

СИНТЕЗ НОВЫХ ТИПОВ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

B. B. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева

В предыдущих исследованиях по изучению реакции полирекомбинации было показано [1, 2], что при обработке перекисями таких соединений, как *n*-диизопропилбензол, диизопропилферроцен, *n*-дихлорбензол и ряда других, образуются линейные полимеры, и наряду с ними получаются в значительном количестве, особенно в случае *n*-диизопропилбензола, полимеры со спиральной трехмерной структурой, обычно неплавкие и нерастворимые.

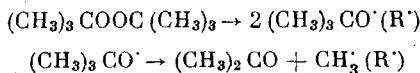
В ходе дальнейших исследований мы изучили поведение в реакции полирекомбинации таких соединений, как дифенилметан, метиловый эфир фенилуксусной кислоты, бензилбензоат и другие соединения.

Реакция дифенилметана и метилового эфира фенилуксусной кислоты с различными перекисями при значительном избытке углеводорода или эфира исследовалась ранее, но она приводила лишь к получению димеров этих соединений, например тетрафенилэтана из дифенилметана [3] и диметилового эфира *a*, *a'*-дифенил янтарной кислоты из метилового эфира фенилуксусной кислоты [3]. При обработке бензилбензоата (1 моль) перекисью третичного бутила (0,34 моля) при 130° также был выделен димер — дibenzoat симметричного дифенилэтиленгликоля [11].

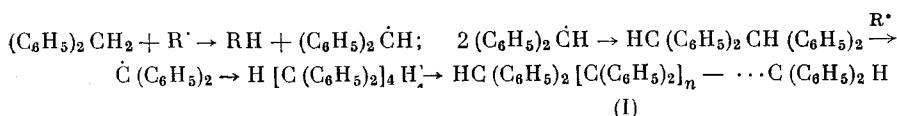
Нами были получены линейные полимеры при обработке этих соединений, по описанной ранее методике [2], перекисью третичного бутила при соотношении 1—2 и более молей перекиси на моль исходного соединения при 200°. Так, из дифенилметана был получен линейный полимер в виде аморфного желтоватого порошка с т. пл. 200—220°, растворимый в бензоле. Молекулярный вес этого полимера изменяется в пределах 10 000—900 000 в зависимости от молярного соотношения перекись: углеводород. Зависимость молекулярного веса этого полимера от вязкости его раствора в бензоле выражается следующей формулой

$$[\eta] = 2,18 \cdot 10^{-3} M^{0,328}.$$

Образование полимера может быть представлено следующей схемой:



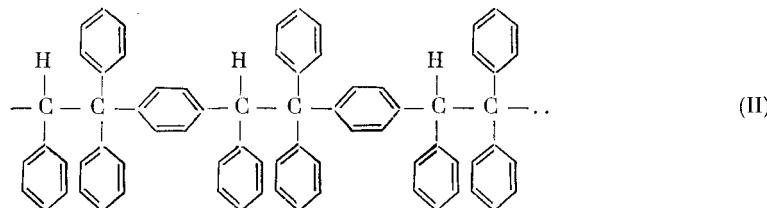
Образовавшиеся радикалы реагируют с углеводородом



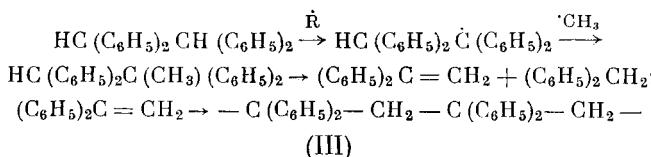
Таким образом, этот полимер можно рассматривать как полидифенилметилен (I), ранее неизвестный, так как его не удавалось получить, например из тетрафенилэтилена, в описанных ранее мягких условиях полимеризации [4].

По аналогии с гексафенилэтаном и высшими полностью арилированными парафинами [5] можно было ожидать, что этот полимер будет неустойчивым и склонным к самопроизвольной диссоциации. В действительности, этот полимер не обнаруживает признаков распада на свободные радикалы в присутствии дифенилпирролгидразина, а также проявляет значительную устойчивость к действию таких окислителей, как азотная кислота и хромовая смесь. Вполне вероятно, что устойчивость полимера находится в связи с тем фактом, что первый продукт реакции полирекомбинации — тетрафенилэтан — является, в отличие от гексафенилэтана, вполне устойчивым соединением [5]. Диссоциация тетрафенилэтана и его высокомолекулярных аналогов не имеет места потому, что структура этих полимеров исключает образование устойчивых радикалов, как это происходит в случае гексафенилэтана и высших полностью арилированных алканов.

