

· 研究论文 ·

邻苯二酚双联罗丹明在弹性体中的力致变色和光致变色

连世超¹ 胡欢^{1,2} 张炳健¹ 李永杰¹ 刘君腾¹ 王志坚³ 马志勇^{1*}

(¹北京化工大学化学工程学院 有机无机复合材料全国重点实验室 北京 100029)

(²北京大学工学院 北京 100871)

(³北京航空航天大学材料科学与工程学院 北京 100191)

摘要 设计并合成了一种基于邻苯二酚的新型双螺环力致变色基团 ISO-ABPX, 并系统研究了其在聚氨酯(PU)及双网络弹性体(PMA-PU)中的光致变色与力致变色行为及其机理. 研究发现, 无论是 365 nm 紫外光照射还是外界压力作用下, ISO-ABPX 均仅发生单一螺环的开环反应, 生成开闭环态(ISO-ABPX_{OC}), 在 520 和 557 nm 处呈现特征吸收带, 并伴随 592 nm 处荧光显著增强; 第二个螺环在光、力刺激下均保持稳定, 难以打开. 通过构建双网络结构(PMA-PU), 材料的光致变色响应受到明显抑制, 而力致变色行为依然显著, 体现了其对刺激响应的选择性. 研究还表明, ISO-ABPX@PU 体系在 40 °C 加热后可逆恢复至初始闭环态, 具有良好的循环使用性. 理论计算(CoGEF)进一步揭示, 螺环 C-N 键断裂所需力约为 4.37 nN, 从能量角度支持了实验观测到的单一螺环开环路径. 本工作不仅拓展了双螺环力响应分子的结构类型, 更为发展具有可逆、多态响应特性的智能力学传感材料提供了新的分子设计策略与实验依据.

关键词 双螺环力敏基团; 聚合物力学; 力致变色; 光致变色; 双网络弹性体

引用: 连世超, 胡欢, 张炳健, 李永杰, 刘君腾, 王志坚, 马志勇. 邻苯二酚双联罗丹明在弹性体中的力致变色和光致变色. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26040.

Citation: Lian, S. C.; Hu, H; Zhang, B. J.; Li, Y. J.; Liu, J. T.; Wang, Z. J.; Ma, Z. Y. Mechanochromism and photochromism of catechol-bridged double rhodamine in elastomer. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26040.

聚合物力学将宏观力学(拉伸、压缩、剪切)与微观化学变化(化学键断裂、重组、反应)直接关联, 是连接物理学与化学的桥梁. 通过研究力如何“激活”特定的分子片段(力敏团), 可以深入理解机械能在分子尺度上的传递、转换与耗散规律, 从而揭示物质机械响应的本质^[1-5]. 力致变色现象为研究力化学反应提供了一个可视化的实时报告工具. 可以通过肉眼或简单光谱设备观察到颜色变化, 从而直观地“看到”力在聚合物链上的作用位置、强度及引发的化学反应进程,

这极大地便利了力化学动力学和机理的研究. 赋予材料以“感知”和“响应”力学刺激并给出直观信号(颜色/荧光变化)的能力, 是智能材料领域的重大进展. 这类材料不再是传统的被动结构材料, 而是具有“感觉”功能的主动响应材料. 它将“力”这一无形且难以实时观测的物理量, 转变为直观可见的“颜色”信息, 从而有可能彻底改变我们监测、理解和利用材料力学行为的方式, 对先进制造、生命安全、生物医学等诸多领域产生深远影响^[6-9].

2026-02-05 收稿, 2026-03-13 录用, 网络出版.

基金项目:

* 通信联系人, E-mail: mazhy@mail.buct.edu.cn

本文附有电子支持信息, 与正文一并刊登在本刊网站(www.gfzxb.org).

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26040; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7579

螺环分子由于环张力大而具有内在的高力敏感性,是力敏基团的理想候选者^[10].典型的螺环力敏基团包括螺吡喃、罗丹明和螺噻喃;其数量仍然相当有限^[11-13].从合成角度来看,罗丹明结构仅需要一个酚羟基,而螺吡喃结构则需要一个酚羟基和一个邻位醛基.因此,罗丹明螺环的构建要比螺吡喃螺环容易得多.近年来,双螺环力致变色基团越来越受到关注,因为这种新型力致变色基团能够为聚合物中的多态力致变色提供机会,并深入探究聚合物链中复杂的力化学反应^[14-16].

氨基苯并吡喃氧杂蒽(ABPX)螺内酰胺是我所在团队和陈教授首次报道的双螺环力敏基团^[17-19].研究表明,ABPX在紫外线照射下会发生单个螺

环的开环反应,而在液压下会同时发生两个螺环的开环反应.然而,双螺环力敏基团的结构性能关系仍不清楚.ABPX是由间苯二酚和2-(4-(二乙胺基)-2-羟基苯甲酰)苯甲酸在浓硫酸催化下进行典型缩合反应生成中间产物ABPX-1,随后ABPX-1再与乙醇胺反应生成ABPX.为了丰富罗丹明系列力响应基团的种类,并考虑到结构异构对力响应行为的影响.我们将ABPX的原料间苯二酚更换为其异构体邻苯二酚,在同样的条件下,由于几何构型的限制,它很难像间苯二酚那样形成对称且具有大 π 共轭体系的氧杂蒽核心,因此以邻苯二酚为原料合成的ISO-ABPX会表现出与ABPX不同的力响应行为和变色效果,加深对双螺环力敏团构效关系的认识.

