

稀土簇基金属有机框架的合成、结构及磁学性质

郑秀英 孔祥建* 龙腊生* 郑兰荪

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 能源材料化学协同创新中心 福建 厦门 361005)

摘要 通过溶剂热法合成出了两种稀土簇基金属有机框架材料: $\{[\text{Ln}_7(\text{OH})_8(\text{HOCH}_2\text{COO})_8(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{Cl}_5\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ (**1**), Dy (**2**)). 磁性研究表明, 化合物**1**在低温下具有较大的磁热效应, 在3 K、7 T时磁熵变值高达44.4 J/(kg·K), 化合物**2**在不加直流场的情况下具有明显的频率依赖性, 表明化合物**2**具有缓慢弛豫的性质。此外, 粉末衍射结果发现, 化合物**1**和**2**具有非常高的化学稳定性, 其可稳定存在于pH值1~14的水溶液及沸水中。结果表明, 稀土簇基金属有机框架材料在低温磁制冷方面具有潜在的利用价值。

关键词 稀土金属有机框架; 磁热效应; 频率依赖性; 化学稳定性

中图分类号: O611

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2017)09-1086-07

DOI: 10.11944/j.issn.1000-0518.2017.09.170176

自从1881年Warburg发现磁热效应后^[1], 一种基于磁热效应基础上的磁制冷技术逐渐引起研究者的注意。由于磁制冷技术具有高效节能, 绿色无污染等优点, 且在超低温区有可能取代现在昂贵的氦-3, 因此如何制备出具有高效磁热效应的磁制冷材料越发的吸引着研究者的兴趣。

通过文献调研发现, 在众多不同类型的磁性材料中, 稀土簇合物和稀土配位聚合物格外引人注目^[2]。一方面是由于它们的结构丰富性和可调性, 研究人员可以有效的调控金属离子之间磁相互作用, 进而可以得到比钕系合金材料和磁纳米材料大的磁熵变^[3,4]。另一方面由于它们的磁相变通常发生在超低温区, 因此可以用作超低温区磁制冷剂。

在过去的近10年里, 分子基磁制冷材料, 如 $\{\text{Mn}_{12}\}$ ^[5]、 $\{\text{Fe}_8\}$ ^[6]、 $\{\text{Gd}_4\text{Mn}_4\}$ ^[7]、 $\{\text{Gd}_{36}\text{Ni}_{12}\}$ ^[8]、 $\{\text{Gd}_{42}\text{Co}_{10}\}$ ^[9]、 $\{\text{Gd}_{104}\}$ ^[10]、 $[\text{Gd}(\text{HCOO})_3]_n$ ^[3]、 $[\text{Gd}(\text{OH})\text{CO}_3]_n$ ^[4]等, 被相继报道。磁熵变研究发现多维结构的金属配合物或者金属框架与零维的簇合物相比通常具有更大的磁热效应。这可能与多维金属配合物磁密度大、长程磁有序的特点有关。另外, 多维金属配合物通常比零维的簇合物更加稳定, 更有利于实际应用。本文中, 我们选择羟基乙酸配体与 Gd^{3+} 离子反应制备了一个具有高磁热效应和化学稳定性的金属有机框架化合物。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

C、H的含量分析是用EA 1110型元素分析仪(意大利CE公司)。红外光谱在AVATAR 330型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, 美国Nicolet公司)上测试, 波数范围400~4000 cm^{-1} , 样品采用KBr压片。热重分析采用SDT-Q600型热重分析仪(美国TG仪器公司)测试。磁性是在MPMS(SQUID)型磁强计(美国Quantum Design公司)上测试。粉末衍射是在Ultima IV型X射线衍射仪(PXRD, 日本理学Rigaku)上进行测试, 扫描角度 $5^\circ \sim 50^\circ$, 扫描速率 $2^\circ/\text{min}$ 。单晶结构通过Agilent Super Nova Diffractometer型单晶X射线衍射仪收集(日本理学, 173 K)。采用石墨单色器单色化 $\text{MoK}\alpha$ 射线($\lambda = 0.071073 \text{ nm}$)作为入射光源, 以 ω - 2θ 扫描方式收集衍射点。结构解析通过直接法得到初结构, 并用Shelx-97提供的全矩阵最小

