

具有聚集诱导发光性质的氢键有机框架的研究进展

杨 湛, 邓皇俊, 池振国

(五邑大学环境与化学工程学院, 江门 529020)

摘要 氢键有机框架(HOFs)是一类由分子间氢键自组装形成的新型多孔晶态材料, 具有高结晶度、结构可调性、动态可逆性以及可功能化等优点, 在气体吸附与分离、化学传感及光电功能材料等领域展现出良好的应用前景。然而, 传统有机发光材料在固态或高聚集状态下普遍存在聚集导致发光猝灭(ACQ)效应, 发光效率显著降低, 严重制约了其在固态发光与器件中的进一步应用。近年来, 将聚集诱导发光(AIE)特性引入HOFs体系, 被证明是一种克服ACQ效应并提升固态发光性能的有效策略。本文综合评述了近年来具有AIE特性的荧光型与磷光型HOFs的研究进展, 重点总结了其结构设计思路、发光机理及相关应用探索, 并对该领域面临的挑战与发展方向进行了简要展望。

关键词 聚集诱导发光; 氢键有机框架; 荧光; 磷光

中图分类号 O632

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20260012

Research Progress on Hydrogen-bonded Organic Frameworks with Aggregation-induced Emission

YANG Zhan, DENG Huangjun*, CHI Zhenguo*

(School of Environmental and Chemical Engineering, Wuyi University, Jiangmen 529020, China)

Abstract Hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs) are an emerging class of porous crystalline materials constructed through intermolecular hydrogen-bond self-assembly. Owing to their high crystallinity, structural tunability, dynamic reversibility, and facile functionalization, HOFs have shown considerable potential in gas adsorption and separation, chemical sensing, and optoelectronic functional materials. However, conventional organic luminophores often suffer from aggregation-caused quenching (ACQ) in the solid state, which limits their luminescent performance. Recently, incorporating aggregation-induced emission (AIE) characteristics into HOFs has emerged as an effective strategy to overcome ACQ. This review summarizes recent advances in AIE-active fluorescent and phosphorescent HOFs, focusing on their structural design, mechanisms, and applications, and briefly discusses current challenges and future perspectives.

Keywords Aggregation-induced emission; Hydrogen-bonded organic framework; Fluorescence; Phosphorescence

作为继金属有机框架(Metal organic frameworks, MOFs)和共价有机框架(Covalent organic frameworks, COFs)之后发展起来的第三代晶态多孔材料, 氢键有机框架(Hydrogen bonded organic

收稿日期: 2026-01-04. 网络首发日期: 2026-02-01.

联系人简介: 池振国, 男, 博士, 教授, 主要从事刺激响应型聚集诱导发光材料方面的研究. E-mail: chizhg@mail.sysu.edu.cn

邓皇俊, 男, 博士, 讲师, 主要从事刺激响应型室温磷光发光材料方面的研究. E-mail: denghj23@mail.sysu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 52303250, 52473195, 52403245)和广东省教育厅高校科研平台及项目(批准号: 2024KCXTD009, 2024ZDJS037, 2024KQNCX031)资助。

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.52303250, 52473195, 52403245) and the Scientific Research Platforms and Projects of University of Department of Education of Guangdong Province, China(Nos.2024KCXTD009, 2024ZDJS037, 2024KQNCX031).

frameworks, HOFs)是一类由有机分子构筑单元通过分子间氢键自组装形成的具有周期性孔道结构的晶体材料^[1]. 不同于依赖配位键或共价键“永久连接”的MOFs和COFs, HOFs骨架中的氢键具有高度的可逆性和动态性, 这一独特的“软晶体”特性赋予了其轻质、可逆修复、易功能化以及良好生物相容性等优势^[2]. 此外, 氢键作用能适中且空间取向明确, 使HOFs在维持长程有序结构的同时具备一定的结构动态可调性, 为构筑刺激响应型和功能集成型的多孔材料提供了理想平台^[3].

随着HOFs结构设计理念与晶体工程策略的不断成熟, 其功能研究已从早期主要聚焦于气体吸附与分离, 逐渐拓展至药物递送、质子传导以及光功能材料等领域^[4]. 其中, 具有发光功能的HOFs材料因其在化学传感、高端防伪及生物诊疗等领域展现出重要的潜在应用价值^[5], 近年来受到研究者的关注. 然而, 与HOFs在结构构筑方面取得的快速进展相比, 其发光性能的整体提升仍显不足, 现有体系普遍存在发光效率偏低、可用发光框架数量有限以及发光类型相对单一等问题^[6]. 究其原因, HOFs主要是依赖氢键等弱相互作用维持框架稳定, 发光基元在固态环境中易发生不利的分子间堆积或激发态能量非辐射耗散, 从而导致发光效率显著降低甚至发生猝灭, 这在一定程度上限制了HOFs在高效固态发光及光电器件中的进一步应用.

2001年, Tang等^[7]首次提出了聚集诱导发光(Aggregation-induced emission, AIE)概念, 为解决有机发光材料固态发光效率低下的问题提供了全新的研究思路. AIE材料在稀溶液下发光微弱甚至不发光, 而在聚集状态下则表现出显著增强的发光行为, 其本质原因在于分子聚集之后分子内转动或振动受到有效限制, 从而抑制了非辐射衰减通道. HOFs中高度有序的氢键网络具有空间限制效应, 能够有效限制AIE发光基元的构象变化和分子内运动, 与AIE的发光机理高度契合^[8]. 因此, 将AIE分子的设计理念有机整合到HOFs材料中, 构筑具有AIE特性的氢键有机框架(AIE-HOFs), 已成为实现高效发光HOFs的一种重要研究策略^[9].

从发光类型来看, 现有AIE-HOFs体系主要包括荧光型和磷光型两大类. 荧光型AIE-HOFs主要依赖于框架的限域与刚性化效应, 抑制单重态激子的非辐射衰减过程, 从而实现较高的荧光量子产率和可调控的发射行为^[10]. 与之相比, 具有室温磷光(Room-temperature phosphorescence, RTP)特性的AIE-HOFs的构筑更具挑战性, 其关键在于高效产生并稳定三重态激子^[11]. HOFs骨架中丰富的杂原子(N, O等)有利于促进系间窜越(Intersystem crossing, ISC), 而致密的氢键网络和相对刚性的结构则能够有效抑制分子内运动和能量耗散, 从而稳定三重态激子^[12]. 进一步结合重原子效应或主-客体掺杂策略, 可在HOFs中实现长寿命、高稳定性的磷光发射, 在长余辉发光和信息加密等领域展现出独特优势^[13].

基于上述研究背景, 本文综合评述了近年来具有AIE性质的HOFs的研究进展, 重点讨论了荧光型与磷光型AIE-HOFs的构筑策略、发光机理与应用潜力, 并对该领域未来的发展方向进行了展望.

1 具有荧光性能的AIE-HOFs材料

HOFs是一类由有机构筑单元通过分子间氢键作用自组装形成的晶态多孔材料. 氢键通常指O—H...O相互作用, 并可进一步拓展至由2个电负性原子(X, Y)与氢原子形成的X—H...Y系统, 其中Y主要为O, N, F等原子. 在HOFs中, 构筑单元通过氢键相互连接构筑多孔网络结构, 其整体稳定性可进一步通过C—H... π 作用及 π - π 堆积等非共价相互作用协同增强. 与共价键和配位键相比, 氢键在强度和方向性上相对较弱, 但其具有更高的柔性和可调控性, 使得HOFs材料表现出合成条件温和、可溶液加工以及结构可逆重构等特点. 这些优势为构建多样化的HOFs功能材料体系及其在不同领域的应用拓展奠定了重要基础.

1.1 氮杂原子构建氢键的AIE-HOFs材料

在荧光型AIE-HOFs的构筑中, 通常在AIE发光核中引入含氮杂原子的官能团(如氰基、吡啶、三嗪、苯胺及吡唑等), 以增强分子间氢键作用并促进多孔网络结构的形成. 这类氮杂原子能够作为有效的氢键受体或供体, 显著增强分子间相互作用, 从而有利于框架稳定性的提升及发光性能调控.

2022年, Wei等^[14]报道了一种四氰基取代的四苯乙烯(TPE)衍生物4CN. 该分子在不同结晶条件下可形成11种动力学稳定的多孔HOFs结构, 以及2种热力学稳定的非多孔结构. 得益于分子间动态相互作用与柔性分子构象之间的协同效应, 4CN体系能够在不同溶剂或温度刺激下, 在多孔与非多孔结构之间, 或不同多孔形态之间发生可逆转变. 此外, 4CN的AIE特性使其组装体表现出强发光行为, 且发光颜色随结构不同可在蓝色至绿色范围内调控(图1). 值得关注的是, 若在柔性HOFs孔道中引入5种不同链长的线性烷烃作为柔性客体分子, 可促进激发态弛豫过程, 使体系发光颜色由本征蓝光转变为黄光, 进而通过光谱复合实现白光发射. 这种基于HOFs柔性调控激发态弛豫的策略, 为白光发射材料的设计提供了新途径. 该研究进一步表明, 利用动态分子间相互作用与柔性分子构象的协同作用, 可为开发多模式响应的智能开关材料提供有效方法.

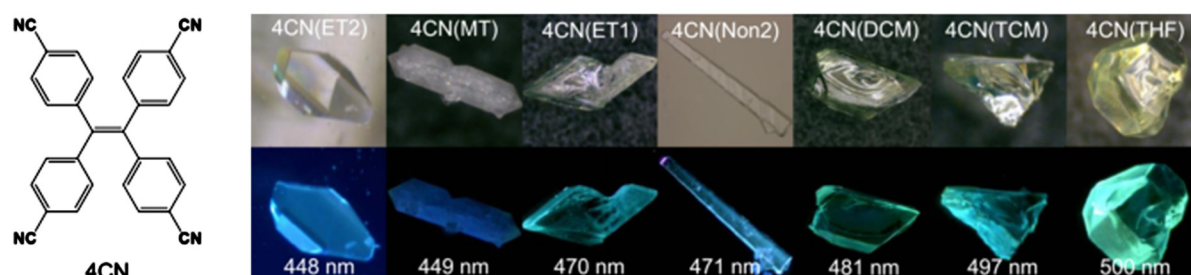


Fig. 1 Molecular structure of 4CN and photographs of different crystals of 4CN under daylight(first row) and UV light(second row)^[14]

Seven kinds of single crystals were cultured in different solvents, those were 4CN(Non2) with no solvent, 4CN(THF) with tetrahydrofuran, 4CN(DCM) with dichloromethane, 4CN(TCM) with trichloromethane, 4CN(ET1) and 4CN(ET2) with ethanol, and 4CN(MT) with methanol.

Copyright 2022, Springer Nature.

2024年, Qian等^[15]报道了一种四氰基取代的TPE衍生物构筑的HOFs(TPE-CN), 并将其用于水相中硝基苯酚的高选择性、高灵敏度荧光检测. 由于AIE明星基元TPE的存在, 使得该化合物具有AIE效应, 其在固态下的荧光量子产率显著提高到21%, 而TPE-CN的DMF溶液的荧光量子产率仅为2.89%. 此外, 该材料对对硝基苯酚表现出高效的荧光猝灭响应(图2), 检测限低至0.65 $\mu\text{mol/L}$, 且在多种结构相近的硝基酚同系物中展现出优异的选择性, 其检测性能可与部分已报道的高性能晶态传感材料相当. 该研究表明, 基于AIE特性的HOFs在水环境中硝基酚类污染物的荧光识别与检测方面具有良好的应用潜力.

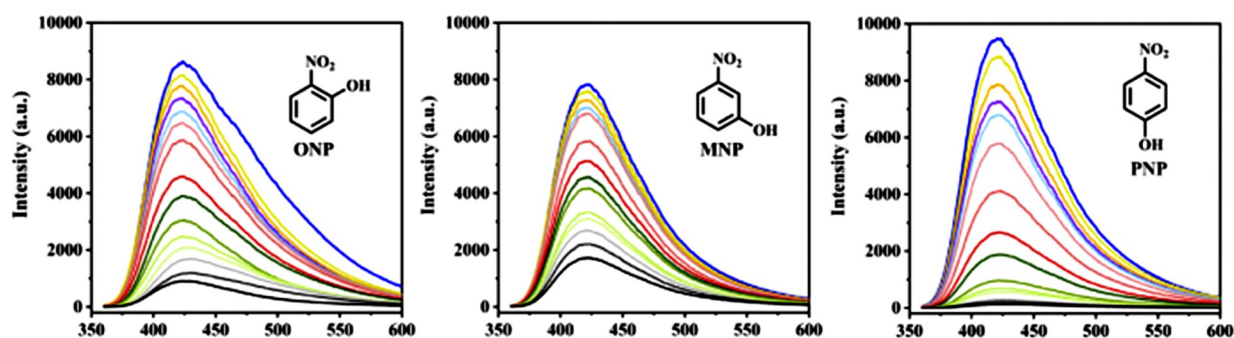


Fig. 2 Fluorescence spectra of HOF-TPE-CN dispersed in water(1 mg/mL) with increasing concentrations(0—500 $\mu\text{mol/L}$) of ONP, MNP and PNP^[15]

Copyright 2024, the Royal Society of Chemistry.

2021年, Zhao等^[16]首次报道了一种具有构象依赖发射行为的HOFs可调谐微激光器. 该研究采用温度控制自组装策略, 以含氰基的TPE衍生物为发光单元构筑了2种结构不同的HOFs微晶(HOF-FJU-4与HOF-FJU-5). 单晶结构分析表明, 不同的分子构象显著影响发光单元的共轭程度及其激发态性质:

其中, HOF-FJU-4 由于构象共轭程度较低, 表现出蓝光发射(483 nm); 而 HOF-FJU-5 则因高共轭构象而呈现绿光发射(506 nm). 有趣的是, 这两种 HOFs 微晶均具有规整的线状微腔结构, 能够有效诱导激光发射, 分别实现蓝光(HOF-FJU-4, 阈值为 545 nJ/cm²)和绿光(HOF-FJU-5, 阈值为 627 nJ/cm²)的激光输出[图 3(A)]. 该研究表明, 通过温度调控分子构象可实现 HOFs 微激光发射波长的精确调节, 为 HOFs 材料在微尺度光子学器件中的应用提供了新的研究思路. 在此基础上, 2022 年 Wei 等^[17]基于相同的构筑单元, 进一步构筑了具有显著溶剂响应性的 4Ph-4CN-HOF 体系. 该材料在不同极性溶剂(如丙酮与甲苯)刺激下, 可发生快速且可逆的拓扑结构转换, 实现了笼型与通道型结构之间的相互转换[图 3(B)]. 进一步利用 TPE 基元的 AIE 特性及其对分子构象变化的高度敏感性, 该研究实现了结构转变过程的实时光学追踪: 当甲苯接触由丙酮诱导形成的笼型 HOFs 时, 其荧光发射由 470 nm 明显红移至通道型 HOFs 对应的 506 nm, 为传统表征手段难以捕捉的瞬态或局部结构变化提供了有效的监测途径. 该研究工作为解决 HOFs 材料中动态性与稳定性之间的矛盾提供了新的分子设计思路.

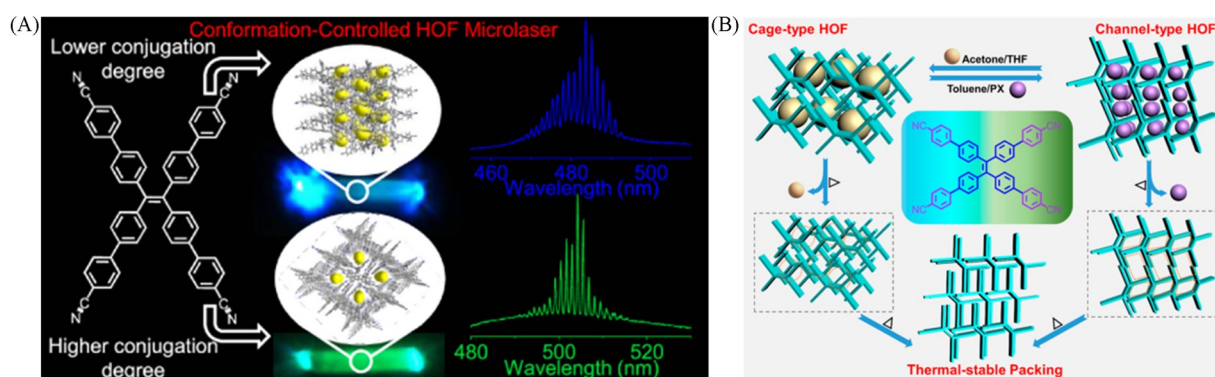


Fig. 3 Molecular structure, HOF structure and pump spectra of HOF-FJU-4 and HOF-FJU-5(A)^[16], schematic illustration of behavior of the 4Ph-4CN crystals(THF indicates tetrahydrofuran, and PX indicates *p*-xylene)(B)^[17]

(A) Copyright 2021, American Chemical Society; (B) Copyright 2022, American Chemical Society.

2018 年, Tao 等^[18]报道了一类基于 *N*-苯基咪唑的噻吩/二氰基乙烯基(T-DCV)衍生物构筑的层状 HOFs, 该材料展现出高对比度的机械响应发光(MRL)现象. 该研究以双 T-DCV 平面分子(1)为构筑单元, 通过多重 C—H...N 氢键与强层间相互作用形成了有序的层状 HOFs 结构. 该结构在纳米悬浮液中因层间堆积导致荧光猝灭, 但在固体粉末状态下表现出显著的 MRL 行为, 研磨后荧光量子产率由 0.02% 提升至 23.01%, 发光强度增强约 1200 倍(图 4). 粉末 X 射线衍射(PXRD)分析表明, 研磨破坏了 HOF1 的层状堆积, 尤其是其平面结构中 α/β 氢键环以及紧密的层间堆叠. 进一步地, 通过在 T-DCV

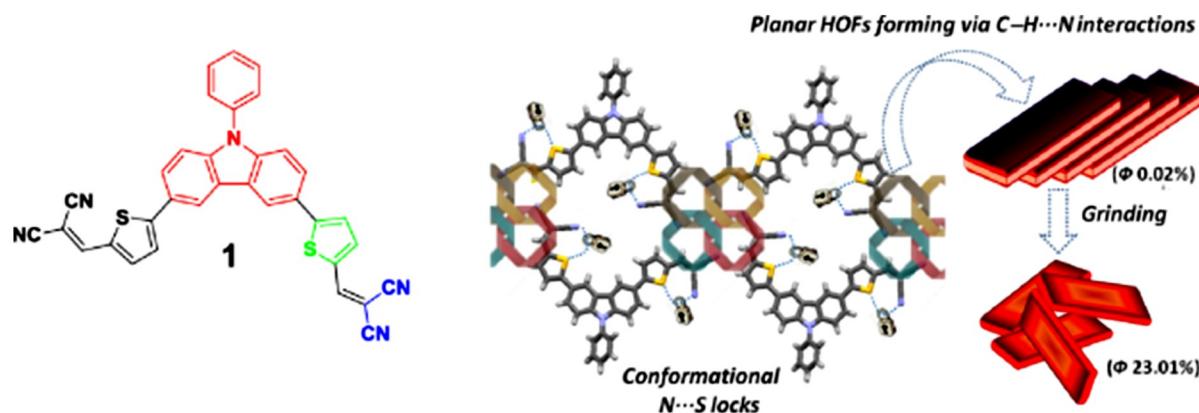


Fig. 4 Molecular structure, HOF structure and mechanoresponsive luminescence behavior of compound 1^[18]

Copyright 2018, American Chemical Society.

骨架上引入空间位阻转子,有效抑制了分子间的 π - π 堆积,构筑了一系列具有AIE性能分子.该研究不仅实现了基于T-DCV结构单元的高对比度机械响应发光开关材料,也为设计长波长AIE发光分子提供了新策略,在应力传感、光记忆器件等领域展现出良好的应用潜力.

2018年,Bu等^[19]通过在TPE骨架上引入2-乙烯基吡啶单元,设计并合成了一种新型HOFs材料TP2VPE.该材料表现出典型的AIE特性,并呈现出对机械力、压力及酸碱刺激的多重荧光响应行为.研究发现,机械力研磨可使TP2VPE荧光从绿光(540 nm)红移至黄光(570 nm),量子产率从16.44%降至13.22%,且该过程可通过溶剂熏蒸实现可逆恢复.此外,TP2VPE还表现出压力响应,加大压力至11.25 GPa静水压时,其发射峰会发生显著红移(120 nm),且减压后发光会发生可逆的恢复[图5(A)].进一步研究表明,这种机械/压力响应源于晶体-无定形相变及分子间 π - π 堆积距离缩短.此外,TP2VPE还表现出酸碱响应特性,在HCl蒸气作用下,其荧光由540 nm红移至610 nm,而经NH₃处理后恢复为黄光(570 nm),且多次循环后性能仍能保持,这种荧光变化归因于吡啶氮原子质子化后分子轨道能级调整及非晶态形成.

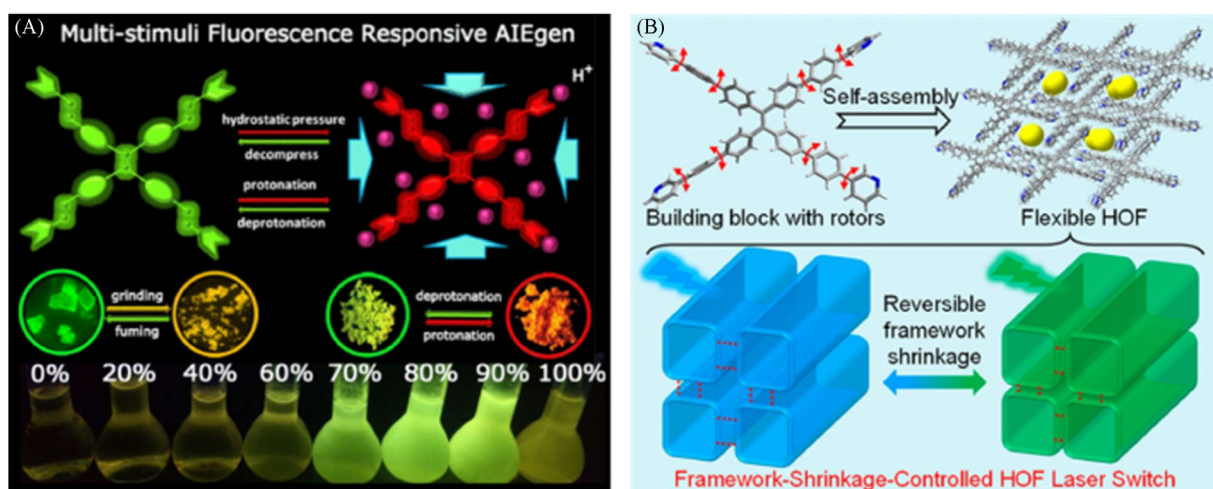


Fig. 5 Multi-stimuli responsive fluorescence and AIE behaviors of TP2VPE(A)^[19] and wavelength-switchable lasing induced by framework shrinkage in a single hydrogen-bonded organic framework microcrystal(B)^[20]

(A) Copyright 2018, American Chemical Society; (B) Copyright 2022, American Chemical Society.

