ISSN 2518-1653 (online)
vestnik.donntu.org

ДОНЕЦКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ВЕСТНИК

№2 (24) 2021 г.

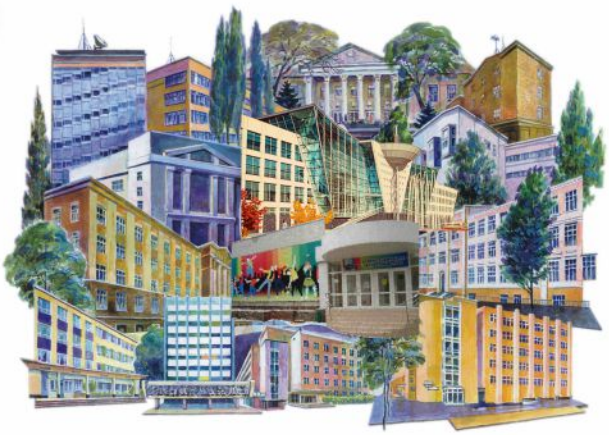






ДОНЕЦКОМУ НАЦИОНАЛЬНОМУ ТЕХНИЧЕСКОМУ УНИВЕРСИТЕТУ

100 лет



НАУЧНЫЕ ИЗДАНИЯ Донецкого национального технического университета



Международный научно-технический журнал «Вестник Донецкого национального технического университета»

Свидетельство о регистрации СМИ ААА №000133, выдано 27.05.2017 г.
Приказ МОН ДНР № 1144 от 07.11.2017 г. о включении в перечень рецензируемых научных изданий ВАК ДНР
Лицензионный договор с РИНЦ № 425-07/2016 от 14.07.2016 г.

Периодичность – 4 раза в год

Научные направления:
05.02 Машиностроение и машиноведение;
05.05 Транспортное, горное и строительное машиностроение;
05.09 Электротехника;
05.16 Металлургия и материаловедение;
05.17 Химическая технология.

Подробная информация - http://vestnik.donntu.org



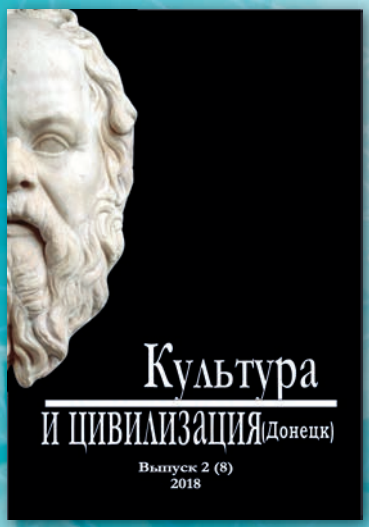
Международный сборник научных трудов «Прогрессивные технологии и системы машиностроения»

Свидетельство о регистрации СМИ ААА №000125 от 20 апреля 2017 г. (сетевое издание)
Свидетельство о регистрации СМИ ААА №000147 от 20 июня 2017 г. (печатное издание)
Приказ МОН ДНР №744 от 24.07.2017 г. о включении в перечень рецензируемых научных изданий ВАК ДНР
Лицензионный договор с РИНЦ № 177-04/2013 от 12.04. 2013 г.

Периодичность – 4 раза в год

Научные направления:
05.02 Машиностроение и машиноведение.

Подробная информация - http://ptsm.donntu.org



Научный журнал «Культура и цивилизация (Донецк)»

Свидетельство о регистрации СМИ ААА №000143 от 20.06.2017 г.
Приказ МОН ДНР №1134 от 01.11.2016 г. о включении в перечень рецензируемых научных изданий ВАК ДНР
Лицензионный договор с РИНЦ № 425-07/2016 от 14.07.2016 г.

Периодичность – 4 раза в год

Научные направления:
09.00 Философские науки;
23.00 Политология.

Подробная информация - http://cic.sgi.donntu.org

Вестник ДонНТУ №2(24)'2021

международный научно-технический журнал

Учредитель и издатель: *ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет» (Донецк)*

Главный редактор
Маренич К.Н. (д.т.н., проф.)*

Зам. главного редактора
Булгаков Ю.Ф. (д.т.н., проф.)*

Редакционный совет:
Артюх В. Г. (д.т.н., проф.)
Беломеря Н.И. (к.т.н., доц.)*
Бершадский И.А. (д.т.н., проф.)*
Бирюков А.Б. (д.т.н., проф.)*
Горбатко С.В. (к.т.н., доц.)*
Горбатюк С. М. (д.т.н., проф.)*
Дедовец И.Г. (к.т.н., доц.)*
Еронько С.П. (д.т.н., проф.)*
Захаров Н.И. (д.т.н., доц.)*
Ковалев А.П. (д.т.н., проф.)*
Кожевникова И.А. (д.т.н., доц.)
Кондрахин В.П. (д.т.н., проф.)*
Кононенко А.П. (д.т.н., проф.)*
Куренный Э.Г. (д.т.н., проф.)*
Сотников А.Л. (д.т.н., доц.)*
Ченцов Н.А. (д.т.н., доц.)*
Шабаев О.Е. (д.т.н., проф.)*
Шаповалов В.В. (д.х.н., проф.)*
Яковченко А.В. (д.т.н., проф.)*
** - штатные сотрудники учредителя*

Адрес: 28301, г. Донецк, ул. Артема, 58
Телефон +380 (62) 301-07-89
Эл. почта: vestnikdonntu@gmail.com
Интернет: vestnik.donntu.org

Вестник ДонНТУ
2021. №2(24)

ISSN 2518-1653 (online)

Издается с января 2016 г.
Периодичность издания: 4 раза в год

Свидетельство
о государственной регистрации
Серия ААА № 000133 от 27.05.2017

За содержание статей и их оригинальность несут ответственность авторы. Мнение редакции может не совпадать с мнением авторов. За содержание рекламных материалов ответственность несет рекламодатель.

Подписано к печати
по решению Ученого Совета
ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет»
Протокол №6 от 25.06.2021

Формат 60×84$^{1/8}$. Заказ 0621.
Изд-во «Донецкая политехника», 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ТРАНСПОРТНОЕ, ГОРНОЕ И СТРОИТЕЛЬНОЕ МАШИНОСТРОЕНИЕ

Н.Г. Афендиков, О.Ф. Ларионов
Формирование динамической вертикальной составляющей нагрузки в буровом ставе шарошечного бурильного станка 3

ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

И.Б. Гуляева, М.К. Маренич
Управление коммутацией в цепи нейтрали вторичной обмотки трансформатора подстанции как способ повышения эффективности защитного отключения сети 9

К.Н. Маренич, И.Я. Чернов, Е.В. Золотарев
Обоснование структуры и алгоритмов функционирования системы автоматического ограничения перенапряжений в составе шахтной трансформаторной подстанции 17

О.Н. Шарнопольская, К.Н. Маренич
Анализ факторов целесообразности применения средств электрогенерации на основе возобновляемых источников в условиях Донбасса 27

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

О.М. Заречная, В.А. Михайлов
Нековалентные взаимодействия в синтезе ковалентносвязанных гетероатомных соединений. II. Бромирование метилкетонов 34

ИНФОРМАЦИЯ

Требования к статьям, направляемым в редакцию 52

Информация об издании

– На страницах журнала публикуются научные статьи фундаментального и прикладного характера, информация о конференциях, семинарах и выставках; освещается деятельность ведущих научно-исследовательских и проектных институтов, промышленных предприятий и коммерческих организаций, технопарков.
– Журнал оказывает информационную поддержку в продвижении на рынок конкурентоспособной наукоемкой продукции, проектов, научно-технических разработок и высоких технологий в различных областях промышленности.
– Журнал распространяется бесплатно в эл. виде посредством сети Интернет; принимает участие в научных конференциях и выставках.
– Журнал включен в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ). Интернет: elibrary.ru
– Журнал включен в перечень рецензируемых научных изданий Высшей аттестационной комиссии (ВАК) ДНР. Интернет: vak.mondnr.ru
– Редакция журнала принимает к публикации и осуществляет рецензирование рукописей статей по химическим и техническим наукам и следующим группам специальностей: 05.02 – Машиностроение и машиноведение; 05.05 – Транспортное, горное и строительное машиностроение; 05.09 – Электротехника; 05.16 – Металлургия и материаловедение; 05.17 – Химическая технология.

VESTNIK DONNTU №2(24)'2021

international scientific-technical journal

Founder and publisher *Donetsk National Technical University (Donetsk)*

Editor-in-chief
Marenych K.N. (Dr. Sci. (Eng.), Prof.)*

Deputy Editor-in-chief
Bulgakov Y.F. (Dr. Sci. (Eng.), Prof.)*

Editorial council:
Artyukh V. G. (Dr. Sci. /Eng./, Prof.)
Belomerya N. I. (Cand. Sci. /Eng./, Assoc. Prof.)*
Bershadsky I. A. (Dr. Sci. /Eng./, Prof.)*
Biryukov A.B. (Dr. Sci. /Eng./, Prof.)*
Gorbatko S. V. (Cand. Sci. /Eng./, Assoc. Prof.)*
Gorbatyuk S. M. (Dr. Sci. /Eng./, Prof.)
Dedovets I.G. (Cand. Sci. /Eng./, Assoc. Prof.)*
Eron'ko S.P. (Dr. Sci. /Eng./, Prof.)*
Zaharov N. I. (Dr. Sci. /Eng./, Assoc. Prof.)*
Kovalev A.P. (Dr. Sci. /Eng./, Prof.)*
Kozhevnikova I. A. (Dr. Sci. /Eng./, Assoc. Prof.)
Kondrahin V.P. (Dr. Sci. /Eng./, Prof.)*
Kononenko A.P. (Dr. Sci. /Eng./, Prof.)*
Kurennyiy E. G. (Dr. Sci. /Eng./, Prof.)*
Sotnikov A.L. (Dr. Sci. (Eng.), Assoc. Prof.)*
Chentsov N. A. (Dr. Sci. /Eng./, Assoc. Prof.)*
Shabayev O.E. (Dr. Sci. /Eng./, Prof.)*
Shapovalov V.V. (Dr. Sci. /Chem./, Prof.)*
Yakovchenko A.V. (Dr. Sci. /Chem./, Prof.)*
** - staff members of the founder*

Address: 283001, Donetsk, 58, Artema St.
Phone +380 (62) 301-07-89
E-mail: vestnikdonntu@gmail.com
Internet: vestnik.donntu.org

Vestnik DonNTU
2021. No.2(24)

ISSN 2518-1653 (online)

Published since January, 2016
Publication frequency: 4 times a year

Certificate of State Registration
Series AAA No. 000133
dated 27.05.2017

The content and originality of the articles is the author's responsibility. The editorial opinion may not necessarily represent the views of the authors.
The content of advertising material is the advertiser's responsibility.

Subscribed to print
on the recommendation
of the Academic Council
Donetsk National Technical University
Protocol No.6 dated 25.06.2021

Format 60×84$^{1/8}$. Order 0321
Publishing house
"Donetsk Polytechnic", 2021

CONTENTS

TRANSPORT, MINING AND CONSTRUCTION ENGINEERING

N.G. Afendikov, O.F. Larionov
Formation of dynamic vertical load component in the drilling rod of the roller drilling rod 3

ELECTRICAL ENGINEERING

I.B. Guliaeva, M.K. Marenich
Control of switching in the secondary winding circuit of the substation transformer as a way to increase the efficiency of the safety disconnection of the mains..... 9

K.N. Marenich, I.Y. Chernov, Y.V. Zolotarev
Substantiation of the structure and algorithms for the operation of the automatic overvoltage limitation system as part of the electrical circuit of the mine section complete transformer substation 17

O.N. Sharnopolskaya, K.N. Marenich
Analysis of factors of expediency of using means of electric generation based on renewable sources in the conditions of the donbass..... 27

CHEMICAL TECHNOLOGY

O.M. Zarecnhaya, V.A. Mikhailov
Noncovalent interactions in the synthesis of covalently bonded heteroatom compounds. II. Bromination of methylketones..... 34

INFORMATION

Requirements for the papers submitted to the Editorial office 52

Publication Information

– The journal publishes research papers of fundamental and applied nature, information on conferences, seminars and exhibitions. It covers the activities of the leading research and design institutes, industrial and commercial companies and technology parks.
– The journal provides information support for the marketing of competitive high-tech products, projects, scientific and technical developments and high technologies in various fields of industry.
– The journal is distributed free of charge in electronic format via the Internet. It provides informational support and participates in International scientific conferences and exhibitions.
– The journal is included into the Russian Index of Science Citation (RISC). Internet: elibrary.ru
– The journal is included in the list of peer-reviewed scientific publications of the Higher Attestation Commission (VAK) of the DPR. Internet: vak.mondnr.ru
– The editorial accepts for publication and reviews manuscripts on chemical and technical sciences, and the following groups of specialties: 05.02 – Engineering and engineering science; 05.05 – Transport, mining and construction engineering; 05.09 – Electrical engineering; 05.16 – Metallurgy and materials science; 05.17 – Chemical technology.

УДК 622.24

Н.Г. Афендиков /к.т.н./, О.Ф. Ларионов
ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет» (Донецк)

ФОРМИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЕРТИКАЛЬНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ НАГРУЗКИ В БУРОВОМ СТАВЕ ШАРОШЕЧНОГО БУРИЛЬНОГО СТАНКА

В статье проведены результаты исследований формирования динамических нагрузок в продольной колебательной системе бурового става бурильного станка шарошечного бурения. Разработана эквивалентная динамическая модель, включающая долото, две буровые штанги, вращатель и податчик. Составлены уравнения движения колебательной системы бурового става в осевом направлении в форме уравнения Лагранжа. Рассчитаны значения коэффициентов динамичности для вертикальных колебаний бурового става. Предложены направления по разработке рекомендации по учету дополнительных динамических составляющих осевой нагрузки, которые необходимо учитывать при расчете на прочность опор шарошечных долот с целью повышения их надёжности и долговечности, при определении производительности бурового станка, а также необходимо учитывать при выборе рациональных параметров буровых инструментов и режимов его работы.

Ключевые слова: *буровые станки шарошечного бурения, уравнения движения колебательной системы, коэффициент динамичности, учет динамической составляющей осевой нагрузки.*

Постановка проблемы

Наиболее распространенным и эффективным способом бурения взрывных скважин на карьерах с высокой и средней прочностью пород является шарошечное бурение. Разработанные до настоящего времени математические модели взаимодействия шарошечного бурового инструмента с забоем скважины учитывают статические значения осевой нагрузки, действующей на долото, а динамические составляющие нагрузок на шарошках, в полной мере не учитываются, а также не учитываются нагрузки, формирующиеся при колебании системы бурового става в осевом направлении.

Известно, что провести тензометрические исследования нагрузок на буровом исполнительном органе при работе в реальных производственных условиях весьма затруднительно. Трудности определяются весьма стесненными условиями, подвижностью объекта исследования, нестабильностью работы тензометрической аппаратуры в скважинах, помехами, возникающими при применении токосъемников, из-за большого количества буровой мелочи влаги и пыли в забое.

Вместе с тем нагрузки и их динамические характеристики в буровом ставе можно получить не прямыми тензометрическими методами, а косвенными методами по значениям нагрузок, замеренных в одном наиболее удобном месте, например, при замере давления рабочей жидкости в полостях гидравлических податчиков. Обработка осциллограмм, полученных в подобных местах позволяет перейти к нагрузкам на рабочем шарошечном долоте, необходимых для определения теоретической производительности, рациональных параметров шарошечного бурового инструмента и режимов его работы, обеспечивающих повышение эффективности работы буровых станков,

Анализ последних исследований и публикаций

Разрушение породы при шарошечном бурении происходит в результате перекатывания зубьев шарошек по забою скважины, которые наносят удары по породе. Зубья шарошки периодически соприкасаются с породой, и под действием осевого (вертикального) усилия внедряются в разрушаемую породу [1]. Вместе с тем при перекатывании шарошек в дополнение к статическим осевым силам, приложенным от податчика и веса бурового става, за счет крутящего момента вращателя формируются и вертикальные динамические нагрузки.

Высокочастотные слагаемые вертикальных сил формируются за счет взаимодействия зубьев (штырьков) шарошек долот с породами забоев скважин и зависят от многих факторов (от числа шарошек на долоте их размеров, количества размеров и формы зубьев, хрупко-пластических свойств буримой горной породы) [2]. Низкочастотные и высокочастотные слагаемые вертикальных сил формируются в основном за счет изменчивости крепости буримой породы, других

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

горно-геологических условий и кинематических параметров вращения долота [3].

Цель (задачи) исследования

Целью исследований настоящей работы является определение значений динамических составляющих вертикальных нагрузок, выявления влияния их на показатели суммарных (стационарных и динамических) осевых нагрузок, которые оказывают значительное влияние на показатели процесса бурения – производительность и надежность буровых станков.

Для достижения цели исследования были поставлены следующие задачи:

– разработать эквивалентную динамическую схему бурового става при колебании в вертикальной плоскости;

– составить уравнение движения колебательной системы «податчик вращатель – став бурового станка» в вертикальной плоскости, определить приведенные значения массы бурового става, приведенные коэффициенты жесткости и трения, а также значения собственной частоты при наличии сил трения.

– построить графики зависимости коэффициента динамичности (коэффициента выравнивания) от частоты нагрузки на буровом инструменте.

– разработать рекомендации по учету динамической составляющей осевой нагрузки при разработке математической модели бурового става.

Основной материал исследования

Составим уравнение движения колебательной системы бурового става в соответствии с эквивалентной динамической моделью, представленной на рис. 1.

Из эквивалентной динамической модели вертикальных колебаний бурового става видно, что механическая система является системой с одной степенью свободы.

Составим уравнение движения динамической системы бурового става как линейной системы. Воспользуемся уравнением Лагранжа, которое имеет следующую форму

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\delta K}{\delta \dot{q}}\right)+\frac{\delta П}{\delta \dot{q}}+Q_в=P(t) \qquad (1)$$

где t – время; q – обобщенная координата $\dot{q}$ – обобщенная скорость, K – кинематическая энергия, $П$ – потенциальная энергия. $Q_в$ – обобщенная сила вязкого трения.

Кинетическая энергия равна

$$K=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} m_i v_i^2 \qquad (2)$$

где m_i – масса i-ой точки; v_i – скорость i-ой; n – число точек.

В настоящей работе рассматриваем случай малых колебаний, поэтому

$$K=0{,}5\cdot m_{np}\,\dot{q}^{\,2}, \qquad (3)$$

где m_{np} – приведенная (обобщенная) масса динамической системы

$$m_{np}=m_1+m_2+m_3+m_4+m_5,$$

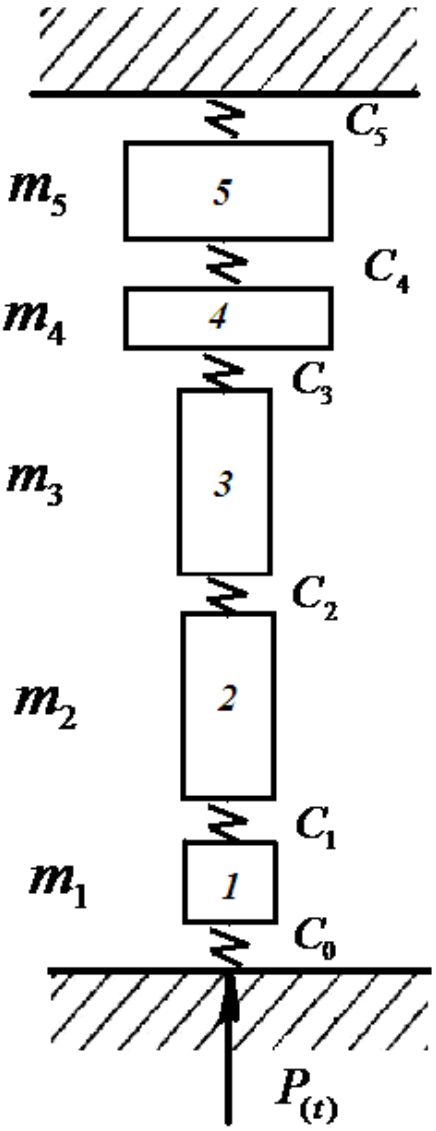


Рис. 1. Эквивалентная динамическая модель системы бурового става при колебании в вертикальной плоскости:
1 – долото; 2, 3 – буровые штанги; 4 – вращатель; 5 – гидравлический податчик (утяжелитель);
m_1 – масса долота, m_2 и m_3 – массы соответственно первой и второй буровых штанг, m_4 – масса вращателя, m_{np5} – приведенная масса гидравлического податчика

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

Приведенная масса податчика определяется из зависимости

$$m_5 = \frac{F_{под}}{g} \qquad (4)$$

где $F_{под}$ – усилие, развиваемое податчиком, g – ускорение свободного падения.

Потенциальная энергия определяется из выражения

$$П = 0{,}5 c_{пр} q^2, \qquad (5)$$

где $c_{пр}$ – приведенный коэффициент жесткости определяется из суммы податливостей забоя и элементов бурового става

$$c_{пр}^{-1} = C_0^{-1} + c_1^{-1} + c_2^{-1} + c_3^{-1} + c_4^{-1} + c_5^{-1} + c_6^{-1}, \qquad (6)$$

где C_0^{-1}, c_1^{-1}, c_2^{-1}, c_3^{-1}, c_4^{-1}, c_5^{-1}, c_6^{-1} – податливости, соответственно, забоя скважины, долота, ниппельного соединения долота с первой буровой штангой, первой буровой штанги, ниппельного соединения первой и второй штанг, второй штанги, ниппельного соединения второй штанги с вращателем, корпуса вращателя, податчика, соединения податчика с рамой бурового станка.

На каждую точку системы бурового става действует сила трения равная

$$R_i = -\beta_i \cdot v_i, \qquad (7)$$

где β_i – коэффициент трения; v_i – скорость движения.

После известных [4,5] преобразований (в настоящей работе эти преобразования не приводятся) уравнение Лагранжа примет вид

$$m_{пр} \ddot{q} + b \dot{q} + c_{пр} q = H \sin \omega t, \qquad (8)$$

которое принято записывать в виде

$$\ddot{q} + 2h \dot{q} + \omega_o^2 q = \frac{H \sin \omega t}{m_{пр}}, \qquad (9)$$

где: $h = b/2m_{пр}$, $\omega_o^2 = c/2m_{пр}$,
здесь h – показатель трения системы; ω_o – собственная частота; H – амплитуда возмущающей силы.

Собственная частота системы с учетом трения определяется

$$\omega_o^* = \sqrt{\omega_o^2 - h^2}\,. \qquad (10)$$

Из выражения (10) следует, что при учете трения собственная частота системы уменьшается.

Как известно [6], коэффициент динамичности $к_д$ показывает во сколько раз амплитуда чисто вынужденных колебаний А больше перемещения $q_{ст}$, вызванного статически приложенной силой Р. Перемещение, вызванное статически приложенной силой Р, определяется

$$q_{ст} = \frac{P}{c}\,. \qquad (11)$$

Коэффициент динамичности определяется по формуле

$$к_д = \frac{1}{\sqrt{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_o^2}\right)^2 + 4h^2 \frac{\omega^2}{\omega_o^4}}}\,. \qquad (12)$$

При рассмотрении конструкции бурового става выявлено три возможных источника трения. Во-первых, трение шарошек долота о разрушаемый массив, во-вторых, внутреннее трение материала (гистерезис) бурового става и, в-третьих, – это трение бурового става о стенки скважины при потере им продольной устойчивости от осевой нагрузки.

Нарушение устойчивости бурового става может произойти при достижении осевой нагрузки наименьшего значения критической силы $F_{кр}$ по Эйлеру для основного случая закрепления концов стержня для одной полуволны искривления [7].

$$F_{кр} = \left(\frac{\pi}{l_{б.с}}\right)^2 E J_{из}\,, \qquad (13)$$

где $l_{б.с}$ – длина бурового става; E – модуль упругости Юнга; $J_{из}$ – момент сопротивления изгиба.

Проверочные расчеты $F_{кр}$, выполненные в настоящей работе для рассматриваемых условий показали, что при нагрузках податчика 300 кН и длине бурового става 16,5 м и диаметре трубы штанги 203 мм нарушений продольной устойчивости системы бурового става не наступает. Поэтому в настоящей работе рассматривалось только трение шарошек о горный массив и разрушенную горную породу, и внутреннее трение материала бурового става.

На рис. 2 приведен график зависимости коэффициента динамичности $к_д$ в функции частоты нагрузки f

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

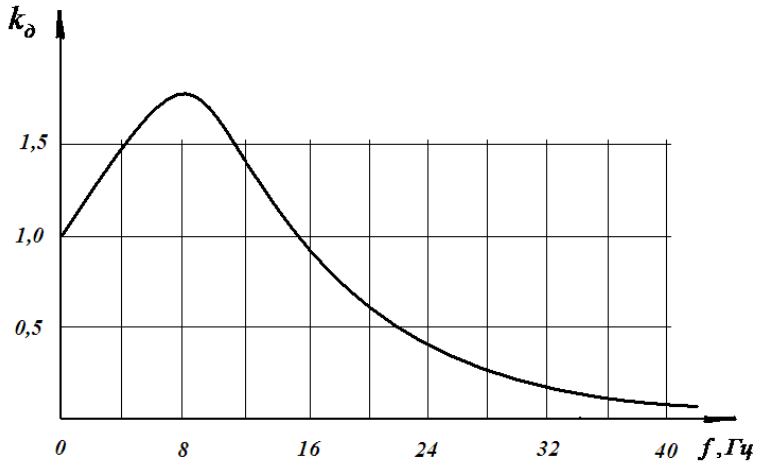


Рис. 2. Зависимость коэффициента динамичности от частоты нагрузки на шарошечном долоте

Из графика видно, что при низких частотах сил возмущения, действующих вдоль оси долота, коэффициент динамичности $\kappa_д$ примерно равен единице, при частоте нагрузки близкой к собственной частоте ω_o^* наступает явление резонанса, при котором коэффициент динамичности $\kappa_д$ достигает значений примерно 2-х единиц, а при частоте сил возмущения более 38 Гц коэффициент динамичности $\kappa_д$ изменяется по гиперболической зависимости, приближаясь к нулю.