2017-05-25 收稿, 2017-06-28 修回, 2017-06-28 接受

国家自然科学基金(21422106, 21371144, 21431005)资助项目

通讯联系人: 孔祥建, 教授; Tel: 0592-2187879; Fax: 0592-2183047; E-mail: xjkong@xmu.edu.cn; 研究方向: 稀土团簇的合成及磁性

共同通讯联系人: 龙腊生, 教授; Tel: 0592-2189638; Fax: 0592-2183047; Email: lslong@xmu.edu.cn; 研究方向: 多金属簇合物组装、

介电、导电和铁电材料

二乘法精修。所有非氢原子都做各向异性精修,所有 H 原子均设定在相同的各向同性温度因子并包括在结构因子计算中。整个结构解析过程使用 Olex2 提供的图形化用户界面完成。化合物 **1** 和 **2** 的 CCDC 号分别为 1551677 和 1551678。

六水合氯化钆($\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水合氯化镝($\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和羟基乙酸均从北京伊诺凯试剂公司购买;乙醇、乙腈、NaOH、37%的浓盐酸均从国药集团化学试剂有限公司购买。所有试剂均为市售分析纯,使用前均未进一步纯化。

1.2 实验方法

1.2.1 化合物的合成 化合物 $\{[\text{Gd}_7(\text{OH})_8(\text{HOCH}_2\text{COO})_8(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{Cl}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**) 的合成:将 0.185 g $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmol) 和 0.038 g 羟基乙酸 (0.5 mmol) 加入 6 mL 乙腈、4 mL 乙醇和 2 mL 去离子水的混合溶剂中,常温搅拌 30 ~ 60 min 后,将混合物倒入 25 mL 聚四氟乙烯水热反应釜中,以 65 °C/h 速率升温至 160 °C,并恒温 2880 min,之后以 4.3 °C/h 速率降温至室温。将产物从溶液中过滤即可得到无色棒状晶体 (**1**)。产率 50%,以羟基乙酸计算。元素分析实验值(理论值)/%: C 9.01 (9.05), H 2.03 (2.09)。部分红外特征峰(KBr 压片), σ/cm^{-1} : 3413(s), 1592(s), 1458(s), 1426(s), 1373(s), 1317(s), 1275(s), 1075(s), 1008(m), 927(s), 867(w), 837(m), 781(m), 709(w), 693(m), 584(m), 547(m)。

化合物 $\{[\text{Dy}_7(\text{OH})_8(\text{HOCH}_2\text{COO})_8(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{Cl}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**) 的合成:所有的合成步骤均和化合物 **1** 一致,仅仅是将 $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 替换为 $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。产率 5%,以羟基乙酸计算。元素分析实验值(理论值)/%: C 8.92 (8.90), H 2.04 (2.05)。部分红外特征峰(KBr 压片), σ/cm^{-1} : 3413(s), 1592(s), 1458(s), 1426(s), 1373(s), 1317(s), 1275(s), 1075(s), 1008(m), 927(s), 867(w), 837(m), 781(m), 709(w), 693(m), 584(m), 547(m)。

1.2.2 粉末衍射测定 取化合物 **1** 和 **2** (各 0.050 g) 分别浸泡在 pH = 1 的盐酸 (3 mL)、pH = 14 的 NaOH 溶液 (3 mL) 中和 100 °C 的去离子水 (3 mL) 中,12 h 后,通过粉末衍射验证其稳定性。

2 结果与讨论

2.1 单晶结构解析

化合物 **1** 和 **2** 属同构体,现以化合物 **1** 为例对其进行结构解析。化合物 **1** 属于六方晶系,空间群 $\text{P6}_3/\text{m}$,分子式为 $\{[\text{Gd}_7(\text{OH})_8(\text{HOCH}_2\text{COO})_8(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{Cl}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (n 为周期数,取无穷大),晶胞参数为 $a = b = 1.21189 \text{ nm}$, $c = 1.81058 \text{ nm}$, $V = 2.30290 \text{ nm}^3$ (a 、 b 、 c 分别为晶胞的 3 个轴长, V 为晶胞的体积)。结构分析显示,化合物 **1** 是由七核稀土团簇和羟基乙酸配体组成的。如图 1A 所示,7 个 Gd^{3+} 和 8 个 $\mu_3\text{-OH}$ 组成了一个共顶点的双立方烷结构单元 $[\text{Gd}_7(\text{OH})_8]^{13+}$ 。另外,两个立方烷结构单元还通过两个无序的 $\text{HOCH}_2\text{COO}^-$ 桥连接,形成 $[\text{Gd}_7(\text{HOCH}_2\text{COO})_2(\text{OH})_8]^{11+}$ 团簇单元。相邻的

