对发明进行进一步详细描述，下面结合具体实施例进行详细说明。

实施例 1

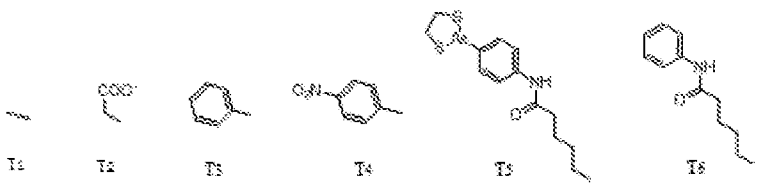
本实施例中，在分子通式 I 中，X= Y = $C(CH_3)_2$，基于相同母体结构，R_1-R_5 处分别取不同基团的十种代表性染料结构如下所示。



1、染料 I_1a-I_6a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



其中，T_n（n=1-6）的结构式：



。

（1）2,3,3-三甲基-3H-吲哚啉（1mol），碘乙烷（2mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 5 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（I_1d），干燥后保存使用。

（2）取方酸（1mol）置于 50mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 2.2mol 的上述制备的季铵盐（I_1d），继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（I_1c）。

（3）取染料（I_1c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（I_1b）。

（4）取硫代方酸染料（I_1b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入不同的溴代中间体 T_nBr(其中，T_n＝T_1-T_6)，常温至 60℃搅拌不同时间后，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**I_1a-I_6a**）。

化合物 **I_1a-I_6a** 的结构表征如下：

I_1a: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.38 (t, 3H, CH_3, *J* = 8.0 Hz), 1.41 (t, 6H, CH_3, *J* = 8.0 Hz), 1.83 (s, 12H, CH_3), 3.17 (q, 2H, CH_2, *J* = 8.0 Hz), 4.29 (q, 4H, CH_2, *J* = 8.0 Hz), 6.48 (s, 2H, CH), 7.07 (d, 2H, ArH, *J* = 8.0 Hz), 7.18 (t, 2H, ArH, *J* = 8.0 Hz), 7.35 (q, 4H, ArH, *J* = 8.0 Hz). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 12.26, 13.31, 27.71, 31.04, 40.40, 50.14, 87.64, 110.40, 122.61, 124.61, 128.12, 142.02, 142.61, 173.45, 186.68, 204.15. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{32}H_{37}N_2OS^+$, 497.2621; found, 497.2625.

I_2a: HRMS-ESI: m/z calcd $[M+H]^+$ for $C_{33}H_{37}N_2O_3S^+$, 541.2447; found, 541.2452.

I_3a: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.41 (t, 6H, CH_3, *J* = 8.0 Hz), 1.83 (s, 12H, CH_3), 3.70 (s, 2H, CH_2), 4.29 (q, 4H, CH_2, *J* = 8.0 Hz), 6.48 (s, 2H, CH), 7.07 (m, 4H, ArH), 7.18 (t, 2H, ArH, *J* = 8.0 Hz), 7.35 (q, 4H, ArH, *J* = 8.0 Hz), 7.42 (m, 3H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 12.26, 27.71, 28.61, 40.40, 50.14, 87.64, 110.40, 122.61, 124.61, 126.65, 127.71, 128.12, 128.29, 140.83, 142.02, 142.61,

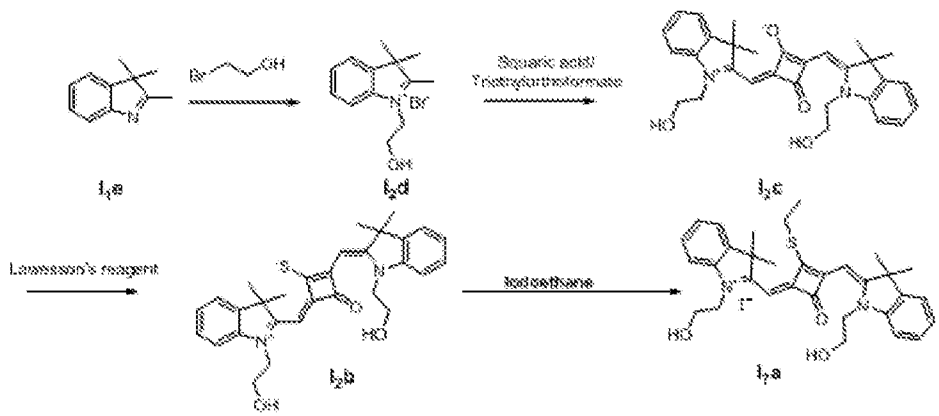
173.45, 186.68, 204.15. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{37}H_{39}N_2OS^+$, 559.2778; found, 559.2781.

I_4a: HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{37}H_{38}N_3O_3S^+$, 604.2628; found, 604.2633.

I_5a: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.43 (t, 6H, CH_3, *J* = 8.0 Hz), 1.70 (m, 14H, CH_3& CH_2), 1.85 (m, 2H, CH_2), 2.01 (m, 2H, CH_2), 2.72 (t, 2H, CH_2, *J* = 8.0 Hz), 3.11 (m, 2H, CH_2), 3.28 (m, 2H, CH_2), 3.63 (t, 2H, CH_2, *J* = 8.0 Hz), 4.22 (q, 4H, CH_2, *J* = 8.0 Hz), 5.72 (s, 2H, CH), 7.17 (d, 2H, ArH, *J* = 8.0 Hz), 7.29 (m, 2H, ArH), 7.39 (m, 4H, ArH), 7.46 (m, 2H, ArH), 7.96 (d, 2H, ArH, *J* = 8.0 Hz), 9.69 (s, 1H, NH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 12.57, 25.19, 26.17, 27.59, 30.00, 32.27, 37.24, 40.74, 41.80, 50.64, 88.32, 111.49, 120.01, 122.58, 126.41, 128.87, 131.19, 137.11, 140.59, 141.01, 142.53, 142.61, 171.82, 171.96, 172.01, 173.08, 173.43, 174.12, 175.65. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{44}H_{51}AsN_3O_2S_3^+$, 824.2354; found, 824.2358.

I_6a: HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{42}H_{48}N_3O_2S^+$, 658.3462; found, 658.3466.

2、染料 I_7a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2,3,3-三甲基-3H-吲哚啉（1mol），溴乙醇（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 12 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（I_2d），干燥后保存后面使用。

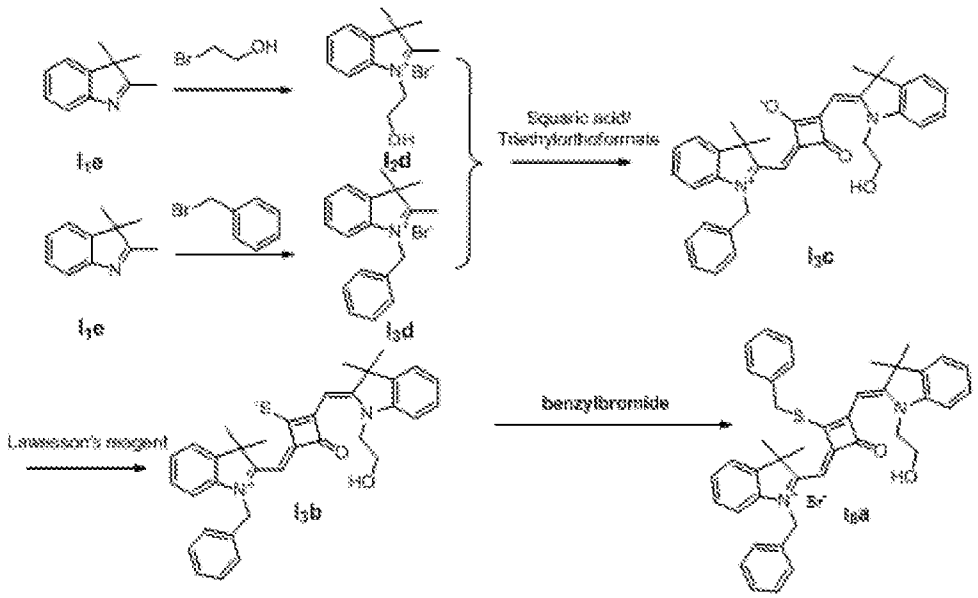
（2）取方酸（1mol）置于 50mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 2.2mol 的上述制备的季铵盐（I_2d），继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（I_2c）。

（3）取染料（I_2c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（I_2b）。

（4）取硫代方酸染料（I_2b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入碘乙烷（2.5mol）后，室温热搅拌 2 小时后，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**I_7a**）。

化合物 **I_7a** 的结构表征如下：^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.39 (t, 3H, CH_3, J = 8.0 Hz), 1.83 (s, 12H, CH_3), 3.19 (q, 2H, CH_2, J = 8.0 Hz), 3.58 (m, 6H, CH_2& OH), 3.98 (m, 4H, CH_2), 6.48 (s, 2H, CH), 7.07 (d, 2H, ArH, J = 8.0 Hz), 7.18 (t, 2H, ArH, J = 8.0 Hz), 7.35 (q, 4H, ArH, J = 8.0 Hz). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 13.31, 27.71, 31.04, 40.40, 53.14, 59.81, 87.64, 110.40, 122.61, 124.56, 128.12, 142.02, 142.63, 173.45, 186.68, 204.10. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{32}H_{37}N_2O_3S^+$, 529.2519; found, 529.2523.

3、染料 **I_8a** 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2,3,3-三甲基-3H-吲哚啉（1mol），溴乙醇（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 12 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（I_2d），干燥后保存后面使用。

（2）2,3,3-三甲基-3H-吲哚啉（1mol），苄溴（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（I_3d），干燥后保存后面使用。

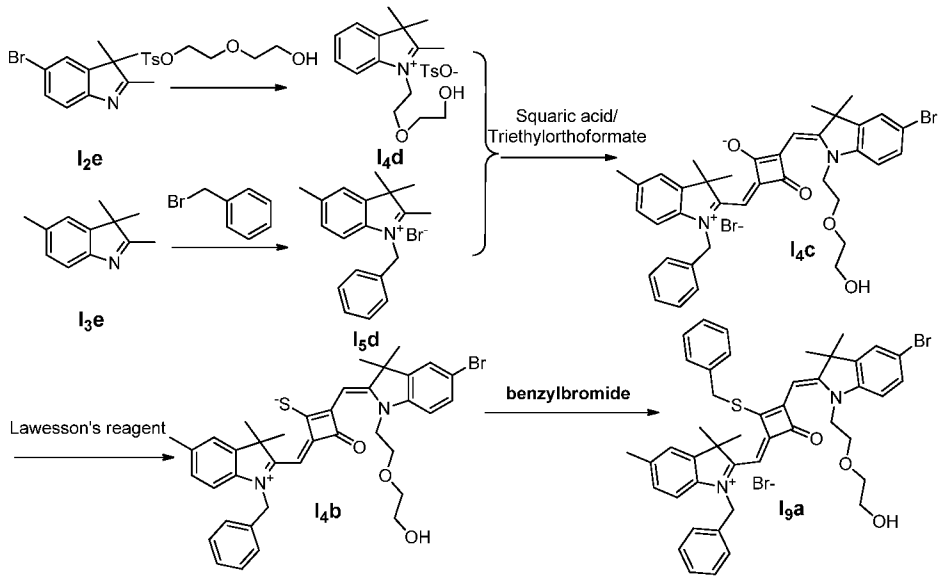
（3）取方酸（1mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 0.8mol 的上述制备的季铵盐（I_2d），与 1.2mol 的季铵盐（I_3d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（I_3c）。

（4）取染料（I_3c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（I_3b）。

（5）取硫代方酸染料（I_3b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入苄溴（2.5mol）后，室温热搅拌 2 小时后，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**I_8a**）。

化合物 **I_8a** 的结构表征如下：HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{42}H_{41}N_2O_2S^+$, 637.2883; found, 637.2886.

4、染料 I_9a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2,3,3-三甲基-5-溴-3H-吲哚啉（1mol），对甲苯磺酸二缩乙二醇酯（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热回流 12 小时，冷却至室温，使用

无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（I_4d），干燥后保存后面使用。

（2）2,3,3-三甲基-5-甲基-3H-吲哚啉（1mol），苄溴（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（I_5d），干燥后保存后面使用。

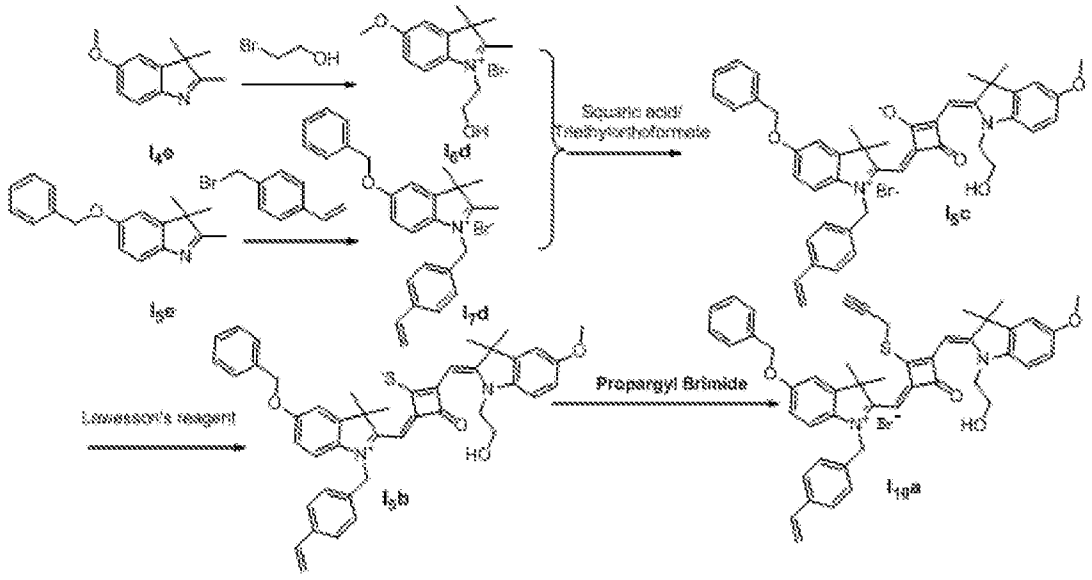
（3）取方酸（1mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 0.8mol 的上述制备的季铵盐（I_4d），与 1.2mol 的季铵盐（I_5d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（I_4c）。

（4）取染料（I_4c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（I_4b）。

（5）取硫代方酸染料（I_4b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入苄溴（2.5mol）后，室温热搅拌 2 小时后，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**I_9a**）。

化合物 **I_9a** 的结构表征如下：HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{42}H_{48}BrN_2O_5S^+$, 771.2462; found, 771.2484.

5、染料 I_9a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2,3,3-三甲基-5-甲氧基-3H-吲哚啉（I_4e）（1mol），对溴乙醇（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热回流 12 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（I_6d），干燥后保存后面使用。

（2）2,3,3-三甲基-5-苄氧基-3H-吲哚啉（I_5e）（1mol），4-乙烯基苄溴（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（I_7d），干燥后保存后面使用。

（3）取方酸（1mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 0.8mol 的上述制备的季铵盐（I_6d），与 1.2mol 的季铵盐（I_7d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（I_5c）。

（4）取染料（I_5c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（I_5b）。

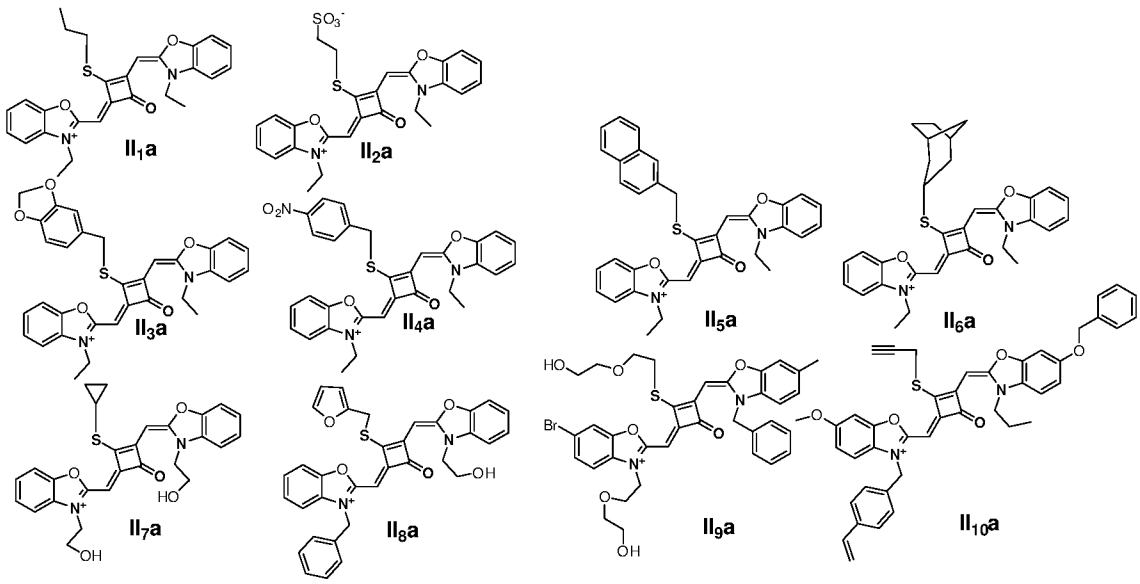
（5）取硫代方酸染料（I_5b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入苄溴（2.5mol）后，室温热搅拌 2 小时后，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**$I_{10}a$**）。

化合物 **$I_{10}a$** 的结构表征如下：^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.83 (s, 12H, CH_3), 2.86 (t, 1H, CH, J = 8.0 Hz),3.56 (t, 2H, CH_2, J = 8.0 Hz), 3.65 (s, 1H, OH), 3.83 (s, 3H, CH_3), 3.98 (t, 2H, CH_2, J = 8.0 Hz),4.33 (s, 2H, CH_2), 4.87 (s, 2H, CH_2), 5.16 (s, 2H, CH_2), 5.23 (m, 1H, =CH_2), 5.74 (m, 1H, =CH_2), 5.82 (s, 1H, CH), 5.92 (s, 1H, CH), 6.69 (m, 1H, =CH), 7.19 (m, 4H, ArH), 7.38 (m, 4H, ArH), 7.54 (m, 2H, ArH), 7.86 (m, 3H, ArH), 8.10 (m, 2H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 22.93, 24.70, 27.71, 49.60, 53.14, 55.83, 58.20, 59.81, 70.79, 74.62, 94.64, 107.80, 110.41, 111.52, 114.31, 124.61, 126.80, 127.11, 128.12, 129.73, 131.80, 133.72, 134.30, 135.91, 142.02, 142.61, 148.70, 149.11, 152.93, 160.30, 163.42, 173.45, 186.68. HRMS-ESI:

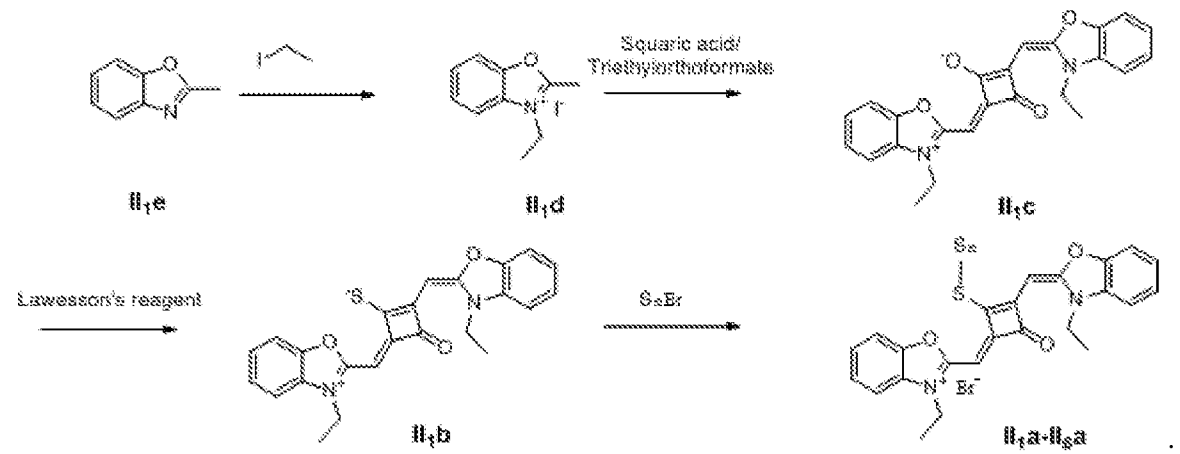
m/z calcd M^+ for $C_{48}H_{47}N_2O_4S^+$, 747.3251; found, 747.3256.

实施例 2

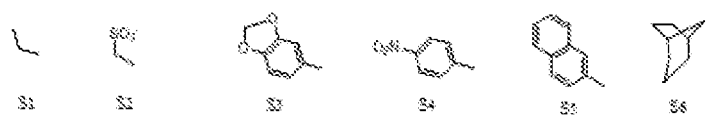
本实施例中所列举的仅为部分代表性结构（分子通式 I 中，X= Y = O），基于相同母体结构，R_1-R_5 处分别取不同基团的十种代表性染料结构如下所示。



1、染料 II_1a-II_6a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



其中，S_n（n=1-6）的结构式：



。

（1）2-甲基苯并噁唑（1mol），碘乙烷（2mol）一起置于 20mL 干燥 L 邻二氯苯中，氮气保护下加热 5 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（II_1d），干燥后保存后面使用。

（2）取方酸（1mol）置于 50mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 2.2mol 的上述制备的季铵盐（II_1d），继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（II_1c）。

（3）取染料（II_1c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（II_1b）。

（4）取硫代方酸染料（II_1b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入相应的溴代中间体 S_nBr(其中，S_n＝S_1-S_6)常温至 60 ℃搅拌不同时间后，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**II_{1a}-II_{6a}**）。

化合物 **II_{1a}-II_{6a}** 的结构表征如下：

II_{1a}: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.01 (t, 3H, CH_3, *J* = 8.0 Hz), 1.42 (t, 6H, CH_3, *J* = 8.0 Hz), 1.69 (m, 2H, CH_2), 3.24 (t, 2H, CH_2, *J* = 8.0 Hz), 4.37 (q, 4H, CH_2, *J* = 8.0 Hz), 6.69 (s, 2H, CH), 7.09 (d, 2H, ArH, *J* = 8.0 Hz), 7.26 (t, 2H, ArH, *J* = 8.0 Hz), 7.38 (q, 4H, ArH, *J* = 8.0 Hz). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 12.11, 14.20, 25.51, 34.04, 40.40, 87.64, 110.40, 122.61, 124.61, 128.12, 142.02, 142.61, 173.45, 186.68, 204.15. HRMS-ESI: m/z calcd M^+ for $C_{27}H_{27}N_2O_3S^+$, 459.1737; found, 459.1741.

II_{2a}: HRMS-ESI: *m/z* calcd $[M+H]^+$ for $C_{26}H_{25}N_2O_6S_2$, 525.1076; found, 525.1081.

II_{3a}: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.39 (t, 6H, CH_3, *J* = 8.0 Hz), 4.41 (q, 4H, CH_2, *J* = 8.0 Hz), 4.62 (s, 2H, CH_2), 6.17 (s, 2H, CH_2), 6.57 (s, 2H, CH), 7.01 (m, 4H, ArH), 7.30 (m, 3H, ArH), 7.38 (m, 4H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 14.27, 43.20, 46.01, 82.53, 101.20, 108.79, 112.40, 122.61, 124.61, 128.12, 133.10, 142.02, 142.61, 148.73, 156.31, 173.45, 186.68, 202.09. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{32}H_{27}N_2O_5S^+$, 551.1635; found, 551.1638.

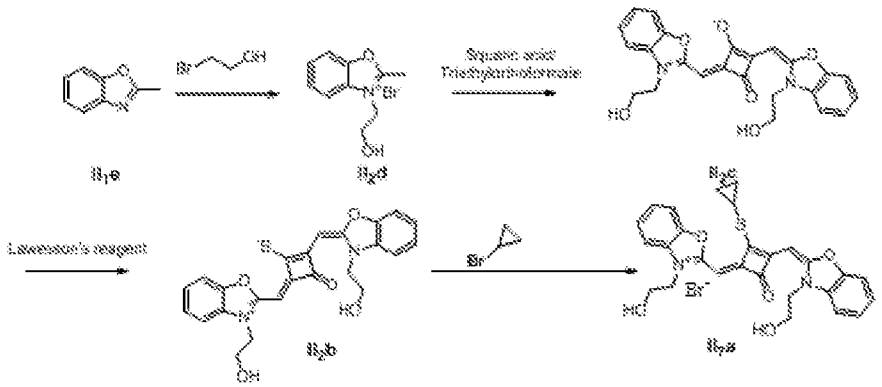
II_{4a}: HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{31}H_{26}N_3O_5S^+$, 552.1588; found, 552.1592.

II_{5a}: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.40 (t, 6H, CH_3, *J* = 8.0 Hz), 4.43 (q, 4H,

CH_2, J = 8.0 Hz), 4.72 (s, 2H, CH_2), 6.63 (s, 2H, CH), 7.10 (m, 3H, ArH), 7.43 (m, 6H, ArH), 7.62 (m, 4H, ArH), 7.91 (m, 2H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 13.98, 42.40, 46.13, 83.35, 101.12, 107.63, 112.27, 123.52, 125.10, 128.12, 134.03, 142.71, 144.15, 148.10, 155.30, 174.69, 186.04, 204.11. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{35}H_{29}N_2O_3S^+$, 557.1893; found, 557.1897.

II_{6a}: HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{32}H_{33}N_2O_3S^+$, 525.2206; found, 525.2210.

