科学通报 2026 年 第 71 卷 第 26 期: 6175 ~ 6195
评 述
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

氢键有机框架在光动力抗菌中的研究进展

李杉杉, 冯薇薇, 焦帅, 蔡雷*

新疆农业大学化学与化工学院, 乌鲁木齐 830052

* 联系人, E-mail: lcai@xjau.edu.cn

2025-12-27 收稿, 2026-02-12 修回, 2026-04-07 接受, 2026-04-09 网络版发表

中央引导地方科技发展专项资金(ZYYD2024ZY10)、国家自然科学基金(22565033)、新疆维吾尔自治区天池英才引进计划-青年博士项目(2225ZZQRCXM)、新疆维吾尔自治区高校科研计划(XJEDU2025P041)和新疆农业大学大学生创新创业项目(DXSCX2025206)资助

摘要 氢键有机框架(hydrogen-bonded organic frameworks, HOFs)是一类由有机分子通过氢键等弱相互作用自组装形成的晶态多孔材料, 因其合成条件温和、生物相容性优良、结构可调、易于加工且可功能化等优点, 在多个领域展现出巨大应用潜力, 尤其在光动力抗菌领域. 本文系统梳理了提升HOFs稳定性的四大策略, 包括π-π堆积、互穿网络、化学交联和电荷辅助. 其次, 重点综述了HOFs在光动力抗菌领域中的最新研究进展, 涵盖抗菌机理、材料的设计与优化、复杂环境中的应用以及材料体系创新等方面. 最后, 针对HOFs在生理环境长期稳定性不足、光敏性能有待提升等现存挑战, 对其在光动力抗菌方面的发展前景进行了展望, 提出应聚焦于多功能协同平台搭建、材料智能设计及跨领域应用场景拓展, 以推动HOFs向临床及实用化方向发展.

关键词 氢键有机框架, 稳定性, 光动力抗菌, 活性氧物种

氢键有机框架材料(hydrogen-bonded organic frameworks, HOFs)[1]是由有机分子构筑基元通过氢键、π-π堆积及范德华力等分子间弱相互作用力自组装形成的一类新兴的晶态多孔材料. 与金属-有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)[2~5]和共价有机框架(covalent organic frameworks, COFs)[6,7]相比, HOFs具有优异的溶液可加工性、良好的生物相容性、环境友好性、自修复和再生能力[8~11]的特点. 在气体存储与分离[12~16]、光催化[17~22]、化学传感[23~27]、质子传导[28~32]和生物医药[33~36]等多个领域展现出巨大潜力, 尤其是在光动力抗菌[37~39]领域展现出独特的优势. 相较于MOFs和COFs, HOFs完全由有机分子通过氢键组装, 不含任何金属成分, 这从根本上避免了金属离子潜在的生物毒性, 使其在伤口敷料、体内抗菌等生物医学应用中更具安全优势. 同时, 其动态可逆的氢键网络赋予材料良好的刺激响应性, 能通过pH或光照智能调控抗菌活性. 此外, HOFs的纯有机骨架更易于直接整合高效有机光敏剂(如卟啉), 优化单线态氧(singlet oxygen, $^1O_2$)产率. 因此, HOFs在需要高生物相容性和智能响应的生物医学领域展现出不可替代的独特优势(图1).

光动力抗菌作为一种非侵入性的治疗手段, 通过光敏材料在特定波长光照下产生活性氧物种(如$^1O_2$). 这些高反应活性的物质能无差别地氧化破坏微生物的细胞结构或生物大分子, 从而实现对细菌等微生物的高效杀灭[38,39]. 但是, 传统光动力抗菌的临床应用受限于组织穿透深度浅[40]、氧依赖性高以及靶向性不足[41]等固有挑战. 基于HOFs的新型光敏材料为应对这些挑战提供了新思路: 其一, HOFs可调的吸光性能有助于改善光利用效率与潜在穿透性; 其二, HOFs可精确设计的孔道与优异的电子传输能力能够促进系间窜越并抑制电子-空穴复合, 从而有望显著提高$^1O_2$的量子

引用格式: 李杉杉, 冯薇薇, 焦帅, 等. 氢键有机框架在光动力抗菌中的研究进展. 科学通报, 2026, 71: 6175–6195
Li S, Feng W, Jiao S, et al. Hydrogen-bonded organic frameworks for photodynamic antimicrobial applications (in Chinese). Chin Sci Bull, 2026, 71: 6175–6195, doi: 10.1360/CSB-2025-5974

© 2026《中国科学》杂志社

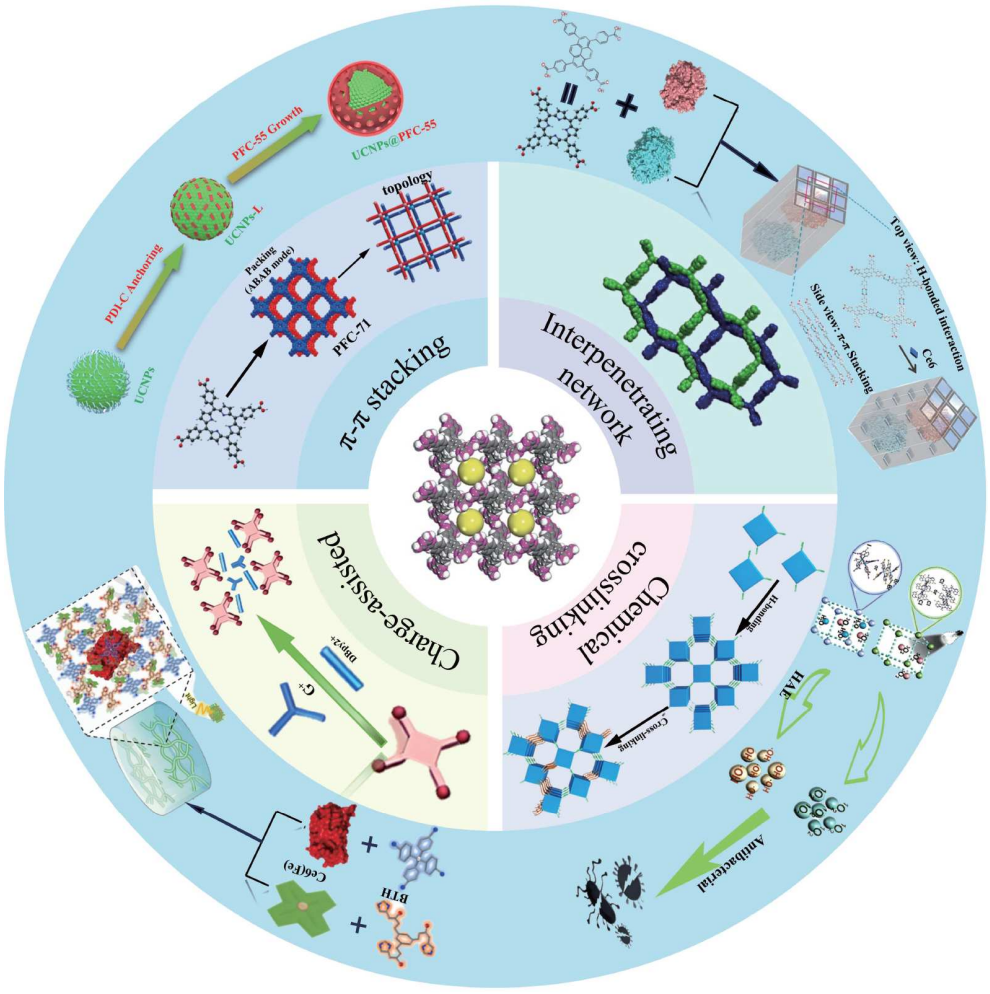


图 1 (网络彩色版)HOFs的稳定性提升策略及在光动力抗菌中的代表性应用综述图

Figure 1 (Color online) Schematic overview of stability enhancement strategies and representative photodynamic antibacterial applications of HOFs

产率[34~36,42~44]; 其三, HOFs独特的溶液加工性与易于功能化的表面, 便于集成“被动靶向”与“主动靶向”策略, 以增强其在病灶部位的富集. 因此, HOFs被视为一类极具潜力克服传统光动力抗菌瓶颈的理想材料. HOFs材料由于氢键键能较弱(10~40 kJ/mol)且没有方向性, 固有稳定性面临巨大挑战, 这极大制约了其广泛应用. 然而, 在光动力抗菌领域, HOFs凭借其独特的性质反而被赋予了更多的机遇. 一方面, 相对温和的抗菌应用场景(如伤口敷料), 为一些稳定性适中的HOFs提供了用武之地. 但矛盾点在于, 若要实现高效、持久、可循环利用的抗菌活性乃至拓展到更复杂的体内抗菌场景, HOFs的长期结构稳定性与功能鲁棒性仍然是亟待突破的核心瓶颈. 因此, 系统性地梳理并探讨HOFs的稳定化策略; 并进一步探讨HOFs在光动力抗菌领域的最新研究进展, 为材料科学与生物医药等交叉学科的研究者提供有益的参考.

1 HOFs发展简史

1969年, Duchamp与Marsh[45]首次报道了均苯三甲酸通过O–H···O氢键自组装形成的二维蜂窝状网络结构, 这一发现揭示了氢键驱动构建有序结构的潜力, 为后续框架材料的设计奠定了基础. 1987年, Herbstein等人[46]以长链烷烃和伯醇为模板, 制备了基于均苯三酸的非互穿氢键网络, 形成连续通道, 开启了超大通道氢键网络材料新方向. 1988年, Ermer[47]将1,3,5,7-金刚烷四甲酸组装出五重互穿的三维氢键网络, 由于互穿结构的形成显著增强了氢键网络的强度, 但其不具有多孔性. 1991年, Wuest[48]首次合成了多孔性的三维氢键

网络，为多孔氢键网络的设计提供了构造基元范式. 1997年, Wuest团队[49]进一步报道了稳定的三维多孔网络, 证实了氢键网络多孔结构的可行性. 这些早期研究在很大程度上推动了多孔HOFs的发展. 直到2011年, 陈邦林等人[50]正式提出HOFs的概念并报道了第一个具有永久孔隙的HOFs材料(即HOF-1), 该材料在室温下可作为固体吸附材料, 实现对乙炔和乙烯的高选择性吸附分离, 推动了HOFs领域的研究重心从结构构建逐渐向功能开发转变. 如图2梳理了HOFs前期发展, 以及在光动力抗菌方面具有代表性的研究工作.

2 稳定HOFs的构建策略

HOFs是一种由有机构筑单元通过氢键等非共价作用力自组装形成的晶态多孔材料, 因其合成条件温和、结构可调及良好的溶液可加工性而备受关注. 然而, 氢键固有的弱键能和动态可逆性导致HOFs的热稳定性和化学稳定性不足, 严重制约了其实际应用. 为攻克这一难题, 科研工作者们发展出了一系列行之有效的稳定化策略来提升HOFs的整体稳定性. 本文主要探讨以下四种典型的HOFs稳定化策略, 这些策略从不同维度增强了HOFs的骨架稳定性, 为其迈向实际应用奠定了坚实的基础.

2.1 π-π堆积策略

π-π堆积是HOFs稳定化的重要驱动力之一, 其关键在于利用含有大π共轭结构的构筑单元之间的层间堆积作用(图3(a))[51]. 这种作用力不仅增强了框架在二维平面内的结构导向性, 更重要的是它还在层间产生了显著的范德华相互作用, 从而有效抵抗因客体分子脱除或外界刺激引起的孔道塌陷. 并且, 由于芳香大π共轭体系的相对惰性和低溶解度, 由此构筑的HOFs具备优异的热稳定性以及对有机溶剂和酸性、碱性水溶液的耐受性.

曹荣、刘天赋研究团队[36]采用1,3,6,8-四(对苯甲酸)芘(H_4TBAPy)构筑基元制备了PFC-1(图3(b)). 在PFC-1结构中, 每个H_4TBAPy分子通过羧基互补氢键与四个相邻的H_4TBAPy分子连接, 形成具有***sql***拓扑的2D氢键层. 由于几何形状匹配, 芘骨架和四个苯甲酸臂分别与邻层的H_4TBAPy分子以AA模式完美堆积. PFC-1具有高度稳定性, 在浓盐酸中处理至少117天后其晶态仍保持不变[36]. 李鹏等人[52]采用相同的策略制备了一系列同构HOFs, HOF-10*x*(*x*=0, 1, 2), 其包含芘骨架和不同长度的羧酸(图3(c)). HOF-102在该系列中表现出最佳的热稳定和化学稳定性, 其热分解温度高达300°C, 并且在pH 1~14的溶液中均保持稳定.