Другое объяснение устойчивости полимера могло быть связано с допущением в процессе реакции перегруппировки бензольных колец, аналогичной перегруппировке Гомберга [12], что должно было бы приводить к образованию продукта со структурой поли- $\alpha, \alpha', \alpha''$ -трифенилксилена (II), устойчивость которой обусловлена наличием фениленовых групп, связанных в основной цепи в положении 1,4



Можно допустить также наличие перегруппировки, аналогичной наблюдавшейся Циглером для 1,2-диметилтетрафенилэтана [13]. В приложении к нашему случаю эта схема могла бы привести к образованию несимметричного 1,1-дифенилэтилена и последующей его полимеризации с образованием полидифенилэтилена (III), как это показано ниже:



Состав элементарного звена в структурах I и II одинаков ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}$; С 93,93%, Н 6,07%); в структуре III состав звена — $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ (С 93,28%, Н 6,72%). Фактически найдено: С 93,11%, Н 6,96%. Продукты окисления структур I и III должны быть одинаковы. Для решения вопроса, какое строение следует приписать полученному полимеру, сравнивали ИК-спектры ряда полимеров, полученных в тех же условиях из различных исходных соединений, а именно из дифенилметана, тетрафенилэтана, тетрафенилэтилена и 1,1-дифенилэтилена (см. рис. 1, а, б и в). При таком сопоставлении сразу же отпал вариант структуры II, так как в ИК-спектре полидифенилметилена отсутствует максимум поглощения в области $833-840 \text{ cm}^{-1}$, характерный для бензольного кольца, замещенного в положении 1,4 (6).

С другой стороны, ИК-спектры полимеров, полученных из дифенилметана и тетрафенилэтана, имеют совпадающие максимумы поглощения в области 701 cm^{-1} и 747 cm^{-1} , характерные для монозамещенного бензола, но не имеют максимума в области 760 cm^{-1} , отчетливо проявляющегося на спектре полимера из 1,1-дифенилэтилена. Этот максимум характерен для конфигурации $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CH}_2-$, включающей метиленовую группу

и встречающейся в полимерах из дibenзила, стирола и 1,1-дифенилэтилена. Таким образом, полученному из дифенилметана полимеру на основании данных ИК-спектров следует приписать структуру I, отвечающую полидифенилметилену.

Из представленной на рис. 2 зависимости выхода продуктов реакций от молярного соотношения перекись: углеводород видно, что первый моль