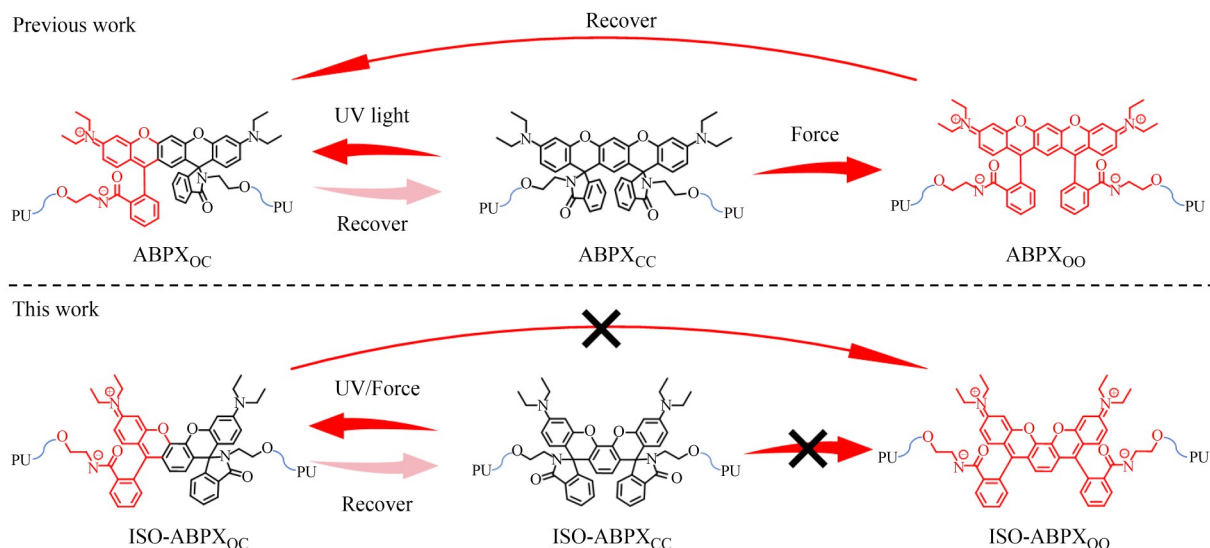


Fig. 1 Comparative schematic diagram of the ring-opening mechanisms of ABPX@PU and ISO-APBX@PU under ultraviolet light and mechanical force.

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

2-(4-(二乙胺基)-2-羟基苯甲酰)苯甲酸、邻苯二酚、乙醇胺、浓硫酸与氢氧化钠均为市售试剂.实验中所用的水均为去离子水.核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)由BRUKER-AV400核磁共振仪测定,核磁共振碳谱($^{13}\text{C-NMR}$)由Bruker 101 MHz测定.紫外吸收光谱紫外分光光度计UV3600测试.荧光(PL)光谱由日立Hitachi荧光分光光度计F7000测试.质谱由液相色谱质谱联用仪Xevo G2 Qtof测试.

1.2 ISO-ABPX的合成

在100 mL圆底烧瓶中,加入化合物2-(4-(二

乙胺基)-2-羟基苯甲酰)苯甲酸(6.26 g, 20 mmol)、邻苯二酚(1.1 g, 10 mmol)和浓硫酸(98%, 20 mL),置于冰浴中.将混合物在100 °C下搅拌48 h.反应完成后,将混合物冷却至室温,并用氢氧化钠水溶液中和至pH值约为7.然后用二氯甲烷多次萃取混合物,合并有机相,用无水硫酸镁干燥,过滤,减压除去溶剂.所得残余物通过柱层析法进行纯化,得到中间产物(1.5 g),为红色固体.产率19%.随后在100 mL圆底烧瓶中,加入化合物中间产物(1.43 g, 2.0 mmol)和氨基乙醇(4 mL).将混合物在160 °C下搅拌30 h.反应完成后,将混合物冷却至室温,并加入饱和氯化钠溶液.随后,混合物用二氯甲烷多次萃取,合并有机相,