刘天赋等人[53]通过对卟啉中心进行金属化处理制备了两种稳定的HOFs(PFC-72和PFC-73)(图S1), 它们相较于卟啉中心未被金属化的PFC-71, 表现出更高的BET比表面积与孔容, 且展现出更高的稳定性. 结构表征及理论计算表明, 金属化处理后HOFs的层间轨道重叠区域增大, 极大地改善了其结构稳定性. 在此基础上, 赵春建等研究人员[21]成功设计了一种新型基于钴卟啉基HOF(PFC-72)的光催化剂PFC-72/TiO_2, 可用于高效降解废水中的典型抗生素磺胺嘧啶(sulfadiazine, SDZ). 该研究采用分子桥(4-PySH), 将HOF(PFC-72)与半导体(TiO_2)进行化学耦合, 构建了Z型异质结, 不仅抑制了HOFs框架的解离, 增强了π-π堆积作用, 还扩宽了光响应范围, 增强组分间的电子耦合, 同时保留了各自

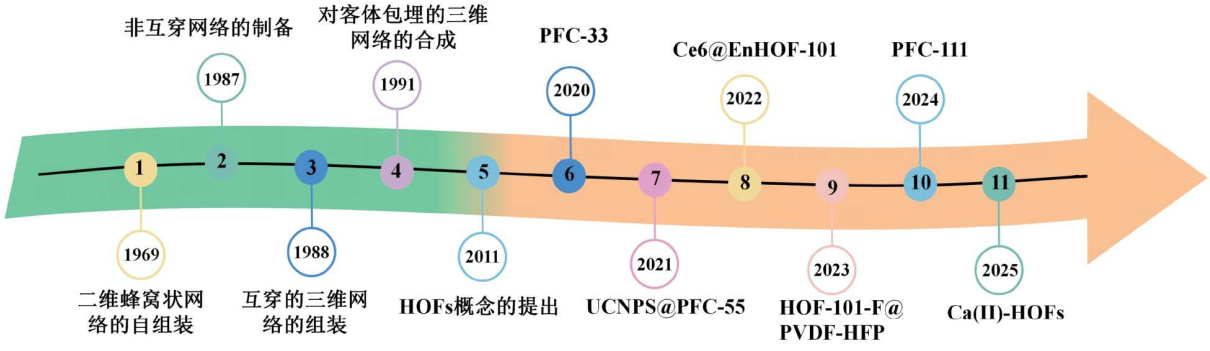


图 2 (网络彩色版)HOFs发展历程中的里程碑与在光动力抗菌应用的代表性研究进展时间轴

Figure 2 (Color online) Timeline of milestones in the development of HOFs and representative research progress timeline in photodynamic antibacterial applications

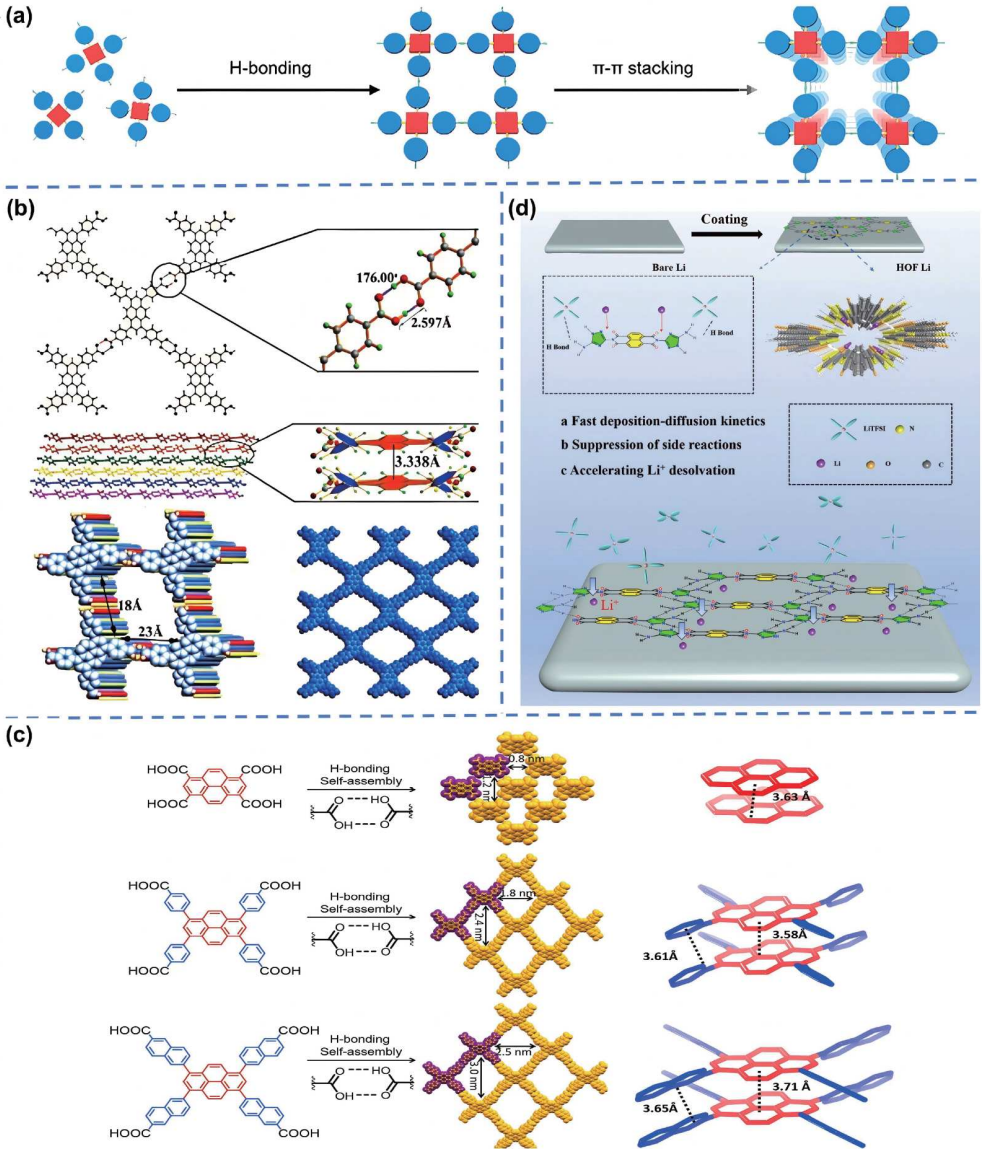


图 3 (网络彩色版)基于π-π堆积策略的稳定HOFs组装及应用. (a) π-π堆积策略[51]. (b) PFC-1的晶体结构视图及多孔框架的示意图[44]. (c) HOF-100、HOF-101和HOF-102的合成及结构示意图[52]. (d) 裸露锂与HOF修饰的锂离子积累的示意图[54]

Figure 3 (Color online) Assembly and applications of stable HOFs via π-π stacking. (a) π-π stacking[51]. (b) Crystal structure of PFC-1 view of the structure and the representation of the porous framework[44]. (c) Synthesis schemes and corresponding microstructural diagrams of HOF-100, HOF-101 and HOF-102[52]. (d) Schematic of Li^+ accumulation on bare lithium and HOF-modified Li metal anode[54]

的氧化还原能力. 此外, 材料的高比表面积和孔隙分布有利于应力分散, 降低了局部结构坍塌风险. PFC-72/TiO_2表现出更优异的热稳定性, 尤其在600°C以下的热稳定性得到显著提升, 且在复杂的水体环境中展现出优异的稳定性和可回收性, 显示出良好的实际应用潜力.

近年来, 电池行业迅速发展. 王勇等人成功将HOFs应用于锂电池负极材料, 构筑了高性能的人工界面层[54](图3(d)). 这一设计的成功, 关键在于利用了刚性萘环骨架间的π-π堆积以增强整体结构的稳定性和导电性. 同时, 整个骨架富含C=O、C=N及-NH_2基团构筑的有序氢键网络, 在提供丰富的亲锂位点的同时, 也赋予了材料潜在的自修复能力. 该HOFs材料具备优异的热稳定性(>400°C)与电化学稳定性, 为其在实际电池系统中的可靠应用奠定了坚实基础.

2.2 互穿网络策略

互穿网络策略是一种通过构建多个相互缠绕但独

立存在的框架拓扑，以“机械互锁”的方式提升HOFs稳定性的方法(图4(a))[25,55~60]. 尽管框架互穿牺牲了HOFs的部分孔径和孔容，但很大程度上提高了框架的稳定性[61]. 如在一定程度上增强机械强度[62,63]、实现多重弱相互作用协同[64,65]和孔隙环境可调性[51,64,66]. 另一方面，框架拓扑之间的相互缠绕限制了彼此的移动，使

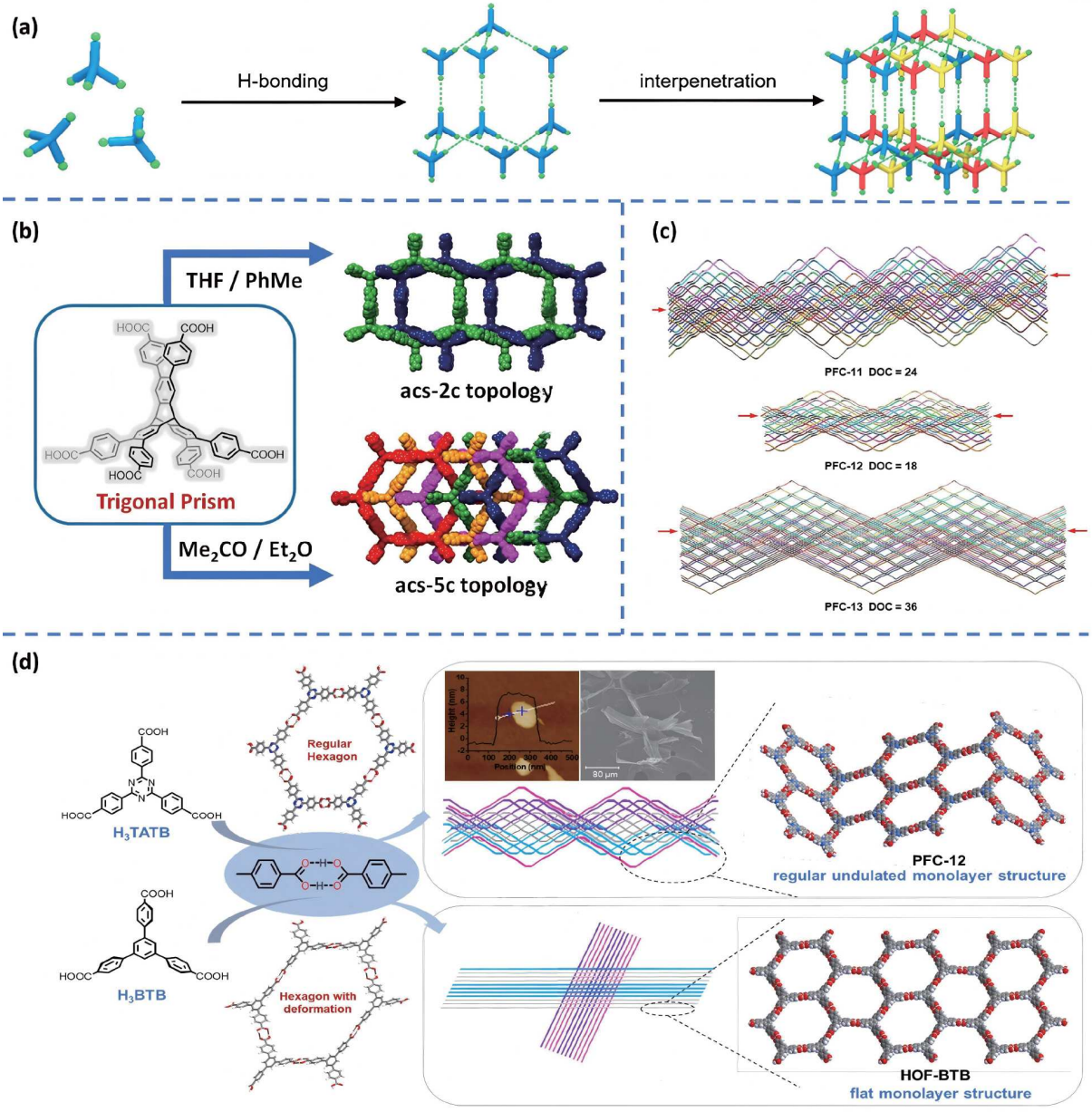


图 4 (网络彩色版)HOF网络结构的互穿拓扑与纠缠性质. (a) 互穿网络策略[51]. (b) 配体自组装分离出两种分别具有二重和五重互穿的***acs***网络PETHOF-1和PETHOF-2[55]. (c) 化学结构示意图、获得的六方蜂窝状晶格、由H_3TATB(上图)和H_3BTB(下图)构筑形成的单层网络及聚索烷网络. PFC-12结晶过程中上清液溶质的原子力显微镜(AFM)和扫描电子显微镜(SEM)图像(内插图)及(d) 纠缠的几何性质(以红色层为参照的纠缠度DOC)以及单波浪层的几何性质[60]

Figure 4 (Color online) Interpenetration topology and entanglement properties of HOF network structures. (a) Interpenetration[51]. (b) Ligand self-assembly isolates two types of ***acs*** networks with two-fold and five-fold interpenetration, namely PETHOF-1 and PETHOF-2, respectively[55]. (c) Schematic diagram of chemical structures, the obtained hexagonal honeycomb lattice, monolayer networks constructed from H_3TATB (above) and H_3BTB (below), and the polycatenane network. Atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM) images (inset) of the solute in the supernatant during the crystallization process of PFC-12 and (d) geometric properties of entanglement (degree of catenation, DOC, with the red layer as reference) and geometric properties of a single wavy layer[60]

整个结构更难发生解体.

Stoddart等人[55]提出了典型的三维HOFs中的“互穿异构”现象. 他们通过调控三蝶烯基六羧酸单体H_6PET自组装条件, 成功控制了晶体的互穿程度. 分离出两种分别具有二重和五重互穿的***acs***网络PETHOF-1和PETHOF-2作为互穿异构体, 两者的BET比表面积均大于1100 $m^2\ g^{-1}$(图4(b)), 虽然刚性强度明显增强, 但是其动态稳定性有待提高.

HOFs的结构主要由两部分构成, 一是作为骨架的分子构筑单元, 二是连接这些骨架的氢键相互作用单元, 二者缺一不可. 改变其中任何一个部分, 都可能导致材料的整体结构发生显著差异. 2020年, 刘天赋团队[60]系统研究了具有相同氢键作用模式但骨架几何形状不同的配体对HOFs结构的影响. 如图4(d)所示, H_3TATB是具有共轭结构的平面分子, 而H_3BTB是非平面分子. 由H_3TATB构建的PFC-12结构起伏, 而由H_3BTB构建的HOF-BTB则较为平坦(图4(d)). 这种结构差异很可能源于H_3BTB配体本身的轻微扭曲, 表明骨架几何形状的微小变化即可引发框架整体拓扑的显著变化. 进一步地, 由H_3TATB衍生的PFC-11、PFC-12与PFC-13, 虽源于相同配体, 却因合成溶剂极性不同而表现出迥异的稳定性. 其中, 在高极性溶剂中合成的PFC-13, 其结构复杂度(DOC = 36)与贯穿稳定性(IS = 35)均达到创纪录水平, 展现出最优的框架稳定性.

