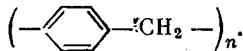


**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМОЛ,
ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ ХЛОРИСТОГО БЕНЗИЛА
И 1-ХЛОРМЕТИЛНАФТАЛИНА В ПРИСУТСТВИИ
ХЛОРИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ**

O. A. Осипов, B. I. Минкин, O. E. Каширенинов

Возможность образования смол при действии на хлористый бензил хлористого алюминия была установлена еще Перкиным и Ходкинсоном [1]. В дальнейшем изучению этой реакции был посвящен ряд работ [2—7], краткий обзор которых дан в статье Коршака, Лебедева и Циперштейна [8]. Было отмечено [5, 8], что в отличие от хлористого алюминия, приводящего к образованию нерастворимых смол с трехмерным строением макромолекул, такие катализаторы, как хлорное железо и хлористый цинк, позволяют получать растворимые продукты поликонденсации. Подобным свойством обладают также и другие галогениды металлов, в том числе SnCl_4 [9] и TiCl_4 [10], не вызывающие последующей деструкции полимерных молекул.

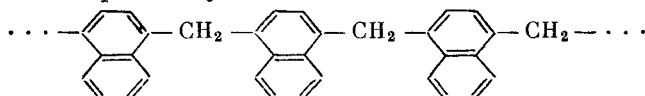
Согласно данным ряда авторов [6—8] механизм поликонденсации аналогичен принятому для реакции алкилирования по Фриделю — Крафтсу, а полимеру, имеющему эмпирический состав C_7H_6 , соответствует строение полифениленметила:



Полимеры такого строения были выделены также при разложении простых и сложных эфиров в присутствии хлорного олова [11] и комплексных соединений TiCl_4 с бензиловыми эфирами кислот одним из нас с Лысенко [12].

В указанных выше работах основное внимание было уделено рассмотрению механизма процесса поликонденсации и установлению химического строения возникающих полимеров. Между тем вопросы, связанные с изучением физико-химических свойств полимеров, которые могут найти техническое применение в масляно-лаковом производстве, электротехнике [5] и других областях, почти не изучались.

Полифениленметил по строению мономерного звена приближается к необычайно термоустойчивому поли-*n*-ксилилену, однако вследствие нерегулярности полимерной цепи не проявляет свойств, присущих последнему. В связи с этим представляет интерес изучение поликонденсации аналогов хлористого бензила, для которых можно было бы ожидать более регулярного строения полимера. В качестве такого аналога в наших опытах был выбран 1-хлорметилнафталин. При этом мы исходили из того, что α -положение в нафталиновом кольце активнее β -положения в электрофильном замещении, вследствие чего наращивание цепи должно происходить преимущественно в α -положении и приводит к образованию малоразветвленных макромолекул



При исследовании поликонденсации хлористого бензила и 1-хлорметилнафталина в присутствии галогенидов элементов четвертой группы могут быть также получены данные о катализической активности этих галогенидов в зависимости от их положения в периодической системе Д. И. Менделеева. В связи с вышеизложенным и были определены цели настоящего исследования.

Результаты исследования и их обсуждение

Исходные вещества. Поликонденсацию хлористого бензила и 1-хлорметилнафталина проводили в присутствии тетрахлоридов кремния, германия, титана, циркония, олова и тория. Хлористый бензил марки х. ч. был высущен над поташом и перегнан в вакууме (т. кип. 62,5°/8 мм). 1-Хлорметилнафталин был синтезирован по известной методике [13] и очищен так же, как и хлористый бензил (т. кип. 164,6°/10 мм).

Получение и очистка тетрахлоридов титана, циркония и олова описаны в наших предыдущих работах [14—16]. Тетрахлорид тория был получен из х. ч. двуокиси тория [17] и очищен возгонкой в вакууме. Содержание хлора в полученном ThCl_4 отличалось от теоретического не более чем на 0,06%. Тетрахлорид германия был синтезирован и очищен по ранее описанной методике [18]. Тетрахлорид кремния многократно перегоняли, и он имел т. кип. 57,5°.