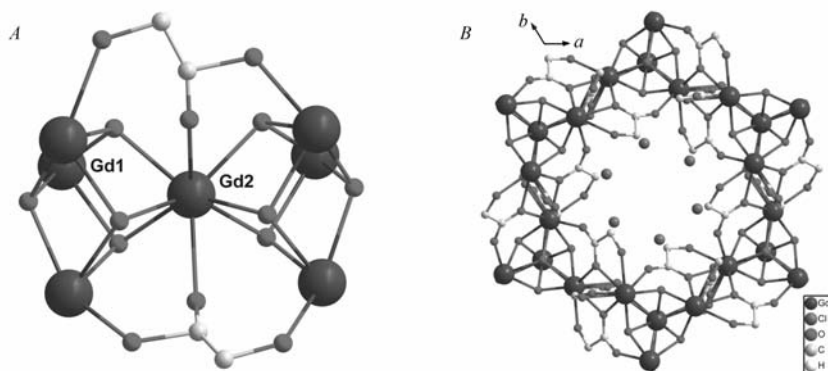
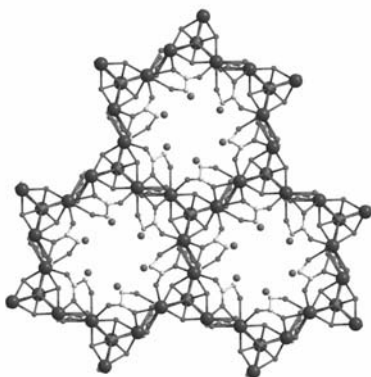


图1 化合物 **1** 的七核稀土团簇结构单元(A)和沿着 c 轴的三维结构(B)

Fig. 1 $\{[\text{Gd}_7(\text{OH})_8(\text{HOCH}_2\text{COO})_2]^{11+}$ unit(A) and 3D structure(B) of compound **1** along c -axis

图 2 化合物 1 沿着 c 轴堆积后的三维网络结构Fig. 2 3D network of compound 1 along c -axis

$[\text{Gd}_7(\text{HOCH}_2\text{COO})_2(\text{OH})_8]^{11+}$ 团簇单元通过羟基乙酸相连形成三维结构,如图 1B 所示。5 个 Cl^- 作为平衡电荷存在于三维框架的孔道内。晶体中有两种晶体学独立的 Gd^{3+} 。其中 Gd1 以八配位方式与 3 个羟基乙酸上的羧基、一个羟基乙酸上的羟基、1 个碳酸根上的 O 和 3 个 $\mu_3\text{-OH}^-$ 配位形成十二面体构型,而 Gd2 则是以九配位的方式与 3 个碳酸根上的 O 和 6 个 $\mu_3\text{-OH}^-$ 配位形成十四面体构型。Gd—O 的键长在 0.2326 ~ 0.2528 nm 范围内,Gd—O—Gd 的键角为 101.4 ~ 113.5°, Gd...Gd 之间距离为 0.3420 ~ 0.3859 nm。

表 1 化合物 1 和 2 的晶体数据表

Table 1 Crystal data for compounds 1 and 2

Complex	Compound 1	Compound 2
Formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{Cl}_5\text{Gd}_7\text{O}_{38}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{Cl}_5\text{Dy}_7\text{O}_{38}$
Formula mass	2 122.51	2 159.26
T/K	173	173
Crystal system	hexagonal	hexagonal
Space group	$\text{P6}_3/\text{m}$	$\text{P6}_3/\text{m}$
a/nm	1.211 89 (4)	1.203 92 (5)
b/nm	1.211 89 (4)	12.039 2 (5)
c/nm	1.810 58 (9)	1.790 34 (8)
V/nm^3	2.302 90 (16)	2.247 30 (16)
Z	2	2
$D_c/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	3.061	3.191
μ/mm^{-1}	10.329	64.800
Data/parameters	1 398/116	1 230/116
$2\theta/(\circ)$	5.94 ~ 50.48	8.48 ~ 124.24
Observed reflections	1 257	1 106
$F(000)$	1 954	1 950.0
GOF	1.189	1.175
$R_1 [I > 2\sigma(I)]^a$	0.032 7	0.037 4
$wR_2 (\text{All data})^b$	0.0822	0.0924

$$a. R_1 = \sum \|F_o\| - |F_c| / \sum \|F_o\|; b. wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}.$$