2022年,Zhang等^[20]以TPE为发光核心,并引入苯基吡啶多重转子单元构筑了柔性HOFs骨架.该材料利用芳环间可逆旋转实现结构动态变化,表现出显著的框架可逆收缩特性,从而可有效调控构筑单元分子的构象与共轭程度,实现发射波长在蓝光(494 nm)与绿光(509 nm)之间的可逆转换[图5(B)].通过进一步吸附/脱附客体分子,可在单根HOF微晶中原位实现激光波长的调控.该研究为开发基于纯有机框架的波长可调谐微纳激光器提供了新颖的设计策略,推动了柔性多孔材料在纳米光子器件中的应用.

2021年,Xue等^[21]将含二氨基三嗪(DAT)的氢键单元与三苯胺相结合,设计合成了三臂三苯胺衍生物TPAP-D,用以构建柔性HOFs(X-HOF-1);并通过客体工程策略揭示了其荧光与力刺激响应的客体依赖性.该框架的荧光发射具有显著客体调控特性:通过不同溶剂熏蒸可实现发射波长从506 nm(乙酸乙酯)连续调节至580 nm(乙酸),其中乙酸通过质子化DAT单元引起最大红移.此外,只有客体为乙酸的HOAc@X-HOF-1在研磨后表现出显著的力致荧光蓝移行为,其发射峰由580 nm蓝移至548 nm;而除去乙酸后研磨仅引起微弱的光谱变化.进一步研究表明,研磨促进了客体乙酸的释放并诱导晶体向非晶态转变,二者协同调节HOFs的力致荧光变色行为.基于这种溶剂分子客体调控的荧光变色行为,可以实现乙酸熏蒸-研磨-加热的多色可逆荧光切换,并通过重结晶实现材料的循环再生(图6).该工作为通过“客体调控”策略开发智能响应材料提供了重要范例,拓展了HOFs在动态光学与

信息安全领域的应用潜力。

2025年, Wei等^[22]基于位置异构策略设计了2例TPE衍生物 α -NA和 β -NA, 并利用 α -NA和 β -NA构建了2种具有不同孔道结构的HOFs。 α -NA可形成笼状孔穴, 对DCM/CHCl₃的吸附力强, 热释放温度>106℃, 并可通过乙酸乙酯溶剂熏蒸转化为无溶剂致密相(α -NA-non); β -NA可组装成通道型孔隙, 生成3种同构晶体(β -NA-DCM/EA/CHCl₃), 孔隙中的溶剂更易释放, 且能通过单晶-单晶转变实现溶剂交换而不破坏框架(图7)。

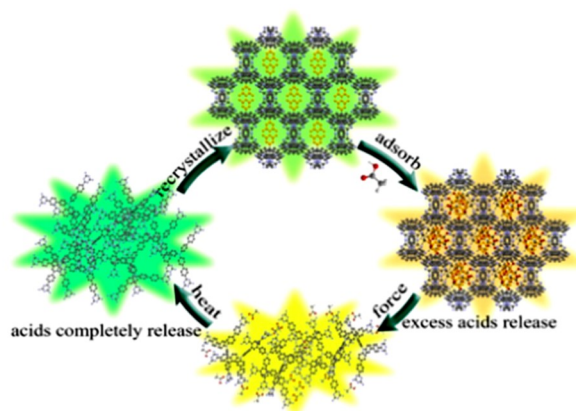


Fig. 6 Fluorescence emission change of X-HOF-1 that was switched by fuming, grinding, heating and recrystallization^[21]
Copyright 2021, American Chemical Society.

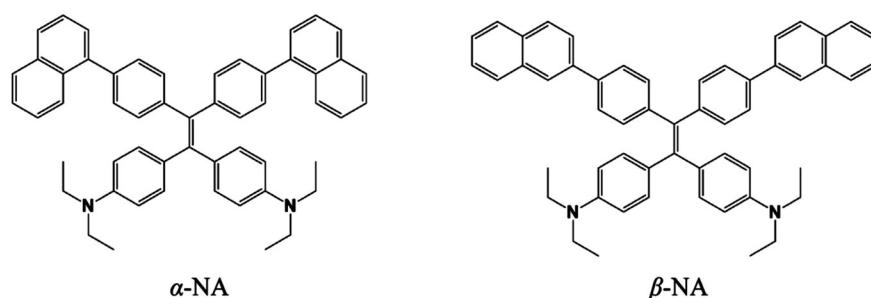


Fig. 7 Molecular structures of α -NA and β -NA^[22]

2022年, Tong等^[23]报道了一系列引入吡唑基团、以非共平面芳香骨架为核心的HOFs材料; 系统研究了当芳香核心分别为苯、萘及TPE时, HOFs的结构特征及光学性能差异. 其中, 以TPE为核心的HOF-3可通过C—H $\cdots\pi$ 相互作用形成交叉二聚体单元, 并进一步形成二维框架. 此外, HOF-3还表现出显著的结晶诱导发光效应, 在溶液状态时光致发光量子产率(PLQY)仅为0.03, 而在形成HOFs晶体后, 由于分子内旋转受到有效限制, 抑制了非辐射跃迁, 致使PLQY提升至0.33(图8). 这项研究为开发刺激响应发光材料及荧光传感材料提供了新思路, 也展示了HOFs在发光晶体领域的潜力。

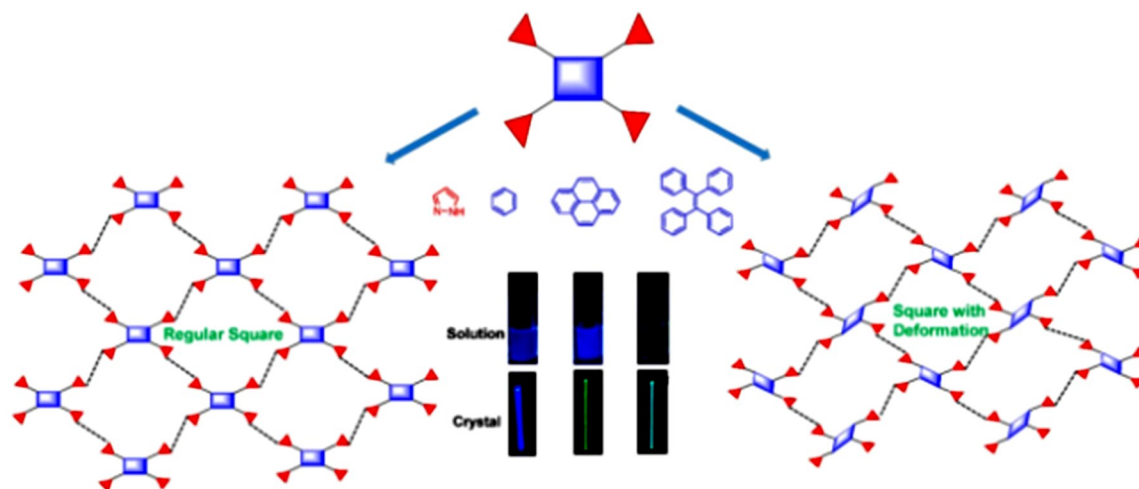


Fig. 8 Hydrogen-bonded organic frameworks constructed from pyrazole linkers and diverse aromatic cores^[23]
Copyright 2022, MDPI AG.

2023年, Zheng等^[24]基于四氨基苯氧基-TPE衍生物(TAP-TPE)构筑了多种晶体形态, 其中C2及C3晶型可以形成HOFs, 并首次在同一分子体系中同时实现了AIE与ACQ效应. 研究表明, AIE晶体(如C1)表现出75.6%的高量子产率、深蓝光发射及赤道方向的弱ArH $\cdots\pi$ 相互作用; 而ACQ晶体(如C3-C5)量子产率低于0.1%, 具有近乎垂直的强ArH $\cdots\pi$ 作用, 其较强的分子间电子转移导致荧光猝灭. 其中, ACQ型晶体C4表现出快速可逆的光致变色行为, 可在无色-紫红色转换, 恢复时间约10 s. 此外, 晶体C4可在365 nm光照下发生光驱动运动, 微米棒可实现弯曲-伸直循环, 进而通过非对称形变实现自主前滚动. 进一步研究发现, AIE晶体C1与光致变色晶体C4的粉末混合物可实现荧光、颜色与擦写三重模式的信息加密能力(图9).

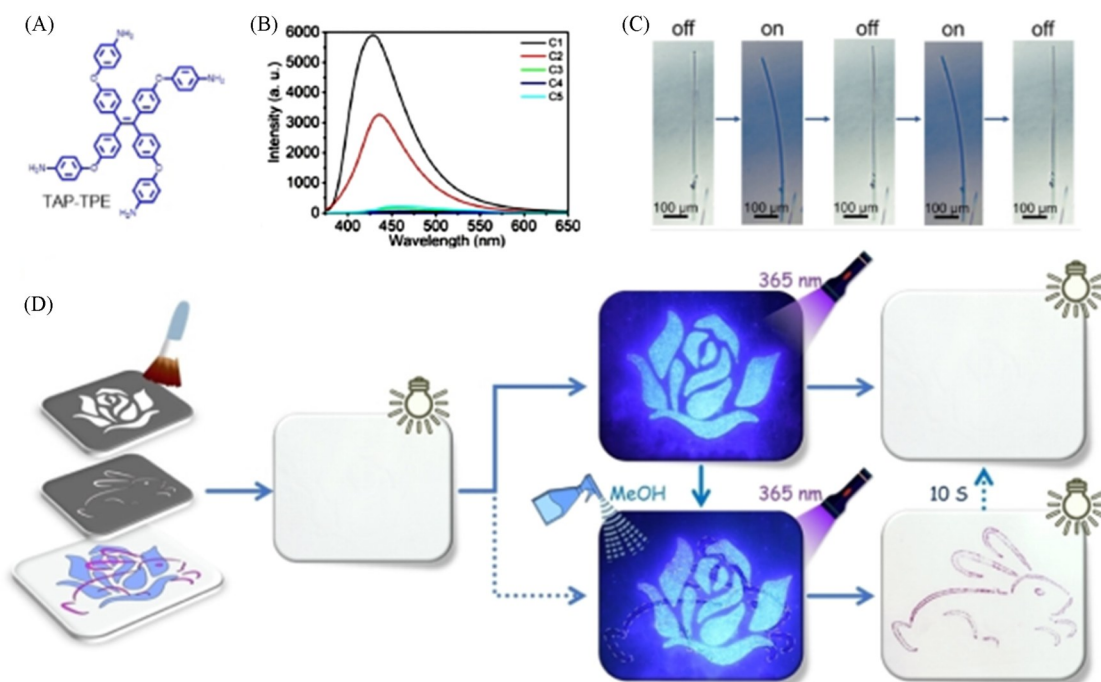


Fig. 9 Molecular structure of TAP-TPE(A), fluorescent spectra of crystals C1, C2, C3, C4 and C5(B), reversible bent and straighten of one end of a rod-like C4 crystal(11.5 $\mu\text{m}\times 15.3 \mu\text{m}\times 717.7 \mu\text{m}$) that was sticking to other big crystals as on and off of 365 nm UV light in 1 s interval, the UV-light source is on the back of the crystal(C), picture for multimode anticounterfeiting using C1 and C4 crystal powder as printing dyes(D)^[24]
Copyright 2023, Wiley-VCH GmbH.

1.2 氧杂原子构建氢键的AIE-HOFs材料

在构筑具有AIE效应的HOFs过程中, 引入含氧杂原子的官能团也是一种常见且有效的分子设计策略. 方酸基团、羟基、醛基、酯基、羧基及酰亚胺等含氧官能团具有较强的氢键供受能力和显著的偶极相互作用, 可有效增强构筑单元之间的分子间相互作用, 进而提高框架的结构有序性和稳定性. 将上述官能团与典型的AIE发光基团(如TPE)相结合, 不仅能够利用氢键作用引导框架的有序组装, 还可通过调控分子堆积方式有效抑制聚集态下的荧光猝灭, 从而协同实现高效固态发光与多孔框架的稳定构筑.

2021年, Gu等^[25]报道了一种基于方酸菁衍生物(SPOC-SQ)的发光软多孔有机晶体[图10(A)], 该晶体通过C—H \cdots O氢键与 π - π 堆积形成三维动态框架. 研究发现, 该晶体在除去和再吸附二氯甲烷时可发生可逆的单晶-单晶转变, 并伴随发光波长红移, 其固态量子产率高达96%. 此外, 该材料对乙炔表现出特异性“门控”吸附行为: 在298 K条件下, 当压力高于0.44 bar(1 bar=1.01325 $\times 10^5$ Pa)时开始吸附乙炔. 通过单晶X射线衍射直接解析了吸附乙炔后的晶体结构, 发现乙炔分子通过O \cdots H—C \equiv CH氢键和C—H $\cdots\pi$ 作用稳定在一维通道内, 揭示了吸附滞后现象的微观机制[图10(B)]. 此外, 乙炔的吸附可诱导发射光谱蓝移15 nm, 并可将其吸附动力学实时划分为3个阶段进行荧光追踪[图10(C)]. 该工

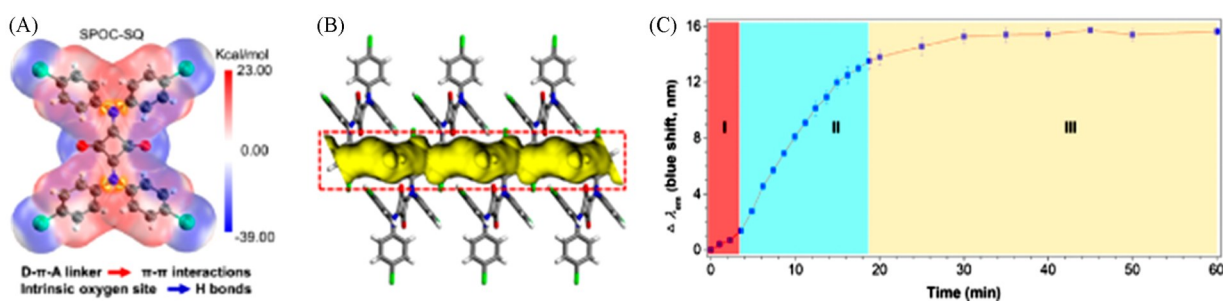


Fig. 10 Chemical structure and electrostatic potential(ESP) diagram of SPOC-SQ(A)^[25], packing diagram and 1D pore channel of SPOCSQ-C₂H₂ viewed along the lateral view, with the gas-accessible void space visualized by yellow/gray (inner/outer) curved planes generated with a probe of 0.14 nm, the C₂H₂ gas molecules in voids are omitted for clarity(B)^[25], plot of the wavelength blue-shifted change ($\Delta\lambda_{em}$) against C₂H₂ adsorption time(C)^[25]

Copyright 2021, American Chemical Society.

作在纯有机多孔晶体中实现了气体诱导结构转变的动态光学监测,为开发兼具高选择性分离与可视化传感功能的智能多孔材料提供了新思路.2024年,Zheng等^[26]进一步对基于方酸菁染料SQ的氢键有机框架(SQ-HOFs)进行了多尺度理论模拟,揭示了具有AIE性质的SQ-HOFs晶体结构-荧光性质的关联及其对乙炔气体的特异性吸附机制.该研究从分子对称性、溶剂效应和孔道匹配性等多个层面,阐明了SQ-HOFs在气体吸附过程中荧光蓝移和量子产率提升的微观物理本质,为氧杂原子调控型AIE-HOFs的理性设计提供了重要理论依据.

2021年,Chi等^[27]报道了一种基于四苯酚基取代的TPE衍生物(TPE-4PhOH)构筑的动态二维编织HOFs.该分子呈X形几何构型,酚基位于TPE核心外围.在形成晶体时,每个分子与相邻分子通过4对O—H...O氢键连接,形成一维链状结构,链上具有规则排列的菱形孔洞.这些链在不同方向上正交穿插,其分子互锁插入对向链的菱形孔中,最终构建出具有90.0°经纬夹角(*c*轴视图)的二维编织网络(命名为2D-90)(图11).沿*a*轴与*b*轴方向可观察到规整的层状排列,进一步证实其二维编织特征.该编织HOF展现出显著的结构动态性与力学响应行为,在不同溶剂蒸气(如甲醇、乙醇、乙酸乙酯)刺激下,编织角度可发生可逆变化.如,甲醇蒸汽可诱导2D-90转变为2D-82相,编织角度从90°收缩至82°,而乙酸乙酯蒸汽可使其恢复原始结构,实现可逆的结构转变.进一步研究发现,2D-90晶体表现出优异的弹性性能,其杨氏模量低至4.7 MPa,与天然橡胶相当,说明该材料具有类似软物质的超弹性特征.此外,该框架还具备刺激响应发光行为,其发光颜色可随结构变化而发生相应转变.基于上述编织与机械互锁结构的设计理念,Dichtel等^[28]进一步发展了一种固态聚合策略,通过单体在晶体中的渗透与原位反应,在二维聚合物的每个重复单元中构筑机械键,获得了机械互锁的二维聚合物材料.

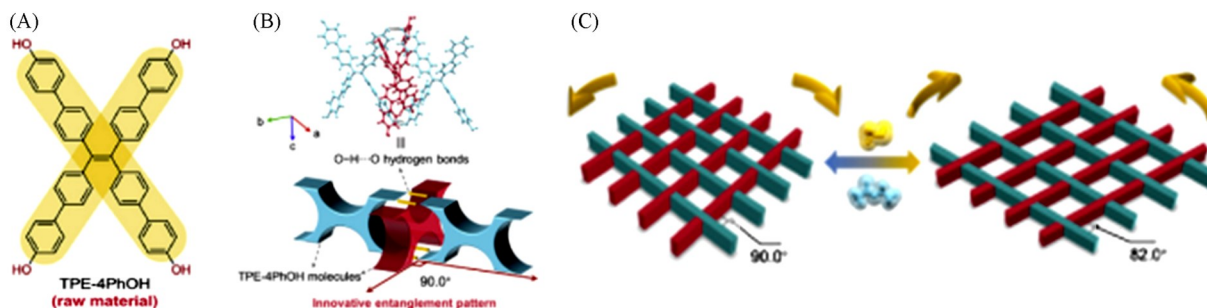


Fig. 11 Chemical structure of the X-shaped small organic molecule TPE-4PhOH(A), the interlocking mode at the entanglement location in the SXRD structure of 2D-90(top) and the corresponding schematic diagram(bottom)(B), illustration of reversible structural transformations between 2D-90 and 2D-82, atoms of MeOH and EA molecules are colored yellow and light blue, respectively, for clarity(C)^[27]

Copyright 2021, Elsevier Inc.

该类材料可自组装形成层状固体,并可被常见有机溶剂剥离,表现出良好的结构完整性与溶液加工性;同时,其在克级规模制备、原子级分辨结构表征以及高性能复合材料构筑方面展现出显著优势.该工作从拓扑与力学角度拓展了氢键驱动编织结构在二维功能材料中的应用潜力.

2022年,Chi等^[29]设计合成了一种4个苯乙酰基取代的TPE衍生物TPE-4PCOM.该分子兼具AIE特性和极性分子转子特征,作为构筑单元组装形成了首例同时具备永久孔隙率与力致发光性能的HOFs(HOF-8PCOM).该框架材料表现出显著的溶剂响应动态结构:在不同溶剂蒸气刺激下,HOF-8PCOM可在具备力致发光的晶相与无力致发光的晶相之间发生可逆转变(图12).进一步研究表明,这种溶剂诱导的“呼吸”行为源于外界刺激引起的极性分子转子的苯基旋转,从而导致框架整体超分子偶极矩发生显著变化.值得注意的是,二氯甲烷蒸气能够特异性地诱导框架超分子偶极矩显著增大,从DMSO环境下的0.0032 D提升至29.9404 D(α 孔)和28.9500 D(β 孔).这一显著的偶极矩增强导致仅经二氯甲烷处理的样品表现出明显的力致发光性能,表明该材料有望作为高选择性的二氯甲烷传感器.

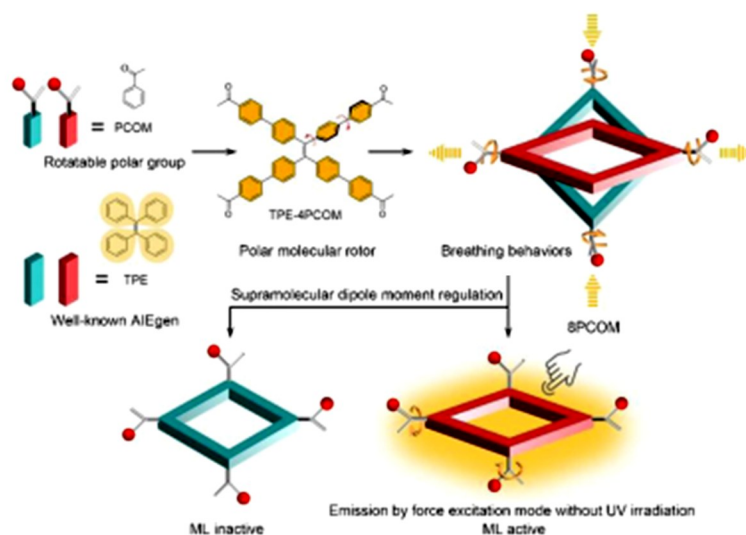


Fig. 12 Design strategy for the ML-active flexible 8PCOM framework using a polar molecular rotor as the organic building block^[29]

Copyright 2021, Chinese Chemical Society.