用无水硫酸镁干燥, 过滤, 减压除去溶剂. 残留物通过柱层析纯化, 得到 ISO-ABPX (100 mg), 为棕绿色固体, 产率为 7%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8.09~8.01 (m, 1H), 7.79 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.55~7.43 (m, 3H), 7.38 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.13 (td, $J=6.8, 2.2$ Hz, 1H), 7.02 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 6.61 (d, $J=8.9$ Hz, 1H), 6.54~6.30 (m, 4H), 6.20 (dd, $J=8.9, 2.6$ Hz, 1H), 5.82 (d, $J=2.7$ Hz, 1H), 4.52 (s, 1H), 4.10 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 3.66~3.01 (m, 16H), 1.18 (q, $J=7.2$ Hz, 12H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ): 171.23, 170.37, 153.41, 153.25, 151.86, 151.32, 148.98, 148.85, 143.08, 141.79, 140.77, 133.22, 132.76, 131.92, 129.92, 129.34, 128.62, 128.38, 127.52, 123.66, 123.09, 123.01, 122.39, 112.69, 109.36, 108.40, 107.13, 104.17, 97.52, 65.87, 64.44, 62.33, 61.88, 44.95, 44.61, 44.50, 44.41, 31.51, 30.32, 30.14, 29.70, 29.33, 27.22, 12.56, 12.52. HR-ESI-MS Calcd. For $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_6$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$: 751.342. Found 751.351.

1.3 ISO-ABPX@PU 薄膜的制备

将 ISO-ABPX (65.76 mg, 0.08 mmol)、三乙胺 (TEA) (113.6 mg, 0.76 mmol) 和 MDI (563.05 mg, 2.25 mmol) 溶解在 4 mL 四氢呋喃 (THF) 中. 将混合溶液转移至一个小烧杯中, 其中含有熔融的聚四氢呋喃 (PTHF) (2.2128 g, 1.106 mmol), 并用超声处理以获得均匀透明的溶液. 然后将 40 微升溶解在 1 mL 四氢呋喃中的催化剂 DBTDL 加入溶液中, 再倒入玻璃培养皿中. 在 60 °C 下聚合 12 h 后完成反应, 然后在 60 °C 的真空烘箱中干燥一周. 得到 ISO-ABPX@PU 薄膜^[20-23].

2 结果与讨论

2.1 ISO-ABPX@PU 的光化学性质和力化学性质

为了探究 ISO-ABPX 的开环机理, 首先研究 ISO-ABPX@PU 的光致变色现象. 如图 S5(a) 所示 ISO-ABPX@PU 薄膜的初始颜色为浅黄色, 用功率为 10 W 的 365 nm 紫外光照射. 在紫外线照射下, PU 样品很快都变成深红色. 为了监测光致变色过程, 我们观察了 PU 样品随时间变化形成的紫外-可见吸收光谱. 如图 2(a) 所示在紫外-可见光谱中, ISO-ABPX 在 520 和 557 nm 处同时出现两条吸收带. 随着 365 nm 紫外光照射时间的延长, 其吸收带强度逐渐增强. 在 520 和 557 nm 处的吸

收强度分别从 0.16 增加到 0.42 和从 0.13 增加到 0.43. 这些数据证实了 ISO-ABPX 逐渐经历了开环反应, 处于 ISO-ABPX_{OC} 的状态 (只开一个环).

同时我们观察了随时间变化形成的光致发光 (PL) 光谱. 伴随着吸收演化, PL 光谱也表现出显著的荧光信号变化. 如图 2(c) 所示在紫外照射下, ISO-ABPX 在 592 nm 处出现了荧光带. 在双罗丹明结构中, 开闭状态具有荧光活性, 而在开开状态则基本不具有荧光活性^[24]. 因此, 这些荧光带可以归入 ISO-ABPX_{OC} 的发射.

为研究 ISO-ABPX 的力化学性质, 我们将 ISO-ABPX@PU 薄膜进行了液压处理. 如图 S5(b) 所示压缩时, PU 薄膜由浅黄色变为深红色. 颜色的转变表明螺旋环在压缩过程中出现了开环现象, 但具体打开了几个环还未知. 因此, 为研究其在液压下的开环机理. 我们通过观察随压力变化的紫外-可见吸收和 PL 光谱观察其力致变色行为. 与我们之前报道的 ABPX 不同的是在 PU 中的 ISO-ABPX 在液压下仅打开了单个螺旋环, 即得到 ISO-ABPX_{OC} 状态. 如图 2(b) 所示在紫外-可见光谱中, 压力从 0 MPa 升至 80 MPa, 523、560 nm 处的 2 个吸收带保持相同的上升趋势. 值得一提的是, 这 2 个吸收带与光致变色中的吸收带完全一致. 这些吸收带都属于 ISO-ABPX_{OC} 状态. 且无法检测到超过 600 nm 的吸收带, 证实了只有一个螺环在受力下断裂. 此外, 在图 2(d) 的 PL 光谱中可以观察到 590 nm 的荧光信号在压缩过程中显著增强.

因此, 无论是在液压下还是紫外照射下, ISO-ABPX 只有一个螺环被打开, 第二个螺环无法被打开.

