

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том III

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1961

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

VII. О ПОЛИМЕРАХ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ *o,o'*-ДИОКСИДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

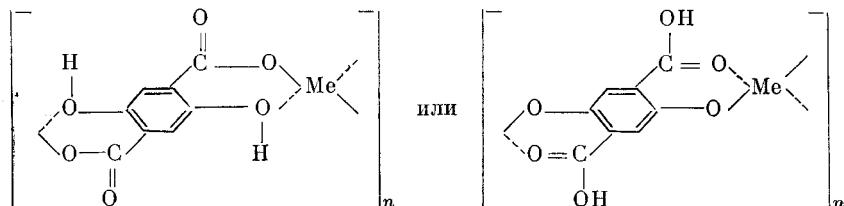
B. B. Коршак, С. В. Рогожин, В. И. Волков

Полимерные соединения, содержащие в основной цепи атомы металла, привлекают в последнее время большое внимание. Особенно это касается высокомолекулярных соединений, где атомы металла связаны с органическими участками макромолекулы за счет координационных связей [1—5]. Большое разнообразие группировок, способных образовывать внутрикомплексные соединения, представляет широкие возможности для поиска путей получения новых типов полимеров.

Известно очень большое число внутрикомплексных соединений различных металлов с α -оксикислотами, которые обладают значительной устойчивостью [6—9]. В связи с этим нам представлялось интересным выяснить возможность получения высокомолекулярных соединений на основе ароматических диоксидикарбоновых кислот. Можно предположить, что при взаимодействии диоксидикарбоновых кислот с двухвалентными металлами будет иметь место образование линейных полимеров, где структурные звенья связаны за счет внутрикомплексных связей иона металла с остатками оксикислоты. При этом образование координационной связи может происходить или за счет карбонильного кислорода карбоксильной группы, или атома кислорода гидроксильной группы оксикислоты.

Так, в случае салициловой кислоты было показано [10], что с ионами цинка салициловая кислота образует кристаллический дигидрат внутрикомплексного строения. В координационную сферу цинка, представляющую собой тетраэдр, входит карбонильный, а не гидроксильный атом кислорода. В случае других металлов [11, 12] указывается на возможность образования внутрикомплексных соединений ионов металлов с салициловой кислотой, где координационная связь образуется как за счет гидроксильного, так и карбонильного атомов кислорода. С целью выяснения возможности получения на основе ароматических диоксидикарбоновых кислот полимерных соединений нами было изучено взаимодействие ацетилацетонатов, уксуснокислых солей и хлоридов двухвалентных металлов с 2,5-диокситерефталевой и 4,4'-диокситрифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислотами.

При нагревании раствора ацетилацетоната цинка, никеля или меди и 2,5-диокситерефталевой кислоты, взятых в эквимолекулярных количествах, в диметилформамиде наблюдается выделение ацетилацетона и образование полимерного металлокомплекса соединения. Полимер в зависимости от того, какой атом кислорода входит в координационную сферу иона металла, может иметь следующее строение:



Термомеханические кривые, снятые с полученных образцов, показывают (см. рисунок *a*), что в случае цинка разложение полимера происходит выше 350° , меди — выше 250° . Анализ элементарного состава полученных продуктов (см. табл. 1) дает несколько заниженные значения для углерода и завышенные для водорода по сравнению с рассчитанными значениями для структурного звена, что может быть объяснено тем, что в состав полимера включаются молекулы воды, подобно тому как это имеет место в случае комплексных соединений металлов с салициловой кислотой [10].

В случае 4,4'-диокситрифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислоты можно было ожидать получение более растворимых полимерных продуктов, так как при этом несколько увеличивается гибкость цепи и затрудняется упа-

Термомеханические кривые координационных полимеров, полученных при взаимодействии: *a* — 2,5-диокситерефталевой кислоты с ацетилацетонатами: 1 — цинка, 2 — меди; *б* — 4,4'-диметокситрифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислоты: 1 — $ZnCl_2$; 2 — $BeSO_4$; 3 — $CuCl_2$; 4 — $CdCl_2$; *в* — 4,4'-диметокситрифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислоты с ацетилацетонатами: 1 — бериллия, 2 — цинка