Вещества, использовавшиеся в качестве растворителей, также подвергали тщательной очистке.

Поликонденсация хлористого бензила. Реакцию проводили в круглодонных колбах, снабженных обратным холодильником и защищенных от проникновения влаги. Во всех опытах молярное отношение катализатора к хлористому бензилу было близко к 1 : 50. Реакция сопровождается значительным вспениванием вследствие выделения хлористого водорода; по окончании ее в колбе оставалась твердая хрупкая масса темно-красного цвета, которую растворяли в бензole. Бензольный раствор промывали несколько раз 0,1 н. NaOH для освобождения от остатков катализатора, многократно отмывали водой до отсутствия реакции на хлор-ион и высушивали над поташом. Бензол и непрореагировавший хлористый бензил отгоняли в вакууме. Смолу после остывания измельчали и высушивали до постоянного веса. Выход во всех опытах составлял 80—90%.

Полученные смолы хорошо растворяются в бензole, толуоле, тетралине, четыреххлористом углероде и гексане, трудно растворимы в этиловом спирте, ацетоне и других полярных растворителях. Растворы полифениленметила слабо флуоресцируют.

Как показали результаты анализа, элементарный состав смол, полученных при использовании различных катализаторов, идентичен. Для примера приводим результаты анализа полифениленметила, полученного в присутствии четыреххлористого титана.

Найдено, %: C 93, 31; 92, 85; H 6, -85; 6, 96.
 C_7H_6 . Вычислено, %: C 93, 33; H 6, 67.]

Молекулярный вес образующихся полимеров был определен криоскопически в бензole. В табл. 1 приведены данные о реакции поликонденсации хлористого бензила в присутствии различных катализаторов.

Поликонденсация 1-хлорметилнафталина. Поликонденсацию 1-хлорметилнафталина проводили в присутствии SiCl_4 , TiCl_4 , GeCl_4 , ZrCl_4 , SnCl_4 и ThCl_4 . Во всех опытах молярное отношение катализатора к 1-хлорметилнафталину было 1 : 50. В отсутствие катализатора при нагревании до 100° и при пропускании газообразного хлористого водорода реакция не идет. В присутствии тетрахлоридов олова, германия и титана реакция начинается мгновенно с бурным выделением хлористого водорода (при комнатной температуре) и заканчивается через несколько минут. Тетрахлорид кремния катализирует поликонденсацию лишь при 100°, а ZrCl_4 и ThCl_4 проявляют свою катализическую активность только при растворении их в мономере, для чего необходимо нагревать смесь до 60—70°. После начала реакции реакционную смесь выдерживали некоторое время при температуре кипящей водяной бани. Конец реакции отмечали по прекращению выделения хлористого водорода. Выделение полимера аналогично выделению полибензила. Поликонденсация 1-хлорметилнафталина была проведена также в более мягких условиях: в растворе в гексане и в четыреххлористом углероде в присутствии

Таблица 1
Поликонденсация хлористого бензила

Катализатор	Температура начала реакции, °C	Температура размягчения смолы, °C	Молекулярный вес
SiCl_4	Реакция не проходит при длительном нагревании при 100°		
TiCl_4	20	88	2500
SnCl_4	20	79	2200
ZrCl_4	40	75	1800
ThCl_4	Реакция не проходит при длительном нагревании при 100°		

$TiCl_4$. Смолы, полученные в присутствии таких катализаторов, как $ZrCl_4$ и $SiCl_4$, а также при проведении реакции в гексане и четыреххлористом углероде в присутствии $TiCl_4$, сравнительно хорошо растворяются в бензole при комнатной температуре. Продукт поликонденсации, полученный при действии $ThCl_4$, растворяется в бензole только при $35-40^\circ$, а полинафтиленметил, полученный в присутствии $TiCl_4$, растворяется в бензole только при кипячении. Смолы, полученные при действии $SnCl_4$ и $GeCl_4$, не растворяются ни в каких растворителях. Все смолы не растворяются в полярных растворителях. После тщательной очистки и сушки смолы окрашены в бледно-желтый (лимонный) цвет, за исключением полимера, полученного в присутствии $TiCl_4$ в четыреххлористом углероде, который имеет белый цвет.