2.2 ISO-ABPX@PMA-PU 的化学性质

多重网络弹性体由于其预拉伸效应, 使机载团的活化效率更高. 因此, 我们希望通过构建双网络来使 ISO-ABPX 打开 2 个螺环, 即得到 ISO-ABPX_{OO} 状态. 随后, 对 ISO-ABPX@PU 样品进行溶胀, 通过光聚合获得双网络 ISO-ABPX@PMA-PU.^[25] 通过傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱 (电子支持信息图 S8) 分析证明了 PMA/PU 互穿网络的成功构建. 在电子支持信息图 S9 中我们对 PU 和 PMA-PU 的机械性能进行了测试. 我们将样品切割成“狗骨头”形状, 并以 20 mm/min 的速度施加单轴拉伸. 断裂时的伸长被评估为 PMA-PU

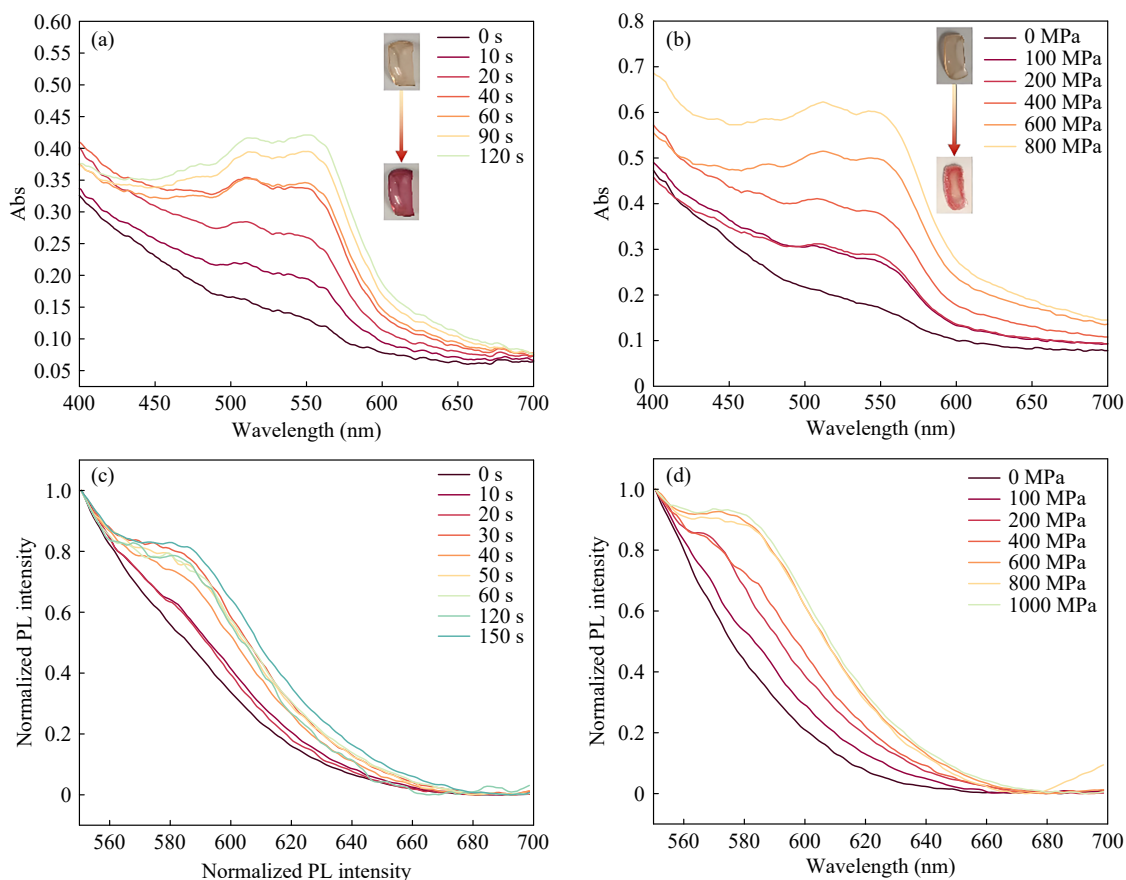


Fig. 2 Photochemical and mechanochemical reactivity of ISO-ABPX@PU. (a) Absorption spectra and (c) normalized fluorescence spectra of ISO-ABPX@PU at different irradiation time points; (b) Absorption spectra and (d) normalized fluorescence spectra of ISO-ABPX@PU under different pressures.

的237%，PU为454%。我们研究了ISO-ABPX@PMA-PU的光致变色和力致变色行为。在双网络中ISO-ABPX@PMA-PU的光致变色行为受到了极大抑制是由于自由体积急剧减少。如电子支持信息图S6(a)所示，PU薄膜在紫外线照射下60 s几乎没有颜色变化，而在电子支持信息图S6(b)中，PU薄膜在液压下表现出更加明显的颜色变化。在图3(a)紫外可见光谱中，随着紫外线照射60 s，光谱中未出现新的吸收带。对于液压下的紫外光谱图3(b)，523和560 nm的吸收带随着压力的增加出现显著增强，归功于双网络得预拉伸效应。但是，仍然无法观测到超过600 nm的吸收带，表明在双网络情况下仍无法生成ISO-ABPX_{OO}状态。这些实验数据进一步支持第二个螺环对ISO-ABPX来说相当稳定，难以打开。