ковка молекул полимера. Однако при взаимодействии 4,4'-диокситрифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислоты как с ацетилацетонатами, так и с ацетатами металлов, а также дикалиевой соли этой кислоты с ацетатами или хлоридами цинка, меди и кадмия образуются нерастворимые и неплавкие продукты с температурой разложения выше 350° . Состав продуктов меняется

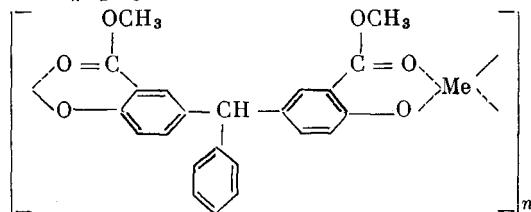
Таблица 1

Свойства полимеров, полученных при взаимодействии ацетилацетонатов цинка и меди с 2,5-диокситерефталевой кислотой

Возможное строение полимера	Элементарный состав, %						Внешний вид полимера	
	найдено			вычислено				
	C	H	Me	C	H	Me		
	35,50 35,57	3,20 3,04	25,25 25,21	36,7	1,53	25,15	359	Порошок светло-желтого цвета
	36,25 36,45	4,27 4,36	16,31 16,40	37,05	1,54	24,50	253	Порошок светло-коричневого цвета

в зависимости от условий получения. Однако, как и в первом случае, наблюдается пониженное содержание углерода и повышенное содержание водорода.

Для выяснения роли карбонильного и гидроксильного атомов кислорода, а также карбоксильного и гидроксильного атомов водорода в образовании полимерной цепи и влияния реакционной среды и условий проведения опыта на состав образующихся продуктов были синтезированы 4,4'-диметокситрифенилметан-3,3'-дикарбоновая кислота и диметиловый эфир 4,4'-диокситрифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислоты, которые, в отличие от последней, плавятся без разложения, что позволило с этими исходными веществами проводить синтез в расплаве. При взаимодействии диметилового эфира с ацетилацетонатами кобальта и никеля в расплаве получены нерастворимые и неплавкие полимерные продукты, хорошо отвечающие по своему составу рассчитанным значениям содержания элементов в структурном звене (см. табл. 5). В случае ацетилацетонатов меди и цинка получены аналогичные по свойствам продукты, состав которых более сильно отличается от рассчитанных значений, что, вероятно, связано с частичным разложением исходных ацетилацетонатов или образующихся полимерных продуктов во время реакции. Возможное строение полимера можно представить следующей формулой:

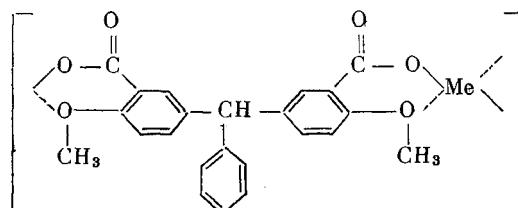


Получение полимера в этом случае можно объяснить образованием ионной связи с гидроксильной группой и координационной связи за счет карбонильного атома кислорода.

При нагревании раствора эквимолекулярных количеств уксуснокислого цинка или бериллия и 4,4'-диметокситрифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислоты в уксусной кислоте выше 130° отгонялась уксусная кислота и происходило образование полимерного металлокомплекса соединения, хорошо отвечающего по своему составу рассчитанным значениям содержания элементов в структурном звене. Так, для Zn-содержащего полимера:

Найдено, %: C 60,62; 60,67; H 4,25; 4,47; Zn 14,26; 14,56
C₂₃H₁₆O₆Zn. Вычислено, %: C 60,60 H 3,96 Zn 14,50

При взаимодействии растворимых в воде хлоридов меди, бериллия, цинка и кадмия с дикалиевой солью 4,4'-диметокситрифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислоты получены аналогичные по свойствам полимерные продукты, элементарный состав которых более сильно отличается от рассчитанных значений для структурного звена, что можно объяснить тем, что в состав полимера включаются молекулы воды, подобно тому как это имеет место в случае координационных полимеров на основе хинизарина и бис-(8-оксихинолил)метана [1, 2]. Возможное строение элементарного звена полимера можно представить следующим образом:



Получение полимера можно объяснить образованием ионной связи с карбоксильной группой и координационной связи за счет кислородного атома метоксильной группы.

