

анализа, ПМР-, ИК-спектрами и методами ГЖХ и ТСХ. Выход продуктов окисления представлен в таблице.

При окислении циклогексена с выходом 60 % образуется транс-2-хлорциклогексилперхлорат, физико-химические характеристики которого полностью совпадают с описанным ранее [4]. В продуктах реакции присутствует не более 2 % циспроизводного.

Продуктами окисления 1-гексена являются 1-хлор-2-перхлорокси-гексан (30—35 %) и 1-хлор-2-ацетоксигексан (до 15,3 %). Таким образом, данная реакция — это стереоспецифический и региоселективный процесс. Применение в качестве окислителя Pb_3O_4 значительно упрощает метод получения органических ковалентносвязанных перхлоратов — нового класса органических соединений.

ПМР-спектры снимали на ЯМР-спектрометре «Bruker WP-200» (200 МГц) и «Tesla BS-467» (60 МГц), ИК-спектры — на спектрометре «UR-20» и «Specord 75-IR». Продукты реакции анализировали на хроматографе ЛХМ-80 на колонках: 5 % OV-17 (2000×3 мм), 7 % ПЭГА и 5 % SE-30 (1000×3 мм), носитель — Chromaton N-AW, газ-носитель — гелий.

Окисление алкенов в системе $Pb^{4+}-Cl-CH_2COOH-HClO_4$ проводили следующим образом. 0,65 ммоль $Pb(OAc)_4$ и 0,325 ммоль $CuCl_2$ растворяли при встряхивании в смеси 3 мл $HOAc$ и 6 мл концентрированной $HClO_4$, прикапывали 0,65 ммоль алкена. После окончания реакции приливали 10 мл H_2O и экстрагировали гексаном и эфиром (в случае стирола — бензолом и эфиром). Для ГЖХ экстракцию продуктов окисления циклогексена и 1-гексена проводили через 2 ч (перхлораты гидролизвались до соответствующих хлоргидринов).

2-Хлорциклогексилперхлорат. Т. разл. 120°, ПМР (200 МГц, $CDCl_3$, TMC): 4,90 д.т. (1H, $HC-OClO_3$, $J=4$ Гц, $J=7,6$ Гц, $W=19,0$ Гц), 4,01 д.т. (1H, $H-C-Cl$, $J=4$ Гц, $J=7,6$ Гц, $W=19,4$ Гц); ИК-спектр (CCl_4), cm^{-1} : 2945, 2845, 1450 ($-CH_2-$) 1265 о.с., 1232 о.с. ($Cl-O$) [4].

Найдено, %: Cl 31,7. $C_6H_{10}Cl_2O_4$. Вычислено, %: Cl 32,7.

1-Хлор-2-перхлороксигексан. Т. разл. 125°, ПМР (60 МГц, CCl_4 , ГМДС внеш. ст.): 5,25 м (1H, $HC-OClO_3$), 4,08 д (2H, CH_2-Cl , $J=5$ Гц); ИК-спектр (CCl_4), cm^{-1} : 2955, 2925, 1450 ($CH_3-(CH_2)_3$); 1260, 1220 о.с. ($Cl-O$).

Найдено, %: Cl 31,8. $C_6H_{12}Cl_2O_4$. Вычислено, %: Cl 32,4.

1. Сергачев Ю. А., Гуцуляк Р. Б. Эффективность связывания слабых нуклеофилов в реакции окисления циклогексена // Укр. хим. журн.— 1985.— 51, № 4.— С. 446—448.
2. Перхлорат-анион как нуклеофил в завершающей стадии электрофильного присоединения: Получение стабил. перхлората / Н. С. Зефилов, А. С. Козьмин, В. Н. Кирич и др. // Журн. орган. химии.— 1978.— 14, № 12.— С. 2615.
3. Новая реакция — сопряженное электрофильное перхлорирование олефинов / Н. С. Зефилов, А. С. Козьмин, В. В. Жданкин и др. // Там же.— 1980.— 16, № 5.— С. 1085—1086.
4. Lithium perchlorate as a reagent for organic perchlorates via electrophilic additions of halogens and nitronium tetrafluoroborate to olefins / N. S. Zefirov, A. S. Kozmin, V. V. Zhdankin, A. V. Nikulin // J. Org. Chem.— 1982.— 47.— P. 3679—3684.