Выделенные смолы имели элементарный состав, отвечающий формуле $C_{11}H_8$. Ниже мы приводим результаты анализа смолы, полученной в присутствии $TiCl_4$.

Найдено, %: C 93, 95; 93, 42; H 5, 85; 5, 85.
 $C_{11}H_8$. Вычислено, %: C 94, 29; H 5, 71.

Некоторое отклонение результатов анализа от вычисленных величин может быть объяснено трудностью отделения продукта от бензола.

В табл. 2 приведены некоторые данные о реакции поликонденсации 1-хлорметилнафталина в присутствии различных катализаторов.

Таблица 2
Поликонденсация 1-хлорметилнафталина

Катализатор	Темпера- тура на- чала ре- акции, $^\circ C$	Темпера- тура раз- мягчения смолы, $^\circ C$	Молеку- лярный вес	Катализатор	Темпера- тура на- чала ре- акции, $^\circ C$	Темпера- тура раз- мягчения смолы, $^\circ C$	Молеку- лярный вес
$SiCl_4$	100	46	1000	$SnCl_4$	20	140	—
$TiCl_4$	20	178	5800	$ThCl_4$	70	56	1300
$GeCl_4$	20	121	—	$TiCl_4$ (в CCl_4)	20	161	4800
$ZrCl_4$	60	85	2900	$TiCl_4$ (в C_6H_{14})	20	142	4400

Каталитическая активность галогенидов элементов IV-й группы в реакциях поликонденсации хлористого бензила и 1-хлорметилнафталина. Анализ данных табл. 1 и 2 показывает, что каталитическая активность хлоридов элементов четвертой группы в реакциях поликонденсации хлористого бензила и 1-хлорметилнафталина различна и зависит от положения металла в периодической таблице. Если в качестве оценки активности катализатора взять молекулярные веса и температуры размягчения полученных смол, то приведенные выше хлориды элементов четвертой группы могут быть расположены в ряд по убывающей активности: $TiCl_4$, $SnCl_4$, $GeCl_4$, $ZrCl_4$, $ThCl_4$, $SiCl_4$.

Обращает на себя внимание следующий факт. В подгруппе титана каталитическая активность хлоридов уменьшается сверху вниз, т. е. наименьшей активностью обладает тетрахлорид тория, а в подгруппе германия наблюдается обратная картина — наименьшей активностью обладает $SiCl_4$. Уменьшение каталитической активности хлоридов в ряду Ti — Zr — Th может быть объяснено усилением характера ионной связи между металлом и хлором в этом ряду, т. е. уменьшением кислотного характера. Так как начальным актом действия катализаторов типа Фриделя — Крафтса является образование промежуточного комплексного соединения катализатора с компонентами реакции по типу кислотноосновного взаимодействия (катализатор — кислота), то вероятность образования такого комплекса у $TiCl_4$, как более сильной кислоты, значительно выше, чем у $ThCl_4$ [19]. В подгруппе олова малая активность $SiCl_4$ может быть объяснена как его слабым кислотным характером, так и стericескими затруднениями при образовании промежуточного комплекса с хлористым бензилом и 1-хлорметилнафталином.

Применение растворителей, растворяющих исходный мономер и не растворяющих полимер, как следует из табл. 2, несколько понижает молекулярный вес и температуру размягчения смолы, а также отражается на некоторых других, в частности магнитных, свойствах. Повышение температуры поликонденсации почти не влияет на значение молекулярного

веса, но приводит к значительному понижению растворимости полимеров. Последний факт объясняется, по всей вероятности, активацией β -положения нафталинового кольца и увеличением разветвленности макромолекул полимера.