2023年,Chi等^[30]在TPE结构中引入柔软的烷基酯链,构筑了具有一定柔性的HOFs(HOF-8PZ),实现了孔道的局部柔性,并系统研究了烷基酯链的面内与面外运动对孔道尺寸的动态影响.结合气体吸附、粉末X射线衍射与光致发光光谱等手段,揭示了8PZ在多种刺激下的可逆结构转变与动态发光行为:加热去除溶剂后,晶体发生结构收缩并伴随发射红移;进一步施加机械研磨可使发光进一步红移.上述变化均能通过溶剂蒸气熏蒸可逆地恢复至初始晶态,展现出良好的可逆性.此外,基于8PZ的局部柔性及相同分子组装方式,将一系列具有不同烷基链长度的 β -烷基噻吩客体分子封装于框架孔道中,制备了适用于单晶XRD分析的高质量主-客体共晶体系(图13).荧光显微镜、光致发光光谱及变温PXRD分析结果表明,该系列共晶具有不同的热稳定温度与优异的固态发光性能,表现出在荧光热熔断器等智能光热响应器件中的应用潜力.

2019年,Tang等^[31]设计合成了一种含羧基与甲氧基的TPE衍生物(1).该分子不仅表现出典型的AIE特性,还具备pH、胺蒸气及机械力三重刺激响应的荧光调控行为,并可形成4种发光性能显著不同的晶型.研究表明,分子1在碱性条件下(pH>7)去质子化导致荧光关闭,在酸性条件下(pH<6)质子化聚集使荧光开启,该过程具有良好的可逆性.对胺蒸气的响应呈现出明显的选择性:二丙胺可诱导发射峰由520 nm蓝移至460 nm,多数脂肪胺仅引起轻微蓝移(481 nm \rightarrow 491 nm),而苯胺和胍几乎不产生响应.此外,机械研磨可诱导三色荧光转换:原始粉末(1p-o, 451 nm)经研磨后发生红移(1p-g, 496 nm),随后通过溶剂熏蒸恢复为蓝色(1p-f, 462 nm),进一步加热可转变为青色发射(1p-h,

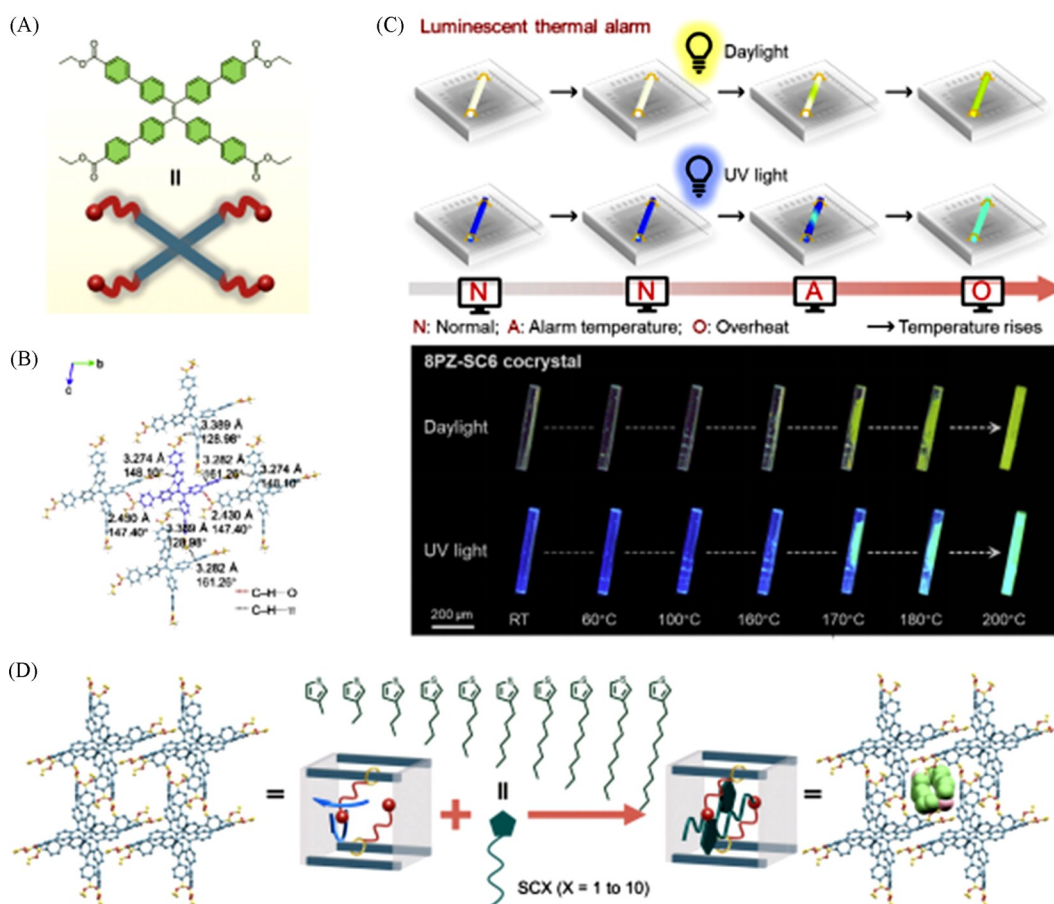


Fig. 13 Molecular structure and schematic representation of TPE-4PZ(A), hydrogen bonds in single-crystal structure of DCM@8PZ at 150 K viewing along the *a* axis(B), schematic of 8PZ-SCX cocrystals used as luminescent temperature alarms and images of 8PZ-SC6 cocrystal under daylight(upper) and 350 nm UV light(lower) upon heat treatment(scale bar, 200 μm)(C), illustration of the adaptive accommodation of 3-alkylthiophenes in 8PZ through the local motions of ethyl-ester chains(D)^[30]

Copyright 2023, Elsevier Inc.

482 nm, $\Phi_f=82.3\%$). 上述研磨-加热-熏蒸过程可多次循环, 从而实现稳定可控的多色发光调制. 单晶结构分析表明, 其中3种晶型(1c-a, 1c-c, 1c-d)能够形成三维多孔氢键有机框架(孔径>0.4 nm), 其孔道弱相互作用导致荧光猝灭($\Phi_f=4.3\%\sim 6.1\%$), 加热破坏多孔结构后荧光强度可提升10倍(图14). 该研究通过整合AIE特性与氢键有机框架, 构建了具有高对比度、多模式响应的智能材料体系, 在可视化传感与动态信息加密领域展现出应用潜力.

2020年, Hisaki等^[32]报道了一种基于TPE衍生物CBPE的三轴编织氢键有机框架CBPE-1(MeBz). 该材料在结晶态的最大发射波长为485 nm, 荧光量子产率为16.5%. 活化后的CBPE-1a的发射蓝移至477 nm, 量子产率提升至21.6%. 粉末X射线衍射分析表明, 活化前后框架结构保持不变, 表明荧光变化源于溶剂分子与框架之间相互作用的消失. 进一步通过机械研磨CBPE-1a, 可获得发射红移至547 nm的黄光无定形态样品CBPE-amorph, 其量子产率显著提高至55.5%. 该红移与增强的发光效率归因于框架在研磨坍塌后分子堆积更为紧密, 从而抑制了芳香基团的分子内旋转(图15). 该研究实现了荧光颜色与效率的高对比度可逆切换, 为开发新型刺激响应发光材料提供了重要思路.

2025年, Tan等^[33]报道了一类基于四(4-羧基联苯)取代的TPE衍生物(TCBPE)的AIE-HOFs(TCBPE-HOF), 有望解决荧光转换LED中传统荧光体热稳定性不足、依赖贵金属及合成复杂等问题. 通过简易溶剂热法制备TCBPE-HOF, 形成具有八连接六方拓扑和四重互穿的三维网络结构, 其高密度刚性堆积和强氢键网络显著抑制了非辐射跃迁与热振动诱导的发光猝灭. 该材料表现出显著的AIE性

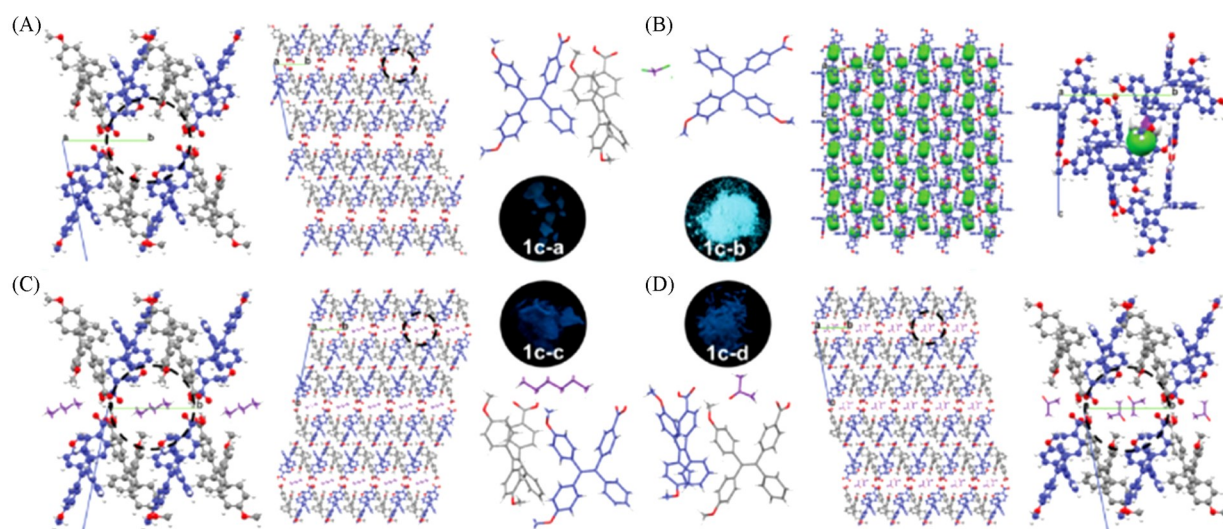


Fig. 14 Molecular structure, molecular packing viewed along the *a*-axis of the unit cell and photos of four crystals taken under UV light: 1c-a (A), 1c-b (B), 1c-c (C) and 1c-d (D)

The black circles depicted the pores in 1c-a, 1c-c, and 1c-d along the *a*-axis. 1c-b had partially weathered due to easily lost crystallinity and CH_2Cl_2 molecules, and the fluorescence intensity was continually declining with increasing weathering intensity. The CH_2Cl_2 molecules in 1c-b were in spacefill style in order to be easily recognized^[31].

Copyright 2019, Wiley-VCH GmbH.

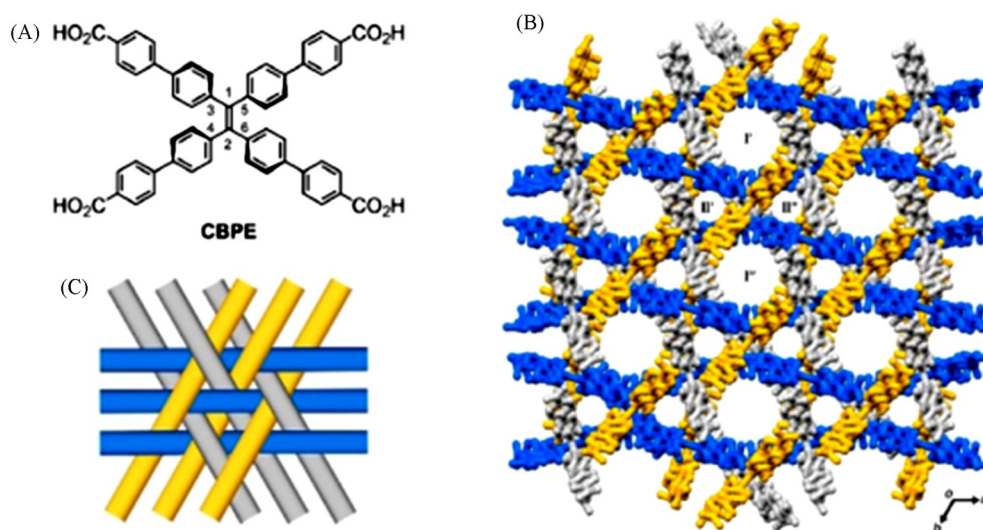


Fig. 15 Molecular structure of CBPE(A), illustration of triaxially woven frameworks of CBPE-1(MeBz)(B), crystal structure of triaxially woven CBPE-1(MeBz)(C)^[32]

Copyright 2020, Wiley-VCH GmbH.

能和优良的热稳定性。热重分析显示，材料在 $390\text{ }^\circ\text{C}$ 前均能保持稳定，且在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 高温条件下材料的发光强度仍可维持在室温下发光强度的 71%，优于商用荧光粉 $\text{LSN}:\text{Ce}^{3+}$ (55%) 和 $\text{SCASN}:\text{Eu}^{2+}$ (59%)，体现出优异的抗热猝灭特性。进一步将 TCBPE-HOF 涂覆于 365 nm 紫外 LED 芯片上，构建了蓝绿色发光器件。该器件在 20~140 mA 驱动电流范围内，发光强度与电流呈良好线性关系 ($R^2=0.997$)，且无发射波长偏移，展现了其在实际固态照明领域中的适用性和应用潜力(图 16)。

2022 年，Li 等^[34]以六(4-羧基苯乙炔基)苯(HCEB)为构筑单元制备了具有 AIE 特性的 HOFs(HOF-76)。在 HOF-76 基础上，通过在框架孔道内引入阳离子红光染料 DSMI，制备了一系列 HOF-76 \supset DSMI 复合材料(图 17)。研究表明，DSMI 的负载可实现对材料发光颜色的有效调控：随着负载量增加，发射光谱逐渐从 HOF-76 的绿光红移至红光区，且晶体结构保持稳定。在 0.22% (质量分数) 负载量下，计算

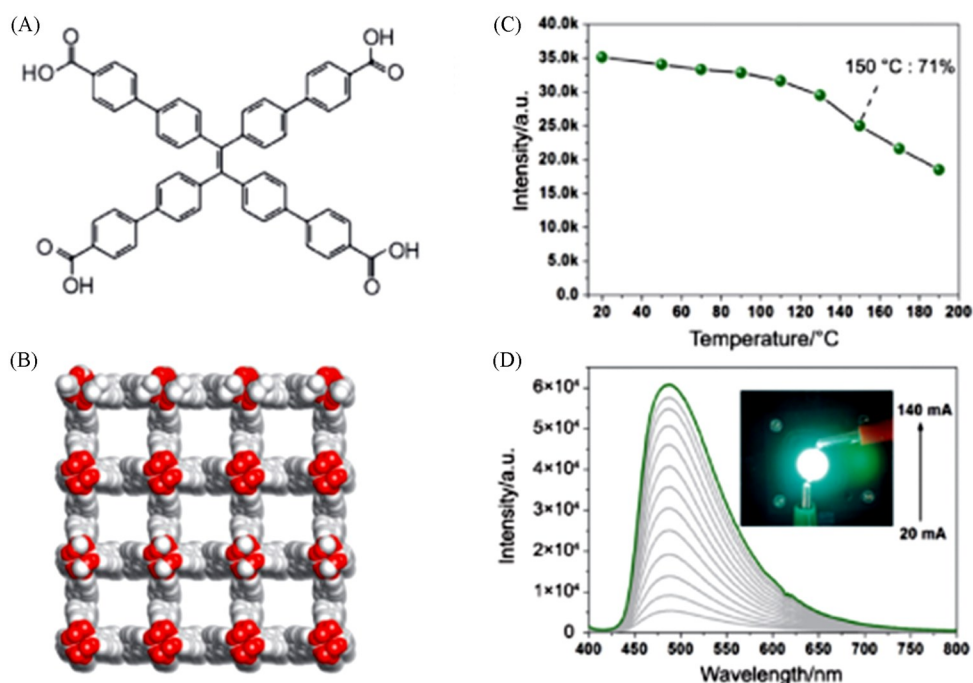


Fig. 16 Molecular structure of TCBPE(A), HOF structure of TCBPE(B), temperature-dependent fluorescence intensities of TCBPE-HOF(C), PL spectra of TCBPE-HOF cyan LED device with a 365 nm chip under various drive currents(the inset shows the photo of the obtained LED)(D)^[33]

Copyright 2025, Jilin University, The Editorial Department of Chemical Research in Chinese Universities and Springer-Verlag GmbH.

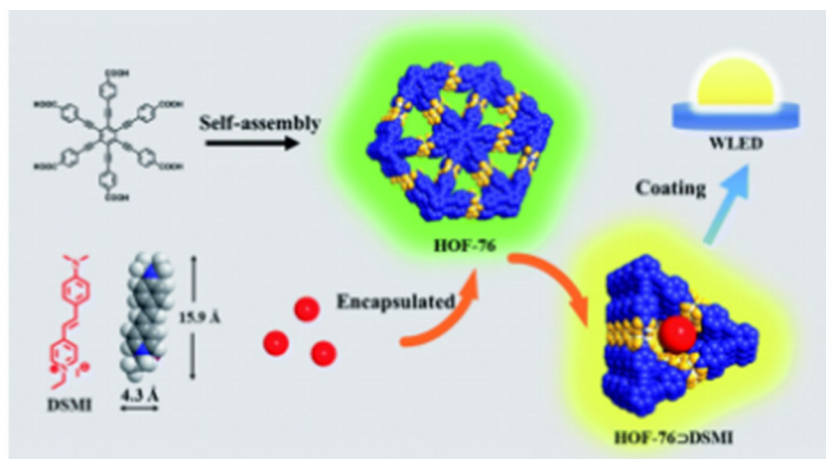


Fig. 17 Schematic illustration of the design and synthesis of HOF-76⊃DSMI and the packaging of a WLED^[34]

Copyright 2022, the Royal Society of Chemistry.

得的能量转移效率达到 31.1%，主客体能级匹配可通过稳态与瞬态荧光光谱证实。此外，框架的限域效应有效抑制了 DSMI 分子的聚集，使 HOF-76⊃DSMI@1.42% 的量子产率(2.63%)明显高于纯 DSMI 粉末(<1%)。将负载量为 0.22%(质量分数)的复合材料涂覆于 460 nm 蓝光 LED 芯片，所制备的白光 LED 可表现出接近标准白光的 CIE 坐标(0.333, 0.329)。

Xiao 等^[35]报道了一种含 4 个苯甲酸的苊衍生物(H₄TBAPy)构建的氢键有机框架 Py-HOF，并将其作为新型电化学发光发光体应用于 microRNA 的超灵敏检测。该材料通过 4 对 O—H⋯O 氢键自组装形成高孔隙率三维框架，其 J-聚集型堆积方式有效避免了 ACQ 效应。研究者基于测试结果提出孔隙率-聚集诱导增强电化学发光(PAIE-ECL)机制，Py-HOF 的电化学发光强度较其单体、聚集体及低孔隙率热处理样品具有较大的提升(图 18)。该增强效应源于氢键网络提供的刚性环境抑制非辐射跃迁、J-堆积减少

π - π 猝灭以及高孔隙结构。在此基础上,利用 Py-HOF 构建电化学发光传感平台,实现了对 microRNA-141 的高灵敏度检测。将该传感器应用于前列腺癌细胞中低表达 miRNA-141 的定量分析,得出的分析结果与以往文献报道一致,证实该传感器可有效应用于癌细胞中 miRNA-141 的灵敏检测。2023 年, Jie 等^[36]基于相同的苊基氢键有机框架(Py-HOF)和 RuSiO₂ 纳米探针,制备了双波长比率型电化学发光传感器,通过共振能量转移机制实现对 Hg²⁺ 和 Pb²⁺ 的高灵敏、高选择性检测。2025 年, Chen 等^[37]继续利用 H₄TBAPy 构建了 HOF-101,并与二茂铁结合,开发出一种超灵敏电化学发光传感器。实现了对大肠杆菌 O157:H7 的检测,并应用于牛奶样品的实际检测。

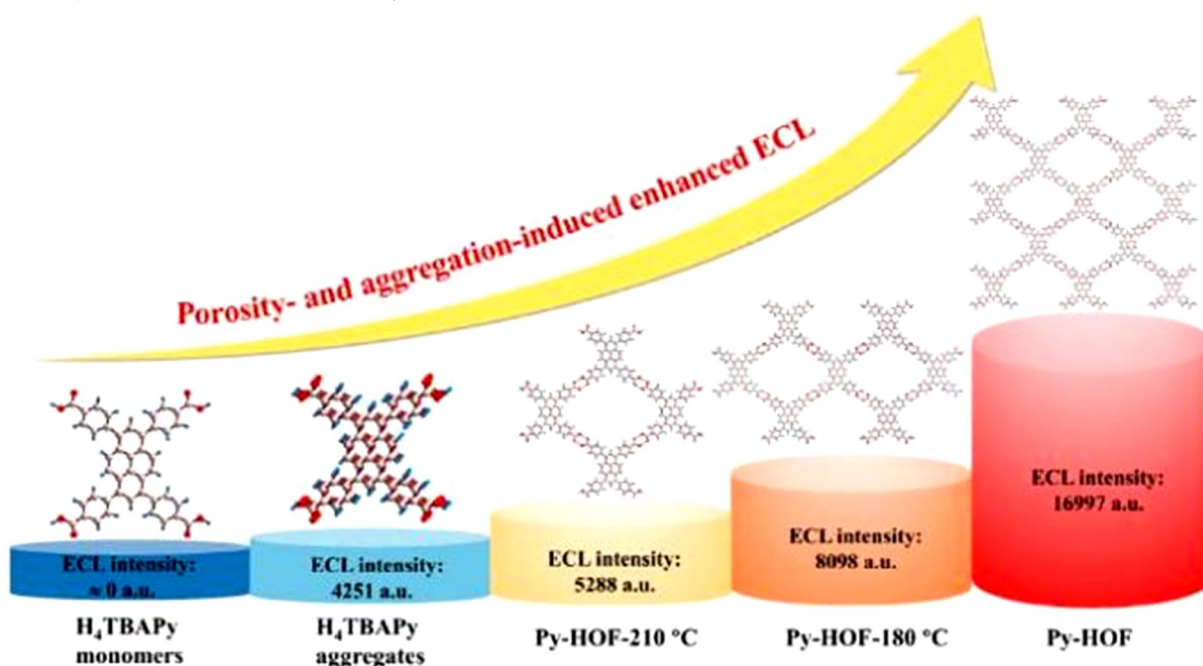


Fig. 18 Schematic illustration of the porosity and aggregation-induced enhanced electrochemiluminescence and molecular packing of Py-HOF^[35]

Copyright 2022, American Chemical Society.