Ин-т орган. химии АН УССР, Киев

Поступила 15.04.85

УДК 547.572+541.651+539.196

22

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КЕТОНОВ И ДИКЕТОНОВ, ПРОИЗВОДНЫХ ДИБЕНЗОФУРАНА

С. Н. Коваленко, В. М. Никитченко, В. Ф. Лаврушин

В работах [1, 2] описаны электронные спектры непредельных кетонов и дикетонов, содержащих ядра дифенилметана, дифенилоксида, дифениламина, и предпринята попытка интерпретировать природу электронных переходов в рамках полуэмпирического метода ППП.

В настоящей работе рассматриваются спектры поглощения непредельных кетонов и дикетонов, производных дибензофурана, с целью выяснения природы электронных переходов в кросс-сопряженных системах и изучения характера взаимодействия арильных фрагментов (хромофоров) через мостиковые гетероатомные структуры с фиксированной бифениленовой основой.

Все рассматриваемые непредельные кетоны и дикетоны, с учетом интенсивности экспериментальных полос и их реакции на переход от нейтрального растворителя (диоксан) к полярному (хлороформ), в области 220—450 нм имеют три-четыре интенсивных полосы поглощения $\pi-\pi^*$ -электронных переходов (табл. 1, рис. 1).

Характерной особенностью структуры исследуемых соединений является наличие в них одной или двух карбонильных групп (К), через

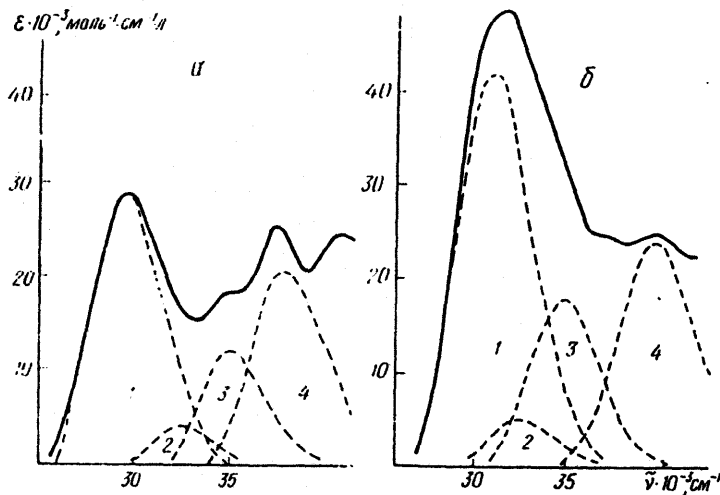
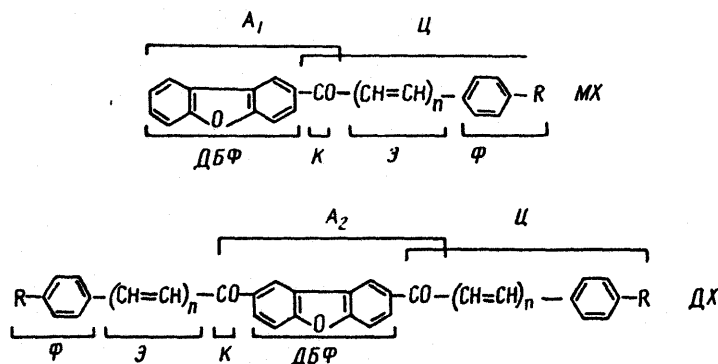


Рис. 1. Графический анализ спектров поглощения соединений III (а) и VII (б).