Диэлектрические свойства смол. Нами исследованы диэлектрические проницаемости полученных смол как в бензольных растворах, так и в твердой фазе. Методика определения диэлектрической проницаемости растворов описана нами раньше [20]. Методика прессования образцов и измерения диэлектрической проницаемости в твердой фазе описана одним из нас с Артемовой [21]. При этом был использован специальный конденсатор, подобный описанному в литературе [22]. Результаты определения диэлектрической проницаемости и показателя преломления бензольных растворов полифенилметила и полинафтиленметила представлены в табл. 3.

Таблица 3
Диэлектрическая проницаемость в бензоле

Концен- трация смолы, вес. %	ϵ_{20°	n_D^{20}	$(nD)^2$	Концентрация смолы, вес. %	ϵ_{20°	n_D^{20}	$(nD)^2$
Полифенилметил (катализатор $TiCl_4$)				0,46	2,285	1,5020	2,255
0,00	2,284	1,5015	2,250	0,50	2,286	1,5022	2,256
3,52	2,285	1,5020	2,255	0,54	2,286	1,5023	2,257
4,04	2,285	1,5021	2,255	0,65	2,287	1,5025	2,260
4,52	2,286	1,5024	2,257	0,67	2,289	1,5025	2,260
5,56	2,287	1,5025	2,260				
Полинафтиленметил (катализатор $TiCl_4$)				Полинафтиленметил (катализатор $ZrCl_4$)			
0,23	2,284	1,5018	2,254	0,14	2,284	1,5017	2,253
0,40	2,286	1,5022	2,256	0,19	2,285	1,5019	2,255
				0,33	2,287	1,5021	2,256

Из приведенных данных ясно, что смолы обладают низкой диэлектрической проницаемостью¹. Для растворов полифенилметила, где кон-

Таблица 4
Диэлектрические проницаемости в твердой фазе

Катали- затор	Соединение	ϵ_{20°	Катали- затор	Соединение	ϵ_{20°
$TiCl_4$	Полифенилметил	2,31	$SnCl_4$	Полинафти- ленметил	2,55
$TiCl_4$ $ZrCl_4$	Полинафтиленметил То же	2,49 2,53	$SiCl_4$	То же Нафталин	2,46 2,51

центрация смолы достигает 5—6 %, диэлектрическая проницаемость раствора почти не отличается от проницаемости чистого бензола. Предварительные исследования показали, что полученные смолы обладают малыми значениями тангенса угла диэлектрических потерь, не превышающих 0,01.

Результаты измерений диэлектрических проницаемостей полифенилметила и полинафтиленметила в твердой фазе представлены в табл. 4.

Для сравнения приведены результаты наших определений диэлектрической проницаемости нафталина в твердой фазе.

¹ Величины диэлектрической проницаемости растворов лишь незначительно превышают квадрат показателя преломления. Это различие может быть обусловлено наличием ИК-поглощения.

Данные табл. 3 и 4 показывают, что синтезированные нами полимеры обладают хорошими диэлектрическими свойствами и могут быть использованы, в частности, для пропитки бумажных конденсаторов.

Магнитные восприимчивости. Измерение магнитных восприимчивостей производили по методу Гуи [23, 24] в твердой фазе. Стеклянные цилиндрические ампулы высотой 15 см, в которых производили взвешивания, плотно заполняли тщательно измельченными порошками смол.