По данным экспериментальных исследований колебания давления в гидравлических цилиндрах податчиков, проведенных в работе [8], и по данным таких же замеров, произведенных на карьерах Каракубского месторождения известняков, осевая нагрузка изменялась от 3,0 до 45 Гц, а иногда достигала 63 Гц. При этом коэффициент неравномерности нагрузки низкой (до 12 Гц) частоты определяется

$$K_{нч} = \frac{A_ч}{P_{ср}}, \qquad (14)$$

где $A_{нч}$, $P_{ср}$ – соответственно амплитуда низкочастотной слагающей осевой нагрузки и средние значения осевой нагрузки. $K_{н.ч}$ изменялся в пределах 0,20…0,35.

Коэффициент неравномерности высокой частоты, определяемый зависимостью

$$K_в = \frac{A_{вч}}{P_{ср}}, \qquad (15)$$

здесь $A_{вч}$ – амплитуда колебаний осевой нагрузки высокой частоты.

Коэффициент высокочастотной слагающей нагрузки изменяется в пределах 0,05…0,15.

Важным вопросом при расчете теоретической производительности бурового станка и при выборе рациональных параметров шарошек и режимов их работы является учет динамической составляющей осевой нагрузки на шарошечное долото.

Воспользуемся зависимостью (12) коэффициента динамичности от собственной частоты и частоты возбуждения, действующей на долото. Обычно [9] коэффициент динамичности используется для определения степени выравнивания высокочастотной слагающей нагрузки электромеханической системой привода горной машины. При решении задач, поставленных в настоящей работе, при известных нагрузках, действующих в гидроцилиндрах податчика определить неравномерность нагрузки на шарошечном долоте и определить насколько сглаживает или усиливает динамическая система бурового става осевые усилия в ее элементах при различных частотах нагрузки.

На рис. 3 приведены графически зависимости коэффициентов неравномерности низкочастотных слагающих осевых нагрузок $K_{нчд}$, приложенных к долоту при нагрузках с частотой от 2 до 12 Гц и при коэффициентах неравномерности низкочастотных слагающих осевых нагрузок $K_{нчп}$=0,35 и $K_{нчп}$=0,2 бурового става (в поршневых полостях гидроцилиндров податчиков).

Из графиков видно, что амплитуды нагрузок и коэффициенты неравномерностей на долоте меньше, чем в буровом ставе. Следовательно, в буровом ставе происходит усиление неравномерности нагрузки долота. Причем это усиление амплитуд происходит от 3 % до 50 %.

На рис. 4 приведены графические зависимости коэффициентов неравномерности высокочастотных слагающих осевых нагрузок $K_{нчд}$, приложенных к долоту, при коэффициентах неравномерности высокочастотных слагающих осевых нагрузок $K_{нчп}$=0,35 и $K_{нчп}$=0,2 бурового става (в поршневых полостях гидроцилиндров податчиков) при нагрузках с частотой от 15 до 65 Гц.

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

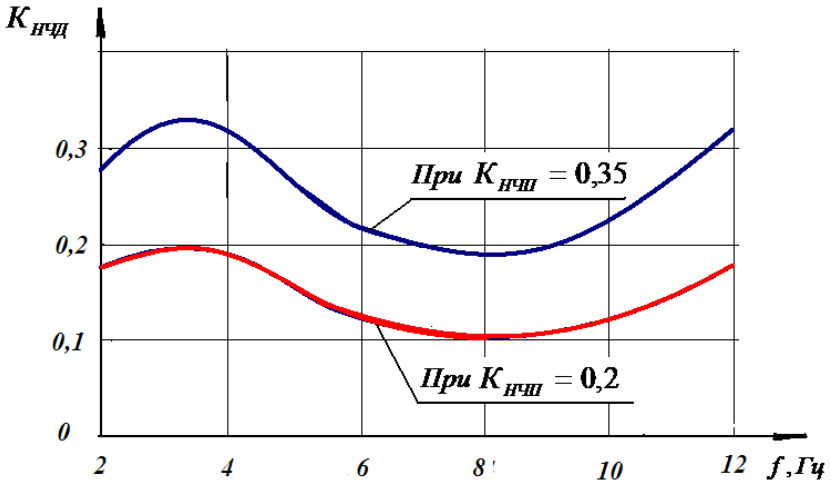


Рис. 3. Зависимости коэффициентов неравномерности низкочастотных слагающих осевых нагрузок, приложенных к долоту

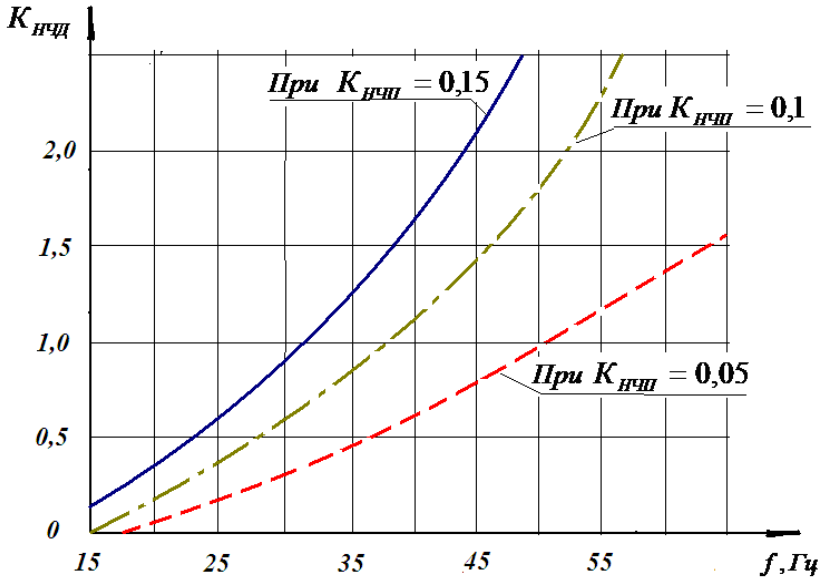


Рис. 4. Зависимости коэффициентов неравномерности высокочастотных слагающих осевых нагрузок, приложенных к долоту

Из графиков видно, что амплитуды нагрузок и коэффициенты неравномерностей на буровом инструменте значительно большие, чем в гидроцилиндрах податчика. В буровом ставе происходит сглаживание неравномерности нагрузки, приложенных к долоту. Амплитуды осевых колебаний на податчике при частоте 45 Гц и коэффициенте неравномерности 0,1 меньше осевых нагрузок в 15 раз.

Изменение нагрузки на шарошечных долотах, в общем случае, имеет стохастический случайный характер, но следует отметить, что на буровых инструментах есть детерминированные составляющие, частоты которых зависят от частот вращения буровых инструментов $n_д$, диаметров $d_ш$ и количеств шарошек $z_ш$, чисел зубьев на шарошках $z_з$, то есть имеется функциональная зависимость вида

$$f_{д.вч}=F(n_д, d_ш, z_ш, z_з). \quad (16)$$

Поэтому целесообразным направлением выбора радиальных значений параметров буровых инструментов и режимов их работы, является обеспечение нужных частот осевых нагрузок, формирующихся на долотах, и снижающих или повышающих суммарные осевые нагрузки, которые в свою очередь влияют на значения теоретической производительности буровых станков.

Выводы

В статье разработана эквивалентная динамическая модель, включающая долото, две буровые штанги, вращатель и податчик. Составлены уравнения движения колебательной системы бурового става вдоль его оси в форме уравнения Лагранжа.

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

Рассчитаны значения коэффициентов динамичности для вертикальных колебаний бурового става. Разработаны рекомендации по учету дополнительных динамических составляющих осевой нагрузки, которые необходимо учитывать при расчете на прочность опор шарошечных долот с целью повышения их надёжности и долговечности, а также необходимо учитывать при определении производительности бурового станка и при выборе рациональных параметров буровых инструментов и режимов его работы.

Предложены целесообразные направления выбора радиальных значений параметров буровых инструментов и режимов их работы исходя из частот, формирующихся на долотах и в буровых ставах.

Список литературы

1. Додис, Я.М., Нифадьев, В.И. Разрушение горных пород при бурении и взрывании. Учеб. пособие. − Бишкек: КРСУ, 2006. – 374 с.
2. Буткин, В.Д. Выбор и рациональная эксплуатация буровых инструментов и станков на карьерах: Монография / В.Д. Буткин, А.В. Гилев, Д.Б. Нехорошев, В.Т. Чесноков и [др.] – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2018. – 235 с.
3. Гилев, А.В. Проектирование рабочих органов и режимных параметров буровых станков для сложноструктурных горных массивов: монография / А.В. Гилев, А.О. Шигин, В.Д. Буткин. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2012. – 320 с.
4. Маркеев, А.П. Теоретическая механика. – М. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2007. – 592 с.
5. Гантмахер, Ф.Р. Лекции по аналитической механике: Учебное пособие для вузов / Под ред. Е. С. Пятницкого. – 3-е изд. – М.: Физматлит, 2005. – 264 с.
6. Волков, Д.П., Плавельский, Е.П. К расчету амплитудно-частотных характеристик многомассовых динамических систем. Машиноведение. – М., 1976. –№2. – С. 24-29.
7. Лукьянов, А.М. Скворцов, В.И. Расчет сжатых стержней на устойчивость: Методические указания. – М.: МИИТ, 2009. – 36 с.
8. Гавашели, Л.Ш. Анализ характера колебаний бурового става станков шарошечного бурения с целью разработки средств их виброзащиты. Дис. канд. техн. наук ,1985. 90 с.
9. Ginoux J.-M. and Letellier Ch. Van der Pol and the history of relaxation oscillations: Toward the emergence of a concept (англ.) // Chaos : журнал. – 2012. – Vol.22.

N.G. Afendikov /Cand. Sci. (Eng.)/, O.F. Larionov
Donetsk National Technical University (Donetsk)

FORMATION OF DYNAMIC VERTICAL LOAD COMPONENT IN THE DRILLING ROD OF THE ROLLER DRILLING ROD

Background. *The results of studies of dynamic loadings formation in the longitudinal oscillating system of the drill stem of a roller cone drill rig are presented.*
Materials and/or methods. *An equivalent dynamic model including a bit, two drill rods, rotator and feeder is developed. The equations of motion of the oscillating system of the drill string in the axial direction in the form of the Lagrange equation were compiled. The values of dynamical coefficients for vertical vibrations of the drill string have been calculated.*
Results. *Recommendations for taking into account additional dynamic components of the axial load, which should be taken into account when calculating the strength of roller cone drill bit bearings to improve their reliability and durability, are offered.*
Conclusion. *It is established that additional dynamic loads must be taken into account to determine the performance of a drilling rig, as well as to choose rational parameters of drilling tools and their modes of operation.*

Keywords: *roller cone drilling rigs, equations of motion of the oscillating system, dynamism coefficient, accounting for the dynamic component of the axial load.*

Сведения об авторе

Н.Г. Афендиков
ORCID iD: 0000-0001-8876-7254
Телефон: +380 (50) 628-23-60,
+380 (71) 376-13-46
Эл. почта: an77tn@gmail.com

О.Ф. Ларионов
SPIN-код: 2738-6441
Телефон: +380 (50) 628-23-60
+380 (71) 318-46-97
Эл. почта: super.lariono2010@yandex.ua

Статья поступила 04.02.2021 г.

© Н.Г. Афендиков, О.Ф. Ларионов, 2021

Рецензент д.т.н., проф. О.Е. Шабаев

УДК 622.647.1

И.Б. Гуляева /к.т.н./, М.К. Маренич
ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет» (Донецк)

УПРАВЛЕНИЕ КОММУТАЦИЕЙ В ЦЕПИ НЕЙТРАЛИ ВТОРИЧНОЙ ОБМОТКИ ТРАНСФОРМАТОРА ПОДСТАНЦИИ КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЗАЩИТНОГО ОТКЛЮЧЕННИЯ СЕТИ

Проанализирован способ выявления повышенной электрической проводимости с фазы на центральный провод шахтного кабеля на основе выделения информационного сигнала в RC-цепи, связывающей через диод этот провод с нейтралью вторичной обмотки трансформатора подстанции. Обоснован способ повышения эффективности защитного отключения электрической сети участка шахты управлением коммутацией в цепи нейтрали вторичной обмотки трансформатора подстанции.

Ключевые слова: *рудничное электрооборудование, гибкий кабель, изоляция, повреждение, выявление, исследование, трансформатор подстанции, нейтраль вторичных обмоток, коммутация, управление, схема.*

Постановка проблемы

Устройство шахтной участковой электрической сети предусматривает применение разветвлённой схемы гибких экранированных кабелей с центрально расположенными заземляющими и в обязательном порядке заземляемыми жилами. Такое техническое решение позволяет выявлять факт появления повышенной проводимости между фазой сети и землёй как в результате повреждения изоляции фазы, так и вследствие касания фазы (находящейся под электрическим потенциалом) человеком. Однако опасность электропоражения человека в этом случае обусловлена величинами активных и ёмкостных сопротивлений изоляции сети, которые с увеличением количества, протяжённости и сечений гибких кабелей имеют тенденцию к снижению.

С учётом перевода шахтных участковых электрических сетей технологических участков высокой потребляемой мощности на номинальное линейное напряжение более высокого уровня (1140 В), проблема обеспечения электробезопасности их эксплуатации приобретает особую остроту. Среди возможных вариантов её решения могут быть как совершенствование схемотехники применяемых защит, так и принципиальное изменение подходов к формированию структуры системы электроснабжения участка в контексте максимально возможного ограничения тока через человека при касании его к фазе сети, а также разработка и техническая реализация альтернативных способов выявления утечки тока (вследствие повреждения изоляции фазы) и защитного обесточивания кабельной электрической сети участка шахты.

Анализ последних исследований и публикаций

Многолетний опыт разработки, эксплуатации и совершенствования аппаратов защиты от утечек тока на землю свидетельствует о неизменности практики реализации одних и тех же принципиальных положений [1…4]:

– сравнение постоянного оперативного тока, подаваемого в контур «аппарат защиты – сеть – цепь утечки тока – земля – аппарат защиты» с т.н. «эталонным» током аппарата защиты и формирование команды на отключение автоматического выключателя трансформаторной подстанции участка при превышении оперативным током «эталонного»;

– статическая, либо автоматическая компенсация ёмкостного тока утечки с фазы сети на землю;

– выявление (в аппаратах защиты, предназначенных для работы в сетях линейного напряжения 1140 В) повреждённой фазы и её закорачивание через малое активное сопротивление на землю с одновременным блокированием такого закорачивания других фаз.

Эти функции реализовывались вне зависимости от схемных решений аппаратов защиты:

– схемы на дискретных электрических и электронных компонентах (АЗПБ; АЗУР-1; РУ-1140) [4];

– схемы на основе применения интегральных микросхем, аналоговой схемотехники (АЗУР-4) [5];

– схемы на основе применения микроконтроллеров (АЗУР-1М; АЗУР-4МК) [6].

Однако все технические решения, реализуемые в данных аппаратах защиты, строились и

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

строятся применительно к общей концепции обустройства системы электроснабжения технологического участка шахты, где обязательным является заземление центральных проводов гибких экранированных кабелей, т.е. априори создаются проводимости между фазами сети и землёй, что представляет потенциальную угрозу электропоражения человека. В указанных аппаратах защиты существенная составляющая их функций сводится к воздействию (в сторону снижения) на эти проводимости, а также на ускорение «отделения» человека от воздействия электрического тока, проходящего по контуру: «трансформатор подстанции – человек – земля – проводимости изоляции – трансформатор подстанции».

К проблемным вопросам в части реализации функций аппаратов защиты от утечек тока на землю могут быть отнесены следующие:

– инерционность перестройки автокомпенсатора ёмкости изоляции сети, функционирующего на основе изменения постоянного тока подмагничивания компенсирующего дросселя (в течение времени перестройки компенсатора сеть остаётся недокомпенсированной);

– отсутствие решения в области закорачивания фазы на землю через малое сопротивление в случае мгновенного (одновременного) повреждения изоляции двух или трёх фаз кабеля;

– инерционность формирования команды на защитное отключение и последующей отработки её автоматическим выключателем трансформаторной подстанции участка шахты.

Последнее обстоятельство подтверждается техническими характеристиками, в соответствии с которыми собственное время срабатывания аппарата защиты любого из вышеперечисленных типов в сети линейного напряжения 660 В при сопротивлении утечки на землю 1 кОм и ёмкости изоляции в диапазоне 0÷1,0 мкФ/фазу составляет порядка 0,1 с (т.е. применение микропроцессора в схеме аппарата не приводит к улучшению его главной функции – к повышению быстродействия формирования команды на защитное отключение). В сети линейного напряжения 1140 В это время составляет 0,07 с, а время шунтирования повреждённой фазы достигает 0,17 с. [6]. Кроме этого, выполнение защитной функции будет идти с дополнительной задержкой минимум 0,08 с, обусловленной временем собственного срабатывания автоматического выключателя А37ХХ трансформаторной подстанции.

Исследованиями [7] доказано наличие условий, определяемых величиной напряжения на участке, количеством, длинами, сечениями задействованных кабелей, параметрами сопротивления их изоляции, когда вследствие такой задержки отработки защитной функции возрастает количество электричества в теле человека до значения, находящегося на уровне, либо превышающего предельно допустимую величину q=50 mA·c [8]. Кроме этого, существует вероятность ложных срабатываний аппаратов защиты от утечек тока на землю вследствие воздействия коммутационных переходных процессов в шахтной участковой электрической сети, что освещено в исследовании [9].

В работе [10] раскрыта потенциальная возможность реализации принципиально иного способа выявления повреждения изоляции фазы шахтного гибкого кабеля путём создания R-C-VD – измерительной цепи между центральным проводом кабеля и нейтралью трёхфазной вторичной обмотки трансформатора участковой подстанции. Данный способ отличается простотой технической реализации и повышением эффективности защитной функции. Последнее выражается в том, что в соответствии с этим способом появляется возможность фиксации момента повреждения изоляции любого количества фаз кабеля и уже в этот момент – защитного обесточивания электрической сети.

Исходя из этого, актуально решение задачи ускорения обесточивания кабельного присоединения трансформаторной подстанции участка шахты при повреждении изоляции в нём на основе совершенствования способов управления коммутацией силовых электрических цепей.

Цель исследования

Целью настоящего исследования является обоснование технического решения, реализующего ускоренное обесточивание силового присоединения шахтной участковой трансформаторной подстанции при повреждении изоляции фазных проводников, адаптированного к применению измерительной цепи между центральным проводом кабельного присоединения и нейтралью трёхфазной вторичной обмотки трансформатора подстанции.

Основной материал исследования

Базовая концепция способа выявления повреждения изоляции фазных проводников кабеля, отходящего от трансформаторной подстанции, иллюстрируется рис. 1, где подключение измерительной R-C-VD – цепи между нейтралью трёхфазной вторичной обмотки трансформатора TV подстанции и центральным проводом (ЦП) кабеля не нарушает режим изолированной нейтрали сети (вследствие последовательного включения в измерительную цепь конденсатора С)

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

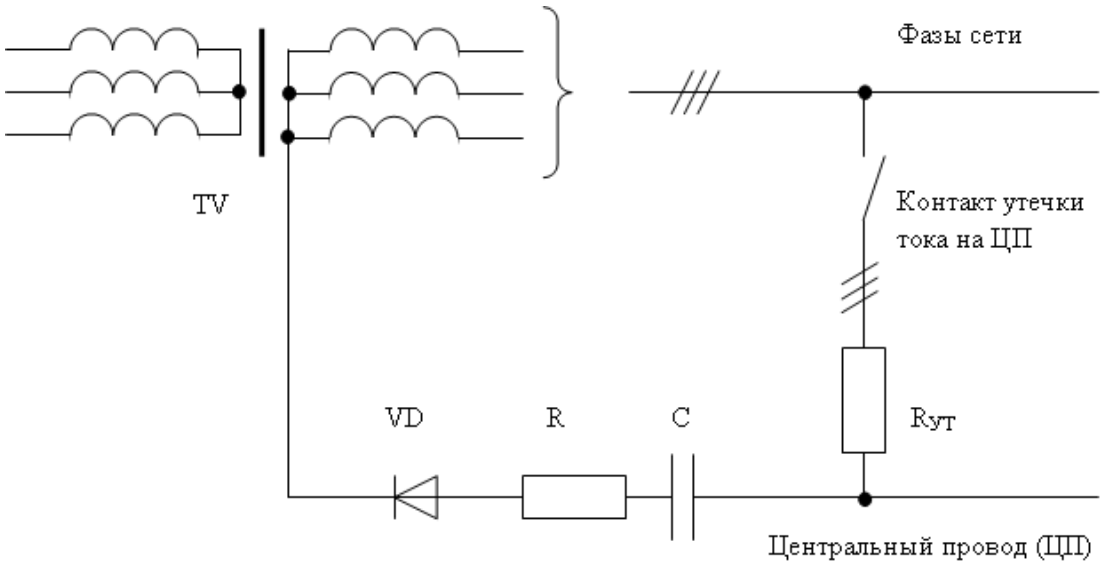


Рис.1. Схема, иллюстрирующая концепцию выявления повреждения изоляции любого числа фаз сети с созданием проводимости через $R_{УТ}$ на центральный провод (ЦП) кабеля

и может быть использовано как в случае заземления ЦП (Состояние -1), так и в случае его изоляции от земли (Состояние -2).

На рис. 2 представлены диаграммы формирования информационного сигнала – импульса напряжения на резисторе R (рис. 1) в момент появления проводимости $g=1/R_{УТ}$ фазы (фаз) на центральный провод, полученные моделированием. При этом были введены допущения:

– R=10 кОм; C=1,5 мкФ;

– $R_{УТ}$=1,0 кОм;

– исходные параметры изоляции каждой силовой (фазной) жилы кабеля $R_{ИЗ}$=100 кОм; СИЗ=0,5 мкФ/фазу.

Из анализа рис.2 следует, что присоединение R-C-VD – цепи позволяет выявить факт появления повышенной проводимости $g=1/R_{УТ}$ на центральный провод (в частности при $R_{УТ}$=1 кОМ, что соответствует сопротивлению тела человека [8]) как одной фазы (рис. 2а), так и одновременно двух фаз (рис. 2б). При этом амплитуды импульсов напряжения на резисторе R данной цепи – достаточны для приведения в действие исполнительного устройства защиты.

Появление цепей утечки тока с абсолютно одинаковыми проводимостями мгновенно с трёх фаз на ЦП схемой (рис. 1) выявлено не будет в виду формирования нулевого потенциала в точке соединения $R_{УТ}$ с ЦП при нулевом потенциале нейтрали соединения в «звезду» вторичных обмоток трансформатора подстанции. Однако, это крайне маловероятное состояние. В то же время, схема (рис. 1) позволяет выявить появление цепей утечки тока трёх фаз на центральный провод в предельно малом диапазоне интервалов времени появления этих цепей утечки (рис. 2в, рис. 2г). Схема (рис. 1) также позволяет выявить мгновенную (синхронную) утечку с трёх фаз на центральный проовод, если имеет место даже незначительная разница в величинах сопротивлений утечки разных фаз (рис. 2д).