2、染料 II_7a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2-甲基苯并噁唑（1mol），溴乙醇（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 12 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（II_2d），干燥后保存后面使用。

（2）取方酸（1mol）置于 50mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 2.2mol 的上述制备的季铵盐（II_2d），继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（II_2c）。

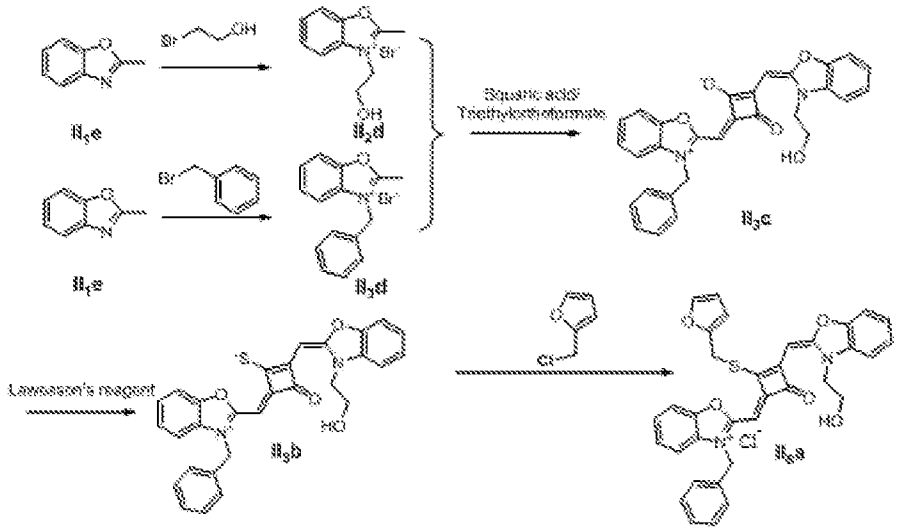
（3）取染料（II_2c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（II_2b）。

（4）取硫代方酸染料（II_2b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入环丙基溴（2.5mol）后，室温热搅拌 2 小时后，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**II_{7a}**）。

化合物 **II_{7a}** 的结构表征如下：^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 0.48 (m, 2H, CH_2),

0.76 (m, 2H, CH_2), 1.36 (m, 1H, CH), 3.56 (s, 2H, OH), 3.63 (q, 4H, CH_2, J = 8.0 Hz), 3.98 (q, 4H, CH_2, J = 8.0 Hz), 6.34 (s, 2H, CH), 7.02 (d, 2H, ArH, J = 8.0 Hz), 7.21 (t, 2H, ArH, J = 8.0 Hz), 7.38 (q, 4H, ArH, J = 8.0 Hz). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 6.89, 10.23, 42.38, 58.71, 86.67, 109.30, 122.11, 125.53, 127.91, 142.17, 143.28, 174.30, 187.10, 203.93. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{27}H_{25}N_2O_5S^+$, 489.1479; found, 489.1482.

3、染料 II_8a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2-甲基苯并噁唑（1mol），溴乙醇（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 12 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（I_2d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基苯并噁唑（1mol），苄溴（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（II_3d），干燥后保存后面使用。

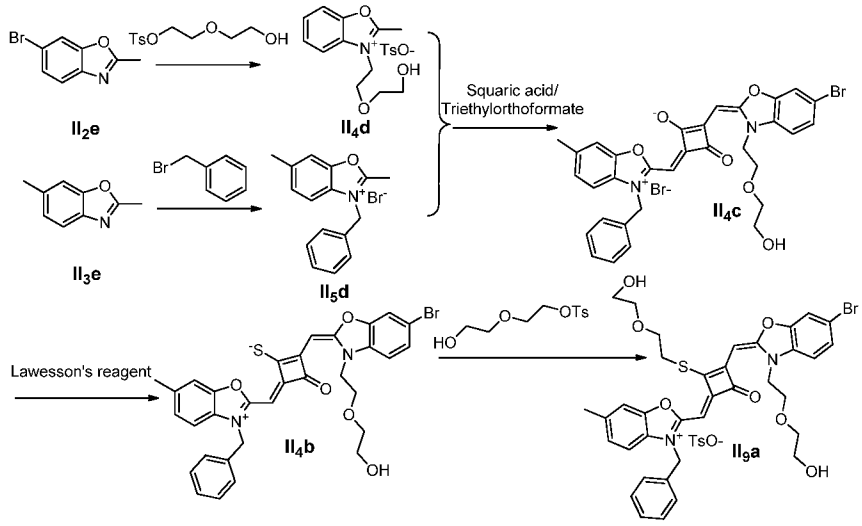
（3）取方酸（1mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 0.8mol 的上述制备的季铵盐（II_2d），与 1.2mol 的季铵盐（II_3d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（II_3c）。

（4）取染料（II_3c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（II_3b）。

（5）取硫代方酸染料（II_3b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入 2-呋喃甲基氯（2.5mol）后，室温热搅拌 2 小时后，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**II_{8a}**）。

化合物 **II_{8a}** 的结构表征如下：HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{34}H_{27}N_2O_5S^+$, 575.1635; found, 575.1639.

4、染料 II_9a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



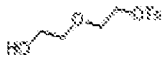
（1）2-甲基-5-溴苯并噁唑（1mol），对甲苯磺酸二缩乙二醇酯（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热回流 12 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（II_4d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基-5-甲基苯并噁唑（1mol），苄溴（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（II_5d），干燥后保存后面使用。

（3）取方酸（1mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 0.8mol 的上述制备

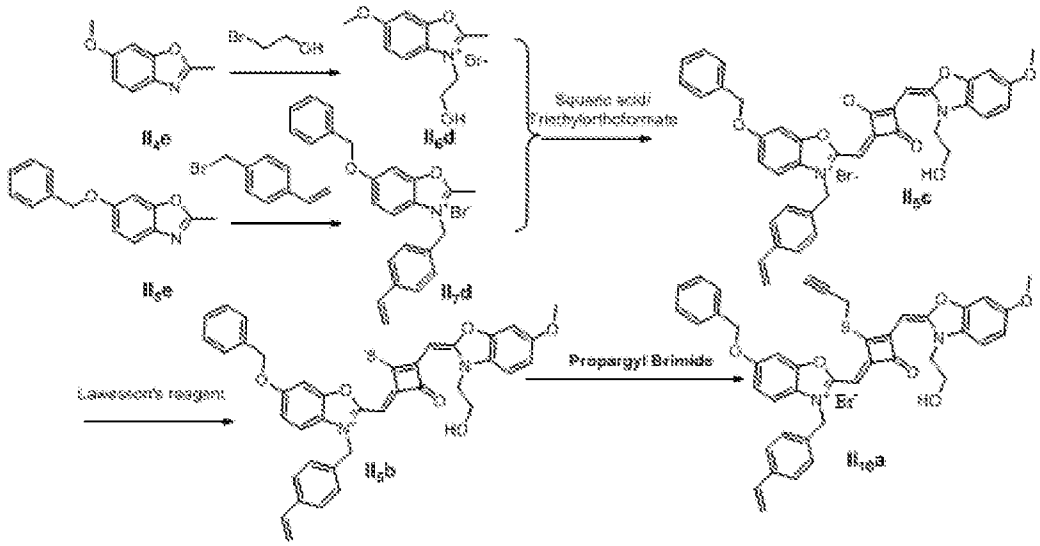
的季铵盐（II_4d），与 1.2mol 的季铵盐（II_5d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（II_4c）。

（4）取染料（II_4c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（II_4b）。

（5）取硫代方酸染料（II_4b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入  （2.5mol）后，室温热搅拌 2 小时后，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**II_{9a}**）。

化合物 **II_{9a}** 的结构表征如下：^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 2.35 (s, 3H, CH_3), 3.06 (t, 2H, CH_2, J = 8.0 Hz), 3.41 (m, 6H, CH_2), 3.58 (s, 2H, OH), 3.67 (m, 4H, CH_2), 4.06 (m, 4H, CH_2), 5.41 (s, 2H, CH_2), 5.93(s, 1H, CH), 6.15 (s, 1H, CH), 7.13 (m, 3H, ArH), 7.29 (m, 5H, ArH), 7.46 (m, 3H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 21.61, 33.90, 44.38, 45.29, 60.31, 66.12, 69.40, 73.14, 84.33, 108.07, 116.80, 122.11, 125.53, 131.07, 143.26, 146.82, 159.42, 174.30. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{36}H_{36}BrN_2O_7S^+$, 719.1421; found, 719.1425.

5、染料 $II_{10}a$ 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2-甲基-5-甲氧基苯并噁唑（II_4e）（1mol），对溴乙醇（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热回流 12 小时，冷却至室温，使用无水乙

醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（II_6d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基-5-苄氧基苯并噁唑（II_5e）（1mol），4-乙烯基苄溴（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（II_7d），干燥后保存后面使用。

（3）取方酸（1mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 0.8mol 的上述制备的季铵盐（II_6d），与 1.2mol 的季铵盐（II_7d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（II_5c）。

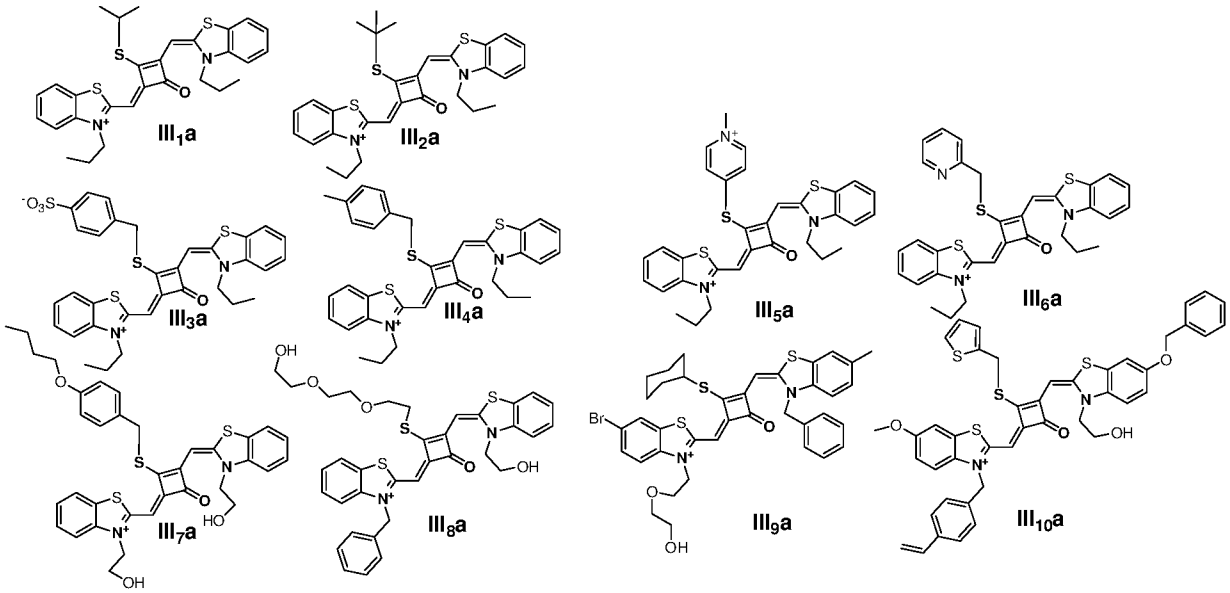
（4）取染料（II_5c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（II_5b）。

（5）取硫代方酸染料（II_5b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入炔丙基溴（2.5mol）后，室温热搅拌 2 小时后，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**$II_{10}a$**）。

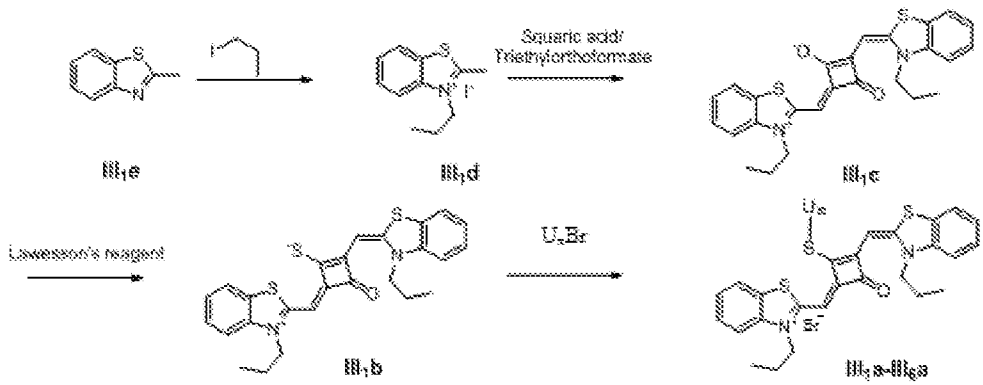
化合物 **II_{10a}** 的结构表征如下：HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{43}H_{37}N_2O_5S^+$, 693.2418; found, 693.2423.

实施例 3

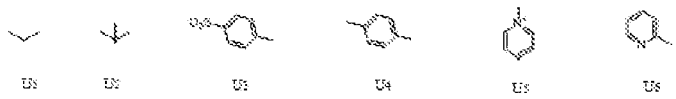
本实施例中所列举的仅为部分代表性结构（分子通式 I 中，X= Y = S），基于相同母体结构，R_1-R_5 处分别取不同基团的十种代表性染料结构如下所示，具体合成步骤如下。



1、染料 III_1a-III_6a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



其中，U_n（n=1-6）的结构式：



。

（1）2-甲基苯并噻唑（1mol），碘丙烷（2mol）一起置于 20mL 干燥 L 邻二氯苯中，氮气保护下加热 5 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（III_1d），干燥后保存后面使用。

（2）取方酸（1mol）置于 50mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 2.2mol 的上述制备的季铵盐（III_1d），继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（III_1c）。

（3）取染料（III_1c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（III_1b）。

（4）取硫代方酸染料（III_1b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入不同的溴代中间体 U_nBr(其中，U_n=U_1-U_6)，常温至 60 ℃搅拌不同时间后，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**III_1a-III_6a**）。

化合物 **III_1a-III_6a** 的结构表征如下：

III_1a: HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{29}H_{31}N_2OS_3^+$, 519.1593; found, 519.1598.

III_2a: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.04 (t, 6H, CH_3, *J* = 8.0 Hz), 1.39 (m, 4H, CH_2), 1.43 (s, 9H, CH_3), 4.30 (t, 4H, CH_2, *J* = 8.0 Hz), 6.31 (s, 2H, CH), 7.17 (d, 2H, ArH, *J* = 8.0 Hz), 7.39 (t, 2H, ArH, *J* = 8.0 Hz), 7. 58 (q, 4H, ArH, *J* = 8.0 Hz).^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 11.40, 22.71, 32.83, 46.02, 52.64, 89.50, 109.81, 122.47, 125.10, 127.65, 142.11, 144.36, 176.22, 185.04, 202.90. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{30}H_{33}N_2OS_3^+$, 533.1750; found, 533.1754.

III_3a: HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{33}H_{30}N_2O_4S_4$, 646.1088; found, 647.1093.

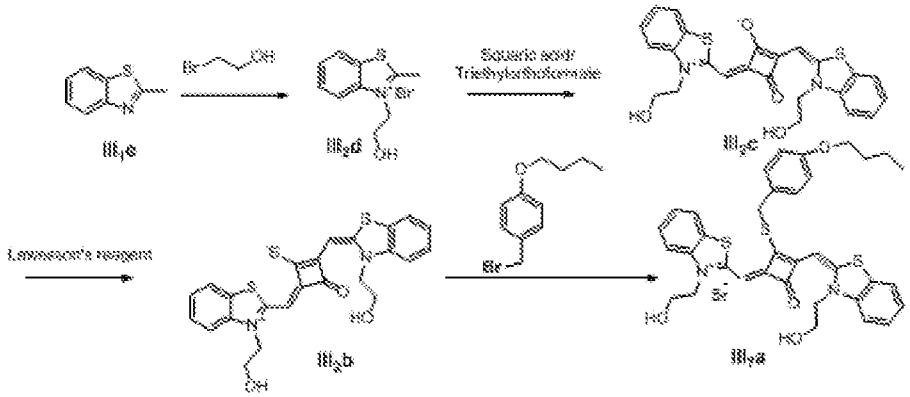
III_4a:^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.03 (t, 6H, CH_3, *J* = 8.0 Hz), 1.37 (m, 4H, CH_2), 2.43 (s, 3H, CH_3), 4.27 (t, 4H, CH_2, *J* = 8.0 Hz), 4.59 (s, 2H, CH_2), 6.23 (s, 2H, CH), 7.10 (m, 3H, ArH), 7.17 (m, 3H, ArH), 7.39 (t, 2H, ArH, *J* = 8.0 Hz), 7. 58 (q, 4H, ArH, *J* = 8.0 Hz).^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 10.79, 21.33, 21.71, 43.09, 53.10, 91.06, 108.98, 122.11, 124.83, 128.07, 138.10, 141.80, 143.01, 145.24, 177.35, 184.20, 203.81. HRMS-ESI: m/z calcd M^+ for $C_{34}H_{33}N_2OS_3^+$, 581.1750; found, 581.1754.

III_5a: HRMS-ESI: *m/z* calcd $[M+Cl]^+$ for $C_{32}H_{31}ClN_3OS_3^+$, 604.1312; found, 604.1316.

III_6a: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.01 (t, 6H, CH_3, *J* = 8.0 Hz), 1.41 (m, 4H, CH_2), 4.31 (t, 4H, CH_2, *J* = 8.0 Hz), 5.16 (s, 2H, CH_2), 6.33 (s, 2H, CH), 7.13 (m, 5H, ArH), 7.38 (m, 4H, ArH), 7.61 (m, 3H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 10.90, 22.70, 36.62, 54.04, 90.63, 109.30, 122.56, 123.90, 127.61, 138.40, 142.07,

144.12, 146.37, 178.51, 187.40. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{32}H_{30}N_3OS_3^+$, 568.1546; found, 568.1551.

2、染料 III_7a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2-甲基苯并噻唑（1mol），溴乙醇（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 12 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（III_2d），干燥后保存后面使用。

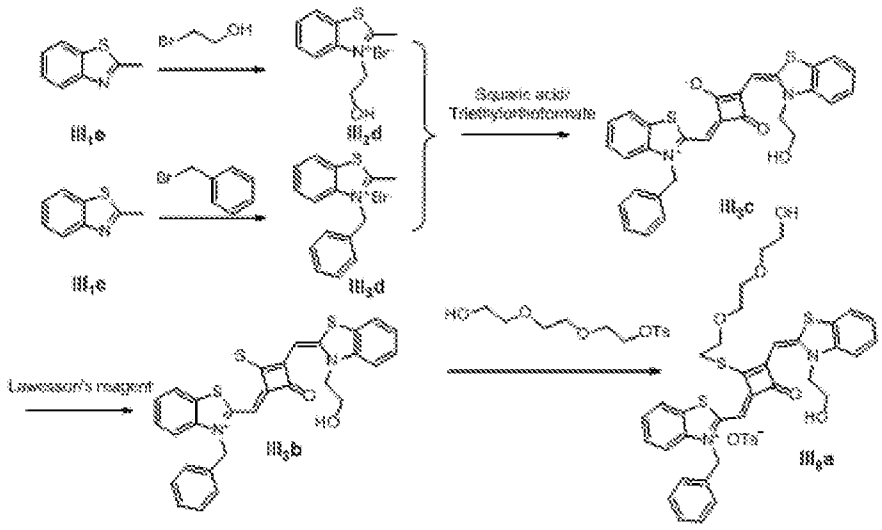
（2）取方酸（1mol）置于 50mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 2.2mol 的上述制备的季铵盐（III_2d），继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（III_2c）。

（3）取染料（III_2c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（III_2b）。

（4）取硫代方酸染料（III_2b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入 4-丁氧苄基溴（2.5mol）后，60 ℃加热搅拌 2 小时后，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**III_7a**）。

化合物 **III_7a** 的结构表征如下：HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{35}H_{35}N_2O_4S_3^+$, 643.1753; found, 643.1757.

3、染料 III_8a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2-甲基苯并噻唑（1mol），溴乙醇（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 12 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（III_2d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基苯并噻唑（1mol），苄溴（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（III_3d），干燥后保存后面使用。

（3）取方酸（1mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 0.8mol 的上述制备的季铵盐（III_2d），与 1.2mol 的季铵盐（III_3d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（III_3c）。

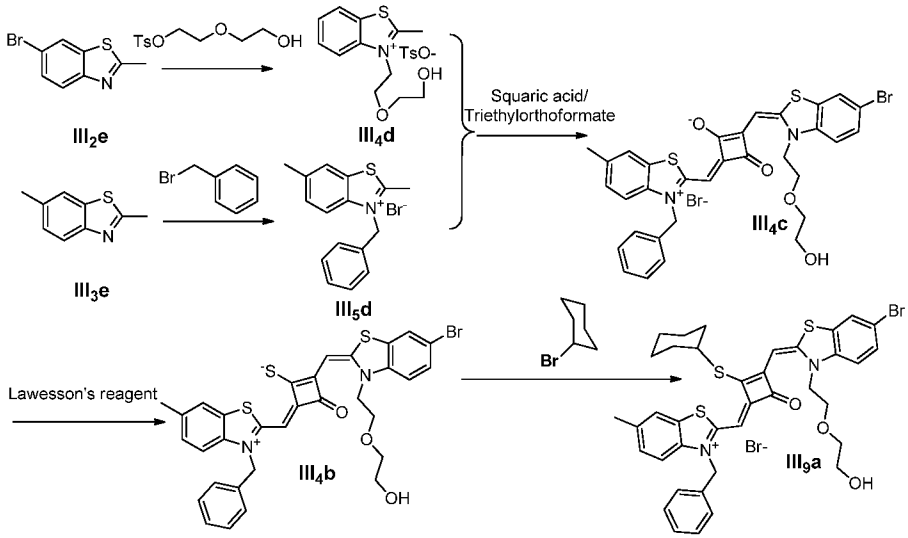
（4）取染料（III_3c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（III_3b）。

（5）取硫代方酸染料（III_3b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入三缩乙二醇对甲苯磺酸酯（2.5mol）后，50 ℃下加热搅拌 2 小时后，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**III_8a**）。

化合物 **III_8a** 的结构表征如下：^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 2.98 (t, 2H, CH_2, J = 8.0 Hz), 3.58 (m, 12H, CH_2), 4.01 (t, 2H, CH_2, J = 8.0 Hz), 5.42 (s, 2H, CH_2),

5.94(s, 1H, CH), 6.13 (s, 1H, CH), 7.11 (m, 4H, ArH), 7.32 (m, 4H, ArH), 7.48 (m, 2H, ArH), 7.59 (m, 3H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 32.81, 54.55, 55.60, 61.31, 63.07, 69.73, 70.34, 73.48, 89.50, 109.13, 117.60, 122.74, 124.16, 126.53, 130.90, 143.11, 147.75, 158.30, 173.64. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{35}H_{35}N_2O_5S_3^+$, 659.1703; found, 659.1709.

4、染料 III_9a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2-甲基-5-溴苯并噻唑（1mol），对甲苯磺酸二缩乙二醇酯（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热回流 12 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（III_4d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基-5-甲基苯并噻唑（1mol），苄溴（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（III_5d），干燥后保存后面使用。

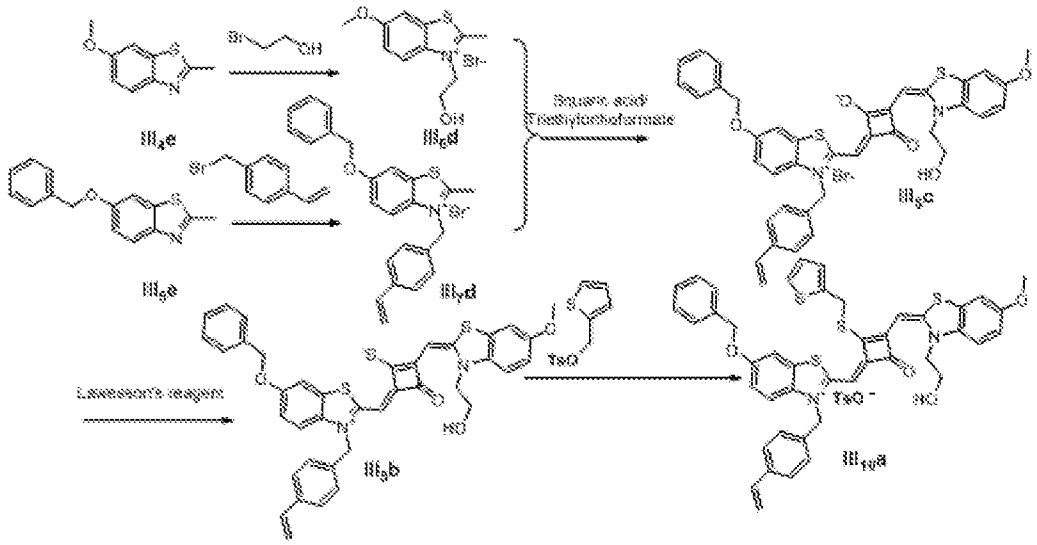
（3）取方酸（1mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 0.8mol 的上述制备的季铵盐（III_4d），与 1.2mol 的季铵盐（III_5d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（III_4c）。

（4）取染料（III_4c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（III_4b）。

（5）取硫代方酸染料（III_4b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入环已基溴（2.5mol）后，室温热搅拌 2 小时后，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**III_9a**）。

化合物 **III_9a** 的结构表征如下：HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{38}H_{38}BrN_2O_3S_3^+$, 745.1222; found, 745.1225.