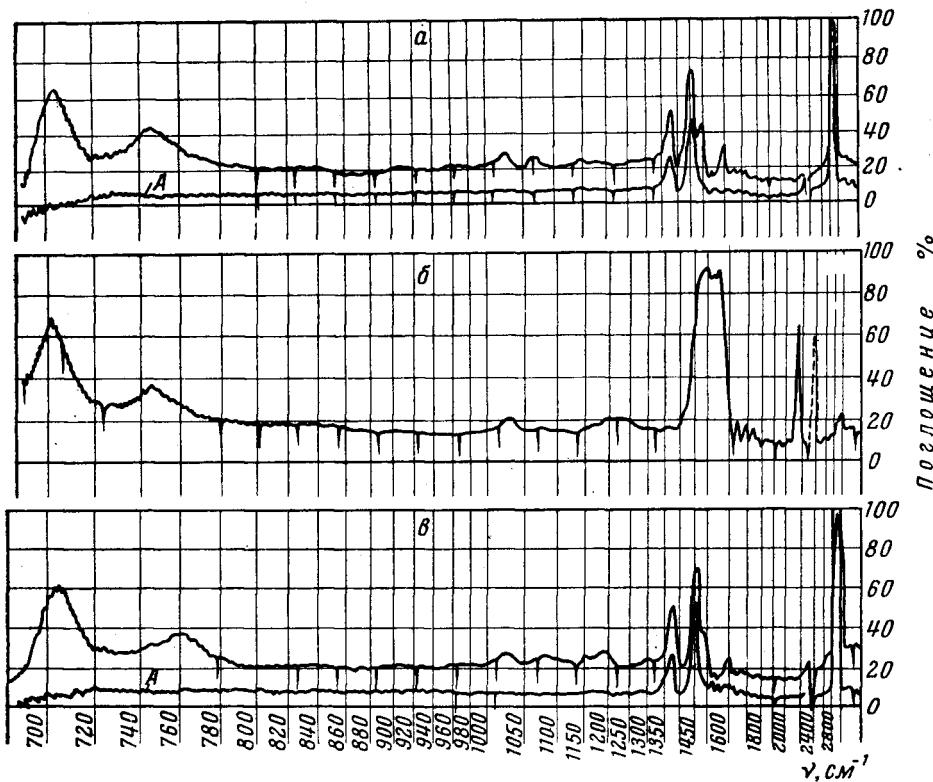


Рис. 1. ИК-спектры: а — полидифенилметиlena; б — политетрафенилэтилена;

в — спектры вазелинового масла

перекиси расходуется почти исключительно на превращение всего дифенилметана в димер (тетрафенилэтан), выход которого составляет 90% (кривая 2).

В ходе реакции тетрафенилэтан не превращается полностью в полимерные продукты; выход его, снизившись до 50% (при молярном отношении перекись: углеводород = 2 : 1), остается постоянным при дальнейшем прибавлении перекиси, так же как и выход полимера, достигающий при этом же соотношении 50% (кривая 3).

Такая стабилизация выхода полимера и димера находится, по-видимому, в связи с изменением вязкости среды в ходе реакции. К концу прибавления первого моля перекиси почти весь дифенилметан превращается в димер (тетрафенилэтан), который имеет т. пл. 209—211°, т. е. выше температуры реакции. Масса еще остается жидкой (за счет остатков дифенилметана, понижающих температуру плавления), но вязкость среды сильно повышается. По мере превращения димера в полимер вязкость реакционной массы на определенном этапе реакции уменьшается, так как низкомолекулярные полимеры имеют более низкую температуру плавления (180—190°). За счет снижения вязкости облегчается вступление в реакцию димера, однако он не успевает прореагировать полностью, так

как по прибавлении второго моля перекиси в массе накапливаются полимеры с высоким молекулярным весом, имеющие т. пл. 200°, и вязкость среды вновь повышается. По этой причине добавление перекиси свыше 2,3—2,5 молей на моль дифенилметана по обычной методике становится невозможным в связи с чрезмерным загустеванием всей массы.

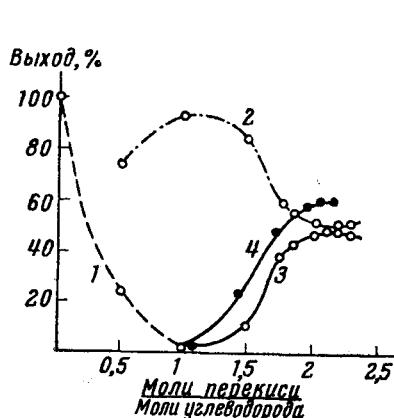


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость выхода продуктов реакции от молярного соотношения перекись: углеводород:

1 — исходный углеводород; 2 — выход димера; 3 — выход полимера; 4 — выход полимера в опытах с разбавлением

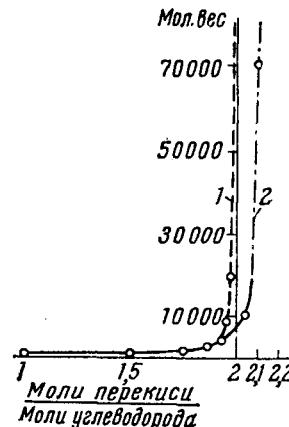


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость молекулярного веса полимера от молярного соотношения перекись: углеводород:

1 — теоретическая кривая; 2 — экспериментальная кривая

Другой вариант методики проведения реакции (реакция с разбавлением) заключается в прибавлении к дифенилметану смеси этого углеводорода с перекисью, составленной так, чтобы выдерживалось нужное соотношение перекись: углеводород. При этом удается значительно понизить вязкость реакционной массы в конце реакции и получить полимер с большим выходом (кривая 4 на рис. 2), чем при реакции без разбавления.

Из рис. 3 видно, что прибавление перекиси сверх двух молей на моль дифенилметана приводит к резкому росту молекулярного веса полимера по кривой, асимптотически приближающейся к оси ординат.