Соответствующая схеме (рис. 1) концепция выявления повреждения изоляции кабеля (создания повышенной проводимости фазы на центральный провод) позволяет, в принципе, отказаться от принципов защиты от утечек тока на землю, заложенных в функции и схемы применяемых аппаратов защитного отключения (АЗУР и т.п.). При этом изоляция от земли центрального провода кабеля позволила бы:

– перераспределить функцию защиты от утечек тока с централизованного уровня (защитное устройство размещено в трансформаторной подстанции участка шахты, контролирует всю электрическую сеть участка и отключает её в случае утечки тока в любом из силовых присоединений) на локальные уровни (устройства защиты располагаются в трансформаторной подстанции и в магнитных пускателях, но контролируют появление утечки тока (и производят защитное отключение) исключительно в соответствующих силовых присоединениях);

– обеспечить селективность защитной функции методом выявления утечки и отключения только кабельного присоединения с повреждённой изоляцией фазного проводника (фазных проводников);

– существенно увеличить комплексное сопротивление изоляции кабельной сети относительно земли и этим существенно улучшить исходные условия в соответствии с критериями обеспечения электробезопасности её эксплуатации;

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

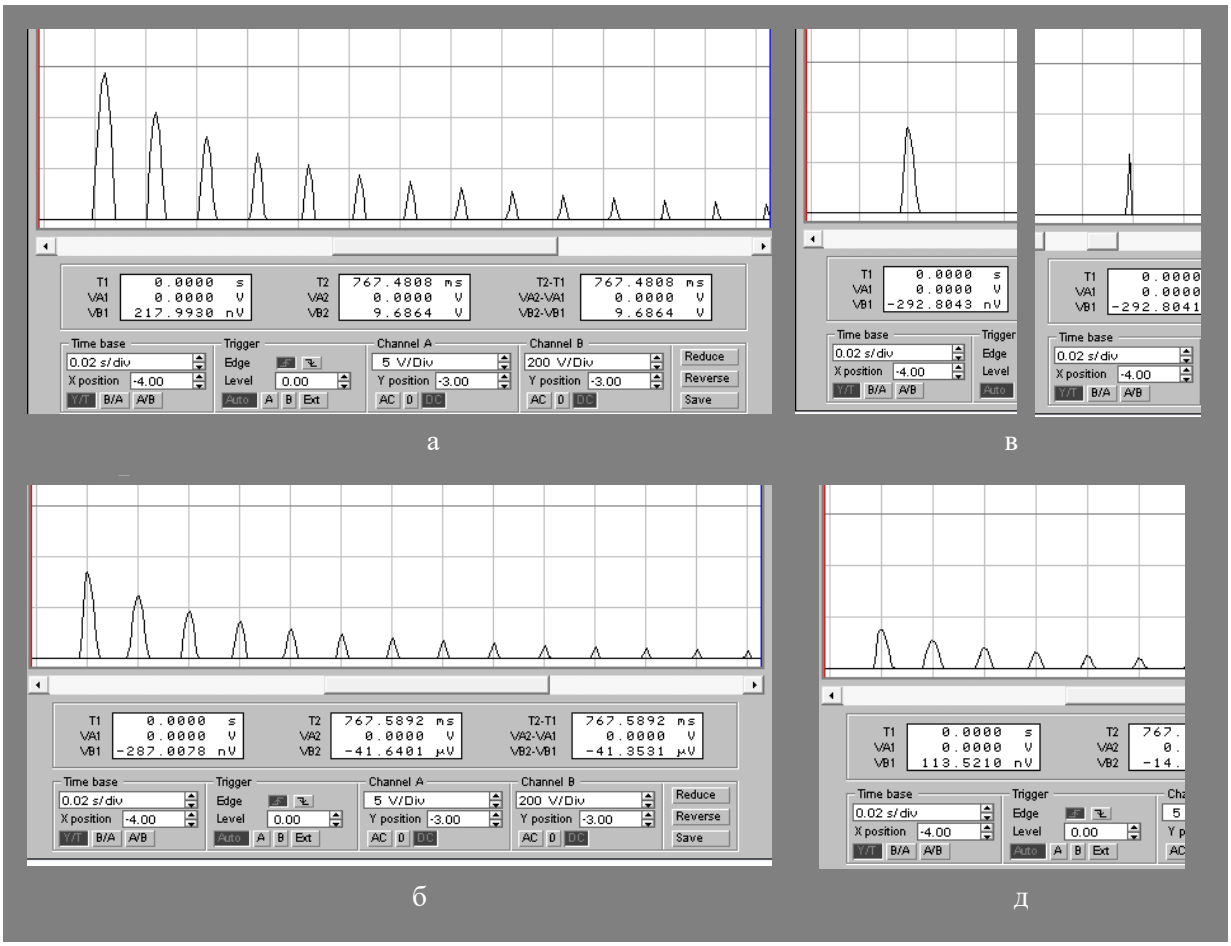


Рис. 2. Осциллограммы импульсов напряжения
на резисторе измерительной R-C-VD – цепи (по рис. 1):
а – возникновение утечки тока на центральный провод (ЦП) с одной фазы ($R_{УТ}$=1 кОм);
б – одновременное возникновение утечки с двух фаз на ЦП ($R_{УТ}$=1 кОм);
в, *г* – одновременное возникновение утечки с двух фаз на ЦП ($R_{УТ}$=1 кОм) и спустя 0,01 с. (*в*);
0,001 с. (*г*) – возникновение утечки ($R_{УТ}$=1 кОм) на ЦП с третьей фазы;
д – одновременное возникновение утечки на ЦП с двух фаз при $R_{УТ}$=1 кОм
и с третьей фазы при $R_{УТ}$=2 кОм

– исключить воздействие на формирование информационного сигнала на резисторе *R* измерительной цепи (рис. 1) со стороны коммутационных переходных процессов при включении или отключении силовых кабельных присоединений электропотребителей участка шахты.

Применительно к «Состоянию -2» распространение защитной функции на схемотехнику магнитных пускателей может быть осуществлено подключением центрального провода отходящего от пускателя кабеля через измерительную R-C-VD – цепь (аналогично рис. 1) с присоединением катода диода VD к сети на выходе магнитного пускателя через трёхфазный дроссель (аналогично вторичной обмотке трансформатора TV на рис. 1).

«Состояние -2», таким образом, предполагает сохранение функции аккумулирования центральным проводником кабеля токов утечки с фазных проводников. Однако следствием такого решения является необходимость применения в структуре кабеля дополнительного заземляющего проводника, удалённого от силовых жил и предназначенного для создания цепи заземления нестационарного электрооборудования (через цепи заземления силовых коммутационных аппаратов).

Прекращение протекания тока утечки с фазы (фаз) в случае повреждения изоляции – на центральный провод кабеля может быть достигнуто отключением автоматического выключателя трансформаторной подстанции. Однако, регламентированное техническими условиями время собственного срабатывания автоматического выключателя типажного ряда А37ХХ (0,08 с) обусловливает целесообразность поиска альтернативных технических решений, отличающихся бóльшим быстродействием (при условии их применения совместно со штатными исполнительными средствами защитного отключения).

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

Следует отметить, что закорачивание на центральный провод повреждённой фазы предполагает существенное усложнение устройства защиты (что нерационально) и не может быть использовано при одновременном повреждении изоляции (создании повышенной проводимости на ЦП) двух или более фаз.

В то же время, положительный эффект может быть достигнут размыканием нейтрали соединённых в «звезду» вторичных фазных обмоток трансформатора подстанции быстродействующими вакуумными контакторами КМ1, КМ2 (рис. 3). В этом случае с целью ограничения, либо исключения перенапряжений в момент отключения контакторов в схему соединения вторичных обмоток трансформатора могут быть введены активные сопротивления R1; R2; R3, величины которых должны соответствовать критерию непревышения тока в цепи утечки $R_{УТ}$ длительно безопасного уровня – 25 mA и создавать напряжение на выходе вторичной обмотки трансформатора подстанции и, соответственно, на трансформаторе, питающем схемы её распределительного устройтсва низкого напряжения, недостотчное для поддержания во включенном состоянии расцепитель минимального напряжения автоматического выключателя (SA) подстанции.

Таким образом, условием функционирования трансформаторной подстанции будет включенное состояние контакторов КМ1 и КМ2 (рис. 3). Их отключение должно быть предусмотрено только по команде защиты от утечки тока с фазы на центральный провод, либо в случае обесточивания (отключения напряжения 6 кВ со входа) силового трансформатора подстанции.

В соответствии с техническими условиями эксплуатации вакуумного контактора типа SPVC, его включение осуществляется с использованием эффекта форсировки перемещения подвижных компонентов электромагнита [11]. С этой целью в схеме (рис. 4) предусматривается функциональный узел, состоящий из обмотки W2 напряжения 220 В трансформатора TV1, выпрямителя VC1 и сдвоенной кнопки «ПУСК» S1.1-S1.2 (применительно к одному однополюсному контактору). После включения контактора его замыкающий контакт SQ2 создаёт путь тока удержания электромагнитной системы – от выпрямителя VC2. Эффект возникновения утечки тока на ЦП кабеля сопровождается формированием импульса тока в измерительной R-C-VD – цепи и, следовательно, импульса напряжения на её резисторе (рис. 1), что может быть использовано в качестве управляющего сигнала, приводящего к срабатыванию исполнительного реле (KS) защиты.

Применение реле в данном случае принципиально важно, поскольку защитное действие будет сопровождаться механическим разрывом цепи тока коммутации катушки YA вакуумного контактора К (контакт KS1), что является фактором обеспечения надёжности отработки защитной функции. Принципиально выжным является то, что размыкающий контакт KS1 реле KS будет находиться в цепи коммутации относительно невысокого тока удержания вакуумного контактора (цепи его катушки YA), что расширяет диапазон типов доступных к применению быстродействующих промежуточных реле. Одним из возможных технических решений является применение (при подключении к измерительной R-C-VD – цепи по рис.1) промежуточного реле типа РП-21-020-УХЛ4А [12], содержащего два размыкающих контакта. Это позволит одним реле одновременно воздействовать на отключение обоих вакуумных контакторов (КМ1 и КМ2 по рис.4) в цепи нейтрали коммутации фазных вторичных обмоток трансформатора подстанции. Согласно техническим характеристикам, коммутируемый ток контактов этого реле (6 А при напряжении 36 В постоянного тока и 2,5 А при напряжении 220 В постоянного тока), согласуется с параметрами коммутации цепи катушки YA контактора типа SPVC.

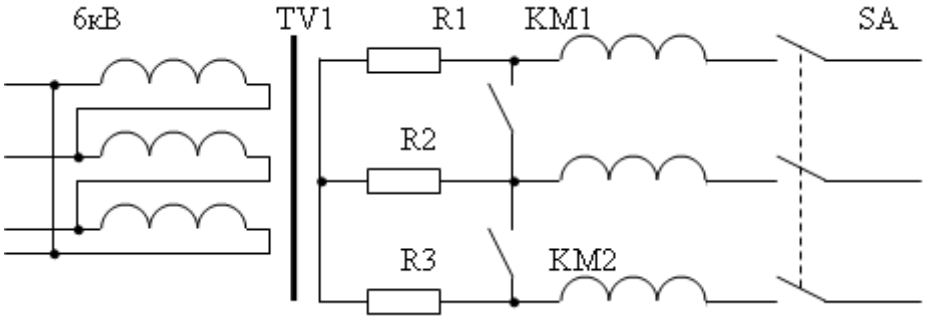


Рис. 3. Схема контакторной (КМ1 – КМ2) коммутации нейтрали вторичных фазных обмоток трансформатора подстанции участка шахты

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

Нормируемое время срабатывания реле РП-21 в вариантах применения замыкающих, либо переключающих контактов не превышает 0,03 с. Следует полагать, что разъединение размыкающих контактов этого реле будет начинаться в момент подачи тока в его катушку, т.е. совпадать с моментом формирования (переднего фронта) импульса напряжения на резисторе R-C-VD – измерительной цепи (рис. 1), что соответствует моменту повреждения изоляции кабеля – моменту создания повышенной прооводимости с фазы на его центральный провод. В целом, допуская некоторую инерционность срабатывания реле РП-21, возможно предположить, что с учётом собственного времени отключения вакуумного контктора SPVC, составляющего 0,007±0,002 с [11]), общая продолжительность размыкания нейтрали соединения в «звезду» фазных вторичных обмоток трансформатора подстанции будет находиться в пределах 0,010÷0,012 с.

Эффективность предлагаемого способа защитного отключения сети коммутацией нейтрали вторичной обмотки трансформатора подстанции подтверждается результатами моделирования (рис. 5), где в основу расчётной схемы положена структура (рис. 3) с параметрами трансформатора подстанции ВСТП-1000 при фазном/линейном напряжении выхода, соответственно, 660/1140 В. Величины сопротивлений резисторов R1=R2=R3=3 кОм; сеть участка – в «Состоянии -1», т.е., центральный провод кабеля заземлён; сопротивление утечки $R_{УТ}$=1 кОм; активное сопротивление изоляции кабеля (между фазным проводником и землёй) $R_{ИЗ}$=60 кОм; отключение контакторов КМ1 и КМ1 – синхронное в момент времени t_1. Исследование выполнено для кабелей марки КГЭШ с сечениями рабочих жил 25 мм^2; 35 мм^2; 50 мм^2; 70 мм^2 при длинах кабелей 200 м. Анализ результатов моделирования позволяет сделать вывод о влиянии ёмкости изоляции кабеля на величину тока в цепи утечки, что косвенно иллюстрируется увеличением падения напряжения на R1 вариантах моделирования с повышением сечения рабочих жил кабеля, а также о свойстве ограничения тока в цепи утечки вследствие управляемой коммутации нейтрали трансформатора подстанции (в момент времени t_1), что также иллюстрируется параметром напряжения на R1 и свидетельствует о возможности сохранения электропоражающего параметра (количества электричества через человека) на безопасном уровне q≤50 mA·c при комбинировании защитного отключения подстанции с ускоренной коммутацией нейтрали её трансформатора даже в условиях относительно низких активных и ёмкостных сопротивлений между фазами сети и землёй (центральный провод кабеля заземлён). В случае изменения назначения ЦП и изоляции его от земли параметр q будет ожидаемо снижаться в связи с увеличением сопротивлений между фазами сети и землёй.

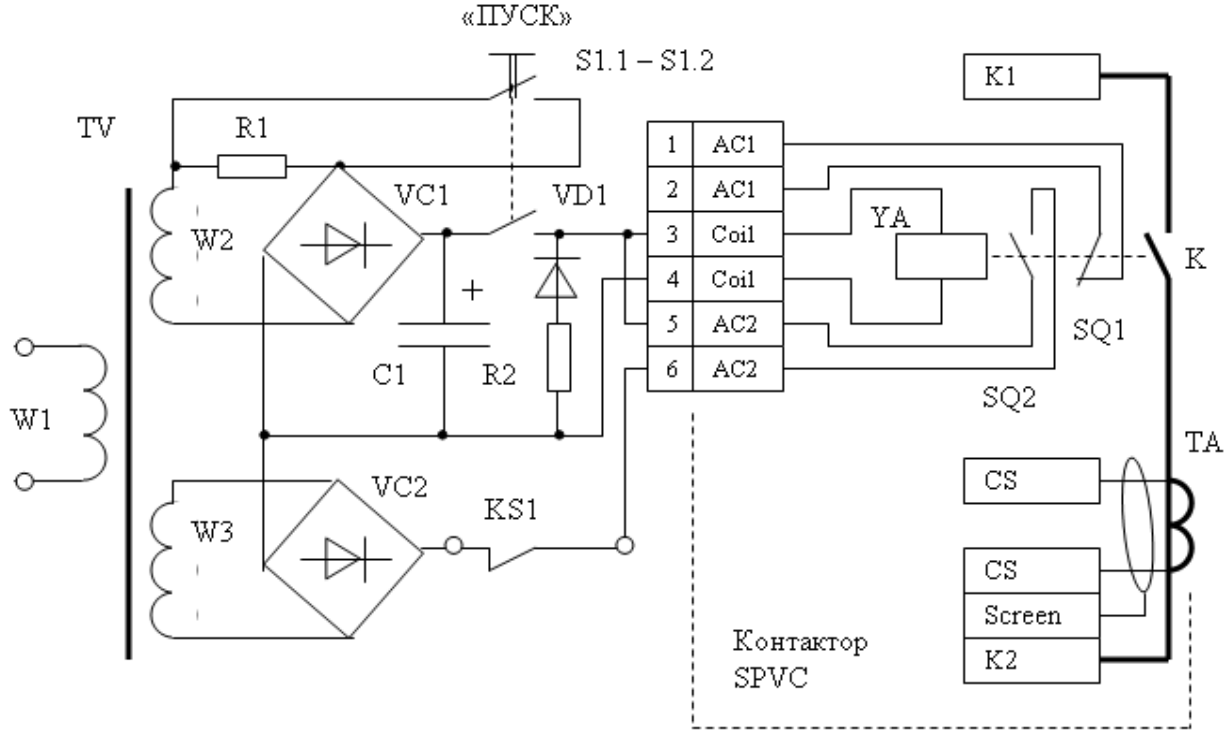
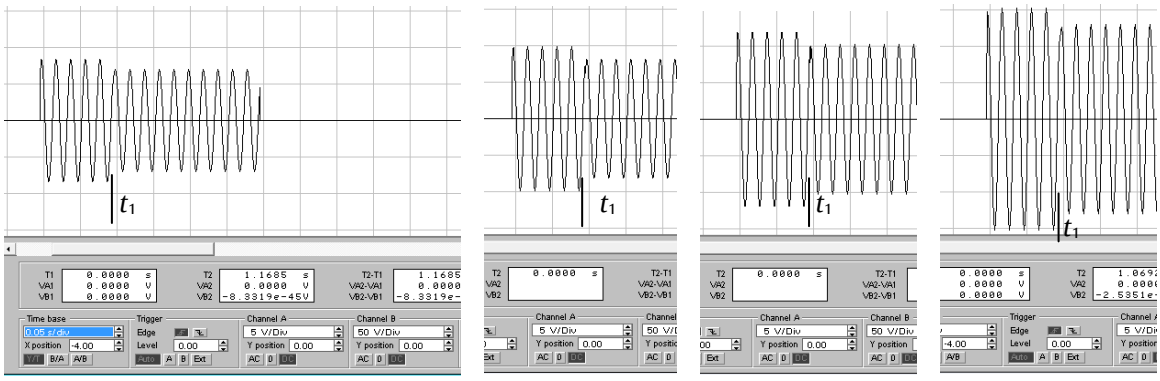


Рис. 4. Схема узла управления вакуумным контактором коммутации нейтрали вторичных фазных обмоток трансформатора подстанции участка шахты

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org



а б в г

Рис. 5. Осциллограммы моделирования напряжения на сопротивлении утечки ($R_{УТ}$=1 кОм) с фазы на ЦП кабеля (длиной 200 м) при отключении в момент времени t_1 контакторов КМ1 и КМ2 (рис. 3) при активном сопротивлении изоляции кабеля 60 кОм:
а – кабель КГЭШ 3×25, ёмкость изоляции 0,0848 мкФ;
б – кабель КГЭШ 3×35, ёмкость изоляции 0,104 мкФ;
в – кабель КГЭШ 3×50, ёмкость изоляции 0,134 мкФ;
г – кабель КГЭШ 3×70, ёмкость изоляции 0,174 мкФ, линейное напряжение сети – 1140 В, R1=R2=R3=3 кОм (по рис. 3); параметры времени и напряжения – на шкале настройки виртуального осциллографа

Выводы

Исследованиями установлена принципиальная возможность выявления возникновения утечки тока с фазного проводника кабеля на основе создания измерительной цепи между центральным проводом кабеля и нейтралью трансформатора подстанции. Доказана возможность повышения эффективности защитного отключения электрической сети участка шахты посредством управления коммутацией цепи нейтрали вторичной обмотки трансформатора подстанции на основе применения вакуумных контакторов с одновременным вводом в силовую цепь резисторов высокого сопротивления, предложена схема управляющего устройства.

Список литературы

1. Дзюбан В.С. Аппараты защиты от токов утечки в шахтных электрических сетях / В.С. Дзюбан. – М.: Недра, 1982. – 152 с.
2. Ягудаев Б.М. Защита от электропоражения в горной промышленности / Б.М. Ягудаев, Н.Ф. Шишкин, В.В. Назаров. – М.: Недра, 1982. – 152 с.
3. Вареник Є.О. Обмеження та захист від витоків струму у рудникових електроустановках напругою 1200 В: дис. … канд. техн. наук: 05.09.03 / Вареник Євген Олександрович. – Днепропетровск, 2004. – 191 с.
4. Белошистов А.И. Модернизация аппаратов защиты от токов утечки АЗУР-1 / А.И. Белошистов, А.В. Савицкий, В.Н. Савицкий // Взрывозащищённое электрооборудование №1(52) ГУ НИИВЭ, Донецк, 2017. – С. 45-57.
5. Устройство и принцип работы АЗУР-4 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://sinref.ru/000_uchebniki/01791shahtnoe_oborudov/084_apparat_zashiti_tokov_utechki_azur_4/004.htm. – Загл с экрана.
6. Апарат защиты от токов утечки унифицированный рудничный АЗУР-4МК. Руководство по эксплуатации / ИТЭП 28648513.004.РЭ. – Донецк, 2013. – 28 с. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: url: https://itep.com.ua. – Загл. с экрана.
7. Дубинка Е.С. Обеспечение безопасных режимов работы шахтних электрических сетей на основе управления параметрами обратных ЭДС электропотребителей: дис. … канд. техн. наук: 05.26.01 / Дубинка Екатерина Сергеевна. – Донецк, 2020. – 155 с.
8. Аппараты защиты от токов утечки рудничные для сетей напряжением 1200 В. Общие технические условия: ГОСТ 22929-78. С изменениями согласно ИУС 11-80, 7-81Ю 11-83. Соответствует СТ СЭВ 2309-80 – [Вступил в силу 01.01.79]. – М.: Издательство стандартов, 1978. – 13 с.
9. Руссіян С.А. Обмеження впливу комутаційних процесів на функціонування засобів захисту від витоків струму на землю в електротехнічному комплексі шахтної дільниці: дис. … канд. техн. наук: 05.09.03 / Руссіян Станіслав Анатолійович. – Донецк, 2012. – 185 с.
10. Гуляева И.Б. Адаптация петлевого метода

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

определения места повреждения кабеля к условиям применения в структуре рудничного электротехнического комплекса / И.Б. Гуляева, М.К. Маренич, Л.А. Муфель // Вестник Донецкого национального технического университета. – Донецк, ГОУВПО «ДОННТУ», 2021. – Вып. 1(23). – С. 35 – 41.
11. Контактор однофазный вакуумный серии SPVC. Техническое описание: Контактор серии SPVC, завод «Таврида», Севастополь: [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.masters.donntu.org/2008/fema/tarasenko/library/5.htm – Загл. с экрана.
12. Реле промежуточные серии РП-21 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://electro.mashinform.ru/rele-promezhutochnye-ukazatelnye/rele-promezhutochnoe-serii-rp21-obj663.html. – Загл. с экрана.

I.B. Guliaeva /Cand. Sci. (Eng.)/, **M.K. Marenich**
Donetsk National Technical University (Donetsk)

CONTROL OF SWITCHING IN THE SECONDARY WINDING CIRCUIT OF THE SUBSTATION TRANSFORMER AS A WAY TO INCREASE THE EFFICIENCY OF THE SAFETY DISCONNECTION OF THE MAINS

Background. *Modern means of protecting a person from electric shock are adapted to mine electrical networks, the arrangement of which is characterized by the presence of active and capacitive cable insulation conductivities. However, such conductivities are a risk factor for electrical contamination. It is relevant to consider alternative technical solutions in the field of improving the efficiency of the protective shutdown of the mine district electrical network.*
Materials and/or methods. *The expediency of using an additional switching process for protective disconnection of the outgoing connections of the substation transformer of the mine section based on controlled switching of its secondary phase windings by means of vacuum contactors with simultaneous insertion of high-resistance resistors into the power circuit is proved.*
Results. *Studies have established the fundamental possibility of detecting the occurrence of leakage of current from the phase conductor of the cable based on the creation of a measuring circuit between the central conductor of the cable and the neutral of the transformer substation. The possibility of increasing the efficiency of the protective shutdown of the electrical network of the mine section by controlling the switching of the neutral circuit of the secondary winding of the transformer substation is proved, the scheme of the control device is proposed.*
Conclusion. *.The method of detecting increased electrical conductivity from the phase to the central wire of the shaft cable is analyzed based on the isolation of an information signal in an RC circuit connecting this wire through a diode with the neutral of the secondary winding of the substation transformer. The method of increasing the efficiency of the protective shutdown of the electrical network of the mine section by switching control in the neutral circuit of the secondary winding of the transformer substation is substantiated*

Keywords: *mining electrical equipment, flexible cable, insulation, damage, detection, investigation, substation transformer, neutral secondary windings, switching, control, circuit.*

Сведения об авторах

И.Б. Гуляева
Телефон: +380 (71) 332-75-75
Эл. почта: iraguliaeva@gmail.com

М.К. Маренич
Телефон: +380 (71) 328-05-79
Эл. почта: marenichmk@gmail.com

Статья поступила 02.06.2021 г.
© И.Б. Гуляева, М.К. Маренич, 2021
Рецензент д.т.н., проф. А.П. Ковалёв

УДК 621.311.426; 621.3.064

К.Н. Маренич /д.т.н./
ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет» (Донецк)
И.Я. Чернов /к.т.н./, Е.В. Золотарев /к.т.н./
ГБУ «Научно-исследовательский, проектно-конструкторский и технологический институт взрывозащищенного и рудничного электрооборудования» (Донецк)

ОБОСНОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И АЛГОРИТМОВ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ СИСТЕМЫ АВТОМАТИЧЕСКОГО ОГРАНИЧЕНИЯ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЙ В СОСТАВЕ ШАХТНОЙ ТРАНСФОРМАТОРНОЙ ПОДСТАНЦИИ

Обоснованы структура, методы и алгоритмы функционирования технических средств снижения коммутационных перенапряжений, выполненных на принципе шунтирования обмоток трансформатора активными и активно-емкостными элементами, в составе комплекса «высоковольтный коммутационный аппарат – трансформатор». Исследована возможность использования указанных средств снижения коммутационных перенапряжений в качестве отдельной системы автоматического ограничения перенапряжений, интегрированной в структуру электрической схемы шахтной участковой комплектной трансформаторной подстанции.

Ключевые слова: *комплектная трансформаторная подстанция, трансформатор, коммутация, перенапряжение, способы снижения перенапряжений, управление, алгоритм, структура.*

Постановка проблемы

К современным комплектным трансформаторным подстанциям (КТП) шахт и рудников всё чаще стали предъявляться требования по обеспечению встроенной в распределительное устройство высшего напряжения (РУВН) защиты силового трансформатора от различных аварийных ситуаций. Выполнить такую защиту становится возможным, используя высоковольтный коммутационный аппарат (ВКА), функционирующий совместно с собственным блоком защит и управления, размещёнными в РУВН такой подстанции [1].

Однако опыт эксплуатации КТП подобной конструкции выявил ряд технических задач, требующих эффективного решения. Одной из таких задач является задача снижения амплитуд коммутационных перенапряжений (КП), возникающих при коммутации ВКА, до приемлемого уровня, регламентированного нормативными документами, в частности ГОСТ 27863-88 [2]. Без использования эффективных средств защиты, КП способны повредить изоляцию обмоток силового трансформатора КТП и принести значительный материальный ущерб, связанный с дорогостоящими ремонтными работами трансформатора и простоем оборудования участка шахты [3].