5、染料 $III_{10}a$ 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2-甲基-5-甲氧基苯并噻唑（III_4e）（1mol），对溴乙醇（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热回流 12 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（III_6d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基-5-苄氧基苯并噻唑（III_5e）（1mol），4-乙烯基苄溴（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（III_7d），干燥后保存后面使用。

（3）取方酸（1mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 0.8mol 的上述制备

的季铵盐（III_6d），与 1.2mol 的季铵盐（III_7d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（III_5c）。

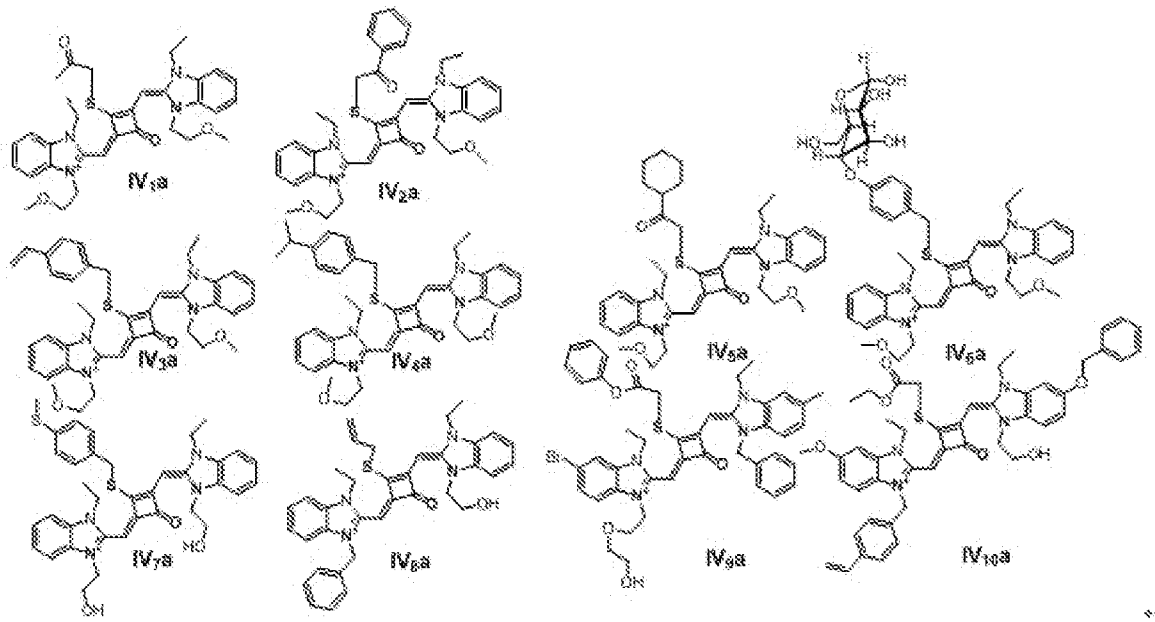
（4）取染料（III_5c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（III_5b）。

（5）取硫代方酸染料（III_5b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入炔 2-噻吩甲基对甲苯磺酸酯（2.5mol）后，35 ℃下加热搅拌 2 小时后，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**$III_{10}a$**）。

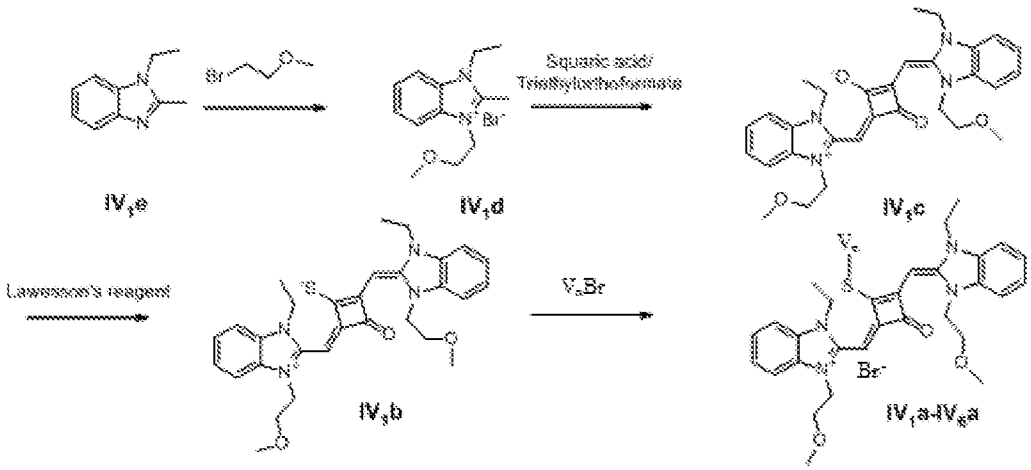
化合物 **$III_{10}a$** 的结构表征如下：^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 3.67 (s, 1H, OH), 3.83 (m, 5H, CH_2& CH_3), 4.01 (t, 2H, CH_2, J = 8.0 Hz), 4.13 (s, 2H, CH_2), 5.18 (m, 3H, CH_2& =CH_2), 5.42 (s, 2H, CH_2), 5.66 (m, 1H, =CH_2), 5.97(s, 1H, CH), 6.16 (s, 1H, CH), 6.63 (m, 1H, =CH), 7.02 (m, 6H, ArH), 7.33 (m, 2H, ArH), 7.45 (m, 8H, ArH), 7.67 (m, 2H, ArH).^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 31.30, 52.91, 54.82, 55.80, 63.15, 70.88, 90.61, 111.03, 114.32, 116.49, 118.34, 122.74, 124.16, 125.18, 126.53, 128.50, 130.90, 133.65, 143.11, 147.44, 158.30, 173.64.HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{44}H_{37}N_2O_4S_4^+$, 785.1631; found, 785.1635.

实施例 4

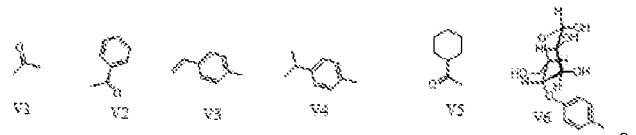
本实施例中所列举的仅为部分代表性结构（分子通式 I 中，X=Y=NCH_2CH_3），基于相同母体结构，R_1-R_5 处分别取不同基团的十种代表性染料结构分别列举如如下所示。



1、染料 IV_1a-IV_6a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



其中，V_n（n=1-6）的结构式：



（1）2-甲基-3-N-乙基苯并咪唑（1mol），2-溴乙基甲基醚（2mol）一起置于 20mL 干燥邻二氯苯中，氮气保护下加热 35 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（IV_1d），干燥后保存后面使用。

（2）取方酸（1mol）置于 50mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 2.2mol 的上述制备的季

铵盐，继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（IV_1c）。

（3）取染料（IV_1c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（IV_1b）。

（4）取硫代方酸染料（IV_1b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入不同的溴代中间体 V_nBr(其中，V_n＝V_1-V_6). 不同温度下搅拌一定时间后，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**IV_1a-IV_6a**）。

化合物 **IV_1a-IV_6a** 的结构表征如下：

IV_1a: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.30 (t, 6H, CH_3, J = 8.0 Hz), 2.28 (s, 3H, CH_3), 3.29 (s, 6H, CH_3), 3.57 (t, 4H, CH_2, J = 8.0 Hz), 4.01 (m, 6H, CH_2), 4.25 (t, 4H, CH_2, J = 8.0 Hz), 6.15(s, 2H, CH), 7.11 (d, 2H, ArH, J = 8.0 Hz), 7.20 (t, 2H, ArH, J = 8.0 Hz), 7.38 (q, 4H, ArH, J = 8.0 Hz). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 14.71, 26.80, 44.13, 44.85, 50.35, 59.02, 69.25, 89.87, 110.08, 114.53, 123.16, 124.57, 128.21, 144.24, 158.10, 172.87, 203.65. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{33}H_{39}N_4O_4S^+$, 587.2687; found, 587.2691.

IV_2a:HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{38}H_{41}N_4O_4S^+$, 649.2843; found, 649.2848.

IV_3a: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.29 (t, 6H, CH_3, J = 8.0 Hz), 3.26 (s, 6H, CH_3), 3.55 (t, 4H, CH_2, J = 8.0 Hz), 3.98 (t, 4H, CH_2, J = 8.0 Hz), 4.25 (q, 4H, CH_2, J = 8.0 Hz), 4.59 (s, 2H, CH_2), 5.15 (m, 1H, =CH_2), 5.58 (m, 1H, =CH_2), 6.34(s, 2H, CH), 6.60 (m, 1H, =CH), 7.13 (m, 4H, ArH), 7.24 (m, 3H, ArH), 7.44 (m, 5H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 14.33, 14.87, 42.10, 44.61, 51.11，59.80, 70.36, 90.54, 110.17, 114.42, 117.49, 123.16, 124.57, 128.21, 129.32, 144.24, 157.12, 171.98. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{39}H_{43}N_4O_3S^+$, 647.3050; found, 647.3053.

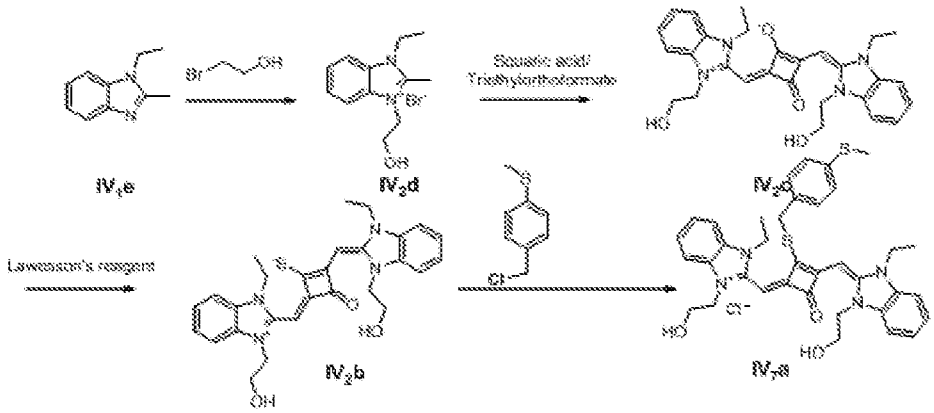
IV_4a: HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{40}H_{47}N_4O_3S^+$, 663.3363; found, 647.3067.

IV_5a: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.27 (t, 6H, CH_3, J = 8.0 Hz), 1.53 (m, 8H, CH_2), 1.80 (m, 2H, CH_2), 2.35 (m, 1H, CH), 3.26 (s, 6H, CH_3), 3.58 (t, 4H, CH_2, J = 8.0 Hz), 3.99 (t, 4H, CH_2, J = 8.0 Hz), 4.05 (s, 2H, CH_2), 4.28 (q, 4H, CH_2, J = 8.0

Hz), 6.31(s, 2H, CH), 7.13 (d, 2H, ArH, J = 8.0 Hz), 7.25 (m, 2H, ArH), 7.41 (q, 4H, ArH, J = 8.0 Hz). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 14.75, 25.35, 28.13, 39.70, 44.89, 50.97, 60.01, 70.25, 91.54, 109.73, 116.49, 122.80, 127.45, 129.52, 145.69, 157.63, 173.40. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{38}H_{47}N_4O_4S^+$, 655.3313; found, 655.3315.

IV_6a: HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{43}H_{51}N_4O_9S^+$, 799.3371; found, 799.3375.

2、染料 IV_7a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2-甲基-3-N-乙基苯并咪唑（1mol），溴乙醇（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 12 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（IV_2d），干燥后保存后面使用。

（2）取方酸（1mol）置于 50mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 2.2mol 的上述制备的季铵盐（IV_2d），继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（IV_2c）。

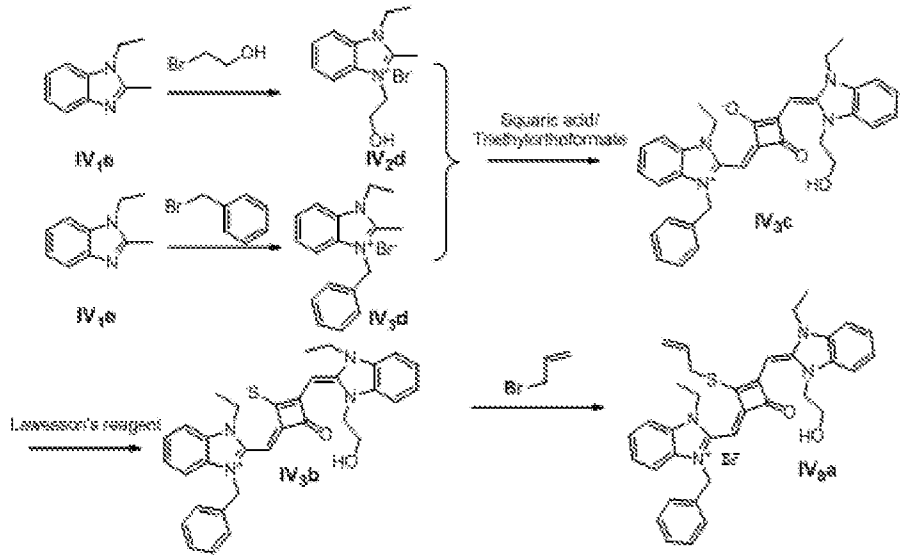
（3）取染料（IV_2c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（IV_2b）。

（4）取硫代方酸染料（IV_2b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入 4-甲硫基苄基氯（2.5mol）后，室温热搅拌 2 小时后，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**IV_7a**）。

化合物 **IV_7a** 的结构表征如下：^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.26 (t, 6H, CH_3, J = 8.0 Hz), 2.53 (s, 3H, CH_3), 3.66 (t, 4H, CH_2, J = 8.0 Hz), 4.03(t, 4H, CH_2, J =

8.0 Hz), 4.25(q, 4H, CH_2, J = 8.0 Hz), 4.69 (s, 2H, CH_2), 6.29(s, 2H, CH), 7.12 (m, 6H, ArH), 7.27 (m, 3H, ArH), 7.47 (m, 3H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 13.79, 42.04, 43.99, 51.58, 63.74, 92.32, 108.45, 117.18, 119.30, 123.06, 127.09, 129.74, 137.70, 146.54, 158.65, 174.04. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{36}H_{39}N_4O_3S_2^+$, 639.2458; found, 639.2461.

3、染料 IV_8a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2-甲基-3-N-乙基苯并咪唑（1mol），溴乙醇（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 12 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（IV_2d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基-3-N-乙基苯并咪唑（1mol），苄溴（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（IV_3d），干燥后保存后面使用。

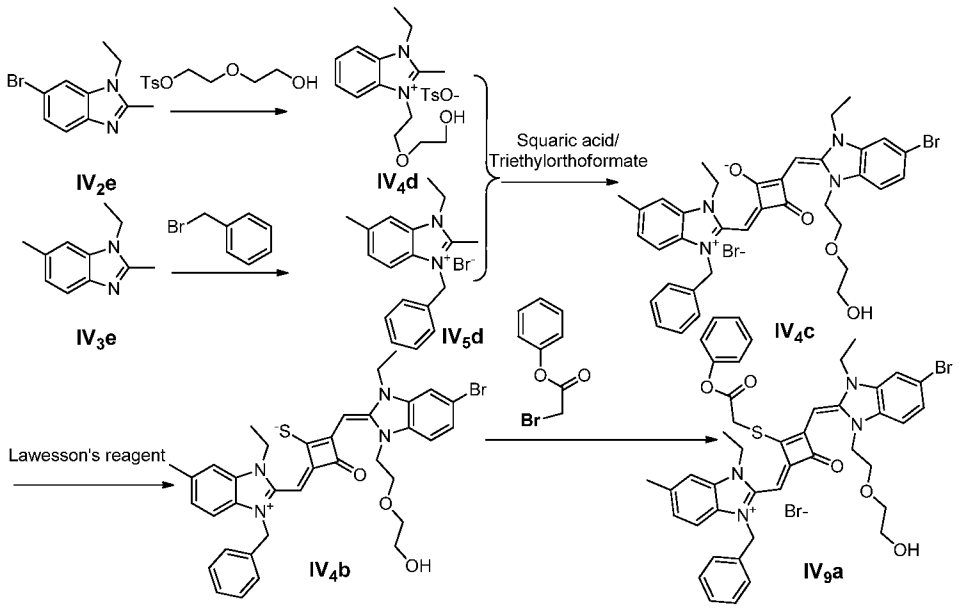
（3）取方酸（1mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 0.8mol 的上述制备的季铵盐（IV_2d），与 1.2mol 的季铵盐（IV_3d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（IV_3c）。

（4）取染料（IV_3c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（IV_3b）。

（5）取硫代方酸染料（IV_3b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入烯丙基溴（4mol）后，室温热搅拌 2 小时后，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**IV_8a**）。

化合物 **IV_8a** 的结构表征如下：HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{36}H_{37}N_4O_2S^+$, 589.2632; found, 589.2638.

4、染料 IV_9a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2-甲基-3-N-乙基-5-溴苯并咪唑（1mol），对甲苯磺酸二缩乙二醇酯（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热回流 12 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（IV_4d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基-3-N-乙基-5-甲基苯并咪唑（1mol），苄溴（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（IV_5d），干燥后保存后面使用。

（3）取方酸（1mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 0.8mol 的上述制备

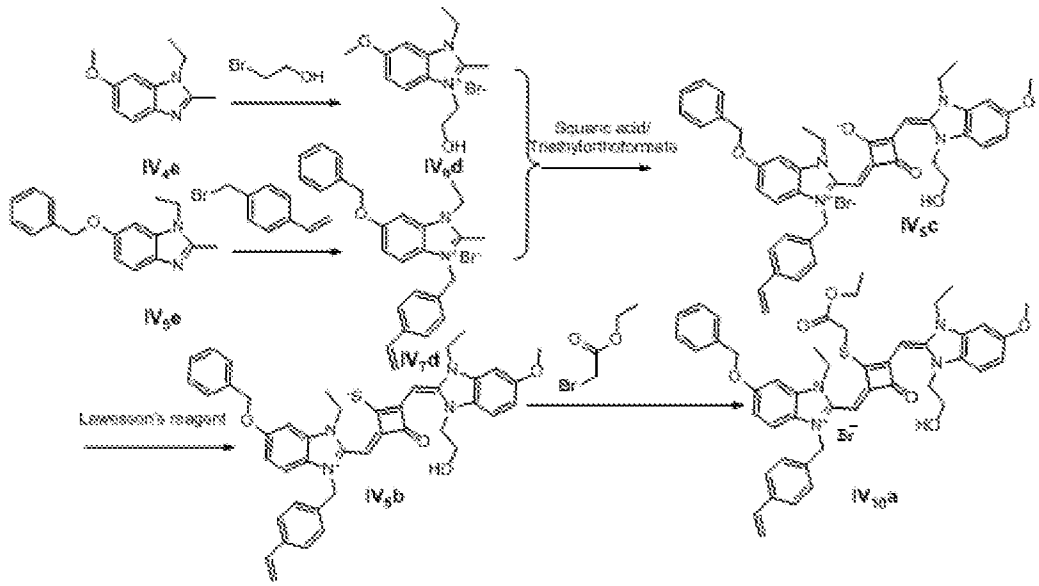
的季铵盐（IV_4d），与 1.2mol 的季铵盐（IV_5d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（IV_4c）。

（4）取染料（IV_4c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（IV_4b）。

（5）取硫代方酸染料（IV_4b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入 2-溴乙酸苯酯（2mol）后，40 ℃下搅拌 2 小时后，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**IV_9a**）。

化合物 **IV_9a** 的结构表征如下：^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.28 (m, 6H, CH_3), 2.49 (s, 3H, CH_3), 3.56 (m, 6H, CH_2), 3.98(s, 2H, CH_2), 4.27(m, 6H, CH_2), 4.89 (s, 2H, CH_2), 5.95 (s, 1H, CH), 6.14 (s, 1H, CH), 7.09 (m, 3H, ArH), 7.22 (m, 7H, ArH), 7.36 (m, 4H, ArH), 7.48 (m, 2H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 14.08, 21.93, 36.74, 42.16, 47.51, 53.90, 57.15, 61.78, 69.23, 88.71, 95.44, 107.80, 110.72, 114.63, 117.15, 119.03, 121.52, 123.04, 127.71, 129.94, 137.83, 146.40, 158.65, 173.11. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{44}H_{44}BrN_4O_5S^+$, 819.2210; found, 819.2214.

5、染料 $IV_{10}a$ 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2-甲基-3-N-乙基-5-甲氧基苯并咪唑（IV_4e）（1mol），对溴乙醇（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热回流 12 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（IV_6d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基-3-N-乙基-5-苄氧基苯并咪唑（IV_5e）（1mol），4-乙烯基苄溴（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（IV_7d），干燥后保存后面使用。

（3）取方酸（1mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 0.8mol 的上述制备的季铵盐（IV_6d），与 1.2mol 的季铵盐（IV_7d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（IV_5c）。

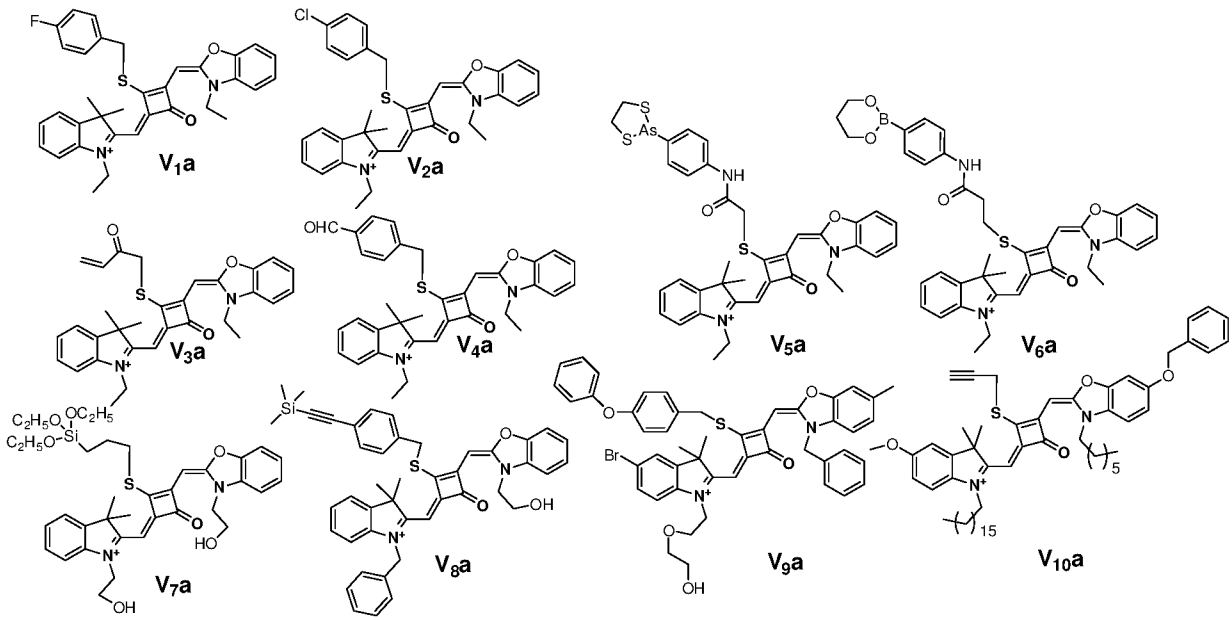
（4）取染料（IV_5c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（IV_5b）。

（5）取硫代方酸染料（IV_5b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入溴乙酸乙酯（2.5mol）后，40 ℃下加热搅拌 2 小时后，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**$IV_{10}a$**）。

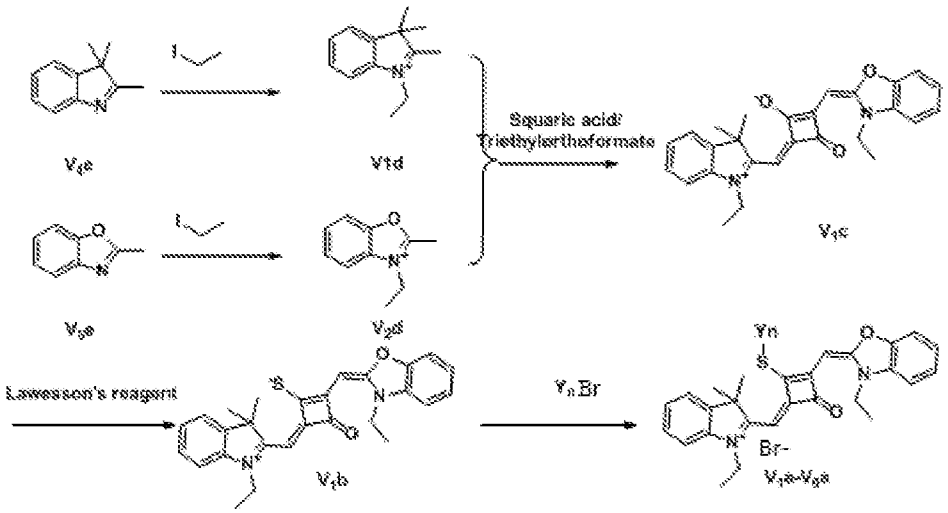
化合物 **$IV_{10}a$** 的结构表征如下：HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{47}H_{49}N_4O_6S^+$, 797.3367; found, 797.3371.

实施例 5

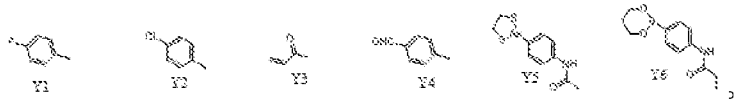
本实施例项目中主要合成不对称染料后，中位连接不同取代基团获得不对成目标染料 **V_1a-$V_{10}a$**，在结构通式 I 中，X = $C(CH_3)_2$, Y = O 代表结构如下所示。



1、染料 V_1a-V_6a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



其中，Y_n（n=1-6）的结构式：



（1）2，3，3-三甲基-3H-吲哚啉（V_4e）（1mol），碘乙烷（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热回流 12 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（V_1d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基苯并噁唑（V_5e）（1mol），碘乙烷（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（V_1d），干燥后保存后面使用。

（3）取方酸（2mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 1mol 的上述制备的季铵盐（V_1d）与 1mol 的季铵盐（V_1d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（V_1c）。

（4）取染料（V_1c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（V_1b）。

（5）取硫代方酸染料（V_5b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入不同的溴代中间体 Y_nBr(其中，Y_n＝Y_1-Y_6)（2.5mol）后，室温或加热搅拌不同时间小时后，TLC 监测反应进度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**V_1a-V_6a**）。

化合物 **V_1a-V_6a** 的结构表征如下：

V_1a: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.30 (m, 6H, CH_3), 1.59 (s, 6H, CH_3), 4.36 (m, 4H, CH_2), 4.79(s, 2H, CH_2), 5.98 (s, 1H, CH), 6.22(s, 1H, CH), 7.08 (m, 2H, ArH), 7.23 (m, 4H, ArH), 7.37 (m, 3H, ArH), 7.59 (m, 3H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 13.81, 14.45, 24.74, 42.20, 46.51, 55.09, 89.63, 96.44, 108.70, 111.52, 115.01, 117.85, 120.03, 121.48, 124.90, 127.71, 130.94, 137.13, 141.65, 152.97, 158.72, 173.10, 187.23. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{34}H_{32}FN_2O_2S^+$, 819.2210; found, 819.2215.

V_2a:HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{34}H_{32}ClN_2O_2S^+$, 567.1868; found, 567.1871.

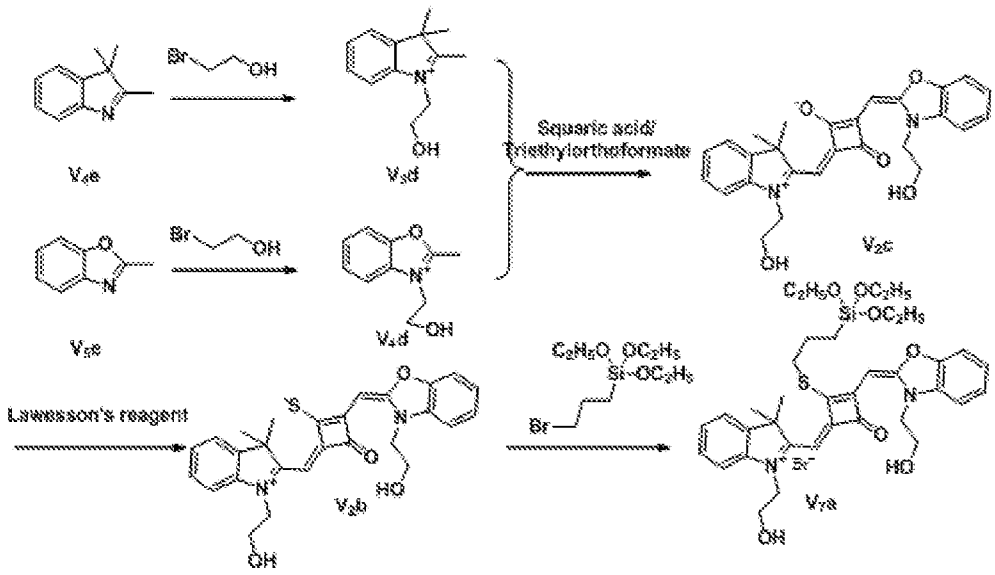
V_3a:^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.33 (m, 6H, CH_3), 1.57 (s, 6H, CH_3), 4.35 (m, 4H, CH_2), 4.72(s, 2H, CH_2), 5.91(m, 1H, =CH_2), 6.01 (s, 1H, CH), 6.19(m, 1H, =CH_2), 6.23(s, 1H, CH), 6.28(m, 1H, =CH), 7.09 (m, 3H, ArH), 7.23 (m, 3H, ArH), 7.49 (m, 2H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 12.79, 13.88, 25.10, 45.63, 51.90, 55.61, 91.44, 98.28, 109.15, 112.42, 115.11, 118.60, 120.56, 122.41, 126.03, 131.12, 135.84, 142.80, 152.52, 155.90, 174.22. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{31}H_{31}N_2O_3S^+$, 511.2050; found, 511.2054.