На рис. 3 кривая 1 представляет собой теоретическую кривую изменения молекулярного веса полимера в зависимости от молярного соотношения перекись: углеводород. Эта кривая построена, исходя из допущения, что рост цепи происходит путем удвоения, т. е. из димера образуется тетramer, из тетрамера — октамер и т. д.

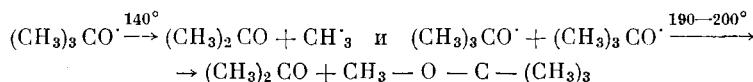
При таком допущении получаем следующую зависимость между числом молей свободных радикалов (N_R) и коэффициентом полимеризации n

$$N_R = 2 - \frac{2}{n}.$$

Перекись третичного бутила в условиях эксперимента распадается по схеме, показанной выше [8,9]. На рис. 3 видно, что экспериментально наблюдаемая кривая 2 имеет такой же характер, как и теоретическая кривая 1.

По-видимому, перекись третичного бутила в данных условиях разлагается таким образом, что из одного моля перекиси вместо двух молей свободных радикалов (схему см. выше) образуется один моль таких радикалов, и соответственно этому максимум молекулярного веса достигается

при расходе перекиси, близком к двум молям на моль углеводорода. На основании данных анализа отгона, представляющего смесь третичного бутилового спирта и ацетона, следует, что из 1 моля перекиси образуется в наших условиях 0,68 моля третичных бутоксильных радикалов (в виде третичного бутилового спирта) и 1,32 моля этих радикалов распадается далее с образованием ацетона (1,32 моля) и метана, который, однако, по данным газового анализа, обнаружен в количестве 0,66 моля, или 50% от теоретического. Отмеченные расхождения возникают, по-видимому, вследствие того, что распад бутоксильных радикалов с образованием ацетона может идти по двум направлениям:



Второе направление, протекающее при более высоких температурах, как это нашли Александрова, Хуан Юй-ли, Праведников и Медведев [14], не связано с образованием метильных радикалов, чем и объясняется «потеря» части метильных радикалов.

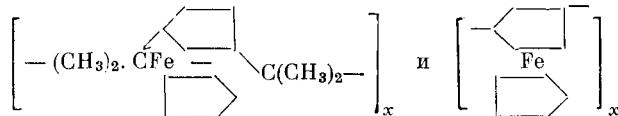
Белл, Боган и Раст нашли, что при инициированном распаде перекиси образуется окись изобутилена [15]. Можно ожидать усиления побочных реакций при протекании их в клетке по мере увеличения вязкости среды [16].

В наших опытах из летучих продуктов реакции мы выделили фракцию с т. кип. 51—53°, соответствующую изобутилметиловому эфиру и окиси изобутилена, появление которых свидетельствует о протекании указанных побочных реакций. По-видимому, наложение этих реакций приводит к непроизводительному расходу 1 моля перекиси.

Аналогичным образом растворимые в бензole полимеры были получены нами и из других соединений (см. таблицу).

В противоположность описанным линейным полимерам при введении в реакцию дитолилметана вместо дифенилметана наряду с линейным полимером, имеющим т. пл. 150—180° и молекулярный вес 2500, образуется в преобладающем количестве нерастворимый в бензole и *n*-крезоле полимер с т. пл. 180—240°, имеющий, по-видимому, сшитую структуру. В таблице показаны и другие соединения, дающие нерастворимые, трехмерные полимеры.

В таблице приводятся также некоторые данные о получении посредством реакции полирекомбинации некоторых элементоорганических соединений, например из дизопропилферроцена, ферроцена и трифенилтри-N-изопропилборазола. Полимеры из дизопропилферроцена описаны нами ранее [1, 2]. Строение этих полимеров, а также полученных в данной работе полимеров из самого ферроцена подтверждено ИК-спектрами, в которых у ферроценовых полимеров имеются максимумы поглощения, характерные для свободного цикlopентадиенильного кольца в области 820, 1000 и 1100 cm^{-1} . Отсюда строение растворимых полимеров будет, вероятно, следующее:



Линейные полимеры ферроцена имеют молекулярный вес от 1000 до 7000 и представляют собой темно-красные порошки с температурой размягчения $\sim 300^\circ$. Эти полимеры растворимы в бензole. Наряду с этими полимерами образуется нерастворимый полиферроцен. При исследовании методом электронного парамагнитного резонанса линейные и сшитые полимеры ферроцена (но не дизопропилферроцена) обнаруживают интенсивный сигнал с шириной линии около 120 эрстед при 20°, свидетельствующий о на-