刘天赋团队[25]受生物DNA结构中类2-吡啶酮化合物构筑稳定氢键网络的启发, 成功构建了基于2-吡啶酮单元的稳定HOFs材料PFC-65. 该材料通过氢键自组装形成具有***hcb***拓扑的四重互穿结构, 其互补氢键模式和高度互穿的网络显著增强了框架稳定性. 具体表现为: PFC-65在280°C高温下仍保持结构完整性; 在pH 2~13的溶液中浸泡3天后晶体结构未见明显变化; 在多种有机溶剂中均能保持稳定并可实现可控组装, 有效克服了HOF材料合成中常见的相变问题. 活化后的PFC-65a仍保持良好的结晶状态, 表现出优异的机械稳定性.

王红明团队[56]创新性地引入1,8-萘内酰亚胺作为一种新型氢键给受体, 将其与双咔唑中心结合, 成功构建了一类三维HOFs. 该团队巧妙设计出一种具有11重互穿***dia***拓扑结构的模型系统(图S2(b)), 借此首次利用SCXRD、PXRD、FTIR等多种手段清晰捕捉并深入阐释了HOF中由亚稳态向稳态转变的自校正过程(图S2(a)). 初始合成的NCU-HOF1处于亚稳态, 其中部分Np单元以单体形式存在; 在脱溶剂处理后, 结构发生显著的“交叉门”式近180°旋转, 进而引发了氢键的重排与自我校正, 最终形成完全为二聚化连接的稳定相NCU-HOF1a. NCU-HOF1a表现出优异的性能: 具有永久孔隙率、高化学稳定性与热稳定性. 其在强极性溶剂、强酸(pH 1)、强碱(pH 13)环境中均可保持结构完整性, 热分解温度高于578 K. 此外, NCU-HOF1a在乙烯吸附与荧光传感方面显示出良好性能, 实现了从基础机理研究到功能应用的跨越. 这项研究不仅拓展了氢键给受体构筑基元的种类, 也为理解亚稳态HOFs的固态结构转变机制提供了重要参考, 也为动态共价自适应材料的设计提供了新思路.

2.3 化学交联策略

化学交联策略是指在动态的氢键网络中引入不可逆的共价键, 从而构建兼具动态可逆性与静态稳定性的杂化框架. 常见的策略是通过在HOFs单体分子上引入发生后合成氧化聚合、光二聚或点击化学反应的基团, 在一定的条件下发生交联反应, 在HOFs的结构中形成额外的共价键, 从而增强其机械稳定性和化学稳定性(图5(a))[61,67~70]. 例如, Ke研究团队[69]首次通过结晶态共价交联构建氢键交联有机框架(H_COFs), 将HOFs的氢键动态可调性与COFs的共价稳定性相结合, 突破传统HOFs易失稳、COFs刚性大的瓶颈(图5(d)). 此研究采用乙二硫醇与H_COF-1前体以8:1的比例进行交联反应, 成功制备出高度交联的聚合物H_COF-1. 尽管高度交联在一定程度上限制了材料的形变能力, 但二硫醚交联键固有的柔性赋予了H_COF-1独特的动态响应特性: 在吸附I_2后, 材料可发生膨胀以容纳更多客体分子; 而在碘释放后, 其晶体结构能够恢复至原始状态, 展现出优异的弹性行为. 尽管该文未直接提及自修复性能, 但鉴于二硫醚键在特定条件下可发生动态断裂与重组, H_COF-1在理论上具备潜在的自修复能力. 交联后的H_COF-1仍保留了HOFs的动态本质, 具体表现为客体分子诱导下的弹性形变(膨胀/收缩)与结构可逆性(晶态-无定形态-晶态转变), 从而被定义为一种弹性结晶有机框架, 突破了传统多孔材料固定孔径的限制(图5(c)).

Ke等人[68]在上述研究的基础上, 通过光化学交联策略实现了H_COFs的可控合成, 系统考察了不同链长的二硫醇交联剂对材料性能的影响, 发现其可调控产物的交联密度与拓扑结构. 合成的H_COF-2、H_COF-3和H_COF-4(图5(b)), 动态响应机制与H_COF-1相似, 且均保

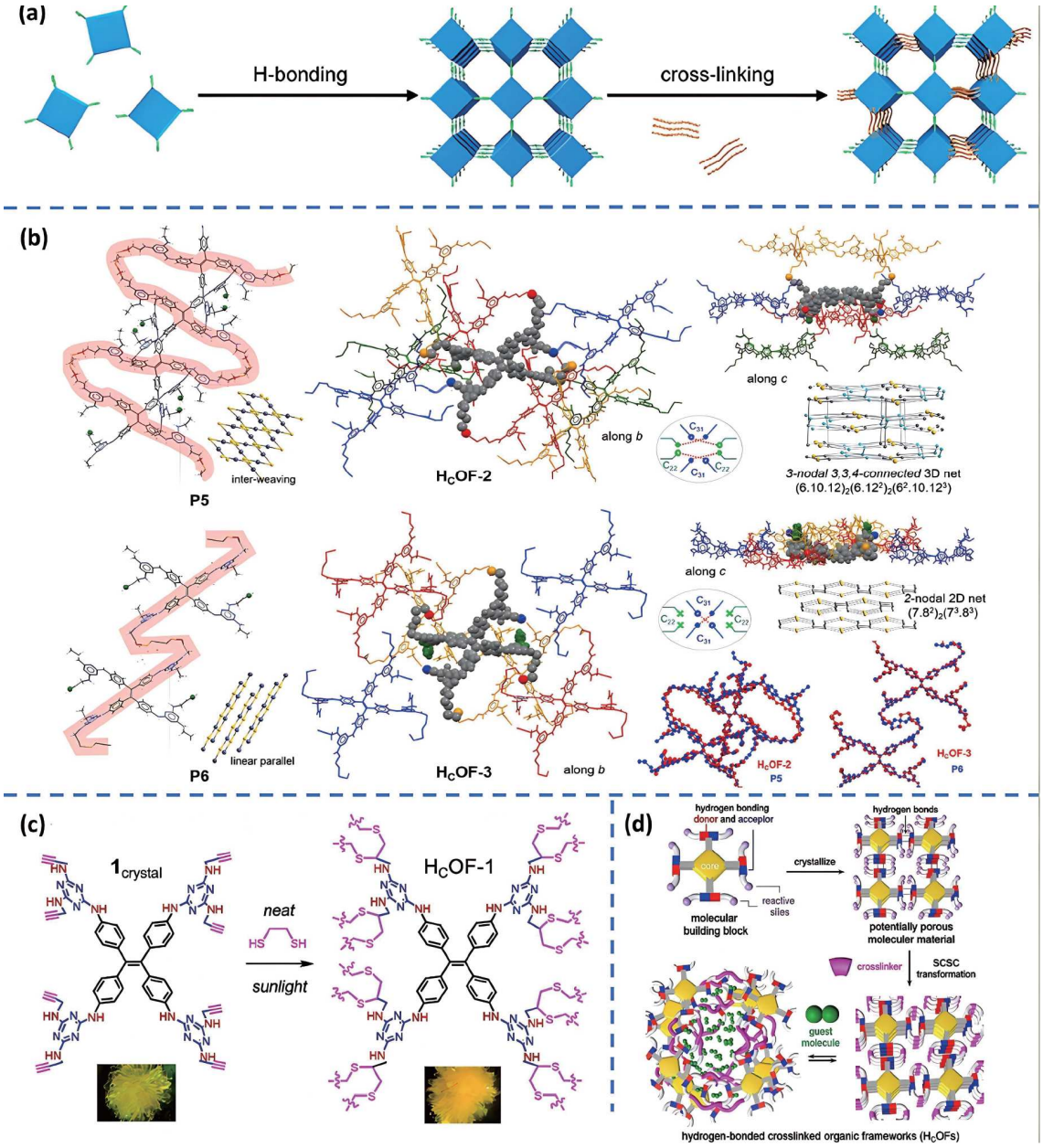


图 5 (网络版彩色)基于化学交联策略的H_COFs合成及弹性响应示意图. (a) 化学交联策略[51]. (b) P5和P6通过交联形成H_COF的示意图[68]. (c) 从$1_{crystal}$合成H_COF-1. (d) H_COFs通过SCSC转变的设计示意图[69]

Figure 5 (Color online) Schematic diagram of H_COFs synthesis based on chemical cross-linking strategy and their elastic response. (a) Cross-linking modification[51]. (b) Schematic representation of P5 and P6 forming an H_COF by cross–linking[68]. (c) Synthesis of H_COF-1 from $1_{crystal}$. (d) Illustration of the design of H_COFs through SCSC transformation[69]

持了HOFs的固有特性. 该研究同时指出, 交联密度与材料性能呈负相关: 交联密度越高, 材料的刚性与稳定性越强, 但其动态响应性则相应降低. 此项工作突破了COFs刚性结构的局限, 通过氢键预组装与柔性交联的协同, 实现了单晶有序性与动态响应的统一, 为高性能吸附材料的设计开辟了新途径. Ke和Samanta等人[70]基于上述研究在结构设计、响应机制、客体适应性和动态性能等方面有了显著改进与升级. 合成的H_COF-6展现出超动态特性, 其动态响应源于阴离子簇($(HSO_4^-)_3$/(HSO_4^-))的原位生成. 当吸附苯酚等客体分子时, H_COF-6中阴离子簇间的静电排斥力被破坏, 促使材料快速膨胀; 而去除客体后, 阴离子簇与结晶度可迅速恢

复. 这种由客体诱导的尺寸膨胀与收缩具有高度可逆性, 进一步证实了交联后的HOFs仍能保留其固有的动态特性. 这项工作, 为结合刚性框架与弹性聚合物特性提供了新的思路, 将有望用于低能耗分离与催化.

2.4 电荷辅助

电荷辅助策略通过引入静电相互作用来强化氢键, 是提升HOFs稳定性, 特别是在水溶液或极性环境中稳定性的强效手段. 其原理是使用带电的构筑单元(如羧酸根阴离子与铵根阳离子), 使它们之间不仅存在传统的氢键, 还存在更强的离子静电相互作用, 从而显著增强HOFs的稳定性(图6(a))[71~78]. 常见的带电的构筑单元有: 铵-羧酸盐[79]、脒基-羧酸盐[80,81]、咪唑鎓-羧酸盐[82]、吡啶鎓-羧酸盐[83]、胍盐-磺酸盐[12,84]、铵-磺酸盐[85]、咪唑鎓-磺酸盐[86]、吡啶鎓-磺酸盐[87]等.

2020年, Belokon等人[71]以芳香磺酸盐和胍阳离子为构筑单元自组装得到可自我修复、高稳定性的新型三维电荷辅助HOFs材料(CAHOF)F-1. 其可作为高效、可回收的多相布朗斯特酸催化剂, 突破了传统多相催化剂限制、解决了多相催化剂浸出失活的问题.

由于HOFs的氢键骨架可以提供传输路径, 有序的一维孔道可以提供传输通道以及对质子载体分子的高效负载提供了传输介质. 三者协同作用, 使其成为极具潜力的固态电解质材料, 但是实际应用于电池领域需要较强的稳定性支撑. 在此背景下, 阮志军等人[73]以及曹丽慧等人[72]分别构建了金属氢键有机框架(MHOFs)以及离子型氢键有机框架(iHOFs), 通过引入静电相互作用来强化主体结构, 已成为解决稳定性不足这一瓶颈问题的关键途径. 这两项研究虽然具体体系不同, 但相同的材料设计逻辑, 为该领域发展奠定了坚实基础. 两者都超越了传统中性分子间的中弱氢键, 均采用了电荷辅助的策略. 阮志军等人利用$[M(H_2O)_6]^{2+}$(M=Zn^{2+}或Ni^{2+})与带负电的$[H_2tcba]^{2-}$之间的静电吸引力自组装, 成功合成了两种MHOFs:$[Zn(H_2O)_6][H_2tcba]$和