V_4a:HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{35}H_{33}N_2O_3S^+$, 561.2206; found, 561.2211.

V_5a: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.30 (m, 6H, CH_3), 1.58 (s, 6H, CH_3), 3.22 (q, 4H, CH_2, J = 8.0 Hz), 4.15 (m, 6H, CH_2), 5.99 (s, 1H, CH), 6.18(s, 1H, CH), 7.15 (m, 3H, ArH), 7.28 (m, 6H, ArH), 7.48 (m, 3H, ArH), 8.89 (s, 1H, NH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 13.03, 14.17, 24.90, 27.87, 34.75, 45.60, 56.51, 90.24, 99.05, 109.10, 112.89, 114.03, 117.50, 109.84, 121.40, 127.31, 130.48, 134.80, 143.77, 150.92, 156.10, 172.62. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{37}H_{37}AsN_3O_3S_3^+$, 742.1208; found, 742.1213.

V_6a: HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{39}H_{41}BN_3O_5S^+$, 674.2854; found, 674.2858.

2、染料 V_7a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2，3，3-三甲基-3H-吲哚啉（V_4e）（1mol），2-溴乙醇（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热回流 12 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（V_2d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基苯并噁唑（V_5e）（1mol），2-溴乙醇（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（V_2d），干燥后保存后面使用。

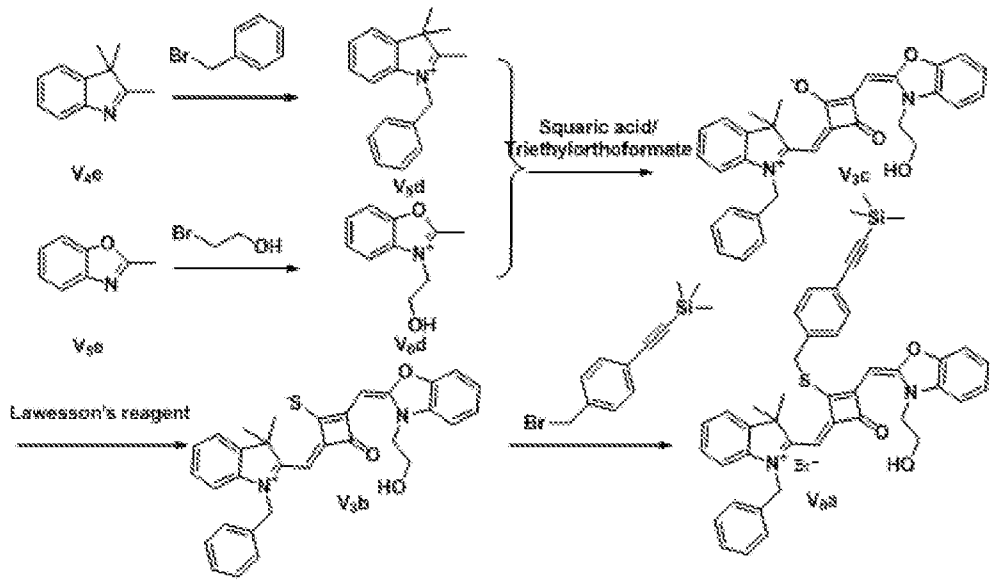
（3）取方酸（2mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 1mol 的上述制备的季铵盐（V_2d）与 1mol 的季铵盐（V_2d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（V_2c）。

（4）取染料（V_2c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（V_2b）。

（5）取硫代方酸染料（V_2b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入不同的中间体 3-溴丙基三乙氧基硅烷（2.5mol）后，加热搅拌不同时间后，TLC 监测反应进度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**V_7a**）。

化合物 **V_7a** 的结构表征如下：^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 0.48 (t, 2H, CH_2, J = 8.0 Hz), 1.20 (t, 9H, CH_3, J = 8.0 Hz), 1.51(s, 6H, CH_3), 2.10(m, 2H, CH_2), 3.24 (q, 2H, CH_2, J = 8.0 Hz), 3.68 (m, 6H, CH_2), 3.88 (m, 8H, CH_2), 6.03 (s, 1H, CH), 6.21(s, 1H, CH), 7.12 (m, 3H, ArH), 7.29 (m, 3H, ArH), 7.46 (m, 2H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 15.70, 17.38, 18.49, 23.35, 35.80, 45.22, 55.07, 58.40, 62.65, 91.53, 99.70, 110.01, 112.60, 114.03, 115.94, 118.20, 121.35, 123.09, 127.40, 130.25, 136.50, 143.91, 149.73, 154.10, 173.30. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{36}H_{47}N_2O_7SSi^+$, 679.2868; found, 679.2872.

3、染料 V_8a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2，3，3-三甲基-3H-吲哚啉（V_4e）（1mol），2-溴乙醇（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热回流 12 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（V_2d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基苯并噁唑（V_5e）（1mol），苄溴（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（V_5d），干燥后保存后面使用。

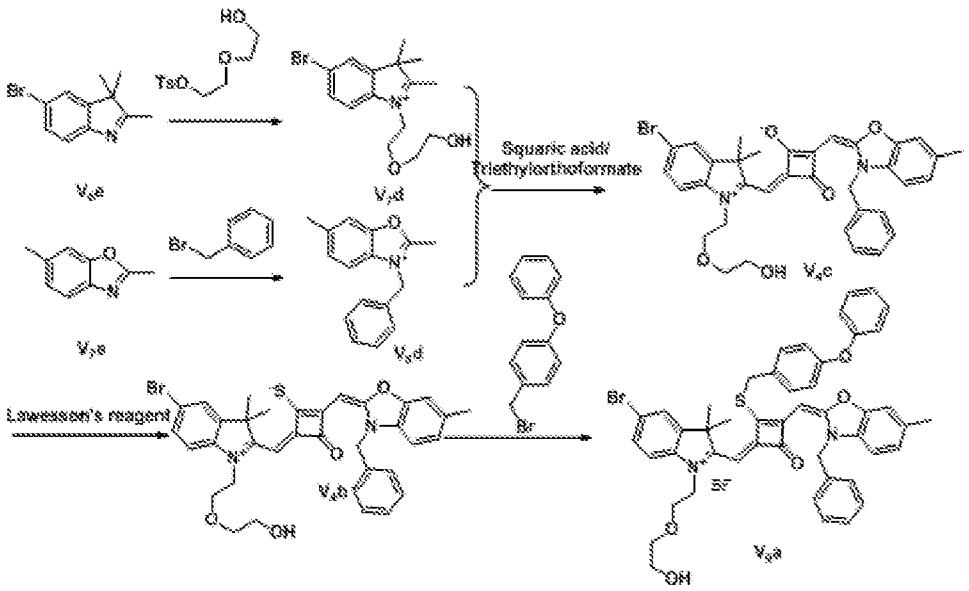
（3）取方酸（2mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 1mol 的上述制备的季铵盐（V_2d）与 1mol 的季铵盐（V_5d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（V_3c）。

（4）取染料（V_5c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（V_3b）。

（5）取硫代方酸染料（V_5b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入不同的中间体 4-（2-三甲基硅基炔基苄溴）（2.5mol）后，加热搅拌不同时间后，TLC 监测反应进度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**V_8a**）。

化合物 **V_8a** 的结构表征如下：HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{44}H_{43}N_2O_3SSi^+$, 707.2758; found, 707.2763.

4、染料 $V_1$9a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2，3，3-三甲基-5-溴-3H-吲哚啉（V_6e）（1mol），二乙二醇单对甲苯磺酸酯（3mol）一起置于 20mL 干燥的邻二氯苯溶剂中，氮气保护下加热回流 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（V_7d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基-5-甲基苯并噁唑（V_7e）（1mol），苄溴（3mol）一起置于 20mL 干燥的邻二氯苯溶剂中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（V_8d），干燥后保存后面使用。

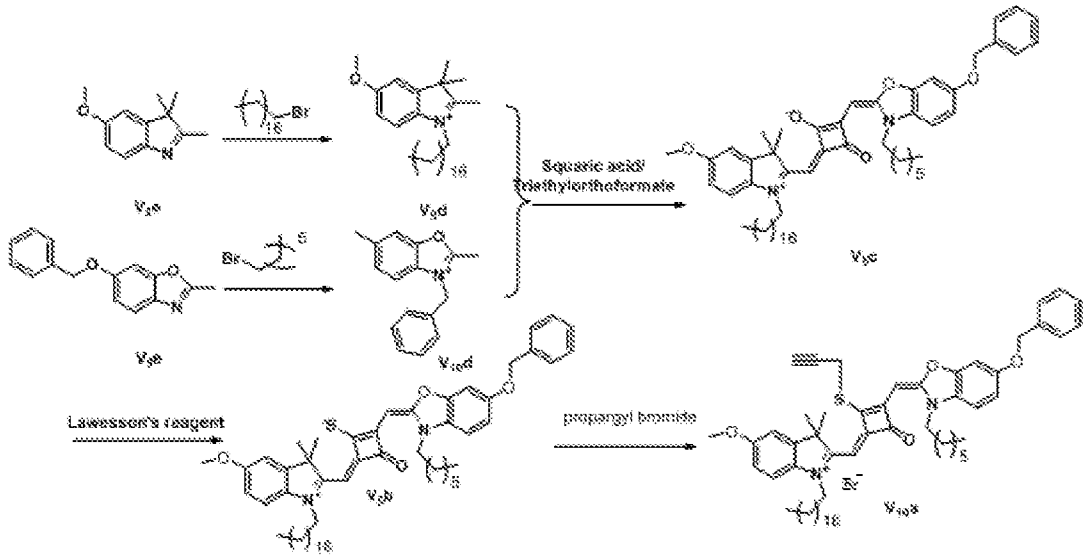
（3）取方酸（2mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 1mol 的上述制备的季铵盐（V_7d）与 1mol 的季铵盐（V_8d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（V_4c）。

（4）取染料（V_4c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（V_4b）。

（5）取硫代方酸染料（V_4b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入不同的中间体 4-苯氧苄基溴（2.5mol）后，加热搅拌不同时间后，TLC 监测反应进度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**V_9a**）。

化合物 **V_9a** 的结构表征如下：^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.50(s, 6H, CH_3), 2.38(s, 3H, CH_3), 3.59 (m, 6H, CH_2), 4.15(t, 2H, CH_2, J = 8.0 Hz), 4.63 (s, 2H, CH_2), 4.88 (s, 2H, CH_2), 6.04 (s, 1H, CH), 6.28(s, 1H, CH), 7.07 (m, 4H, ArH), 7.21 (m, 8H, ArH), 7.36 (m, 4H, ArH), 7.51 (m, 3H, ArH), 7.79 (m, 1H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 21.17, 25.35, 42.80, 52.42, 55.91, 61.33, 66.80, 70.43, 89.58, 98.04, 110.25, 111.82, 112.51, 114.26, 115.75, 117.60, 119.31, 121.52, 123.14, 124.26, 127.30, 130.65, 132.81, 136.70, 145.22, 149.43, 154.49, 174.20. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{48}H_{44}BrN_2O_5S^+$, 839.2149; found, 839.2153.

5、染料 $V_{10}a$ 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2，3，3-三甲基-5-甲氧基-3H-吲哚啉（V_8e）（1mol），十八烷基溴（2mol）一起置于 20mL 干燥的邻二氯苯溶剂中，加入碘化钾作为催化剂，氮气保护下加热回流 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（V_9d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基-5-苄氧基苯并噁唑（V_9e）（1mol），溴化庚烷（3mol）一起置于 20mL 干燥的邻二氯苯溶剂中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用

无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（$V_{10}d$），干燥后保存后面使用。

（3）取方酸（2mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 1mol 的上述制备的季铵盐（V_9d）与 1mol 的季铵盐（$V_{10}d$）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（V_5c）。

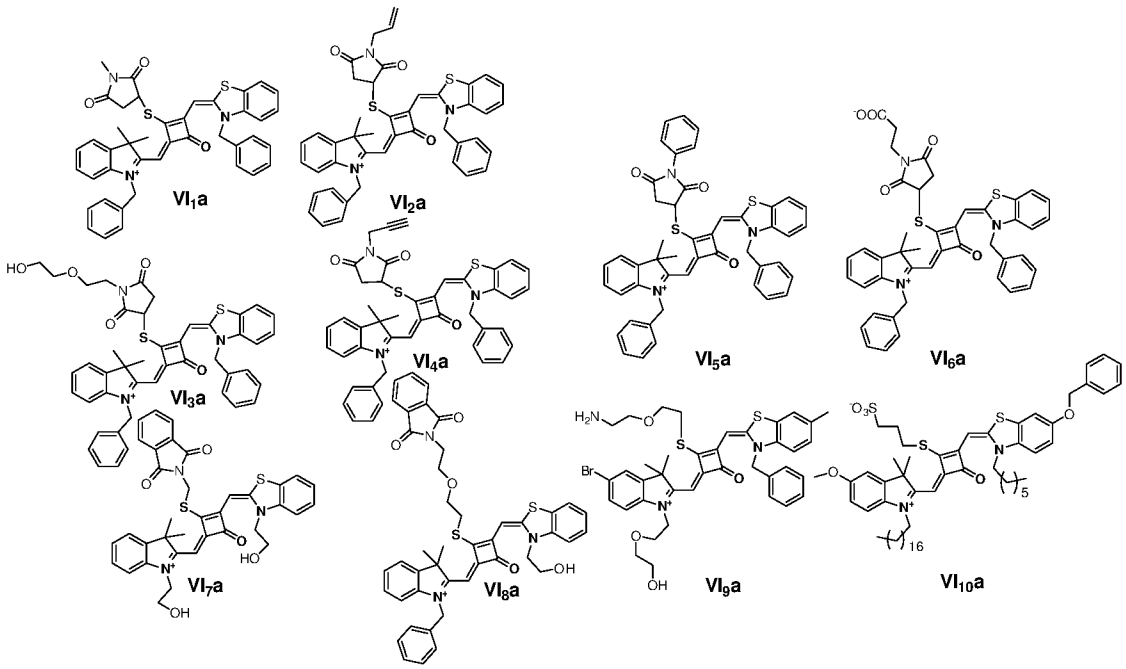
（4）取染料（V_5c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（V_5b）。

（5）取硫代方酸染料（V_5b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入不同的中间体炔丙基溴（2.5mol）后，加热搅拌不同时间后，TLC 监测反应进度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**$V_{10}a$**）。

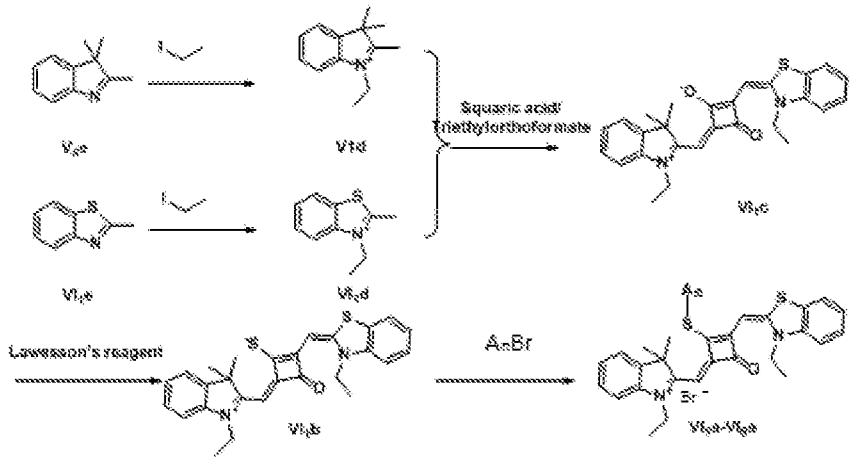
化合物 **$V_{10}a$** 的结构表征如下：HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{58}H_{77}N_2O_4S^+$, 897.5599; found, 897.5603.

实施例 6

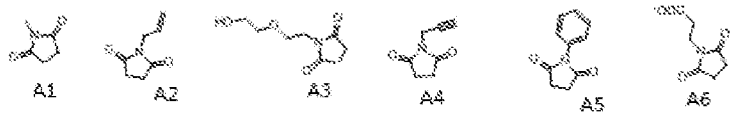
本实施例项目中主要合成不对称染料后，中位连接不同取代基团获得示例性不对成染料 **VI_1a-$VI_{10}a$**，在结构通式 I 中，X = $C(CH_3)_2$, Y = S 代表结构如下所示。



1、染料 VI_1a-VI_6a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



其中，A_n（n=1-6）的结构式：



。

（1）2，3，3-三甲基-3H-吲哚啉（V_4e）（1mol），苄溴（3mol）和碘化钾（0.1mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热回流 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（V_1d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基苯并噻唑（VI_1e）（1mol），苄溴（3mol）和碘化钾（0.1mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 48 小时，冷却至室温，使用无水

乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（VI_1d），干燥后保存后面使用。

（3）取方酸（2mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 1mol 的上述制备的季铵盐（V_1d）与 1mol 的季铵盐（VI_1d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（VI_1c）。

（4）取染料（VI_1c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（VI_1b）。

（5）取硫代方酸染料（VI_1b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入不同的溴代中间体 A_nBr(其中，A_n=A_1-A_6)，（2.5mol）后，室温或加热搅拌不同时间小时后，TLC 监测反应进度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**VI_1a-VI_6a**）。

化合物 **VI_1a-VI_6a** 的结构表征如下：

VI_1a: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.48(s, 6H, CH_3), 3.49(m, 2H, CH_2), 3.76 (s, 6H, CH_2, CH & CH_3), 5.42 (s, 2H, CH_2), 6.06 (s, 1H, CH), 6.31(s, 1H, CH), 7.11 (m, 4H, ArH), 7.28 (m, 9H, ArH), 7.49 (m, 5H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 24.90, 33.41, 41.34, 52.26, 55.05, 58.13, 90.06, 99.53, 108.70, 111.42, 113.95, 116.07, 117.94, 120.15, 123.81, 126.34, 130.40, 133.18, 136.60, 143.13, 148.35, 155.02, 173.73, 205.40. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{42}H_{36}N_3O_3S_2^+$, 694.2193; found, 694.2196.

VI_2a: HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{44}H_{38}N_3O_3S_2^+$, 720.2349; found, 720.2353.

VI_3a: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.58(s, 6H, CH_3), 3.46(m, 8H, CH_2), 3.78 (m, 5H, CH_2& CH), 5.44 (s, 2H, CH_2), 6.13 (s, 1H, CH), 6.37(s, 1H, CH), 7.10 (m, 4H, ArH), 7.24 (m, 4H, ArH), 7.33 (m, 5H, ArH), 7.52 (m, 5H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 24.90, 33.41, 41.34, 52.26, 55.05, 58.13, 90.06, 99.53, 108.70, 111.42, 113.95, 116.07, 117.94, 120.15, 123.81, 126.34, 130.40, 133.18, 136.60, 143.13,

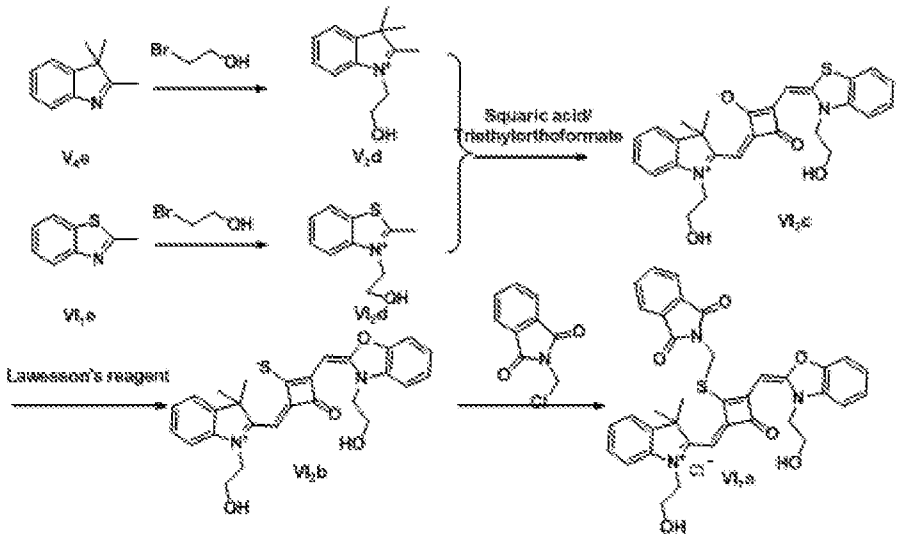
148.35, 155.02, 173.73, 205.40. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{45}H_{42}N_3O_5S_2^+$, 768.2560; found, 768.2565.

VI_4a: HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{44}H_{36}N_3O_3S_2^+$, 718.2193; found, 768.2597.

VI_5a: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.57(s, 6H, CH_3), 3.50(m, 2H, CH_2), 3.79 (m, 3H, CH & CH_2), 5.42 (s, 2H, CH_2), 6.16 (s, 1H, CH), 6.39(s, 1H, CH), 7.08 (m, 4H, ArH), 7.23 (m, 9H, ArH), 7.35 (m, 5H, ArH), 7.50 (m, 5H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 25.75, 33.90, 42.46, 53.02, 54.11, 91.39, 98.80, 108.61, 110.20, 111.87, 113.52, 116.10, 117.33, 118.92, 120.25, 122.19, 123.50, 126.81, 131.04, 133.50, 136.93, 143.10, 148.42, 155.08, 174.11. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{47}H_{38}N_3O_3S_2^+$, 756.2349; found, 756.2353.

VI_6a: HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{44}H_{37}N_3O_5S_2$, 751.2175; found, 752.2179.

2、染料 VI_7a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2，3，3-三甲基-3H-吲哚啉（V_4e）（1mol），2-溴乙醇（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热回流 12 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（V_2d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基苯并噁唑（VI_1e）（1mol），2-溴乙醇（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（VI_2d），干燥后保存后面使用。

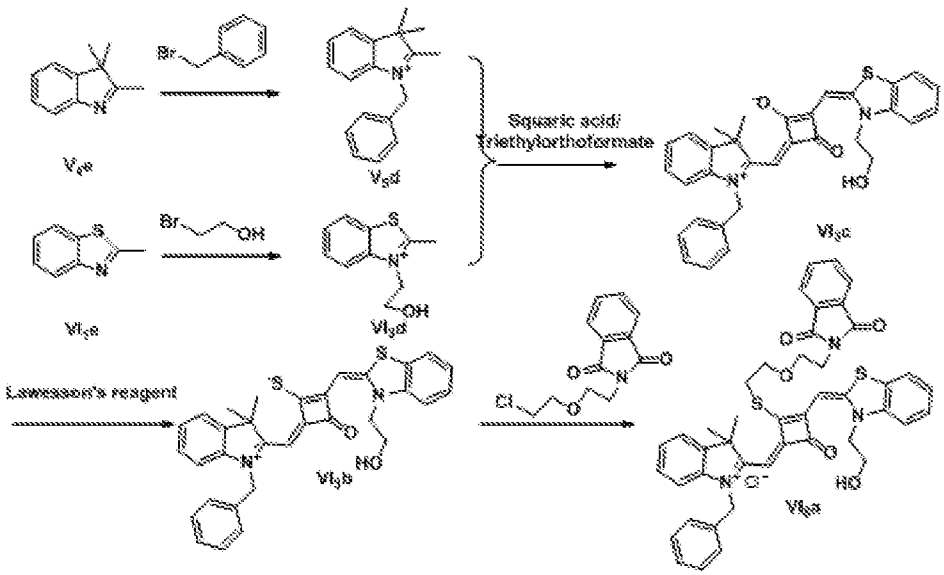
（3）取方酸（2mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 1mol 的上述制备的季铵盐（V_2d）与 1mol 的季铵盐（VI_2d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（VI_2c）。

（4）取染料（VI_2c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（VI_2b）。

（5）取硫代方酸染料（VI_2b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入不同的中间体 N-氯甲基邻苯二甲酰亚胺（2.5mol）后，加热搅拌不同时间后，TLC 监测反应进度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**VI_7a**）。

化合物 **VI_7a** 的结构表征如下：^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.49(s, 6H, CH_3), 3.66(m, 6H, CH_2), 3.95 (m, 2H, CH_2), 5.33 (s, 2H, CH_2), 6.15 (s, 1H, CH), 6.38(s, 1H, CH), 7.10 (m, 3H, ArH), 7.18 (m, 2H, ArH), 7.37 (m, 5H, ArH), 7.49 (m, 2H, ArH).^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 24.75, 44.80, 54.25, 55.83, 61.62, 63.30, 88.90, 98.11, 109.15, 111.09, 114.41, 115.20, 118.73, 121.65, 124.29, 126.30, 130.04, 133.81, 136.60, 145.89, 147.55, 153.90, 173.07.HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{36}H_{32}N_3O_5S_2^+$, 650.1778; found, 650.1783.