которые осуществляется кросс-сопряжение фрагментов. Исходя из этого, следует полагать, что в молекулах монохалконов (МХ) можно выделить два (A_1 и Π), а в молекулах дихалконов (ДХ) три слабосвязанных фрагмента




Как следует из работы [3], взаимодействие фрагментов в молекулах МХ должно проявляться в преимущественной локализации электронных переходов на одном из них — 2-ацетилдибензофурановом (A_1) или R-циннамоильном (Π). Аналогичное взаимодействие будет наблюдаться и в молекулах ДХ между A_2 и Π . Однако наряду с ним в молекулах ДХ может проявляться также взаимодействие двух одинаковых хромофоров (Π), приводящее к «расщеплению» электронных переходов и перераспределению их интенсивности [4]. Фрагмент A_2 в данном случае естественно рассматривать как мостиковую гетероатомную структуру, через которую осуществляется взаимодействие фрагментов (Π).

Из табл. 1 видно, что введение в фенильное ядро (Ф) донорных заместителей (для МХ и ДХ) приводит к значительному батохромному сдвигу длинноволнового максимума, обусловленного смещением под действием заместителей p -полосы циннамоильного фрагмента (ср. I с

Т а б л и ц а 1

Спектральные характеристики и результаты графического разложения спектров соединений I—XVI

	Соединение	λ, нм (ε·10 ⁻³)			Соединение	λ, нм (ε·10 ⁻³)		
		Диоксан	Результаты графического разложения	Хлороформ		Диоксан	Результаты графического разложения	Дихлорэтан
		Монохалконы				Дихалконы		
Фенил	I	300(31,8)	316(25,0)	302(28,6)	VII	316(49,2)	323(42,0)	328(60,7)
		269(25,7)	308(4,0)	272(24,6)		254(15,5)	306(5,0)	
		250(18,0)	286(7,0)	248(17,4)			288(18,0)	
			268(22,0)			252(24,1)		
4-Толил	II	321(31,8)	324(25,0)	325(35,0)				
		268(22,4)	309(6,0)	272(26,0)				
		248(21,6)	287(10,0)	248(21,4)				
			265(18,0)					
4-Анизил	III	339(29,0)	339(29,0)	340(24,8)	VIII	340(50,0)	340(50,0)	342(54,6)
		284(18,5)	308(4,0)	270(27,8)		261(45,6)	310(6,0)	266(36,6)
		268(25,5)	285(12,0)	246(26,5)			288(17,0)	247(32,5)
		245(24,8)	263(20,6)				258(41,6)	
4-Диметил-аминофенил	IV	403(26,0)	405(25,9)	420(31,0)	IX	405(66,4)	406(66,4)	
		265(32,5)	360(5,0)	285		265(56,4)	350(4,6)	
			313(7,0)	(30,0)*			309(10,0)	
			288(13,8)				283(22,0)	
			267(25,0)				261(48,4)	
4-Хлорфенил	V	315(34,6)	319(30,0)	319(32,0)	X	317(61,6)		319(53,2)
		270(23,0)	308(5,0)	275(23,6)		267(33,3)		270(30,2)
		250(18,4)	290(7,0)	248(17,5)				
			270(20,0)					
4-Бромфенил					XI	318(62,2)	323(56,0)	319(57,2)
						265(36,4)	308(8,0)	270(24,9)
4-Нитрофенил	VI	319(32,0)	329(24,0)	323(33,4)			286(20,0)	
			313(8,0)	305(31,3)			261(30,0)	
			289(16,0)	288(27,5)	XII	317(45,0)		
			268(12,0)			248(41,8)		
Фенил	XIII	347(46,4)	347(42,0)		XIV	347(65,0)	347(65,0)	
		274(23,2)	317(8,0)			275(36,5)	310(8,0)	
			290(11,0)				290(12,0)	
			274(16,0)				275(25,0)	
4-Анизил	XV	370(31,3)	370(31,0)		XVI	368(65,5)	368(65,5)	
		272(25,0)	315(7,0)			270(40,0)	315(8,0)	
			287(14,0)				290(19,0)	
			270(20,5)				270(32,0)	

* Измерения проведены в этаноле.