2.2 粉末衍射结果讨论

采用 PXRD 对粉末样品进行结构表征。如图 3 所示,在 $\text{pH} = 1$ 的 HCl 溶液、 $\text{pH} = 14$ 的 NaOH 水溶液/100 °C 水以及部分常规有机溶剂中浸泡 12 h 后,化合物 1(图 3A、3C)、化合物 2(图 3B、3D)与根据单晶结构拟合的 XRD 数据基本一致。各特征衍射峰峰形较好,基线比较平稳,说明样品仍保持晶型,且晶相依旧良好。以上表明,该材料在酸、碱、水溶液中以及部分常规有机溶剂中能够稳定存在,具有强的稳定性。

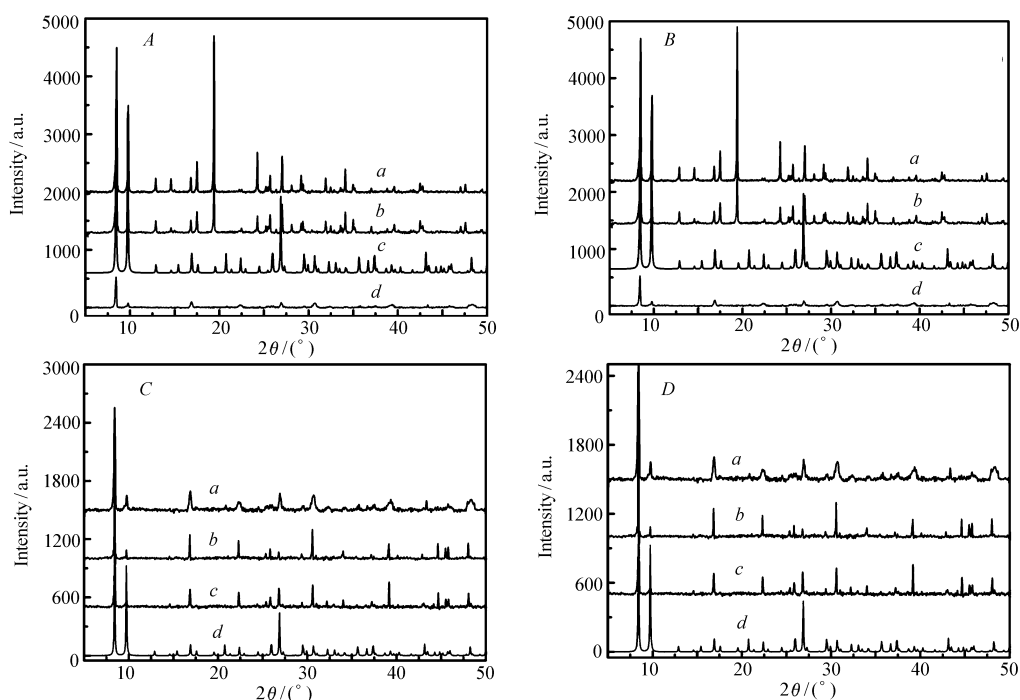


图3 化合物 **1**(A,C)和化合物 **2**(B,D) 经过酸、碱、沸水以及常规有机溶剂中处理后的粉末衍射与拟合的对比图

Fig. 3 PXRD and fitting curves of compounds **1**(A,C) and **2**(B,D) after treatment in HCl (pH = 1), NaOH (pH = 14) and boiling water and conventional organic solvent

A,B;a. experiment after HCl (pH = 1); b. experiment after NaOH (pH = 14); c. simulated; d. experiment after H₂O (100 °C)

C,D;a. experiment after MeCN; b. experiment after EtOH; c. experiment after MeOH; d. simulated

2.3 热重分析

化合物 **1** 和 **2** 在空气氛下的热重曲线如图 4 所示,化合物 **1** 和 **2** 的热失重情况基本相同,3 个客体水分子在 250 °C 内逐渐失去,失重分别为 2.48% 和 2.44%,与理论值 2.23% 和 2.85% 基本一致。250 ~ 300 °C 之间化合物 **1** 和 **2** 分别逐渐失去 3 个配位水分子。当温度升至 400 °C,配体羟基乙酸逐渐分解,400 °C 之后两个化合物的整体框架逐渐瓦解,直至 800 °C,化合物 **1** 和 **2** 分解完全,剩余氧化物 Gd₂O₃ 和 Dy₂O₃ 分别为 62.0% 和 63.1%。