3、染料 VI_8a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2，3，3-三甲基-3H-吲哚啉（V_4e）（1mol），苄溴（3mol）一起置于20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热回流 12 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（V_5d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基苯并噻唑（VI_1e）（1mol），2-溴乙醇（2mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（VI_3d），干燥后保存后面使用。

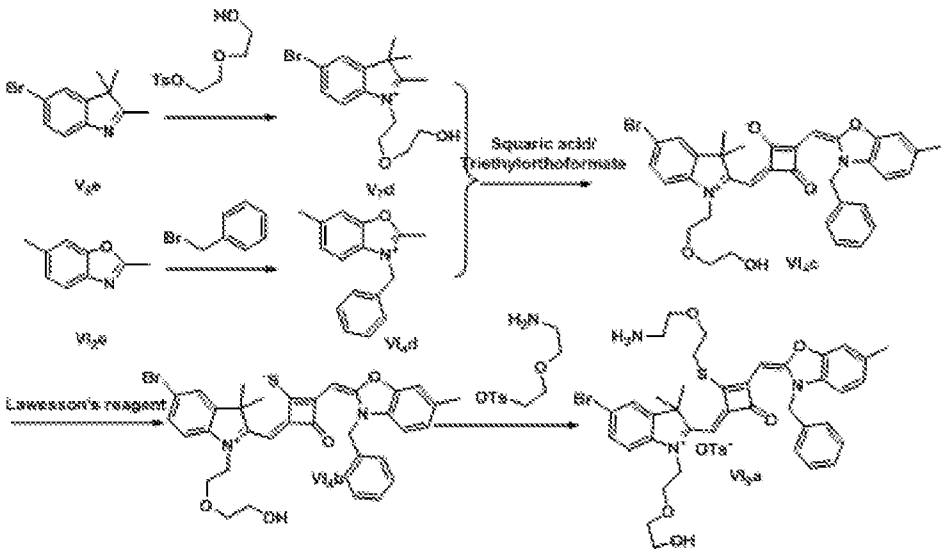
（3）取方酸（2mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 1mol 的上述制备的季铵盐（V_5d）与 1mol 的季铵盐（VI_3d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（VI_4c）。

（4）取染料（VI_4c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（VI_3b）。

（5）取硫代方酸染料（VI_3b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入不同的中间体 2-氯乙氧乙基邻苯二甲酰亚胺（2.5mol）后，60 ℃下加热搅拌不同时间后，TLC 监测反应进度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**VI_8a**）。

化合物 **VI_8a** 的结构表征如下：HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{44}H_{40}N_3O_5S_2^+$, 754.2404; found, 754.2408.

4、染料 VI_9a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2，3，3-三甲基-5-溴-3H-吲哚啉（V_6e）（1mol），二乙二醇单对甲苯磺酸酯（3mol）一起置于 20mL 干燥的邻二氯苯溶剂中，氮气保护下加热回流 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（V_7d），干燥后保存后面使用。

（2）2，5-二甲基苯并噻唑（VI_2e）（1mol），苄溴（3mol）一起置于 20mL 干燥的邻二氯苯溶剂中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（VI_4d），干燥后保存后面使用。

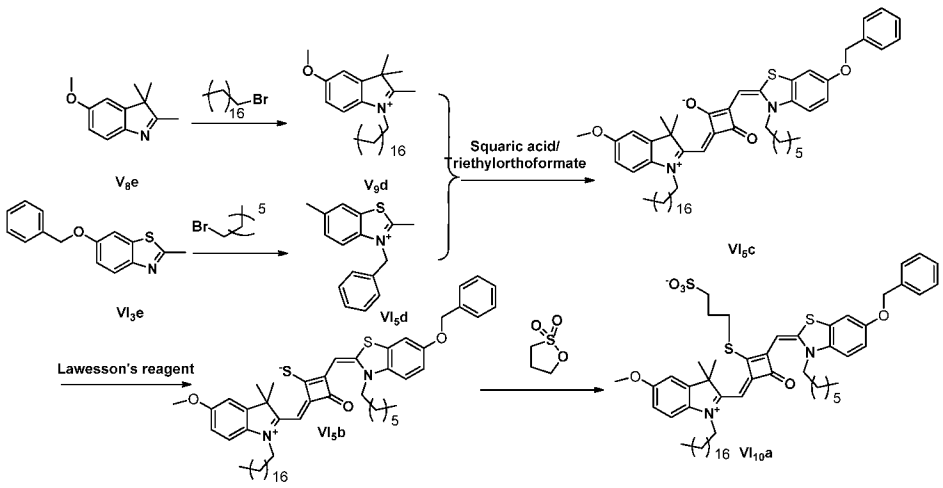
（3）取方酸（2mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 1mol 的上述制备的季铵盐（V_7d）与 1mol 的季铵盐（VI_4d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（VI_4c）。

（4）取染料（VI_4c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（VI_4b）。

（5）取硫代方酸染料（VI_4b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入不同的中间体 2-氨基乙氧乙基对价苯磺酸酯（2.5mol）后，35 ℃下加热搅拌不同时间后，TLC 监测反应进度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**VI_9a**）。

化合物 **VI_9a** 的结构表征如下：^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.52(s, 6H, CH_3), 2.43(s, 3H, CH_3), 3.03 (m, 4H, CH_2), 3.73 (m, 10H, CH_2), 4.09 (t, 2H, CH_2, J = 8.0 Hz), 5.13 (s, 2H, CH_2, J = 8.0 Hz), 6.14 (s, 1H, CH), 6.39(s, 1H, CH), 7.06 (m, 2H, ArH), 7.19 (m, 6H, ArH), 7.44 (m, 3H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 20.89, 24.70, 33.81, 41.60, 50.33, 54.60, 61.52, 69.04, 73.11, 89.45, 100.16, 108.04, 111.35, 113.26, 114.90, 118.37, 121.50, 125.18, 126.90, 131.50, 134.96, 136.82, 144.03, 147.78, 152.60, 173.15. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{39}H_{43}BrN_3O_4S_2^+$, 760.1873; found, 760.1878.

5、染料 $VI_{10}a$ 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2，3，3-三甲基-5-甲氧基-3H-吲哚啉（V_8e）（1mol），十八烷基溴（2mol）一起置于 20mL 干燥的邻二氯苯溶剂中，加入碘化钾作为催化剂，氮气保护下加热回流 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（V_9d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基-5-苄氧基苯并噁唑（VI_3e）（1mol），溴化庚烷（3mol）一起置于 20mL 干燥的邻二氯苯溶剂中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（VI_5d），干燥后保存后面使用。

（3）取方酸（2mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 1mol 的上述制备的

季铵盐（V_9d）与 1mol 的季铵盐（VI_5d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（VI_5c）。

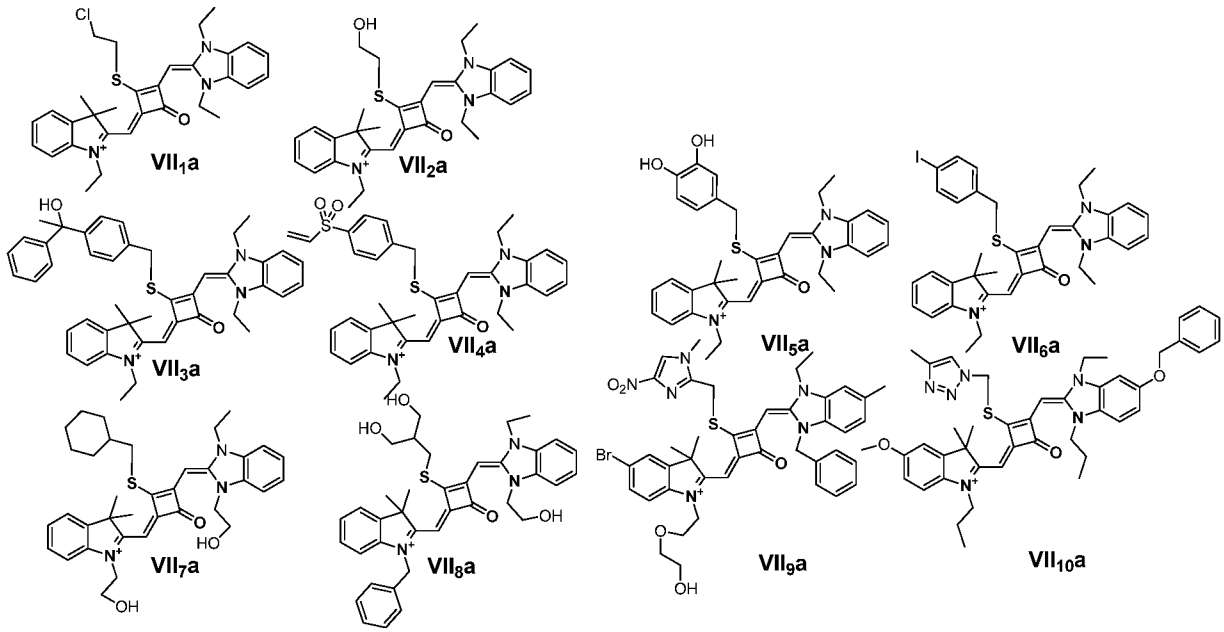
（4）取染料（VI_5c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（VI_5b）。

（5）取硫代方酸染料（VI_5b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入不同的中间体磺酸丁内酯（2mol）后，35℃下加热搅拌不同时间后，TLC 监测反应进度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**$VI_{10}a$**）。

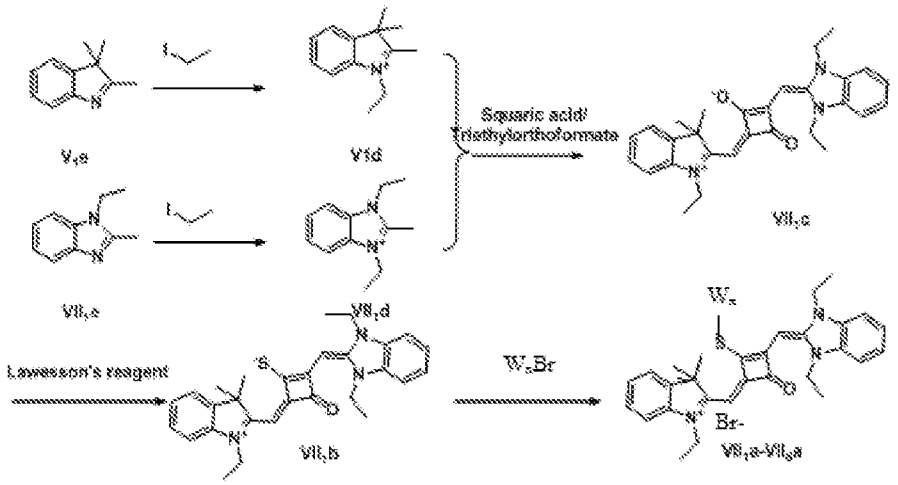
化合物 **$VI_{10}a$** 的结构表征如下：HRMS-ESI: *m/z* calcd $[M+H]^+$ for $C_{58}H_{81}N_2O_6S_3$, 997.5179; found, 997.5185.

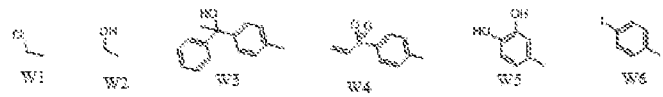
实施例 7

本实施例项目中主要合成不对称染料后，中位连接不同取代基团获得示例性不对成染料 **VII_1a-$VII_{10}a$**，在结构通式 I 中，X = $C(CH_3)_2$, Y = NC_2H_5 代表结构如下所示。



1、染料 VII_1a-VII_6a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



其中，W_n（n=1-6）的结构式：。

（1）2，3，3-三甲基-3H-吲哚啉（V_1e）（1mol），碘乙烷（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热回流 12 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（V_1d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基-1-N-乙基苯并咪唑（VII_1e）（1mol），碘乙烷（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（VII_1d），干燥后保存后面使用。

（3）取方酸（2mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 1mol 的上述制备的季铵盐（V_1d）与 1mol 的季铵盐（VII_1d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（VII_1c）。

（4）取染料（VII_1c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（VII_1b）。

（5）取硫代方酸染料（VII_1b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入不同的溴代中间体 W_nBr(其中，W_n=W_1-W_6)，（2.5mol）后，室温或加热搅拌不

同时间小时后，TLC 监测反应进度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**VII_1a-VII_6a**）。

化合物 **VII_1a-VII_6a** 的结构表征如下：

VII_1a: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.33 (m, 6H, CH_3), 1.44 (t, 3H, CH_3, J = 8.0 Hz), 1.55 (s, 6H, CH_3), 3.16 (t, 2H, CH_2, J = 8.0 Hz), 4.12 (m, 6H, CH_2), 4.59 (q, 2H, CH_2, J = 8.0 Hz), 6.17 (s, 1H, CH), 6.39(s, 1H, CH), 7.11 (m, 3H, ArH), 7.24 (m, 3H, ArH), 7.47 (m, 2H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 14.13, 25.70, 33.85, 43.40, 44.36, 47.90, 56.02, 89.90, 99.25, 108.50, 111.71, 114.15, 117.08, 120.46, 123.21, 124.45, 128.75, 143.56, 158.18, 172.70, 203.50. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{31}H_{35}ClN_3OS^+$, 532.2184; found, 532.2188.

VII_2a:HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{31}H_{36}N_3O_2S^+$, 514.2523; found, 514.2527.

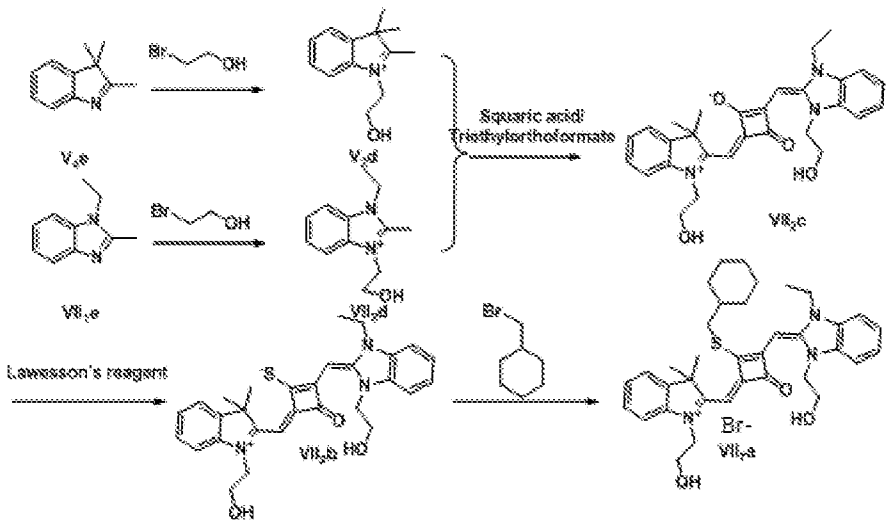
VII_3a: HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{44}H_{46}N_3O_2S^+$, 680.3305; found, 680.3308.

VII_4a: HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{38}H_{40}N_3O_3S_2^+$, 650.2506; found, 650.2510.

VII_5a: HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{36}H_{38}N_3O_3S_2^+$, 592.2628; found, 592.2632.

VII_6a: HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{36}H_{37}IN_3OS^+$, 686.1697; found, 686.1701.

2、染料 VII_7a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2，3，3-三甲基-3H-吲哚啉（V_1e）（1mol），2-溴乙醇（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热回流 12 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（V_2d），干燥后保存后面使用。

（2）1-N-乙基-2-甲基苯并咪唑（VII_1e）（1mol），2-溴乙醇（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（VII_2d），干燥后保存后面使用。

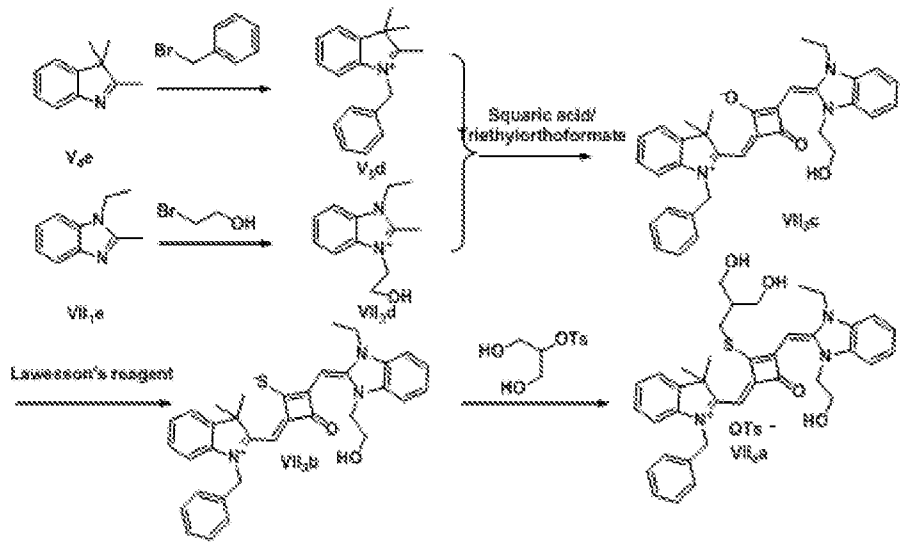
（3）取方酸（2mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 1mol 的上述制备的季铵盐（V_2d）与 1mol 的季铵盐（VII_2d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（VII_2c）。

（4）取染料（VII_2c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（VII_2b）。

（5）取硫代方酸染料（VII_2b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入环己烷甲基溴（2.5mol）后，加热搅拌不同时间后，TLC 监测反应进度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**VII_7a**）。

化合物 **VII_7a** 的结构表征如下：^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.29 (m, 5H, CH_3& CH_2), 1.49 (m, 8H, CH_2), 1.65 (m, 7H, CH_3& CH), 2.83 (d, 2H, CH_2, J = 8.0 Hz), 3.68 (m, 4H, CH_2), 3.92 (m, 6H, CH_2), 6.15 (s, 1H, CH), 6.38(s, 1H, CH), 7.10 (m, 3H, ArH), 7.27 (m, 3H, ArH), 7.49 (m, 2H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 14.37, 25.80, 26.92, 32.64, 34.85, 42.40, 52.85, 63.30, 90.05, 100.61, 109.44, 112.17, 113.30, 115.90, 117.35, 120.82, 123.08, 124.19, 127.40, 143.31, 158.25, 173.90. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{36}H_{44}N_3O_3S^+$, 598.3098; found, 598.3103.

3、染料 VII_8a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2，3，3-三甲基-3H-吲哚啉（V_1e）（1mol），苄溴（3mol）一起置于20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热回流 12 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（V_5d），干燥后保存后面使用。

（2）1-N-乙基-2-甲基苯并咪唑（VII_1e）（1mol），2-溴乙醇（2mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（VII_3d），干燥后保存后面使用。

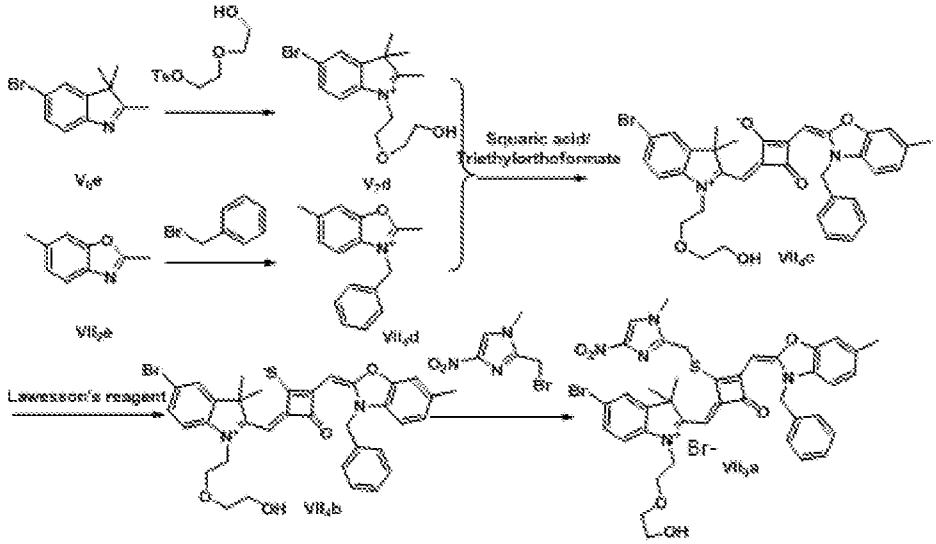
（3）取方酸（2mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 1mol 的上述制备的季铵盐（V_5d）与 1mol 的季铵盐（VII_3d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（VII_3c）。

（4）取染料（VII_3c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（VII_3b）。

（5）取硫代方酸染料（VII_3b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入2-对甲苯磺酸甘油酯（2.5mol）后，加热搅拌不同时间后，TLC 监测反应进度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**VII_8a**）。

化合物 **VII$_8$a** 的结构表征如下：HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{38}H_{42}N_3O_4S^+$, 636.2891; found, 636.2896.

4、染料 VII$_9$a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2，3，3-三甲基-5-溴-3H-吲哚啉（V_6e）（1mol），二乙二醇单对甲苯磺酸酯（3mol）一起置于 20mL 干燥的邻二氯苯溶剂中，氮气保护下加热回流 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（V_7d），干燥后保存后面使用。

（2）2，5-二甲基苯并噻唑（VII_2e）（1mol），苄溴（3mol）一起置于 20mL 干燥的邻二氯苯溶剂中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（VII_4d），干燥后保存后面使用。

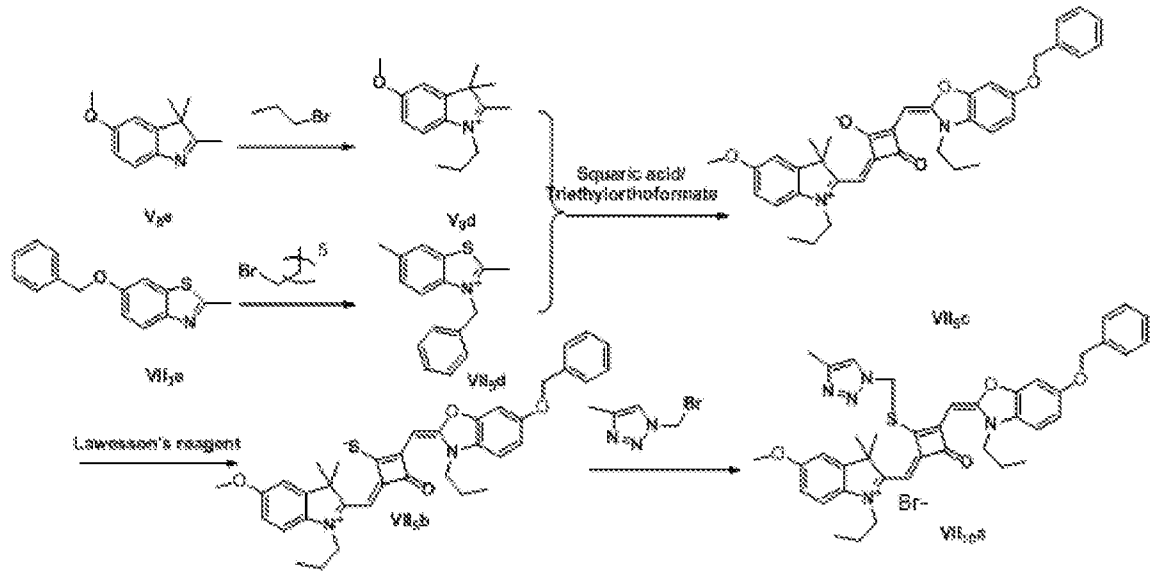
（3）取方酸（2mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 1mol 的上述制备的季铵盐（V_7d）与 1mol 的季铵盐（VII_4d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（VII_4c）。

（4）取染料（VII_4c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（VII_4b）。

（5）取硫代方酸染料（VII_4b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入 N-甲基-硝基咪唑甲基溴（2.5mol）后，加热搅拌不同时间后，TLC 监测反应进度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**VII_9a**）。

化合物 **VII_9a** 的结构表征如下：^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.31 (t, 3H, CH_3, J = 8.0 Hz), 1.58 (s, 6H, CH_3), 2.45 (s, 3H, CH_3), 3.72 (m, 11H, CH_3& CH_2), 4.12 (m, 4H, CH_2), 6.19 (s, 1H, CH), 6.42(s, 1H, CH), 7.12 (m, 4H, ArH), 7.33 (m, 5H, ArH), 7.48 (m, 3H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 15.35, 21.60, 26.93, 32.08, 44.10, 50.42, 53.95, 61.30, 67.05, 70.61, 89.10, 99.53, 109.60, 112.45, 113.03, 113.95, 115.50, 117.81, 118.30, 120.26, 123.70, 124.18, 129.40, 143.38, 158.72, 174.60. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{42}H_{44}BrN_6O_5S^+$, 823.2272; found, 823.2275.

5、染料 $VII_{10}a$ 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2，3，3-三甲基-5-甲氧基-3H-吲哚啉（V_8e）（1mol），溴丙烷（2mol）一起置于 20mL 干燥的邻二氯苯溶剂中，加入碘化钾作为催化剂，氮气保护下加热回流 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（V_9d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基-5-苄氧基苯并噁唑（VII_3e）（1mol），溴丙烷（3mol）一起置于 20mL 干燥的邻二氯苯溶剂中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用

无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（VII_5d），干燥后保存后面使用。

（3）取方酸（2mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 1mol 的上述制备的季铵盐（V_9d）与 1mol 的季铵盐（VII_5d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（VII_5c）。

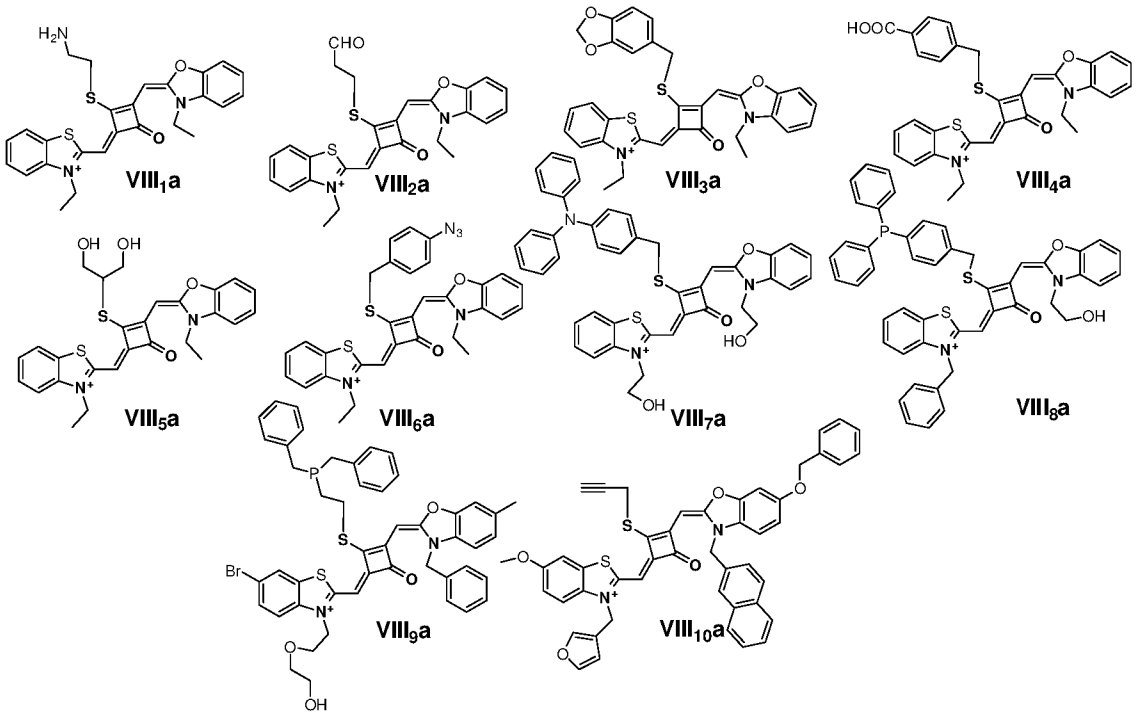
（4）取染料（VII_5c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（VII_5b）。

（5）取硫代方酸染料（VI_5b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入甲基三唑甲基溴（2.5mol）后，加热搅拌不同时间后，TLC 监测反应进度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**$VII_{10}a$**）。

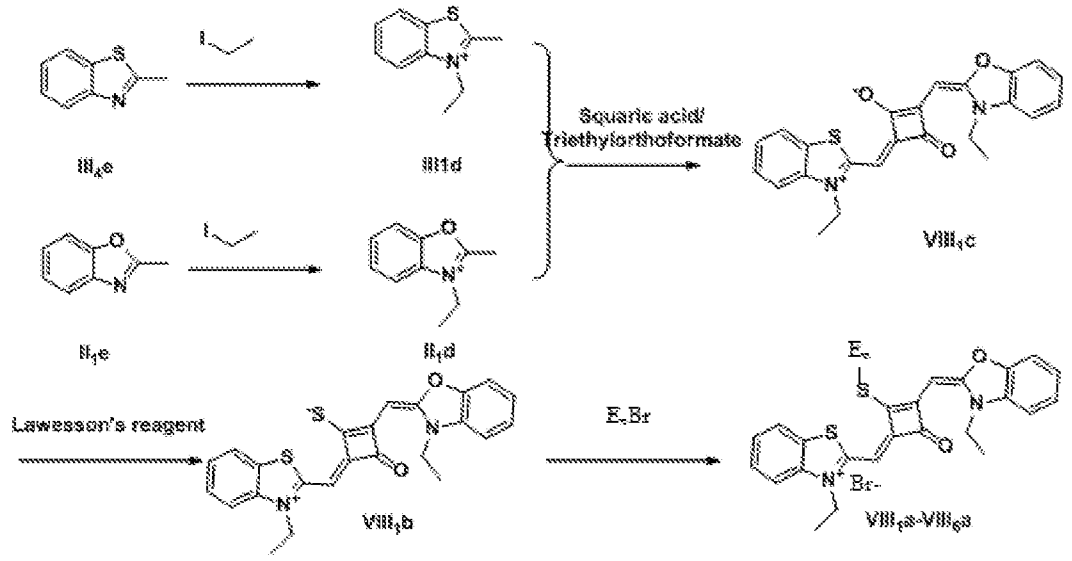
化合物 **$VII_{10}a$** 的结构表征如下：HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{43}H_{49}N_6O_3S^+$, 729.3581; found, 729.3585.