II, III, IV и VII с VIII, IX). При введении в фенильное ядро акцепторных заместителей, значение длинноволнового максимума остается практически неизменным. Наблюдающееся аномально низкое значение для величины длинноволнового максимума соединения I, вероятнее всего, является результатом значительного перекрыwania полос циннамольного (ρ , α) и дибензофуранового (α , α^* и ρ) фрагментов. Введение заместителей в фенильное ядро и переход к дихалконам приводит к

раздвижению полос, и поэтому в этих соединениях экспериментальный длинноволновый максимум более точно соответствует положению *p*-циннамоильной полосы. Более надежную информацию о положении полос можно получить, исходя из анализа спектров поглощения винилогов халкона ($n=2$), в которых *p*-полоса фрагмента Ц (вследствие значительного батохромного сдвига) удалена от области поглощения фрагмента А₁(А₂). Выводы о влиянии различных заместителей на окраску дибензофурановых аналогов МХ и ДХ достаточно хорошо согласуются с описанными ранее эффектами на других сериях кетонов и дикетонов [1, 2].

Для выяснения числа интенсивных полос, оценки сил осцилляторов отдельных переходов были графически выделены полосы поглощения МХ и ДХ дибензофуранового ряда. Кривые поглощения считались асимметричными и предполагалось, что их можно описать уравнением, предложенным в работе [5]. Проведенное в соответствии с этим графическое разложение спектра соединения I позволило обнаружить четыре индивидуальные полосы (табл. 1). Такое отнесение находит дальнейшее подтверждение в графическом разложении метокси- и диметиламинопроизводных (III и IV), а также винилога дибензофуранового халкона (XIII).

Для дибензофурановых дихалконов природа полос сохраняется той же, что и в случае монохалконов, с той лишь разницей, что происходит батохромный сдвиг *p*-циннамоильной полосы и перераспределение интенсивности переходов, но они незначительны, поэтому «расщепления» полос в данном случае практически не наблюдается. Отметим также, что интенсивность *p*-циннамоильной полосы в случае ДХ возрастает примерно вдвое по сравнению с таковой для соответствующих монохалконов.

Природу экспериментально наблюдаемых и графически выделенных полос обсуждали на основе расчетных данных, полученных по программе, реализующей полуэмпирический вариант метода МО [6]. Расчет выполняли с учетом 49 однократно возбужденных конфигураций с введением приближения «варьируемого β». Значение потенциала ионизации *I* и сродство к электрону *A* были взяты из работы [7]. Величину двухцентровых интегралов межэлектронного отталкивания оценивали по Матаго—Нишимото [8]. В качестве геометрических моделей принимали плоские трансконформеры с S-цисконфигурацией; все углы между связями равны 120°, длины связей в бензольном кольце одинаковы.

Электронные переходы охарактеризованы нами переносом заряда между фрагментами молекул, о величине и направлении которого судят по результатам сопоставления алгебраических сумм Δ*R*_{μν} на атомах соответствующих фрагментов и степени локализации электронных переходов на фрагментах [3] (табл. 2 и 3).

Таблица 2
Энергии Δ*E*, силы осцилляторов *f* и поляризация переходов в соединениях I, VII

Переход	Соединение I			Соединение VII		
	Δ <i>E</i> , см ⁻¹ ·10 ³	<i>f</i>	φ°	Δ <i>E</i> , см ⁻¹ ·10 ³	<i>f</i>	φ°
Ψ ₀ —Ψ ₁	33,99	0,068	64	35,09	2,381	90
Ψ ₀ —Ψ ₂	35,43	1,309	81	35,73	0,013	360
Ψ ₀ —Ψ ₃	36,68	0,003	21	36,56	0,023	180
Ψ ₀ —Ψ ₄	38,03	0,043	292	37,65	0,195	270
Ψ ₀ —Ψ ₅	38,97	0,0176	194	38,62	0,001	265
Ψ ₀ —Ψ ₆	41,58	0,501	90	38,62	0,010	359
Ψ ₀ —Ψ ₇	—	—	—	40,73	0,143	180
Ψ ₀ —Ψ ₈	—	—	—	40,97	0,013	90
Ψ ₀ —Ψ ₉	—	—	—	42,35	0,663	270

Для надежности отнесения выделенных полос был проведен графический анализ и изопараметрический расчет ЭСП отдельных фрагментов, в частности дибензофурана, 2-ацетил и 2,8-диацетилдибензофурана, коричневого альдегида и др. При отнесении полос руководствовались численным соответствием энергии перехода соответствующей полосы и качественным сходством в интенсивностях этих переходов.