Удельную магнитную восприимчивость вычисляли по формуле:

$$\kappa_2 = \kappa_1 \frac{\Delta w_2}{\Delta w_1} \cdot \frac{m_1}{m_2},$$

где κ_1 и κ_2 — удельные восприимчивости эталона и исследуемого вещества, Δw_1 и Δw_2 — изменения весов в магнитном поле, а m_1 и m_2 — массы. В качестве эталонных веществ были взяты тщательно очищенный бензол, насыщенный воздухом, и нафталин. Магнитные восприимчивости бензола и нафталина были определены по формуле:

$$\kappa = \frac{2l\Delta w}{H^2 m \cdot 1,019},$$

где l , Δw и m — высота столба, изменение веса в магнитном поле и масса, соответственно, H — напряженность поля (в наших опытах $H =$

Таблица 5

Магнитные восприимчивости полинафтиленметила

Катализатор	$\kappa_g \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$	Катализатор	$\kappa_g \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$
SiCl ₄	+1,441	SnCl ₄	+0,758
TiCl ₄	-0,045	ThCl ₄	+0,331
GeCl ₄	+0,892	TiCl ₄ (в гексане)	+0,555
ZrCl ₄	+0,226	TiCl ₄ (в CCl ₄)	+0,130

=8000 эрстед). Полученные значения удельных магнитных восприимчивостей бензола ($-0,703 \cdot 10^{-6}$) и нафталина ($-0,726 \cdot 10^{-6}$) очень близки к использованным в расчетах табличным данным — $0,702 \cdot 10^{-6}$ для бензола и $-0,717 \cdot 10^{-6}$ для нафталина [24]. В расчетах магнитных восприимчивостей учтена поправка на изменение восприимчивости стекла ампулы в магнитном поле.

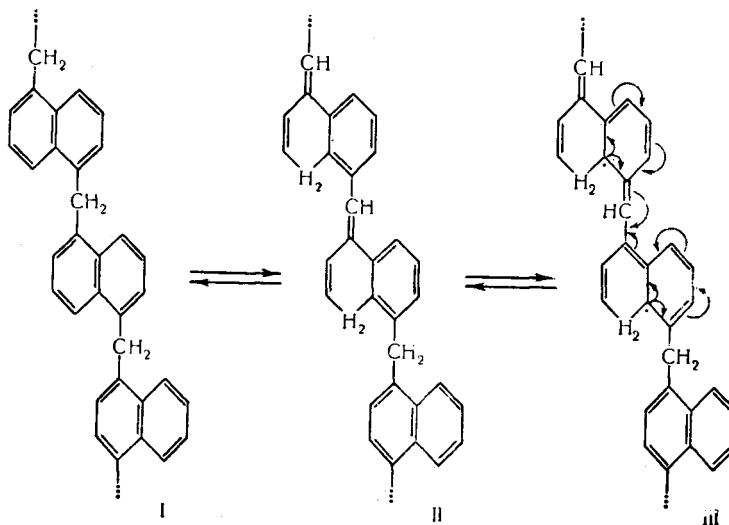
Результаты определения удельной восприимчивости полинафтиленметила, полученного в присутствии различных катализаторов, представлены в табл. 5. Приведенные значения κ являются средними из 3—4 измерений, отличающихся друг от друга не более, чем на 0,5—1 %.

Данные табл. 5 показывают, что все смолы, полученные из 1-хлорметилнафталина, являются слабо парамагнитными. Исключение составляет только полинафтиленметил, образующийся в присутствии TiCl₄, магнитная восприимчивость которого близка к нулю, что указывает на взаимную компенсацию диамагнитной и парамагнитной составляющих.

В литературе имеются некоторые несистематические данные об измерении магнитных восприимчивостей полимеров, полученных при полимеризации диамагнитных молекул [24—28]. Фаркхарсон [25] на примерах полимеризации 2,3-диметилбутадиена, циклопентадиена и формальдегида установил, что удельные восприимчивости полимеров могут заметно отличаться от восприимчивостей исходных мономеров как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения диамагнетизма в зависимости от природы возникающих и исчезающих связей. Однако для всех исследованных полимеров, в отличие от полинафтиленметила, диамагнетизм намного превосходит парамагнитную составляющую. Слабо парамагнитные полимеры были получены недавно Берлиным с сотрудниками [29, 30]. Однако

для синтезированного ими полиаминохинона парамагнетизм легко объясняется локализациями электронной плотности на полярных донорно-акцепторных группах, входящих в макромолекулу.