实施例 8

本实施例中主要合成不对称染料后，中位连接不同取代基团获得示例性不对成染料 **$VIII_1a$-$VIII_{10}a$**，在结构通式 I 中，X = S, Y = O 代表结构如下所示。



1、染料 $VIII_1a$-$VIII_6a$ 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



其中，E_n（n=1-6）的结构式：。

（1）2-甲基苯并噻唑（III_4e）（1mol），碘乙烷（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热回流 12 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（III_1d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基苯并噁唑（II_4e）（1mol），碘乙烷（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（II_1d），干燥后保存后面使用。

（3）取方酸（2mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 1mol 的上述制备的季铵盐（III_1d）与 1mol 的季铵盐（II_1d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（$VIII_1c$）。

（4）取染料（$VIII_1c$）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫原子取代方酸菁染料（$VIII_1b$）。

（5）取硫代方酸染料（$VIII_1b$）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入不同的溴代中间体 E_nBr(其中，E_n=E_1-E_6)，（2.5mol）后，室温或加热搅拌不同时间小时后，TLC 监测反应进度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**$VIII_1a$-$VIII_6a$**）。

化合物 **$VIII_1a$-$VIII_6a$** 的结构表征如下：

$VIII_1a$: HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{26}H_{26}N_3O_2S_2^+$, 476.1461; found, 476.1464.

$VIII_2a$: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.44 (m, 6H, CH_3), 3.15 (m, 4H, CH_2), 4.45 (m, 4H, CH_2), 6.18 (s, 1H, CH), 6.45(s, 1H, CH), 7.10 (m, 4H, ArH), 7.35 (m, 5H, ArH), 7.47 (m, 3H, ArH), 9.72 (t, 1H, CHO, J = 8.0 Hz). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 14.39, 15.60, 29.93, 43.08, 50.49, 53.10, 90.30, 99.05, 108.61, 111.35, 112.20, 113.09, 115.87, 117.12, 118.75, 120.40, 123.16, 124.90, 127.04, 143.49, 158.45, 175.07, 203.50. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{27}H_{25}N_2O_7S_2^+$, 489.1301; found, 489.1304.

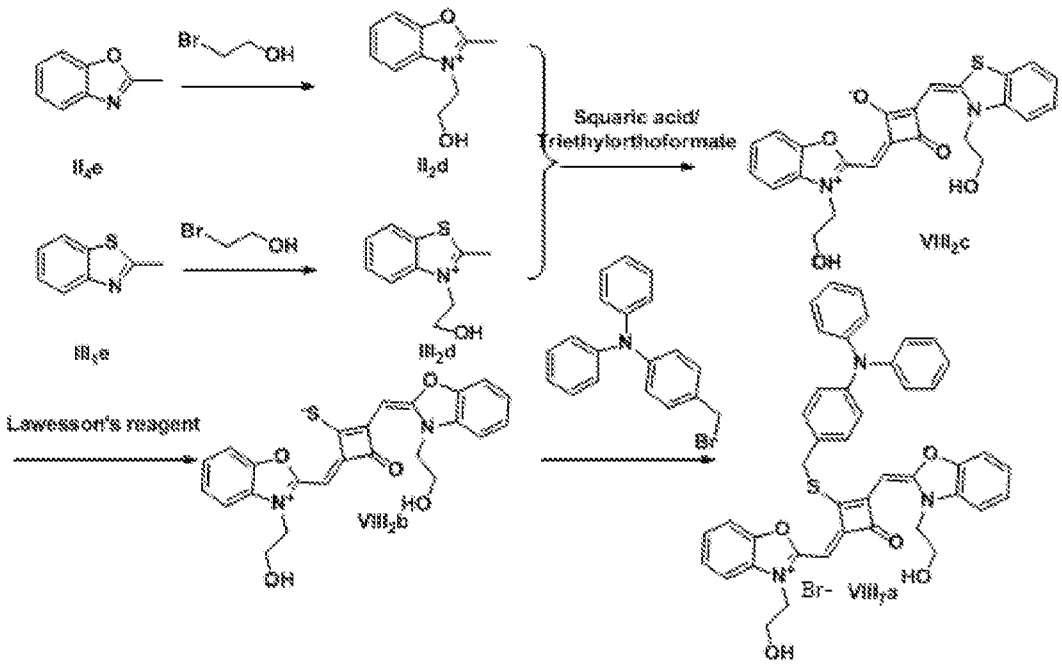
$VIII_3a$: HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{32}H_{27}N_2O_4S_2^+$, 567.1407; found, 567.1411.

$VIII_4a$: HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{32}H_{27}N_2O_4S_2^+$, 567.1407; found, 567.1415.

VIII$_5$a: HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{27}H_{27}N_2O_4S_2^+$, 507.1407; found, 507.1412.

VIII$_6$a: HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{31}H_{26}N_5O_2S_2^+$, 564.1522; found, 564.1526.

2、染料 VIII$_7$a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2-甲基苯并噻唑（III$_4$e）（1mol），2-溴乙醇（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热回流 12 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（III$_2$d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基苯并噁唑（II$_4$e）（1mol），2-溴乙醇（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（II$_2$d），干燥后保存后面使用。

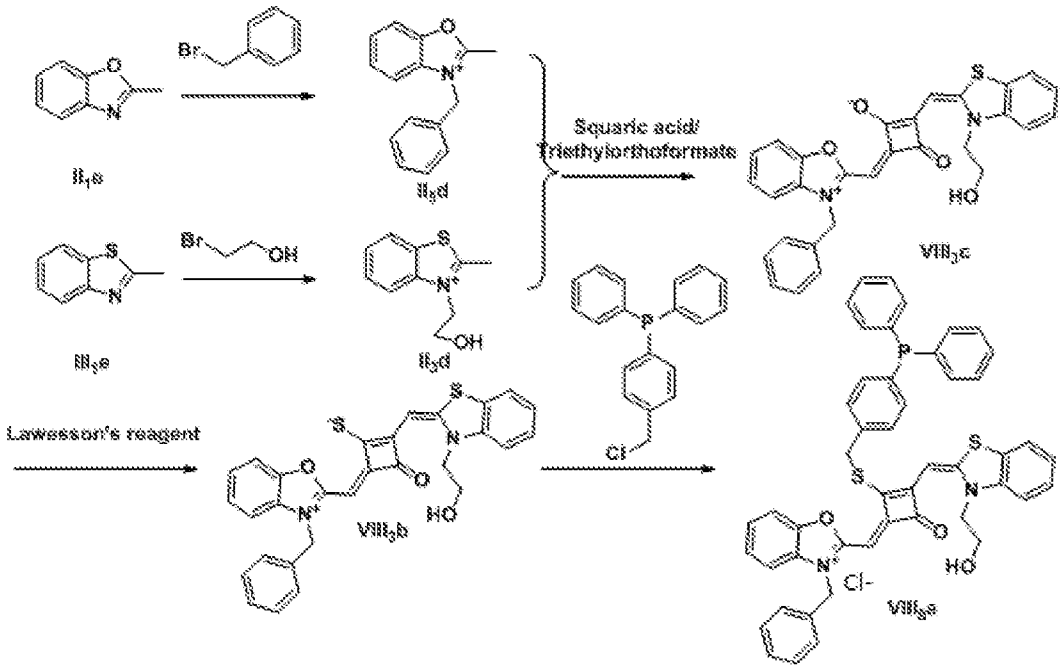
（3）取方酸（2mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 1mol 的上述制备的季铵盐（III$_2$d）与 1mol 的季铵盐（II$_2$d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（VIII$_2$c）。

（4）取染料（$VIII_2c$）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫原子取代方酸菁染料（$VIII_2b$）。

（5）取硫代方酸染料（$VIII_2b$）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入不同的中间体溴甲基三苯胺（2.5mol）后，加热搅拌不同时间后，TLC 监测反应进度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**$VIII_7a$**）。

化合物 **$VIII_7a$** 的结构表征如下：^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 3.64 (m, 5H, CH_2& OH), 3.72 (m, 2H, CH_2), 3.99 (m, 2H, CH_2), 4.49 (s, 2H, CH_2), 6.13 (s, 1H, CH), 6.37(s, 1H, CH), 7.10 (m, 2H, ArH), 7.15 (m, 4H, ArH), 7.29 (m, 5H, ArH), 7.34 (m, 6H, ArH), 7.47 (m, 5H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 42.70, 51.82, 54.65, 63.05, 64.40, 88.12, 98.63, 109.90, 112.07, 112.99, 113.65, 115.18, 117.78, 118.40, 120.26, 123.50, 124.61, 126.93, 127.42, 130.03, 138.17, 143.45, 156.90, 173.87. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{43}H_{36}N_3O_4S_2^+$, 722.2142; found, 722.2147.

3、染料 $VIII_8a$ 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2-甲基苯并恶唑（II_1e）（1mol），2-溴乙醇（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热回流 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至白色固体季铵盐（II_5d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基苯并噻唑（III_1e）（1mol），苄基溴（2mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（III_3d），干燥后保存后面使用。

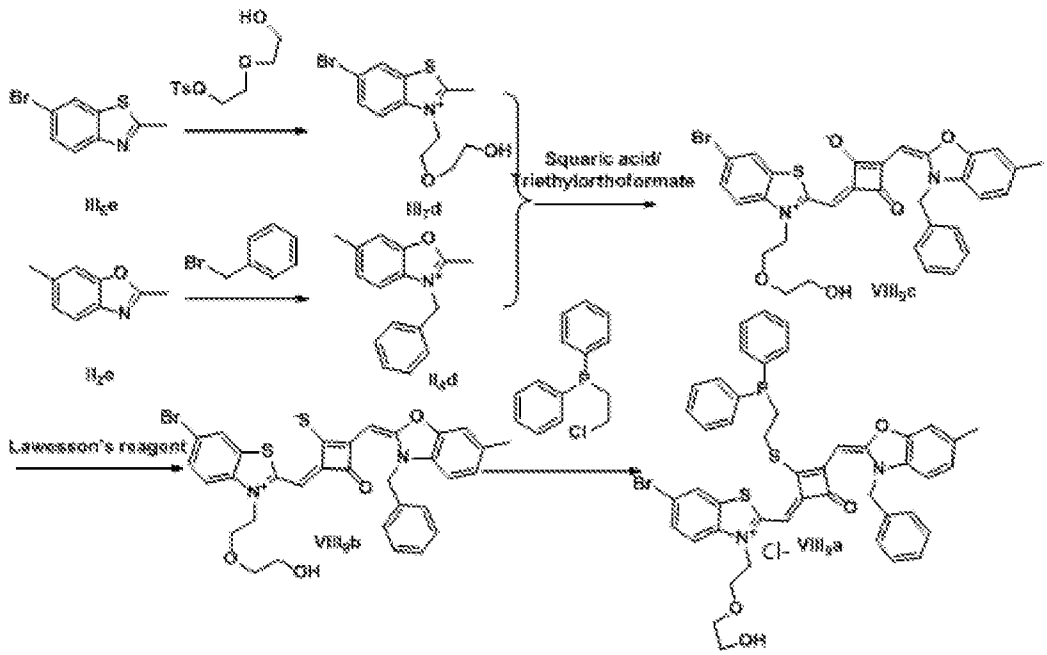
（3）取方酸（2mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 1mol 的上述制备的季铵盐（II_5d）与 1mol 的季铵盐（III_3d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（$VIII_3c$）。

（4）取染料（$VIII_3c$）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（$VIII_3b$）。

（5）取硫代方酸染料（$VIII_3b$）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入不同的中间体氯甲基三苯基膦（2.5mol）后，加热搅拌不同时间后，TLC 监测反应进度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**$VIII_8a$**）。

化合物 **$VIII_8a$** 的结构表征如下：HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{48}H_{38}N_2O_3PS_2^+$, 785.2056; found, 785.2062.

4、染料 $VIII_9a$ 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2-甲基-5-溴苯并噻唑（III_6e）（1mol），二乙二醇单对甲苯磺酸酯（3mol）一起置于 20mL 干燥的邻二氯苯溶剂中，氮气保护下加热回流 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（III_7d），干燥后保存后面使用。

（2）2，5-二甲基苯并恶唑（II_2e）（1mol），苄溴（3mol）一起置于 20mL 干燥的邻二氯苯溶剂中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（II_4d），干燥后保存后面使用。

（3）取方酸（2mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 1mol 的上述制备的季铵盐（III_7d）与 1mol 的季铵盐（II_4d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（$VIII_9c$）。

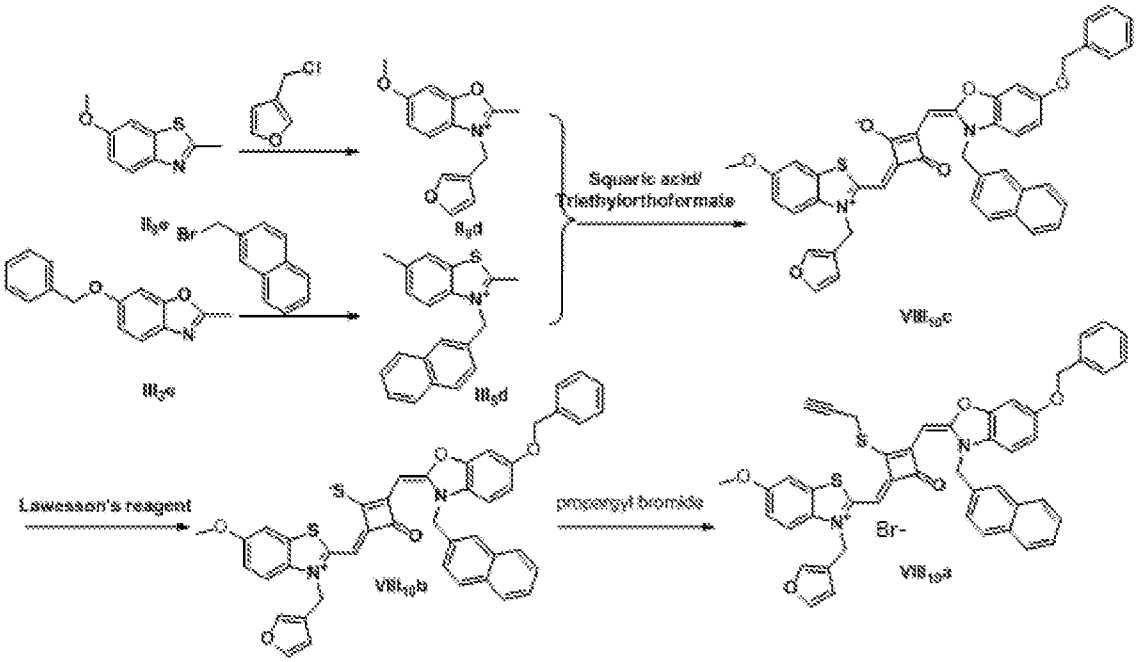
（4）取染料（$VIII_9c$）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（$VIII_9b$）。

（5）取硫代方酸染料（$VIII_9b$）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入不同的中间体 2-氯乙基二苯基膦（2.5mol）后，加热搅拌不同时间后，TLC 监

测反应进度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**VIII$_9$a**）。

化合物 **VIII$_9$a** 的结构表征如下：HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{48}H_{45}BrN_2O_4PS_2^+$, 887.1736; found, 887.1741.

5、染料 VIII$_{10}$a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2-甲基-5-苄氧基-苯并噻唑（III$_8$e）（1mol），3-呋喃甲基氯（2mol）一起置于 20mL 干燥的邻二氯苯溶剂中，加入碘化钾作为催化剂，氮气保护下加热回流 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（III$_9$d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基-5-甲氧基苯并噁唑（II$_3$e）（1mol），萘甲基溴（3mol）一起置于 20mL 干燥的邻二氯苯溶剂中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（II$_5$d），干燥后保存后面使用。

（3）取方酸（2mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 1mol 的上述制备的季铵盐（III$_9$d）与 1mol 的季铵盐（II$_5$d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（VIII$_{10}$c）。

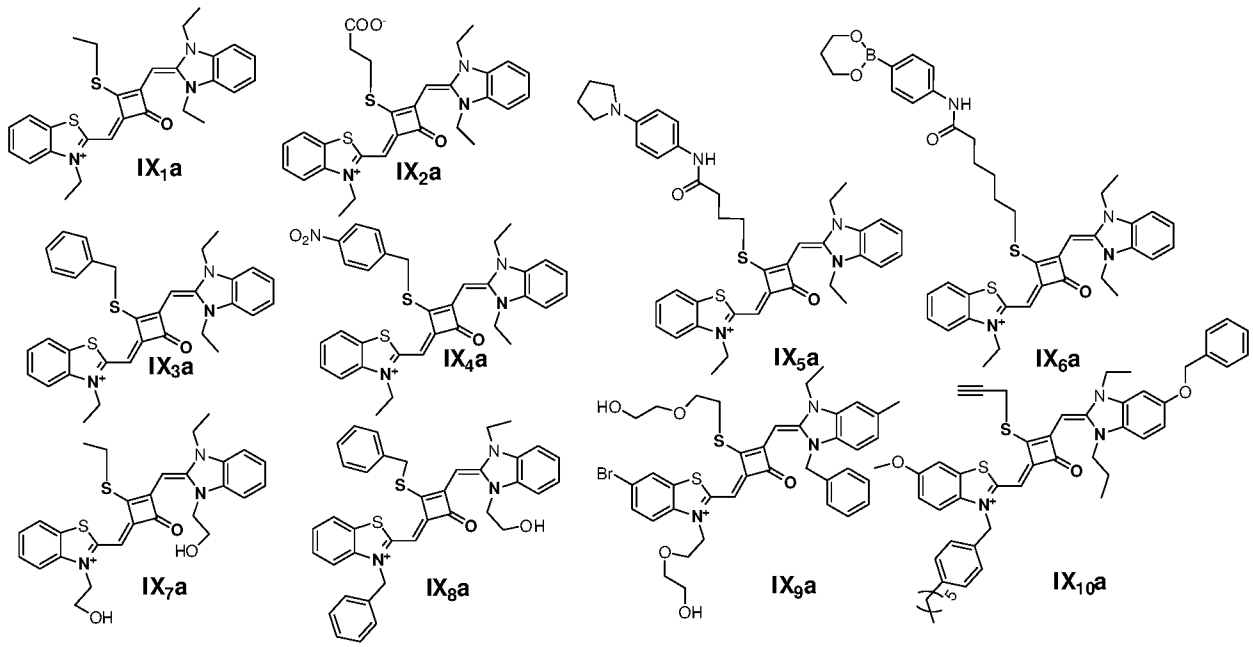
（4）取染料（$VIII_{10}c$）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（$VIII_{10}b$）。

（5）取硫代方酸染料（$VIII_{10}b$）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入不同的中间体炔丙基溴（2.5mol）后，加热搅拌不同时间后，TLC 监测反应进度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**$VIII_{10}a$**）。

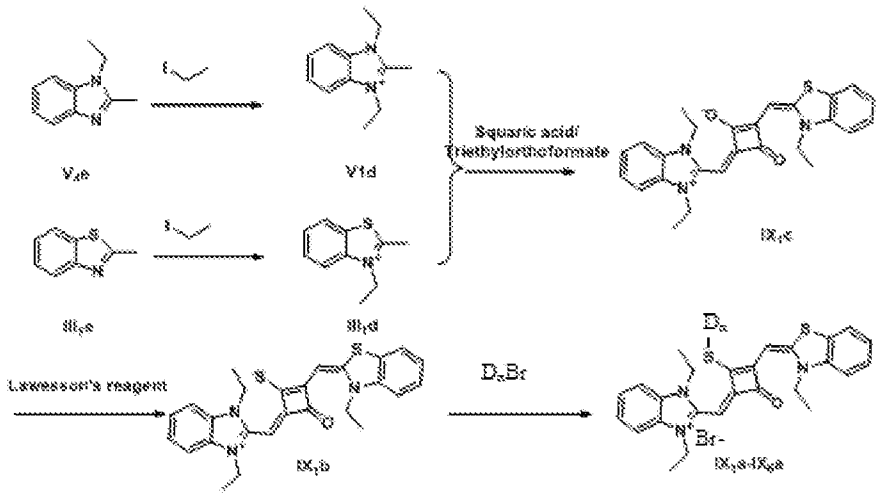
化合物 **$VIII_{10}a$** 的结构表征如下：^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 2.83 (t, 1H, CH, J = 8.0 Hz), 3.82 (s, 3H, CH_3), 4.33 (d, 2H, CH_2, J = 8.0 Hz), 5.16 (s, 2H, CH_2), 5.40 (s, 2H, CH_2), 5.53 (s, 2H, CH_2), 6.16 (s, 1H, CH), 6.38(s, 1H, CH),6.73(d, 1H, ArH, J = 4.0 Hz), 7.08 (m, 4H, ArH), 7.17 (m, 3H, ArH), 7.29 (m, 10H, ArH), 7.58 (m, 3H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 22.70, 45.02, 53.65, 55.80, 70.87, 73.05, 76.40, 89.21, 98.33, 108.41, 111.07, 113.60, 116.55, 117.01, 120.29, 124.42, 125.93, 127.70, 130.51, 133.72, 134.10, 138.29, 141.16, 143.05, 156.50, 173.31. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{47}H_{35}N_2O_5S_2^+$, 771.1982; found, 771.1987.

实施例 9

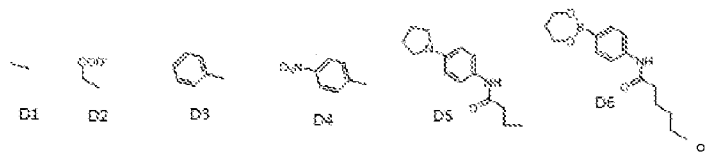
本实施例项中主要合成不对称染料后，中位连接不同取代基团获得示例性不对成染料 **IX_1a-$IX_{10}a$**，在结构通式 I 中，X = S, Y = NCH_2CH_3 代表结构如下所示。



1、染料 IX_1a-IX_6a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



其中，D_n（n=1-6）的结构式：



。

（1）2-甲基-N-乙基苯并咪唑（IV_4e）（1mol），碘乙烷（4mol）一起置于 20mL 干燥邻二氯苯中，氮气保护下加热回流 36 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至暗灰色固体季铵盐（IV_1d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基苯并噻唑（II_1e）（1mol），碘乙烷（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（II_1d），干燥后保存后面使用。

（3）取方酸（2mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 1mol 的上述制备的季铵盐（IV_1d）与 1mol 的季铵盐（II_1d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（IX_1c）。

（4）取染料（IX_1c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（IX_1b）。

（5）取硫代方酸染料（IX_1b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入不同的溴代中间体 D_nBr(其中，D_n=D_1-D_6)（2.5mol）后，室温或加热搅拌不同时间小时后，TLC 监测反应进度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**IX_1a-IX_6a**）。

化合物 **IX_1a-IX_6a** 的结构表征如下：

IX_1a: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.35 (m, 6H, CH_3), 1.49 (m, 6H, CH_3), 3.17 (t, 2H, CH_2, J = 8.0 Hz), 4.26 (m, 2H, CH_2), 4.51 (m, 4H, CH_2), 6.13 (s, 1H, CH), 6.44(s, 1H, CH), 7.06 (m, 3H, ArH), 7.19 (m, 2H, ArH), 7.38 (m, 3H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 14.30, 15.49, 16.60, 29.52, 42.27, 48.05, 55.30, 91.40, 101.51, 110.41, 112.70, 115.53, 117.02, 120.91, 125.37, 131.15, 138.80, 141.64, 143.03, 156.15, 173.70. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{28}H_{30}N_3OS_2^+$, 488.1825; found, 488.1828.

IX_2a: HRMS-ESI: *m/z* calcd $[M+Na]^+$ for $C_{29}H_{29}N_3NaO_3S_2^+$, 554.1543; found, 554.1547.

IX_3a: HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{33}H_{32}N_3OS_2^+$, 550.1981; found, 550.1985.