2.4 磁学性质

在温度 (T) 范围为 2 ~ 300 K 和 1000 Oe 的外磁场条件下,测试化合物 **1** 和 **2** 多晶样品的磁化率,其变温磁化率 (χ_M) 测试结果如图 5A 和 5B 所示。在室温下,化合物 **1** 和 **2** 的变温磁化率分别为 55.54 和 99.04 cm³·K/mol,接近于 7 个未耦合的 Gd³⁺ 离子的变温磁化率 55.12 cm³·K/mol (Gd³⁺: S = 7/2, $g = 2$) 和 7 个未耦合的 Dy³⁺ 离子的变温磁化率 99.17 cm³·K/mol (Dy³⁺: S = 15/2, $g = 4/3$)。对于化合物 **1**,在 50 ~ 300 K 温度范围内, $\chi_M T$ 值缓慢下降至 50.44 cm³·K/mol,50 K 之后迅速下降,在 2 K 时达到最小值 30.30 cm³·K/mol。化合物 **2** 具有和化合物 **1** 相同趋势的变温磁化率曲线,其在 50 ~ 300 K 温度范围内, $\chi_M T$ 值亦是缓慢下降,当温度小于 50 K 时, $\chi_M T$ 迅速下降,在 2 K 时达到最小值 58.59 cm³·K/mol。化合物 **1** 和 **2** 的变温磁化率曲线说明稀土离子之间存在反铁磁相互作用。在 2 ~ 300 K 温度范围内,根据居

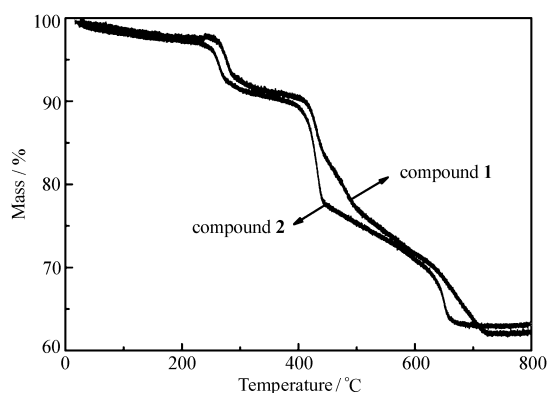


图4 化合物 **1** 和 **2** 的热重曲线

Fig. 4 TG curves of compounds **1** and **2**

里-外斯定律,对化合物 **1** 和 **2** 的 $\chi_{M-1}-T$ 曲线进行拟合,得到化合物 **1** 和 **2** 的居里-外斯常数分别为: $C = 55.71 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}/\text{mol}$, $\theta = -4.34 \text{ K}$; $C = 99.21 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}/\text{mol}$, $\theta = -5.27 \text{ K}$ 。负的居里-外斯常数 θ 值也进一步说明了在化合物 **1** 和 **2** 中存在反铁磁相互作用。化合物 **1** 和 **2** 在 2 K 下,变场(H 为所加外场场强)磁化强度曲线如图 5C 和 5D,化合物 **1** 在 2 K 和 7 T 时的磁化强度(M 为 $44.84 \text{ N}\mu_{\text{B}}$ (N 为 Avogadro 常数, μ_{B} 为 Bohr 磁子),接近于饱和磁化强度 $49 \text{ N}\mu_{\text{B}}$,而化合物 **2** 在 2 K 和 7 T 时的磁化强度为 $38.07 \text{ N}\mu_{\text{B}}$,远小于饱和磁化强度 $70 \text{ N}\mu_{\text{B}}$,这是由于 Dy^{3+} 离子的各向异性导致的。