Полирекомбинация бензилбензоата, ферроцена, метилового эфира фенилуксусной кислоты и других соединений при 200°

Исходное соединение	Молярное отношение перекиси: исходное соединение	Выход, % к исходному		Мол. вес растворимого полимера	Т. пл., °C
		низкомолекулярного продукта	полимера, растворимого в бензоле		
Бензиловый эфир бензойной кислоты	1 : 4 2 : 1 2,7 : 1	45,3 57,0 40,5	16,5 43,0 54,7	— 12 500 430 000 ¹	140—150 159—176 185—200
		Найдено, %: C 80,27; H 5,86 $C_{14}H_{10}O_2$. Вычислено, %: C 80,0; H 5,94			
Метиловый эфир фенилуксусной кислоты	1 : 1 2 : 1 2,5 : 1	78 63 50	2,7 36,5 47,8	1 200 6 300 14 200	160—168 165—185 185—190
		Найдено, %: C 73,43; H 5,75 $C_9H_8O_2$. Вычислено, %: C 72,96; H 5,44			
Метилбензилкетон	1,86 : 1	56	36	30000	210—220
		Найдено, %: C 82,95; H 6,5 C_9H_8O . Вычислено, %: C 81,77; H 6,1			
Дибензил	2,26 : 1 3 : 1	50 27	45 69,2	2500 5100	136—147 170—186
		Найдено, %: C 92,7; H 7,42 $C_{14}H_{12}$. Вычислено, %: C 93,28; H 6,71			
Дифенилметан + <i>n</i> -диизопропилбензол (по 0,1 моля, обработка смеси непрекисью)	2,1 : 1 2,5 : 1 2,75 : 1	39,1 37,5 43,8	56,5 59 55	3 000 6 000 23 000 ¹	70—120 145—160 146—160
		Найдено, %: C 91,23; H 8,33 $C_{25}H_{26}$. Вычислено, %: C 91,96; H 8,03			
2,5-Дихлор- <i>n</i> -ксилол	1 : 1 1,7 : 1	29,2 28	65 62	5000 10000	146—165 175—183
		Найдено, %: C 57,12; H 3,93; Cl 38 $C_8H_6Cl_2$. Вычислено, %: C 55,53; H 3,49; Cl 40,98			
Дурол	1,16 : 1	8,2	15	2000	98—107
Ферроцен	1 : 1 1,4 : 1	11 14	16 7	2500 ¹ 7000	300 300
		Найдено, %: C 65,54; H 5,45; Fe 25,74 $C_{10}H_{10}Fe$. Вычислено, %: C 64,57; H 5,41; Fe 30,02			
Боразол	2 : 1	—	—	Тример, нерастворим в бензоле	∞200
		Найдено, %: C 73,29; H 7,36; B 6,05; N 7,57 Тример. Вычислено, %: C 74,77; H 8,06; B 7,48; N 9,69			
Дитолилимтан	2 : 1	41,7	15,3	2500	150—180 т. пл. не растворимого полимера 180—240° (разл.)
		Найдено, %: C 92,58; H 7,21 $C_{15}H_{16}$. Вычислено, %: C 92,8; H 7,21			
Бензиловый эфир уксусной кислоты	2 : 1 2,3 : 1	73 60	20 14	1240 1700	165—175 170—195

(Продолжение)

Исходное соединение	Молярное отношение перекись: исходное соединение	Выход, % к исходному		Мол. вес растворимого полимера	Т. пл., °С
		низкомолекулярного продукта	полимера, растворимого в бензole		
Диметиловый эфир <i>n,n'</i> -дифенилметандикарбоновой кислоты	1,8 : 1	75,5	—	557	270—300 (димер)
	1 : 1	93,0	3	700	
Дифенилметан	1,57 : 1	57,0	42,5	2 000	186—194
	2,00 : 1	52	47,5	10 000	186—198
	2,1 : 1	51,2	48	70 000	190—200
	2,33 : 1	49	50,6	900 000 ¹	205—220

Найдено, %: С 93,11; Н 6,96.
 $C_{13}H_{10}$. Вычислено, %: С 93,93; Н 6,07.

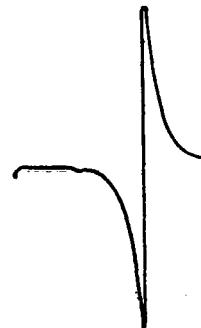
¹ Мол. вес определен светорассеянием и осмометрическим методом.