2018 年, Ling 等^[38]通过调控杂原子类型(S 或 O)及取代位点(3-或 2-位),设计合成了 4 种基于二芳基马来酰亚胺的苯并噻吩与苯并咪唑衍生物(M3S, M2S, M3O 和 M2O),实现了从 ACQ, AIE 到双态发光(DSE)等不同发光行为的可控转变,其固态发射波长可在黄绿色(557 nm)至红光(630 nm)范围内调节(图 19)。研究发现, M3S 在聚集状态下呈现典型的 ACQ 行为:当其通过分子间氢键形成 HOFs 时,其荧光量子产率由 85% 急剧下降至 5%。研究者指出, HOFs 中形成的多孔通道为苯并噻吩单元提供了更

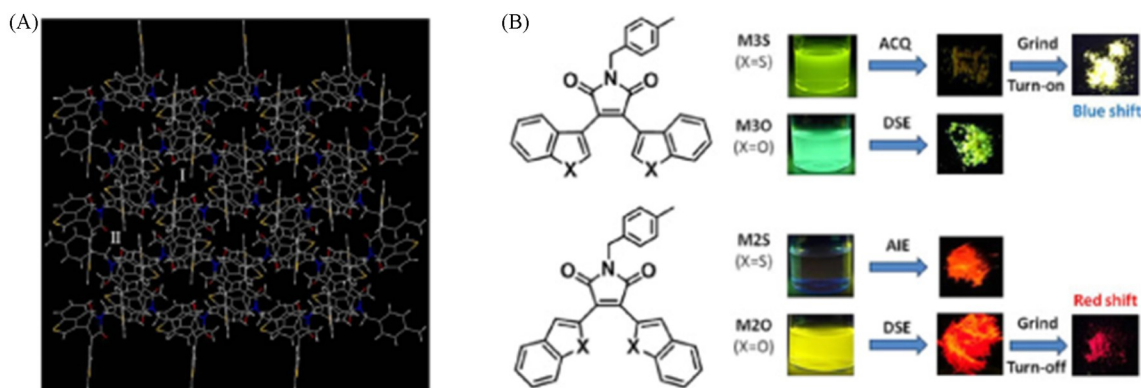


Fig. 19 HOF structure of M3S(A), structure of arylmaleimides and their photographs in THF and in solid state taken under 365 nm UV light(B)^[38]

Copyright 2018, Wiley-VCH GmbH.

大的分子振动空间,从而增强了非辐射衰减,导致荧光猝灭.通过机械研磨破坏其氢键网络后,M3S表现出明显的压致荧光变色现象,发射光谱发生蓝移,同时量子产率恢复至22%.

2017年,Chi等^[39]通过改变硝基取代数目,设计了3种硝基取代的TPE衍生物TPE2N,TPE3N和TPE4N.其中,TPE3N和TPE4N可以用于构建氢键有机框架HOFTPE3N和HOFTPE4N.单晶结构分析表明,HOFTPE4N晶体中存在2种孔隙(α 孔:0.5855 nm和 β 孔:0.7218 nm),其中 α 孔内嵌硝基苯环,为分子内旋转提供空间,导致荧光猝灭(量子产率<0.1%).通过机械研磨破坏 α 孔结构后,HOFTPE4N发射强度骤增($\lambda_{em}=515$ nm,量子产率20.8%),固态荧光增强500倍,实现荧光“开启”[图20(A)].用二氯甲烷熏蒸或加热(150 °C)可逆恢复 α 孔结构,此时荧光“关闭”.变温光谱测试发现,HOFTPE4N在温度低于217 K时发射突然增强,而无 α 孔的HOFTPE3N晶体未表现明显的温度响应,证实 α 孔内硝基苯旋转是猝灭主因,这与AIE的分子内旋转受限理论一致.此项研究揭示了HOFs孔隙结构对AIE的调控机制,并提出了一种基于氢键网络破坏/重构的超分子机械发光材料设计策略,阐明了AIE现象中分子内旋转受限的核心作用,并实现了荧光“开-关”可逆调控.2019年,Chi等^[40]通过结合TPE和硝基苯,开发了具有永久性多孔的超高柔性HOFs,命名为8PN,并通过溶剂调控获得了9种具有不同孔结构的8PN框架[图20(B)].2023年,Huang等^[41]设计并合成了一种基于硝基修饰螺二苄衍生物(Spiro-4pn)的氢键有机框架Spiro-4N,实现了对芳香胺蒸气的高灵敏度、非接触式荧光传感.该分子以立体螺二苄为核心,引入4个硝基苯臂,且具有AIE特性.单晶X射线衍射表明,芳香胺客体(苯胺与二苯胺)可以通过N—H...O氢键与框架结合,并引起主-客体间的电荷转移,导致荧光高效猝灭(苯胺91.7%,二苯胺97.0%).基于此机理制备的测试纸条对苯胺蒸气的检测限达17.9 Pa,并可循环使用10次以上.研究进一步展示了该材料在信息加密与动态可视化中的应用[图20(C)],如利用二苯胺墨水书写实现紫外光下显影,实现了HOFs对芳香胺的高对比度传感,为设计新型智能传感材料提供了重要参考.

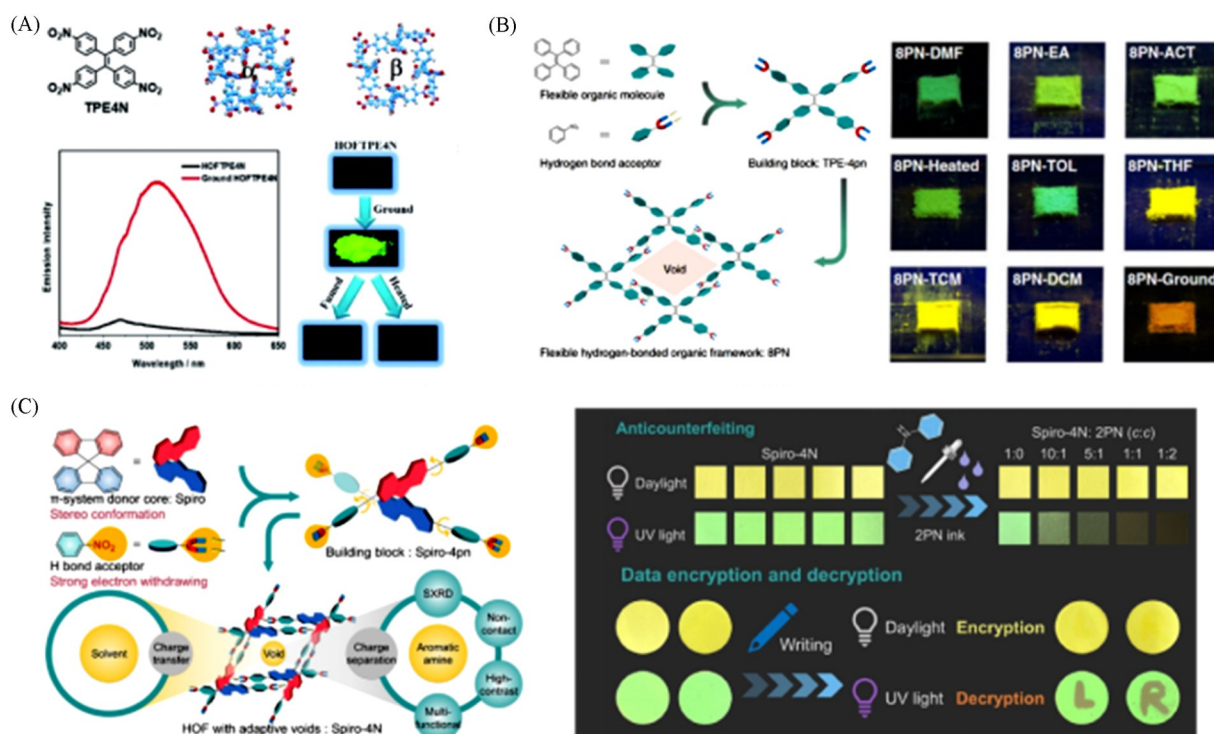


Fig. 20 Chemical structure, single crystal structures and PL spectra of TPE4N(A)^[39], construction of 8PN and photographs of 8PN taken under UV-light irradiation(B)^[40], the design strategy for Spiro-4N and photographs of Spiro-4N test strips before and after addition of diphenylamine ink(C)^[41]

(B) Copyright 2019, Springer Nature; (C) Copyright 2023, Wiley-VCH GmbH.

1.3 多杂原子构建氢键的AIE-HOFs材料

2023年, Pan等^[42]以TPE为核心, 通过引入吡啶和羧酸基团, 设计合成了一系列超分子构筑单元L1-L5, 并基于这些单元制备了多种HOFs晶体(HOF-LIFM-6~HOF-LIFM-12, 图21). 研究发现, 形成HOFs结构能显著提升材料的荧光性能, 其中以L2为单元构筑的HOF-LIFM-7和HOF-LIFM-8表现出尤为优异的发光特性, 其量子产率分别高达82.1%和77.1%, 双光子吸收截面分别达到148959.5和123901.1 GM. 结构分析表明, HOF-LIFM-7具有致密的堆砌结构, 有利于增强发光强度; 而HOF-LIFM-8则呈现多孔中空结构, 展现出独特的动态荧光行为. 通过生物实验发现, 这些HOFs材料适用于单光子和双光子激发的活细胞成像, 并具有良好的溶酶体定位能力, 展示了其在生物成像领域的应用潜力.

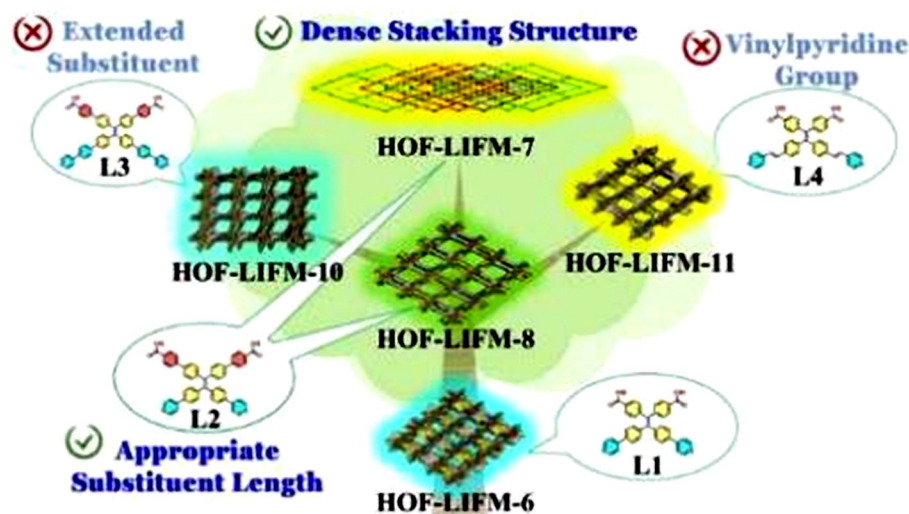


Fig. 21 Tetraphenylethylene-based HOFs with optimized two-photon absorption(TPA) properties constructed through molecular building-block modification and crystal engineering, demonstrating promising performance in two-photon cellular imaging applications^[42]

Copyright 2023, Wiley-VCH GmbH.

2023年, Zhang等^[43]通过设计含多重氢键位点的AIE分子F-TPPE, 在5种不同极性溶剂中构筑了结构各异的5种HOFs(FJU-151~FJU-155), 系统揭示了溶剂极性通过静电作用调控框架拓扑与发光性能的机制. 研究表明, 低极性溶剂(如乙酸乙酯、三氯甲烷)因静电作用较弱, 诱导生成孔道结构; 而高极性溶剂(如*N,N*-二甲基甲酰胺、*N*-甲基吡咯烷酮)的强静电相互作用诱导生成笼状结构. 这种结构差异直接影响分子构象与发光行为: 低极性体系中苯环与吡啶环旋转自由度较大, 共轭程度较低, 发射蓝移453 nm; 高极性体系中分子内旋转受限, 共轭增强, 导致发射红移至486 nm, 量子产率最高达75.6%(图22). 该工作为通过溶剂极性梯度调控实现HOFs结构定向构筑与发光颜色可调提供了新的设计思路.

为了突破单一组分材料在多功能集成与动态调控上的局限, Zhang等^[44]报道了一种基于氢键辅助外延生长策略构建的智能响应型HOFs异质结构. 该研究精选了具有不同氟原子取代位置的异构配体, 利用其晶格匹配性将其分段集成于单根微线中. 得益于异构体在晶体堆积与化学环境敏感性上的差异, 异质结的不同区段展现出截然不同且互不干扰的刺激响应行为: 特定区段可通过骨架的可逆结构相变实现热致变色, 而另一区段则通过质子化作用实现酸致变色. 这种独特的双重刺激调控机制赋予了微线丰富的“空间分辨率发射模式”, 使其能像“光子条形码”一样进行动态编码与多级加密, 从而为构建高安全性的光学防伪标签及逻辑存储器件提供了全新的材料范式(图23).

2019年, Huang等^[45]提出了一种基于HOFs骨架的高对比度机械响应发光(MRL)材料的设计策略, 设计合成了TPE稠合香豆素衍生物C3Ph, 利用TPE基团的大位阻效应构建了对机械力高度敏感的HOFs. 与常规HOFs限制分子运动增强发光的机制不同, C3Ph的HOFs晶体因平面香豆素单元间强

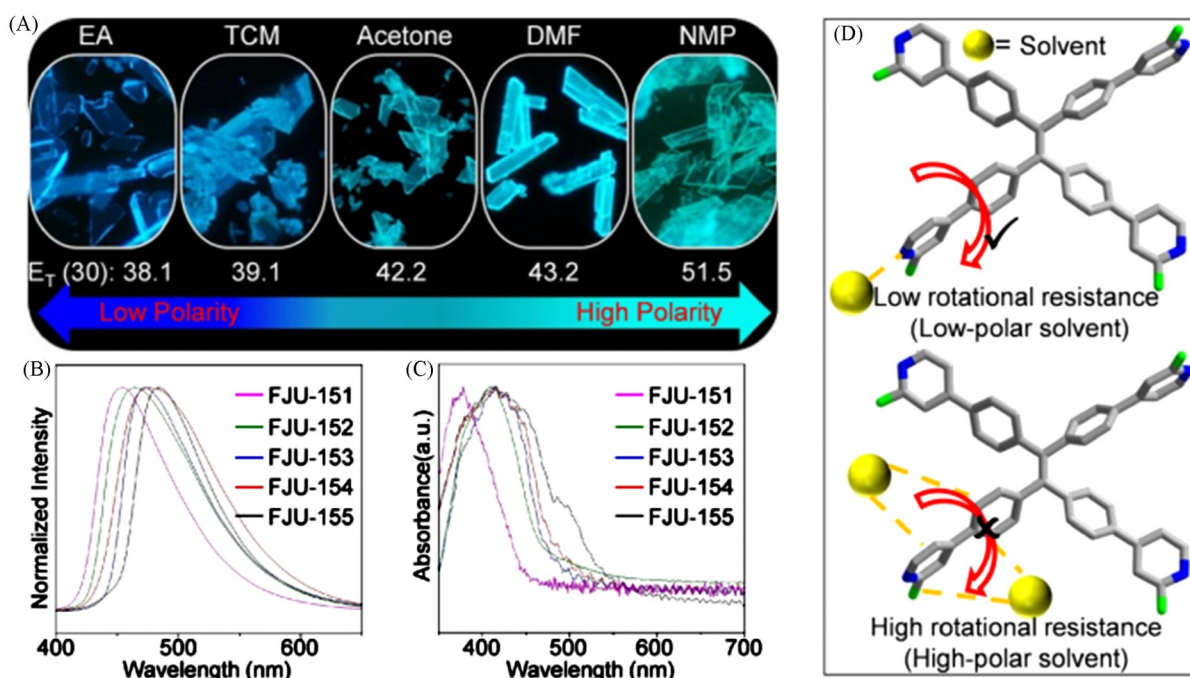


Fig. 22 PL-microscopy images under UV excitation (scale bars are 20 μm) (A), PL emission spectra of (B) and UV-Vis spectra of FJU-151, FJU-152, FJU-153, FJU-154 and FJU-155 (C) and different rotation restrictions caused by the connection modes between F-TPPE and solvents (D)^[43]

Copyright 2023, Wiley-VCH GmbH.

π - π 堆积而发生显著的荧光猝灭, 量子产率仅为 0.13%; 然而, 通过机械研磨破坏氢键网络使其转化为无定形态后, TPE 基元的 AIE 活性得以释放, 促使荧光量子产率跃升至 25.2%, 实现了高达 193 倍的“点亮型”发光增强 (图 24)。晶体学分析进一步揭示, 这种高对比度的 MRL 响应源于 HOFs 有序组装态 (猝灭) 与无定形解组装态 (发光) 之间的可逆转换。该工作利用了 HOFs 聚集结构的力敏感性, 为设计具有高信噪比的 MRL 材料提供了全新的超分子组装思路。

针对传统 HOFs 主要依赖弱分子间相互作用维系, 导致其在液相 (尤其是酸碱或极性溶剂) 中骨架易坍塌的瓶颈, Li 等^[46] 提出了一种电荷辅助氢键强化策略。该研究通过 TPE 衍生物与含氮配体共组装, 构建了具有三维互穿网络的 FDU-HOF-21 [图 25 (A)~(C)]。由于静电引力对氢键网络的强力加固, 该材料展现出卓越的化学稳定性, 能在宽 pH 范围及多种极性溶剂中保持骨架完整。此外, 该材料可应用于液相中 Al^{3+} 的高选择性检测 [图 25 (D) 和 (E)], 检测限为 1.7 $\mu\text{mol/L}$ 。该工作为开发稳定型荧光 HOFs 传感器提供了新范式。

Wen 等^[47] 报道了 4 例基于四(4-羧基苯基)乙烯 (H4TCPE) 和吡啶衍生物 (bpa/bpe) 的 HOFs 及其对 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 离子的选择性荧光传感。研究发现, 组装方法对调控氢键强度非常重要。溶剂挥发法制备的化合物 1 和 2 可通过氢键形成 3D 微孔框架, 但客体分子 (甲醇/水) 移除后易坍塌。而溶剂热法制备的化合物 3 和 4 具有更强的氢键和 π - π 堆积作用, 其热稳定性显著高于溶剂挥发法产物, 且骨架在吸附 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 后仍保持完整。此外, 化合物 3 和 4 对 Fe^{3+} 均表现出高选择性荧光猝灭, 且具有高选择性和高灵敏度。化合物 3 和 4 对 Al^{3+} 均表现出发光红移, 且化合物 4 还表现出荧光增强响应, 发光强度可增强 15.4 倍 (图 26)。这项研究通过合成方法调控氢键强度, 解决了 HOFs 稳定性差的难题, 并首次报道了兼具 Fe^{3+} (猝灭) 和 Al^{3+} (增强) 双模式检测的 HOFs 传感器, 为设计稳定功能化 HOFs 提供了新思路。

Yan 等^[48] 以三[4-(吡啶-4-基)苯基]胺 (TPPA) 为发光核心, 分别与对苯二甲酸 (H_2BDC) 和均苯三酸 (H_3BTC) 通过溶剂热法共组装, 制备了 2 种 HOFs (TPPA-BDC 和 TPPA-BTC)。结构上, TPPA-BDC 通过 O—H \cdots N 氢键形成三维网络; TPPA-BTC 则具有三重氢键链接的二维层状结构。荧光性能方面, TPPA-BDC 发射绿光, 量子产率达 25.45%, TPPA-BTC 发射黄光, 量子产率为 14.51% (图 27)。理论计

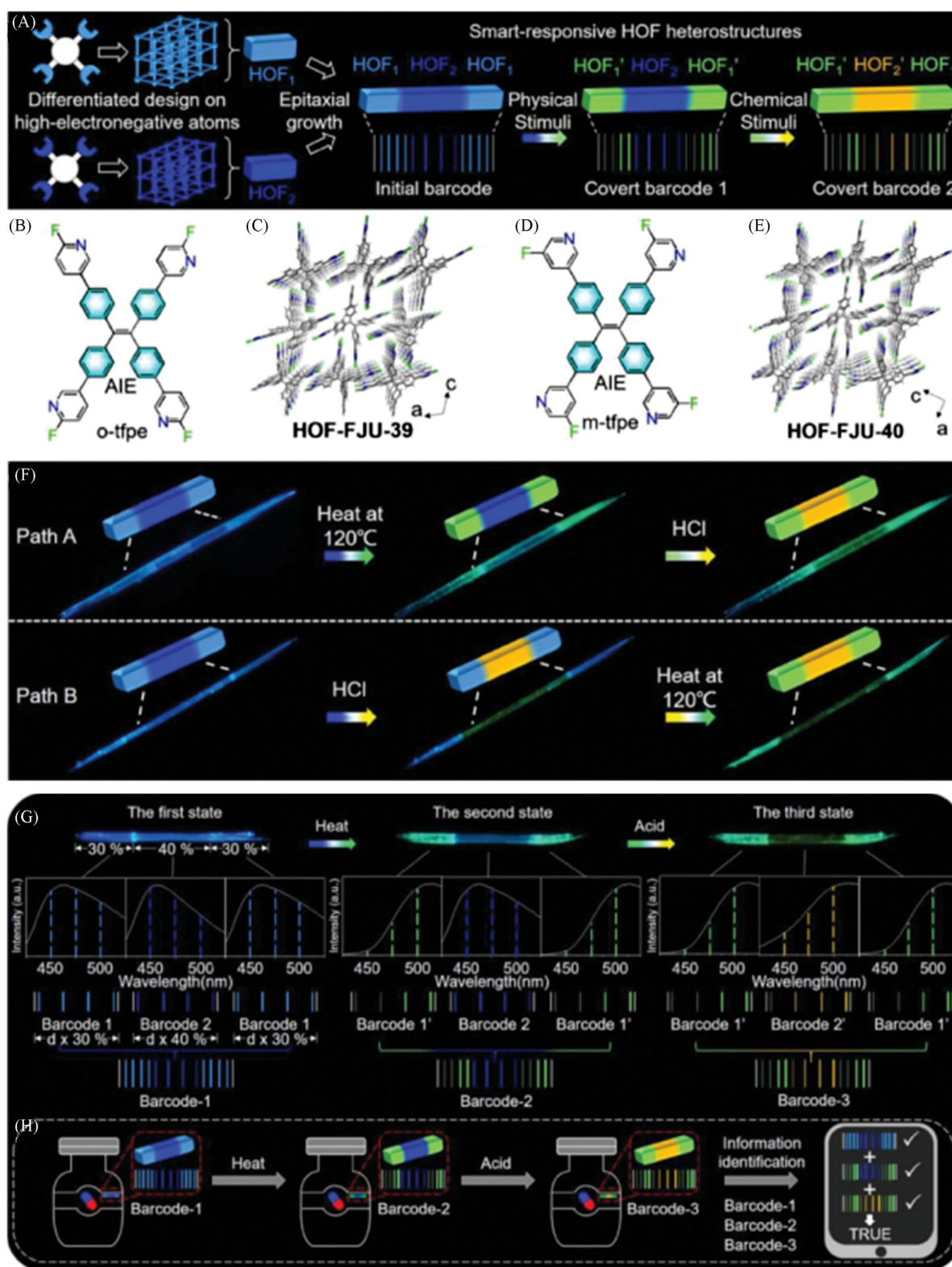


Fig. 23 Schematic illustration of the smart-responsive HOF heterostructure(A), illustration of the o-tfpe and m-tfpe(B, D) sectional crystal structures of HOF-FJU-39 and HOF-FJU-40(C, E) and PL images of HOF heterostructures under thermal and acid stimulations in different orders(F), the strategy for covert photonic barcodes based on the smart-responsive HOF heterostructure(G), proof-of-concept demonstration of the smart-responsive HOF-heterostructure-based photonic barcodes for anticounterfeiting application(H)^[44]

Copyright 2023, Wiley-VCH GmbH.