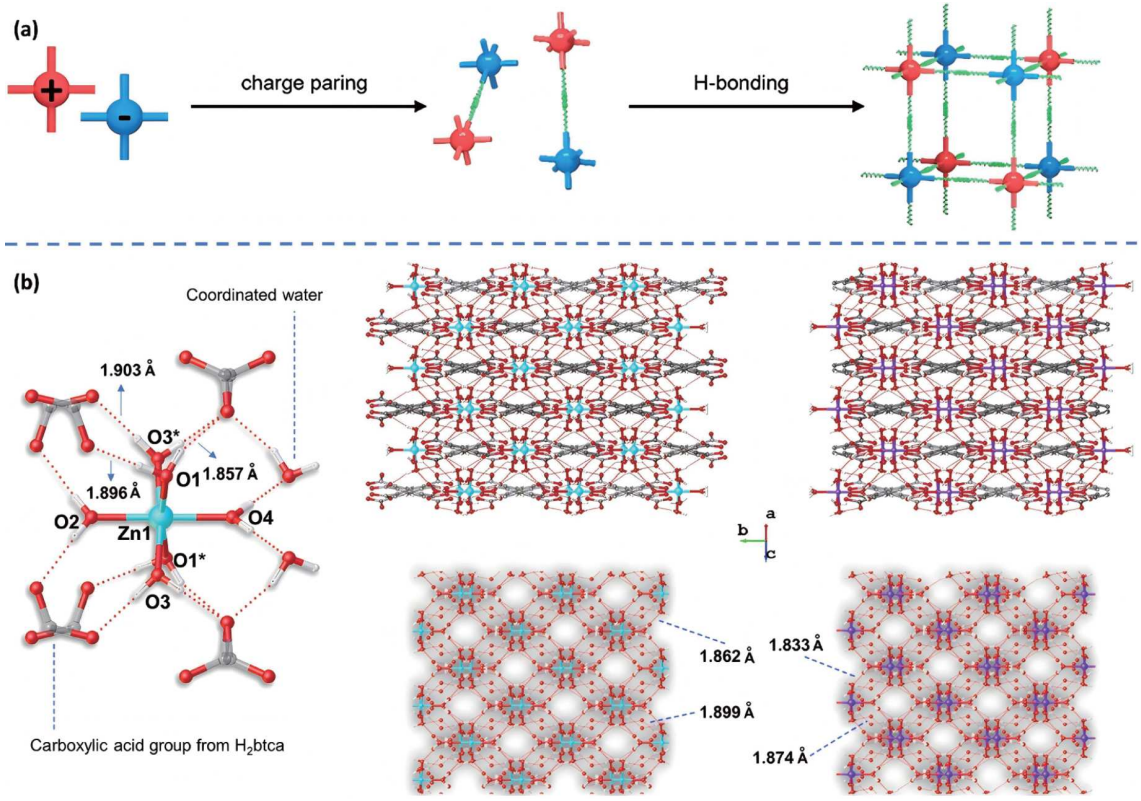


图 6 (网络版彩色)电荷辅助氢键策略及其增强的金属氢键有机框架结构. (a) 电荷辅助氢键策略[51]. (b) 阳离子$[M(H_2O)_6]^{2+}$周围的多重氢键相互作用及MHOFs的部分堆积晶体结构示意图[73]

Figure 6 (Color online) Charge-assisted hydrogen bonding strategy and the structure of enhanced metal-hydrogen-bonded organic frameworks. (a) Charge-assisted hydrogen bonding[51]. (b) Multiple hydrogen-bonding interactions around the $[M(H_2O)_6]^{2+}$ cation and the crystal packing of the MHOFs[73]

[$Ni(H_2O)_6$][H_2tcba](图6(b)). 曹丽慧等人采用三元协同体系的构筑单元: 四膦酸(H_3TPE^{2-}, 多质子供体)与胍阳离子(G^+, 短链高密度H键)和刚性联吡啶盐($Dbpy^{2+}$, 提供刚性结构支架)各组分互补强化, 成功设计合成了两种双组分的iHOFs(iHOF-32, iHOF-33)和一种三组分iHOF(iHOF-34). 它们都显著缩短了O–H···O/N氢键距离(通常<2.0 Å), 形成了强度更高、方向性更好的氢键网络. 这是它们同时实现高稳定性和高质子电导率的根本原因. 并且两项研究都提供了密集的质子源(MHOFs中高密度羧酸基团和配位水分子; iHOFs中的磷酸根、胍阳离子、铵根)并构建了连续的氢键网络作为质子传输的快速通道, 主导的传导机制均为Grotthuss机制(质子跳跃机制)[88,89]. 他们都将水稳定性作为核心性能指标进行验证, 并都取得了突破性进展. 虽然MHOFs在沸水中仅表现出短期稳定性, 但iHOFs将这一性能显著提升, 实现了在沸腾水环境中稳定保持20 h以上, 并展现出卓越的耐受极端pH的能力, 这标志着HOFs向实际应用迈出了关键一步.

这些进展不仅提供了性能优异的材料, 更重要的是确立了以电荷辅助和多元协同为核心的设计范式, 为下一代质子传导材料的开发提供了有益的参考.

3 HOFs光动力抗菌

光动力抗菌是利用光响应材料在特定波长光的照射下激发产生活性氧物种(reactive oxygen species, ROS)来破坏细菌结构、达到抗菌的目的. 该过程无需依赖抗生素, 可避免产生新的耐药性细菌. 与传统化学杀菌剂相比, 具有无毒、无残留的特点, 规避了传统化学抗菌剂带来的环境和健康风险. 此外, 该技术适用性广, 可在较温和条件下对各种表面、空气和水进行高效杀菌. 因此, 光动力抗菌凭借上述优势在生物医药领域展现了广阔的应用前景.

HOFs因其可设计的化学结构、合成方法简单和良好的溶液加工性, 成为光动力抗菌剂的理想平台. 得益于这些特性, 光敏基团(如卟啉、苝二酰亚胺等)能够被有效整合到框架中, 从而赋予材料高效的光动力活性. HOFs结构的稳定性直接决定了材料的光响应效率及其在复杂生物环境中的耐久性: 稳定的框架有助于维持活性位点与孔道结构的完整性, 保障光敏分子的有效激发与ROS的持续释放, 从而优化抗菌性能; 反之, 若框架稳定性不足, 则可能导致光敏分子相互淬灭或结构降解, 不仅削弱抗菌效果, 还可能引发生物相容性风险. 因此, 构建具有高稳定性的HOFs是实现高效光动力抗菌并推动其从实验室研究走向实际应用的重要前提. 下文将系统综述近年来HOFs在光动力抗菌领域的研究进展, 重点阐述稳定HOFs结构在光动力杀菌中的设计策略及其关键作用.

3.1 光敏性单体

在HOFs的构筑过程中, 单体分子的结构设计是决定框架拓扑结构、稳定性及功能特性的核心环节. 理想的HOFs构筑单体需满足多维度设计准则: 其一, 需同时具备氢键供体(如羟基、氨基)与受体(如羰基、氰基), 且二者需满足位点方向性与化学互补性, 以确保分子间形成强且有序的氢键作用; 其二, 需通过分子结构设计保证适度对称性, 同时引入大共轭基团, 利用共轭体系的刚性特征抑制框架无序堆积, 进而规避组装过程中孔道坍塌或结构畸变.

在光催化及光动力相关HOFs体系中, 卟啉类化合物(如四羧基苯基卟啉, TCPP)[90,91]是一类典型的优选单体. 该类分子具有高度共轭的杂环大π键结构, 其中心配位空腔可与多种金属离子(如Fe^{3+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}等)发生配位作用[21,53], 这种金属化修饰不仅可精准调控卟啉分子的电子结构, 还能显著优化其光捕获范围, 为HOFs材料光动力抗菌活性的提升提供结构与性能支撑. 其他卟啉衍生物(如酰胺/吡啶功能化卟啉[92])、苝二酰亚胺[93,94]、含氮杂环单体[95,96]等也具有相关性能.

3.2 光动力抗菌

3.2.1 HOFs的光动力抗菌机理

HOFs作为一种新兴的多孔晶态材料, 在应对微生物感染领域显示出巨大潜力, 尤其是在光动力抗菌的应用中备受关注. HOFs的光动力活性源于其作为光敏性材料所引发的一系列光物理与光化学过程(图S3)[97]. 首先材料吸收特定波长的光子, 从基态(S_0)跃迁到短寿命的单线激发态(S_1). 之后被激发的S_1通过系间窜越(intersystem crossing, ISC)转变为寿命更长的三线激发态(T_1), 高能量的T_1可以通过激子与周围的物质(如氧气、有机分子)发生作用, 这两种反应也可以同时发生, 其主导地位取决于HOFs的结构、局部氧浓度及微环境等因素.

I型反应机理的核心是电子的转移, 处于三线激发态(T_1)的光敏性材料与周围的底物(如水分子、生物分

子)发生电子转移, 生成自由基离子或自由基, 这些自由基物种进一步与氧气反应, 产生超氧自由基阴离子($O_2^{\bullet-}$)、过氧化氢(H_2O_2)、羟基自由基(·OH)等具有强氧化性的活性氧物种.

Ⅱ型反应机理的核心是能量转移, 处于三线激发态(T_1)的光敏性材料与基态氧($^3O_2$)发生能量转移, 将能量传递给氧气分子, 使其激发生成$^1O_2$, 而材料本身回到基态(S_0). 高活性的$^1O_2$可高效杀灭细菌、病毒和病变细胞[35,91,98-102], 从而实现光动力抗菌效果.

此外, HOFs的结构可调性为其光吸收范围的调控提供了便利, 有利于进一步优化其光催化性能; 同时, 其多孔结构及可功能化的孔道环境也为ROS的生成与储存提供了理想位点. 因此, HOFs在光动力抗菌中展现出显著优势, 是一种极具前景的光动力抗菌材料.

3.2.2 HOFs材料的设计与优化

刘天赋团队[91]成功合成了一种卟啉作为骨架的阴离子HOFs材料(PFC-33)(图7(a)). 卟啉在光照射下可以产生$^1O_2$, 灭活目标部位的细菌. 此外, 使用季铵盐类杀菌剂作为抗衡离子, 可以破坏细菌的细胞壁. 化学动力与光动力的协同作用, 得益于材料的两大特点: 永久孔道为杀菌剂提供了传输路径, 而离子型骨架与抗衡离子间的强静电相互作用则赋予了其离子响应性释放行为. 为了进一步拓宽HOFs的应用范围, 该团队开发了一种基于HOFs的核-壳型纳米结构(UCNPs@PFC-55)[100]. 上转换纳米颗粒有效地将980 nm激光转换为可见光(540和653 nm). 随后, 可见光通过共振能量转移过程(resonance energy transfer, RET)被HOFs骨架中的苝二酰亚胺单元吸收, 进而产生$^1O_2$(图7(b)), 引发光动力效应. 同时, 该异质结构也表现出光热性能. 由于“壳”和“核”之间紧密的接触界面和互补的物理化学性质, 所得的异质材料在抗菌方面展现出优异的协同效应(图7(d)).

PFC-73-Ni是一种具有宽光谱紫外-可见光吸收且环境稳定性良好的HOFs材料. 然而, PFC-73-Ni对近红外光的吸收非常弱. 鉴于近红外光(特别是980 nm)凭借其深厚的组织穿透能力和低生物毒性, 已成为生物治疗和传感的理想波段. 为了解决上述矛盾, 曹荣、刘天赋团队[94]引入上转换纳米颗粒UCNPs, 成功合成了核-壳型复合材料UCNPs@PFC-73-Ni(图10(c)). 在980 nm红外光激发下, 该材料通过福斯特共振能量转移(förster resonance energy transfer, FRET)机制有效激发其产生$^1O_2$并释放热量, 实现光动力与光热协同抗菌. 大肠杆菌(*Escherichia coli*)抑菌实验表明, 其在红外光下的抑菌率高达97.4%(图7(e)), 展现出优异的抗菌性能和应用潜力.

为进一步拓展HOFs在光动力抗菌领域的应用并提升其性能, 刘天赋团队[35]通过Suzuki交叉偶联反应合成了电子给体-受体(donor-acceptor, D-A)型单体H_4TBTPy, 并成功组装得到HOFs材料PFC-111(图8(a)). 性能测试表明: PFC-111在光照效果下可实现高达0.98的$^1O_2$的量子产率, 35 s内完全杀灭金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*), 小鼠体内实验也证实了其良好的生物安全性(图8(b), (c)). 该项研究工作首次在HOFs中构建氢键连接的D-A结构, 突破了传统共价键D-A材料的限制, 为设计高效光动力抗菌材料开辟新方向.

邹华红和朱忠洪团队[103]报道了一种通过卤素重原子效应调控ROS生成类型的策略. 以不同卤素(-Cl、-Br、-I)取代的8-羟基喹啉衍生物为配体成功合成了四种发光的Ca(II)-HOFs材料(图9(a)). 研究发现, 通过调节配体上的重原子取代基, 可以精准调控材料在光激发下产生ROS的类型. 其中含有-Cl取代基的Ca-HOF-1和Ca-HOF-2在光照的条件下, 仅有效产生II型的ROS($^1O_2$), 而含有-Br或-I取代基的Ca-HOF-3和Ca-HOF-4则仅产生I型ROS(·OH)(图9(b)). 它们均展现出较好的抗菌效果(图9(c), (d)).

王政团队[104]报道了一种基于四唑基卟啉配体的新型三维HOFs材料JZS-1. 该材料通过π-π堆积与氢键作用自组装而成, 具有永久的一维方形孔道, 并表现出优异的溶剂耐受性与热稳定性. ZS-1孔道内壁富含暴露的氮位点, 能够通过D-A相互作用对阳离子染料如亚甲基蓝(methylene blue, MB)实现高效的电荷选择性吸附, 同时其孔径效应也赋予材料良好的尺寸筛分能力. 主-客体复合物MB@JZS-1显示出显著增强的光敏化$^1O_2$生成量, 这主要归因于主体框架与客体染料分子之间的FRET协同效应. 在红光照射下, 优化负载量的MB@JZS-1对金黄色葡萄球菌表现出高达99.9%的抑制率, 实现了高效协同杀菌(图S4).