личии делокализованных электронов (рис. 4). Концентрация неспаренных электронов достигает 10^{21} на 1 г полимера. Исследования электрических и магнитных свойств этих полимеров продолжаются.

При обработке перекисью третичного бутила трифенилтри-N-изопропилборазола получен только растворимый полимер, хотя и с небольшим

молекулярным весом. Интересно отметить, что при помощи реакции полирекомбинации можно получать растворимые полимеры с ароматическими циклами не только в боковой, но и в основной цепи. Так, например, при обработке смеси дифенилметана (0,1 моля) и *n*-дизопропилбензола (0,1 моля) перекисью третичного бутила (0,25 моля) образуется растворимый сополимер, в то время как один *n*-дизопропилбензол превращается в этих условиях почти нацело в нерастворимый продукт. В тех же условиях из 2,5-дихлор-*n*-ксилола получается растворимый в бензole хлорированный аналог поли-*n*-ксилилена. По-видимому, атомы хлора в *o*- положении к метильным группам экранируют их и затрудняют спивку линейных цепей по этим группам. Таким образом, на примере *n*-дизопропилбензола и 2,5-дихлор-*n*-ксилола показано, что при помощи реакции полирекомбинации могут быть получены карбоцепные полимеры с ароматическими кольцами в основной цепи, получение которых при помощи обычных методов полимеризации и поликонденсации невозможно.

Рис. 4. Сигнал ЭПР растворимого полиферроцена



Экспериментальная часть

И с х о д н ы е в е щ е с т в а. Перекись третичного бутила, полученную реакцией изобутилсерной кислоты с H_2O_2 [17], перегоняли в вакууме, т. кип. 39—40°/35 мм (по литературным данным т. кип. 40°/55 мм [17]), d_{4}^{20} 0,7951, n_D^{20} 1,3894 (по литературным данным d_4^{20} 0,7940, n_D^{20} 1,3890 [18]). Содержание перекиси, определенное йодометрически по описанной методике [18], составило 95%. Дифенилметан перегоняли при атмосферном давлении и перекристаллизовывали из спирта, т. пл. 27°, т. кип. 260°/760 мм. Константы остальных компонентов также соответствовали литературным данным.

П р о в е д е н и е о п я т о в и о б р а б о т к а п о л у ч е н ы х р е з у л ь т а т о в. Реакцию проводили по ранее описанной методике [2]. Перекись третичного бутила прикалывали под слой исходного соединения при перемешивании в атмосфере азота при 200°. Летучие продукты реакции в опытах с дифенилметаном конденсировали в двух приемниках, из которых первый охлаждали ледяной водой, а второй — смесь твердой углекислоты с ацетоном. Соединенный конденсат перегоняли на лабора-

торной насадочной колонке. Ацетоп отбирали при 55—57°, третичный бутиловый спирт — при 80—82°. Если после отгонки спирта в остатке обнаруживали перекись, то это количество вычитали из количества введенной в реакцию перекиси. Анализ газообразных продуктов реакции (в случае дифенилметана) проводили методом объемной газовой хроматографии на приборе Х-2. По окончании реакции содержимое колбы разбавляли 200 мл бензола; при этом в случае дифенилметана часть димера (в опытах с соотношением перекись: углеводород меньше 2 : 1) оставалась в осадке и ее отфильтровывали. Полимер из бензольного раствора выделяли двукратным переосаждением метанолом.

От фильтрата отгоняли бензол и метanol. Остаток перекристаллизовывали из бензола для выделения основной части димера и отделения его от примеси низкомолекулярных продуктов. Этот димер объединяли с выделенным ранее. Если при обработке перекисью какого-либо исходного соединения получали смесь трехмерного и растворимого продуктов, то разделение проводили обработкой бензолом (200 мл). Нерастворимую часть отфильтровывали, а из бензольного фильтрата осаждали растворимый полимер.

Молекулярный вес растворимого полимера определяли криоскопически (до 3000), збулиоскопически (до 30000) и методом светорассеяния (>40000).

Для определения структуры полимера исследовали ИК-спектры поглощения, сопоставлявшиеся со спектрами исходных веществ, димеров и полимеров известного строения. Для образцов полимеров с высоким молекулярным весом исследовали зависимость деформации от температуры (термомеханические кривые).