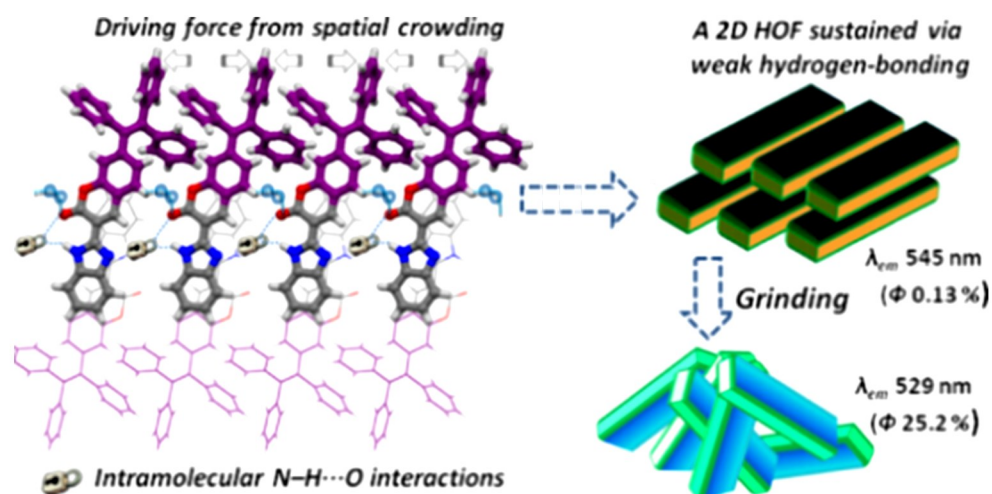


Fig. 24 Single crystal structure and mechano-responsive luminescence of the C3Ph-HOF^[45]
Copyright 2019, American Chemical Society.

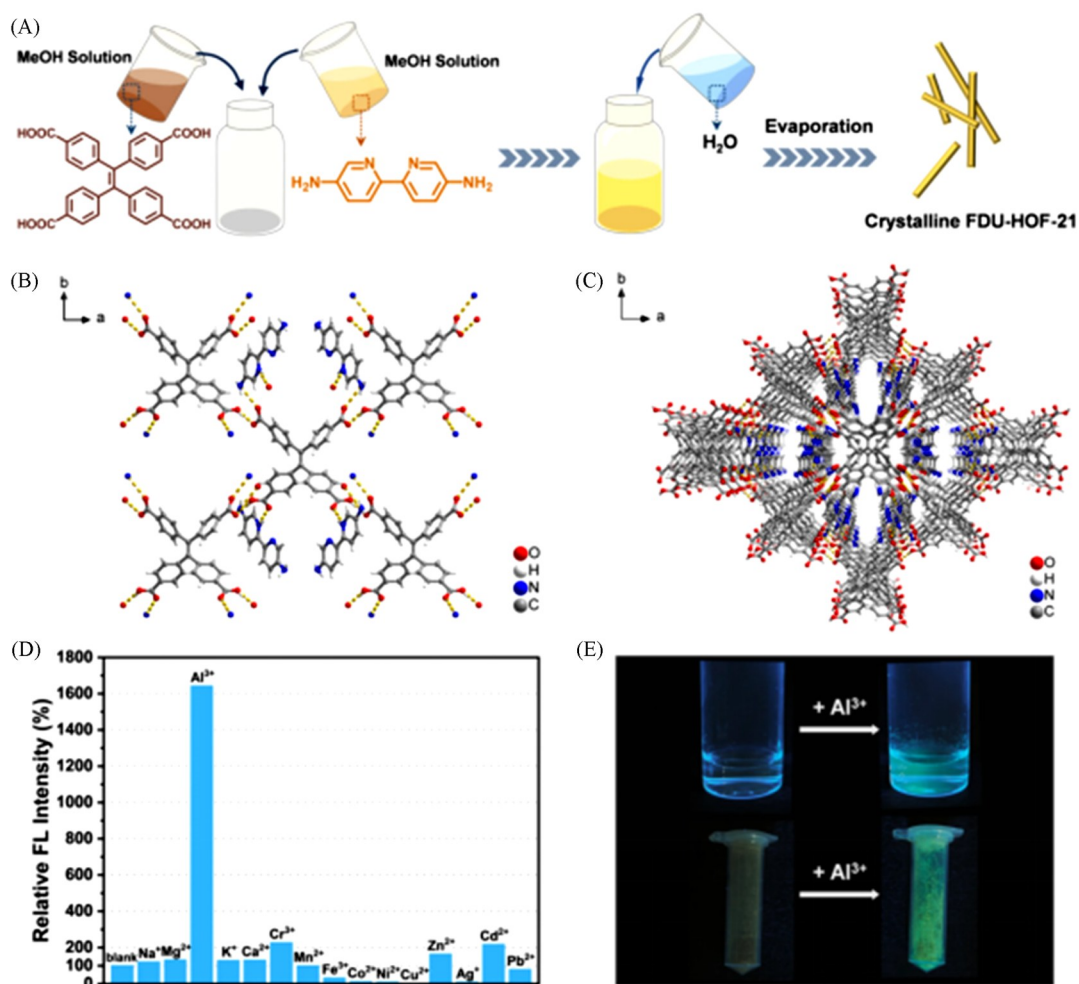


Fig. 25 Synthetic process of FDU-HOF-21(A), crystal structure of FDU-HOF-21 and view of the connection of adjacent building blocks(B) and representation of the framework along *c*-axis(C), fluorescence(FL) intensity changes of FDU-HOF-21 aqueous dispersion in response to various ions at $\lambda_{ex}=330$ nm(D), photographs of FDU-HOF-21 aqueous dispersion and powders after treated with Al³⁺(under ultraviolet radiation light)(E)^[46]

Copyright 2025, MDPI AG.

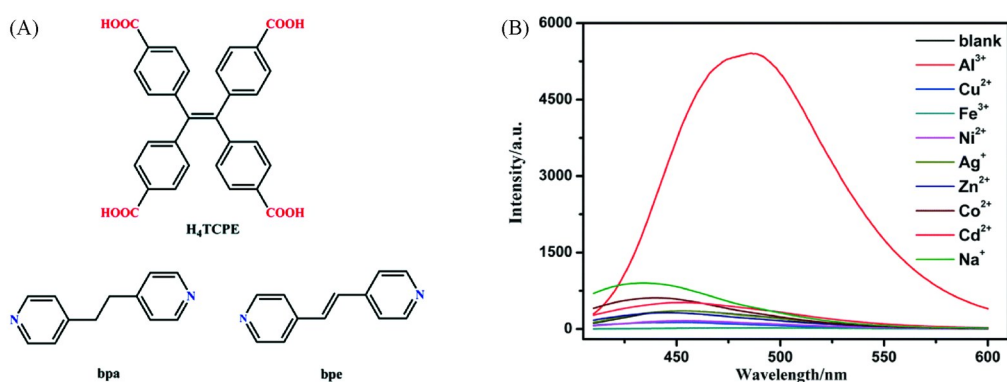


Fig. 26 Molecular structures of H4TCPE, bpa and bpe(A) photoluminescence of compound 4(H4TCPE sample prepared by solvothermal method) introduced into different metal ions in CH_3CN (5×10^{-4} mol/L) at room temperature ($\lambda_{\text{ex}} = 376$ nm)(B)^[47]

Copyright 2021, the Royal Society of Chemistry.

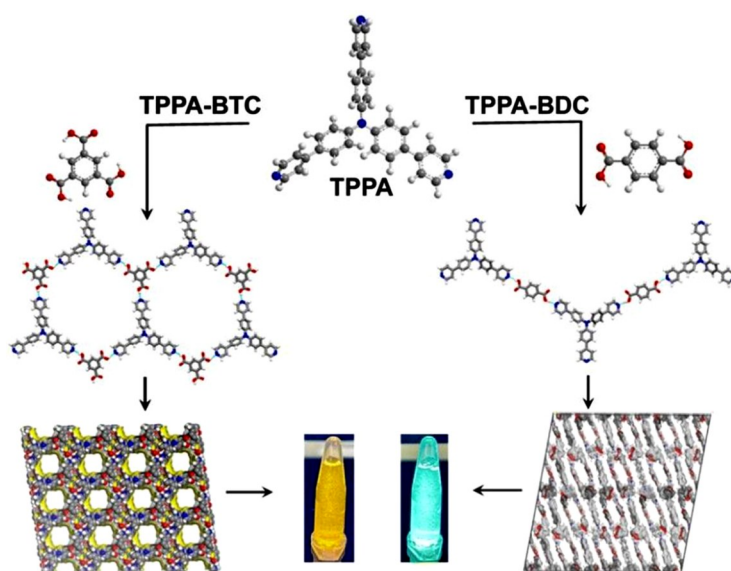


Fig. 27 Structure of TPPA and illustration of the fabrication of TPPA-BDC and TPPA-BTC^[48]

Copyright 2024, the Royal Society of Chemistry.

算结果表明, TPPA-BDC 中氢键有效抑制了非辐射跃迁, 从而表现出更强的荧光发射. 研究者将 2 种 HOFs 应用于检测领域: TPPA-BDC 能对苯乙肼(PZ)灵敏响应, 荧光猝灭效率达 67%, 其机理涉及 PZ 诱导的 TPPA-BDC 结构重组与光诱导电子转移; 对丙泊酚(PPF)的检测限低至 $0.35 \mu\text{mol/L}$, 对 PPF 敏感且非常适合用于 PPF 的定量检测; 并且 2 种框架在复杂生物介质中均表现出良好的抗干扰性. 该研究通过氢键工程精确调控分子构象与堆积, 实现了 HOFs 发光性能的优化, 为发展高灵敏、高选择性的药物荧光传感材料提供了有效策略.

Tang 等^[49]报道了一种通过共组装策略构建的荧光 HOFs, 由四羧基修饰的四苯基吡嗪(TPP-4COOH)和 1,2-二(4-吡啶基)乙烷(DPE)组成. 单晶 X 射线衍射分析表明, 该 HOFs 内形成了二维纳米通道, 其中强氢键($\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ 与 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$)与 $\pi-\pi$ 堆积作用共同保障了框架的稳定性. 此外, HOFs 保持了 TPP-4COOH 的 AIE 特性, 溶液量子产率为 1.6%, 而其晶体量子产率为 3.3%. 进一步研究发现, 该 HOFs 在苯胺蒸气检测中表现出卓越性能: 荧光猝灭率达 97%, 检测限低至 2.48 nmol/L , 并对苯胺展现出高选择性(图 28). 该研究通过强氢键导向的共组装策略, 实现了具有多维孔道的稳定 HOFs 的构筑, 为设计兼具 AIE 特性与多孔性的荧光传感材料提供了新思路, 在苯胺类有机化合物的快速检测方面展现出应用潜力.

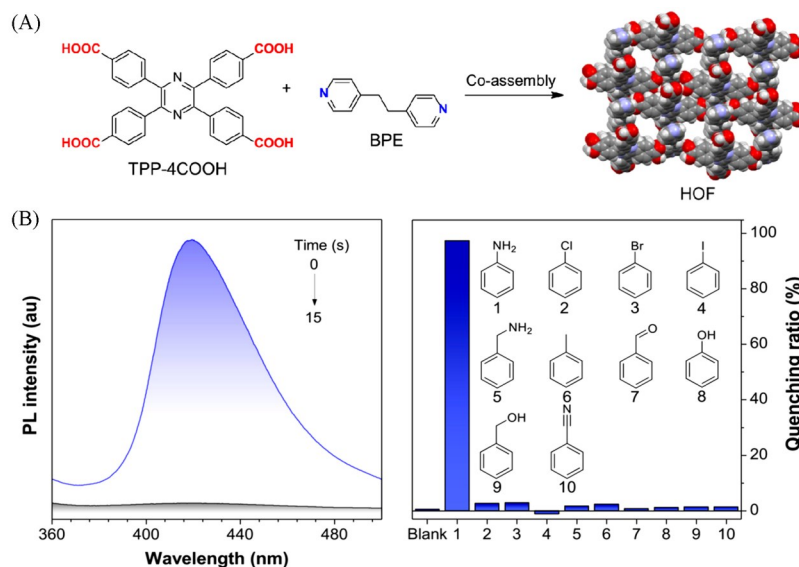


Fig. 28 Co-assembly of TPP-4COOH and BPE into HOF(A) and PL spectra of the HOF in treatment of aniline(75 $\mu\text{mol/L}$) at 0 and 15 s($\lambda_{\text{ex}}=340$ nm) and quenching ratios of the HOFs in the presence of aniline and other analytes(75 $\mu\text{mol/L}$), quenching ratio= $(I_0-I)/I_0 \times 100\%$ (B)^[49]
Copyright 2025, John Wiley & Sons Ltd.

Cao 等^[50]报道了一种具有双重光响应功能的离子型 HOFs(iHOF-41), 该材料通过将光致变色单元偶氮苯衍生物(AZBH)与光致自由基单元萘二酰亚胺衍生物(H2PheNDI)共组装, 实现了在紫外光(365 nm)激发下的协同光致变色与光致发光双模式响应. 研究表明, iHOF-41 在溶液中表现出高效的光异构化, 转化率可达 99%, 其固态粉末在紫外光照射下可发生显著且可逆的颜色变化, 由初始的橙红色迅速转变为黑色, 该过程可通过加热或静置实现完全恢复. 这种可逆的光响应行为源于 AZBH 单元的光致顺反异构与 H2PheNDI 单元的光生自由基过程的协同作用. 基于上述特性, 进一步将 iHOF-41 与聚乙烯醇(PVA)复合, 制备了具有多模式光学响应的柔性薄膜. 该复合膜不仅保留了可逆的光致变色性能, 同时表现出光照下的荧光增强效应, 从而实现了信息的多层级加密与动态防伪(图 29). 这项工作作为设计具有协同光功能的新型智能 HOFs 材料提供了重要思路, 在光学信息存储与安全防伪领域展现出潜在应用价值.

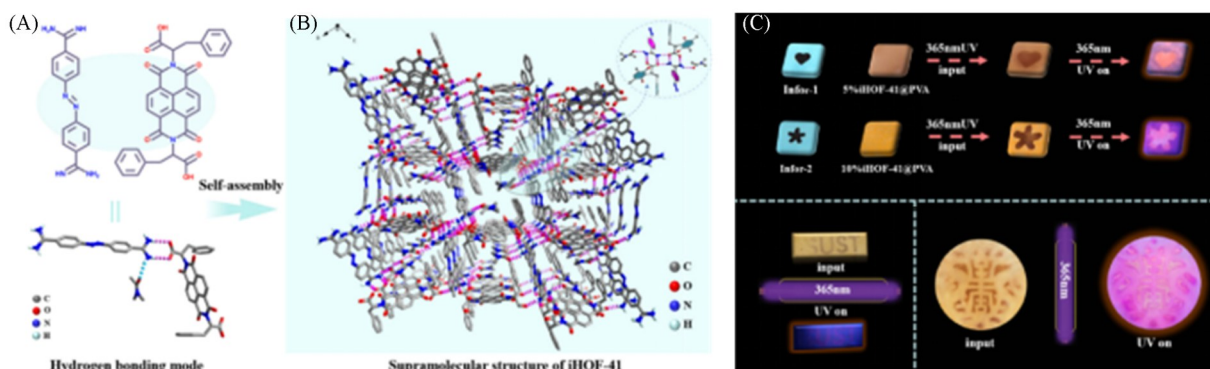


Fig. 29 Molecular structures of AZBH and H2PheNDI(A), structure of iHOF-41(B), photographs of the iHOF-41@PVA film information writing and encryption at different scales(C)^[50]
Copyright 2024, American Chemical Society.

2 具有室温磷光性能的 AIE-HOFs 材料

相较于荧光型 AIE-HOFs, 磷光型体系依赖三重态激子的辐射跃迁实现发光, 尽管其构筑难度更

高, 但其在长余辉成像、时间分辨传感及信息加密等领域展现出独特优势. 然而, 纯有机 RTP 材料普遍面临热激活非辐射衰减和氧猝灭等关键瓶颈. HOFs 为解决上述问题提供了理想的平台, 其致密而有序的氢键网络与限域孔道结构不仅能够显著抑制分子内振动和非辐射弛豫过程, 还可通过杂原子效应或主-客体调控策略促进 ISC. 基于此, 本文将重点综述近年来磷光型 AIE-HOFs 的研究进展, 系统讨论其设计策略、发光特性及潜在应用.

2.1 单组分磷光型 AIE-HOFs 材料

咔唑作为一种经典的磷光生色团^[51], 被认为是构建长寿命室温磷光 HOFs 材料的理想构筑单元. 2018 年, An 等^[52]报道了一种利用层内强 π - π 相互作用构建氢键有机芳香框架 (Hydrogen-bonded organic aromatic frameworks, HOAFs) 的设计策略, 首次实现了无金属多孔材料在大气环境下的超长室温磷光. 该研究选用具有大共轭平面的咔唑衍生物 (PhTCz) 作为构筑单元, 通过调控自组装条件制备了 3 种不同孔径尺寸的 HOAFs (PhTCz-1, PhTCz-2 和 PhTCz-3). 其中, PhTCz-1 凭借紧密的芳环堆积增强框架刚性, 并形成致密的物理屏障有效阻隔氧气渗透, 在大气环境下可实现黄色超长室温磷光 (寿命 79.8 ms); 而大孔径晶型仅在无氧条件下可观察到余辉, 这一氧敏感特性突显了该类材料在氧传感领域的应用潜力 (图 30). 该工作开创性地将超长室温磷光引入无金属 HOFs 体系, 为后续有机多孔磷光材料的设计及氧传感应用奠定了理论基础.

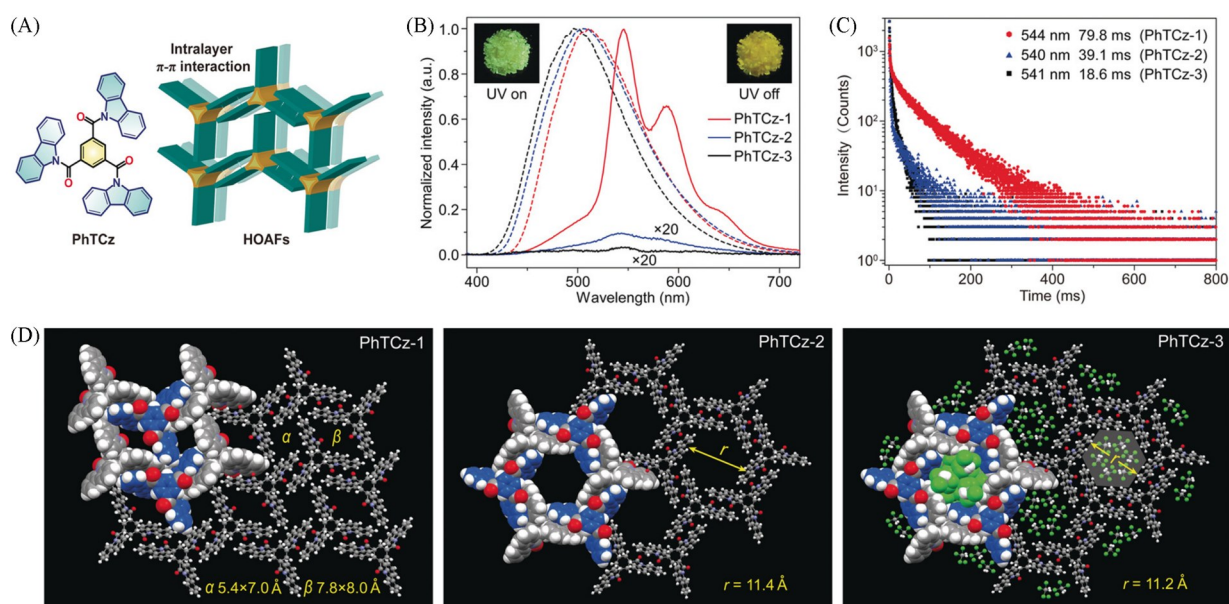


Fig. 30 Hydrogen-bonded aromatic frameworks (HOAFs) based on PhTCz molecule(A) and steady-state photoluminescence(dashed lines) and phosphorescence spectra(solid lines) of PhTCz-1 (red), PhTCz-2(blue), and PhTCz-3(black) excited by 365 nm light under ambient conditions, phosphorescence signals of PhTCz-2 and PhTCz-3 were amplified(20 W), inset: photographs of PhTCz-1 under 365 nm UV light and after the UV light was switched off(B) and lifetime decay profiles of PhTCz-1, PhTCz-2, and PhTCz-3 as monitored at 544, 540, and 541 nm, respectively, after excitation at 365 nm under ambient conditions(C) and molecular stacking of three types of HOAFs: PhTCz-1, PhTCz-2, and PhTCz-3(D)^[52]

Copyright 2018, Wiley-VCH.