2.3 ISO-ABPX@PU的恢复性质

ISO-ABPX@PU的光致变色和力致变色性在加热后均显示出良好的可逆性。如电子支持信息图S7所示在40 °C下加热几分钟后，所有深红色样

品都会恢复到原本的浅色。通过紫外可见吸收光谱监测所有恢复过程，如图4所示，ISO-ABPX_{CC}状态在光致和力致作用下转化为ISO-ABPX_{OC}状态。之后，ISO-ABPX_{OC}状态在加热下很快闭合了螺旋环，重新回到ISO-ABPX_{CC}状态。

2.4 ISO-ABPX的模拟计算

为了揭示力诱导的环开机制，ISO-ABPX的模型分子通过高斯16，采用受限几何模拟外力(CoGEF)方法进行计算，该方法先前已报道。基态能量通过密度函数理论(DFT)在B3LYP/6-31G*水平进行计算^[26]。最初计算了无约束分子的平衡构象，随后对平衡几何进行了优化。从不受约束分子的平衡几何(能量 $E=0$ kJ/mol)出发，截断结构末端甲基之间的距离以0.1或0.2 Å为增量增加，每一步能量被最小化。在能量-位移数据分布中，能量突然下降(energy drop)对应于环开过程或键断裂。ISO-ABPX分子在此过程中观察到2次能量突降。

如图5(b)所示优化构象显示点I和点II分别对应于ISO-ABPX_{CC}状态和ISO-ABPX_{OC}状态。从

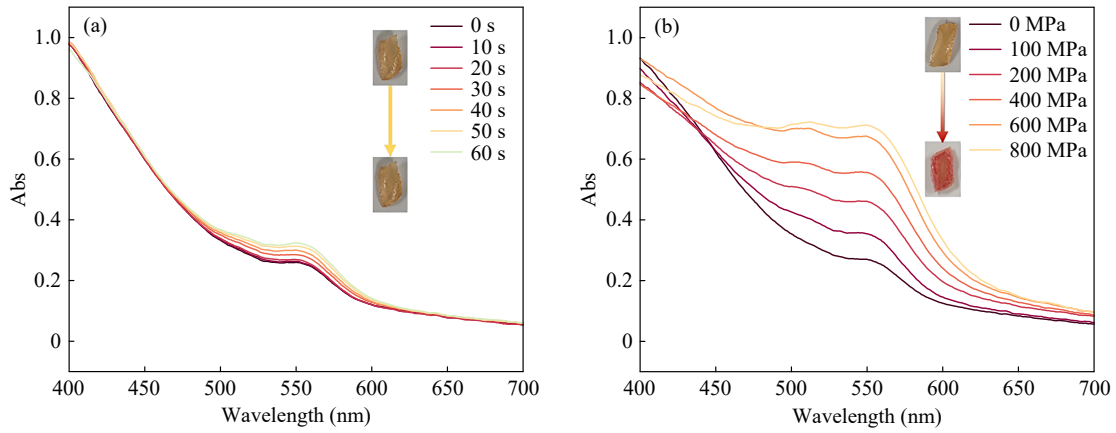


Fig. 3 Photochemical and mechanochemical reactivity of ISO-ABPX@PMA-PU. Absorption spectra of ISO-ABPX@PMA-PU under (a) different irradiation time points and (b) different pressures.

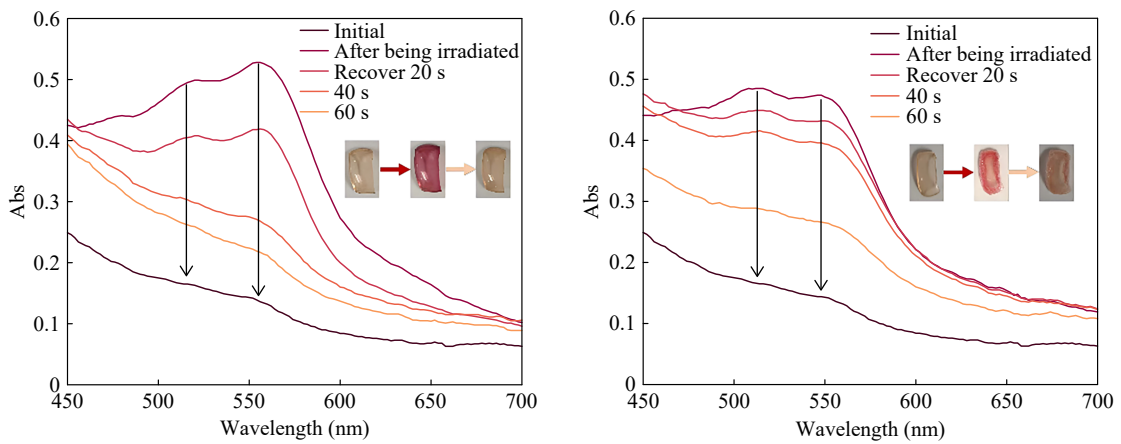


Fig. 4 Absorption spectra of (a) ISO-ABPX@PU after 60 s of ultraviolet irradiation, and the recovery process of (b) ISO-ABPX@PU monitored under a pressure of 1000 MPa. This recovery process was carried out at 40.