Методика проведения опытов по полирекомбинации дифенилметана с разбавлением реакционной массы исходным углеводородом в ходе реакции с целью замедления роста вязкости была следующая: брали 0,1 моля (16,8 г) дифенилметана, причем 0,033 моля (5,6 г) дифенилметана помещали сразу в реакционную колбу, а 0,066 моля (11,2 г) прикалывали в смеси с рассчитанным на все количество дифенилметана количеством перекиси третичного бутила. Прибор, все остальные условия реакции и обработка полученных продуктов полирекомбинации дифенилметана были такие же, как и в случае обычной методики полирекомбинации, описанной ранее в экспериментальной части.

Выводы

1. Показано, что посредством реакции полирекомбинации могут быть получены растворимые полимеры с большим молекулярным весом, исходя из насыщенных соединений различных классов (углеводороды, сложные эфиры, кетоны).

2. Найдено, что при наличии в исходных соединениях способных к разветвлению групп происходит одновременно образование спиральных, трехмерных структур (*n*-диизопропилбензол, дитолилметан, дурол и др.).

3. Показано, что при помощи реакции полирекомбинации из смеси двух различных исходных компонентов образуются сополимеры.

4. Доказано, что полимер, полученный при реакции полирекомбинации дифенилметана, является полидифенилметиленом.

5. Сформулирована математическая зависимость между коэффициентом полимеризации и числом молей перекиси, необходимым для достижения данного молекулярного веса. Показано, что имеется хорошее соответствие между молекулярным весом, найденным экспериментально и вычисленным по предложенной формуле.

6. Найдено, что при помощи реакции полирекомбинации могут быть получены элементоорганические полимеры, включающие в основную цепь группу ферроцена и боразольный цикл, а также карбоценовые полимеры, содержащие бензольные кольца в основной цепи.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 X 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова, Докл. АН СССР, **121**, 299, 1958.
2. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова, Высокомолек. соед., **1**, 938, 1959.
3. Н. Мс Вау, О. Тискер, А. Миллиган, J. Organ. Chem., **19**, 1003, 1954.
4. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 183.
5. В. Хюкель, Теоретические основы органической химии, Изд. ин. лит., М., 1955, стр. 139.

6. Technique of organic chemistry, v. IX, Chemical applications of spectroscopy, New York, 1956, p. 391.
7. G. A. Russell, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1047, 1956.
8. J. H. Raley, F. F. Rust, W. E. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 88, 1336, 1948.
9. J. H. Brook, Trans. Faraday Soc., **53**, 327, 1957.
10. K. M. Johnston, G. H. Williams, Chem. and Chem. Ind. 1958, № 11, 328.
11. F. Rust, F. Seubold, W. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 3258, 1948.
12. M. Gomberg, Ber., **36**, 376, 1903.
13. K. Ziegler, Liebigs Ann., **551**, 187, 1942.
14. Ю. А. Александрова, Хуан Юй-ли, А. П. Праведников, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **123**, 1029, 1958.
15. E. Bell, F. Rust, W. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 337, 1950.
16. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусламский, Е. Б. Миловская, Ч. П. Белоновская, Докл. АН СССР, **120**, 783, 1958.
17. N. A. Milas, S. A. Harriss, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 2434, 1938; N. A. Milas, D. M. Surgenor, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 205, 1946.
18. F. H. Dickey, G. H. Raley и др., Industr. and Engng Chem., **41**, 1673, 1949.

SYNTHESIS OF NEW TYPES OF LINEAR POLYMERS

V. V. Korshak, S. L. Sosin, V. P. Alekseeva

S u m m a r y

In extension of previous work a study has been undertaken of the polyrecombination of a number of compounds, primarily of the alkaryl series and of their derivatives. It has been shown that when such compounds as diphenylmethane, benzyl benzoate, 2,5-dichloro-*p*-xylene, etc. are treated with tert-butyl peroxide linear polymers are formed that (in the case of polydiphenylmethane) attain molecular weights of 900000. From IR spectra it has been found that the structure of the polymer corresponds to polydiphenylmethylene. It has been shown that as a result of the polyrecombination reaction copolymer, e. g. of *p*-diisopropylbenzene and 2,5-dichloro-*p*-xylene may be obtained. A new type of organoelementary polymers, namely polyferrocene, in which delocalized electrons have been revealed by the EMR method, has been synthesized.