在此基础上, Chen 等^[53]于 2019 年报道了邻苯二甲酰亚胺基 *p*-AI-Cz 化合物, 该分子在晶态中形成直径 1.3171 nm 的规则六边形孔道 [图 31(A)], 并展现出 RTP 特性 (磷光寿命为 19 ms). 2020 年, An 等^[54]进一步提出了通过破坏 π 共轭结构实现超长磷光的化学策略, 利用柔性烷基链连接咔唑基团构建了 2 种具有超长磷光的 HOFs (PTOCz 和 MTOCz). 其中, PTOCz 表现出当时纯有机多孔材料中最长的磷光寿命 (762.56 ms). 晶体堆积分析表明, 烷氧基链的引入促进了短程 π - π 堆叠并生成孔隙, 而多

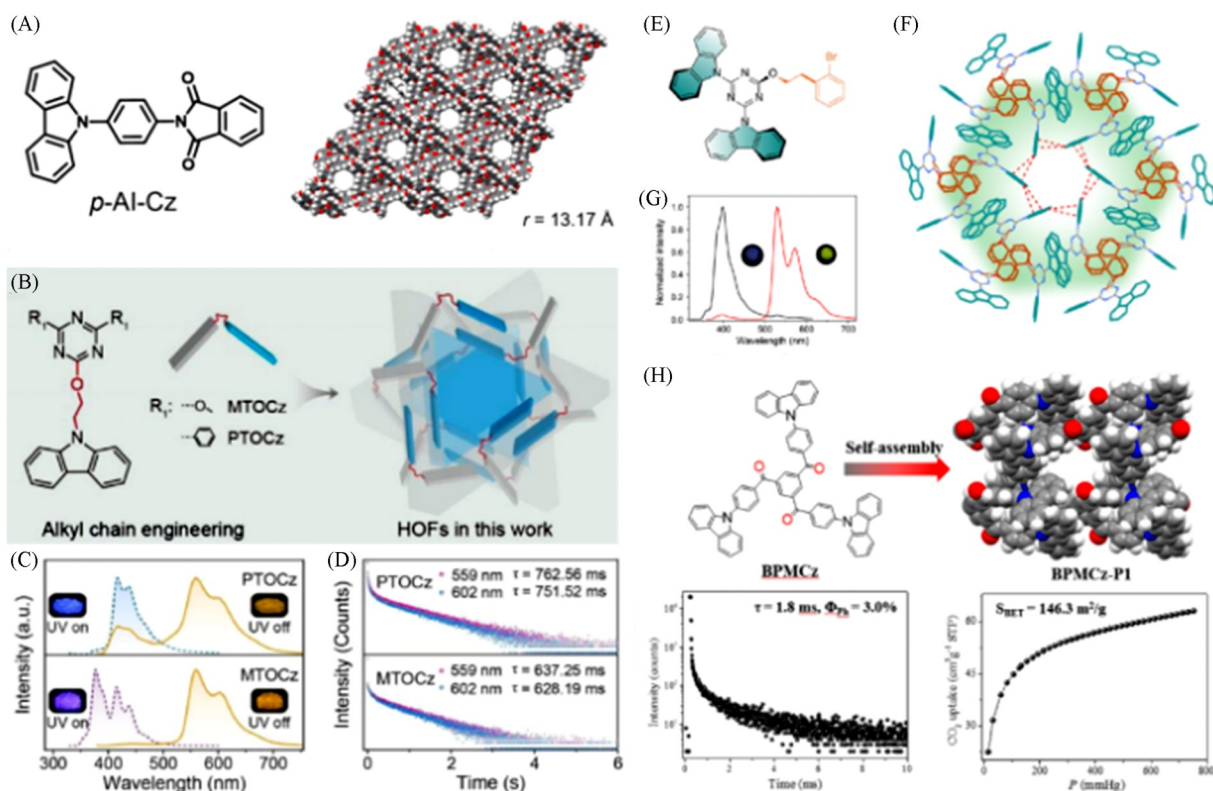


Fig. 31 Molecular structure and crystal packing of *p*-AI-Cz showing the regular hexagonal pores(A)^[53] and target molecules for the construction of hydrogen-bonded organic frameworks(HOFs) and schematic diagram of the HOFs(B)^[54] and steady-state PL(blue or purple lines) and phosphorescence(orange lines) spectra of crystalline PTOCz and MTOCz under ambient conditions, the phosphorescence spectra were collected with a delay time of 8 ms, insets show photographs of PTOCz and MTOCz crystals under 365 nm UV light on (left) and off(right), respectively(C)^[54] and lifetime decay profiles of PTOCz and MTOCz crystals at different emission peaks under ambient conditions(D)^[54] and the molecular structure of DCzPO(E)^[55] and ultralong phosphorescent HOF constructed from single small molecule DCzPO(F)^[55] and normalized steady-state PL(black line) and phosphorescence spectra(red line) of DCzPO at crystalline state, insert: luminescence images under UV lamp on(left) and off(right) (G)^[55] and chemical structure, crystal packing, and corresponding photophysical properties of BPMCz-P1(H)^[56]

(B—D) Copyright 2020, Elsevier Inc; (E—G) Copyright 2021, Chinese Chemical Society; (H) Copyright 2021, American Chemical Society.

重分子间氢键与强 π - π 堆叠协同固定框架、抑制非辐射衰变并稳定三重态激子,从而实现超长室温磷光[图31(B)~(D)]. 该研究证明了调控分子共轭程度的有效性,为合理设计具有超长磷光的HOFs开辟了新途径. 随后,该课题组^[55]于2021年采用类似的分子设计策略开发了单组分HOFs分子DCzPO,该咪唑-三嗪衍生物通过C—H \cdots π 和 π - π 相互作用形成规则六边形孔道的框架,展现出超长磷光寿命(398 ms)和较高磷光效率(3%),为当时报道的磷光效率最高的纯有机HOFs材料[图31(E)~(G)]. 该研究进一步强调了多重分子间相互作用在稳定三重态激子中的作用,为高效单组份RTP-HOFs的构建提供了重要平台. 同年,该课题组^[56]设计了对称咪唑衍生物BPMCz作为构筑单元,构建了热稳定性良好的HOFs(BPMCz-P1),该材料兼具永久孔隙率和高CO₂吸附能力,同时在大气环境下实现RTP性能(寿命为1.8 ms,效率为3.04%)[图31(H)]. 实验和理论计算表明,芳香羰基不仅通过分子间氢键构建HOFs,还促进 π - π 相互作用以延长磷光寿命. 该研究为开发兼具气体吸附能力和室温磷光的纯有机HOFs提供了新策略,在气体分离、OLEDs和信息加密等领域具有应用前景.

上述工作主要依赖紫外光激发实现RTP,虽然在传感、信息加密等领域展现出潜力,但紫外光的

组织穿透深度有限,难以应用于深部肿瘤治疗等生物学场景.相比之下,X射线具有卓越的组织穿透能力和精准深层激发特性,可有效结合光动力疗法产生单线态氧,实现低毒、高效的肿瘤抑制.2025年,Yang等^[57]在PhTCz基础上引入溴原子,开发了基于HOFs的有机磷光纳米闪烁体BPT-HOF@PEG,并应用于肝细胞癌的X射线诱导光动力治疗(图32).该材料同时扮演闪烁体和光敏剂双重角色,在X射线激发下产生大量单线态氧,实现显著肿瘤抑制(抑制率90.4%).这一应用导向研究标志着磷光HOFs从基础发光性能研究向深部肿瘤治疗领域的成功拓展,充分展示了其在生物学中的广阔潜力.

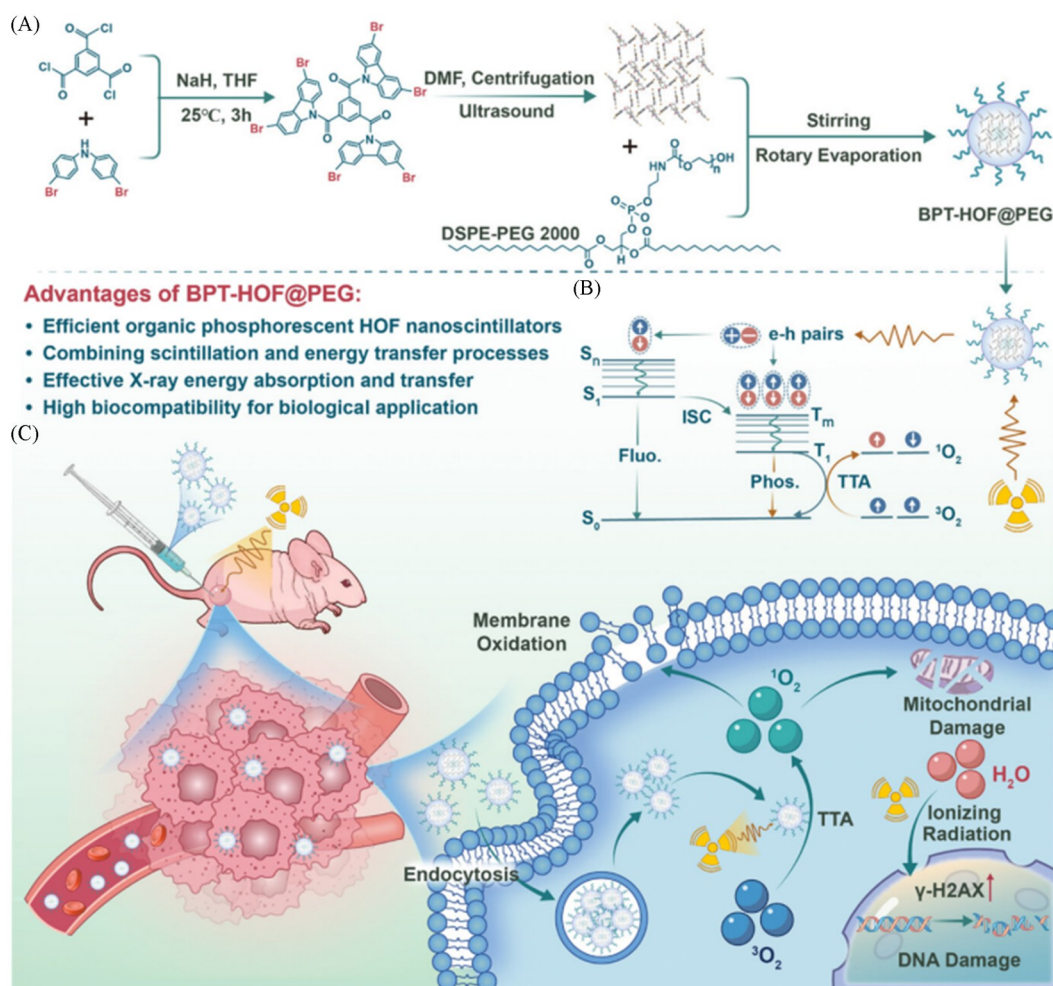


Fig. 32 Experimental design, fabrication of BPT-HOF@PEG(A) and mechanism of the $^1\text{O}_2$ generation by BPT-HOF@PEG under X-ray irradiation, X-ray irradiation induces electrons (red circles) ejection from BPT-HOF@PEG, generating abundant electron-hole pairs, which form singlet and triplet excitons in a specific ratio via charge recombination, assisted by the enhanced ISC promotes the formation of triplet excitons, which, through TTA, facilitates the conversion of $^3\text{O}_2$ to $^1\text{O}_2$ (B) and schematic illustration of BPT-HOF@PEG-mediated X-PDT effect for HCC treatment; X-ray irradiation activates BPT-HOF@PEG to produce substantial $^1\text{O}_2$, inducing HCC cells membrane oxidation and mitochondrial damage; concurrently, X-ray exposure directly inflicts DNA damage, resulting in a synergistic effect that enhances the cytotoxicity against HCC cells(C)^[57]

Copyright 2025, Wiley-VCH GmbH.

除了基于卟啉的磷光HOFs,近年来其它有机生色团的引入进一步丰富了该领域的多样性,并扩展了其在化学传感方面的应用.2021年,Zhao等^[58]报道了基于六硫苯化合物为构建单元的HOFs,该研究强调HOFs的RTP性能可通过外围基团调控分子构象和晶体生长模式来调控.具体而言,对称构象

体倾向于形成3D组装,从而产生有效的晶体保护效应,因此展现强烈磷光发射;而不对称构象体则偏向1D或2D晶体结构,晶体保护效应较弱,导致磷光发射较弱.该工作揭示了构象调控在提升磷光效率中的关键作用,为设计高性能纯有机磷光材料提供了新策略.

此外, Lin 等^[59]于2024年制备了阴离子HOFs,通过Br⁻阴离子有效分离和稳定三芳基甲脒溴化物的2种质子转移互变异构体:氮阳离子(BA-N)和碳阳离子(BA-C). BA-N晶体由致密阴离子HOFs和平行排列的有机阳离子组成,展现绿色热激活延迟荧光和红色 RTP; BA-C晶体则包含丙酮分子,导致有机阳离子反平行排列形成松散HOFs,产生蓝色普通荧光和绿色 RTP.通过丙酮的摄取和释放,实现HOFs在BA-N与BA-C之间的可逆切换,从而动态调控多重发光性质.这一特性使该HOFs晶体适用于丙酮的高灵敏度特异性传感,检测限低至66.74 ppm(图33).该工作不仅在室温下稳定了互变异构发光材料,还为构建对化学刺激敏感的智能HOFs提供了创新方法,进一步拓宽了磷光HOFs在环境监测和传感领域的应用潜力.

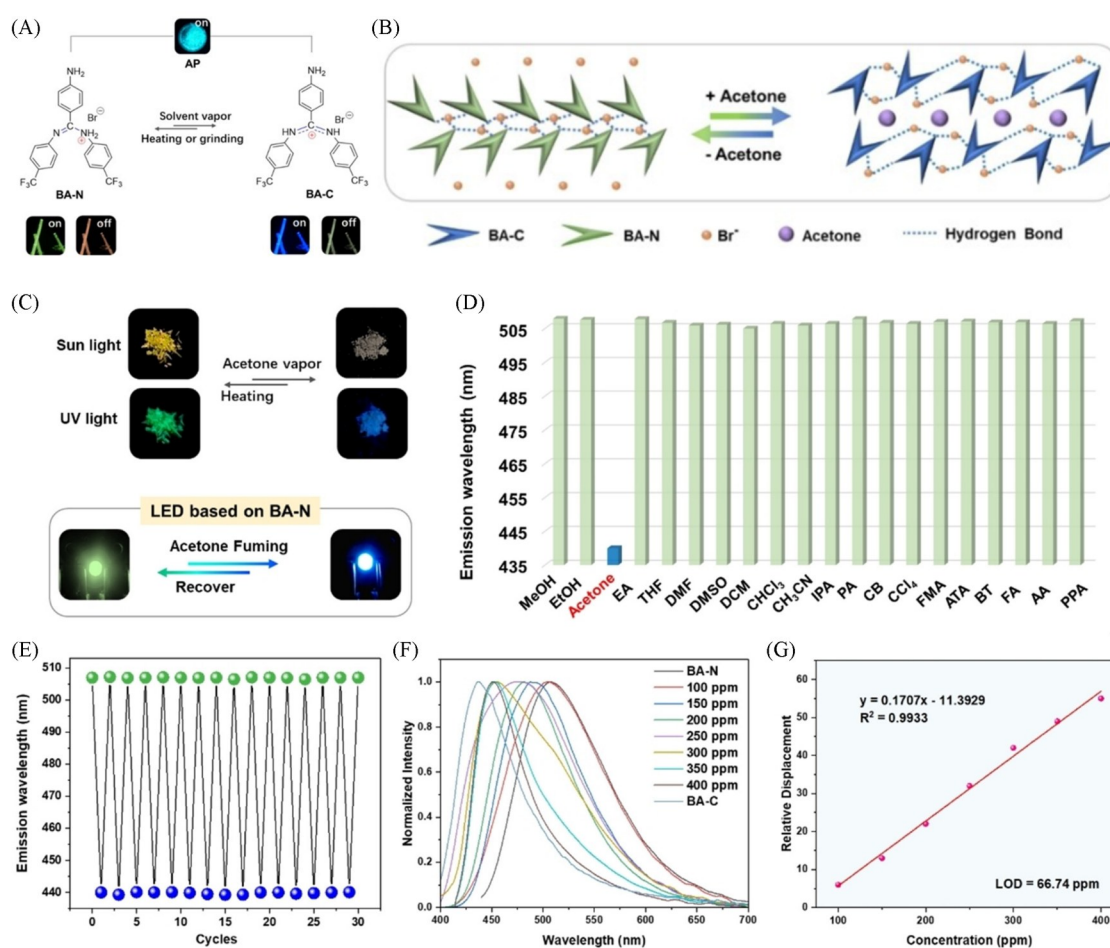


Fig. 33 Tautomerism of BA-N and BA-C. Photos of BA-N/BA-C were taken under the fluorescence microscope at low temperature when the UV light was turned on and off UV, and the photo of AP was taken with a mobile phone at room temperature(A) and diagram showing the anionic HOF of BA-N and BA-C(B) and photographs of the reversible switching between BA-N and BA-C ($\lambda_{ex}=365$ nm), and LED light-emitting photos before and after acetone fumigation(C) and histogram of the prompt emission peaks BA-N after fumigation(D) and repeatability of the luminescence color switching under alternating stimulation with acetone vapor and heating(E) and normalized prompt emission spectra of the BA-N samples treated with different concentrations of acetone solution(F) and linear relationship between the relative displacement and the concentration of acetone in the range 100 to 400 ppm(G)^[59]

Copyright 2025, Wiley-VCH GmbH.

2.2 主-客体掺杂磷光型AIE-HOFs材料

在前述基于咔唑或其它生色团的磷光HOFs研究中, 高效RTP主要依赖分子结构设计和框架刚性调控来实现. 然而, 此类体系通常局限于单一发射体, 难以在保持高磷光效率的同时进一步拓展多色调谐、环境适应性及智能响应等高级功能. 相比之下, 主-客体掺杂策略通过将发光客体嵌入HOFs框架中, 实现对主-客体协同发光行为的精细调控, 为提升RTP性能及拓展应用维度提供了更大的设计自由度. 该策略充分利用HOFs中多重氢键网络与孔道限域效应, 不仅能够有效抑制非辐射衰减并隔离氧、水等猝灭因子, 还可引入能量转移机制和多样化发光客体, 实现从固态到水相的RTP发射, 并在传感、防伪、信息加密及生物医学等领域展现出广阔的应用前景.

2022年, Yan等^[60]提出了一种基于生物碱基调控的主客体掺杂策略, 构筑了一系列具有磷光热致变色特性的HOFs材料. 该研究选取富含氢键位点的三聚氰胺(Ma)作为刚性主体, 分别引入DNA碱基(胞嘧啶Ct、腺嘌呤Ae和胸腺嘧啶Tm)作为客体. 研究发现, 不同碱基客体通过特异性的氢键网络与主体共组装, 显著改变了激子的辐射跃迁行为: Ct和Ae分别诱导了磷光的蓝移与红移, 而Tm则导致磷光猝灭. 其中, Ma&Ct体系表现出强烈的“1+1>2”协同增强效应, 其光致和磷光量子产率分别达94.55%和37.11%. 更为重要的是, 该系列材料表现出罕见的磷光热致变色现象, 其机理被归因于温度驱动的主-客体氢键相互作用及分子堆积模式的动态演变. 基于此特性, 研究者进一步实现了信息加密和磷光温度计应用, 突显了主客体掺杂在实现磷光热响应HOFs方面的潜力(图34).

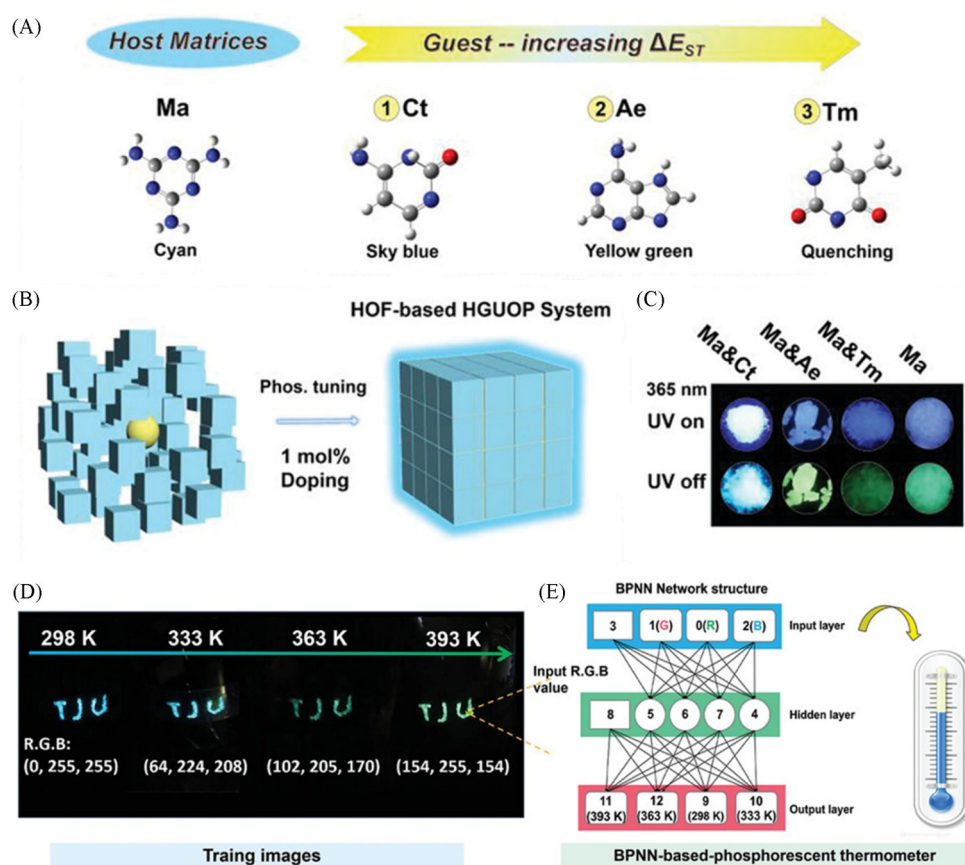


Fig. 34 Molecule structures of host(Ma) and three guests(Ct, Ae and Tm)(A), schematic diagram for HOF-based HGUOP system by doping 1%(molar fraction) guest into Ma host(B), PL and phosphorescence pictures of Ma&Ct, Ma&Ae, Ma&Tm and Ma(C), phosphorescent thermochromism “TJU” pattern based on Ma&Ct system with relative R. G. B values(D) and the BPNN-based-phosphorescent thermometer based on Ma&Ct system(irradiation time: *ca.* 3 s; UV lamp: 20 W)(E)^[60]

Copyright 2022, Wiley-VCH GmbH.