Анализ последних исследований и публикаций

Применительно к исследованию параметров эффективности технических средств снижения КП, в комплексе «ВКА – трансформатор» КТП технологического участка шахты, в лаборатории ГБУ «НИИВЭ» были проведены натурные эксперименты с использованием различных типов ВКА и различных средств снижения КП, на основании которых получены следующие результаты:

1. Определены основные электрические параметры импульсов КП, возникающих в комплексе «ВКА – трансформатор», обусловленных коммутацией ВКА в цепи обмотки ВН трансформатора, при использовании различных технических средств снижения КП.

2. Определена степень влияния указанных технических средств, а также типа и конструкции ВКА на электрические параметры импульсов КП, возникающих в обмотках ВН трансформатора при функционировании исследуемого комплекса.

3. Обоснован и осуществлен выбор ряда технических средств по снижению КП для их дальнейшего анализа и применения в конструкции шахтной КТП.

4. Доказана высокая эффективность способа

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

снижения КП, основанного на предварительном шунтировании обмоток НН активными сопротивлениями с одновременным подключением активно-емкостных цепей к обмоткам ВН силового трансформатора [4,5].

Указанные практические результаты имеют хорошую согласованность с результатами анализа математической и компьютерной модели комплекса «ВКА – трансформатор», разработанной с учетом переходных процессов коммутации. При этом полученные расчётные данные кратностей перенапряжений для сухого трансформатора мощностью 400 кВ·А, коммутируемого элегазовым ВКА, отличались от результатов экспериментальных исследований не более, чем на 5-7 % [6].

Представленный способ снижения амплитуды КП был предложен к реализации в электрической схеме КТП с помощью интегрированной в её структуру системы автоматического ограничения перенапряжений (САОП), которую предполагается выполнить на полупроводниковой элементной базе с применением микропроцессорной техники [4].

Цель (задачи) исследования

Целью исследования является разработка и обоснование принципов, алгоритмов и схемных решений устройства автоматического синхронного управления подключением средств снижения КП к обмоткам ВН и НН силового трансформатора шахтной участковой трансформаторной подстанции. При этом, указанное устройство должно функционировать в составе электрической схемы подстанции в качестве самостоятельной системы автоматического ограничения перенапряжений.

Основной материал исследования

Как было отмечено выше, к функциям автоматической синхронизации коммутаций относятся:

– синхронное шунтирование обмоток НН силового трансформатора КТП активными сопротивлениями при отключении ВКА;

– синхронное шунтирование обмоток ВН силового трансформатора трансформаторной подстанции активно-емкостными цепями при включении и отключении ВКА.

Концепция работы системы автоматического снижения перенапряжений может быть реализована в структуре, электрическая схема которой приведена на рис. 1.

Схема работает следующим образом. Команда на выполнение коммутации ВКА одновременно поступает на его блок управления, инициализируя процесс смены состояния его контактных групп, а также на вход 11 или 12 центрального микропроцессорного блока управления – А1, который, в свою очередь, формирует команду «Старт» (выход 24), являющуюся исходным сигналом для запуска процесса фиксации перехода синусоиды фазных напряжений через нуль блоком А2.

Сетевые фазные напряжения u_w, u_v, u_u через трехфазный понижающий трансформатор гальванической развязки TV3 поступают на входы 1…4 блока А2, который на выходах 5-8 формирует сигналы «единичного» логического уровня в моменты времени, когда мгновенные значения указанных напряжений будут равны нулю. Вышеупомянутые данные, поступая на входы 1…4 блока А1, служат исходными параметрами для формирования задержек времени в алгоритме управления коммутатором активно-емкостных цепей К1. Исходным параметром для переключения коммутатора К2 является входной сигнал включения или отключения, поступающий на входы, соответственно, 11 или 12 блока А1.

Цепи обратной связи, предоставляющие данные о моментах времени коммутации ВКА и коммутаторов К1 и К2, выполнены посредством соответствующих блок-контактов, подключенных к входам 5…10 блока А1. Во избежание помех от «дребезга» контактных групп, эти цепи подключены к входу микропроцессора посредством стандартных электронных устройств, выполненных на базе триггера Шмидта.

Обмотки управления коммутаторами К1 и К2 подключены к выходам 13-17 блока А1. В отличие от коммутатора К2, переключение коммутатора К1 выполняется индивидуально для каждой фазы.

Центральный блок управления САОП А1 снабжен двумя выходами, которые задействуются в случае аварийных ситуаций в работе САОП. Для этого выход 18, 19 блока А1 подключается в цепь блокировки включения ВКА, а выход 20, 21 – в цепь отключения высоковольтной ячейки, питающей подстанцию.

Схема получает питание от источника, состоящего из трансформатора собственных нужд TV2 и блока питания А3. Для реализации защитной функции в случае отключения ВКА по причине срабатывания защиты нулевого напряжения, в схеме предусмотрен источник резервного питания А4, выполненный на базе электролитического конденсатора или ионистора, запасенной энергии которого должно быть достаточно для однократного срабатывания системы.

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

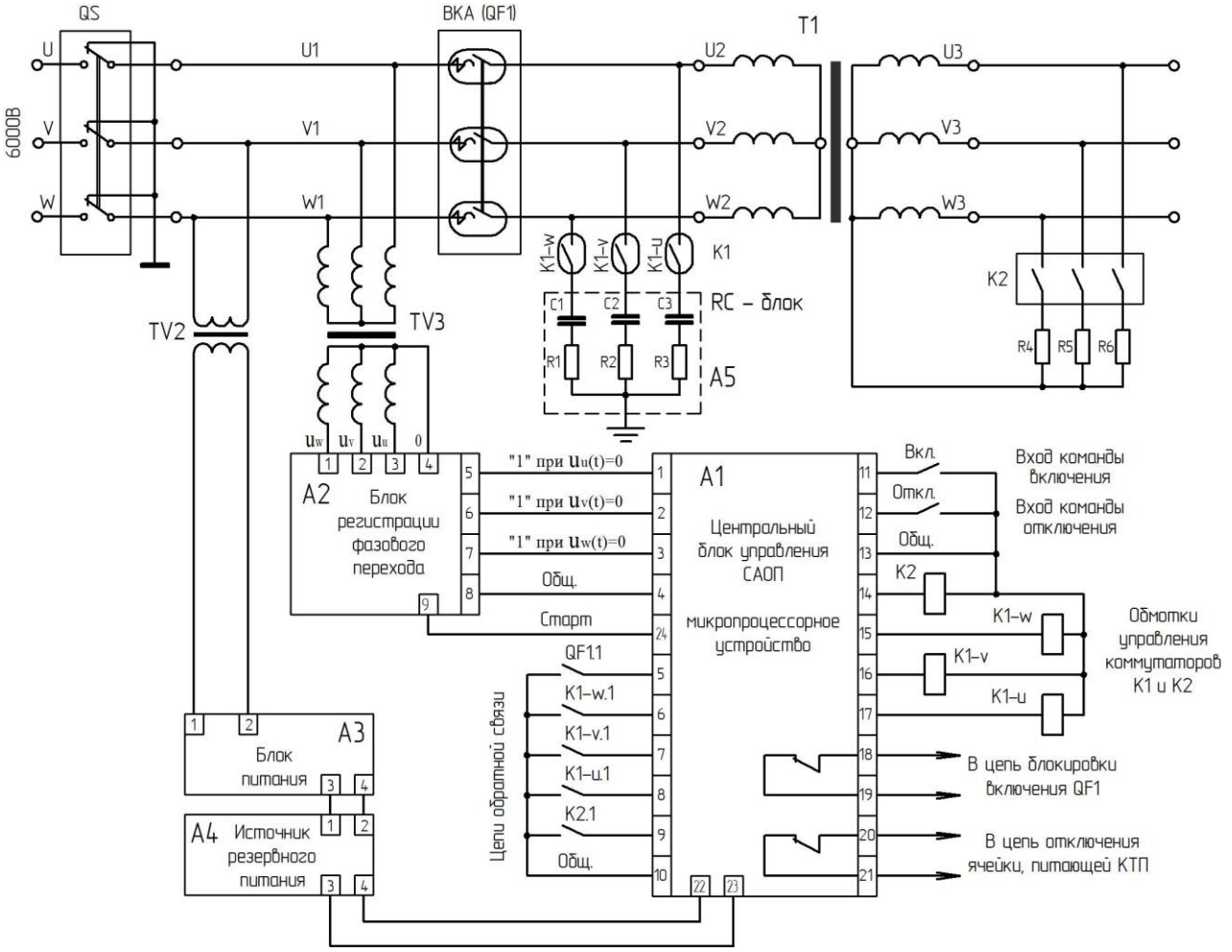


Рис. 1. Электрическая схема САОП в структуре шахтной участковой КТП:
Т1 – силовой трансформатор КТП; QF1 – ВКА; QS – разъединитель с короткозамыкателем;
Т2 – трансформатор собственных нужд; Т3 – трехфазный понижающий трансформатор;
К1 – коммутатор активно-емкостных цепей; К2 – коммутатор активных сопротивлений;
А1 – центральный блок управления САОП, представляющий собой микропроцессорное устройство, реализующее функционирование основных алгоритмов управления коммутаторами К1 и К2;
А2 – блок регистрации фазового перехода, выполняющий фиксацию момента времени перехода синусоиды напряжения каждой из фаз через нуль; А3 – блок питания схемы;
А4 – источник резервного питания, обеспечивающий работу схемы при отключении ВКА в результате срабатывания защиты нулевого напряжения; А5 – блок активно-емкостных цепей;
R4 – R6 – шунтирующие резисторы.

Процесс шунтирования обмоток НН трансформатора активными сопротивлениями, выполняемого коммутатором К2, осуществляется исходя из критериев оптимальности работы САОП и синхронизирован с процессом размыкания силовых контактов ВКА. А процесс шунтирования обмоток ВН силового трансформатора КТП активно-емкостными цепями, выполняемого коммутатором К1, осуществляется исходя из параметра коммутационной способности коммутатора К1 и синхронизирован с моментом перехода кривой сетевого напряжения через нуль.

Функциональная схема устройства управления коммутатором К2, учитывающая соблюдение критериев оптимальности работы САОП, представлена на рис. 2.

Принцип работы схемы, представленной на рис. 2, заключается в следующем. В момент времени t_0 команда на отключение ВКА поступает на вход разветвителя Р, предназначенного для формирования синхронных сигналов исходной коммутации, характеризуемых моментом времени t_1. Эти сигналы подаются на входы блоков реле времени (БРВ1 и БРВ2), которые характеризуются соответствующими временными задержками time1 и time2, представляющими собой переменные, способные изменять свои значения в процессе работы САОП.

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

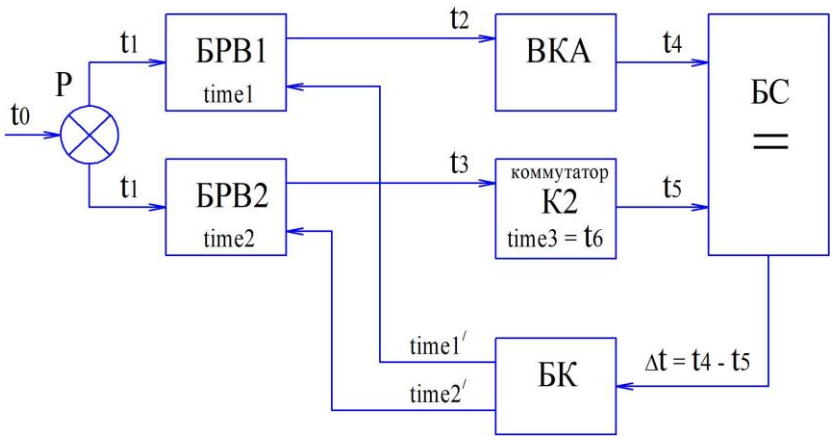


Рис. 2. Функциональная схема устройства управления коммутатором К2

При этом должно соблюдаться соотношение (1):

$$\begin{cases} time1=t_2-t_1 \\ time2=t_3-t_1 \end{cases} \quad (1)$$

Блок БРВ1 на выходе формирует команду отключения ВКА, характеризуемую моментом времени t_2. Блок БРВ2 на выходе формирует команду включения коммутатора К2, характеризуемую моментом времени t_3. Моменты времени t_4 и t_5 соответственно, характеризуются началом разведения силовых контактных групп ВКА (t_4) и завершением процесса включения коммутатора К2 (t_5).

В блоке сравнения БС происходит измерение и сравнение моментов времени t_4 и t_5, а на его выходе формируется разность $\Delta t=t_4-t_5$. Численное значение параметра Δt поступает на вход блока коррекции (БК), который в зависимости от его величины и знака формирует данные по коррекции переменных time1 и (или) time2 в блоках БРВ1 и БРВ2.

На рис. 3 представлена временная диаграмма функционирования устройства управления, отображающая общий принцип формирования временных параметров управления ВКА и коммутатора К2. Приведенная диаграмма отображает случай, когда собственное время отключения ВКА, характеризуемое периодом $T_2=t_4-t_2$, больше собственного времени включения коммутатора К2, характеризуемое периодом $T_3=t_5-t_3$.

Время, когда коммутатор К2 находится во включенном положении характеризуется периодом $T_4=t_6-t_5$. Также из диаграммы видно, что периоды времени T_2 и T_4 пересекаются, при этом время пересечения соответствует параметру $\Delta t=t_4-t_5$. Фактически, Δt – это период времени, когда ВКА и коммутатор К2 одновременно находятся во включенном состоянии.

Очевидно, что одним из условий оптимальности работы САОП является условие, когда параметр $\Delta t \rightarrow 0$. Однако в реальном физическом объекте присутствуют факторы погрешности системы управления, возникающие вследствие дребезга контактных групп коммутационных аппаратов, разброса времен их срабатывания и т.д.

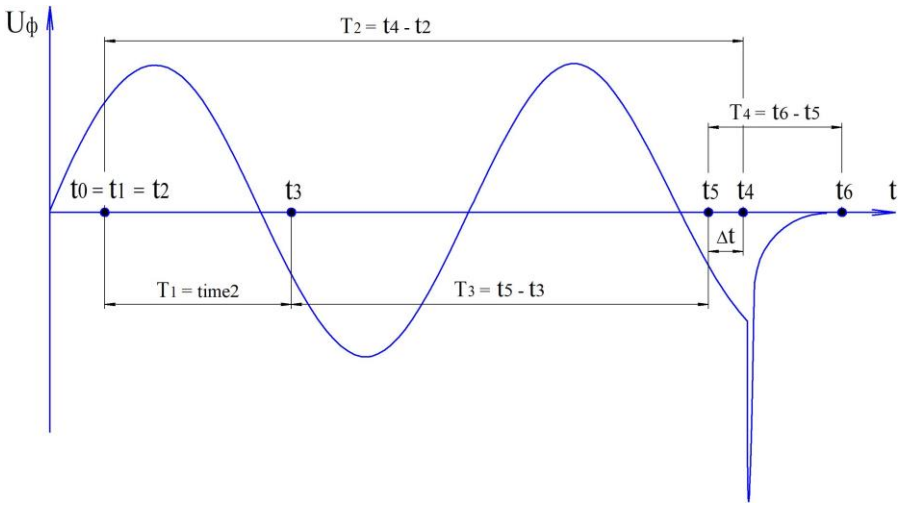


Рис. 3. Временная диаграмма функционирования устройства управления коммутатором К2

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

Поскольку позволить параметру Δt перейти в область отрицательных значений недопустимо, поэтому устанавливается некоторый запас времени, характеризуемый константой ξ, которая позволяет учесть несовершенство физического объекта. Следовательно, условием оптимальности функционирования САОП для реального физического объекта является выражение (2):

$$\Delta t \rightarrow \xi \qquad (2)$$

Соблюдение условия (2) входит в функциональное назначение блока коррекции (БК), алгоритм работы которого представлен на рис. 4.

Представленный алгоритм позволяет скорректировать работу САОП при первом же цикле «включение – отключение» ВКА, которое целесообразно выполнить без подачи сетевого напряжения на обмотки трансформатора. Первая коррекция должна проводиться в заводских условиях, при помощи внешнего источника питания цепей управления, или использования специально предусмотренного источника резервного питания.

Входной информацией для БК являются следующие исходные данные: Δt – период времени одновременного пребывания во включенном положении ВКА и коммутатора К2; ξ – константа запаса времени, обусловленная дребезгом контактов ВКА и коммутатора К2; time1 и time2 – переменные, характеризуемые задержками времени блоков реле времени БВР1 и БВР2 соответственно. Указанные переменные поступают на вход БК исходя из условий предшествующего процесса отключения ВКА. После сравнения параметра Δt с константой ξ, БК вычисляет новые значения переменных time1 и time2 таким образом, чтобы выполнялось условие оптимальности (2) функционирования САОП для реального объекта.

Если собственное время отключения ВКА T_2 составит меньше суммы собственного времени включения коммутатора К2 T_4 и константы ξ, то блок коррекции увеличит значение переменной time1, что, соответственно, приведет к увеличению общего времени отключения ВКА. Очевидно, что крайняя мера увеличения значения переменной time1 может быть оправдана только тогда, когда переменная time2=0.

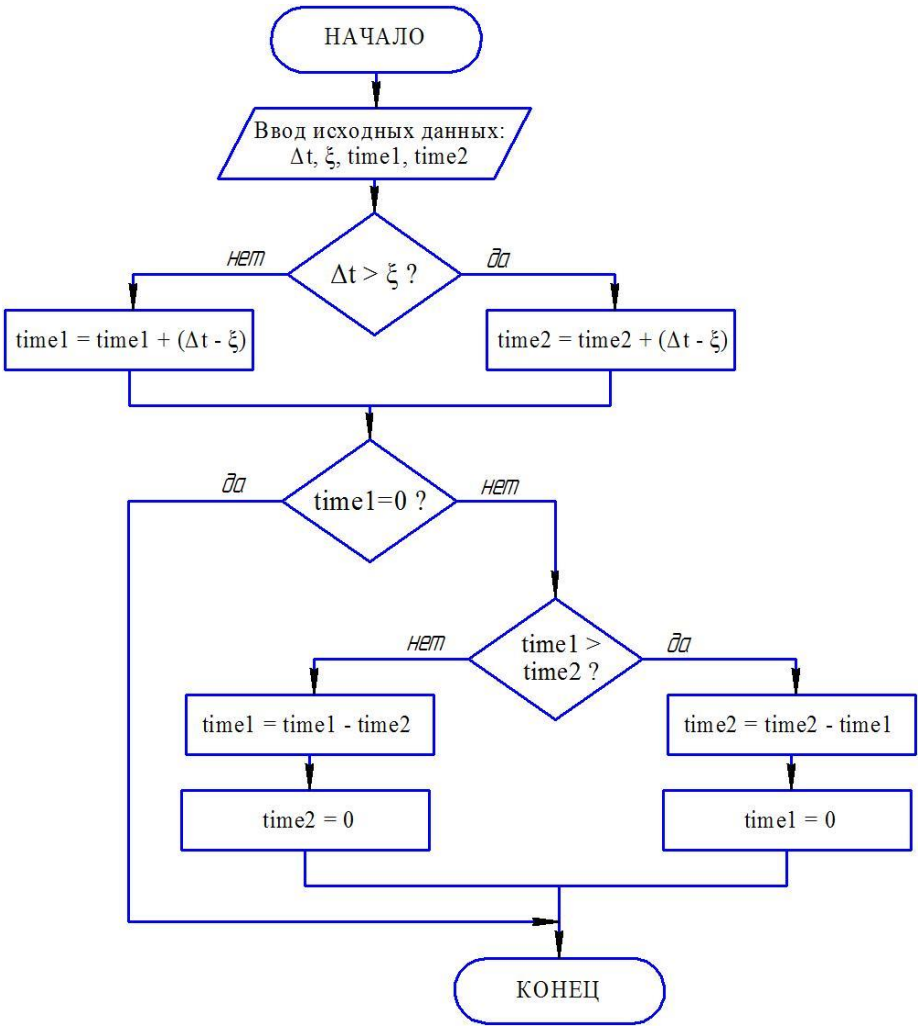


Рис. 4. Алгоритм функционирования блока коррекции БК

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

И, наоборот, нет необходимости увеличивать временную задержку time2, если time1≠0. Поэтому алгоритм функционирования блока коррекции содержит проверку вышеупомянутых условий, приравнивая к нулю значение одной из переменных time1 или time2, корректируя оставшуюся переменную time с учетом нулевого значения смежной переменной time.

Таким образом, одним из важнейших условий выбора коммутатора К2 при проектировании САОП, будет условие (3):

$$T_2 \geq T_3 + \xi \qquad (3)$$

Алгоритм функционирования БК предусматривает отработку случая, когда условие (3) не выполняется. Однако такой режим уже не будет оптимальным режимом работы САОП. Поэтому система должна оповестить персонал о необходимости внеочередной ревизии объекта.

К коммутатору К1, предназначенному для подключения активно-емкостных цепей к обмоткам ВН силового трансформатора предъявляются следующие требования:

– номинальное напряжение коммутации – не менее 5000 В;

– номинальный ток коммутации – не менее 1А;

– коммутационная способность – не менее 3500 В·А;

– собственное время срабатывания коммутатора К1 должно быть, как минимум, на 30 % меньше собственного времени срабатывания ВКА.

Существующие коммутационные аппараты, удовлетворяющие вышеуказанным требованиям, обладают значительными массогабаритными показателями, сопоставимыми массогабаритными показателями с ВКА, из-за чего их использование в конструкции рудничных КТП нецелесообразно.

В то же время, для заявленных целей могут быть использованы высоковольтные вакуумные герконы типа МКА-40142 с Mo-Ti геттерирующим покрытием [7]. При прочих удовлетворительных параметрах (в т.ч. и массогабаритных), указанные герконы имеют очень низкую коммутационную способность.

Однако, если в процессе коммутации такого геркона выполнить синхронизацию момента переключения его контактов с моментом перехода кривой сетевого напряжения (или тока) через нуль, то коммутируемая мощность также будет околонулевой.

Таким образом, необходимым условием применения высоковольтных герконов типа МКА-40142 для управления активно-емкостными цепями снижения КП, является использование специального алгоритма коммутации, при котором подключение и отключение средств подавления КП происходит в момент перехода синусоиды сетевого напряжения через нуль.

Функциональная схема устройства управления коммутатором К1, учитывающая синхронизацию момента включения его контактов с моментом перехода синусоиды сетевого напряжения через нуль в режиме отключения ВКА, представлена на рис. 5. Управление процессом коммутации выполняется отдельно для каждой фазы коммутатора К1.

При поступлении команды отключения ВКА, характеризуемого случайным моментом времени t_0, происходит моментальная безусловная подача команды на его отключение. Собственное время отключения ВКА T_{02}, характеризуется разностью времен между моментом начала разведения силовых контактов ВКА t_{04} и моментом подачи команды отключения t_0 на его блок управления. Время T_{02} является паспортной характеристикой для каждого конкретного типа ВКА и обычно составляет несколько десятков миллисекунд.

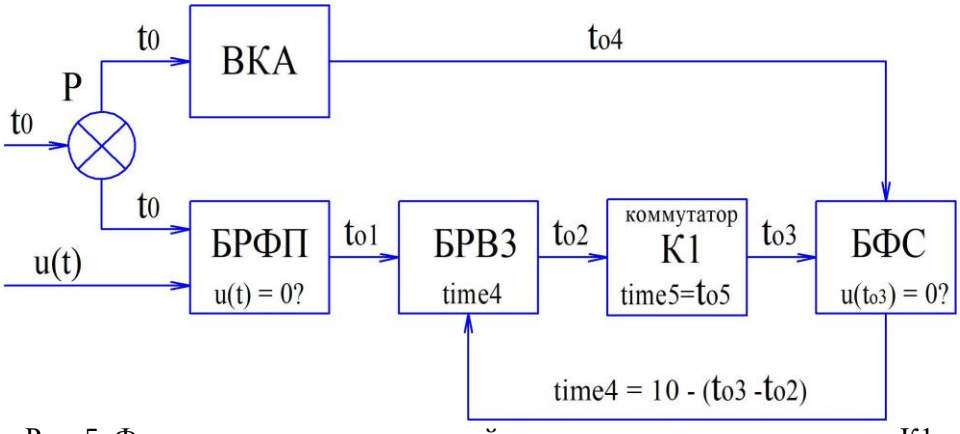


Рис. 5. Функциональная схема устройства управления коммутатором К1 при отключении ВКА

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

Одновременно с этим, в момент времени t_0, блок регистрации фазового перехода (БРФП) запускает процесс отслеживания мгновенных значений фазного напряжения $u(t)$. Как только будет выполнено условие $u(t)=0$, характеризуемое моментом времени t_{01}, блок реле времени (БРВ3) после временной паузы длительностью T_{03}=time4 подаст команду на включение коммутатора К1. Величина выдержки времени time4 выбирается таким образом, чтобы момент замыкания контактов коммутатора К1 произошел в момент перехода кривой сетевого напряжения через нуль (момент времени t_{03}).

Блок фазовой синхронизации (БФС) выполняет двоякую функцию: во-первых, осуществляется контроль того, что отключение ВКА происходит при включенном коммутаторе К1 ($t_{04}>t_{03}$), а, во-вторых, выполняется проверка того, что замыкание контактов коммутатора К1 произошло при нулевом мгновенном значении фазного напряжения $u(t_{03})=0$.

При этом контроль условия $t_{04}>t_{03}$ выполняется при помощи сравнения моментов времени срабатывания блок-контактов ВКА и коммутатора К1. А проверка условия $u(t_{03})=0$ выполняется косвенно, исходя из принятого допущения, что длительность полупериода сетевого напряжения стабильна и составляет 10 мс, т.е. момент замыкания контактов коммутатора К1 будет происходить в момент перехода синусоиды сетевого напряжения через нуль, если будет выполняться равенство (4):

$$T_{кв}+T_{03}=T/2 \text{ мс} \qquad (4)$$

где $T_{кв}$ – собственное время включения коммутатора К1; T_{03}=time4 – временная задержка блока БРВ3; T=20 мс – период сетевого напряжения.