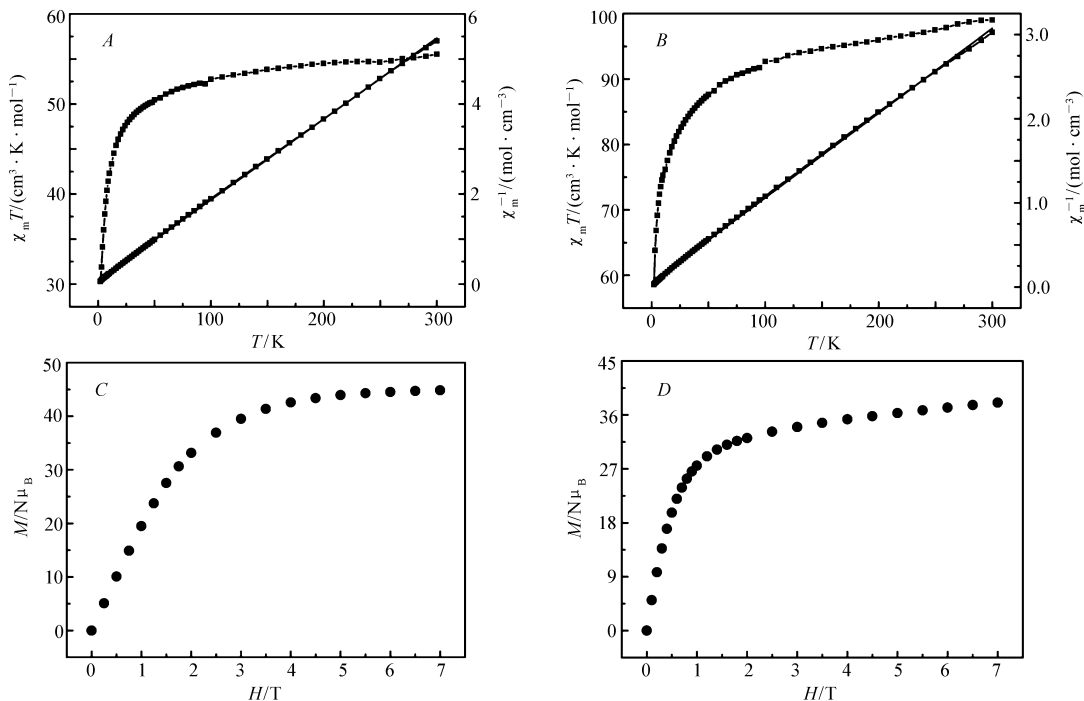


图 5 化合物 **1**(A) 和 **2**(B) 在外加直流磁场 1000 Oe 和温度 2 ~ 300 K 的变温磁化率;化合物 **1**(C) 和 **2**(D) 在 2 K 下的变场磁化强度曲线

Fig. 5 Plots of temperature dependence of $\chi_{\text{M}}T$ and $\chi_{\text{M}-1}$ for compound **1**(A) and **2**(B) under 1000 Oe d_c field between 2 ~ 300 K; magnetization versus H/T for compound **1**(C) and **2**(D) at 2 K and indicated fields

我们对化合物 **1** 进行了磁热效应研究。测试了化合物 **1** 在 2 ~ 10 K 温度范围内变温变场的磁化强度(图 6A),根据 Maxwell 公式: $\Delta S_{\text{m}}(\Delta H) = \int [\partial M(T, H) / \partial T]_{\text{H}} dH^{[11]}$ 。可得到化合物 **1** 的磁熵变化值 ΔS_{m} 。如图 6B 所示,在测试范围内,化合物 **1** 的最大 $-\Delta S_{\text{m}}$ 值为 $44.4 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ($T = 3 \text{ K}$, $\Delta H = 7 \text{ T}$),与已报道

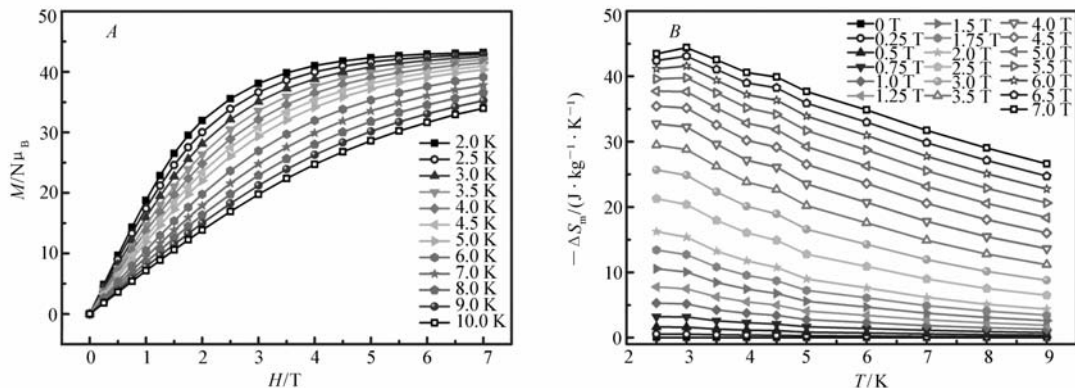


图 6 化合物 **1** 的变温变场磁化强度曲线(A)和磁熵变化曲线(B)