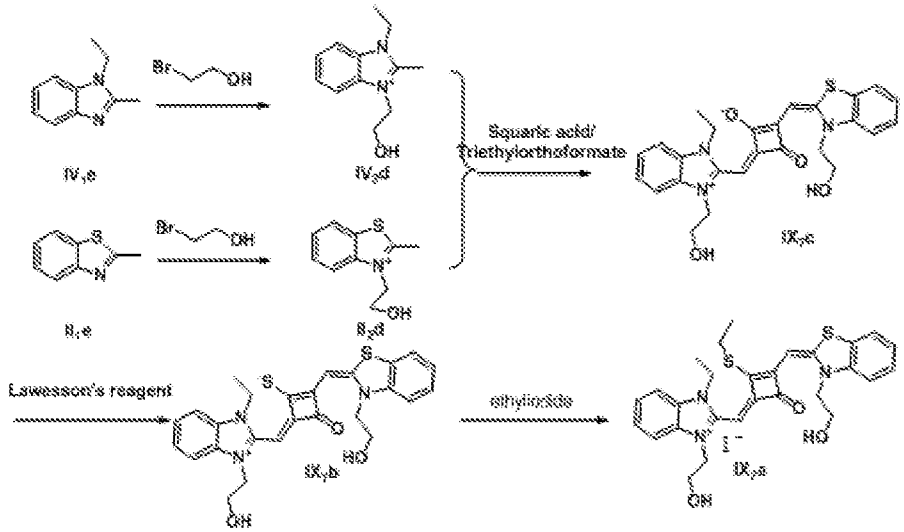
IX_4a: HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{33}H_{31}N_4O_3S_2^+$, 595.1832; found, 595.1838.

IX_5a: HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{40}H_{44}N_5O_2S_2^+$, 690.2931; found,

690.2936.

IX_6a: HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{41}H_{46}BN_4O_4S_2^+$, 733.3048; found, 733.3053.

2、染料 IX_7a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2-甲基-N-乙基苯并咪唑（IV_1e）（1mol），2-溴乙醇（4mol）一起置于 20mL 干燥邻二氯苯中，氮气保护下加热回流 36 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至暗灰色固体季铵盐（IV_2d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基苯并噻唑（II_1e）（1mol），2-溴乙醇（4mol）一起置于 20mL 干燥邻二氯苯中，氮气保护下加热 36 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至灰色固体季铵盐（II_2d），干燥后保存后面使用。

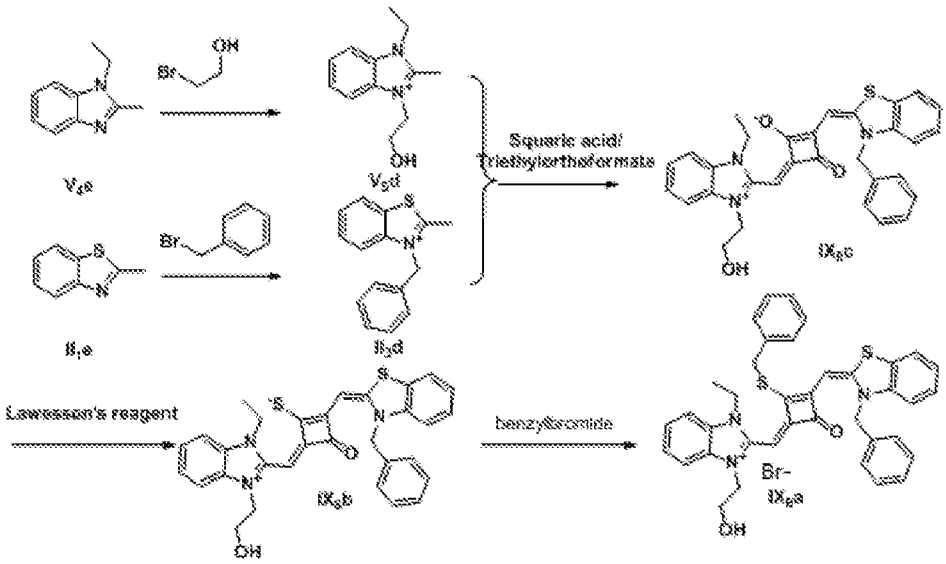
（3）取方酸（2mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 1mol 的上述制备的季铵盐（IV_2d）与 1mol 的季铵盐（II_2d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（IX_7c）。

（4）取染料（IX_7c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（IX_7b）。

（5）取硫代方酸染料（IX_7b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入不同的中间体碘乙烷（2.5mol）后，常温搅拌 1 小时后，TLC 监测反应进度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**IX_7a**）。

化合物 **IX_7a** 的结构表征如下：HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{28}H_{30}N_3O_3S_2^+$, 520.1723; found, 520.1727.

3、染料 IX_8a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2-甲基-N-乙基苯并咪唑（V_4e）（1mol），2-溴乙醇（3mol）一起置于 20mL 干燥邻二氯苯中，氮气保护下加热回流 36 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到灰色固体季铵盐（V_5d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基苯并噻唑（II_1e）（1mol），苄溴（2mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热回流 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色固体季铵盐（II_3d），干燥后保存后面使用。

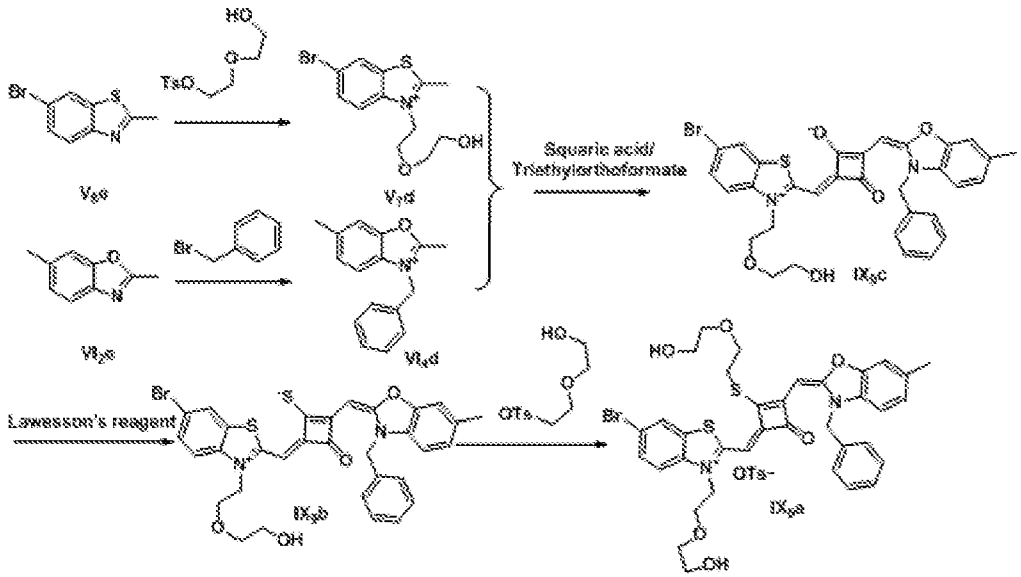
（3）取方酸（2mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 1mol 的上述制备的季铵盐（V_5d）与 1mol 的季铵盐（II_3d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（IX_8c）。

（4）取染料（IX_8c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，待固体染料完成溶解后，另加入劳森试剂 2mol，在 40 ℃下加热搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（IX_8b）。

（5）取硫代方酸染料（IX_8b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入不同的中间体碘乙烷（2.5mol）后，加热搅拌不同时间后，TLC 监测反应进度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**IX_8a**）。

化合物 **IX_8a** 的结构表征如下：HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{28}H_{30}N_3O_3S_2^+$, 520.1723; found, 520.1725.

4、染料 IX_9a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



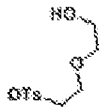
（1）2，5-二甲基-N-乙基苯并咪唑（V_6e）（1mol），苄溴（3mol）一起置于 20mL 干燥的邻二氯苯溶剂中，氮气保护下加热回流 30 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色固体季铵盐（V_7d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基-5-溴苯并噻唑（II_2e）（1mol），二乙二醇但对甲苯磺酸酯（3mol）一起置于 20mL 干燥的邻二氯苯溶剂中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，

使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（II_4d），干燥后保存后面使用。

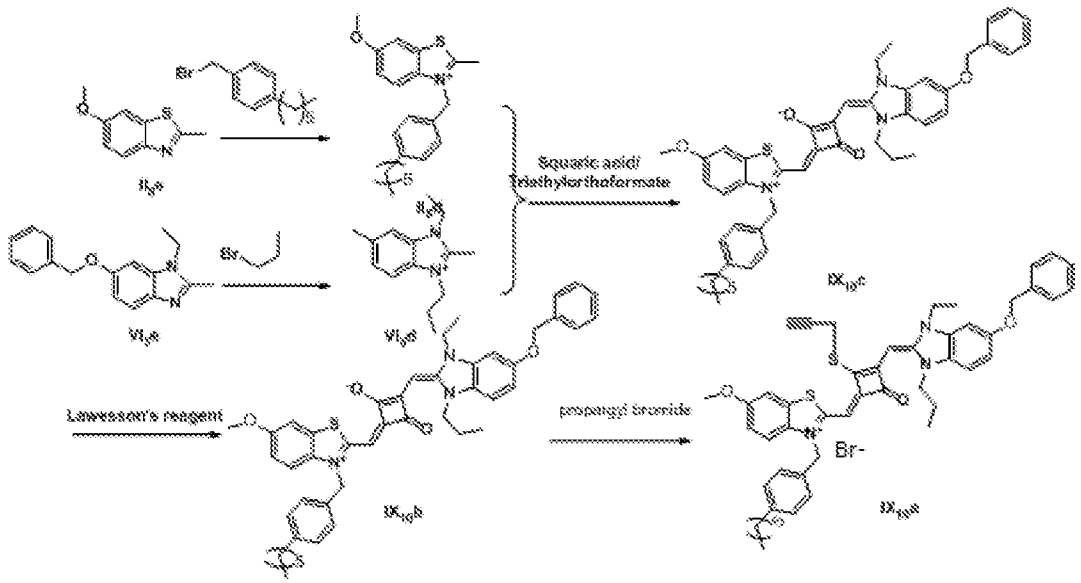
（3）取方酸（2mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 1mol 的上述制备的季铵盐（V_7d）与 1mol 的季铵盐（II_4d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（IX_9c）。

（4）取染料（IX_9c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（IX_9b）。

（5）取硫代方酸染料（IX_9b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入不同的中间体  （2.5mol）后，加热搅拌不同时间后，TLC 监测反应进度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**IX_9a**）。

化合物 **IX_9a** 的结构表征如下：^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.31 (t, 3H, CH_3, J = 8.0 Hz), 2.36 (s, 3H, CH_3), 3.01(t, 2H, CH_2, J = 8.0 Hz), 3.55 (m, 14H, CH_2& OH), 4.08 (m, 4H, CH_2), 5.51 (s, 2H, CH_2), 6.15 (s, 1H, CH), 6.41(s, 1H, CH), 7.08 (m, 3H, ArH), 7.21 (m, 5H, ArH), 7.50 (m, 3H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 14.80, 21.52, 33.27, 44.05, 53.30, 52.02, 61.33, 66.14, 70.71, 70.45, 89.83, 100.14, 109.73, 112.80, 113.65, 115.12, 117.74, 118.60, 120.59, 122.81, 125.53, 128.81, 131.37, 133.31, 138.08, 139.75, 141.64, 143.90, 153.05, 154.72, 174.49. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{38}H_{41}BrN_3O_5S_2^+$, 762.1666; found, 762.1671.

5、染料 $IX_{10}a$ 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2-甲基-5-甲氧基苯并噻唑（II_8e）（1mol），对己基苄基溴（2mol）一起置于 20mL 干燥的邻二氯苯溶剂中，加入碘化钾作为催化剂，氮气保护下加热回流 36 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到暗灰色固体季铵盐（II_9d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基-5-苄氧基苯并噁唑（VI_3e）（1mol），溴丙烷（3mol）一起置于 20mL 干燥的邻二氯苯溶剂中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（VI_5d），干燥后保存后面使用。

（3）取方酸（2mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 1mol 的上述制备的季铵盐（II_9d）与 1mol 的季铵盐（VI_5d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（$IX_{10}c$）。

（4）取染料（$IX_{10}c$）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（$IX_{10}b$）。

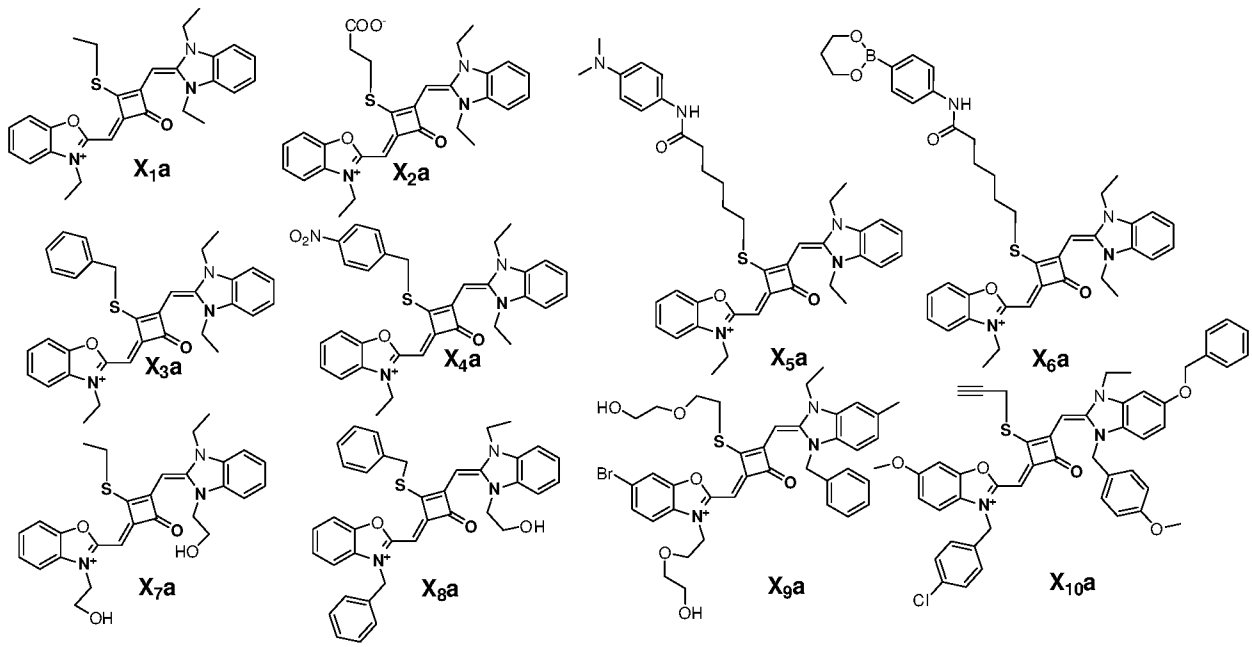
（5）取硫代方酸染料（$IX_{10}b$）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入不同的中间体炔丙基溴（2.5mol）后，加热搅拌不同时间后，TLC 监测反应进

度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**$IX_{10}a$**）。

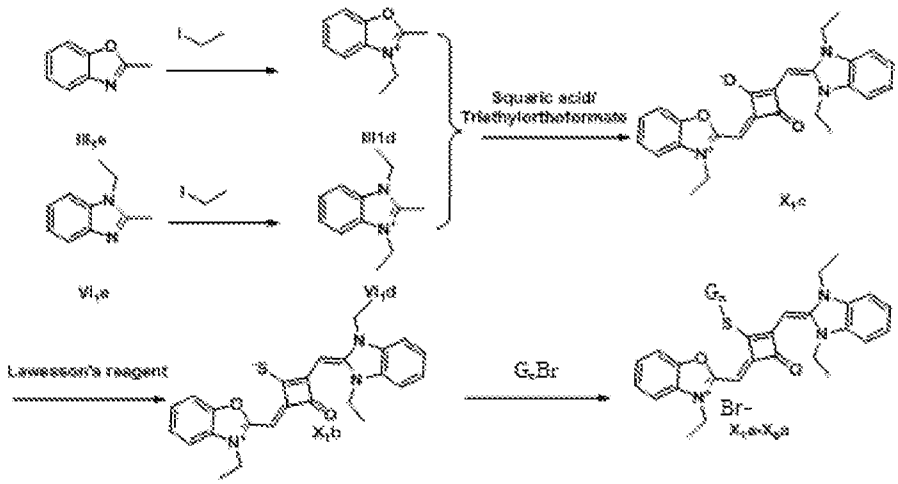
化合物 **$IX_{10}a$** 的结构表征如下：HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{49}H_{52}N_3O_3S_2^+$, 794.3445; found, 794.3449.

实施例 10

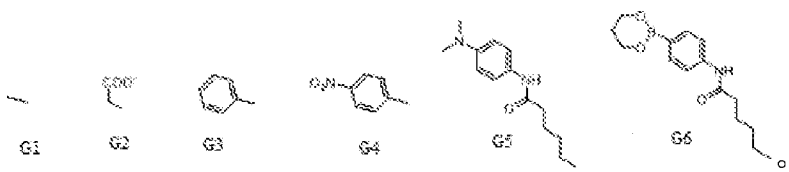
本实施例项中主要合成不对称染料 **X_1a-$X_{10}a$**，在结构通式 I 中，X = O, Y = NCH_2CH_3 代表结构如下所示。



1、染料 X_1a-X_6a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



其中，G_n（n=1-6）的结构式：



（1）2-甲基-N-乙基苯并咪唑（VI_1e）（1mol），碘乙烷（3mol）一起置于20mL干燥甲苯中，在氮气保护下加热回流24小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（VI_1d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基苯并噁唑（III_1e）（1mol），碘乙烷（3mol）一起置于20mL干燥甲苯中，在氮气保护下加热24小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（III_1d），干燥后保存后面使用。

（3）取方酸（2mol）置于100 mL无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，在氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入1mol的上述制备的季铵盐（III_1d）与1mol的季铵盐（VI_1d）继续加热回流，TLC检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（X_1c）。

（4）取染料（X_1c）1mol置于25 mL干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂2mol后，在40℃下搅拌3小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（X_1b）。

（5）取硫代方酸染料（X_1b）1mol置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入不同的溴代中间体 G_nBr(其中，G_n=G_1-G_6)（2.5mol）后，室温或加热搅拌不同时间小时后，TLC监测反应进度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**X_1a-X_6a**）。

化合物 **X_1a-X_6a** 的结构表征如下：

X_1a: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.32 (m, 6H, CH_3), 1.46 (m, 6H, CH_3), 3.16(q, 2H, CH_2, J = 8.0 Hz), 4.25(q, 2H, CH_2, J = 8.0 Hz), 4.55 (m, 4H, CH_2), 6.11 (s, 1H, CH), 6.41(s, 1H, CH), 7.11 (m, 2H, ArH), 7.24 (m, 3H, ArH), 7.47 (m, 3H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 14.17, 15.20, 16.35, 29.52, 44.27, 50.19, 51.08, 88.50, 100.37, 109.01, 113.80, 114.49, 116.60, 117.93, 121.24, 122.80, 128.17, 133.05, 137.74, 142.28, 153.30, 173.91. HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{28}H_{30}N_3O_2S^+$, 472.2053; found, 472.2057.

X_2a: HRMS-ESI: *m/z* calcd $[M+Na]^+$ for $C_{29}H_{29}N_3NaO_4S$, 538.1771; found,

538.1775.

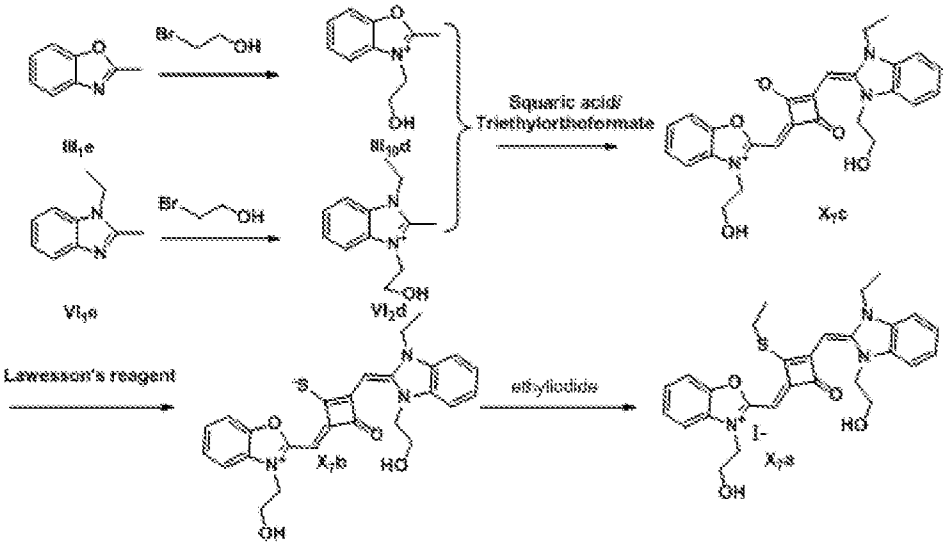
X_3a: HRMS-ESI: *m/z* calcd M^+ for $C_{33}H_{32}N_3O_2S^+$, 534.2210; found, 534.2215.

X_4a: HRMS-ESI: *m/z*calcd M^+ for $C_{33}H_{31}N_4O_4S^+$, 579.2061; found, 579.2066.

X_5a: HRMS-ESI: *m/z*calcd M^+ for $C_{40}H_{46}N_5O_3S^+$, 676.3316; found, 676.3320.

X_6a: HRMS-ESI: *m/z*calcd M^+ for $C_{41}H_{46}BN_4O_5S^+$, 717.3276; found, 717.3281.

2、染料 X_7a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2-甲基-N-乙基苯并咪唑（VI_1e）（1mol），2-溴乙醇（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热回流 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（VI_2d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基苯并噁唑（III_1e）（1mol），2-溴乙醇（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（III_2d），干燥后保存后面使用。

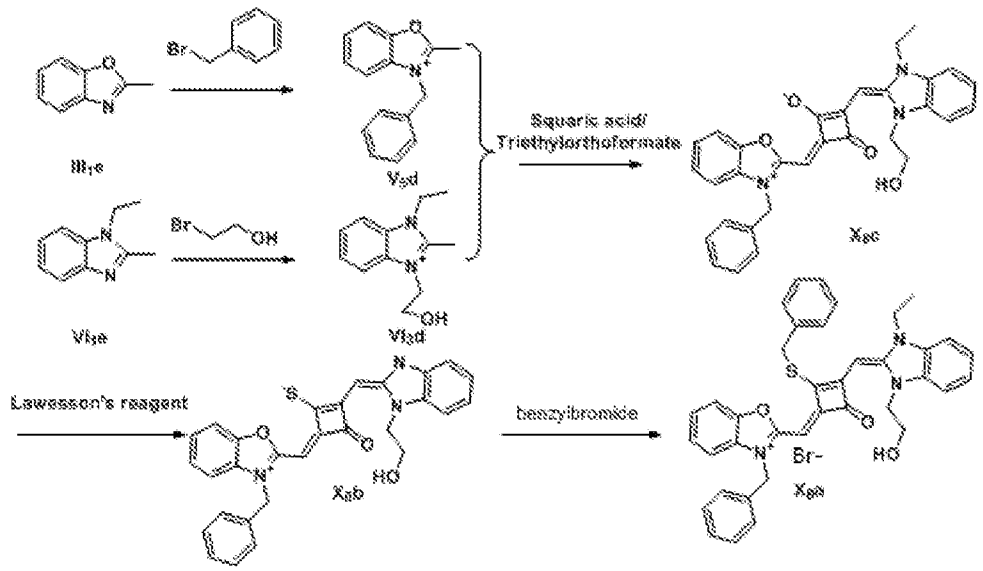
（3）取方酸（2mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 1mol 的上述制备的季铵盐（III_2d）与 1mol 的季铵盐（VI_2d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（X_7c）。

（4）取染料（X_7c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（X_7b）。

（5）取硫代方酸染料（X_7b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入不同的中间体碘乙烷（2.5mol）后，加热搅拌不同时间后，TLC 监测反应进度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**X_7a**）。

化合物 **X_7a** 的结构表征如下：HRMS-ESI: *m/z*calcd M^+ for $C_{28}H_{30}N_3O_4S^+$, 504.1952; found, 504.1956.

3、染料 X_8a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2-甲基-N-乙基苯并咪唑（VI_1e）（1mol），2-溴乙醇（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热回流 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（VI_2d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基苯并噻唑（II_1e）（1mol），苄溴（2mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（II_4d），干燥后保存后面使用。

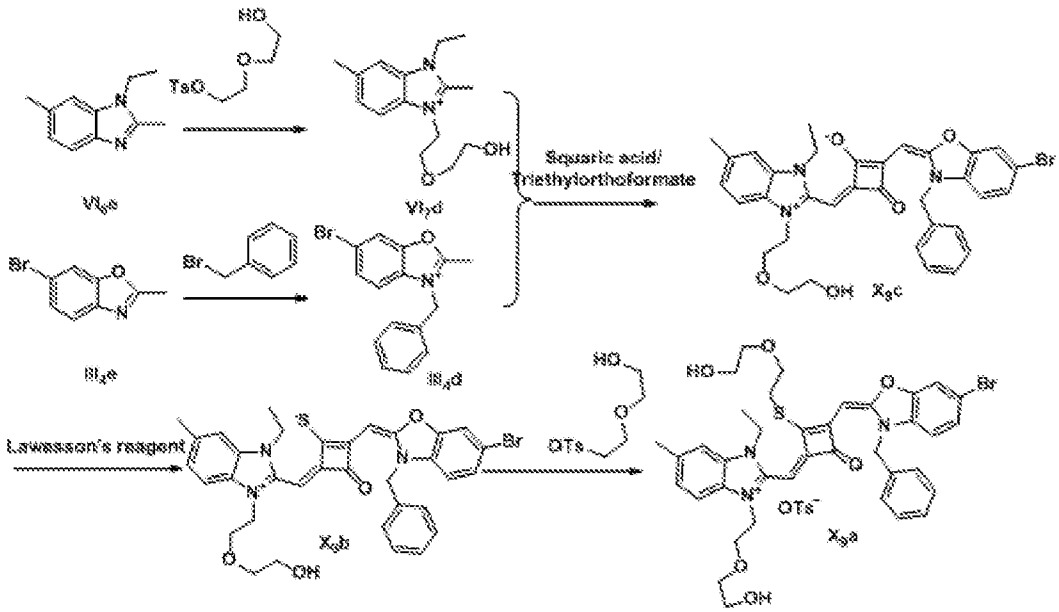
（3）取方酸（2mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 1mol 的上述制备的季铵盐（II_4d）与 1mol 的季铵盐（VI_2d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（X_8c）。

（4）取染料（X_8c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（X_8b）。

（5）取硫代方酸染料（X_8b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入不同的中间体苄溴（2.5mol）后，加热搅拌不同时间后，TLC 监测反应进度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**X_8a**）。

化合物 **X_8a** 的结构表征如下：HRMS-ESI: *m/z*calcd M^+ for $C_{38}H_{34}N_3O_3S^+$, 612.2315; found, 612.2320.