Если равенство (4) не выполняется, то блок БФС осуществляет коррекцию величины временной задержки time4.

Отключение коммутатора К1 происходит после завершения переходного процесса в момент времени t_{05}, который определяется в соответствии с экспериментальными данными с учетом гарантированного «запаса». Время нахождения коммутатора К1 во включенном состоянии составляет $T_{04}=t_{05}-t_{03}$.

Временная диаграмма функционирования устройства управления коммутатором К1, отображающая общий принцип формирования его временных параметров управления для режима отключения ВКА, представлена на рис. 6.

Принцип управления коммутатором К1 при включении ВКА остается таким же, как и при его отключении. Различия состоят лишь в последовательности выполняемых операций. Управление также выполняется отдельно для каждой фазы коммутатора К1.

Функциональная схема устройства управления коммутатором К1, учитывающая синхронизацию момента отключения его контактов с моментом перехода синусоиды сетевого напряжения через нуль в режиме включения ВКА, представлена на рис. 7.

При поступлении команды включения ВКА, характеризуемого моментом времени t_0, происходит безусловная подача команды на включение, непосредственно, ВКА и коммутатора К1. Так как предполагается, что собственное время включения коммутатора К1 гораздо меньше собственного времени включения ВКА, то К1 включится раньше, а его включение обозначится моментом времени $t_{в1}$. Через некоторое время, характеризуемое моментом $t_{в2}$, произойдет включение ВКА.

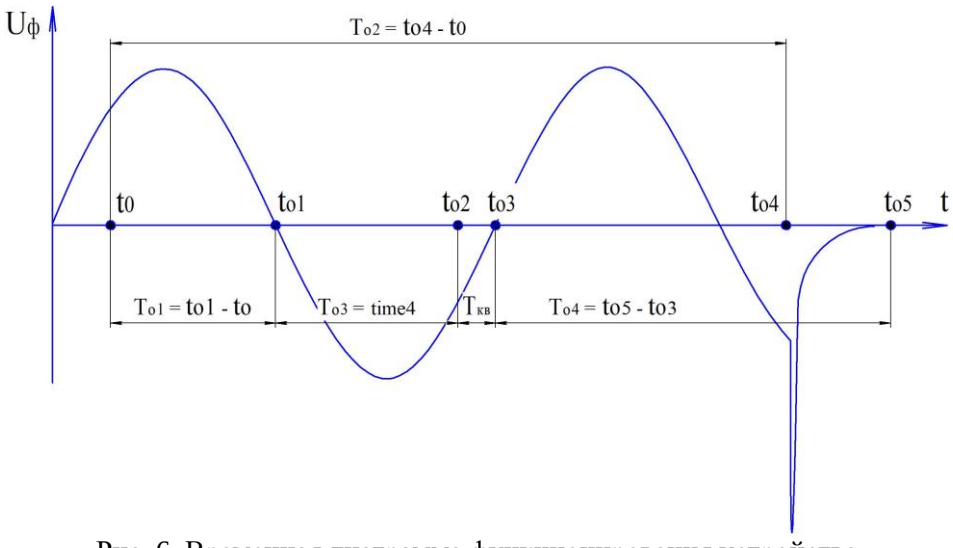


Рис. 6. Временная диаграмма функционирования устройства управления коммутатором К1 при отключении ВКА

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

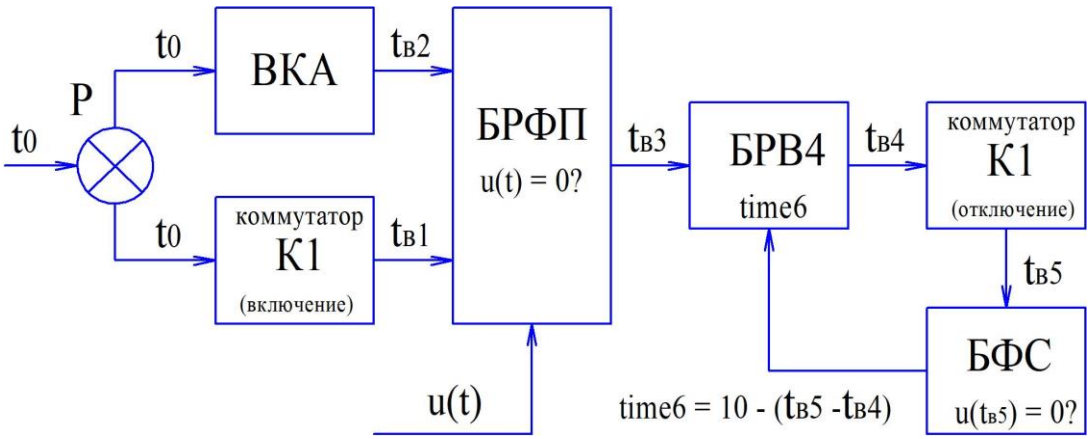


Рис. 7. Функциональная схема устройства управления коммутатором К1 при включении ВКА

При подтверждении того, что ВКА и коммутатор К1 одновременно находятся во включенном состоянии, БРФП запускает процесс отслеживания мгновенных значений фазного напряжения $u(t)$. Как только будет выполнено условие $u(t)=0$, характеризуемое моментом времени $t_{в3}$, блок реле времени (БРВ4) после временной паузы длительностью $T_{в4}$=time6, подаст команду на отключение коммутатора К1. Значение временной выдержки time6 выбирается таким образом, чтобы момент размыкания контактов коммутатора К1 произошел в момент перехода синусоиды сетевого напряжения через нуль (момент времени $t_{в5}$).

Блок фазовой синхронизации (БФС) выполняет проверку размыкания контактов коммутатора К1 при нулевом мгновенном значении фазного напряжения $u(t_{в5})=0$, исходя из условия соблюдения равенства (5):

$$T_{ко}+T_{в4}=T/2 \text{ мс} \qquad (5)$$

где $T_{ко}$ – собственное время отключения коммутатора К1; $T_{в4}$=time6 – временная задержка блока БРВ4; T=20 мс – период сетевого напряжения.

Временная диаграмма функционирования устройства управления коммутатором К1, отображающая общий принцип формирования его временных параметров управления при включении ВКА представлена на рис. 8.

Если равенство (5) не выполняется, то блок БФС осуществляет коррекцию величины временной задержки time 6. Время нахождения коммутатора К1 во включенном состоянии составляет $T_{в2}=t_{в5}-t_{в1}$.

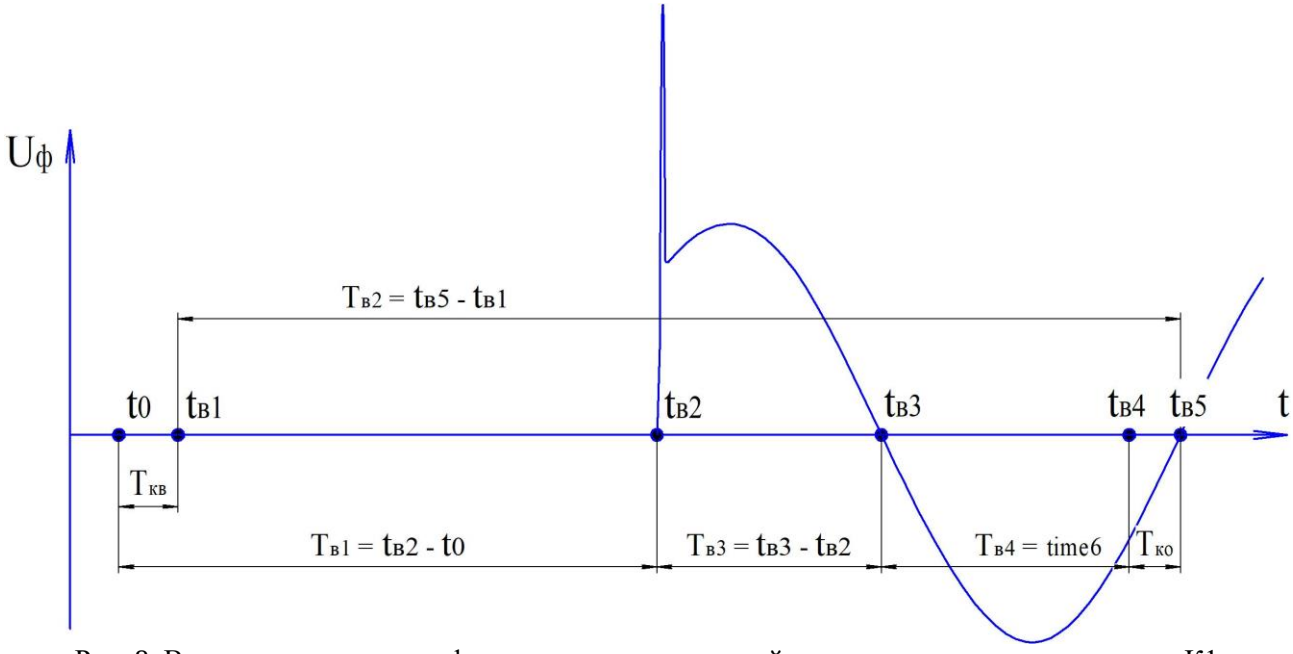


Рис. 8. Временная диаграмма функционирования устройства управления коммутатором К1 при включении ВКА

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

Выводы

Таким образом, представленная на рис. 1 структурная схема является комплексным техническим решением, обеспечивающим функционирование средств снижения КП в структуре шахтной участковой КТП, оснащенной ВКА, а разработанные принципы, алгоритмы и схемные решения автоматического синхронного управления подключением средств снижения КП к обмоткам ВН и НН трансформатора шахтной КТП, позволяют выполнить их комплексную практическую реализацию в качестве подсистемы автоматического ограничения перенапряжений, интегрированной в общую структуру подстанции.

Список литературы

1. Вареник, Е.А. Идеология построения электрических защит взрывобезопасных трансформаторных подстанций серии ТВПШ / Е.А. Вареник, И.Я. Чернов, Е.В. Золотарев, А.В. Савицкий, В.Н. Савицкий // Взрывозащищенное электрооборудование: сб. науч. тр. ГУ «НИИВЭ». – Донецк: ООО «Типография Восток Пресс», 2017. – №1(52). – С. 14-24.
2. Устройства защиты от коммутационных перенапряжений подземных электрических сетей угольных шахт: ГОСТ 27863-88 (Ст. СЭВ 6041-87). – [Введен в действие 1989-07-01] – М.: Госкомитет СССР по стандартам, 1988. – 8 с.
3. Маренич, К.Н. Проблемные вопросы применения высоковольтного вакуумного выключателя в конструкции шахтной участковой трансформаторной подстанции / К.Н. Маренич, И.Я. Чернов, Е.В. Золотарев // Вестник Донецкого национального технического университета. – Донецк: ДонНТУ, 2019. – Вып. 4(18). – С. 53-61.
4. Чернов, И.Я. Система автоматического ограничения перенапряжений как структура управления коммутационными процессами в силовом трансформаторе шахтной участковой трансформаторной подстанции / И.Я. Чернов, Е.В. Золотарев, И.В. Ковалева. – Информатика и кибернетика №1(19). – Донецк: ДонНТУ, 2020. – С. 52-62.
5. Золотарев Е. В. Исследование коммутационных перенапряжений в трансформаторе шахтной участковой подстанции / Е.В. Золотарев // Информационные технологии, системный анализ и управление (ИТСАУ-2019): сборник трудов XVII Всероссийской научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов / Южный федеральный университет. – Ростов-на-Дону; Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2019. – Т.2. – С. 142-147.
6. Маренич, К.Н. Исследование модели управляемого подавления коммутационных перенапряжений в трансформаторной подстанции / К.Н. Маренич, И.Я. Чернов, Е.В. Золотарев // Сборник научных трудов ДонИЖТ, 2020. – №57. – С. 15-30.
7. Арушанов, К.А. Высоковольтный вакуумный геркон [Электронный ресурс] / К.А. Арушанов, И.А. Зельцер, В.М. Ермаков, Е.Б. Трунин. – Режим доступа: http://www.rmcip.ru/files/rus/pdf/articles/2011/cf2c025db6f852ab622517e2c6f23975.pdf. – Загл. с экрана (01.11.2021 г.).

K.N. Marenich /Dr. Sci. (Eng.)/
Donetsk National Technical University (Donetsk)
I.Y. Chernov /Cand. Sci. (Eng.)/, Y.V. Zolotarev /Cand. Sci. (Eng.)/
Scientific-Research, Project-Designing and Technological Institute of Explosion Proof and Mine Electrical Equipment (Donetsk)

SUBSTANTIATION OF THE STRUCTURE AND ALGORITHMS FOR THE OPERATION OF THE AUTOMATIC OVERVOLTAGE LIMITATION SYSTEM AS PART OF THE ELECTRICAL CIRCUIT OF THE MINE SECTION COMPLETE TRANSFORMER SUBSTATION

Background. *Substantiated the structure, methods and algorithms for the functioning of technical means for reducing switching overvoltages, made on the principle of shunting the transformer windings with active and active-capacitive elements, as part of the "high-voltage switching device - transformer" complex.*

Materials and/or methods. *Considered the principles of synchronous shunting of low-voltage windings of a power transformer using active resistances, as well as the principles of synchronous shunting of high-voltage windings of a power transformer using active-capacitive resistances.*

Results. *Functional diagrams, algorithms and timing diagrams of the functioning of technical means*

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

for reducing switching overvoltages have been developed, as part of the general structure of the electrical circuit of a mine section transformer substation.
Conclusion. *The possibility of using the indicated means of reducing switching overvoltages as a separate system for automatic overvoltage limiting, functioning in the structure of the electric circuit of a mine section complete transformer substation, has been theoretically proved.*

Keywords: *complete transformer substation, transformer, switching, overvoltage, methods of overvoltage reduction, control, algorithm, structure.*

Сведения об авторах:

К.Н. Маренич
SPIN-код: 8632-8425
Author ID: 377905
ORCID iD: 0000-0002-6309-4986
Телефон: +380 (71) 301-98-61
Эл. почта: knm1@donntu.org

Е.В. Золотарев
SPIN-код: 6936 -6692
Телефон: +380 (71) 412-10-54
Эл. почта: transformator76@inbox.ru

И.Я. Чернов
SPIN-код: 6969-9416
Телефон: +380 (71) 348-03-55
Эл. почта: kniot_i_tp@mail.ru

Статья поступила 27.05.2021 г.
© К.Н. Маренич, И.Я. Чернов, Е.В. Золотарев, 2021
Рецензент д.т.н., проф. А.П. Ковалёв



ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

УДК 620.92(075.8)

О.Н. Шарнопольская /к.э.н./, К.Н. Маренич /д.т.н./
ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет» (Донецк)

АНАЛИЗ ФАКТОРОВ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СРЕДСТВ ЭЛЕКТРОГЕНЕРАЦИИ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ В УСЛОВИЯХ ДОНБАССА

На основании комплексного анализа специфики применения солнечных и ветровых электрогенерирующих установок, климатических условий Донбасса и в сопоставлении с необходимым уровнем энергопотребления, а также с учётом наличия в регионе ископаемых энергоносителей доказано, что мероприятия по декарбонизации электроэнергетической отрасли Донецкой Народной Республики не имеют перспективы достичь приемлемого уровня эффективности.

Ключевые слова: *Донбасс, электроэнергетика, тепловая электростанция, солнечный модуль, ветровая электростанция, климатические условия, декарбонизация, факторы, обоснования, анализ целесообразности.*

Постановка проблемы

Отличаясь уникальными по видам и объёмам запасов, пригодными к промышленному освоению залежами полезных ископаемых и занимая выгодное в контексте решения вопросов логистики географическое положение, Донбасс прочно занял место одного из важнейших промышленных регионов мирового уровня. При этом исторически сложилось так, что промышленность Донбасса представлена, в основном, энергоёмкими отраслями: угольной, металлургической, химической, машиностроительной, что, в свою очередь, предопределило необходимость концентрации на территории региона объектов электрогенерации и электроснабжения высокой, сопоставимой с потребностями отраслей и инфраструктуры мощности.

Следствием развития промышленности в Донбассе в период индустриализации явилось создание и эксплуатация комплекса тепловых электростанций (ТЭС), адаптированных под применение местных углей марок «А» (антрациты); «Г» (газовые) и ряда других, близких по теплотворной способности. При этом отсутствие достаточных по энергетическим параметрам водных ресурсов предопределило невозможность возведения в регионе гидроэлектростанций, а высокой концентрацией на относительно малой территории населённых пунктов и населения, в целом, предопределена неприемлемость использования в Донбассе объектов атомной электроэнергетики.

Современный уровень развития электроэнергетики предполагает применение наряду с традиционными технических средств электрогенерации, относящихся к т.н. «зелёной» энергетике, действующих на основе возобновляемых источников энергии (ВИЭ) – энергия ветра, энергия Солнца, что не сопровождается загрязнением атмосферы продуктами горения угля, мазута, газа. В числе актуальных следует рассматривать тенденцию развития объёмов применения электрогенерирующих средств ВИЭ до уровня основных средств электрогенерации с вытеснением из этого статуса традиционных электрогенерирующих объектов, функционирующих на угольном, либо газовом топливе.

Активизация этого процесса обусловлена обоснованиями целесообразности сокращения выбросов углекислого газа (CO_2) в атмосферу, развитых инициативными приверженцами «зелёной энергетики» в мировом информационном пространстве до уровня предупреждения о надвигающемся «апокалипсисе». Практическая реализация идеи вытеснения традиционных средств электрогенерации объектами, основанными на использовании ВИЭ, наиболее ярко выражена в структуре систем электроснабжения стран Евросоюза. Однако опыт эксплуатации в условиях природных катаклизмов (пример – зимний период 2020-2021 гг.) выявил, по меньшей мере, функциональную недостаточность данных электрогенерирующих объектов. Вместе с тем, навязчивое продвижение идеи повсеместного использования электрогенерирующих средств с ВИЭ требует детального анализа, научного обоснования относительно соответствия критериям целесообразности, возможности, рентабельности, в частности, применительно к обеспечению достаточными энергетически-

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

ми ресурсами предприятий Донбасса. Отмеченные технико-экономические факторы могут быть рассмотрены и проанализированы применительно к промышленному комплексу Донецкой Народной Республики.

Анализ последних исследований и публикаций

Исследования и разработки в области средств электрогенерации на основе ВИЭ, в основном, касаются специфики конструкции и эксплуатации, а также технических характеристик их функциональных компонентов: ветрогенераторов, солнечных батарей [1,2]. Это является достаточной базой для проектирования и технической реализации комплектных силовых объектов электрогенерации, адаптированных к мощностным показателям потенциальных электропотребителей при условии стабильности климатических факторов в местах эксплуатации. Отсутствие фактора загрязнения окружающей среды является безусловным преимуществом электрогенераторов с ВИЭ по сравнению с тепловыми электроэнергетическими установками. Однако наряду с преимуществами в отношении применения последних необходимо учитывать и проблемные вопросы, а также совокупность сопутствующих экономических издержек, влияние возмущающих факторов, обусловленных возможной нестабильностью климатических условий эксплуатации (в пределах конкретного диапазона параметров) в зависимости от региона размещения электрогенерирующей установки с ВИЭ. В исследовании [3] доказана целесообразность применения алгоритмически простого комбинаторного подхода при: анализе перспектив развития региональной возобновляемой энергетики; разработке и использовании системы существенных показателей, определяющих степень эффективности сравниваемых вариантов технических средств силовой электрогенерации. Такой подход вполне приемлем и в настоящем исследовании.

Для такого промышленного региона, каким является Донбасс, актуальна оценка целесообразности замены тепловых электростанций, работающих на угольном топливе силовыми электроэнергетическими установками с ВИЭ в условиях специфики компактного промышленно насыщенного и густозаселённого региона, обладающего достаточным количеством ископаемого источника энергии (угля для ТЭС), развитыми производствами и технологиями по его добыче и доставке.

Решение данной задачи предполагает установление закономерностей, причинно-следственных связей, которые могут быть распространены на любой промышленно насыщенный компактный регион. Конкретное рассмотрение данной проблематики представляется корректным на примере анализа возможного применения силовых электрогенерирующих средств с ВИЭ в условиях Донецкой Народной Республики, где явно выражены упомянутые выше возмущающие и сопутствующие факторы.

Цель (задачи) исследования

Целью настоящего исследования является разработка и апробация метода анализа факторов целесообразности применения средств электрогенерации на основе возобновляемых источников энергии в условиях промышленного региона, обладающего достаточными ископаемыми ресурсами для осуществления тепловой электрогенерации в объёмах, сопоставимых с потребностями потребителей.

Основной материал исследования

В основе исследования может лежать допущение о выводе из эксплуатации на территории промышленного региона (Донецкой Народной Республики) обеих её тепловых Старобешевской и Зуевской электростанций [4,5], работающих на угле местной добычи и компенсации (100 %) их выведенных мощностей (табл. 1) вводимыми мощностями электростанций, функционирующих на основе применения: солнечных батарей, ветрогенераторов. Рассмотрим каждый из вариантов реализации инициативы декарбонизации энергетики Донбасса в контексте выявления и оценки проблемных вопросов.

Сооружение солнечных электростанций (СЭС) на основе использования солнечных модулей обусловливает необходимость отчуждения значительной площади территории. Так, в расчёты следует принять, что в эксплуатации будет находиться самый распространённый солнечный модуль мощностью $P_{см}$=350 Вт, состоящий из 72 элементов и имеющий размеры 1960x990 мм [1]. Угол α наклона модуля к поверхности земли варьируется в пределах [6]:

$$\alpha=\alpha_{Ш}\pm15^{\circ}, \quad (1)$$

где $\alpha_{Ш}$ – координата географического расположения региона (для г. Донецка – 48° северной широты); знак «+» – змний период; знак «–» – летний период.

Исходя из (1), площадь под установку одного солнечного модуля должна быть рассчитана применительно к его летнему размещению, т.е. протяженность l_1 площадки вычисляется из со-

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

отношения $l_1=h_1 \cos\alpha$, где h_1 – высота солнечного модуля (1960 мм). Тогда для широты Донецка $l_1=1960\cdot\cos33°=1960\cdot0{,}8387=1644$ мм, а минимальная площадь под установку солнечного модуля будет равна $1644\times990=1{,}63$ м^2.

Для компенсации суммарной мощности двух тепловых электростанций солнечными модулями количество последних должно составлять:

$$n_{\min}=\frac{P_{факт}}{P_{см}}=\frac{(1420+1270)\cdot10^6}{350}= =7{,}686\cdot10^6 \text{ шт.} \quad (2)$$

Это потребует отчуждения площади в размере: $1{,}63\times7{,}686\cdot10^6=12{,}528\cdot10^6$ м^2=12,528 км^2. Следует отметить, что это минимальная площадь под размещение солнечных модулей, поскольку, в данном случае необходимо учитывать деградацию солнечных элементов на 10 % за каждые 10 лет [1]. Поэтому, из расчёта функционирования СЭС минимум, в течение 20 лет количество модулей должно составлять 1,2 от расчётного, что потребует отчуждения 15,03 км^2 территории региона. Полученные результаты являются минимальными, т.к. не учитывают неработоспособность СЭС в ночное время суток, что предполагает, как минимум, удвоение числа солнечных элементов.

В предположении, что речь идёт о площади сельскохозяйственного назначения, может быть произведен расчёт материальных потерь, обусловленных недополучением одного из видов сельскохозяйственной продукции в расчёте на год (пшеница, кукуруза, подсолнечник и т.п.). Кроме этого, размещение на значительной территории солнечных модулей обусловит изменение естественного температурного режима поверхности земли, что косвенно может оказывать влияние на климат региона.

В действительности, речь может идти о значительно бóльшем отчуждении территории под СЭС. Во-первых, могут использоваться солнечные модули тех же размеров, но меньшей мощности, что приведёт к увеличению требуемого их количества. Во-вторых, специфика эксплуатации солнечного модуля предполагает автоматическую коррекцию его параметров исходя из критерия поддержания максимальной выходной мощности с адаптацией к текущей интенсивности солнечного освещения, что поясняется рис. 1 и реализуется контроллерами заряда с технологией «Maximum Power Point Tracking» (MPPT) [1]. Отсюда должны быть предусмотрены места для расположения контроллеров MPPT, а также территория для работы персонала. К значительным материальным издержкам следует также отнести необходимость применения значительного количества аккумуляторов, преобразователей постоянного тока в переменный (DC/AC), силовых трансформаторов, т.к. речь идёт о преобразовании напряжения 715 В постоянного тока (с выхода солнечных модулей) в напряжение 110 000 В переменного тока, согласующегося с параметрами линий электропередач и районных электроподстанций региона.

Отдельного рассмотрения заслуживают вопросы эффективности использования солнечных модулей на широте г. Донецка. Табличные параметры (в частности, мощность) каждого солнечного модуля представлены применительно к постоянно воздействующей солнечной радиации 1000 Вт/м^2 при температуре окружающей среды 25 С на широте 45° при отсутствии запылённости поверхностей солнечных модулей.