梁富培等人[105]报道了通过引入锌离子(Zn(II))配位显著增强镧系HOFs材料(Ln-HOFs)发光性能的策略. 以TbZn-HOF为例, 其固态荧光强度、量子产率及寿命相比未配位锌的Tb-HOF分别提升17.09、38.81和12.96倍. 实验表明, Zn(II)的螯合作用能抑制配体振动、减少非辐射跃迁, 并通过自旋–轨道耦合效应稳定配体的

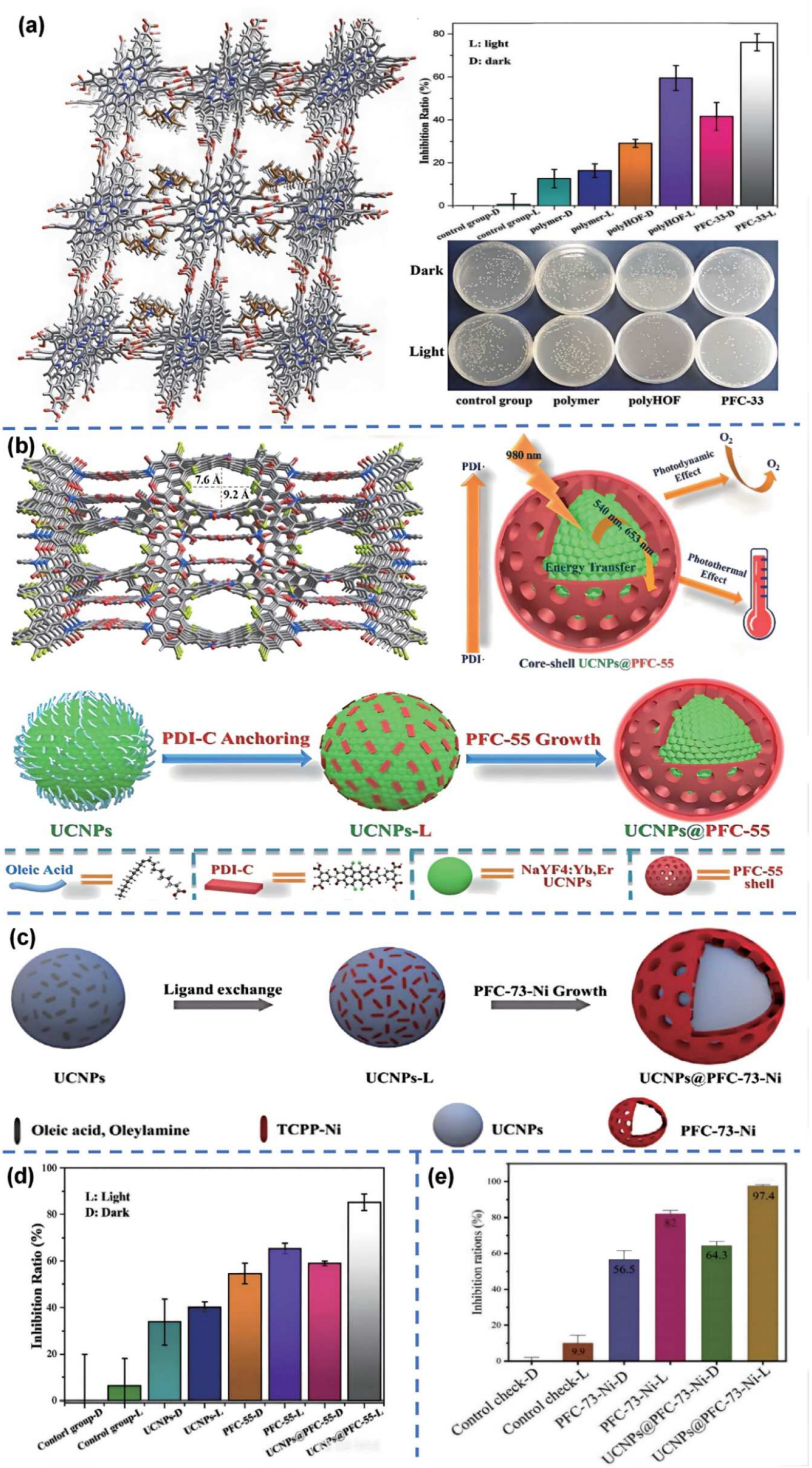


图 7 (网络版彩色)HOFs基纳米反应器的设计、合成及其协同抗菌应用. (a) 二维多孔阴离子框架, 右图为抗菌效果[91]. (b) 通过层堆叠形成的多孔框架和开放通道, 核壳结构UCNPs@PFC-55的制备, 及抗菌机理[100]. (c) 核壳结构UCNPs@PFC-73-Ni的合成示意图[94]. (d) UCNPs@PFC-55的抗菌效果[100]. (e) UCNPs@PFC-73-Ni的抗菌效果[94]

Figure 7 (Color online) Design, synthesis, and synergistic antibacterial applications of HOF-based nanoreactors. (a) Two-dimensional porous anionic framework, with the right image showing the antibacterial effect[91]. (b) Porous framework and open channels formed through layer stacking, and the preparation of core-shell structured UCNPs@PFC-55[100]. (c) The scheme of synthesis of core–shell UCNPs@PFC-73-Ni[94]. (d) The antibacterial effect of UCNPs@PFC-55[100]. (e) The antibacterial effect of UCNPs@PFC-73-Ni[94]

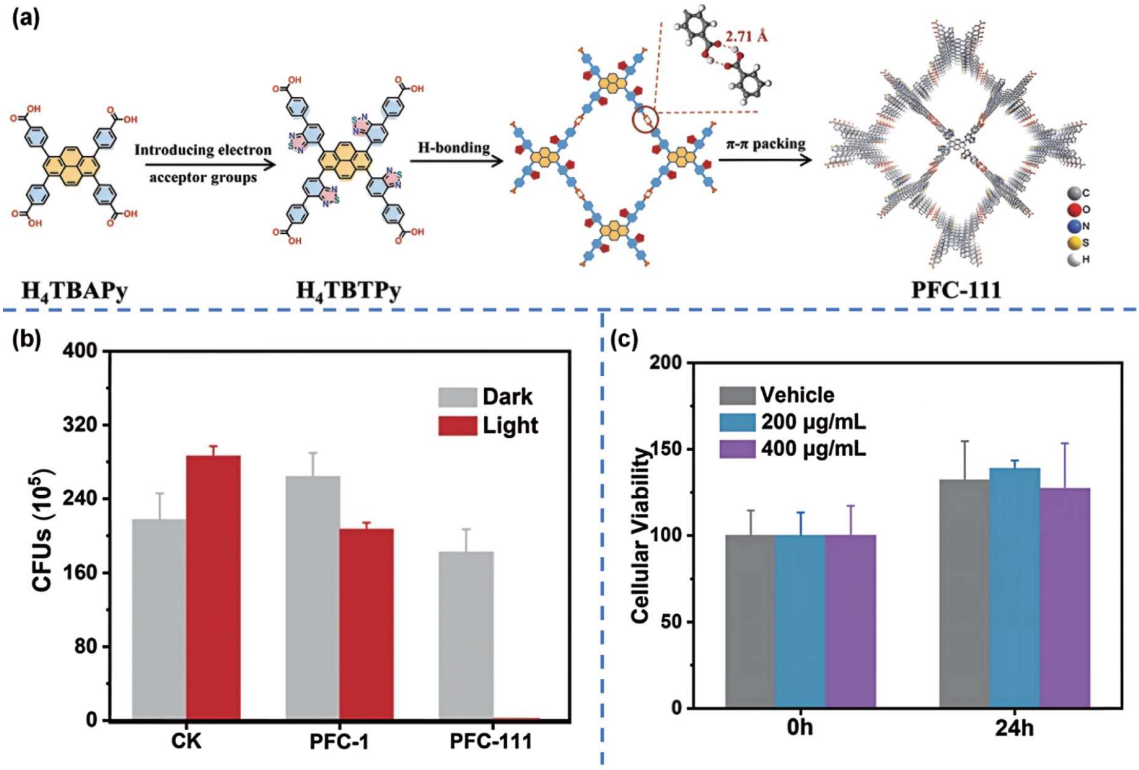


图 8 (网络版彩色)基于D-A结构的HOFs设计及其优异的光动力抗菌性能. (a) H_4TBAPy和H_4TBTPy的化学结构及PFC-111合成晶体结构示意图. (b) 经PFC-1、PFC-111、CK处理后, 菌落数量数据结果. (c) 不同浓度PFC-111处理的大鼠心肌细胞存活率[35]

Figure 8 (Color online) Design of HOFs based on D-A structure and their Excellent photodynamic antibacterial performance. (a) Chemical structures of H_4TBAPy and H_4TBTPy and a schematic diagram of the synthesized crystal structure of PFC-111. (b) Data results of colony counts after treatment with PFC-1, PFC-111, and CK. (c) Viability of rat cardiomyocytes treated with different concentrations of PFC-111[35]

三重态, 从而高效促进能量向铽离子(Tb(III))的转移. 该材料同时具备高灵敏度检测与抗菌双重功能: 在水溶液中可释放镧系离子(Ln(III))并特异性捕获铜离子(Cu(II)), 基于能量转移猝灭效应实现对Cu(II)的超痕量检测)、(检测限低至1.91 nm); 此外, 材料通过离子释放有效抑制枯草芽孢杆菌和金黄色葡萄球菌等革兰氏阳性菌的生长, 首次揭示了HOFs通过离子释放实现高效抑菌的机制.

3.2.3 HOFs在复杂环境中的应用

传统的单一光动力抗菌在应对复杂感染微环境(如糖尿病患者)时存在诸多局限包括细菌耐药性、病灶区缺氧以及高浓度干扰物(如葡萄糖、H_2O_2)等问题. 近年来, 人们通过将HOFs设计为可负载多种催化活性中心的“纳米反应器”, 构建了仿生级联反应体系, 实现了对感染微环境的智能调控与协同杀菌. 2022~2024年间发表的针对糖尿病患者光动力抗菌的两项代表性工作, 分别从“微环境调控”和“材料功能一体化”两个角度, 充分展现了HOFs在这一领域的巨大潜力. 欧阳钢锋等人首次提出了“光生物催化级联HOFs纳米反应器”的概念[43]. 选用具有大π共轭结构的光敏单体H_4TBTPy构建了HOF-101, 并利用其大孔径(约2.0 nm)的优势, 通过原位封装策略将葡萄糖氧化酶(glucose oxidase, GOx)、过氧化氢酶(catalase, CAT)与光敏剂Ce6共同负载于框架内(图10(a)). 该体系通过GOx催化伤口处过表达的葡萄糖, 生成葡萄糖酸和H_2O_2, 不仅消耗了细菌生长的碳源, 也有效逆转了糖尿病伤口固有的高糖微环境. 同时, CAT及时分解产生的H_2O_2, 生成H_2O和O_2. 这一过程巧妙地利用了H_2O_2, 将其转化为O_2, 缓解缺氧的状况, 从根本上解决了光动力抗菌耗氧带来的加重缺氧问题的矛盾, 从而极大地增强了共负载Ce6的光动力效应. 在光照条件下, 体系可高效产生$^1O_2$, 实现了对耐甲氧西林金黄色葡萄球菌(methicillin-resistant staphylococcus aureu, MRSA)近乎100%的杀菌率, 显示出显著的协同杀菌效果(图10(b), (c)). 然而, 该体系在作为伤口敷料应用时, 其长效滞留性和使用便利性仍有待进一步提高.

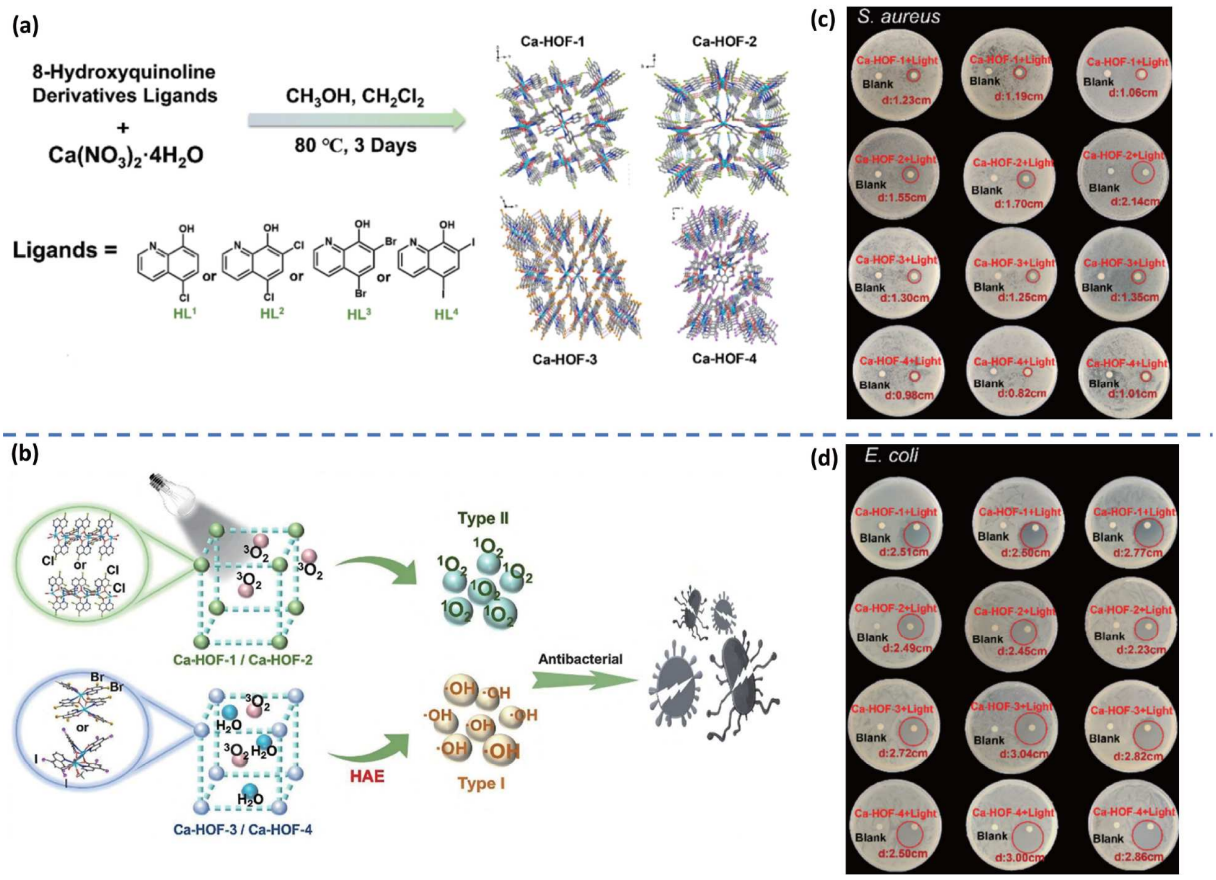


图 9 (网络版彩色)卤素取代调控Ca-HOFs活性氧生成类型及抗菌活性. (a) Ca-HOFs的合成及Ca-HOF-1、Ca-HOF-2、Ca-HOF-3和Ca-HOF-4的三维结构及氢键相互作用. (b) Ca-HOFs在光照下产生不同类型ROS的示意图. (c) Ca-HOFs对金黄色葡萄球菌和(d) 大肠杆菌的抗菌活性平板照片[103]