Fig. 6 Field dependence of the magnetization plots for compound **1** at the indicated temperatures(A); ΔS_{m} calculated by using the magnetization data at various fields and temperatures(B)

的金属配合物相比, 具有较大的磁熵变, 但是远小于理论计算值 $61.29 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 。理论计算值是基于 7 个孤立的 Gd^{3+} , 通过公式 $\Delta S_m(T) = nR \ln(2S+1) = 7R \ln(8) = 14.6R$ (其中 R 为摩尔气体常数; S 为金属离子的基态自旋值) 得到^[12]。实验值小于理论值, 可归结于化合物 **1** 中反铁磁相互作用导致的。

由于 Dy^{3+} 离子具有较强的磁各向异性, 我们对化合物 **2** 进行了交流磁化率测试, 测试是在 $2 \sim 10 \text{ K}$ 范围内, 外加零直流场, 3 Oe 交流场下进行的。如图 7 所示, 化合物 **2** 的交流磁化率虚部(χ'') 表现出了明显的频率依赖性, 说明化合物 **2** 具有缓慢弛豫的性质。在外加 2000 Oe 直流场的情况下, 化合物 **2** 交流磁化率虚部交流信号依旧没有出峰(见辅助材料图 S1), 即并没有达到抑制其量子隧穿效应。由于量子隧穿效应使得交流磁化率虚部信号未出现峰值, 该体系的有效能垒和弛豫时间不能通过阿伦尼乌斯公式获得。

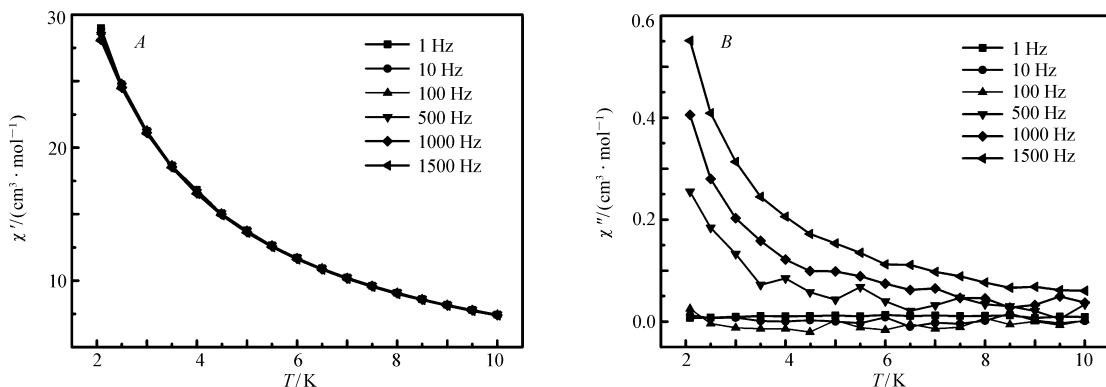


图 7 化合物 **2** 在不加直流场下的交流磁化率曲线实部(A)和虚部(B)

Fig. 7 Temperature dependence of the in-phase χ' (A) and out-of phase χ'' (B) ac susceptibilities at the indicated frequencies with $d_c = 0 \text{ Oe}$ for compound **2**

3 结论

本文采用羟基乙酸作为配体通过溶剂热法成功合成了两个具有相同结构的稀土簇基金属有机框架, 单晶衍射分析表明, 化合物 **1** 和 **2** 为同构物, 均是由七核稀土团簇作为节点, 以羟基乙酸作为配体连接而成的三维金属有机框架。粉末衍射结果证明了该稀土簇基金属有机框架具有非常好的化学稳定性, 该现象在金属有机框架材料中是及其少见的。磁性研究表明, 化合物 **1** 具有较大的磁热效应, 在 3 K 和 7 T 下磁熵变值为 $44.4 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 。

辅助材料(Supporting Information)[化合物 **2** 交流磁化率]可以免费从本刊网站(<http://yyhx.ciac.jl.cn/>)下载。