Табл. 1. Технические параметры тепловых электростанций Донецкой Народной Республики [1,2]

№ п/п	Наименование	Старобешевская ТЭС	Зуевская ТЭС
1	Топливо основное	Уголь марки «А»; Угольный шлам «АШ»	Угли газовых марок
2	Топливо резервное	Газ, мазут	
3	Энергоблоки	3×100 МВт; 1×125 МВт; 8×195 МВт; 1×200 МВт	1×275 МВт; 1×320 МВт; 2×325 МВт
4	Турбины	К-100-900 – 3 шт. К-200-130 – 10 шт.	К-300-240 – 4 шт.
5	Генераторы	ТВ2-100 – 3 шт. ТГВ2-200 – 10 шт.	ТГВ-300-2У – 4 шт.
6	Фактическая электрическая мощность, $P_{факт}$ (МВт)	1420	1270

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

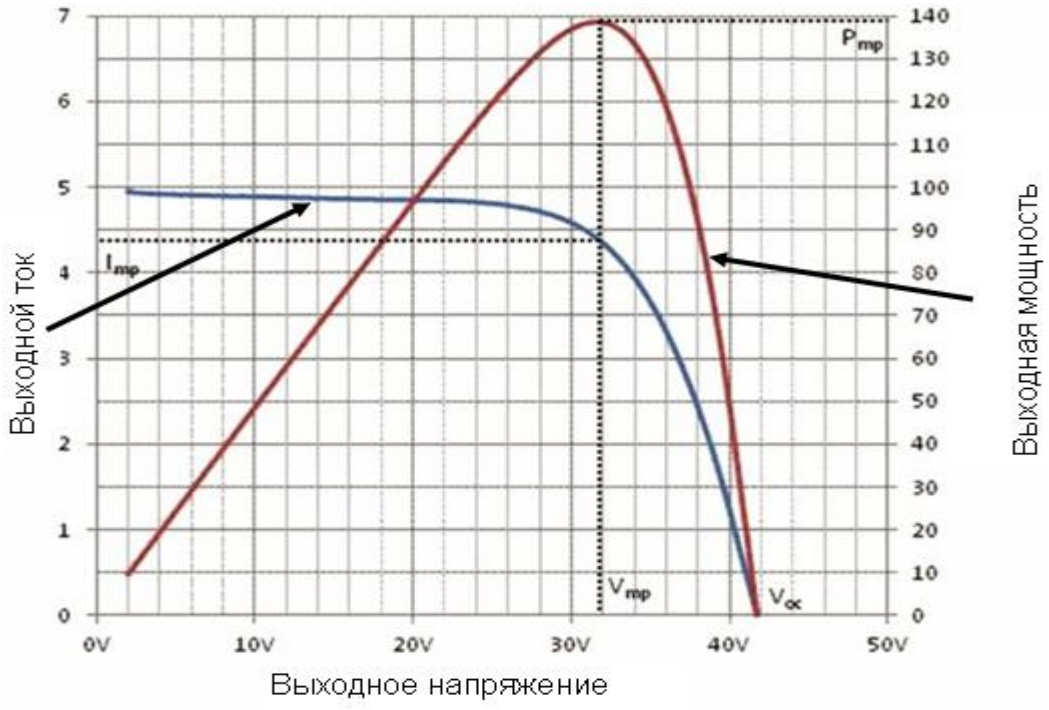


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика солнечного модуля из 72 элементов на 180 Вт при солнечной радиации 1000 Вт/м^2 при температуре окружающей среды 25 С на широте 45°

Следует учесть, что для степных условий Донбасса фактор запылённости солнечных модулей не может быть исключён. Исследованиями [7] установлено, что запылённость поверхностей солнечных модулей снижает их электрическую мощность, в среднем, на 35 %. При лёгкой облачности вырабатываемая электрическая мощность составляет 60÷80 % от максимальной, в пасмурную погоду – 20÷30 % от максимальной, в условиях снежного покрова поверхностей солнечного модуля его функционирование невозможно.

Из результатов наблюдений за погодными условиями в Донецке [8], следует, что в 2020 г. на этой территории было 42,27 % солнечных дней, 25,41 % облачных дней, и 32,32 % пасмурных дней. При этом пик пасмурных дней приходится на ноябрь – март месяцы (5 месяцев в году). Кроме этого, 2 месяца в году (апрель и май) отличались относительно большим количеством облачных и пасмурных дней (табл. 2).

Если пренебречь факторами запылённости и снежного покрова, то, только с учётом изменения воздействия солнечной радиации, обусловленный облачностью фактический показатель мощности СЭС, в среднем, будет составлять порядка 60 % от номинального, при этом на протяжении 5-7 месяцев этот показатель будет существенно снижен в сравнении с требуемым, что характеризуется совокупной мощностью действующих угольных ТЭС.

Уже исходя из этого, даже не учитывая матеиальные издержки на приобретение оборудования СЭС, демонтаж и утилизацию оборудования ТЭС и материальную компенсацию трудоёмкости обслуживания СЭС, можно сделать вывод о нецелесообразности применения солнечных электростанций в качестве основных электрогенерирующих объектов в условиях Донбасса.

Кроме этого, рассматривая возможности декарбонизации, в частности, электроэнергетики на основе широкого распространения СЭС как альтернативных электрогенерирующих объектов, следует отметить, что само производство солнечных модулей и их компонентов сопряжено с рядом существенных негативных факторов, в т.ч. воздействия на окружающую среду [9]:

– технология добычи кварца (диоксида кремния) – превалирует подземный шахтный способ, есть риск заболевания персонала силикозом лёгких;

– печная переработка кварца в металлургический кремний отличается высокой энергоёмкостью и сопряжена со значительными выбросами в атмосферу диоксида углерода (CO_2) и диоксида серы (SO_2);

– переработка металлургического кремния в поликремний сопряжена с получением высокотоксичного вещества – кремниевого тетрахлорида, превышающего в 4 раза объём производимого поликремния. Это крайне опасный фактор загрязнения окружающей среды;

– очистка кремниевых пластин крайне агрессивной фтористоводородной кислотой несёт опасность загрязнения окружающей среды.

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

Табл. 2. Данные о количестве солнечных (С), облачных (О) и пасмурных (П) дней 2020 г. в Донецке

Месяц	С	О	П	Месяц	С	О	П	Месяц	С	О	П	Месяц	С	О	П
январь	2	5	24	апрель	12	8	9	июль	20	9	2	октябрь	17	8	6
февраль	5	5	18	май	15	11	5	август	24	6	1	ноябрь	10	7	12
март	7	9	15	июнь	17	10	2	сентябрь	20	7	3	декабрь	4	7	20

Кроме этого, технологический процесс сопровождается высоким уровнем водопотребления.

Альтернативным вариантом в контексте декарбонизации электроэнергетики промышленного региона можно считать возведение и эксплуатацию ветровых электростанций (ВЭС). Мощность ветроэлектрогенератора определяется соотношением:

$$P_{ВЭГ}=0{,}6\ (\pi r^2)v^3, \qquad (3)$$

где r – расстояние от центра вала генератора до конца лопасти (м); v скорость ветра (м/с).

В качестве примера может быть рассмотрена ВЭС на основе наиболее распространённого в промышленности ветроэлектрогенератора Enercon E-126 [1] с параметрами:

– мощность 7,58 МВт;

– ометаемая площадь 12668 м^2;

– частота вращения лопастей 5÷11,7 об/мин;

– скорость ветра: минимальная – 3 м/с; номинальная – 9 м/с; критическая (штормовое ограничение) – 34 м/с:

– габариты: высота – 198 м, размах лопастей – 128 м;

– стоимостной показатель 2020 г. – 11 млн. €.

Таким образом, компенсация суммарной мощности действующих в Донецкой Народной Республике тепловых электростанций может быть достигнута созданием ВЭС из $n_{ВЭГ}$ ветровых электрогенраторов

$$n_{ВЭГ}=\frac{P_{факт}}{P_{ВЭГ}}=\frac{(1420+1270)\cdot 10^6}{7{,}58\cdot 10^6}\approx 168 \text{ шт.}, \qquad (4)$$

что эквивалентно стоимостным затратам только по статье «ветроэлектрогенераторы» – 1848 млн. €. В дальнейшем эта сумма должна быть увеличена в соответствии с действующими нормативами и коэффициентами, относящимися к транспортным расходами, расходам на монтаж – демонтаж и т.п.

Из положительных аспектов следует отметить, что эксплуатация ветровых электрогенераторов не предполагает отчуждения значительных площадей территории. Здесь может сохраняться экономическая деятельность человека, в частности, в области ведения сельскохозяйственных работ. Эффективная работа ВЭС определяется наличием и устойчивостью ветра в рабочем диапазоне скоростей. Статистика наблюдений за направлением и скоростью ветра в Донецкой Народной Республике свидетельствует о непостоянстве направления ветра и его скорости, находящейся на пределе рабочих характеристик ветроэлектрогенератора (табл. 3, табл. 4) [10,11].

Исходя из данных табл. 4, можно сделать вывод, что в условиях климата Донецкой Народной Республики применение ветроэлектрогенераторов будет находиться на пределе устойчивости их работы. При этом в соответствии с (3) и на основании технических характеристик ВЭГ типа Enercon E-126 при таком уровне скорости ветра его мощность будет ниже номинальной в 27 раз.

Табл. 3. Распределение ветра в Донецке по направлениям в течение года

Направление	Север	Северо-восток	Восток	Юго-восток	Юг	Юго-запад	Запад	Северо-запад
% в течение года	11,3	9,7	18,7	14,1	8,9	9,6	16,9	10,9

Табл. 2. Данные о средней скорости ветра (м/с) в 2020 г. в Донецке, Новоазовске

Месяц	Донецк	Новоазовск	Месяц	Донецк	Новоазовск
январь	3,2	4,3	июль	2,9	4,1
февраль	3,8	5,3	август	2,6	3,6
март	3,9	5,1	сентябрь	3,7	5,2
апрель	3,6	4,3	октябрь	3,7	5,0
май	3,2	4,5	ноябрь	3,2	4,5
июнь	2,9	3,9	декабрь	4,2	6,3

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

Компенсацию этой потери мощности можно осуществить только соответствующим увеличением ветроэлектрогенерирующих установок, что крайне затратно. В целом, высокая вероятность неустойчивости электрогенерации, обусловленная стабильно низкой скоростью ветров уже является фактором, препятствующим вытеснению традиционных тепловых электростанций ветроэлектростанциями на территории и в климатических условиях Донбасса, с учётом необходимости надёжного электроснабжения развитых в регионе энергоёмких отраслей.

Выводы

В результате анализа направлений по декарбонизации электроэнергетики в условиях промышленного комплекса и климатических условий Донбасса и, в частности, Донецкой Народной Республики обоснована неприемлемость и невозможность их реализаци в промышленных масштабах на основе применения солнечных и ветровых электрогенерирующих установок. Рациональным следует признать сохранение электрогенерации на основе местного угольного топлива при возможности резервного использования – газового топлива с учетом более высоких издержек на его транспортировку по трубопроводам большой протяжённости в сравнении с танспортировкой угля железнодорожным транспортом в пределах малых расстояний.

Направлением дальнейшего исследования является анализ технических возможностей и экономических факторов процесса утилизации метана на основе применения когенерационных технологий и устройств в контексте развития дополнительного направления в области электроэнергетики Донбасса и позитивного воздействия на состояние окружающей среды.

Список литературы

1. Характеристики солнечных батарей [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://electrik.info/main/energy/1550-harakteristiki-solnechnyh-batarey.html. – Загл с экрана.
2. Применение промышленных ветрогенераторов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://tcip.ru/blog/wind/primenenie-promyshlennyh-vetrogeneratorov.html. – Загл с экрана.
3. S. Drobyazko Modeling of Prospects for the Development of Regional Renewable Energy / S. Drobyazko, S. Wijaya, P. Blecharz , S. Bogachov, M. Pinskaya // Energies 2021, 14, 2221. – 17 p. [Электронный ресурс]. – Режим доступа https://doi.org/10.3390/en14082221. – Загл с экрана.
4. Старобешевская тепловая электростанция [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/СТАРОБЕШЕВСКАЯ_ТЭС. – Загл с экрана.
5. Зуевская тепловая электростанция [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/ЗУЕВСКАЯ_ТЭС. – Загл с экрана.
6. Зимние проблемы солнечных батарей [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://altenergiya.ru/sun/zimnie-problemy-solnechnyx-batarej.html. – Загл с экрана.
7. Влияние препятствий солнечным лучам на выработку энергии солнечными панелями [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.solarhome.ru/basics/solar/pv/techorient.htm . – Загл с экрана.
8. Сколько солнечных дней в Донецке (2020 г.). [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://anyroad.ru/city/weather/sunnydays/%D0%B4%D0%BE%D0%BD%D0%B5%D1%86%D0%BA,ua. – Загл с экрана.
9. Производство и утилизация солнечных панелей. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://tcip.ru/blog/solar-panels/vredni-li-solnechnye-batarei.html. – Загл с экрана.
10. Погода в Донецке по месяцам в 2020 году. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://world-weather.ru/pogoda/ukraine/donetsk/2020/. – Загл с экрана.
11. Погода в Новоазовске по месяцам в 2020 году. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://world-weather.ru/pogoda/ukraine/novoazovsk/2020/. – Загл с экрана.

O.N. Sharnopolskaya /Ph. D./, **K.N. Marenich /Dr. Sci. (Eng.)/**
Donetsk National Technical University (Donetsk)

ANALYSIS OF FACTORS OF EXPEDIENCY OF USING MEANS OF ELECTRIC GENERATION BASED ON RENEWABLE SOURCES IN THE CONDITIONS OF THE DONBASS

Background. *Based on a comprehensive analysis of the specifics of the use of solar and wind power generating plants, the climatic conditions of Donbass and in comparison with the required level of energy consumption, as well as taking into account the presence of fossil energy carriers in the region, it*

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

is proved that decarbonization measures of the electric power industry of the Donetsk People's Republic have no prospects of achieving an acceptable level of efficiency.
Materials and/or methods. *The initial materials for the analysis are data on the technical characteristics of Donbass thermal power plants, the climatic characteristics of the region, the design and application features of solar and wind power plants.*
Results. *The analysis of economic efficiency factors and comparison of the technical capabilities of solar and wind power plants with the conditions of their use in the Donbass in the context of solving the problem of decarbonization of the electric power industry, taking into account the peculiarities of the climate and the required level of energy consumption*
Conclusion. *As a result of the analysis of the directions for decarbonization of the electric power industry in the conditions of the industrial complex and climatic conditions of Donbass and, in particular, the Donetsk People's Republic, the unacceptability and impossibility of implementing this direction on an industrial scale based on the use of solar and wind electric power generating plants is justified. It is rational to recognize the preservation of electric generation based on local coal fuel with the possibility of reserve use - gas fuel, taking into account the higher costs of its transportation through long-distance mercury pipelines in comparison with the transportation of coal by rail within short distances.*

Keywords: *Donbass, electric power industry, thermal power plant, solar module, wind power plant, climatic conditions, decarbonization, factors, justifications, feasibility analysis.*

Сведения об авторах

О.Н. Шарнопольская
SPIN-код: 9461-5984
Телефон: +380 (71) 309-81-08
Эл. почта: o.sharnopolskaya@mail.ru

К.Н. Маренич
SPIN-код: 8632-8425
Author ID: 377905
ORCID iD: 0000-0002-6309-4986
Телефон: +380 (71) 301-98-61
Эл. почта: knm1@donntu.org

Статья поступила 15.04.2021 г.
© О.Н. Шарнопольская, К.Н. Маренич, 2021
Рецензент д.т.н., проф. И.А. Бершадский



УДК 547.28+547.57

О.М. Заречная /к.х.н./, В.А. Михайлов /к.х.н./
ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко» (Донецк)

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИНТЕЗЕ КОВАЛЕНТНОСВЯЗАННЫХ ГЕТЕРОАТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. II. БРОМИРОВАНИЕ МЕТИЛКЕТОНОВ

Рассмотрены роль и структура интермедиатов в реакции ацетона с бромом и бромсодержащими электрофилами. Геометрия ключевых структур и термодинамические характеристики их образования рассчитаны методом функционала плотности в приближении wB97X/dgdzvp; полные электронные энергии и распределение молекулярного электростатического потенциала уточнены в одноточечном расчете wB97X-V/dgdzvp. На основании полученных результатов и анализа существующих синтетических методов предложен и апробирован простой и эффективный способ синтеза монобромкетонов, обеспечивающий высокий выход продукта при минимальных затратах времени и реагентов.

***Ключевые слова**: монобромкетоны; дибромбромат бис(N,N-диметилацетамид)водорода; нековалентные взаимодействия; функционал плотности; wB97X/dgdzvp.*

Постановка проблемы

Монобромкетоны представляют собой важный класс двухуглеродных С2 синтонов [1], широко используемых в дизайне библиотек для высокопроизводительного скрининга [2]. Строительные блоки на основе бромкетонов сочетают высокую реакционную способность и толерантность к внешним условиям, востребованы в синтезе циклических и открытоцепных соединений [3…5]. Множество бромкетонов обильно представлены на рынке, однако потребности медицинской химии и химии материалов диктуют необходимость в оперативном доступе к новым структурам с бромацетильным фрагментом.

Анализ последних исследований и публикаций.

Подходы к синтезу бромкетонов весьма разнообразны; одним из очевидных путей является бромирование легкодоступных алкиларил- и алкилгетарил кетонов [5…7], в том числе с использованием молекулярного брома. Взаимодействие алкилкетонов с бромом – один из самых изученных процессов в органической химии. Считается, что в присутствии донора протонов алкилкетон образует енол; енол реагирует с бромом подобно другим алкенам, присоединяя «активный» бром; отщепление протона приводит к монобромкетону [8,9]. Эта схема впервые была предложена более ста лет назад [10] для бромирования ацетона в водном растворе серной кислоты, и с тех пор многократно подтверждалась как для диалкил- [11,12], так и метиларилкетонов [13…17]. Кинетика бромирования ацетона хорошо изучена: выявлены порядки по реагентам, влияние температуры, сложное в ряде случаев влияние концентраций отдельных реагентов и компонентов реакционной смеси, оценены константы скоростей и равновесия отдельных стадий.

Следует иметь в виду, что воспроизводимые результаты в таких измерениях получаются только: 1) для водных или водно-органических растворов, 2) диалкилкетонов или ацетофенонов с акцепторными заместителями в кольце, 3) методом начальных скоростей, или по расходованию брома в условиях избытка кетона. При глубоких степенях превращения кетона в водных средах существенным становится вклад побочных процессов (полибромирование, автоконденсация кетоновых фрагментов, бромирование в кольцо для ароматических кетонов [15]). По этой причине препаративное бромирование метиларилкетонов проводят преимущественно в неводных растворителях [18,19], где влияние указанных негативных факторов существенно смягчается. При этом поведение смесей кетон – бром резко отличается от водной среды, и это же относится к системам кетон-протонодонор. Если в водных растворах галогеноводороды ведут себя как сильные электролиты (высокоактивные доноры протона), то в ацетоне при низкой температуре образуют непрочные соединения состава 1:1 [20], растворы которых очень плохо проводят электрический ток и, по-видимому, не являются ионными. В апротонных растворителях непосредственное взаимодействие кетонов и молекулярного брома приводит к образованию кристаллических сильноокрашенных продуктов присоединения вполне определенной стехиомет-

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

рии (1:1 или 1:2), что было отмечено почти двести лет назад [21] и неоднократно наблюдалось позже [22]. Для подобного аддукта 3,4-диметоксиацетофенона была приписана структура дибромида енола [23], что плохо согласуется с представлениями о цветности органических галогенидов. Структура аддукта ацетона (стехиометрии 1:2) расшифрована [24…26] прямыми методами, и она никак не вписывается в схему енолизации-присоединения. Эти кристаллические аддукты склонны к самопроизвольной деструкции при обычных условиях [22,23], и продукты деструкции содержат соответствующий монобромкетон [22,27,28]. Детально этот процесс не исследован (например, препаративное выделение продуктов не проводилось [27,28]), и применимость его в качестве общего метода получения монобромкетонов неясна.

Рекомендуемые и опробованные методы синтеза монобромкетонов включают либо сложные схемы ввода молекулярного брома в неводных растворителях [19] в присутствии электрофильных катализаторов [18], либо предполагают использование бромирующих агентов другой природы (неионных – соединений с лабильной связью C-Br и N-Br [5,6,29], и ионных – [5,6,30] в частности, дибромброматов [Br-Br-Br] – [31]). Теоретические основы бромирования кетонов в неводных средах слабо разработаны, и существующие рекомендации в основном обобщают результаты чисто экспериментальных наблюдений и находок.

Цель (задачи) исследования

Целью настоящей работы было выяснить причины столь неоднозначного поведения алкилкетонов по отношению к брому, и предложить эффективные способы для преодоления существующих трудностей в синтезе монобромкетонов. Оптимальным решением следует считать использование одного реагента в одной синтетической стадии, без использования катализатора и без привлечения дорогостоящих схем выделения: такая одностадийная функционализация C-H-связи является одним из трендов современной органической химии [32,33].

Основной материал исследования

Экспериментальная часть и расчетные процедуры.

1. Спектры 1H и 13C ЯМР записаны на спектрометре Bruker Avance II (9,4T; 400 МГц для протонов), при температуре 24 °C, в дейтерированных диметилсульфоксиде (ДМСО-d_6) или хлороформе $CDCl_3$. Результаты приведены в обычной шкале, в миллионных долях, внутренний стандарт – тетраметилсилан. Температуры плавления определены с помощью нагревательного столика Боэтиуса. Все реагенты и растворители использованы в синтезе без дополнительной очистки.

2. Все теоретические расчеты выполнены с пакетом ORCA 4.2.1 [34…36] в рамках теории функционала плотности (DFT), используя полноэлектронный валентно-расщепленный базис с добавлением поляризационных функций DGauss-DZVP (Valence Double Zeta + Polarization) [37], оптимизированный для DFT-расчетов соединений с тяжелыми атомами (версия 0, получена из базы данных базисных наборов [38,39]).

Оптимизацию геометрии по всем переменным и без ограничений по симметрии проводили в газовой фазе с использованием гибридного GGA функционала с разделенным диапазоном ωB97X [40]. Соответствие найденных равновесных структур истинным минимумам на поверхностях потенциальной энергии подтверждалось расчетом гармонических колебательных частот (отсутствие отрицательных значений) на том же уровне.

Для каждой из стационарных точек из расчета колебаний были также получены поправки на энергию нулевых колебаний, энтальпию и свободную энергию Гиббса (при 298 К, 1 атм). На оптимальной геометрии стационарных точек уровня ωB97X/dgdzvp потенциальная электронная энергия уточнялась одноточечным расчетом на уровне ωB97X-V/dgdzvp. Функционал ωB97X-V [41] – улучшенный вариант функционала ωB97X, учитывающий дисперсионные взаимодействия, рекомендован в исследовании [42] как один из лучших гибридных функционалов для общей термохимии, кинетики, внутри- и межмолекулярных нековалентных взаимодействий, включая также галогеновые связи и взаимодействия с ионными частицами.

Энергетические и термохимические характеристики реакций комплексообразования вычисляли как разницу соответствующих энергий комплекса и суммы энергий несвязанных мономеров в их равновесных геометриях: ΔE_{tot} – полная энергия без учета нулевых колебаний при 0°К (wB97X-V/dgdzvp), энтальпия (ΔH), энергия Гиббса (ΔG) и энтропийный фактор ($T\Delta S$) при 298°К (wB97X/dgdzvp). Расчет распределения электронной плотности и молекулярного электростатического потенциала (МЭП) проведен в пакете Multiwfn v.3.8 [43,44] с использованием волновых функций, полученных на уровне ωB97X-V/dgdzvp, для изоповерхности электронной плотности 0,001 а.е.

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

3. Синтез исходных соединений и продуктов.

3.1. Дибромбромат бис(N,N-диметилацетамид)водорода. К раствору 40%-ной бромистоводородной кислоты (уд.в. 1,377; 270 мл; 1,8 моля) прилили бром (78 мл; 1,51 моля), смесь охладили в бане с холодной водой. При охлаждении в этой же бане и интенсивном перемешивании прилили N,N-диметилацетамид (275 мл; 2,96 моля). Выпавший осадок отфильтровали на воронке Бюхнера и высушили на воздухе. Оранжево-красные кристаллы, т.пл. 88-90 °С, вес 611 г (1,47 моля; 99 %). Спектры ЯМР и содержание активного галогена (38 %) соответствуют приведенным в литературе [45].

3.2. Реакция ацетона с дибромброматом бис(N,N-диметилацетамид)водорода. Бромацетон.

К смеси 1,16 г (0,02 моля) ацетона и 10 мл метанола прибавили 8,3 г (0,02 моля) дибромбромата бис(N.N-диметилацетамид)водорода (ДББ) и перемешивали до полного растворения (примерно 20 минут). Еще через несколько минут красная окраска дибромбромата сменилась желтой. Смесь разбавили водой (25 мл), после охлаждения экстрагировали эфиром (25 мл). Эфирный слой промыли разбавленной серной кислотой (50 %, 5 мл) и водой (10 мл). Экстракт высушили сульфатом натрия, эфир отогнали на водяной бане. Получили бромацетон в виде быстро темнеющего желтого масла (1,78 г; 0,013 моля; 65 %); т.кип. 26…29 °С/5 мм рт.ст. 1Н ЯМР (CDCl3, м.д.): 4,02 (s, 2H), 2,35 (s, 3H). В литературе указан выход (51 % сырого продукта, 44 % после перегонки 40…42 °С/13 мм рт.ст.) бромирования молекулярным бромом в воде в присутствии уксусной кислоты [46].

3.3. Бромирование ацетофенона. 2-бромацетофенон.

К смеси ацетофенона (120 г; 1 моль) и метанола (180 мл) прибавили ДББ (420 г; 1,01 моля); смесь при этом сильно охлаждается. Перемешивали и осторожно нагревали до растворения (30 °С). После этого смесь самопроизвольно разогрелась до 50 °С, и почти обесцветилась. Светло-желтую смесь разбавили водой до 2500 мл, выпавший осадок отфильтровали, промыли водой (3×150 мл), высушили на воздухе. Белоснежные кристаллы, вес 185,2 г (0,93 моля; 93 %). После перекристаллизации из спирта т.пл. 49…50 °С. ЯМР 1Н (м.д., $CDCl_3$/TMS): 7,99 (д, J=8,0 Гц, 2H), 7,62 (тр, J=8,0 Гц, 1H), 7,50 (тр, J=8,0 Гц, 2H), 4,74 (с, 2H). Лит. т.пл. 51 °С [22], 47…48 °С [29], 48…49 °С [31], выход 93 % [31].