同年,针对纯有机RTP材料普遍存在的发光效率低及环境稳定性差等问题,Chen等^[61]利用由三聚氰胺(MA)和三聚氰酸(CA)构筑的类石墨氢键超分子结构(MCA)作为HOFs主体,通过主-客体策略实现了高效且环境稳定的RTP材料.该工作在水相中原位自组装MA、CA和苯三甲酸(TMA),将磷光体TMA嵌入二维氢键超晶格中,所得主-客体材料(MCATMA)在空气中发射深蓝纯有机余辉,其磷光量子产率高达65%,寿命超过1300 ms,刷新了当时蓝色RTP材料的性能记录.尤为重要的是,二维超晶格骨架赋予材料优异的环境鲁棒性,使其能够有效抵抗氧气、溶剂、热、光照及机械研磨等多种外界刺激的猝灭作用.在此基础上,进一步引入荧光受体分子,利用高效的Förster共振能量转移(FRET)机制,实现了从深蓝到红色的全色域有机余辉,并展示了其在直流驱动寿命加密彩色摩尔斯码及柔性防伪显示中的前沿应用(图35).该工作充分彰显了二维氢键超晶格在三重态激子保护与稳定方面的独特优势,为构筑高性能、多功能RTP-HOFs提供了具有普适性的设计范式.

上述工作开启了以MCA(MA-CA)HOFs为主体的主-客体掺杂体系研究,通过引入不同类型客体,实现了RTP性能的多维度调控、水相稳定性的显著提升以及在传感、加密和防伪等领域的拓展应用.

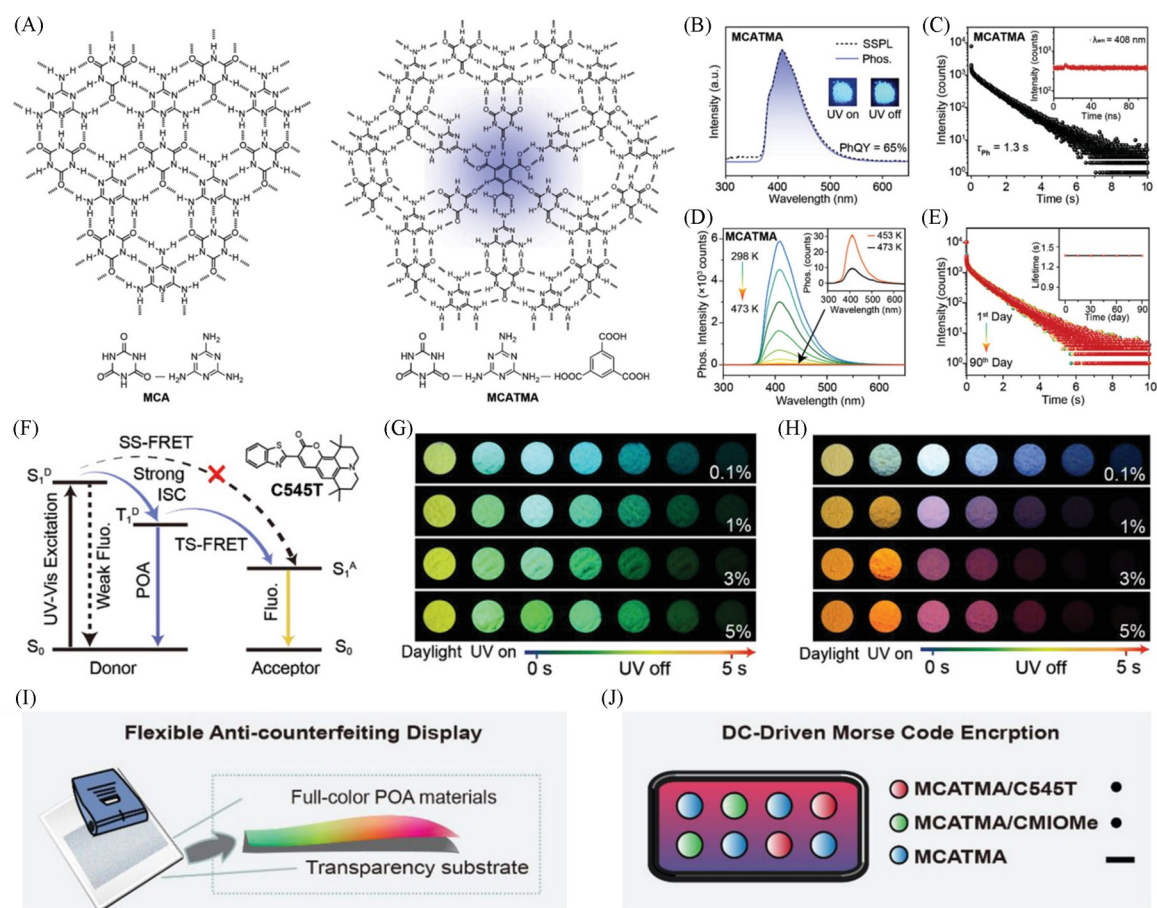


Fig. 35 Schematic and molecule structures of MCA and MCATMA(A), steady-state PL spectra and phosphorescence (delay 30 ms) spectra and photographs under(UV on) or after(UV off) 254 nm UV light excitation of MCATMA powder(B), afterglow and fluorescence (inset) decay curves of MCATMA powder at 408 nm(the excitation wavelength is 248 nm)(C), phosphorescence spectra of MCATMA at different temperatures from 298 K to 473 K(D), lifetime(inset) and lifetime decay curves(408 nm) of MCATMA powder by 248 nm excitation after different days(E), proposed mechanism for the full-color POA by TS-FRET(F), photographs of MCATMA with different contents of CMIOMe(G) and C545T(H), preparation of the flexible and full-color anti-counterfeiting display(I), preparation of the DC-driven Morse code encryption(J)^[61]

Copyright 2022, Wiley-VCH GmbH.

2023年, Wu等^[62]提出了一种简便且高效的原位封装策略,即将有机磷光体原位包覆于HOFs框架以制备高性能的RTP材料.该工作将4-溴-1,8-萘二甲酸酐(NPA)原位封装至刚性的MCA-HOFs主体中,得到了在空气和水环境中均表现出优异RTP性能的主-客体掺杂材料(HOFs@NPA).相较于纯NPA, HOFs@NPA材料在空气及水相中均显示出更加优异的RTP性能,这主要归因于HOFs提供的致密且刚性的微环境充当了高效的“分子盾牌”,有效屏蔽了水分子和溶解氧的侵入.此外,研究者进一步构建了三线态-单线态能量转移(TS-FRET)平台,通过引入荧光受体分子,制备了具有多色发光特性的柔性透明薄膜,从根本上解决了RTP材料的水稳定性和加工性方面的限制(图36).

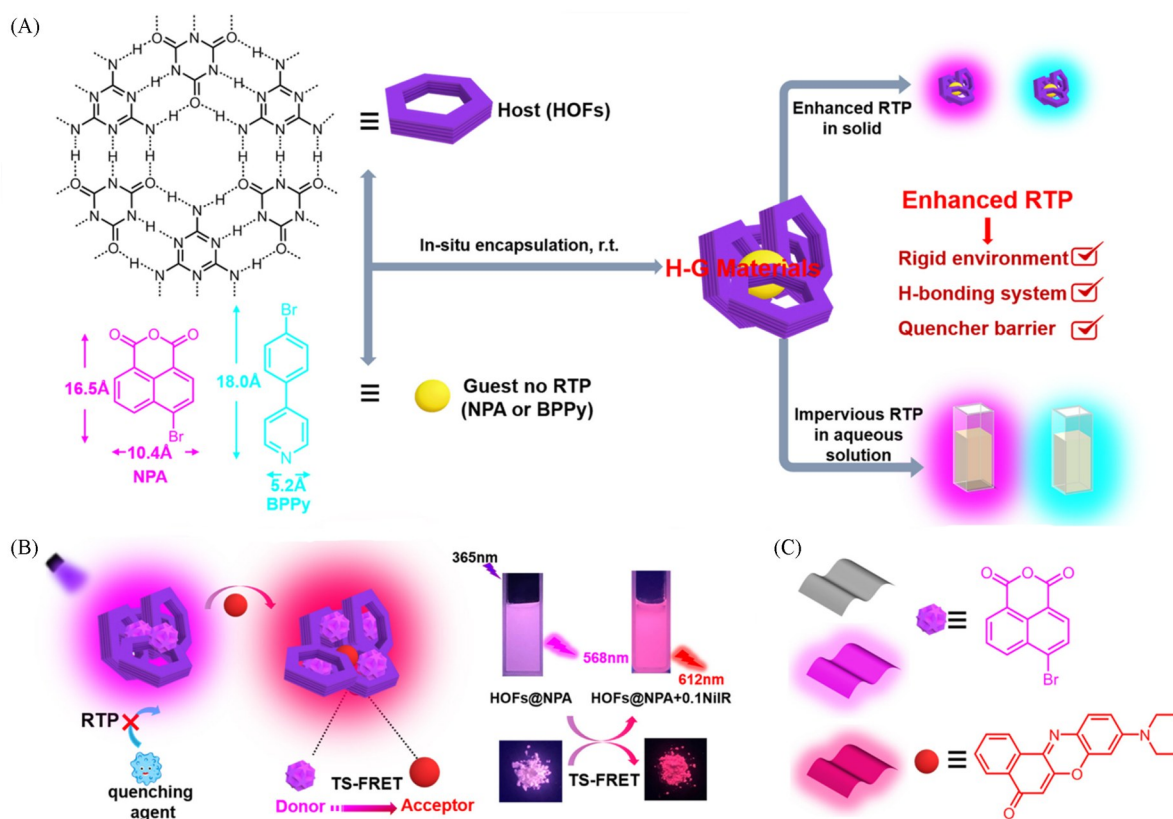


Fig. 36 Schematic construction of HOF-based RTP materials and their RTP performance(A), schematic figures showing triplet-to-singlet Förster resonance energy transfer(TS-FRET) performance of HOF-based RTP materials(B), display of HOF-based RTP materials films(C)^[62]

Copyright 2023, Elsevier Inc.

2024年, Cai等^[63]采用类似的分子设计理念,将有机磷光体萘甲酸(2-NA)原位封装于刚性MCA-HOFs,获得了性能优异的水相RTP材料.该材料表现出超长室温磷光寿命(493 ms),并且在水中及强酸、强碱等极端条件下连续放置超过10 d均无明显的光学性能衰减,展现出卓越的环境稳定性.通过进一步引入不同类型的磷光体验证了该原位超分子自组装策略的普适性,并结合TS-FRET机制实现了从绿色到橙色的多彩余辉发射,进一步拓展了此类材料在先进的防伪和信息加密领域的应用潜力(图37).

在此基础上, Yan等^[64-66]于2025年通过更换多种有机磷光体(2,5-咪唑二甲酸, FDA; 1,2,4-苯三甲酸, TMLA; 连苯三甲酸, HMA; 4'-(4-硼酸基苯基)-2,2':6',2''-三联吡啶, 4TPYBOH; 4'-(4-羧基苯基)-2,2':6',2''-三联吡啶, 4TYCOOH; 4-([2,2':6',2''-三联吡啶]-4'-基)苯酚, 4TYOH; 4'-苯基-2,2':6',2''-三联吡啶, PhTPY)构建了一系列新型高性能RTP-HOFs,磷光寿命最长可达783 ms,磷光量子产率最高为18.75%[图38(A)].其中,4TPYBOH-MCA在水、酸性及碱性环境中均表现出良好的结构与光学稳定性,并对精神类药物奥氮平展现出高灵敏的磷光猝灭响应.同时,该材料还具备对潜

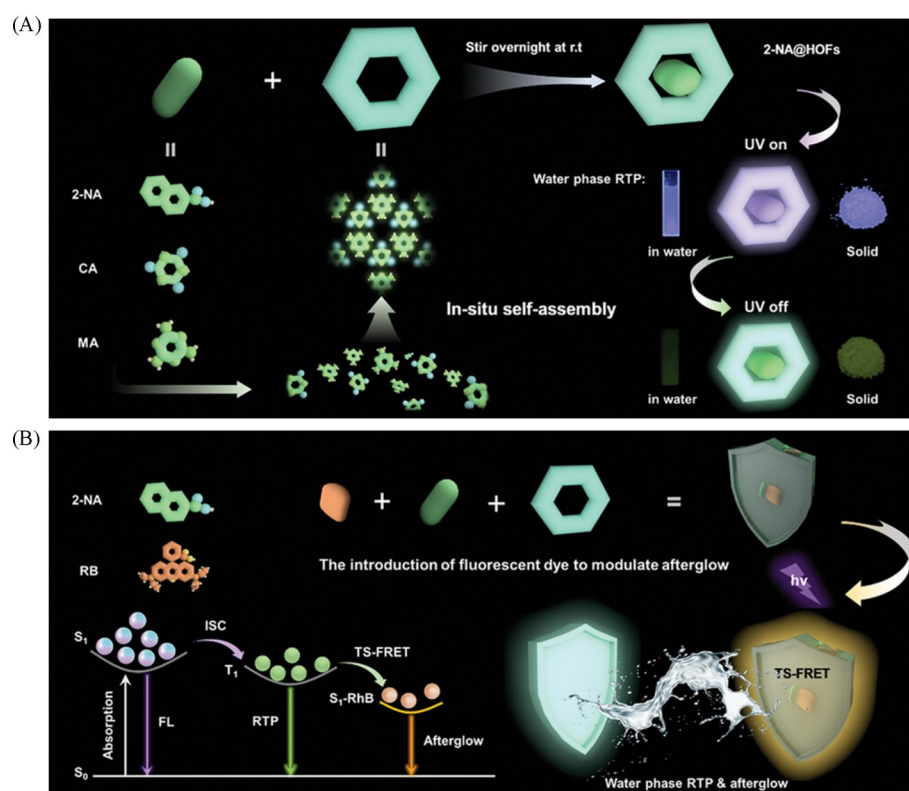


Fig. 37 Illustration of the preparation of ultralong robust RTP materials by encapsulating organic phosphors with HOFs(A) and the regulation of afterglow performance based on TS-FRET(B)^[63]

Copyright 2024, Wiley-VCH GmbH.

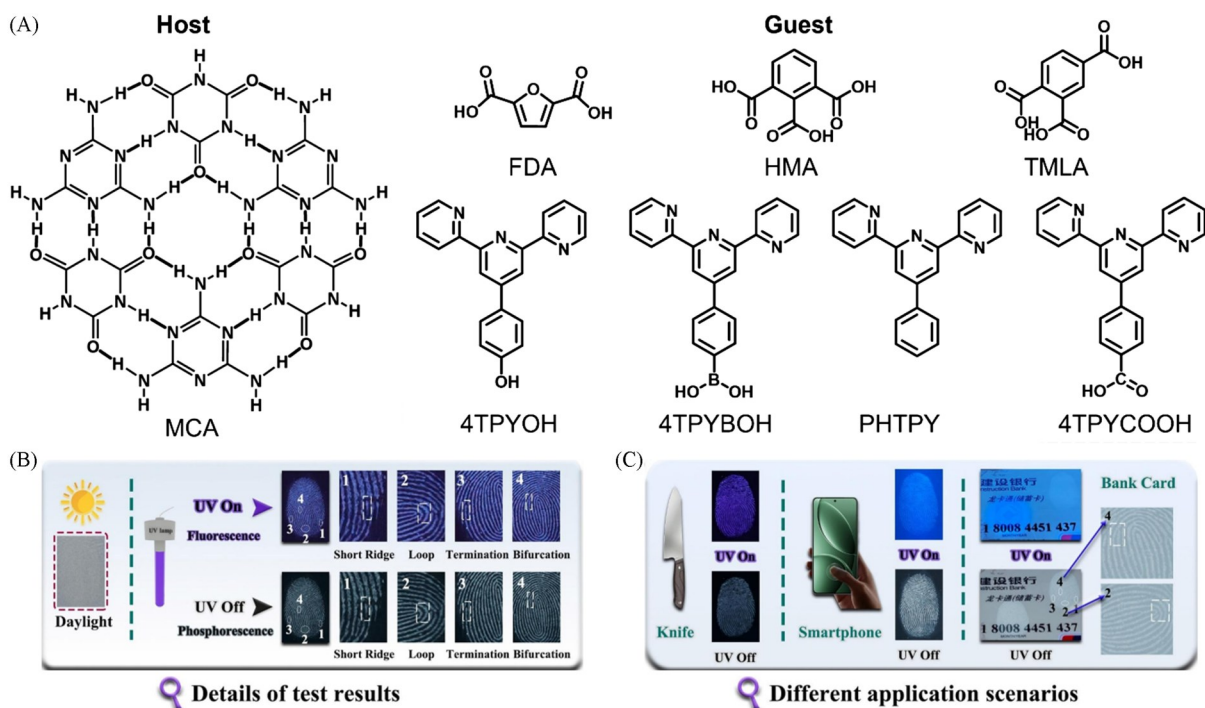


Fig. 38 Chemical structures of the host and guest(A)^[64,65] and LFP images on glass under daylight and 310 nm UV light, and high-resolution fluorescence and phosphorescence images of LFP with details including the short ridge, loop, termination and bifurcation(B)^[66] and fluorescence and phosphorescence images of LFP on different physical evidence under 310 nm UV light(C)^[66]

(A) Copyright 2025, American Chemical Society; (B, C) Copyright 2025, Elsevier B. V.

在指纹(LFP)的高效吸附与显影能力[图38(B)和(C)],实现了药物检测与身份识别的双重功能,为法医分析提供了新型光学工具.

除小分子磷光体外,碳点(CDs)作为一种新兴的纯有机RTP平台,因其低毒性、易合成、良好光稳定性和优异生物相容性而受到关注.然而,由于水分子和溶解氧对三重态激子的猝灭作用,实现能够在水性溶液中稳定发光的RTP-CDs仍然是一个相当大的挑战.通过前期研究发现,HOFs限域效应可有效抑制小分子磷光体在水相中的猝灭问题.受此启发,Cai等^[67]于2024年通过原位自组装将CDs封装于MCA-HOFs中,实现了水相超长RTP发射(寿命长达956.96 ms),且表现出惊人的长期稳定性(在水中浸泡大于90 d性能不衰减)[图39(A)].该研究突破了CDs基RTP材料实用化的关键瓶颈,在水下防伪和生物成像领域具有重要应用价值.进一步地,针对电化学发光(ECL)技术中单线态激子利用率低及三重态激子易受非辐射跃迁和氧气猝灭限制的问题,该课题组利用相同策略构建了基于三重态激子的ECL传感平台^[68],实现了长达652.94 ms的磷光寿命,并用于红霉素(EM)的高选择性检测(检测限为0.74 nmol/L),为在ECL体系中高效利用三重态激子提供了范例[图39(B)].

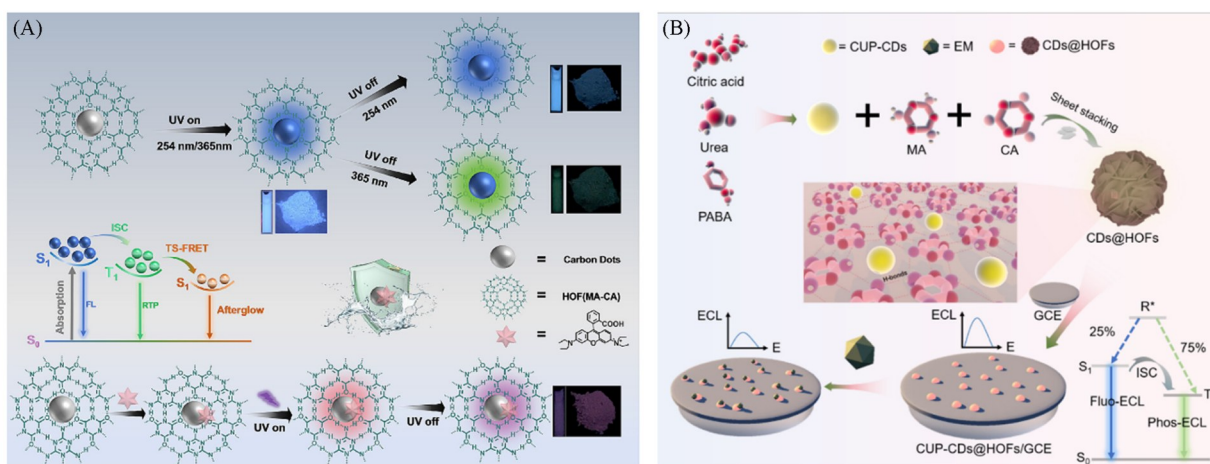


Fig. 39 Schematic of the composite with bi-phosphorescence prepared by encapsulating CDs within HOFs and TS-FRET-based afterglow performance tuning application(A)^[67], schematic diagram of the CUP-CDs@HOFs phosphorescent material for achieving electrochemiluminescence(ECL)(B)^[68]

(A) Copyright 2024, American Chemical Society; (B) Copyright 2025, American Chemical Society.

为了进一步赋予材料动态可调的发光行为,Wu等^[69]于2023年设计了由MA与TMA构筑的HOFs主体,并将磷光体NPA或BPPy原位封装其中,获得了具有RTP特性的主-客体掺杂体系[HOF(MA-TMA)@phosphors].由于氢键网络结构的形成不仅维持了磷光体在水相中的刚性微环境,还促进了HOFs主体与磷光体客体的双重长余辉发射,从而实现了水相中的长余辉发光及其磷光调控.此外,该主-客体长余辉材料在水中展现出卓越的稳定性,这主要归因于主体HOFs能够有效抵御水分子和溶解氧的猝灭干扰,并牢固固定磷光体客体.更重要的是,这些材料具有良好的加工性能,可与聚二甲基硅氧烷(PDMS)混合制备发光薄膜;得益于双磷光源(磷光HOFs主体与磷光客体)的存在,这些材料在365和254 nm激发下产生不同的发光颜色和余辉持续时间,从而在信息加密与防伪领域应用广泛(图40).

与传统依赖构筑疏水刚性骨架以阻隔水分子猝灭的设计思路不同,Kitagawa等^[70]探索了柔性氢键有机框架(FHOFs)与水分子的动态相互作用机制.该研究报道了一种具有动态适应性的FHOFs材料,其在吸附水分子后并未发生常见的磷光猝灭,反而诱导了可逆的水驱动结构相变.晶体学分析与理论计算表明,进入孔道的水分子作为“结构胶黏剂”,不仅能够增强ISC过程,还能够诱导发光基元形成了更为致密且有序的堆积模式,从而显著抑制了非辐射跃迁,实现了罕见的水致“点亮”型室温磷光(Turn-on RTP)(图41).该工作揭示了水分子调节RTP的结构动力学机制,打破了“水即猝灭剂”的刻板印象,为设计环境自适应的动态智能磷光材料提供了全新视角.