Исследованный нами полинафтиленметил не имеет полярных групп, как показывают измерения диэлектрической проницаемости, и, следовательно, его парамагнетизм обусловлен другой причиной. По нашему мнению, такой причиной может явиться свободнорадикальный характер полимера. В том случае, когда наращивание полимерной цепи происходит не в положении 4, а в положении 5, возникающий полинафтиленметил (I) может переходить через хиноидную форму II в свободнорадикальную III.



Свободный радикал типа III является довольно устойчивым, так как нечетный электрон рассредоточен на ароматическом ядре, а метиновая группа, прерывающая сопряжение между нафтилиновыми кольцами, препятствует переходу в хиноидную структуру II. Можно предполагать, что макромолекула полинафтиленметила имеет в своей цепи такие отдельные свободнорадикальные участки, удельный вес которых пропорционален количеству замещений в положении 5 при росте макромолекулы, от числа которых и зависит парамагнетизм полинафтиленметила. Некоторым подтверждением существования би- или полирадикальных участков в макромолекулах полинафтиленметила является установленный нами факт диамагнетизма аналогичного по строению полифениленметила ($\chi_g = 0,571 \cdot 10^{-6}$), что связано с невозможностью перехода в хиноидную и радикальную формы.

Другим предположительным объяснением положительного значения восприимчивости полинафтиленметила является возможный рост парамагнетизма, обусловленный накоплением в макромолекуле большого числа ароматических ядер [13, 14]. Следует, однако, отметить, что во всех исследованных до настоящего времени проявлениях такого парамагнетизма он не превышал диамагнитной составляющей. Зависимость магнитных восприимчивостей полученных смол от температуры нами изучается. Обращает на себя внимание факт периодической зависимости магнитных восприимчивостей и температур размягчения полимеров, полученных из 1-хлорметилнафтилина, от положения элемента IV группы, входящего в состав молекулы катализатора, в присутствии которого проводилась поликонденсация в периодической системе. Установленный парамагнетизм полинафтиленметила представляет интерес с точки зрения полупроводниковых свойств последнего [32].

Пленкообразующие свойства. Выделенные нами смолы обладают хорошими пленкообразующими свойствами. Пленка (из бензольного раствора), нанесенная на поверхность железной или алюминиевой пластинки, обладает хорошей адгезией к металлу, лучшей, чем у полистирольных пленок (испытания на излом и вдавливание). Пленки полинафтиленметила и полифениленметила хорошо защищают железные поверхности от коррозии в таких агрессивных средах, как соляная и серная кислоты. При покрытии тонкой пленкой полинафтиленметила железная пластина, погруженная в 0,1 н. HCl, не корродировала в течение 30 суток.

Выводы

- Изучена реакция поликонденсации хлористого бензила и 1-хлорметилнафталина в присутствии хлоридов элементов IV группы. Показано, что катализическая активность хлоридов растет в ряду SiCl_4 , ThCl_4 , ZrCl_4 , GeCl_4 , SnCl_4 , TiCl_4 .
- Определены элементарный состав, молекулярные веса и температуры размягчения, исследованы электрические, магнитные, пленкообразующие свойства полифениленметила и полинафтиленметила. Установлено, что ряд свойств находится в зависимости от природы катализатора.
- Обнаружен факт парамагнетизма полинафтиленметила, связанный с наличием в макромолекулах свободнорадикальных участков.