На основании проведенных расчетов полосы поглощения интерпретировали следующим образом. Полоса 1 соединения I (рис. 2, а) была отнесена к переходу $\Psi_0-\Psi_2$, локализованному на циннамоильном

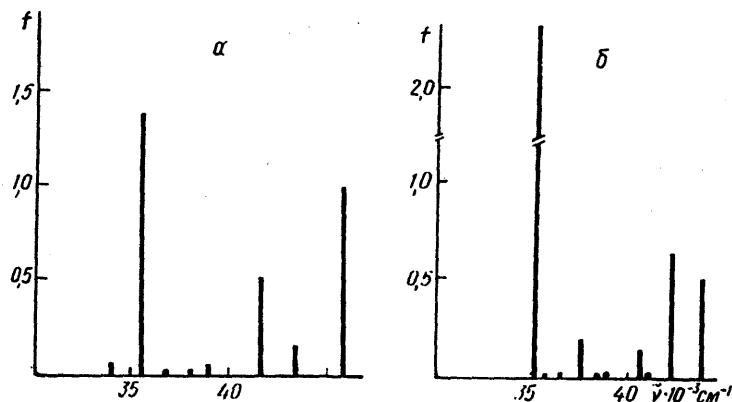


Рис. 2. Рассчитанные π -электронные спектры соединений I (а) и VII (б). На оси абсцисс отмечены переходы с $f > 0,01$.

(71 %) фрагменте, и рассматривалась как полоса переноса заряда ($0,2 e$) с группировки $C_6H_5-CH=CH-$ на карбонильную группу. Полоса 2 была отнесена к $\Psi_0-\Psi_1$ переходу, который локализован на дибензофурановом (92 %) фрагменте. Изменение последовательности расположения двух первых рассчитанных переходов по отношению к

Таблица 3
Локализация электронных переходов ($L, \%$) и перенос заряда ΔP^* при переходах $\Psi_0-\Psi_k$ соединений I и VII

Фрагмент	Соединение I				
	$\Psi_0-\Psi_1$	$\Psi_0-\Psi_2$	$\Psi_0-\Psi_3$	$\Psi_0-\Psi_4$	$\Psi_0-\Psi_5$
	$L, \% (\Delta P)$				
ДБФ	91,0(-111)	24,2(-81)	69,2(-259)	78,3(-227)	87,4(-175)
К	6,3(+93)	14,9(+264)	13,5(+165)	10,6(+129)	4,1(+45)
Э	1,7(+14)	32,2(-20)	9,6(+90)	6,5(+81)	5,6(+95)
Ф	1,0(+4)	28,7(-163)	7,7(+4)	4,6(+17)	2,9(+35)
Тип перехода	ДБФ→К(α_A)	ФЭ→К(ρ_B)	ДБФ→КЭ ($\alpha_A^* + \rho_A$)		ДБФ→Ц (β_A)

Фрагмент	Соединение VII			
	$\Psi_0-\Psi_1$	$\Psi_0-\Psi_2$	$\Psi_0-\Psi_3$	$\Psi_0-\Psi_4$
	$L, \% (\Delta P)$			
ДБФ	32,8(-130)	82,8(-202)	11,0(+10)	48,6(-212)
2К	14,9(+268)	10,4(+158)	13,6(+220)	17,8(+172)
2Э	25,3(+29)	4,6(+46)	34,4(-14)	16,6(+86)
2Ф	27,0(-167)	2,2(-2)	40,0(-216)	17,0(-46)
Тип перехода	2Ф→2К (ρ_{B_1})	ДБФ→2К (α_A)	2Ф→2К (ρ_{B_2})	ДБФ→2К (α_A^*)

* Приведен в скобках.

выделенным (графически) полосам возникает, вероятно, за счет близости энергий поглощения α -полосы 2-ацетилдibenзофуранового и p -полосы циннамоильного фрагментов, что затрудняет их графическое разложение. Однако на примере диметиламинопроизводного (IV) по виду суммарной полосы можно с большей точностью найти расположение составляющих полос и тем самым достаточно точно определить положение дibenзофурановых переходов и для других соединений этого ряда.