Figure 9 (Color online) Regulation of ROS generation types and antibacterial activity of Ca-HOFs by halogen substitution. (a) Synthesis of Ca-HOFs and the three-dimensional structures and hydrogen bond interactions of Ca-HOF-1, Ca-HOF-2, Ca-HOF-3, and Ca-HOF-4. (b) Schematic diagram of different types of ROS produced by Ca-HOFs under light irradiation. (c) Photos of antibacterial activity plates of Ca-HOFs against *Staphylococcus aureus* and (d) *Escherichia coli*[103]

3.2.4 HOFs的材料形式创新

针对上述不足，张成玉与王梦凡等人将纳米级HOFs的优异性能与宏观水凝胶敷料的实用性相结合[33], 实现了材料形式的升级. 他们通过配体工程设计了一种新型柔性羧基单体BTH，可与脒基配体TA通过氢键自组装成HOFs. 得益于酰胺键所带来的结构柔性, 该体系可直接形成水凝胶GOx@THHOF-Ce6(Fe). 值得注意的是，研究者通过轴向配位将铁-二氢卟吩Ce6 (Ce6(Fe))锚定在HOFs骨架上，使其同时具备光敏性和类过氧化物酶活性, 从而构建了双功能活性中心. 其中, Ce6(Fe)模拟了天然过氧化物酶中血红素的结构，可在中性条件下高效催化H_2O_2产生·OH，实现化学动力学治疗(chemodynamic therapy, CDT), 同时在光照下可产生$^1O_2$, 发挥光动力抗菌效果.

Farha研究小组[102]通过液相喷雾沉积法(liquid phase spray deposition, LPSD)在纺织品表面成功制备了一系列光活性HOFs涂层材料(图S5(a)). 这类可溶液加工的多孔纺织品涂层在光照条件下可自发地将空气中的O_2和H_2O转化为ROS，并在光照结束后至少12 h内持续储存生成的ROS. 此外, 研究人员在不改变3D组装超结构的情况下，通过化学修饰调控这些材料的带隙与荧光发射特性. 其中，HOF-101-F表现出最佳的ROS生成能力和ROS储存能力，其ROS产率相较于传统的自清洁材料(如TiO_2和ZnO)提高了10~60倍. 李鹏团队进一步报道了一种新型静电纺丝纳米纤维，其内部嵌入了HOFs纳米晶体，具有广谱光动力抗菌活性. 与表面修饰策略不同，该工艺直接静电纺丝制备出嵌有HOFs晶体的纳米纤维，表现出优异的拉伸性能、透气

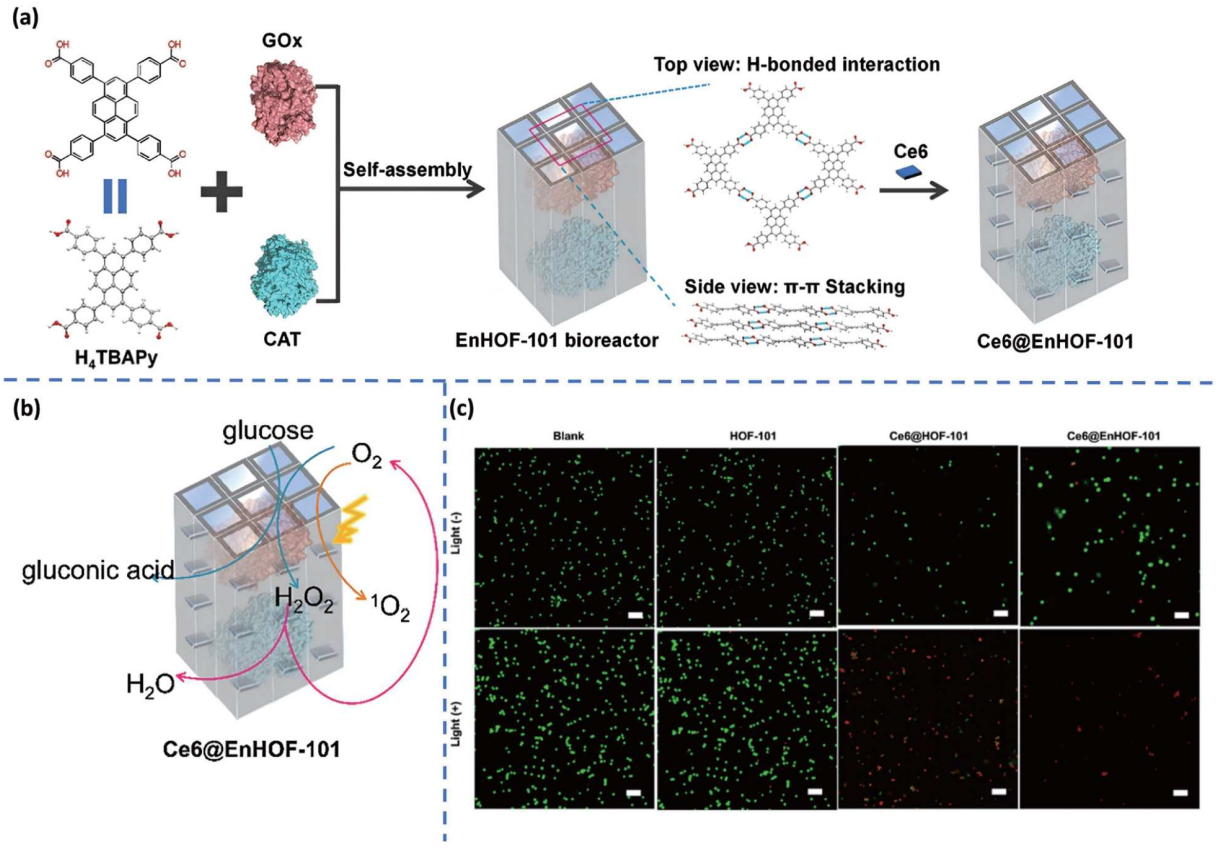


图 10 (网络版彩色)基于HOFs的光生物催化级联纳米反应器用于糖尿病伤口抗菌. (a) 光生物催化级联HOF-101纳米反应器制备示意图. (b) Ce6@EnHOF-101纳米反应器中的光生物催化级联反应. (c) SYTO9/PI双色荧光染色检测: 绿色荧光指示存活细菌, 红色荧光指示死亡细菌[43]

Figure 10 (Color online) Photobiocatalytic cascade nanoreactor based on HOFs for diabetic wound antimicrobial therapy. (a) Schematic representation of the preparation of the photobiocatalytic cascade HOF-101 nanoreactor. (b) Photobiocatalytic cascade in Ce6@EnHOF-101 nanoreactors. Time-dependent glucose consumption. (c) SYTO9/PI two-color fluorescent images for the live (green fluorescence) and dead (red fluorescence) bacterial staining assay of MRSA[43]

性和结构稳定性(图S5(b)). 最终, 他们确定了最佳负载量为0.5 wt%的HOF-101-F和偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(HOF-101-F@PVDF-HFP)的复合纳米纤维, 可用于高效杀灭多种病原体. 此外, HOF-101-F本身具有永久孔隙率, 也为客体分子吸附提供了新的可能途径[101].

4 结论与展望

4.1 HOFs稳定性

本文系统阐述了提升HOFs稳定性的四种主要策略, 包括引入π-π堆积、互穿网络、化学交联和电荷辅助. 这些策略从不同作用机制入手, 有效克服了HOFs氢键键能弱、动态可逆性导致的热稳定性与化学稳定性不足的问题, 为HOFs材料从基础研究迈向实际应用奠定了坚实的基础.

4.1.1 π-π堆积

π-π堆积相互作用常见于含芳香环或大π共轭体系的构筑单元之间. 通过增强层间相互作用, 有效抵抗客体分子脱除或外界刺激引起的孔道塌陷, 从而提高材料的结构稳定性. 因此, 引入π-π堆积是构建高稳定性HOFs的有效策略之一, 应用于吸附、催化和分离等领域. 但π-π堆积主要强化层间相互作用, 对层内固有稳定性贡献有限; 可设计性相对较低, 难以调控孔径和孔容; 基于大π共轭体系的构筑基元在常见溶剂中的溶剂性可能较差, 这会给材料的合成和加工带来挑战.

4.1.2 互穿网络

在材料中, 构筑互穿网络是一种提升结构稳定性的有效策略. 通过多个独立框架的相互穿插与缠绕, 形成“机械互锁”结构, 从而显著提高材料的结构稳定性, 并利用更密集的弱相互作用网络来抵抗结构坍塌. 这

种结构也常能形成多级孔道, 创造出独特的限域空间环境, 适用于对机械强度、复杂孔隙环境或动态响应有要求的应用场景, 例如气体存储、智能药物递送系统等. 然而, 互穿网络牺牲了部分孔径和孔容, 可能影响材料对较大分子的吸附或传质; 同时, 互穿网路结构复杂, 其合成难度较高, 需要精确控制构筑单元的配比和自组装条件, 重现性与可控性挑战较大.

4.1.3 化学交联

化学交联是增强HOFs稳定性的一种有效策略, 其原理是在动态的氢键网络中引入不可逆的共价键, 这种结构使材料能在动态适应性与静态稳定性之间取得良好平衡, 从而显著提升其在复杂化学环境中的耐久性. 适用于要求结构稳固且具备智能响应性的场合, 例如药物释放载体. 但交联过程可能影响材料的孔隙结构和动态可逆性; 交联程度难以精确控制, 过度交联会削弱甚至完全抑制氢键网络的动态响应特性; 此外, 交联程度的精准控制极具挑战, 合成重现性较差.

4.1.4 电荷辅助

电荷辅助策略是提升HOFs稳定性, 尤其是耐水性和化学稳定性的有效途径. 其核心在于通过引入静电相互作用来强化氢键, 从而显著提高材料的稳定性. 适用于设计需要在苛刻水相环境或宽pH范围内保持稳定的HOFs, 例如用于水相催化、传感或分离等领域. 然而, 带电基团的引入可能改变孔道表面的化学环境, 从而特异性影响对特定客体的吸附亲和力或催化选择性. 另外, 强烈的静电相互作用可能导致纳米级材料团聚, 影响其分散性和加工性.

综上所述, HOFs在复杂环境中的长期耐受性以及功能与稳定性之间的协同优化平衡仍是当前面临的关键挑战. 未来研究可围绕以下方向展开: 拓展功能单体结构设计与合成; 充分挖掘柔性框架的应用潜力; 推动多种稳定化策略协同融合; 引入高通量计算与AI辅助方法, 加速稳定HOFs理性设计与性能预测, 实现从“试错式”合成向“定向设计”的转变.

4.2 光动力抗菌

尽管HOFs凭借其结构可调性、良好的生物相容性、可逆的自组装特性、良好的溶液可加工性以及优良的光化学/光物理特性, 在光动力抗菌领域展现出独特优势, 但其发展仍面临诸多挑战, 未来的研究重点应包括:

(1) 提升材料稳定性与生物相容性: 稳定性是确保光动力抗菌效率与可重复使用性的关键因素. 尽管陆续有一些稳定的HOFs被报道, 但其中多数在生理环境(如特定pH)中的稳定性仍是重大挑战. 因此, 构建在复杂生物微环境中能长期保持结构完整的HOFs至关重要. 除了通过分子工程增强其本征稳定性外, 还可通过表面包覆或与生物相容性聚合物复合等策略, 在提高其稳定性的同时, 确保其良好的生物安全性.

(2) 优化光敏性能与电荷分离效率: 光动力抗菌效率取决于活性氧的产量. HOFs的光吸收能力、电荷分离与转移效率是影响其光敏性能的关键因素. 目前仍需开发更多策略来拓宽HOFs的光吸收范围至近红外区, 并促进光生载流子的分离, 以最大化其抗菌效能. 通过精确调控有机构筑单元的能级和堆积方式, 是优化其光物理性能的有效途径.

(3) 拓展多功能协同抗菌平台: 充分利用HOFs的高孔隙率和可修饰性, 实现功能集成. 例如: 将抗生素、金属离子或其他抗菌剂负载于HOFs孔道中, 实现光动力疗法与化学疗法的协同抗菌.

(4) 结合计算化学与人工智能进行抗菌性能预测与优化: 利用机器学习预测氢键网络拓扑、光物理性质及抗菌效能, 有望高效筛选出兼具高稳定性、优异光敏性能的理想HOFs结构, 从而加速高性能抗菌材料的开发.

(5) 发展适于生物医学应用的材料形态: 为解决HOFs在体内给药的适用性问题, 需开发新的材料形态. 将HOFs制备成纳米晶体以增强其组织穿透性, 或将其与医用高分子结合加工成抗菌水凝胶、喷雾剂及功能性伤口敷料, 将是推动其走向实际临床应用的关键步骤.

(6) 跨领域应用场景的拓展: HOFs的多孔性、生物相容性与可设计性使其具备跨领域应用潜力, 当前光动力抗菌研究多集中于生物医药领域, 未来可向环境抗菌、农业抗菌等场景拓展.