Данные термомеханического исследования полученных полимеров показали, что температурный интервал изменения размеров образцов для разных полимеров лежит в области 250—450° (см. рисунок, б). Сопоставление термомеханических кривых между собой позволяет заключить, что термическая стойкость координационных полимеров на основе ароматических *o,o'*-диоксидикарбоновых кислот уменьшается в следующем ряду полимеров металлов: Be > Zn > Cd > Cu.

На рисунке в приведены термомеханические кривые полимеров, полученных при взаимодействии в расплаве 4,4'-диметокситрифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислоты с ацетилацетонатами бериллия и цинка. С своеобразный вид этих кривых указывает на то, что при нагревании выше 200° наряду с размягчением происходит резкое изменение размеров образца. Это, вероятно, можно объяснить продолжением химических реакций, которые не закончились в образцах при температуре опыта, максимальная величина которой достигала лишь 200°. Однако уже при температурах выше 250° для полимера, содержащего бериллий, начинается его медленное разложение. Таким образом, на основании проведенной работы установлено, что 2,5'-диокситерефталевая кислота, 4,4'-диокситрифенилметан-3,3'-дикарбоновая кислота или ее диметиловый эфир и 4,4'-диметокситрифенилметан-3,3'-дикарбоновая кислота образуют с ионами двухвалентных металлов металлы содержащие нерастворимые и неплавкие полимерные продукты, представляющие собой интенсивно окрашенные твердые порошкообразные вещества.

Кроме того, показано, что у эфиров ароматических *o*-оксикислот карбонильный атом кислорода карбоксильной группы участвует в образовании координационной связи, а у ароматических *o*-метоксикислот в образовании координационной связи принимает участие атом кислорода метоксигруппы. Определение молекулярного веса полученных полимеров физическими и химическими методами не представляется возможным из-за их нерастворимости, а по данным элементарного анализа не надежно, так как на состав полимера могут влиять концевые фрагменты цепи и входящие в состав макромолекулы координационные группы, число и природа которых определяется условиями получения полимера. Так, при взаимодействии дикалиевой соли 4,4'-диокситрифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислоты с ацетатом цинка в диметилформамиде получен полимерный продукт, содержащий 3,53% азота, что могло быть только за счет содержания диметилформамида. Содержание калия в золе оказалось равным 0,017% от веса золы; это позволило рассчитать молекулярный вес полимера, который при допущении, что макромолекула имеет лишь одну концевую группу — COOK, оказался равным 11600.

Экспериментальная часть

Ацетилацетонаты меди и цинка были получены по описанной методике [13] взаимодействием ацетилацетона с окислами металлов, а ацетилацетонаты никеля и кобальта — взаимодействием ацетилацетона с галоидными солями металлов в присутствии ацетата натрия [14].

2,5-Диокситерефталевую кислоту получали взаимодействием гидрохинона с бикарбонатом калия. 20 г гидрохинона и 40 г бикарбоната калия в четырех стеклянных ампулах помещали в автоклав, заполненный водой, и нагревали при 200° в течение 5 час. Содержимое ампул обрабатывали разбавленной соляной кислотой, промывали водой и перекристаллизовывали из 75—85%-ного водного спирта в смеси с активированным углем. Выход 2,5-диокситерефталевой кислоты 7,2 г (~ 21% от теории); т. пл. $\geq 300^\circ$ (с разложением), что согласуется с литературными данными [15].

4,4'-Диокситрифенилметан-3,3'-дикарбоновую кислоту получали конденсацией салициловой кислоты с бензальдегидом в кислой среде. 26 г салициловой кислоты растворяли при нагревании в 75 мл уксусной кислоты. К рас-

твому прибавляли 173 мл 75%-ной H_2SO_4 . К полученной реакционной смеси при комнатной температуре при перемешивании прибавляли 12 г (20%-ный избыток) бензальдегида. Смесь нагревали в течение 12 час. при 85°. После охлаждения затвердевший продукт отделяли, промывали водой для удаления H_2SO_4 и CH_3COOH и обрабатывали горячим хлороформом, в котором растворялась непрореагированная салициловая кислота. Остаток перекристаллизовывали из 20%-ного водного спирта и сушили при 80°. Выход 15 г (~ 40% от теории), кислотное число 220 мг $NaOH/g$; теоретическое кислотное число 221 мг $NaOH/g$.