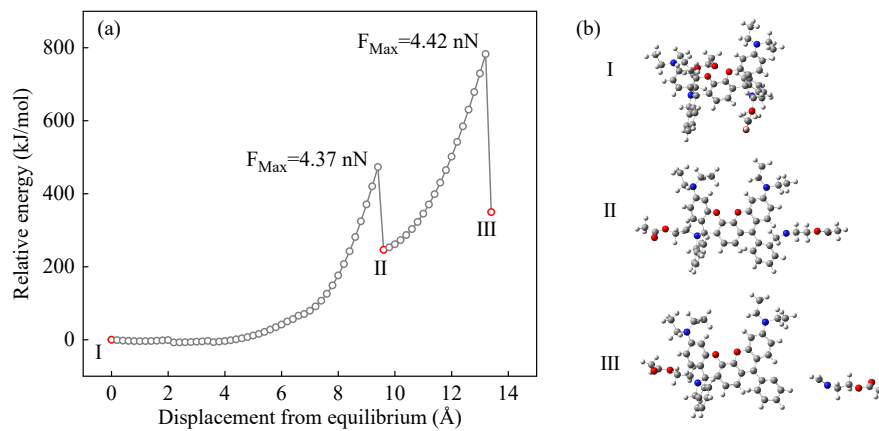


Fig. 5 (a) The energy-distance profile of model molecules in CoGEF computation; (b) The ring-opening processes of the model molecules ISO-ABPX simulated by in-creasing the distance between the carbon atoms in their terminal methyl groups.

图(a)可以看出断开螺环中C-N键所需的力为4.37 nN. 而点III对应的构象是分子开环的支链从分子上断裂分离的构型, 断链所需的力为4.42 nN. 但是, 即使另一个支链已经断裂, ISO-ABPX的

第二个螺环仍然没有打开. 因此, CoGEF模拟进一步验证了实验观察结果: ISO-ABPX可以通过力化学途径生成ISO-ABPX_{OC}状态, 而ISO-ABPX_{O0}状态则无法通过力化学途径形成.

3 总结

设计合成了一种基于邻苯二酚的邻苯二酚双联罗丹明新型双螺环力致变色基团 ISO-ABPX, 通过将其共价接入聚氨酯(PU)及双网络弹性体(PMA-PU)中, 系统探究了其在光与力学刺激下的变色行为与机理. 研究表明, ISO-ABPX 在紫外光照或压力作用下仅发生单一螺环的开环反应, 形成开闭态, 而第二个螺环在实验条件下保持稳定, 难以打开. 双网络结构的引入抑制了

光致变色响应是因为自由体积急剧减少, 但显著增强其力致变色性能这归功于预拉伸效应. 此外, ISO-ABPX@PU 体系在 40 °C 加热后能可逆恢复至初始闭环态, 表现出良好的循环使用性. 通过 CoGEF 模拟计算, 揭示了螺环 C—N 键断裂所需力约为 4.37 nN, 从能量角度佐证了实验观察到的单一螺环开环机制. 该工作不仅拓展了双螺环力致变色体系的家族, 也为发展具有多态、可逆响应特性的智能力学传感材料提供了新的分子设计思路与实验依据.