4、染料 X_9a 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2,5-二甲基-N-乙基苯并咪唑（VI_3e）（1mol），苄溴（3mol）一起置于 20mL 干燥甲苯中，氮气保护下加热回流 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（VI_4d），干燥后保存后面使用。

（2）2-甲基-5-溴苯并噁唑（III_2e）（1mol），二乙二醇单对甲苯磺酸酯（3mol）一起置于 20mL 干燥的邻二氯苯溶剂中，氮气保护下加热 12 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（III_6d），干燥后保存后面使用。

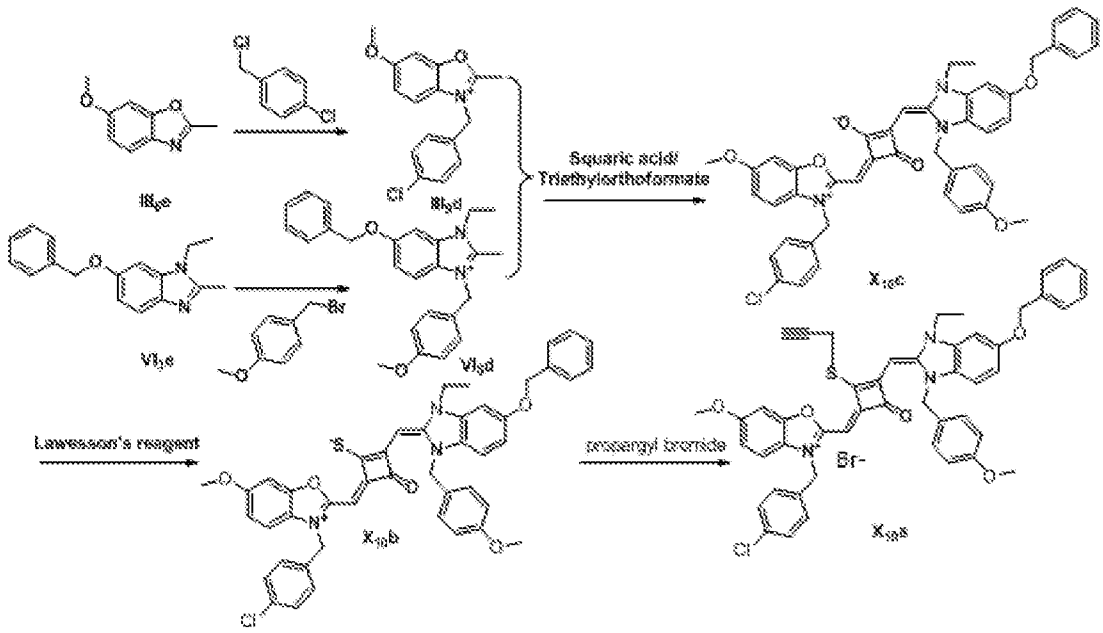
（3）取方酸（2mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 1mol 的上述制备的季铵盐（III_6d）与 1mol 的季铵盐（VI_4d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（X_9c）。

（4）取染料（X_9c）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（X_9b）。

（5）取硫代方酸染料（X_9b）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入不同的中间体二乙二醇单苯磺酸酯（2.5mol）后，加热搅拌不同时间后，TLC 监测反应进度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**X_9a**）。

化合物 **X_9a** 的结构表征如下：^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.31 (t, 3H, CH_3, J = 8.0 Hz), 2.36 (s, 3H, CH_3), 3.03(t, 2H, CH_2, J = 8.0 Hz), 3.70(m, 12H, CH_2& OH), 4.01 (t, 2H, CH_2, J = 8.0 Hz), 4.22 (q, 2H, CH_2, J = 8.0 Hz), 6.09 (s, 1H, CH), 6.42(s, 1H, CH), 7.12 (m, 3H, ArH), 7.29 (m, 5H, ArH), 7.50 (m, 3H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 14.37, 21.20, 33.35, 44.03, 49.75, 53.29, 61.13, 67.02, 70.50, 73.07, 89.63, 99.40, 110.05, 113.43, 114.69, 116.51, 117.07, 121.25, 122.91, 125.12, 128.06, 129.77, 133.53, 135.08, 138.47, 142.48, 153.35, 174.90. HRMS-ESI: *m/z*calcd M^+ for $C_{38}H_{41}BrN_3O_6S^+$, 746.1894; found, 746.1898.

5、染料 $X_{10}a$ 的合成路线如下所示，具体步骤如下。



（1）2-甲基-5-甲氧基苯并噁唑（III_6e）（1mol），对氯苄氯（3mol）一起置于 20mL 干燥的邻二氯苯溶剂中，氮气保护下加热 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色固体季铵盐（III_9d），干燥后保存后面使用。

（2）N-乙基-2-甲基-5-苄氧基-3H-吲哚啉（VI_3e）（1mol），对甲氧基苄溴（2mol）一起置于 20mL 干燥的邻二氯苯溶剂中，加入碘化钾作为催化剂，氮气保护下加热回流 24 小时，冷却至室温，使用无水乙醚洗涤和丙酮重结晶得到白色至粉红色固体季铵盐（VI_5d），干燥后保存后面使用。

（3）取方酸（2mol）置于 100 mL 无水乙醇中，加入催化剂原甲酸三乙酯后，氮气保护下加热回流直到所有方酸溶解后，向其中加入 1mol 的上述制备的季铵盐（III_9d）与 1mol 的季铵盐（VI_5d）继续加热回流，TLC 检测直到所有原料反应完毕后，冷却减压除掉溶剂，柱色谱分离得到蓝色固体染料（$X_{10}c$）。

（4）取染料（$X_{10}c$）1mol 置于 25 mL 干燥二氯甲烷与四氢呋喃混合溶剂中，另加入劳森试剂 2mol 后，在 40 ℃下搅拌 3 小时后，停止反应，真空蒸发溶剂，柱色谱分离得到蓝绿色中间硫代方酸染料（$X_{10}b$）。

（5）取硫代方酸染料（$X_{10}b$）1mol 置于干燥的乙腈溶剂中，向其中加入不同的中间体炔丙基溴（2.5mol）后，加热搅拌不同时间后，TLC 监测反应进

度，待原料消耗殆尽后，停止反应，冷却至室温，蒸发溶剂柱色谱分离，得到目标染料（**$X_{10}a$**）。

化合物 **$X_{10}a$** 的结构表征如下：HRMS-ESI: *m/z*calcd M^+ for $C_{48}H_{41}ClN_3O_5S^+$, 806.2450; found, 806.2454.

实施例 11

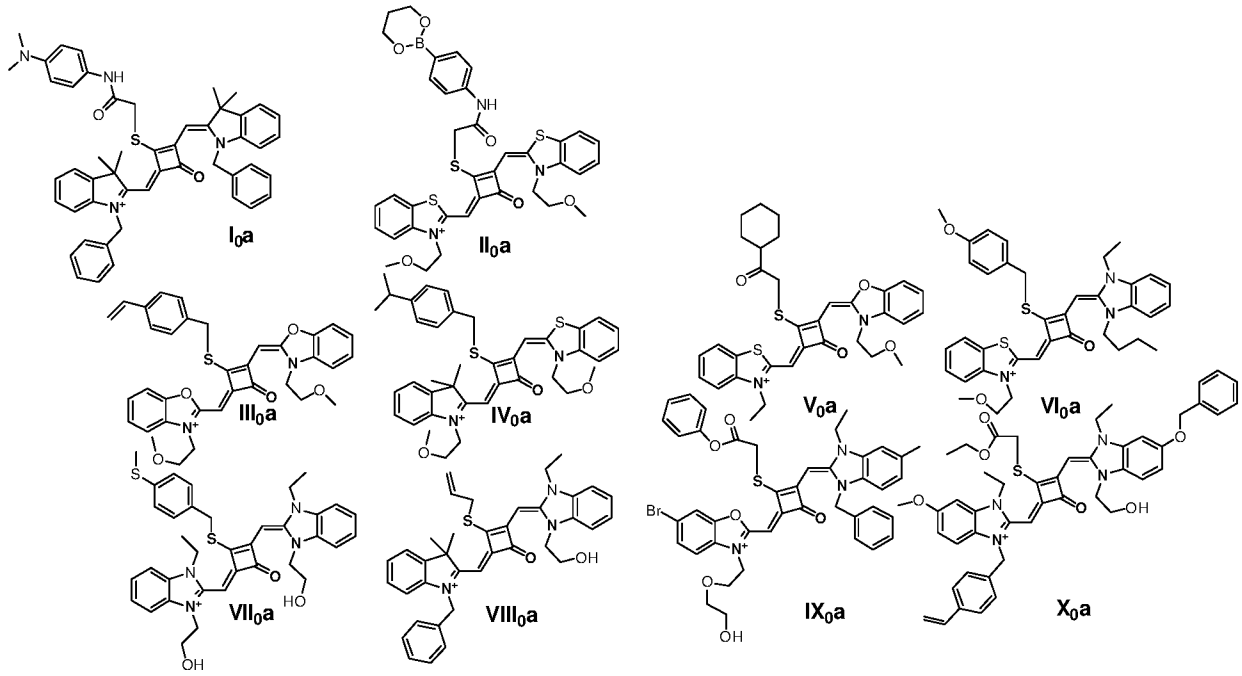
从上述实施例 1-10 中系列中，各选一代表性染料分子（如下 I_0a-X_0a 所示的结构式）用于活细胞成像测试，分别测试染料的活细胞膜通透能力、活细胞内定位能力、荧光成像及超分辨成像效果，具体实验操作过程如下：

1、分别准确称取 I_0a-X_0a 所示的十种染料，将其溶于 DMSO 溶剂中制备浓度为 1mM 的染料溶液（母液）置于冰箱中待用。

2、按标准实验方法复苏和传代好巨噬细胞后，将前面配置好的染料溶液加入细胞培养基中，保证最终浓度是 1μM，在 37℃、5%的二氧化碳浓度下培养 30 分钟后，置于激光共聚焦显微镜下观察，选择激发波长 633 nm，收集 645 nm 以上波段的荧光，所选上述十种代表性染料的活细胞激光共聚焦成像结果如图 1 所示：其中，图 1（a）对应 I_0a；图 1（b）对应 II_0a；图 1（c）对应 III_0a；图 1（d）对应 IV_0a；图 1（e）对应 V_0a；图 1（f）对应 VI_0a；图 1（g）对应 VII_0a；图 1（h）对应 $VIII_0a$；图 1（i）对应 IX_0a。

3、同时对 IX_0a 和 X_0a 代表的染料进行 STED 超分辨成像研究，染料在巨噬细胞内的 STED 超分辨荧光成像结果如图 2 所示；其中，图 2（a）对应 IX_0a；图 2（b）对应 X_0a。

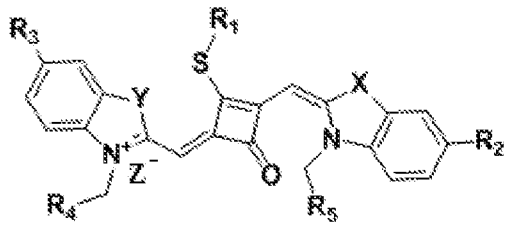
图 1 和图 2 的结果表明：本发明中的染料具有很好的活细胞膜通透能力和活细胞内定位能力，可很好地应用于活细胞内的定位成像及 STED 超分辨成像等领域。



以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权利要求书

1. 一种荧光染料，其特征在于，所述荧光染料的结构通式如下式 I 所示，



式 I

其中，X 和 Y 为相同或不同的 O、S、$C(CH_3)_2$ 或 NR_6，R_2 和 R_3 为相同或不同的氢或官能团，R_1、R_4、R_5 和 R_6 均为官能团，Z^-为负离子。

2. 如权利要求 1 所述的荧光染料，其特征在于，所述荧光染料中，所述 Z^-为卤素负离子或 OTs^-

3. 如权利要求 1 所述的荧光染料，其特征在于，所述荧光染料中，

R_1 为$(CH_2)_{n-1}CH_3$、$(CH_2)_nR_7$、$(CH_2)_mC_6H_5$ 或$(CH_2)_mC_6H_4R_7$；

R_2 和 R_3 为相同或不同的 H、F、Cl、Br、I、$(CH_2)_{n-1}CH_3$、$(CH_2)_nR_8$、$CH_2C_6H_5$、$CH_2C_6H_4R_8$、$O(CH_2)_{n-1}CH_3$、$O(CH_2)_nR_8$、$OCH_2C_6H_5$、$OCH_2C_6H_4R_8$ 或 CN；

R_4、R_5 和 R_6 为相同或不同的$(CH_2)_{n-1}CH_3$、$(CH_2)_nR_8$、$CH_2C_6H_5$ 或 $CH_2C_6H_4R_8$；

其中，R_7 和 R_8 均为官能团，n 和 m 为整数，且 n＝1-18，m＝0-18。

4. 如权利要求 3 所述的荧光染料，其特征在于，所述荧光染料中，

R_7 为 C_6H_5、$C_6H_4R_9$、SO_3R_{10} 或 $COOR_{11}$，R_8 为 SO_3R_{10} 或 $COOR_{11}$；

其中，R_9、R_{10} 和 R_{11} 均为官能团。

5. 如权利要求 4 所述的荧光染料，其特征在于，所述荧光染料中，

R_9 为肿酸、硼酸、羧酸、磺酸、氨基、羟基、巯基或 $C_{1\text{-}18}$ 烷基；

R_{10} 为 $N(R_{12}R_{13}R_{14}R_{15})$；

R_{11} 为 $C_{1\text{-}18}$ 烷基；

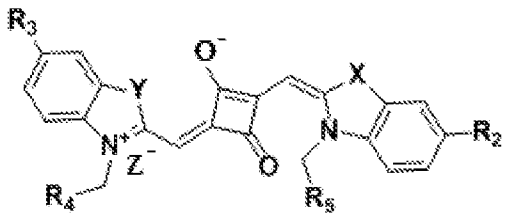
其中，R_{12}、R_{13}、R_{14} 和 R_{15} 为相同或不同的 H、$C_{1\text{-}18}$ 烷基、$(CH_2)_pOH$，n 为整数，且 p＝0-18。

6. 如权利要求 1-5 任一项所述的荧光染料的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

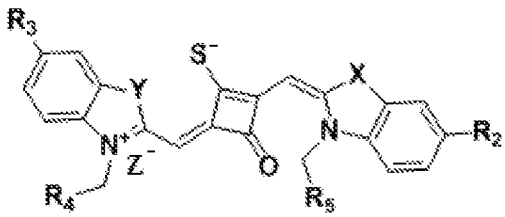
提供式 III 所示的化合物，以及劳森试剂；

将式 III 所示的化合物和所述劳森试剂溶于第一溶剂中，在惰性气体中加热进行取代反应，得到式 II 所示的化合物；

将式 II 所示的化合物与亲核试剂 R_1Z 进行加成反应，得到式 I 所示的化合物；



式 III



式 II 。

7. 如权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，

所述第一溶剂为二氯甲烷和无水四氢呋喃的混合溶液；和/或

所述取代反应的温度为 40-50℃；和/或

所述加成反应的温度为 25-60℃；和/或

式 III 所示的化合物和所述劳森试剂的摩尔比为 1:1；和/或

式 II 所示的化合物和所述亲核试剂 R_1Z 的摩尔比为 1:(2-5)；

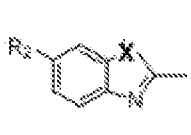
8. 如权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，式 III 所示的化合物的制备过程包括如下步骤：

提供式 VI 所示的化合物和式 VII 所示的化合物；

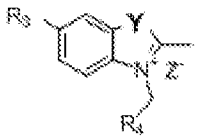
将式 VI 所示的化合物与亲核试剂 R_4Z 进行加成反应，得到式 V 所示的化合物；

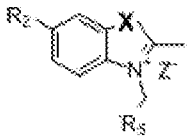
将式 VII 所示的化合物与亲核试剂 R_5Z 进行加成反应，得到式 IV 所示的化合物；

将式 V 所示的化合物和式 IV 所示的化合物与方酸溶液混合，在催化剂的条件下进行催化反应得到式 III 所示的化合物；


式 VII


式 VI


式 V


式 IV。

9. 如权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于，所述方酸溶液中的溶剂为乙醇；和/或

所述催化剂为原甲酸三乙酯；和/或

式 V 所示的化合物、式 IV 所示的化合物与所述方酸溶液中的方酸的摩尔比为 1:（0.8-1.2）：（0.8-1.2）。

10. 如权利要求 1-4 任一项所述的荧光染料在活细胞荧光成像和细胞内微观结构的荧光标记中的应用。

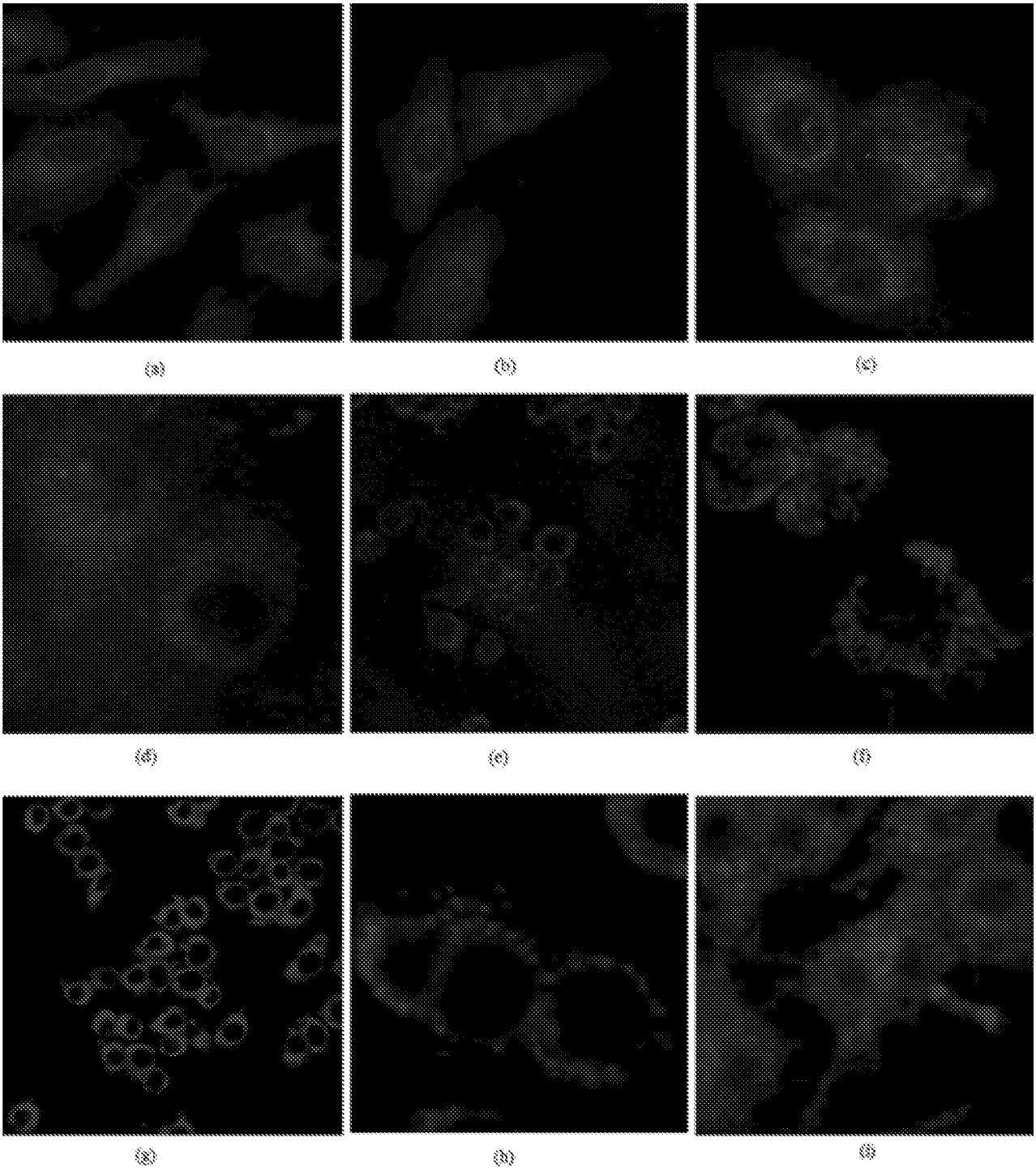


图 1

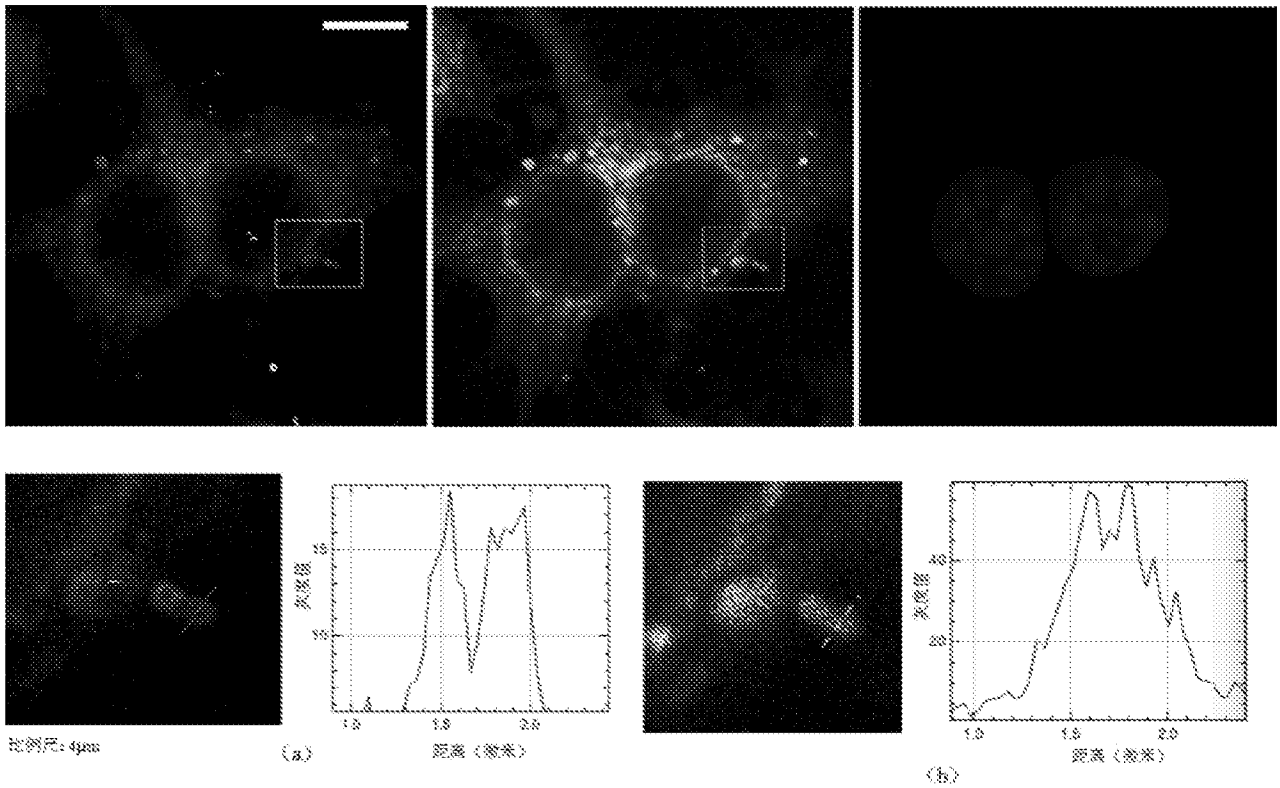


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/117597

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 11/06(2006.01)i; C07D 403/08(2006.01)i; C07D 413/08(2006.01)i; C07D 417/08(2006.01)i; G01N 21/64(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K 11/-, C07D 403/-, C07D 413/-, C07D 417/-, G01N 21/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, EPODOC, WPI, REGISTRY (STN), CAPLUS (STN): 方酸菁, 染料, 荧光, 标记, squarylium, cyanine, squaraine, fluorescent, dye, label

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104774606 A (NORTHWEST A & F UNIVERSITY) 15 July 2015 (2015-07-15) abstract, and description, paragraph [0036]	1-10
X	US 20120276642 A1 (PANG, Y.) 01 November 2012 (2012-11-01) abstract, claim 1, and description, paragraph [0046]	1-10
X	VOLKOVA, K.D. et al. "Aza-Substituted Squaraines for the Fluorescent Detection of Albumins." *Dyes and Pigments*, Vol. vol. 90, 18 November 2010 (2010-11-18), pp. 41-47	1-10
X	VOLKOVA, K.D. et al. "Spectroscopic Study of Squaraines as Protein-Sensitive Fluorescent Dyes." *Dyes and Pigments*, Vol. vol. 72, 16 November 2005 (2005-11-16), pp. 285-292	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05 September 2018	**27 September 2018**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
State Intellectual Property Office of the P. R. China **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing** **100088** **China**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/117597

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 104774606 A	15 July 2015	CN 104774606 B	24 August 2016
US 20120276642 A1	01 November 2012	US 9920020 B2	20 March 2018

国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2017/117597

A. 主题的分类

C09K 11/06(2006.01)i; C07D 403/08(2006.01)i; C07D 413/08(2006.01)i; C07D 417/08(2006.01)i; G01N 21/64(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C09K 11/-, C07D 403/-, C07D 413/-, C07D 417/-, G01N 21/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

CNPAT, CNKI, EPODOC, WPI, REGISTRY(STN), CAPLUS(STN)：方酸菁，染料，荧光，标记，squarylium, cyanine, squaraine, fluorescent, dye, label

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 104774606 A (西北农林科技大学) 2015年 7月 15日 (2015-07-15) 摘要、说明书第[0036]段	1-10
X	US 20120276642 A1 (PANG, YI) 2012年 11月 1日 (2012-11-01) 摘要、权利要求1、说明书第[0046]段	1-10
X	VOLKOVA, K. D. et al. "Aza-substituted squaraines for the fluorescent detection of albumins." Dyes and Pigments, 第90卷，2010年 11月 18日 (2010-11-18)， 第41-47页	1-10
X	VOLKOVA, K. D. et al. "Spectroscopic study of squaraines as protein-sensitive fluorescent dyes." Dyes and Pigments, 第72卷，2005年 11月 16日 (2005-11-16)， 第285-292页	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2018年 9月 5日	2018年 9月 27日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 刘广宇 电话号码 86-(010)-53962142

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2015年1月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2017/117597

检索报告引用的专利文件	公布日（年/月/日）	同族专利	公布日（年/月/日）
CN 104774606 A	2015年 7月 15日	CN 104774606 B	2016年 8月 24日
US 20120276642 A1	2012年 11月 1日	US 9920020 B2	2018年 3月 20日