Переход Ψ_0 — Ψ_3 является бензольным (87,7 %) и малоинтенсивным, поэтому в эксперименте не наблюдается. Переходы Ψ_0 — Ψ_4 и Ψ_0 — Ψ_5 располагаются рядом, они однотипны и локализованы на дibenзофурановом фрагменте (69,9 и 78,1 % соответственно) и отличаются от Ψ_0 — Ψ_1 и Ψ_0 — Ψ_6 лишь большей степенью участия в переходе карбонильной группы (локальный вклад карбонильной группы в возбуждение 9,8 и 8,6 % соответственно, тогда как для Ψ_0 — Ψ_1 и Ψ_0 — Ψ_6 этот вклад составляет 6,0 и 3,2 %). Из-за незначительной разницы энергий этих переходов в экспериментальном спектре наблюдается только одна полоса. В данном случае им соответствует графически выделенная полоса 3. Переход Ψ_0 — Ψ_6 на 80,9 % локализован на дibenзофурановом фрагменте и, вероятно, соответствует графически выделенной полосе 4.

Достаточно хорошее согласие расчетных данных с экспериментом мы получили для соединений III (рис. 1, а) и IV. Квантово-химический расчет подтверждает, что bathochromные сдвиги претерпевают лишь переходы циннамоильного и бензольного характера, в то время как переходы, за которые ответственен дibenзофурановый фрагмент, своего положения не изменяют. Мы считаем, что возникновение «новых» переходов для соединения IV обусловлено внутримолекулярным переносом заряда с R-бензольного фрагмента на дibenзофурановый.

Квантово-химический расчет, проведенный на примере соединения VII (см. табл. 2 и 3, рис. 2, б) и других дихалконов, показал, что все переходы циннамоильного и R-бензольного характера претерпевают незначительное расщепление ($\Delta\bar{\nu} = 500$ — 1500 см⁻¹), и поэтому графически выделенным полосам, которые интерпретированы как циннамоильные или бензольные, соответствует два перехода. Это позволило нам отнести переходы Ψ_0 — Ψ_1 и Ψ_0 — Ψ_3 , локализованные на 60,2 и 86,7 % соответственно на циннамоильных фрагментах, к графически выделенной полосе 1 соединения VII (рис. 1, б). Графически выделенную полосу 2 мы отнесли к Ψ_0 — Ψ_2 переходу, на 82,8 % локализованному на дibenзофурановом фрагменте.

В отличие от монохалконов дibenзофурановые переходы в дихалконах удалены друг от друга, и поэтому можно считать, что графически выделенной полосе 3 соответствует переход Ψ_0 — Ψ_4 , который локализован преимущественно на дibenзофурановом фрагменте (вклад карбонильных групп в возбуждение на 2,8-диацетилдibenзофурановом фрагменте составляет 9,6 %). Полосу 4 мы отнесли к переходу Ψ_0 — Ψ_9 , локализованному на дibenзофурановом фрагменте. Как и в случае монохалконов, bathochromный сдвиг претерпевают лишь циннамоильные и бензольные полосы, а переходы, локализованные в пределах ядра дibenзофурана, своего положения не изменяют.

Из полученных экспериментальных и теоретических данных можно сделать вывод, что фрагменты моно- и дихалконов дibenзофуранового ряда сохраняют свою локальность, а электронное взаимодействие между ними выражено незначительно.

1. Чуев В. П., Никитченко В. М., Лаврушин В. Ф. Природа полос электронных спектров поглощения непредельных дикетонов // Укр. хим. журн.— 1984.— 50, № 1.— С. 75—81.
2. Никитченко В. М., Чуев В. П., Лаврушин В. Ф. Природа полос электронных спектров поглощения непредельных кетонов // Там же.— 1983.— 49, № 11.— С. 1211—1217.
3. Лузанов А. В. Структура электронного возбуждения молекул в квантовохимических моделях // Успехи химии.— 1980.— 49, № 11.— С. 2086—2117.
4. Киприанов А. И. Спектры поглощения органических красителей, содержащих в молекуле два хромофора // Там же.— 1971.— 40, № 7.— С. 1283—1308.