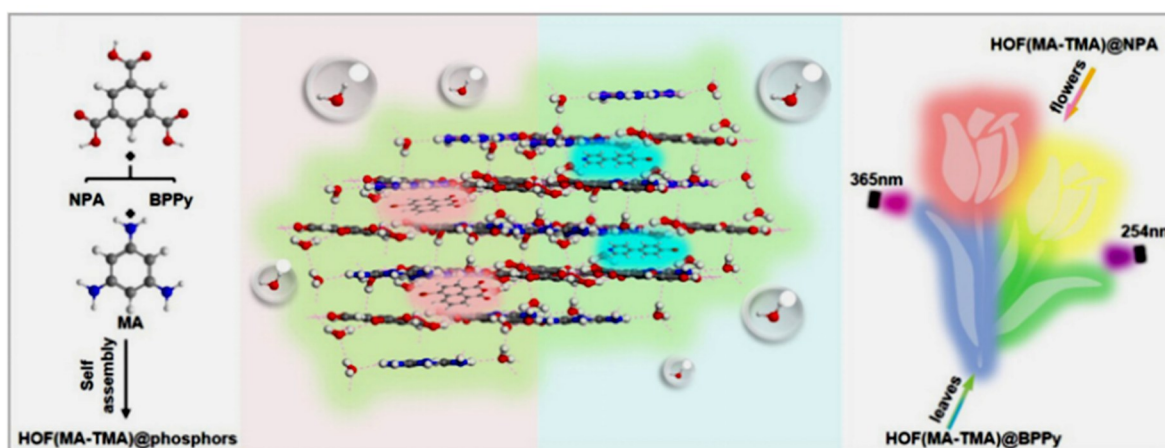


Fig. 40 Schematic representations of the preparation of HOF(MA-TMA)@phosphors and their smart RTP performance in water environment as well as encryption application (red ball: oxygen atom, blue ball: nitrogen atom, white ball: hydrogen atom)^[69]

Copyright 2023, Wiley-VCH GmbH.

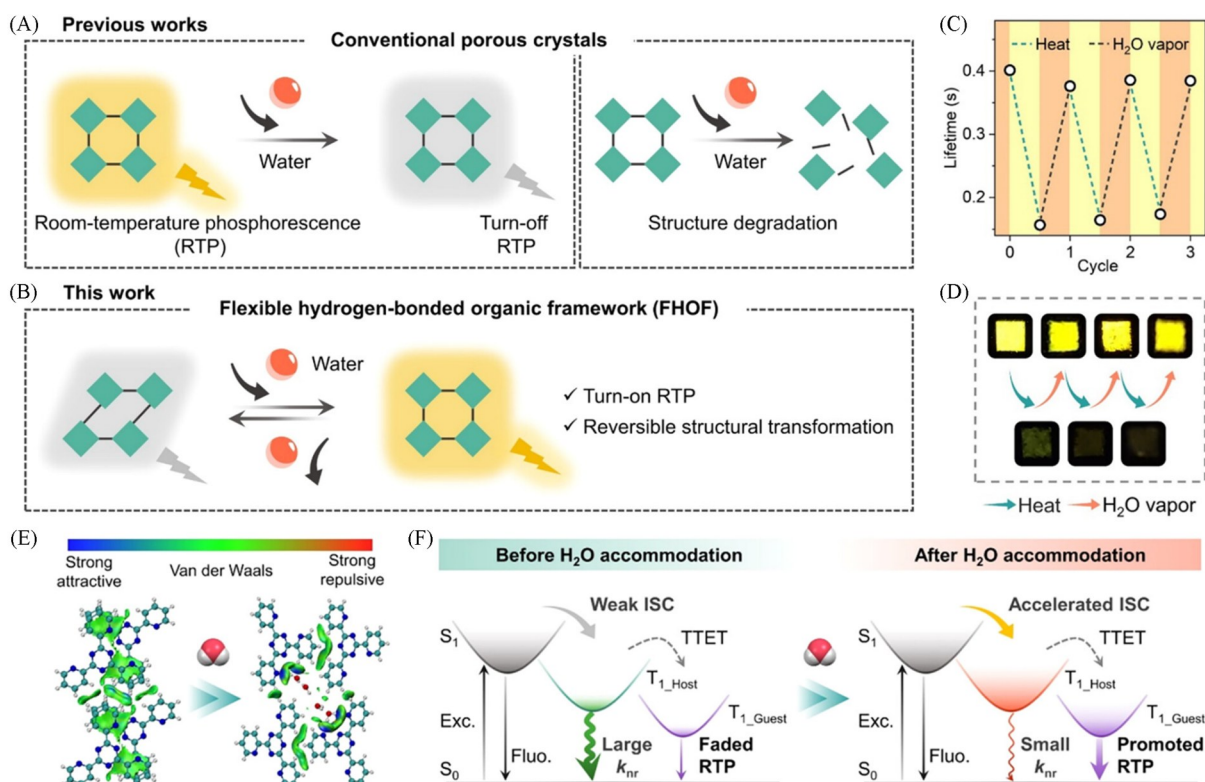


Fig. 41 Conventional porous crystals exhibiting turn-off RTP phenomena in the normal case when responding to water (left) and the framework degradation of conventional porous crystals in the presence of water (right) (A), the FHOFS system exhibiting reversible structural transition accompanied by a turn-on RTP property induced by water accommodation in voids (B), lifetimes of TPT-ICT (100:1, molar ratio, used during mixing for TPT/ICT) through treatments of heating at 80 °C and H₂O vapor fuming (C), photographs of TPT-ICT (100:1, molar ratio, used during mixing for TPT/ICT) taken at 0.5 s after 365 nm UV-light off before and after treatments of heating and H₂O vapor fuming (D), distribution of intermolecular NCI regions in the crystal structures of TPT-empty and TPT-H₂O (E), proposed mechanism of the promoted RTP properties in response to H₂O accommodation in FHOFS systems (F)^[70]

Copyright 2025, American Chemical Society.

3 总结与展望

本文综合评述了近年来具有聚集诱导发光(AIE)特性的氢键有机框架(HOFs)的研究进展. 作为一种新兴的多孔晶态发光材料, AIE-HOFs 不仅通过刚性骨架限制分子内运动, 有效克服了传统有机发光分子在固态下易发生聚集猝灭的问题, 更利用其独特的孔道限域效应与水、氧等猝灭因子的阻隔能力, 实现了高效、长寿命的纯有机 RTP 发射, 从而受到广泛关注. 本文从荧光型和磷光型两大体系出发, 系统梳理了 AIE-HOFs 的结构设计策略、激子动力学调控机制及其在传感、防伪及光电器件等领域的应用研究, 充分彰显了该类材料在多孔光功能材料领域中的独特优势与发展潜力. 尽管 AIE-HOFs 材料已经取得了显著的进展, 但要推动其从实验室基础研究走向实际应用, 仍面临若干关键挑战与重要机遇, 亟需在以下几个方面进一步深入探索:

突破能隙定律, 构建近红外(NIR)发光体系. 当前荧光和磷光发射主要局限于可见光区, NIR 发射研究尚处于起步阶段, 这极大地限制了其在生物深层组织成像、光动力疗法及夜视传感等领域的应用拓展. 然而, 受限于能隙定律, 长波长发射往往伴随着严重的非辐射跃迁. 为应对这一挑战, 将具有双重态发光特性的稳定自由基化合物作为客体引入刚性 HOFs 骨架, 应该是一条极具潜力的解决路径. 利用 HOFs 的强物理限域效应稳定自由基态, 有望构建出高效 NIR 发射的 AIE-HOFs 体系, 从而显著拓展其在生物成像、诊疗一体化及先进传感领域中的应用.

引入机器学习(ML)方法, 推动数据驱动的智能材料设计. 目前, ML 在 AIE-HOFs 领域的应用仍相对匮乏, 材料开发在很大程度上依赖“经验-试错”的传统研究范式, 研发周期长、效率有限. 未来, 应积极将深度神经网络、生成模型等 ML 算法引入 AIE-HOFs 的分子筛选、结构预测和性能评估中, 例如通过高通量模拟氢键网络拓扑与 AIE 基元之间的匹配关系, 加速发现新型框架的发现与性能优化. 数据驱动的研究模式有望显著提升材料设计的可预测性和定制化水平, 推动 AIE-HOFs 研发向智能化、精准化转型.

改善加工性能, 发展聚合物基 AIE-HOFs 材料体系. 现有的 AIE-HOFs 大多以微晶粉末形式存在, 加工性和机械稳定性有限, 严重制约了其在柔性光电子器件和大规模涂层等实际应用中的发展潜力. 为克服这一瓶颈, 开发高性能聚合物基 AIE-HOFs 是实现产业化应用的重要途径. 通过将 AIE 活性单元与聚合物链段协同构筑, 或利用原位聚合策略实现 HOFs 纳米晶在聚合物基质中的均匀分散, 可赋予材料优异的柔韧性、耐久性及成膜性能, 为其在可穿戴传感器、柔性 OLED 显示、实时环境监测和高端生物检测等领域的实际应用奠定基础.

综上所述, 随着在发光波段拓展、智能辅助设计以及加工性能优化等多维度持续创新的深入推进, AIE-HOFs 有望在高端传感、防伪及相关光功能应用中获得进一步拓展, 并逐步向实际应用迈进.

参 考 文 献

- [1] He Y. B., Xiang S. C., Chen B. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*(37), 14570—14573
- [2] Lin R. B., He Y. B., Li P., Wang H. L., Zhou W., Chen B. L., *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, *48*(5), 1362—1389
- [3] Wei W., He L., Han G. R., Lu Y. S., Shi S. L., Yuan Z., Wang X., Li Y. B., Chen B. L., Zhang Z. J., Xiang S. C., *Coord. Chem. Rev.*, **2024**, *507*, 215760
- [4] Zhang Z. J., Ye Y. X., Xiang S. C., Chen B. L., *Acc. Chem. Res.*, **2022**, *55*(24), 3752—3766
- [5] Cai S. Z., An Z. F., Huang W., *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, *32*(41), 2207145
- [6] Hu L. H., Gong L. S., Ye W. L., Chen H., Lai X. L., Ye Y. X., *Chin. J. Struct. Chem.*, **2025**, *44*(11), 100703
- [7] Luo J. D., Xie Z. L., Lam J. W. Y., Cheng L., Chen H. Y., Qiu C. F., Kwok H. S., Zhan X. W., Liu Y. Q., Zhu D. B., Tang B. Z., *Chem. Commun.*, **2001**, (18), 1740—1741
- [8] Ge X. Y., Huang Q. Y., Yang Z., Deng H. J., Mao Z., Zhao J., Chi Z. G., *Sci. Sin. Chim.*, **2024**, *54*(9), 1455—1470
- [9] Zhang Y., Xie S., Zeng Z. B., Tang B. Z., *Matter*, **2020**, *3*(6), 1862—1892
- [10] Xiong Z. L., Xiang S. C., Lv Y. C., Chen B. L., Zhang Z. J., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, *34*(26), 2403635
- [11] Cai S. Z., Yao X. K., Ma H. L., Shi H. F., An Z. F., *Aggregate*, **2023**, *4*(3), e320
- [12] Xu X., Yan B., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2023**, *25*(3), 1457—1475
- [13] Zhu Y. Q., Wang X. H., Wu M. X., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, *33*(52), 2308096

- [14] Shi Y. D., Wang S. D., Tao W., Guo J. J., Xie S., Ding Y. L., Xu G. Y., Chen C., Sun X. Y., Zhang Z. M., He Z. K., Wei P. F., Tang B. Z., *Nat. Commun.*, **2022**, *13*(1), 1882
- [15] Lin Y. X., Jiang C. H., Wang Y. B., Wang J. X., Li B., Qian G. D., *J. Mater. Chem. A*, **2024**, *12*(1), 153—161
- [16] Lv Y. C., Li D. L., Ren A., Xiong Z. L., Yao Y. N., Cai K. C., Xiang S. C., Zhang Z. J., Zhao Y. S., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, *13*(24), 28662—28667
- [17] Shi Y. D., Ding Y. L., Tao W., Wei P. F., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, *14*(31), 36071—36078
- [18] Peng Y. X., Gan Y. T., Shi R. G., Huang W., Tao T., *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*(51), 29488—29497
- [19] Xiong J. B., Wang K., Yao Z. Q., Zou B., Xu J. L., Bu X. H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*(6), 5819—5827
- [20] Lv Y. C., Xiong Z. L., Li Y. B., Li D. L., Liang J. S., Yang Y. S., Xiang F. H., Xiang S. C., Zhao Y. S., Zhang Z. J., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2022**, *13*(1), 130—135
- [21] Han Y. N., Zhang T., Chen X. Y., Chen Q., Hao J. J., Song W. C., Zeng Y. F., Xue P. C., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, *13*(27), 32270—32277
- [22] Yang W. Y., Li L. L., Xue X. L., Deng S. Y., Wei P. F., *Chem. Commun.*, **2025**, *61*(70), 13113—13116
- [23] Wang J., Zhao L. R., Tong J., Yu Y. M., Wang X. Y., Yu S. Y., *Int. J. Mol. Sci.*, **2022**, *23*(8), 4206
- [24] Hu M., Ye F. Y., Yu W., Sheng K., Wang W. Z., Zheng Y. S., *Chem. Eur. J.*, **2023**, *29*(68), e202302567
- [25] Li L., Ma H. L., Zhang J. Y., Zhao E. G., Hao J., Huang H. M., Li H., Li P. F., Gu X. G., Tang B. Z., *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*(10), 3856—3864
- [26] Yang X. T., Zeng Y., Wei H. R., Gu X. G., Zheng X. Y., *Surf. Interfaces*, **2024**, *52*, 104911
- [27] Huang Q. Y., Li W. L., Mao Z., Zhang H., Li Y., Ma D. Y., Wu H., Zhao J., Yang Z. Y., Zhang Y., Gong L., Aldred M. P., Chi Z. G., *Chem*, **2021**, *7*(5), 1321—1332
- [28] Bardot M. I., Weyhrich C. W., Shi Z. X., Traxler M., Stern C. L., Cui J., Muller D. A., Becker M. L., Dichtel W. R., *Science*, **2025**, *387*(6731), 264—269
- [29] Huang Q. Y., Li W. L., Yang Z., Zhao J., Li Y., Mao Z., Yang Z. Y., Liu S. W., Zhang Y., Chi Z. G., *CCS Chem.*, **2022**, *4*(5), 1643—1653
- [30] Huang Q. Y., Chen X. X., Li W. L., Yang Z. Y., Zhang Y., Zhao J., Chi Z. G., *Chem*, **2023**, *9*(5), 1241—1254
- [31] Huang G. X., Jiang Y. Q., Yang S. F., Li B. S., Tang B. Z., *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, *29*(16), 1900516
- [32] Suzuki Y., Tohrai N., Hisaki I., *Chem. Eur. J.*, **2020**, *26*(71), 17056—17062
- [33] Sun Z. H., Yin P. P., He S. Y., Zhang K. G., Pan X. R., Wang J. Y., Hao P. N., Zhou Z., Yang X. G., Ma L. F., Tan C. L., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2025**, *41*(3), 519—524
- [34] Lin Y. X., Wang J. X., Liang C. C., Jiang C. H., Li B., Qian G. D., *RSC Adv.*, **2022**, *12*(36), 23411—23415
- [35] Lu M. L., Huang W., Gao S. Z., Zhang J. L., Liang W. B., Li Y., Yuan R., Xiao D. R., *Anal. Chem.*, **2022**, *94*(45), 15832—15838
- [36] Xue Y., Dong W. S., Wang B., Jie G. F., *Sens. Actuators B: Chem.*, **2023**, *397*, 134702
- [37] Zhang X. Y., Hua M. F., Chen M., Lin A. H., Ye T. X., Chen X. M., *Sens. Actuators B: Chem.*, **2026**, *447*, 138916
- [38] Wang J. W., Liu Z. D., Yang S. M., Lin Y. Z., Lin Z. H., Ling Q. D., *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*(2), 322—326
- [39] Yu T., Ou D. P., Yang Z. Y., Huang Q. Y., Mao Z., Chen J. R., Zhang Y., Liu S. W., Xu J. R., Bryce M. R., Chi Z. G., *Chem. Sci.*, **2017**, *8*(2), 1163—1168
- [40] Huang Q. Y., Li W. L., Mao Z., Qu L. J., Li Y., Zhang H., Yu T., Yang Z. Y., Zhao J., Zhang Y., Aldred M. P., Chi Z. G., *Nat. Commun.*, **2019**, *10*(1), 3074
- [41] Huang Q. Y., Otake K., Kitagawa S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62*(43), e202310225
- [42] Wang S. C., Zhang Q. S., Wang Z., Guan S. Q., Zhang X. D., Xiong X. H., Pan M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62*(52), e202315382
- [43] Lv Y. C., Liang J. S., Xiong Z. L., Zhang H., Li D. L., Yang X., Xiang S. C., Zhang Z. J., *Chem. Eur. J.*, **2023**, *29*(22), e202204045
- [44] Lv Y. C., Liang J. S., Xiong Z. L., Yang X., Li Y. B., Zhang H., Xiang S. C., Chen B. L., Zhang Z. J., *Adv. Mater.*, **2024**, *36*(9), 2309130
- [45] Peng Y. X., Liu H. Q., Shi R. G., Feng F. D., Hu B., Huang W., *J. Phys. Chem. C*, **2019**, *123*(10), 6197—6204
- [46] Deng Y. L., Wang Y. J., Gao X. Y., Jin Y. K., Liu J. H., Mo G. L., Guo Y. X., Lu L. L., Li P., *Molecules*, **2025**, *30*(24), 4725
- [47] Xiao C. Q., Yi W. H., Hu J. J., Liu S. J., Wen H. R., *CrystEngComm*, **2021**, *23*(47), 8334—8342
- [48] Liu Y. H., Yan B., *Inorg. Chem. Front.*, **2024**, *11*(4), 1099—1107
- [49] Li K., Deng X., Xie M. Z., Qiu S. Y., Fan M. F., Zheng C. Z., Li H. Y., Meng M., Chen M., Tang B. Z., *Luminescence*, **2025**, *40*(10), e70322
- [50] Zhou B., Cao L. H., Li B. S., Chen X. Y., Bai X. T., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, *16*(43), 58931—58939
- [51] Yang Z., Xu C., Li W. L., Mao Z., Ge X. Y., Huang Q. Y., Deng H. J., Zhao J., Gu F. L., Zhang Y., Chi Z. G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*(40), 17451—17455
- [52] Cai S. Z., Shi H. F., Zhang Z. Y., Wang X., Ma H. L., Gan N., Wu Q., Cheng Z. C., Ling K., Gu M. X., Ma C. Q., Gu L., An Z. F., Huang W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*(15), 4005—4009
- [53] Zhang L., Li M., Hu T. P., Wang Y. F., Shen Y. F., Yi Y. P., Lu H. Y., Gao Q. Y., Chen C. F., *Chem. Commun.*, **2019**, *55*(81),

12172—12175

- [54] Yao W., Ma C. Q., Ma H. L., Fu L. S., Lu S., Lv A. Q., Cai S. Z., Hang X. C., Singh M., Shi H. F., An Z. F., Huang W., *Giant*, **2020**, *1*, 100007
- [55] Song L. L., Wang X., Zhang M., Jia W. Y., Wang Q., Ye W. P., Wang H., Lv A. Q., Ma H. L., Gu L., Shi H. F., An Z. F., Huang W., *CCS Chem.*, **2021**, *3*(11), 466—472
- [56] Xiao H., Ma H. L., Han M. X., Wu N., Guo Z. Y., An Z. F., Zhan H., *Cryst. Growth Des.*, **2021**, *21*(6), 3420—3427
- [57] Gu L. H., Wu H., Li X., Xu J. H., Wang M. D., Li C., Yao L. Q., Diao Y. K., Li Y. C., Chen F. J., Shen F., Xiang H. J., Chen Y., Yang T., *Adv. Mater.*, **2025**, *37*(13), 2417001
- [58] Wu H. W., Baryshnikov G. V., Kuklin A., Minaev B. F., Wu B., Gu L., Zhu L. L., Ågren H., Zhao Y. L., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, *13*(1), 1314—1322
- [59] Wang S. Q., Liu J., Feng S. W., Wu J. Y., Yuan Z., Chen B. L., Ling Q. D., Lin Z. H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, *63*(13), e202400742
- [60] Xu X., Yan B., *Adv. Optical Mater.*, **2022**, *10*(11), 2200451
- [61] Zhang J. Y., Xu S., Zhang L. Y., Wang X., Bian Y. F., Tang S. L., Zhang R. Q., Tao Y., Huang W., Chen R. F., *Adv. Mater.*, **2022**, *34*(44), 2206712
- [62] Xia Q. Q., Yu J. L., Chen Z. Y., Xue Z. Y., Wang X. H., Liu X. M., Wu M. X., *Cell Rep. Phys. Sci.*, **2023**, *4*(7), 101494
- [63] Luo W. Z., Zhou J. Y., Nie Y. J., Li F. M., Cai S. Y., Yin G. Q., Chen T., Cai Z. X., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, *34*(33), 2401728
- [64] Zhang Z. S., Yan B., *Anal. Chem.*, **2025**, *97*(43), 24154—24164
- [65] Zhang Z. S., Yan B., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2025**, *17*(20), 29941—29951
- [66] Hu Z. Q., Yan B., *Chem. Eng. J.*, **2025**, *518*, 164768
- [67] Cai M. J., Qiu Y. J., Li F. M., Cai S. Y., Cai Z. X., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, *16*(35), 46609—46618
- [68] Qiu H. K., Cai M. J., Lai Y. H., Cai Z. X., *Anal. Chem.*, **2025**, *97*(23), 12400—12407
- [69] Xia Q. Q., Wang X. H., Yu J. L., Chen Z. Y., Lou X. Y., Liu X., Wu M. X., Yang Y. W., *Aggregate*, **2023**, *4*(5), e370
- [70] Huang Q. Y., Xue Z. Q., Segawa K., Honda T., Ogawa T., Luo C., Deng H. J., Chi Z. G., Fujikawa T., Miyata K., Onda K., Horike S., Otake K., Kitagawa S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, *147*(50), 46234—46242

(Ed.: L, V, K)