参考文献

1 Yuan H, Xiao J, Zhang A A, et al. Recent progress of hydrogen-bonded organic framework-based photocatalysis. EnergyChem, 2025, 7: 100151
2 Bao J, Liu J, Zhang J, et al. Progresses on metal-organic framework materials for bacterial infection treatment (in Chinese). Chin Sci Bull, 2023,

68: 1677–1688 [包佳伟, 刘鉴峰, 张嘉敏, 等. 金属-有机框架材料在细菌感染治疗中的研究进展. 科学通报, 2023, 68: 1677–1688]
3 Jiao L, Jiang H L. Metal-organic-framework-based single-atom catalysts for energy applications. Chem, 2019, 5: 786–804
4 Kirchon A, Feng L, Drake H F, et al. From fundamentals to applications: a toolbox for robust and multifunctional MOF materials. Chem Soc Rev, 2018, 47: 8611–8638
5 Cai L, Khanpour M, Yin Q, et al. Well-defined microenvironment in metal–organic frameworks enable green, benign, and isolation-free catalytic oxidation reaction. CCS Chem, 2025, 7: 2465–2474
6 Traxler M, Dichtel W R. Continuous flow synthesis and post-synthetic conversion of single-crystalline covalent organic frameworks. Chem Sci, 2024, 15: 7545–7551
7 Wang S, Feng X, Wang B. Design and synthesis of covalent organic frameworks (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 2229–2245 [王珊, 冯霄, 王博. 共价有机框架材料的设计与制备. 科学通报, 2018, 63: 2229–2245]
8 Zhang X, Wang L, Nie L J, et al. Review on hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs) and their application progress (in Chinese). J Compos Mater, 2025, 42: 5604–5620 [张鑫, 王磊, 聂路洁, 等. 氢键有机框架(HOFs)及其应用进展综述. 复合材料学报, 2025, 42: 5604–5620]
9 Chen C, Shen L, Lin H, et al. Hydrogen-bonded organic frameworks for membrane separation. Chem Soc Rev, 2024, 53: 2738–2760
10 Lin Z J, Cao R. Porous hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs): status and challenges (in Chinese). Acta Chim Sin, 2020, 78: 1309–1335 [林祖金, 曹荣. 多孔氢键有机框架(HOFs): 现状与挑战. 化学学报, 2020, 78: 1309–1335]
11 Lin Z J, Mahammed S A R, Liu T F, et al. Multifunctional porous hydrogen-bonded organic frameworks: current status and future perspectives. ACS Cent Sci, 2022, 8: 1589–1608
12 Kang D W, Kang M, Kim H, et al. A hydrogen-bonded organic framework (HOF) with type IV NH_3 adsorption behavior. Angew Chem Int Ed, 2019, 58: 16152–16155
13 Zhang Z, Ye Y, Xiang S, et al. Exploring multifunctional hydrogen-bonded organic framework materials. Acc Chem Res, 2022, 55: 3752–3766
14 Ebadi Amooghin A, Sanaeepur H, Ghomi M, et al. Flexible–robust MOFs/HOFs for challenging gas separations. Coord Chem Rev, 2024, 505: 215660
15 Soleimani Abhari P, Gholizadeh S, Rouhani F, et al. Recent progress in gas separation platforms based on hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs). Inorg Chem Front, 2023, 10: 6134–6159
16 Yang Y, Li L, Lin R B, et al. Ethylene/ethane separation in a stable hydrogen-bonded organic framework through a gating mechanism. Nat Chem, 2021, 13: 933–939
17 Zhao H, Zhou Z, Feng X, et al. Hydrogen-bonded organic framework for red light-mediated photocatalysis. Nano Res, 2023, 16: 8809–8816
18 Li T, Liu B T, Fang Z B, et al. Integrating active C_3N_4 moieties in hydrogen-bonded organic frameworks for efficient photocatalysis. J Mater Chem A, 2021, 9: 4687–4691
19 Chauhan A, Kumar R, Raizada P, et al. Novel hydrogen-bonded organic framework (HOF) for highly efficient photocatalysis: from structural designs to multifunctional applications. Coord Chem Rev, 2025, 535: 216634
20 Cheng X, Zhang J, Sha Y, et al. Periodically nanoporous hydrogen-bonded organic frameworks for high performance photocatalysis. Nanoscale, 2022, 14: 9762–9770
21 Li C, Zhang Y, Tian M, et al. Porphyrinic based hydrogen-bonded organic framework/TiO_2 nanocomposites for efficient photocatalytic degradation of sulfadiazine. J Environ Sci, 2024, 152: 287–301
22 Liu C, Cai L, Liu H X, et al. A metal-free bifunctional porphyrin-based hydrogen-bonded organic framework enables solar-driven radical-mediated C-H functionalization. Sci China Chem, 2025, 68: 5740–5747
23 Wang B, He R, Xie L H, et al. Microporous hydrogen-bonded organic framework for highly efficient turn-up fluorescent sensing of aniline. J Am Chem Soc, 2020, 142: 12478–12485
24 Yang X, Huang T, Gao C, et al. Hydrogen-bonded organic framework films integrated with wavy structured design for wearable bioelectronics. Small, 2025, 21: 2409587
25 Liu Y M, Liu B T, Li Y L, et al. A stable pyridone-based hydrogen-bonded organic framework for electrochemical detection of dopamine. Mater Chem Front, 2023, 8: 1128–1133
26 Fang C, Xu X, Zhang X, et al. Hydrogen-bonded organic frameworks and their derived materials for electrochemical energy storage and conversion (in Chinese). Chin Sci Bull, 2023, 68: 3335–3352 [方晨晨, 许雪凤, 张校源, 等. 氢键有机框架材料在电化学能源存储和转换中的研究进展. 科学通报, 2023, 68: 3335–3352]
27 Lin Z J, Qin J Y, Zhan X P, et al. Robust mesoporous functional hydrogen-bonded organic framework for hypochlorite detection. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14: 21098–21105
28 Wang S, Wang Y, Fu Y, et al. High-throughput mechanistic study of highly selective hydrogen-bonded organic frameworks for electrochemical nitrate reduction to ammonia. J Energy Chem, 2023, 87: 408–415
29 Mukherjee D, Saha A, Moni S, et al. Anhydrous solid-state proton conduction in crystalline MOFs, COFs, HOFs, and POMs. J Am Chem Soc,

2025, 147: 5515–5553
30 Sun Y, Wei J, Fu Z, et al. Bio-inspired synthetic hydrogen-bonded organic frameworks for efficient proton conduction. Adv Mater, 2022, 35: 2208625
31 Wang Y, Wang Q, He Y, et al. Channel-assisted hydrogen-bonded organic frameworks for enhanced proton conduction against weak humidity. ACS Appl Polym Mater, 2025, 7: 1513–1521
32 Yang Z, Zhang Y, Wu W, et al. Hydrogen-bonded organic framework membrane with efficient proton conduction. J Membrane Sci, 2022, 664: 121118
33 Yang L, Wang C, Zhang C, et al. A hydrogen-bonded biohybrid organic framework hydrogel for enhanced diabetic wound therapy. Chem Eng J, 2024, 503: 158567
34 Gu L, Wu H, Li X, et al. Hydrogen-bonded organic framework nanoscintillators for X-ray-induced photodynamic therapy in hepatocellular carcinoma. Adv Mater, 2025, 37: 2417001
35 Zou Y, Liu H, Cai L, et al. Strategy to efficient photodynamic therapy for antibacterium: donor-acceptor structure in hydrogen-bonded organic framework. Adv Mater, 2024, 36: 2406026
36 Yin N, Wang Y, Liu Y, et al. A cholesterol metabolic regulated hydrogen-bonded organic framework (HOF)-based biotuner for antibody non-dependent immunotherapy tailored for glioblastoma. Adv Mater, 2023, 35: 2303567
37 Wang G D, Nguyen H T, Chen H, et al. X-ray induced photodynamic therapy: a combination of radiotherapy and photodynamic therapy. Theranostics, 2016, 6: 2295–2305
38 Almeida A, Faustino M A F, Neves M G P M S. Antimicrobial photodynamic therapy in the control of COVID-19. Antibiotics, 2020, 9: 320
39 Sabino C P, Ribeiro M S, Wainwright M, et al. The biochemical mechanisms of antimicrobial photodynamic therapy. Photochem PhotoBiol, 2023, 99: 742–750
40 Fan W, Huang P, Chen X. Overcoming the Achilles' heel of photodynamic therapy. Chem Soc Rev, 2016, 45: 6488–6519
41 Li M, Xiong T, Du J, et al. Superoxide radical photogenerator with amplification effect: surmounting the Achilles' heels of photodynamic oncotherapy. J Am Chem Soc, 2019, 141: 2695–2702
42 Liang Y, An R, Du P, et al. NIR-activated upconversion nanoparticles/hydrogen-bonded organic framework nanocomposites for NIR-II imaging-guided cancer therapy. Nano Today, 2023, 48: 101751
43 Huang W, Yuan H, Yang H, et al. Photodynamic hydrogen-bonded biohybrid framework: a photobiocatalytic cascade nanoreactor for accelerating diabetic wound therapy. JACS Au, 2022, 2: 2048–2058
44 Yin Q, Zhao P, Sa R, et al. An ultra-robust and crystalline redeemable hydrogen-bonded organic framework for synergistic chemo-photodynamic therapy. Angew Chem, 2018, 130: 7817–7822
45 Duchamp D J, Marsh R E. The crystal structure of trimesic acid (benzene-1,3,5-tricarboxylic acid). Acta Crystlogr B Struct Crystlogr Cryst Chem, 1969, 25: 5–19
46 Herbstein F H, Kapon M, Reisner G M. Catenated and non-catenated inclusion complexes of trimesic acid. J Inclusion Phenomena, 1987, 5: 211–214
47 Ermer O. Five-fold diamond structure of adamantane-1,3,5,7-tetracarboxylic acid. J Am Chem Soc, 1988, 110: 3747–3754
48 Simard M, Su D, Wuest J D. Use of hydrogen bonds to control molecular aggregation. Self-assembly of three-dimensional networks with large chambers. J Am Chem Soc, 1991, 113: 4696–4698
49 Brunet P, Simard M, Wuest J D. Molecular tectonics. Porous hydrogen-bonded networks with unprecedented structural integrity. J Am Chem Soc, 1997, 119: 2737–2738
50 He Y, Xiang S, Chen B. A microporous hydrogen-bonded organic framework for highly selective C_2H_2/C_2H_4 separation at ambient temperature. J Am Chem Soc, 2011, 133: 14570–14573
51 Song X, Wang Y, Wang C, et al. Design rules of hydrogen-bonded organic frameworks with high chemical and thermal stabilities. J Am Chem Soc, 2022, 144: 10663–10687
52 Ma K, Li P, Xin J H, et al. Ultrastable mesoporous hydrogen-bonded organic framework-based fiber composites toward mustard gas detoxification. Cell Rep Phys Sci, 2020, 1: 100024
53 Yin Q, Alexandrov E V, Si D, et al. Metallization-prompted robust porphyrin-based hydrogen-bonded organic frameworks for photocatalytic CO_2 reduction. Angew Chem Int Ed, 2022, 61: e202115854
54 Wu S, Lu X, Sun Y, et al. Hydrogen-bonded organic framework with desolventization and lithium-rich sites for high-performance lithium metal anodes. Angew Chem Int Ed, 2025, 64: e202506892
55 Li P, Li P, Ryder M R, et al. Interpenetration isomerism in triptycene-based hydrogen-bonded organic frameworks. Angew Chem, 2019, 131: 1678–1683
56 Xia G, Zhou C, Xiao X, et al. Self-correcting mismatches in metastable hydrogen-bonded organic frameworks with an 11-fold interpenetrated