5. Siano D. P., Metler D. E. Band shapes of electronic spectra of complex molecules // J. Chem. Phys.—1969.— 51, N 5.— P. 1856—1861.
6. Методы расчета электронной структуры и спектров молекул / Ю. А. Кругляк, Г. Г. Дядюша, В. А. Куприевич и др.— Киев: Наук. думка, 1969.— 307 с.
7. Belingsley F. P., Bloor J. E. Theoretical studies on the electronic spectra of substituted aromatic molecules // Theor. chim. acta.—1968.— 11, N 4.— P. 325—343.
8. Mataga N., Nashimoto K. Electronic structure and spectra nitrogen heterocycles // Z. Phys. Chem.—1967.— 13, N 1.— P. 140—147.

Харьк. ун-т

Поступила 28.08.84

УДК 541.127+547.53

СОВМЕСТНОЕ ОКИСЛЕНИЕ КУМОЛА С ДУРОЛОМ И *n*-КСИЛОЛОМ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

И. А. Опейда, В. Г. Калоерова, А. Г. Матвиенко

Влияние среды на скорость и константы скорости окисления индивидуальных органических соединений изучалось неоднократно [1]. Показано, что на кинетические параметры радикально-цепных реакций окисления существенное влияние оказывают специфическая [2, 3] и неспецифическая [4, 5] сольватации реагирующих частиц растворителем. Влияние среды на кинетические параметры r_1 , r_2 , φ реакций совместного окисления изучено в гораздо меньшей степени [6].

Цель настоящей работы — оценить роль среды в реакциях соокисления алкилароматических углеводородов. В качестве объектов исследования были выбраны системы кумол — дурол и кумол — *n*-ксиллол, компоненты которых представляют собой крайние случаи в ряду алкилароматических углеводородов, так как окисляются по первичным и третичным связям соответственно. Кроме того, параметры совместного окисления этих систем определяются с достаточной точностью [7].

В качестве растворителей были использованы хлорбензол, нитробензол, ацетонитрил, ацетофенон, пиридин, диметилсульфоксид, уксусный ангидрид, уксусная кислота и третбутиловый спирт. Выбранные растворители характеризовались широким интервалом изменения параметров сольватации [8], а также устойчивостью к окислению в условиях эксперимента.

Скорость окисления бинарных смесей кумола (R_1H) с дуролом и *n*-ксиллолом (R_2H) в растворителях (S) измеряли по поглощению кислорода при температуре 348 К и давлении 1013 гПа на газометрической установке, описанной в работе [9]. Скорость поглощения кислорода рассчитывали с учетом поправок на выделение азота при распаде инициатора — азодиизобутиронитрила (АИБН) на выделение кислорода при рекомбинации пероксирадикалов и поглощение кислорода радикалами инициатора [10]. Все опыты были проведены при концентрации АИБН, равной 0,02 моль/л. Скорость иницирования W_i рассчитывали по данным работы [11]. Очистку инициатора, алкилбензолов и растворителей проводили по известным методикам [11—12].

Зависимости скорости окисления W бинарных смесей при соотношении $(R_1H+R_2H) : S = 1 : 2$ от их состава приведены в табл. 1, 2.

Обработка экспериментальных данных по уравнению (1) [13] с помощью программы, описанной в работе [14], показала, что данное уравнение с удовлетворительной точностью описывает зависимость скорости окисления от состава

$$W = W_i^{1/2} \frac{r_1 [R_1H]^2 + 2 [R_1H] [R_2H] + r_2 [R_2H]^2}{\left(\frac{r_1^2}{b^2} [R_1H]^2 + 2\varphi \frac{r_1 \cdot r_2}{b_1 \cdot b_2} [R_1H] [R_2H] + \frac{r_2^2}{b_2^2} [R_2H]^2 \right)^{1/2}}, \quad (1)$$

где $b_i = k_{p_{ii}} / (k_{i_{ii}})^{1/2}$; $r_i = k_{p_{ii}} / k_{p_{ij}}$; $\varphi = k_{t_{12}} / (k_{t_{11}} k_{t_{22}})^{1/2}$, $i = j = 1, 2$.