Диметиловый эфир 4,4'-диокситрифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислоты получен этерификацией кислоты избытком метилового спирта в присутствии 10—15% серной кислоты с выходом 70—80% от теории.

4,4'-Диметокситрифенилметан-3,3'-дикарбоновая кислота получена обработкой динатриевой соли 4,4'-диокситрифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислоты двухкратным избытком предварительно перегнанного диметилсульфата в щелочной среде по методу, описанному Саксом для получения диметилового эфира салициловой кислоты [15].

Найдено, %: С 69,99; 69,86; Н 4,88; 4,99
 $C_{23}H_{20}O_6$. Вычислено, %: С 70,32; Н 5,10

Некоторые свойства исходных лигандов описаны в табл. 2.

Взаимодействие ацетилацетонатов цинка и меди с 2,5-диокситерефталевой кислотой. К раствору кислоты в диметилформамиде при перемешивании добавляли эквимолекулярное количество ацетилацетоната, растворенного в диметилформамиде. Смесь нагревали с обратным холодильником до 130° в течение часа, после чего обратный холодильник меняли на прямой и при 130—150° отгоняли смесь ацетилацетона с диметилформамидом. Во время отгонки наблюдалось выпадение осадка, который отделяли, тщательно промывали ацетоном и спиртом для удаления не вступивших в реакцию мономеров и сушили до постоянного веса в вакууме при 70—80°. Полимеры нерастворимы в органических растворителях и не плавятся (см. табл. 1).

Взаимодействие 4,4'-диокситрифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислоты с ацетилацетонатами и ацетатами цинка и меди. Реагирующие вещества брали во всех случаях в эквимолекулярных количествах. При реакции в диметилформамиде температурные условия процесса, выделение и очистка продукта сохранялись те же, что в случае 2,5-диокситерефталевой кислоты.

Полученные полимерные продукты нерастворимы в органических растворителях. При нагревании разлагаются, не плавясь в пределах 350—370°. Результаты элементарного анализа, приведенные в табл. 3, указывают на сильное влияние условий получения полимерного продукта на его состав. Так, в первых четырех образцах содержится азот, который может войти в состав продукта только из растворителя, в котором проводили реакцию.

Для исключения влияния среды на состав полимера были предприняты поиски условий проведения реакции, сказывающихся на составе полимера в наименьшей степени. Так, реакцию между дикалиевой солью кислоты и ацетатами цинка и меди проводили в метаноле и воде. В этом случае навеску кислоты точно оттитровывали спиртовой или водной щелочью и к полученному раствору дикалиевой соли кислоты добавляли эквимолекулярное количество ацетата металла, растворенного соответственно в спирте или воде. При добавлении реагирующих веществ наблюдалось образование осадка. Для завершения реакции (особенно в спирте) реакционную смесь подогревали при перемешивании в течение часа при 60—70°. После охлаждения осадок отфильтровывали, промывали спиртом и сушили в вакууме до постоянного веса при 70—80°. Выделенные продукты нерастворимы в органических растворителях и разлагаются в интервале 300—370°. По аналогичной методике получены полимерные продукты взаимодействием 4,4'-диметокситрифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислоты с хлоридами двухвалентных металлов. Некоторые свойства полимеров описаны в табл. 4.

Взаимодействие ацетилацетонатов металлов с диметиловым эфиром 4,4'-диокситрифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислоты. Реакцию проводили сплавлением в токе сухого чистого азота ацетилацетонатов металлов с эфиром, взятых в эквимолекулярных количествах. Температуру реакционной смеси медленно повышали по мере повышения температуры плавления реакционной смеси. Температурный режим в случае кобальта, никеля и меди в последней стадии реакции сохранялся одинаковым для всех опытов: 220°—1 час; 240°—1 час; 260°—1 час; 300°—1 час. По охлаждении реакционный продукт расстирали в порошок, промывали сначала смесью метанола с диметилформамидом (1 : 3) для удаления мономеров, затем метанолом и сушили в вакууме при 70—80° до постоянного веса. Полученные продукты нерастворимы в органических растворителях и не плавятся.

Аналогичным образом проводили взаимодействие ацетилацетонатов цинка и бория с 4,4'-диметокситрифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислотой. Результаты элементарного анализа и некоторые свойства для полученных полимеров приведены в табл. 5 и 6.