3.4. Бромирование 4-бромацетофенона. 2,4-дибромацетофенон.

К раствору 4-бромацетофенона (0,1140 г; $5{,}77\times10^{-4}$ моля) в метаноле (5 мл) прибавили ДББ (0,2600 г; $6{,}03\times10^{-4}$ моля) и перемешивали до растворения, осторожно нагревая не выше 40 °С. После обесцвечивания (~30 мин) к смеси прибавили воду, выпавший осадок отфильтровали, промыли водой (2×2 мл) и высушили на воздухе. Бесцветные кристаллы, вес 0,1580 г ($5{,}7\times10^{-4}$ моля, 98 %), т.пл. 108-110 °С (из спирта). ЯМР 1Н (м.д., DMSO-d_6/TMS): 7,92 (д, J=8,0 Гц, 2H), 7,69 (д, J=8,0 Гц, 2H), 4,75 (с, 2H). Лит. т. пл. 108 °С [31], выход 94 % [31].

3.5. Бромирование 4-нитроацетофенона. 2-бром-4-нитроацетофенон

К раствору 4-нитроацетофенона (49,6 г, 0,300 моля) в уксусной кислоте (150 мл) прибавили ДББ (124,6 г; 0,300 моля) и нагрели до растворения (45 °С) при перемешивании на магнитной мешалке. Через 20 минут выдерживания без внешнего нагрева температура смеси самопроизвольно поднялась до 56 °С, и интенсивность окраски раствора резко уменьшилась. При перемешивании к раствору прилили воду (1400 мл), выпавший осадок отфильтровали и промыли водой (3×200 мл). После сушки на воздухе – светло-желтые кристаллы, вес 69,5 г (0,284 моля, 94,8 %). После перекристаллизации из спирта т.пл. 99-100 °С. ЯМР 1Н (м.д., DMSO-d_6/TMS): 8,33 (д, J=8,8 Гц, 2H), 8,23 (д, J=8,8 Гц, 2H), 4,75 (с, 2H). Лит. т. пл. 99 °С [31], выход 96 %.

3.6. Бромирование 3,4,5-триметоксиацетофенона. 2-бром-3,4,5-триметоксиацетофенон

Навеску 3,4,5-триметоксиацетофенона (25,5 г; 0,121 моля) растворили в метаноле (90 мл) при нагревании до 25 °С и добавили ДББ (50,3 г; 0,121 моля). Смесь при этом охлаждается ниже комнатной температуры, но при перемешивании постепенно нагревается (до 46 °С). Окраска при этом быстро ослабевает и переходит в светло-желтую. Смесь разбавили водой до 400 мл, выпавший осадок отфильтровали и промыли водой (2×50 мл). После сушки на воздухе – желтоватые кристаллы, вес 30,6 г (0,106 моля, 87%). Весь продукт перекристаллизовали из спирта (50 мл). Белоснежные кристаллы, т.пл. 67…70 °С. ЯМР 1Н (м.д., $CDCl_3$/TMS): 7,24 (с, 2H), 4,42 (с, 2H), 3,94 (с, 3H), 3,92(с, 6H), Лит, т,пл,67…68 °С [47], выход 43%,

Результаты и обсуждение.

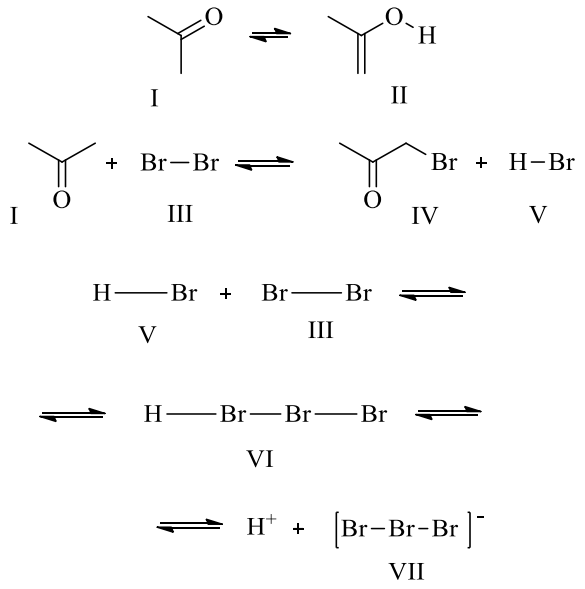
1. Теоретическое рассмотрение проблемы взаимодействия метилкетонов с бромом и дибромброматами.

В настоящей работе произведен расчет структуры и энергетических характеристик веществ – участников процесса бромирования, и результаты сопоставлены с экспериментом.

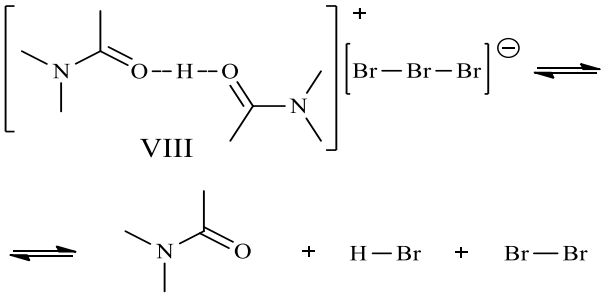
ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

1.1. Исходные реагенты, продукты, интермедиаты и реагирующие формы.

Предшествующий опыт [10…17] показал, что поведение абсолютного большинства метилкетонов в процессах бромирования можно успешно моделировать на примере простейшего метилкетона – ацетона **I**. Целевым продуктом будем считать моно-бромацетон (1-бромпропан-2-он **IV**); в реакции с бромирующими агентами образуются и другие продукты, но они представляют меньший синтетический интерес. Промежуточным продуктом может быть енол ацетона (пропен-2-ол) **II**. В качестве бромирующего агента часто используется молекулярный бром **III**; неизбежным продуктом реакции является бромистый водород **V**. При взаимодействии этих веществ возможно образование дибромбромата водорода **VI**:



В часто используемых высокополярных средах (вода, метанол) ионогены **V** и **VI** подвержены электролитической диссоциации и обратимому распаду [48] с образованием соответствующих сольватированных ионов. Все перечисленные вещества существуют как индивидуальные [49], их появление и расходование сравнительно легко регистрируется (кроме енола). Сочетание электрофильных и нуклеофильных свойств компонентов позволяет прогнозировать образование множества нестабильных комплексов (см. далее). Предлагаемый бромирующий агент – дибромбромат бис(N,N-диметилацетамид)водорода **VIII** – представляет собой ионное соединение [45], в котором и катион, и анион являются гипервалентными частицами, способными обратимо диссоциировать в растворе [50] с образованием диметилацетамида, бромистого водорода и брома:



Ряд структур и процессов, протекающих при взаимодействии кетонов с электрофильными агентами, хорошо изучен экспериментально. Логичным представляется в первую очередь сравнить результаты расчета с уже известными экспериментальными данными.

1.2. Особенности геометрии исходных соединений.

Расчет в приближении wB97X-dgdzvp дает плоскую симметричную (C_{2v}) структуру для одиночной молекулы ацетона I (табл. 1), в которой все атомы тяжелее водорода находятся в одной плоскости. В этой же плоскости расположены атомы водорода метильных групп, син-перипланарные атому кислорода. Межатомные расстояния и углы между связями близки к определенным экспериментально методами дифракции электронов в газовой фазе [51] (длины связей отличаются не более чем на 0,005 Å, углы не более чем на 3,2°). Полученные в расчете межатомные расстояния для одиночной молекулы брома (как в газовой фазе), ассоциата из двух молекул (как в кристалле), свободного аниона **VII** близки к найденным в эксперименте (см. табл. 1). Надо иметь в виду, что эти величины для галогенов заметно зависят от температуры и давления [52].

1.3. О геометрии конечных продуктов и интермедиатов.

В литературе нет данных об изучении строения прототропных форм ацетона прямыми структурными методами, известны лишь результаты косвенных спектроскопических исследований и расчетных работ. Ранее проведенные расчеты указывают на существование двух изомерных форм, обозначенных как **IX** (атом водорода гидроксила анти-перипланарен метилу) и **X** (атом водорода гидроксила син-перипланарен метилу). В табл. 2 сопоставлены геометрические параметры этих изомеров, полученные в этой работе, и литературные данные. Спектроскопические данные разных авторов [54…57] указывают на существование бромацетона в виде двух ротамеров, обозначенных как **XI** (s-cis-изомер, атом брома антиперипланарен метильной группе и синперипланарен атому кислорода) и **XII** (гош-изомер). Для них доступны только расчетные оценки геометрических параметров (см. табл. 2).

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

Табл. 1. Геометрические характеристики исходных реагентов (расчет wB97X-dgdzvp и эксперимент)

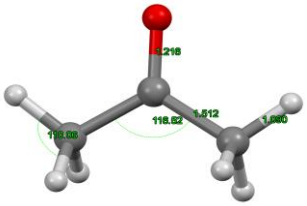
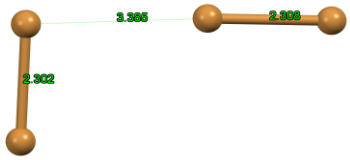
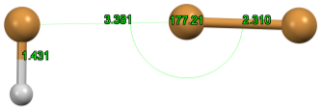
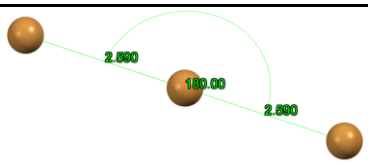
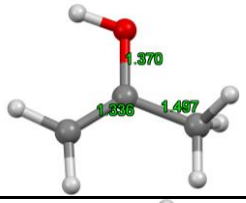
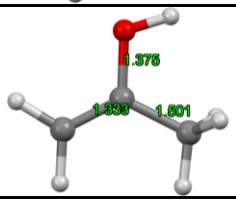
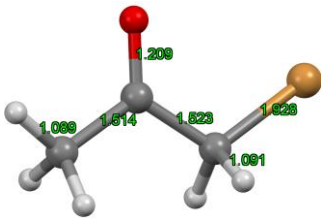
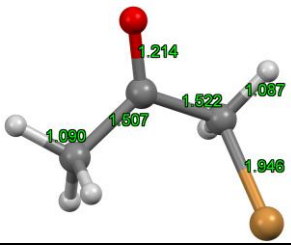
Частица	Структура (расчет)	Структура (эксперимент)	Ссылка
Ацетон **I**		$r_{C=O}$=1,210±0,004; r_{C-C}=1,517±0,003Å; r_{C-H}=1,091±0,003Å; ∠H-C-H=108° ∠C-C-C=116°	[51]
Br-Br **III**		В газовой фазе r_{Br-Br}=2,28105 Å	[53] p. 106
H-Br **V**		В газовой фазе r_{H-Br}=1,414435–1,473 Å	[53] p. 277
$(Br-Br)_2$		r_{Br-Br}=2,301 Å (ковалентная связь при 5K); r_{Br-Br}=3,368 Å (нековалентное взаимодействие)	[52]
H-Br-Br-Br **VI**		–	
$[Br-Br-Br]^-$ **VII**		r_{Br-Br}=2,531 Å	[45]

Табл. 2. Основные геометрические параметры ротамеров пропен-2-ола и бромацетона

Частица	Общий вид молекулы	Длины связей и углы (в этой работе)	Лит. результаты	Ссылка
IX		r_{C-O}=1,370; $r_{C=C}$=1,336 Å; r_{C-H}=1,09 Å; r_{C-C}=1,497 Å	r_{C-O}=1,370; $r_{C=C}$=1,351 Å; r_{C-H}=1,091 Å; r_{C-C}=1,500 Å	[58]
X		r_{C-O}=1,375; $r_{C=C}$=1,333 Å; r_{C-H}=1,09 Å; r_{C-C}=1,501 Å	r_{C-O}=1,376; $r_{C=C}$=1,348 Å; r_{C-H}=1,099 Å; r_{C-C}=1,504 Å	[58]
XI		$r_{C=O}$=1,209 Å; r_{C-C}=1,523 Å; 1,514 r_{C-Br}=1,928 Å r_{C-H}=1,089 Å; ∠O-C-C=123,49° ∠Br-C-C=114,19° ∠∠Br-C-C-O=7,61°	$r_{C=O}$=1,204 Å; r_{C-C}=1,522 Å; r_{C-Br}=1,951 Å r_{C-H}=1,092 Å; ∠O-C-C=123,97° ∠Br-C-C=114,68° ∠∠Br-C-C-O=0,0°	[56]
XII		$r_{C=O}$=1,214 Å; r_{C-C}=1,507 Å; 1,522 Å; r_{C-Br}=1,946 Å r_{C-H}=1,090 Å; ∠O-C-C=118,45° ∠Br-C-C=113,43° ∠∠Br-C-C-O=137,15°	$r_{C=O}$=1,210 Å; r_{C-C}=1,510 Å; r_{C-Br}=1,977 Å r_{C-H}=1,090 Å; ∠O-C-C=118,40° ∠Br-C-C=114,68° ∠∠Br-C-C-O=132,45°	[56]

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

1.4. Термодинамические характеристики процессов, протекающих в реакционной массе.

Бромирование ацетона в растворе сопровождается выделением тепла, и в расчете этот эффект воспроизводится (табл. 3).

Для бромирования ацетона в газовой фазе экспериментальное значение энтальпии ΔH_{298} оценено из довольно далекой экстраполяции [59].

Согласно литературным данным, бромацетон существует в виде смеси ротамеров [56], преимущественно s-цис **XI** (в конденсированной фазе) и гош **XII** (в газообразной). По результатам ЯМР-исследования, разница $E_{cis} - E_{gauche}$ изменяется от 0,9 ккал/моль (CCl_4) до -0,54 ккал/моль (ацетонитрил) [56]; по данным ИК-спектроскопии для растворов, оценивается от -0,7±0,5 (в гексане) до -7,0±1,5 (в ацетонитриле) кДж/моль [57].

Наиболее достоверные экспериментальные оценки термодинамических параметров енолообразования в ряду кетонов получены для воды как растворителя; для ацетона обычно приводится цифра 12±2 ккал/моль [61]. Для газовой фазы доступны главным образом непрямые оценки [60,61] на основе разнородных экспериментов, проведенных разными авторами в разных условиях. Известны многочисленные оценки, полученные расчетными методами в различных приближениях (см. подборку литературы в [62]); они обычно превышают экспериментальную оценку.

Расчетные оценки для образования дибромбромата водорода (ΔH=-8,05 кДж/моль) согласуются с экспериментальными значениями (ΔH=-5,90 кДж/моль) [63], определенными на основании константы равновесия (16,73 л/моль) для взаимодействия бромистого водорода с бромом в водном растворе. Эта величина константы равновесия и энтальпии принята и для концентрированных водных растворов брома и бромистого водорода [64].

Завершая сопоставление с известными экспериментальными и расчетными результатами, можно констатировать, что расчет в приближении ωB97X/Dgdzvp корректно воспроизводит геометрические и термодинамические характеристики ацетона и бромсодержащих электрофилов, для которых эти величины были оценены ранее. Тем самым можно рассчитывать на получение правдоподобных характеристик впервые изучаемых объектов (структура предполагаемых интермедиатов, их электронное строение, термодинамические параметры).

Табл. 3. Тепловые эффекты (ΔH, кДж/моль) образования изомеров бромацетона и пропен-2-ола в газовой фазе

Реакция	Расчет (эта статья)	Эксперимент
I+III XI+V	-18,74	–(6,21…8,41) [59]
I+III XII+V	-24,64	
I IX	69,85	58,2 ± 8 [60]
I X	78,96	

1.5. Распределение молекулярного электростатического потенциала в молекулах исходных соединений.

Анализ распределения молекулярного электростатического потенциала (МЭП) часто оказывается полезным при выявлении нековалентных взаимодействий [65…67].

В молекуле ацетона наибольший отрицательный потенциал ($V_{S,min}$ в общепринятом обозначении) сосредоточен вблизи атома кислорода; наибольший положительный потенциал $V_{S,max}$ – в районе атомов водорода, гош-ориентированных относительно кислорода (рис. 1), несколько меньший – в районе синперипланарных кислороду атомов водорода. Подобное распределение потенциала было выявлено ранее при расчете в другом приближении (B3LYP/6-31+G*) [68].

В молекуле брома МЭП распределен обычным для двухатомных галогенов образом: наибольший положительный потенциал локализован на прямой линии - продолжении связи Br-Br (сигма-полость); наибольший отрицательный потенциал сосредоточен в тороидальной области, опоясывающей атом брома (в молекуле брома таких областей две). В симметричной молекуле Br-Br две сигма-полости и две тороидальные области отрицательного потенциала (рис. 2а).

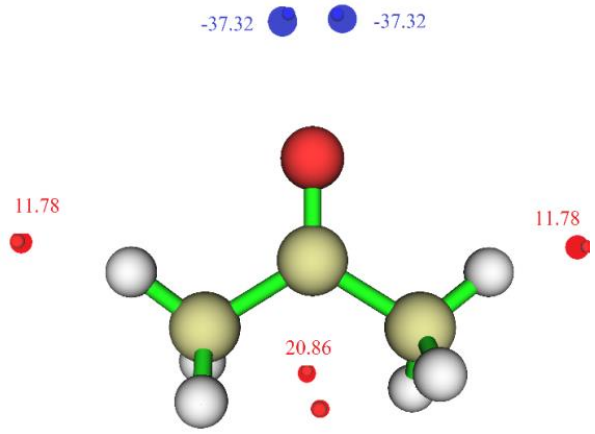


Рис. 1. Распределение электростатического потенциала в молекуле ацетона

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

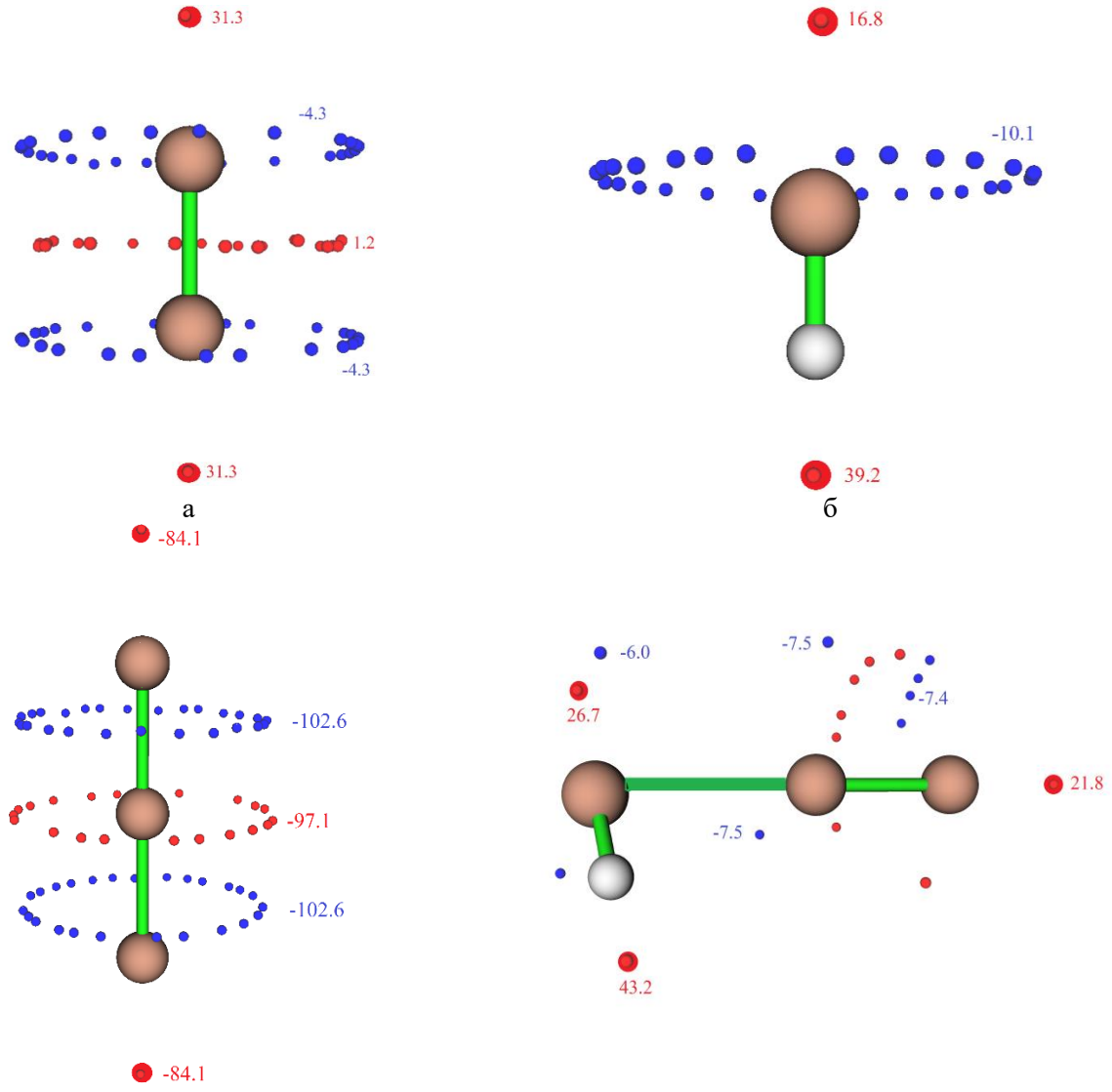


Рис. 2. Распределение молекулярного электростатического потенциала в молекулах
а – брома, *б* – бромистого водорода, *в* – дибромбромат-аниона, *г* – дибромбромата водорода.
Области наибольшего отрицательного потенциала маркированы синим;
области наибольшего положительного потенциала – красным цветом

Сходным образом распределен электростатический потенциал в молекуле бромистого водорода (две σ-полости на продолжении связи H-Br, рис. 2б) и свободном дибромбромат-анионе; в этом случае σ-полость несет отрицательный потенциал (рис. 2в). В одноатомных ионах (катионе водорода и анионе брома) распределение потенциала можно считать изотропным. В четырехатомной молекуле гипервалентного дибромбромата водорода МЭП распределен наиболее сложным образом.

Наибольший положительный потенциал (σ-полость 1) локализован вблизи атома водорода, на продолжении связи Br-H.

На продолжении этой же связи H-Br, но с противоположной стороны, в районе атома брома, находится область с несколько меньшим положительным потенциалом (σ-полость 2); и на продолжении связи Br- Br находится еще одна (σ-полость 3).

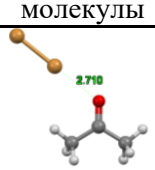
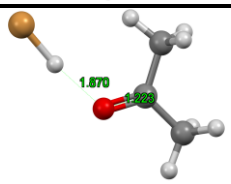
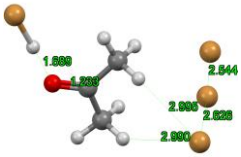
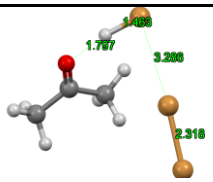
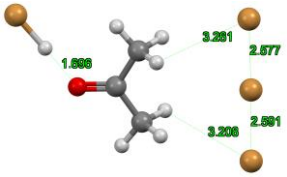
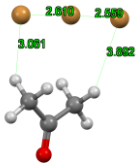
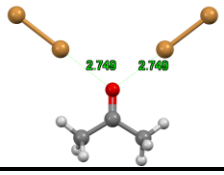
Области с отрицательным потенциалом локализованы вблизи атомов Br(1), Br(2) и Br(3), в направлениях, перпендикулярных связям H-Br и Br-Br (рис. 2д).

1.6. Комплексообразование ацетона с бромом и бромсодержащими агентами.

В полном соответствии с ожиданиями на основе электростатических представлений, ацетон образует стабильные (лежащие в минимуме на потенциальной поверхности) комплексы с бромом, бромистым водородом, с бромом и бромистым водородом, с дибромброматом водорода (изомер предыдущего), с бромом стехиометрии 1:2, с дибромбромат-анионом (табл. 4).

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

Табл. 4. Основные геометрические параметры и энергии комплексообразования ΔE_{tot}, кДж/моль, комплексов ацетона с бромсодержащими электрофилами

Комплекс	Общий вид молекулы	ΔE_{tot}	Комплекс	Общий вид молекулы	ΔE_{tot},
XIII		-25,15			
XIV		-28,47	**XVIII**		-89,73
XVI		-47,87	**XIX**		-85,07
XVII		-43,74	**XX**		-47,82

Геометрия исходных ковалентносвязанных лигандов мало изменяется при комплексообразовании; в случае лабильных дибромбромат-аниона и дибромбромата водорода (комплексы **XVI… XIX**) существенно увеличиваются межатомные расстояния Br…Br.

1.7. Распределение электронной плотности в комплексе XX.

Расчетная геометрия виртуального комплекса **XX** очень близка структуре реально существующего аддукта «ацетон-бром» стехиометрии 1:2, строение которого расшифровано рентгеноструктурными исследованиями в кристалле [24,25] и методом порошковой нейтронографии [25,26]. Электронное строение этого комплекса заслуживает специального рассмотрения. И в виртуальном комплексе, и в реальном аддукте [25,26] выявлены четыре коротких контакта: два контакта Br…O=C и два контакта C-H…Br. Межатомные расстояния Br…O идентичны (как и межатомные расстояния H…Br), и молекула **XX** в целом симметрична. Для всех четырех коротких контактов выявлены пути связывания (bond paths) и критические точки связывания (bond critical points, BCP) с сигнатурой (3,-1). Каждая пара связывающих нековалентных взаимодействий Br…O=C и C-H…Br образуют псевдоцикл, и для этих циклов выявлены кольцевые критические точки (ring critical points, RCP) с сигнатурой (3,+1). Размещение критических точек и пути связывания показаны на рис. 3.