Ростовский государственный
университет

Поступила в редакцию
2 I 1961

ЛИТЕРАТУРА

- W. H. Perkin, W. R. Hodgkinson, J. Chem. Soc., 37, 721, 1880.
- C. Friedel, J. M. Crafts, Bull. soc. chim., (2) 43, 53, 1885.
- J. Schramm, Ber., 26, 1706, 1893.
- C. Radziewanowski, Ber., 27, 3236, 1894.
- С. Н. Ушаков, А. В. Кон, Ж. общ. химии, 3, 69, 1933.
- E. Werturogoch, A. Farnik, Liebigs Ann., 491, 265, 1931.
- R. A. Jacobson, J. Amer. Chem. Soc., 54, 1513, 1932.
- В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, М. А. Циперштейн, Ж. общ. химии, 19, 681, 1949.
- Я. Л. Гольдфарб, Л. М. Сморгонский, Изв. АН СССР, хим. сер., 1, 65, 1936.
- O. C. Deger, E. Hooper, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3525, 1941.
- Н. С. Цонев, ЖРФХО, 48, 550, 1916.
- Ю. А. Лысенко, О. А. Осипов, Ж. общ. химии, 28, 1724; 1958.
- Синтезы органических препаратов, Сб. З, Изд. ин. лит., стр. 481, 1952.
- О. А. Осипов, А. Д. Семенов, Ж. общ. химии, 25, 2059, 1955.
- О. А. Осипов, Ж. общ. химии, 26, 322, 1956.
- О. А. Осипов, Ю. Б. Клетеник, Ж. общ. химии, 27, 2921, 1957.
- A. Büttmann, Z. analyt. Chem., 89, 286, 1900.
- H. Waag, K. Burgschries, Ber., 66, 277, 1933.
- В. Людер, С. Чуфантин, Электронная теория кислот и оснований, Изд. ин. лит., М., 1950, стр. 137.
- О. А. Осипов, М. А. Панина, Л. Э. Лемперт, Ж. общ. химии, 25, 662, 1955.
- О. А. Осипов, В. М. Артемова, Докл. АН СССР, 133, 166, 1960.
- W. A. Lager, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 74, 177, 1938.
- L. G. Gouy, C. r., 109, 935, 1883.
- П. Селвуд, Магнетохимия, Изд. ин. лит., М., 1958.
- J. Farquharson, Trans. Faraday Soc., 32, 219, 1936.
- O. Tanaevsky, C. r., 225, 824, 1937.
- M. E. Bedwell, J. Chem. Soc., 1947, 1950.
- I. Noagai, Bull. soc. chim., 1950, 1153.
- А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Высокомолек. соед., 1, 1644, 1959.
- А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов, Высокомолек. соед., 1, 1817, 1959.
- L. Endeglich, Ann. chimica, 10, 5, 1938.
- В. А. Каргин, А. В. Топчиев, Б. Л. Кренцель, Л. С. Полак, Б. Э. Давыдов, Журнал ВХО им. Менделеева, 5, 507, 1960.

**PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF RESINS PREPARED
BY POLYCONDENSATION OF BENZYLCHLORIDE AND OF 1-CHLOROMETHYL-
NAPHTHALENE IN THE PRESENCE OF CHLORIDES OF FOURTH GROUP
ELEMENTS**

O. A. Osipov, V. I. Minkin, O. E. Kashireninov

S u m m a r y

The polycondensation of benzyl chloride and of 1-chloromethylnaphthalene in the presence of chlorides of fourth group elements has been investigated. The results showed that the catalytic activity of the chlorides increases in the order: SiCl_4 , ThCl_4 , ZrCl_4 , GeCl_4 , SnCl_4 , TiCl_4 . The elementary composition, molecular weights, softening temperatures, as well as the dielectric, magnetic and film-forming properties of the resultant resins have been determined. It has been found that a number of physicochemical properties of the resins depend upon the nature of the catalyst. Paramagnetism of polynaphthalenemethyl has been revealed. This is apparently associated with the presence of free radical regions in the macromolecules or with uncompensated orbital moments. The resins isolated manifest good bonding properties towards metals.