Свойства исходных лигандов

Таблица 2

Лиганды	Формула	Т. пл., °C	Кислотное число или число омыления, мг NaOH/g
2,5-Диокситерефталевая кислота		300 (с разложением)	403
4,4'-Диокситрифенилметан-3,3'-дикарбоновая кислота		220 (с разложением)	220
Диметиловый эфир 4,4'-диокситрифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислоты		131—132	199
4,4'-Диметокситрифенилметан-2,3'-дикарбоновая кислота		110—112	203

Таблица 3

Свойства полимеров, полученных взаимодействием 4,4'-диокситрифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислоты с ацетилацетонатами и ацетатами цинка и меди

Эмпирическая формула звена	Элементарный состав, %						Т. пл. в капилляре, °C	Внешний вид полимера	Примечание			
	найдено			вычислено на звено								
	C	H	Ме	C	H	Ме						
C ₂₁ H ₁₆ O ₆ Zn ³	53,48 53,65	8,68 3,73	17,2 17,3	58,9	3,28	15,40	≥350 (с разл.)	Порошок светло-розового цвета	Реакцию проводили в диметилформамиде ¹			
C ₂₁ H ₁₆ O ₆ Zn ⁴	51,63 51,63	3,93 4,04	17,75 17,90	58,9	3,28	15,40	≥350 (с разл.)	Порошок бело-розового цвета	То же			
C ₂₁ H ₁₆ O ₆ Zn ⁵	49,32 49,24	4,38 4,47	18,54 18,50	58,9	3,28	15,40	250—280 (оплав.)	То же	То же ²			
C ₂₁ H ₁₆ O ₆ Cu ⁵	47,41 47,60	3,57 3,39	18,45 18,50	58,95	3,29	15,41	210—230 (оплав.)	Порошок светло-коричневого цвета	То же ¹			
C ₂₁ H ₁₆ O ₆ Zn ⁵	48,14 48,10	3,90 3,79	21,50 21,35	58,90	3,28	15,40	≥350 (с разл.)	Порошок бело-розового цвета	Реакцию проводили в метаноле			
C ₂₁ H ₁₆ O ₆ Zn ⁵	49,43 49,64	3,96 3,76	17,10 17,24	58,90	3,28	15,40	≥350 (с разл.)	То же	Реакцию проводили в воде			
C ₂₁ H ₁₆ O ₆ Cu ⁵	50,33 50,16	3,71 3,69	20,33 20,33	58,95	3,29	15,41	≥300 (с разл.)	Порошок коричневого цвета	То же			

¹ Качественно обнаружен азот. ² Содержание азота 3,53%. ³ Получен из ацетилацетоната цинка и кислоты. ⁴ Получен из ацетата цинка и кислоты. ⁵ Получены из соответствующих ацетатов металлов и дикалиевой соли кислоты.

Таблица 4

Свойства полимеров, полученных взаимодействием хлоридов двухвалентных металлов и дикалиевой соли 4,4'-диметокситрифенил-3,3'-дикарбоновой кислоты в воде

Эмпирическая формула звена	Элементарный состав, %						Внешний вид полимера	Температура наибольшего изменения размеров об- разца, °C ¹		
	найдено			вычислено						
	C	H	Me	C	H	Me				
C ₂₃ H ₁₈ O ₆ Cu	57,29 57,30	4,40 4,35	14,21 14,47	60,80	3,98	13,90	Порошок табачно- го цвета	238		
C ₂₃ H ₁₈ O ₆ Cd	51,56 51,49	3,76 4,01	21,62 21,63	55,0	3,59	22,21	Порошок белого цвета	290		
C ₂₃ H ₁₈ O ₆ Zn	59,15 58,88	4,04 4,13	13,52 13,78	60,6	3,96	14,27	То же	310		
C ₂₃ H ₁₈ O ₆ Be	68,70 68,47	4,53 4,49	2,20 2,17	69,0	4,52	2,24	Порошок светло- розового цвета	317		

¹ Определена по термомеханической кривой и соответствует точке пересечения касательных к наклонам термомеханической кривой.