参 考 文 献

- [1] Warburg E. Magnetische Untersuchungen[J]. *Annalen der Physik*, 1881, **249**(5):141-164.
- [2] Zheng Y Z, Guo J Z, Zheng Z, et al. Molecule-based Magnetic Coolers[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, **43**(5):1462-4656.
- [3] Lorusso G, Sharples J W, Palacios E, et al. A Dense Metal-Organic Framework for Enhanced Magnetic Refrigeration[J]. *Adv Mater*, 2013, **25**(33):4653-4656.
- [4] Chen Y C, Qin L, Meng Z S, et al. Study of a Magnetic-Cooling Material $\text{Gd}(\text{OH})\text{CO}_3$ [J]. *J Mater Chem A*, 2014, **2**(25):9851-9858.
- [5] Torres F, Hernández J, Ohigas X, et al. Giant and Time-Dependent Magnetocaloric Effect in High-Spin Molecular Magnets[J]. *Appl Phys Lett*, 2000, **77**(20):3248-3250.
- [6] Zhang X, Wei H, Zhang Z, et al. Anisotropic Magnetocaloric Effect in Nanostructured Magnetic Clusters[J]. *Phys Rev Lett*, 2001, **87**(15):157203-157206.
- [7] Karotsis G, Evangelisti M, Dalgarno S J, et al. A Calix [4] Arene $3d/4f$ Magnetic Cooler[J]. *Angew Chem*, 2009, **121**(52):10112-10115.
- [8] Peng J B, Zhang Q C, Kong X J, et al. A 48-Metal Cluster Exhibiting a Large Magnetocaloric Effect[J]. *Angew Chem Int*

Ed, 2011, **50**(45):10649-10652.

- [9] Peng J B, Zhang Q C, Kong X J, *et al.* High-Nuclearity 3d-4f Clusters as Enhanced Magnetic Coolers and Molecular Magnets[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(7):3314-3317.
- [10] Peng J B, Kong X J, Zhang Q C, *et al.* Beauty, Symmetry, and Magnetocaloric Effect-Four-Shell Keplerates with 104 Lanthanide Atoms[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**(52):17938-17941
- [11] Sessoli R. Chilling with Magnetic Molecules[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2012, **51**(1):43-45.
- [12] Yang Y, Zhang Q C, Pan Y Y, *et al.* Magnetocaloric Effect and Thermal Conductivity of Gd(OH)₃ and Gd₂O(OH)₄(H₂O)₂[J]. *Chem Commun*, 2015, **51**(34):7317-7320.

Synthesis, Structure, Magnetic Properties of Lanthanide Cluster-Based Metal-Organic Frameworks

ZHENG Xiuying, KONG Xiangjian*, LONG Lasheng*, ZHENG Lansun

(Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces and Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract Two lanthanide cluster-based metal-organic frameworks of $\{[\text{Gd}_7(\text{OH})_8(\text{HOCH}_2\text{COO})_8(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{Cl}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Ln = Gd(**1**), Dy(**2**)) were obtained by solvothermal reaction. The magnetic studies indicate that compound **1** exhibits a large magnetocaloric effect (MCE) values of 44.4 J/(kg·K) at 2 K and $\Delta H = 7$ T and compound **2** displays obvious frequency dependence ($H_{\text{dc}} = 0$) which suggests that compound **2** shows slow relaxation. In addition, the results of powder diffraction reveals that compounds **1** and **2** display very high chemical stability, which can be stable in acid/base solution of pH = 1 ~ 14 and boiling water. These results indicate that the lanthanide cluster-based metal-organic frameworks have the potential application in the low-temperature refrigeration.

Keywords lanthanide organic-metal frameworks; magnetocaloric effect; frequency dependence; chemical stability

Received 2017-05-25; Revised 2017-06-28; Accepted 2017-06-28

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21422106, No. 21371144, No. 21431005)

Corresponding author: KONG Xiangjian, professor; Tel: 0592-2187879; Fax: 0592-2183047; E-mail: xjkong@xmu.edu.cn; Research interests: synthesis and magnetism of rare earth clusters

Co-corresponding author: LONG Lasheng, professor; Tel: 0592-2189638; Fax: 0592-2183047; Email: lslong@xmu.edu.cn; Research interests: dielectric, electric and ferro-electric materials