REFERENCES

- 1 Li, M. X.; Chen, L. L.; Li, Y. R.; Dai, X. B.; Jin, Z. K.; Zhang, Y. C.; Feng, W. W.; Yan, L. T.; Cao, Y.; Wang, C. Superstretchable, yet stiff, fatigue-resistant ligament-like elastomers. *Nat. Commun.*, **2022**, 13(1), 2279.
- 2 Chen, J. Z.; Lin, F. X.; Guo, D. M.; Tang, T. Y.; Miao, Y. L.; Wu, Y. W.; Zhai, W. T.; Huang, H. H.; Chi, Z. G.; Chen, Y. M.; Yang, Z. Y. *In situ* reversible and robust mechano-responsive ultralong phosphorescence of polyurethane elastomer. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(50), 2409642.
- 3 Li, X. F.; Zou, W. S.; Zhao, W. S.; Sun, Y. D.; Tang, A. Y.; Zhang, S. F.; Niu, W. B. Weak covalent bonds and mechanochemistry for synergistic self-strengthening of elastomers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, 147(5), 4357–4364.
- 4 Cheng, X.; Hu, H.; Wu, Y.; Ma, Z. M.; Ma, Z. Y. Photo-gated polymer mechanochromism from excited-state intramolecular proton transfer. *Chem. Commun.*, **2023**, 59(47), 7236–7239.
- 5 Wu, Y.; Cheng, X.; Hu, H.; Hu, S.; Ma, Z. M.; Ma, Z. Y. Impact of polymer matrix on polymer mechanochromism from excited state intramolecular proton transfer. *Chin. J. Chem.*, **2024**, 42(6), 611–616.
- 6 Chen, Y. L.; Sommer, M.; Weder, C. Mechanochromic polymers. *Macromol. Rapid Commun.*, **2021**, 42(1), 2000685.
- 7 Willis-Fox, N.; Watchorn-Rokutan, E.; Rognin, E.; Daly, R. Technology pull: scale-up of polymeric mechanochemical force sensors. *Trends Chem.*, **2023**, 5(6), 415–431.
- 8 Chen, X. Y.; Chen, J. Y.; Song, X. Y.; Du, T. J.; Deng, X. R.; Deng, Z. P.; Hu, X. G.; Zeng, X. P.; Yang, Z.; Yang, H.; Lan, R. C. Bioinspired mechanochromic liquid crystal materials: From fundamentals to functionalities and applications. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(50), 2403766.
- 9 Li, Y. J.; Zhang, F. H.; Liu, Y. J.; Leng, J. S. A tailorable series of elastomeric-to-rigid, selfhealable, shape memory bismaleimide. *Small*, **2024**, 20(15), 2307244.
- 10 Izak-Nau, E.; Campagna, D.; Baumann, C.; Göstl, R. Polymer mechanochemistry-enabled pericyclic reactions. *Polym. Chem.*, **2020**, 11(13), 2274–2299.
- 11 Ritter, V. C.; McDonald, S. M.; Dobrynin, A. V.; Craig, S. L.; Becker, M. L. Mechanochemistry and strain-induced crystallization in thiol-yne-derived stereoelastomers. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(41), 2302163.
- 12 Robb, M. J.; Kim, T. A.; Halmes, A. J.; White, S. R.; Sottos, N. R.; Moore, J. S. Regioisomer-specific mechanochromism of naphthopyran in polymeric materials. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(38), 12328–12331.
- 13 Zhang, H.; Gao, F.; Cao, X. D.; Li, Y. Q.; Xu, Y. Z.; Weng, W. G.; Boulatov, R. Mechanochemistry and mechanical-force-triggered cross-linking from a single reactive moiety incorporated into polymer chains. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(9), 3040–3044.
- 14 McFadden, M.; Robb, M. J. Force-dependent multicolor mechanochromism from a single mechanophore. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141(29), 11388–11392.
- 15 Sun, Z. Y.; Li, Y. R.; Wu, M. J.; He, W. Y.; Yuan, Y.; Cao, Y.; Chen, Y. L. A rhodamine-spiropyran conjugate empowering tunable mechanochromism in polymers under multiple stimuli. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(45), e202411629.
- 16 McFadden, M. E.; Osler, S. K.; Sun, Y.; Robb, M. J. Mechanical force enables an anomalous dual ring-opening reaction of naphthodipyran. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(49), 22391–22396.
- 17 Ma, Z. Y.; Li, A. S.; Huang, L. L.; Qiu, Y. X.; Xu, S. P.; Xu, W. Q.; Jia, X. R. Photochromism of aminobenzopyrano-xanthene with different fluorescent behavior in solution and the crystal state. *J. Mater. Chem. C*, **2019**, 7(2), 275–280.

- 18 Hu, H.; Cheng, X.; Ma, Z. M.; Wang, Z. J.; Ma, Z. Y. A double-spiro ring-structured mechanophore with dual-signal mechanochromism and multistate mechanochemical behavior: non-sequential ring-opening and multimodal analysis. *Polym. Chem.*, **2022**, 13(38), 5507–5514.
- 19 Wu, M. J.; Li, Y. R.; Yuan, W.; De Bo, G.; Cao, Y.; Chen, Y. L. Cooperative and geometry-dependent mechanochromic reactivity through aromatic fusion of two rhodamines in polymers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(37), 17120–17128.
- 20 Liu, F.; Li, X. C.; Li, J.; Xue, Q.; Chen, J.; Wang, Z. Q.; Liu, R. F.; Luo, W. Z.; Lai, W. Y. Cable-confined elastomers with spatially decoupled sheath-core architecture for highly efficient intrinsically stretchable organic light-emitting diodes. *Macromolecules*, **2026**, 59(1), 251–258.
- 21 Li, X. C.; Yao, L. Q.; Song, W.; Liu, F.; Wang, Q.; Chen, J.; Xue, Q.; Lai, W. Y. Intrinsically stretchable electroluminescent elastomers with self-confinement effect for highly efficient non-blended stretchable OLEDs. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(2), e202213749.
- 22 Wan, Y.; Li, X. C.; Yuan, H. T.; Liu, D. X.; Lai, W. Y. Self-healing elastic electronics: materials design, mechanisms, and applications. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(27), 2316550.
- 23 Wan, Y.; Li, X. C.; Xue, Q.; Lai, W. Y. Design, synthesis and properties of self-healing luminescent elastomers with hydrogen-bonded side-chain-modified conjugated polymer backbones. *Acta Polymerica Sinica*, **2024**, 55(6), 688–697.
- 24 Li, Y. J.; Hu, H.; Zhou, J. Y.; He, N.; Zhuang, Q. Y.; Cheng, X.; Chen, M. Z.; Ma, Z. M.; Wu, W.; Ma, Z. Y. Difference between mechanochromism and photochromism of aminobenzopyranoxanthene in single-network and double-network elastomers. *Macromolecules*, **2025**, 58(12), 6341–6349.
- 25 Cheng, X.; Hu, H.; Bu, L. J.; Wu, Y.; Ma, Z. M.; Ma, Z. Y. Suppressive photochromism and promotive mechanochromism of rhodamine mechanophore by the strategy of poly(methyl acrylate)/polyurethane interpenetrating polymer network. *ACS Macro Lett.*, **2024**, 13(3), 308–314.
- 26 Klein, I. M.; Husic, C. C.; Kovács, D. P.; Choquette, N. J.; Robb, M. J. Validation of the CoGEF method as a predictive tool for polymer mechanochemistry. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(38), 16364–16381.