Таблица 5

Элементарный состав полимеров, полученных сплавлением ацетилацетонатов кобальта, никеля и цинка с диметиловым эфиром 4,4'-диокси-трифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислоты

Эмпирическая формула звена полимера	Элементарный состав, %					
	найдено			вычислено		
	C	H	Me	C	H	Me
C ₂₃ H ₁₈ O ₆ Co	61,47 60,49	4,27 4,45	14,15 13,97	61,50	4,03	13,2
C ₂₃ H ₁₈ O ₆ Ni	60,46 60,53	4,45 4,44	12,95 13,07	61,50	4,03	13,2
C ₂₃ H ₁₈ O ₆ Zn	58,8 59,2	4,27 4,34	15,31 15,16	60,60	3,96	14,50

Таблица 6

Свойства полимеров, полученных из ацетилацетонатов цинка и бериллия и 4,4'-диметокситрифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислоты

Эмпирическая формула звена полимера	Элементарный состав, %						Температура наибольшего изменения размера образца, °C	Внешний вид полимера		
	найдено			вычислено						
	C	H	Me	C	H	Me				
C ₂₃ H ₁₈ O ₆ Be	66,21 66,36	4,91 4,94	2,48 2,36	69,0	4,52	2,24	1341	Светло-малиновый порошок		
C ₂₃ H ₁₈ O ₆ Zn	60,33 60,15	3,79 3,86	14,80 14,71	60,50	3,96	14,50	232	Порошок желтого цвета		

¹ Полимер размягчается при 140—180°, однако при этом, видимо, идут химические реакции, вызывающие резкое увеличение размеров образца.

Выводы

1. Получены полимерные продукты на основе 2,5-диокситерефталевой, 4,4'-диокситрифенилметан-3,3'-дикарбоновой, 4,4'-диметокситрифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислот и диметилового эфира 4,4'-диокситрифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислоты, содержащие медь, цинк, никель, кобальт, кадмий, бериллий и определены их некоторые свойства.

2. Показано, что условия проведения реакции влияют на состав образующих продуктов. Наиболее точно рассчитанному составу элементарного звена отвечают полимеры, полученные не из раствора, а из расплава исходных соединений.

3. Показана роль карбонильных атомов кислорода карбоксильных групп и атомов кислорода гидроксильных групп оксикислот в образовании координационных связей.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 I 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. С. Артемова, Высокомолек. соед., 2, 492, 1960.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Бабчинец, Высокомолек. соед., 2, 498, 1960.
3. S. Kanda, Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 192, 1957.
4. R. Shuve, R. Bennett, J. Amer. Chem. Soc., 65, 2243, 1943.
5. J. Wilkins, E. Wittbecker, пат. США 2659711, 1953.
6. Е. Виноградова, В. Педанова, Сб. Методы анализа редких и цветных металлов, МГУ, 1956, стр. 25.
7. А. Аблов, Д. Батыр, Ж. неорг. химии, 1, 692, 2469, 1956.
8. И. Пятницкий, Научн. зап. Киевск. ун-та, 18, 283, 1956.
9. П. Мигаль, А. Сычев, Ж. неорг. химии, 3, 314, 1958.
10. H. Klug, L. Alexander, G. Summer, Acta crystallogr., 11, 41, 1958.
11. В. Золотухин, Доповіді та повідомлення Львівськ. ун-та, 1957, вып. 7, стр. 209.
12. В. Гороховский, Я. Левин, Ж. неорг. химии, 2, 343, 1957.
13. С. Танатор, Э. Курковской, ЖРФХО, 40, 580, 1908.
14. R. G. Charles, M. A. Pawlikowski, J. Phys. Chem., 62, 440, 1958.
15. F. Sachs, V. Negold, Ber., 40, 2718, 1907.

STUDIES IN COORDINATION POLYMERS. VIII. POLYMERS BASED ON AROMATIC *o*-DIHYDROXYDICARBOXYLIC ACIDS AND BIVALENT METALS.

V. V. Korshak, S. V. Rogozhin, V. I. Volkov

S u m m a r y

Polymers based on 4,4'-dihydroxytriphenylmethane-3,3' -dicarboxylic acid and its dimethyl ester, 2,5-dihydroxyterephthalic acid and 4,4'-dimethoxytriphenylmethane-3, 3'-dicarboxylic acid, containing copper, zinc, nickel, cobalt, cadmium and beryllium have been synthesized and some of their properties determined. The part played by oxygen atoms of the carboxyl carbonyl and of the hydroxyl groups of the hydroxy acids in the formation of coordination bonds has been shown.