array. Chem Sci, 2024, 15: 14336–14343
57 Yang W, Wang J X, Yu B, et al. A robust hydrogen-bonded organic framework with 7-fold interpenetration nets and high permanent microporosity. Cryst Growth Des, 2022, 22: 1817–1823
58 Guo F A, Zhou K, Liu J, et al. Robust hydrogen-bonded organic framework with four-fold interpenetration for adsorptive separation of C_2H_6/C_2H_4 and Xe/Kr. Precision Chem, 2023, 1: 524–529
59 Hisaki I, Nakagawa S, Ikenaka N, et al. A series of layered assemblies of hydrogen-bonded, hexagonal networks of C_3-symmetric π-conjugated molecules: a potential motif of porous organic materials. J Am Chem Soc, 2016, 138: 6617–6628
60 Li Y L, Alexandrov E V, Yin Q, et al. Record complexity in the polycatenation of three porous hydrogen-bonded organic frameworks with stepwise adsorption behaviors. J Am Chem Soc, 2020, 142: 7218–7224
61 Chen L, Lan G, Xu Y, et al. Advances in hydrogen-bonded organic framework materials for adsorption and detection of environmental pollutants (in Chinese). Environ Ecol, 2025, 34: 474–483 [陈琳, 兰冠宇, 徐妍, 等. 氢键有机框架材料在环境污染物吸附和检测中的研究进展. 生态环境学报, 2025, 34: 474–483]
62 Li C, Zheng G, Kuai X, et al. Alginate scaffold in articular cartilage repair (in Chinese). Chin J Tissue Eng Res, 2023, 27: 1080–1088 [李诚, 郑国爽, 蒯贤东, 等. 海藻酸盐支架修复关节软骨. 中国组织工程研究, 2023, 27: 1080–1088]
63 You Y, Rong M Z, Zhang M Q. Preliminary exploration on the design, preparation, and applications of polymer reversible interlocking networks (in Chinese). Chin J Polym Sci, 2023, 54: 14–36 [犹阳, 容敏智, 章明秋. 聚合物可逆互锁网络的设计、制备和应用初探. 高分子学报, 2023, 54: 14–36]
64 Kong X J, Li J R. An overview of metal–organic frameworks for green chemical engineering. Engineering, 2021, 7: 1115–1139
65 Wang D, Zhang H, Liu W X, et al. Research progress on structural design and functionalization of polymer-based damping materials (in Chinese). Sci Chin Chem, 2016, 46: 945–960 [汪东, 张欢, 刘文星, 等. 聚合物基阻尼材料的结构设计及功能化研究进展. 中国科学: 化学, 2016, 46: 945–960]
66 Ning L Y, Jiang J, Zhang D H. Research progress on cellulose-based hydrogels (in Chinese). Chin Polym Bull, 2025, 38: 41–57 [宁良允, 蒋军, 张代晖. 纤维素基水凝胶研究进展. 高分子通报, 2025, 38: 41–57]
67 Liu X, Ye Y, He X, et al. Orthogonal postsynthetic copolymerization of hydrogen-bonded organic frameworks into a PolyHOF membrane. Angew Chem Int Ed, 2024, 63: e202400195
68 Jiang X, Cui X, Duncan A J E, et al. Topochemical synthesis of single-crystalline hydrogen-bonded cross-linked organic frameworks and their guest-induced elastic expansion. J Am Chem Soc, 2019, 141: 10915–10923
69 Lin Y, Jiang X, Kim S T, et al. An elastic hydrogen-bonded cross-linked organic framework for effective iodine capture in water. J Am Chem Soc, 2017, 139: 7172–7175
70 Samanta J, Dorn R W, Zhang W, et al. An ultra-dynamic anion-cluster-based organic framework. Chem, 2021, 8: 253–267
71 Kuznetsova S A, Gak A S, Nelyubina Y V, et al. The charge-assisted hydrogen-bonded organic framework (CAHOF) self-assembled from the conjugated acid of tetrakis(4-aminophenyl)methane and 2,6-naphthalenedisulfonate as a new class of recyclable Brønsted acid catalysts. Beilstein J Org Chem, 2020, 16: 1124–1134
72 Bai X T, Cao L H, Chen X Y, et al. Multivariate synergy for heightening ionic HOF robustness and proton conductivity. Sci China Chem, 2025, 68: 1879–1887
73 Shao D, Shi L, Liu G, et al. Metalo hydrogen-bonded organic frameworks self-assembled by charge-assisted synthons for ultrahigh proton conduction. Cryst Growth Des, 2023, 23: 5035–5042
74 Xu J, Zuo M, Zhang H, et al. A charge-assisted hydrogen-bonded organic framework as a host platform for enzyme immobilization and robust biocatalysis. Inorg Chem Front, 2025, 12: 2459–2467
75 Ding X, Luo Y, Wang W, et al. Charge-assisted hydrogen-bonded organic frameworks with inorganic ammonium regulated switchable open polar sites. Small, 2023, 19: 2207771
76 Bosch E, Bowling N P. Cooperative strong charge-assisted N–H···O hydrogen bonding and weaker nonconventional C–H···N hydrogen bonding in the formation of extended hydrogen-bonded networks with 2,3,5,6-tetrafluorobenzoic acid. Cryst Growth Des, 2020, 20: 1565–1571
77 Song J H, Jeon B H, Kang D W. A highly stable hydrogen-bonded organic framework for hydrogen storage. CrystEngComm, 2024, 26: 2342–2345
78 Zhang Y, Hu L Y, Luo X F, et al. A hybrid bonding strategy for tetrathiafulvalene-based hydrogen-bonded organic frameworks with electrical- and photo-conductivity. CrystEngComm, 2022, 25: 508–512
79 Suku S, Ravindran R. Synthesis, characterization and dielectric properties of porous hydrogen-bonded organic framework of pyridine-2,6-dicarboxylic acid with 4-methoxyaniline and its Bi(III) complex. J Mol Structure, 2021, 1226: 129314
80 Boer S A, Wang P X, MacLachlan M J, et al. Open pentiptycene networks assembled through charge-assisted hydrogen bonds. Cryst Growth Des, 2019, 19: 4829–4835

81 Nicks J, Boer S A, White N G, et al. Monolayer nanosheets formed by liquid exfoliation of charge-assisted hydrogen-bonded frameworks. Chem Sci, 2021, 12: 3322–3327

82 Zięba S, Gzella A, Dubis A T, et al. Combination of negative, positive, and near-zero thermal expansion in bis(imidazolium) terephthalate with a helical hydrogen-bonded network. Cryst Growth Des, 2021, 21: 3838–3849

83 Zheng X, Xiao N, Long Z, et al. Hydrogen bonded-directed pure organic frameworks based on TTF-tetrabenzoic acid and bipyridine base. Synth Met, 2020, 263: 116365

84 Brekalo I, Deliz D E, Barbour L J, et al. Microporosity of a guanidinium organodisulfonate hydrogen-bonded framework. Angew Chem Int Ed, 2020, 59: 1997–2002

85 Xing G, Yan T, Das S, et al. Synthesis of crystalline porous organic salts with high proton conductivity. Angew Chem Int Ed, 2018, 57: 5345–5349

86 Chand S, Pal S C, Pal A, et al. Metalo hydrogen-bonded organic frameworks (MHOFs) as new class of crystalline materials for protonic conduction. Chem Eur J, 2019, 25: 1691–1695

87 Garai A, Kumar A G, Banerjee S, et al. Proton-conducting hydrogen-bonded 3D frameworks of imidazo-pyridine-based coordination complexes containing naphthalene disulfonates in rhomboid channels. Chem An Asian J, 2019, 14: 4389–4394

88 Thisuwan J, Promma P, Sagarik K. The Grotthuss mechanism for bifunctional proton transfer in poly(benzimidazole). R Soc Open Sci, 2021, 8: 211168

89 Arribart H, Piffard Y. Indication from NMR of Grotthuss mechanism for proton conduction in $H_2Sb_4O_{11}\cdot nH_2O$. Solid State Commun, 1983, 45: 571–575

90 Zhou Q, Guo Y, Zhu Y. Photocatalytic sacrificial H_2 evolution dominated by micropore-confined exciton transfer in hydrogen-bonded organic frameworksks. Nat Catal, 2023, 6: 574–584

91 Liu B, Pan X, Nie D, et al. Ionic hydrogen-bonded organic frameworks for ion-responsive antimicrobial membranes. Adv Mater, 2020, 32: 2005912

92 He F, Zhou Y, Chen X, et al. A bipolar pyridine-functionalized porphyrin with hybrid charge-storage for dual-ion batteries. Chem Commun, 2023, 59: 2787–2790

93 Zhang Z, Chen X, Zhang H, et al. A highly crystalline perylene imide polymer with the robust built-in electric field for efficient photocatalytic water oxidation. Adv Mater, 2020, 32: 1907746

94 Xiao J, Shaheer A R M, Liu C, et al. Hydrogen-bonded organic framework core–shell composite for synergistic antimicrobial therapy. Aggregate, 2024, 5: e481

95 Feng J, Liu T, Cao R. An electrochromic hydrogen-bonded organic framework film. Angew Chem Int Ed, 2020, 59: 22392–22396

96 Liu B, Liu E, Sa R, et al. Crystalline hydrogen-bonded organic chains achieving ultralong phosphorescence via triplet–triplet energy transfer. Adv Opt Mater, 2020, 8: 2000281

97 Guo F, Yoo J, Zhang Q, et al. Flexible double bonds-enhanced photodynamic therapy toward antibacterial resistance. J Am Chem Soc, 2025, 147: 27932–27948

98 Zhang H, Yu D, Liu S, et al. NIR-II hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs) used for target-specific amyloid-β photooxygenation in an Alzheimer's disease model. Angew Chem Int Ed, 2022, 61: e202109068

99 Yu D, Zhang H, Du X, et al. Hydrogen-bonded organic framework-based NIR-II activated hydrogen production for treatment of Alzheimer's disease model mice. Small, 2025, 21: 2410063

100 Liu B, Pan X, Zhang D, et al. Construction of function-oriented core–shell nanostructures in hydrogen-bonded organic frameworks for near-infrared-responsive bacterial inhibition. Angew Chem, 2021, 133: 25905–25911

101 Wang Y, Cao R, Wang C, et al. *In situ* embedding hydrogen-bonded organic frameworks nanocrystals in electrospinning nanofibers for ultrastable broad-spectrum antibacterial activity. Adv Funct Mater, 2023, 33: 2214388

102 Wang Y, Ma K, Bai J, et al. Chemically engineered porous molecular coatings as reactive oxygen species generators and reservoirs for long-lasting self-cleaning textiles. Angew Chem Int Ed, 2022, 61: e202115956

103 Huang X Y, Zhang G H, Luo Z R, et al. Halogen substituents regulate the types of reactive oxygen species generated by Ca(II)-based luminescent HOFs, and their smart sensing and photodynamic sterilization. Inorg Chem, 2025, 64: 14693–14703

104 Hou Y J, Fang S, Zhang X Y, et al. Tetrazolyl porphyrin-based hydrogen-bonded organic frameworks: active sites-mediated host-guest synergy for advanced antimicrobial applications. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14: 49875–49885

105 Li Y L, Wang H L, Chen Z C, et al. Lanthanoid hydrogen-bonded organic frameworks: Enhancement of luminescence by the coordination-promoted antenna effect and applications in heavy-metal ion sensing and sterilization. Chem Eng J, 2022, 451: 138880

补充材料

图S1 PFC系列材料的构建及晶体结构分析
图S2 NCU-HOFs的亚稳态自校正机制及互穿结构
图S3 光动力抗菌I型、Ⅱ型反应机理示意图
图S4 四唑基卟啉HOF的主客体协同增强ROS生成及抗菌作用
图S5 HOFs宏观复合材料的制备及抗病原体自清洁应用

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “氢键有机框架在光动力抗菌中的研究进展”

Hydrogen-bonded organic frameworks for photodynamic antimicrobial applications

Shanshan Li, Weiwei Feng, Shuai Jiao & Lei Cai*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China
* Corresponding author, E-mail: lcai@xjau.edu.cn

In the rapidly evolving field of photodynamic antimicrobial therapy, hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs) offer unique and compelling properties superior to those of metal–organic frameworks (MOFs) and covalent organic frameworks (COFs). Unlike MOFs, which are constructed from metal nodes and organic linkers, HOFs are assembled exclusively through hydrogen bonds and other weak intermolecular interactions among organic molecules. This fundamental structural characteristic of HOFs eliminates the risks related to ion leaching and biological toxicity often linked to metallic components, offering superior biosafety and biocompatibility. As a result, HOFs are particularly suitable for sensitive biomedical applications wherein high biocompatibility is indispensable (e.g., wound dressings and *in vivo* antibacterial treatments). Furthermore, compared to COFs, HOFs require milder and greener synthesis conditions and possess unique non-covalent dynamic reversibility. This not only endows them with excellent self-healing capabilities and leads to the easy preparation of high-quality crystals but also confers them with superior solution processability and recyclability, enabling facile structural disassembly and regeneration. Furthermore, their dynamically reversible hydrogen-bond networks confer distinct responsiveness to external stimuli such as pH changes and specific light wavelengths. This unique feature facilitates the intelligent regulation of antimicrobial activity, enabling on-demand activation and deactivation, which represents a substantial advancement over conventional static antibacterial agents.

HOFs demonstrate remarkable versatility and efficacy in practical therapeutic applications. They can efficiently integrate photosensitisers such as porphyrins to optimise singlet oxygen ($^1O_2$) yields. By leveraging their tunable light-absorption properties and precisely designed porous channels, HOFs can effectively overcome the bottlenecks of traditional photodynamic antimicrobial therapy, such as shallow tissue penetration and insufficient bacterial targeting. The ordered pore structures and large specific surface areas facilitate the diffusion of reactive oxygen species and enhance contact between the active sites and bacterial membranes. Moreover, the energy band structures of HOFs can be manipulated through molecular engineering. This enables expansion of the light-absorption spectrum into the near-infrared region, thereby increasing the tissue penetration depth. Thus, HOFs provide a safe, efficient, and highly customisable platform for clinical antimicrobial treatment, bridging the gap between functional materials science and practical medicine.

However, hydrogen bonds are inherently weak (with typical bond energies ranging between 10 and 40 kJ/mol) and non-directional, posing substantial challenges. These issues primarily lead to insufficient structural stability. The chemically fragile framework frequently collapses or degrades in complex physiological environments, such as those involving water, varying pH levels or biological media, thereby severely restricting the long-term application and recyclability of HOFs. To address these critical limitations, this review begins by systematically outlining four major strategies that enhance the stability of HOFs, which are π–π stacking, interpenetrated networks, chemical cross-linking and charge-assisted interactions. By reinforcing the architecture of HOFs along different dimensions, these methodologies transform them into robust materials that can withstand harsh conditions without compromising their dynamic nature. Subsequently, the review focuses on recent research advances in HOF-based photodynamic antimicrobial platforms, covering several essential aspects: antibacterial mechanisms (Type I and Type II reactions), material design and optimisation, applications in complex infection microenvironments (e.g., diabetic wounds) and innovations in material systems such as hydrogels and coated textiles. Finally, the review addresses current challenges, including the need for photosensitivity enhancement and long-term stability under physiological conditions. As future perspectives, it proposes the construction of multi-functional synergistic platforms, artificial intelligence–assisted design of materials and expansion into cross-disciplinary application scenarios. These advancements would facilitate the translation of HOFs from laboratory research to clinical applications, providing next-generation antimicrobial therapies that leverage the unique benefits of HOFs.

hydrogen-bonded organic frameworks, stability, photodynamic antimicrobial therapy, reactive oxygen species

doi: 10.1360/CSB-2025-5974