Research Article

Mechanochromism and Photochromism of Catechol-bridged Double Rhodamine in Elastomer

Shi-chao Lian¹, Huan Hu^{1,2}, Bing-jian Zhang¹, Yong-jie Li¹, Jun-Teng Liu¹, Zhi-jian Wang³, Zhi-yong Ma^{1*}

⁽¹⁾State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 10029

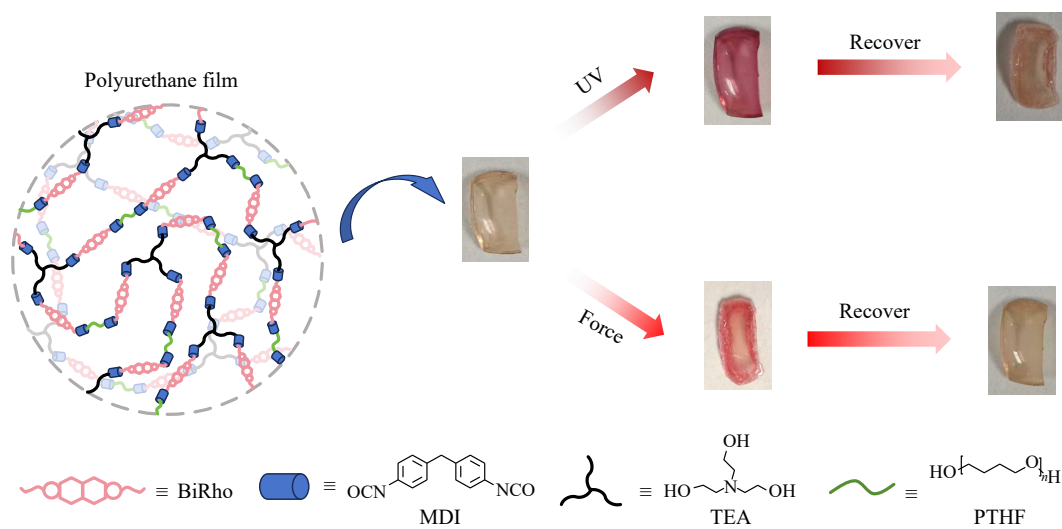
⁽²⁾College of Engineering, Peking University, Beijing 100871

⁽³⁾School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191

Abstract In this work, a novel double-spiro mechaophore ISO-ABPX fused be catechol was designed and synthesized, and its photochromic and mechanochromic behaviors and mechanisms in polyurethane (PU) and double-network elastomer (PMA-PU) were systematically investigated. It was found that under both 365 nm ultraviolet light irradiation and external pressure, ISO-ABPX only underwent the ring-opening reaction of a single spiro group, generating the open-closed state (ISO-ABPXOC), which showed characteristic absorption bands at 520 and 557 nm, accompanied by a significant enhancement of fluorescence at 592 nm. The second spiro ring remained stable under both light and mechanical stimuli and was difficult to open. By constructing a double-network structure (PMA-PU), the photochromic response of the material was significantly suppressed, while the mechanochromic behavior remained prominent, demonstrating its selectivity in response to stimuli. The study also revealed that the ISO-ABPX@PU system reversibly returned to the initial closed-ring state after heating at 40 °C, indicating good reversibility. Theoretical calculations (CoGEF) further revealed that the force required to break the C–N bond of the spiro group was approximately 4.37 nN, which supports the experimentally observed

* Corresponding author: Zhi-yong Ma, E-mail: mazhy@mail.buct.edu.cn

single spiro ring-opening pathway from an energy perspective. This work not only expands the structural types of bis-spiro force-responsive molecules but also provides new molecular design strategies and experimental evidence for the development of intelligent mechanical sensing materials with reversible and multi-state response properties.



Keywords Double-spiro mechanophore; Polymer mechanochemistry; Mechanochromism; Photochromism; Double-network elastomer