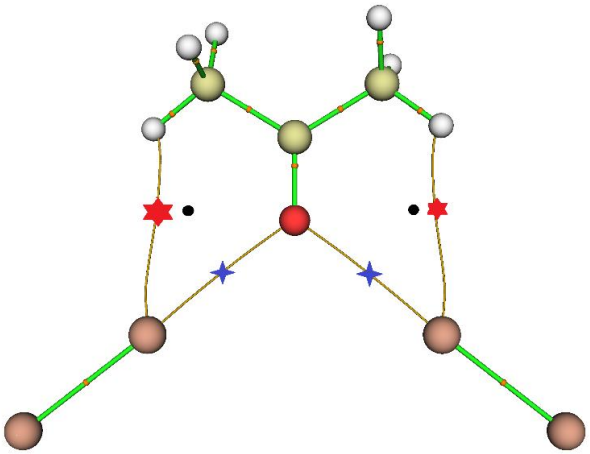


Рис. 3. Пути связывания и критические точки связывания в структуре комплекса **XX**. Критические точки связывания для нековалентных взаимодействий Br…O=C и C-H…Br выделены звездочками, кольцевые критические точки обозначены черным цветом

Характеристики распределения электронной плотности в критических точках представлены в табл. 5.

Как принято в расчетных работах, все параметры указаны в атомных единицах: межатомные расстояния – в борах, электронная плотность ρ(r) – в $e\times$бор$^{-3}$, лапласиан плотности $\nabla^2\rho(r)$ – в $e\times$бор$^{-5}$, энергия – в хартри, плотность энергии – в хартри×бор$^{-3}$.

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

Табл. 5. Электронная плотность в критических точках связывания ρ(*r*), лапласиан плотности $\nabla^2\rho(r)$, плотность кинетической энергии *G*(*r*) и потенциальной энергии *V*(*r*) для нековалентных взаимодействий в комплексе **XX**

Контакт	ρ(*r*),	$\nabla^2\rho(r)$	*G*(*r*),	*V*(*r*)	|*V*|/*G*
Br…O	0,0193	0,0736	0,0158	-0,0133	0,84
Br…H	0,00268	0,0201	0,00386	-0,00268	0,69

Как видно из данных таблицы, электронная плотность в критических точках связывания невелика; соответственно, очень малы и плотности потенциальной энергии электронов *V*(*r*) и кинетической энергии электронов *G*(*r*). Отношение этих величин меньше единицы, что типично для нековалентных взаимодействий.

Из корреляционной зависимости, связывающей энергии образования комплексов N-оксида триметиламина с бромсодержащими электрофилами и плотности потенциальной энергии электронов в критических точках связывания [69] можно оценить энергию образования комплекса **XX** за счет четырех рассмотренных взаимодействий (два Br…O= и два C-H…Br); она равна -38,8 кДж/моль. Эта величина близка к расчетным величинам энтальпии ΔH в приближении wB97X/ Dgdzvp и ΔE_{tot} в приближении wB97X-V/ Dgdzvp (табл. 4).

Совпадение не идеально; вполне вероятно, что для взаимодействия ацетона (и вообще кетонов) с бромцентрированными электрофилами корреляционная зависимость «энергия образования – плотность электронной энергии в критической точке связывания» имеет другой вид.

Образование надмолекулярных ассоциатов сопровождается существенными энтропийными потерями, и энергия Гиббса при стандартных условиях не всегда благоприятна для рассматриваемых структур (табл. 6).

Рассчитанные энтальпии и энергии Гиббса ясно указывают, что комплексы с неионными электрофилами будут устойчивы только при низких температурах.

Табл. 6. Термодинамические характеристики образования комплексов ацетона

Реакция	TΔS	ΔH	ΔG
I + III XIII	-36,92	-22,44	14,48
I + V XIV	-34,55	-25,67	8,88
I + III +V XV	-75,32	-42,80	32,52
I + III +V XVI	-77,18	-41,59	35,58
I + VII XVII	-38,17	-39,62	-1,45
I + V + VII XVIII	-77,92	-82,80	-4,89
I + V + VII XIX	-78,07	-78,47	-0,39
I + III + III XX	-73,74	-41,54	32,20

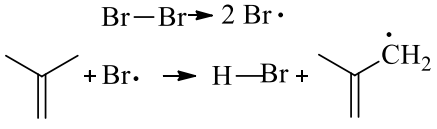
Для комплексов с бромом и бромистым водородом это соответствует экспериментальным наблюдениям [20,26]. Ни в одной из этих структур не усматривается признаков образования связи углерод-бром. Продуктивным представляется протекание реакции бромирования через енольную форму ацетона, как это было многократно показано [13…17,70].

1.8. Енолизация ацетона.

По расчетным данным, самопроизвольная енолизация ацетона термодинамически невыгодна (раздел 1.4). При этом расчетные энтальпии и энергии Гиббса для этого процесса выглядят явно завышенными по сравнению с экспериментальными оценками как для газовой фазы, так и для растворов; однако это общая тенденция всех существующих расчетных схем. Для дальнейшего будем считать установленным фактом, что незначительная часть ацетона изначально существует в виде енола. Этот вопрос подробно рассмотрен в литературе [71]. Считается, что превращение ацетона в енол в жидкой фазе можно катализировать действием кислот [13…17,70] и оснований [17,72].

1.9. Пути появления электрофильных катализаторов в реакции брома с ацетоном.

Катализ электрофильными агентами (чаще всего – протонными кислотами) в реакциях бромирования кетонов хорошо известен и широко используется в препаративном синтезе. Однако происхождение катализатора в смеси ацетона и брома (если он не внесен извне), как ни удивительно, остается невыясненным до сих пор. Можно лишь предположить, что возможным маршрутом является гомолиз брома под воздействием видимого света с дальнейшей атакой радикала на молекулу кетона:



Известно, что облучение как ацетона [73], так и молекулярных галогенов [74] в растворе и в газовой фазе приводит к появлению радикалоподобных частиц, взаимодействие которых в целом неселективно, и с точки зрения синтеза интереса не представляет. Однако образующий-

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

ся в этом процессе бромистый водород может катализировать образования енола. Превращение интенсивно окрашенного аддукта ацетофенон-бром в продукты бромирования отмечалось при температурах вблизи комнатной под воздействием видимого света [27]. Автокатализ в этой реакции [28], вероятно, связан с выделением бромистого водорода.

1.10. Распределение молекулярного электростатического потенциала в структурах пропен-2-ола IX и X.

В молекуле **X** (син-перипланарный ротамер) три области положительного потенциала (сигма-полости) размещаются вблизи атомов водорода, и одна область отрицательного потенциала – вблизи атома кислорода (рис. 4).

В молекуле **IX** пять максимумов положительного потенциала локализуются вблизи атомов водорода. В этой молекуле выявлены три максимума отрицательного потенциала: один вблизи атома кислорода, и еще два равноценных - вблизи этиленового атома углерода, над и под плоскостью двойной связи.

1.11. Взаимодействие енола ацетона с бромом и бромидом.

Такое распределение МЭП в молекуле **IX** приводит к координации с бромом по двум сайтам – кислороду и этиленовому углероду (комплексы **XXI** и **XXII,** табл. 7). Хотя в молекуле **X** максимум отрицательного потенциала в районе этиленового атома углерода не выявлен, взаимодействие с бромом также происходит по двум сайтам (кислороду и углероду; комплексы **XXIII** и **XXIV**).

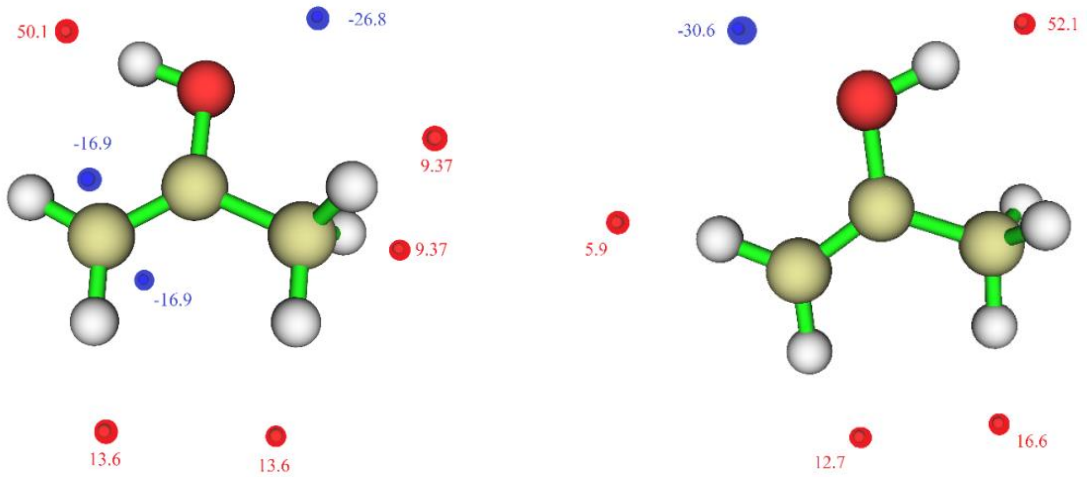
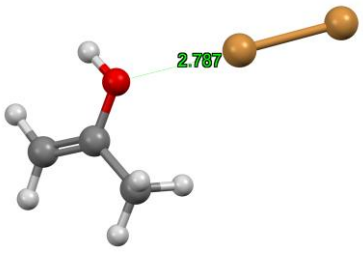
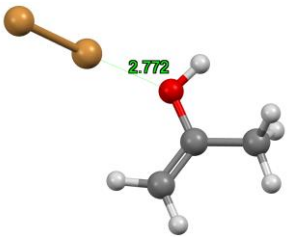
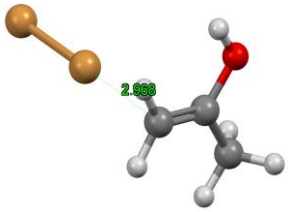
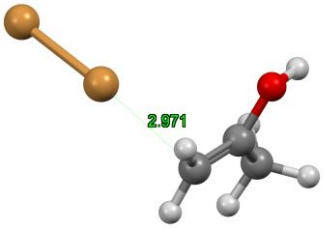


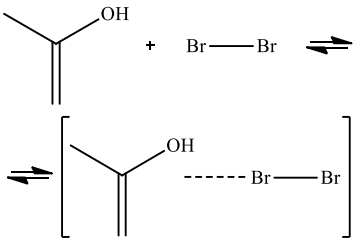
Рис. 4. Распределение электростатического потенциала в молекулах пропен-2-ола **IX** (слева) и **X**.
Области наибольшего отрицательного потенциала $V_{S,min}$ маркированы синим; области наибольшего положительного $V_{S,max}$ потенциала – красным цветом

Табл. 7. Общий вид молекулы и энергии комплексообразования ΔE_{tot} (кДж/моль) для комплексов енола ацетона с бромом

Комплекс	Общий вид молекулы	ΔE_{tot}	Комплекс	Общий вид молекулы	ΔE_{tot}
XXI		-20,04	**XXIII**		-21,08
XXII		-22,23	**XXIV**		-23,84

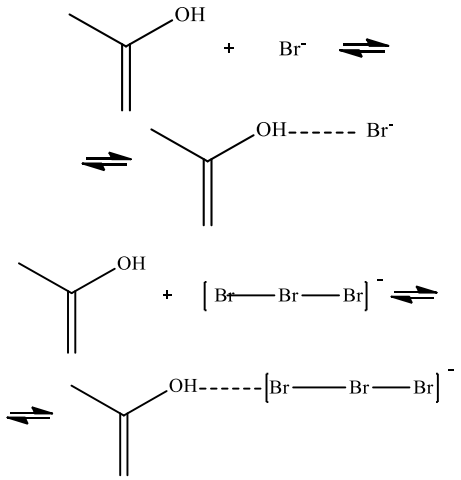
ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

Для реакции

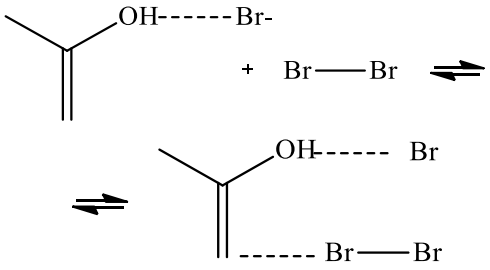


равновесие сдвинуто влево при стандартных условиях для всех участников и продуктов (табл. 8).

Координация пропен-2-ола с бромид- и дибромбромат-анионами осуществляется по атому водорода гидроксила (рис. 5):



Координирование брома с комплексом «енол-бромид» (образование тройного комплекса) энергетически предпочтительнее, нежели взаимодействие с собственно енолом:



Общий вид и основные геометрические параметры тройных комплексов приведены на рис. 6.

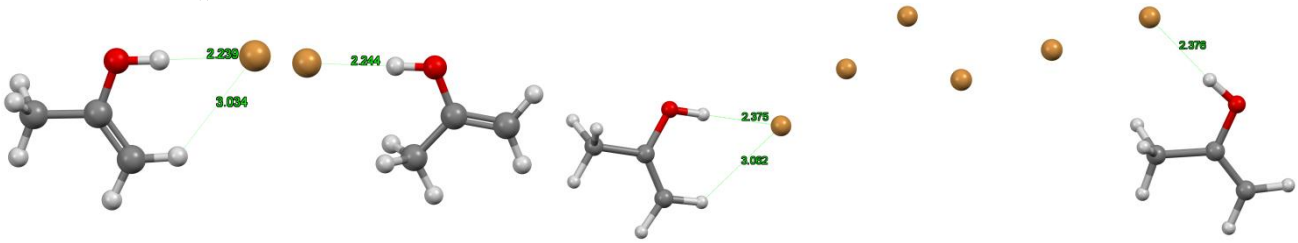
Последовательность превращений ацетона в реакции с бромом и бромидами можно представить как:

Ацетон → **IX** → **XXV** → **XXIX** → **XII**

или:

Ацетон → **X** → **XXVI** → **XXX** → **XII**

Визуализация изменения энергии Гиббса в ходе реализации предлагаемых схем дана на рис. 7.



XXV **XXVI** **XXVII** **XXVIII**

Рис. 5. Общий вид комплексов енола ацетона с бромид-ионом и дибромбромат-анионом

Табл. 8. Характеристики реакций комплексообразования с участием ротамеров пропен-2-ола

	Реакция	TΔS	ΔH	ΔG	ΔE_{tot}
1	**IX+Br_2 XXI**	-37,50	-16,83	20,67	-20,04
2	**IX+Br_2 XXII**	-37,35	-18,29	19,06	-22,23
3	**X+Br_2 XXIII**	-36,48	-18,11	18,37	-21,08
4	**X+Br_2 XXIV**	-37,41	-19,70	17,70	-23,84
5	**IX+Br^- XXV**	-29,95	-85,71	-55,76	-77,35
6	**X+Br^- XXVI**	-29,76	-98,96	-69,21	-90,30
7	**IX+Br_3^- XXVII**	-37,66	-39,84	-2,18	-42,58
8	**X+Br_3^- XXVIII**	-38,33	-53,71	-15,38	-57,04
9	**IX+Br^- + Br_2 XXIX**	-68,71	-172,68	-103,97	-161,26
10	**X+Br^- + Br_2 XXX**	-74,05	-174,97	-100,92	-171,00
11	**XXV+Br_2 XXIX**	-38,76	-86,97	-48,20	-83,91
12	**XXVI+Br_2 XXX**	-44,29	-76,01	-31,72	-80,70

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org



XXIX **XXX**

Рис. 6. Основные геометрические параметры тройных комплексов енолов ацетона с бромид-ионом и бромом

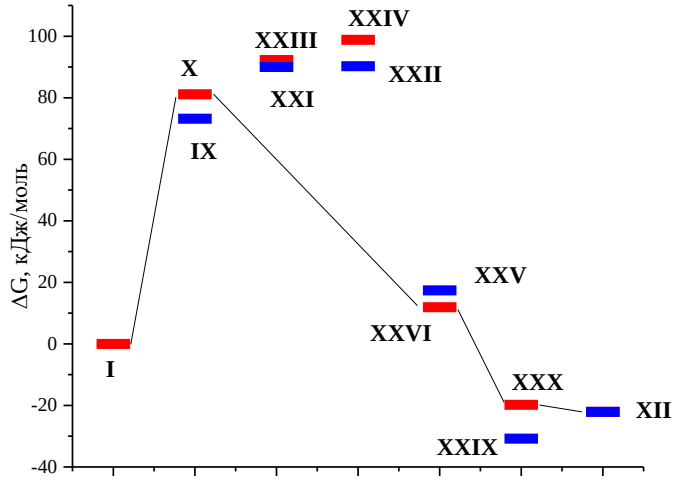


Рис. 7. Предполагаемая последовательность трансформаций ацетона I в реакции с бромом в присутствии бромида. Синим выделен поток через енол **IX**, красным – через енол **X** (син-перипланарный ротамер)

1.12. Взаимодействие енола с бромидом и дибромброматом водорода VI.

В отличие от дибромбромат-аниона **VII**, молекула дибромбромата водорода **VI** содержит области с выраженным положительным потенциалом (σ-полости), и в этом качестве способна взаимодействовать с нуклеофильными центрами молекулы енола. Однако при попытке оптимизировать структуру предполагаемого агрегата «дибромбромат водорода – енол – бромид» молекула дибромбромата водорода **VI** рассыпается, и в качестве относительно устойчивых образований получаются структуры 1) с трудно интерпретируемыми мотивами связывания, 2) аналогичные комплексам с бромом. Следует полагать, что дибромбромат водорода **VI** вполне может реагировать с енолами, и принципиальных отличий (по сравнению с бромом) в продуктах нет.

1.13. Резюме теоретического рассмотрения.

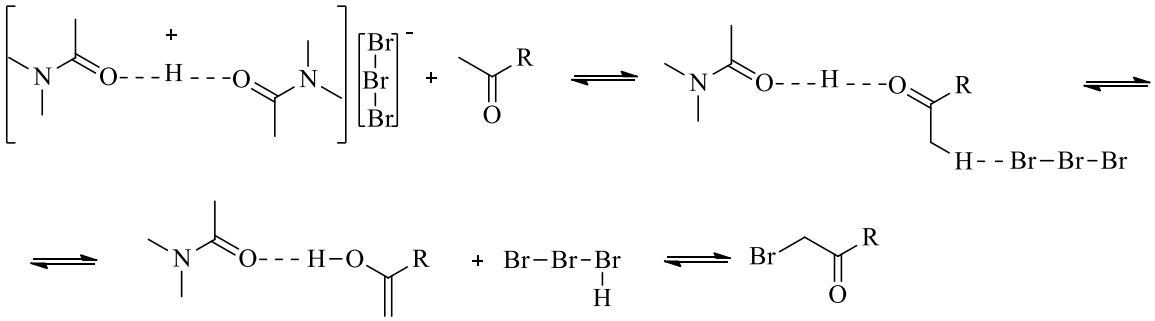
Результаты проведенных расчетов в целом не противоречат давно установленному факту: в отсутствие дополнительного воздействия метилкетоны и молекулярный бром склонны образовывать лишь молекулярные аддукты, без разрыва старых и образования новых ковалентных связей. В эксперименте (при тщательной его подготовке) это наблюдалось как для ацетона, так и для ацетофенонов [22,25]. Чтобы создать новую ковалентную связь «углерод-бром», необходимо генерировать нуклеофильный центр на атоме углерода, а для этого перевести кетон в енольную форму. Для эффективного преобразования ацетона в енол (реагирующую форму бромирования) требуется не только катализ донором протона (общекислотный катализ), но и, по-видимому, содействие молекул основания (растворителя) в отрыве протона от метильного атома углерода (общеосновный катализ). В этом выводе нет ничего революционного: и кислотный, и основный катализ бромирования кетонов давно и хорошо известны. В препаративном отношении это означает небольшие, но существенные ограничения: недостаточно просто добавить бром к раствору кетона, нужно обеспечить появление кислотного катализатора (или внести его предварительно).

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

Реакция енола с бромом существенно облегчается при координации гидроксила с акцептором протона (комплексы **XXV…XXVIII**; общеосновное содействие). Таким акцептором могут выступать бромид- и дибромбромат-анионы, а также растворитель. Такой вывод ставит под сомнение продвигаемую ранее версию о бромировании в метаноле через эфир енола [14]; простые эфиры не столь активно связываются с основаниями, как спирты (енолы). Помимо содействия процессам депротонирования, дибромбромат-анион выступает в роли поставщика-депозитария активной частицы бромирования – молекулярного брома. Сам дибромбромат-анион электрофильных свойств не проявляет (хотя в литературе отстаивается такая версия [70]). Из этих выводов следуют простые рекомендации для проведения эффективного бромирования: 1) использовать неводный растворитель с высокой растворяющей способностью по отношению к кетону и бромирующему агенту, 2) поддерживать максимальную концентрацию протонодонора и протоноакцептора. В идеале было бы совместить функции электрофила (бромирующего агента), протонодонора и протоноакцептора. Это требование выполняется при использовании дибромбромата бис(N,N-диметилацетамид)водорода как бромирующего агента.

2.1. Взаимодействие кетонов с дибромбромат бис(N,N-диметилацетамид)водорода.

Примеры синтеза монобромкетонов с использованием дибромбромата бис(N,N-диметилацетамид)водорода (ДББ) как бромирующего агента приведены в Экспериментальной части. С учетом полученных результатов, для взаимодействия кетонов с дибромбромат бис(N,N-диметилацетамид)водорода можно предложить следующую схему:



Ключевая стадия в этой схеме – обмен молекулы диметилацетамида в комплексном катионе на родственную молекулу метилкетона; это сразу создает благоприятное окружение для протонирования кетогруппы и депротонирования метильной группы. Енол образуется уже в виде комплекса с протоноакцептором (диметилацетамид), и последующая реакция с бромом (или дибромбромат водорода) приводит к бромкетону. Детальное обоснование схемы требует специальных исследований.

2.2. Заключение по синтезу бромкетонов с использованием дибромбромата бис(N,N-диметилацетамид)водорода.

Для иллюстрации применимости дибромбромата бис(N,N-диметилацетамид)водорода как бромирующего агента для метилкетонов намеренно выбраны простые примеры, демонстрирующие, во-первых, справедливость теоретических выводов из раздела 1, во-вторых, преимущества предлагаемой синтетической схемы по сравнению с известными и широко используемыми подходами. Так, очевидно, кислотный катализ чрезвычайно полезен в этом процессе: для бромирования незамещенного ацетофенона N-бромсукцинимидом были использованы добавки кислоты [29]. В отсутствие доноров протона реакция идет очень медленно (для завершения реакции АФ с дибромбромат тетрабутиламмония требуется более десяти часов [30], в сопоставлении с несколькими минутами при использовании дибромбромата бис(N,N-диметилацетамид)водорода). В пользу общеосновного содействия можно привести лишь косвенные соображения, – в более основном метаноле реакция идет существенно быстрее, чем в более кислой уксусной кислоте. В еще более основном ацетонитриле реакция идет еще медленнее, но это связано, вероятно, с большей устойчивостью (меньшей константой нестойкости) дибромбромата в этом растворителе [48,50], и, соответственно, меньшей концентрацией брома как активной частицы бромирования. Безотносительно к теоретическим представлениям, предлагаемый подход удобен уже тем, что не требует никаких дополнительных реагентов или катализаторов (как кислота при бромировании N-бромсукцинимидом [29], или хлорид алюминия в классическом синтезе с использованием брома [18]). Реакция ацетофенонов с дибромбромат

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

бис(N,N-диметилацетамид)водорода протекает быстро, гладко, не требует особых мер контроля; окончание процесса фиксируется уверенно, по резкому изменению цвета раствора. Выделение конечного продукта осуществляется легко и просто; в приведенных примерах следует просто отфильтровать продукт и промыть его водой, нет необходимости в экстракции или колоночной хроматографии [31,47]. Продукт получается с хорошим выходом, с невысоким содержанием остаточного исходного и продуктов полибромирования по метильной группе; как правило, его можно использовать для дальнейших превращений без дополнительной очистки. Ни разу не было отмечено появление продуктов бромирования в кольцо. Предлагаемый метод равно эффективен в масштабе сотен граммов и сотен миллиграммов, для бромирования ацетофенонов с донорными и акцепторными заместителями в бензольном кольце.

Выводы

– Расчет в приближении wB97X-dgdzvp адекватно воспроизводит структуру молекулярных комплексов ацетона и брома;

– расчет правдоподобно описывает структуру предполагаемых интермедиатов бромирования ацетона, и позволяет построить работоспособную схему бромирования метилкетонов;

– эта простая схема не предполагает фундаментальных отличий для протекания реакции в воде и неводных средах, однако указывает на пути повышения селективности реакции при использовании реагентов, отличных от брома;

– предлагаемый синтетический подход позволяет легко и просто, в мягких условиях осуществить селективное монобромирование метилкетонов с высоким выходом.

Список литературы

1. Smit W.A., Bochkov A.F., Caple R. Organic Synthesis. The Science behind the Art. – RSC Information Service, 1998. – 477 p.
2. Agrafiotis D.K. Combinatorial informatics in the post-genomics era / D.K. Agrafiotis, V.S. Lobanov, F.R. Salemme // Nature Reviews Drug Discovery. – 2002. – Vol.5. – P. 337-346.
3. Erian A.W. The Chemistry of α-Haloketones and Their Utility in Heterocyclic Synthesis / A.W. Erian, S.M. Sherif, H.M. Gaber // Molecules. – 2003. – No.11. Vol.8. – P. 793-865.
4. France S. Recent Developments in Catalytic, Asymmetric α-Halogenation: A New Frontier in Asymmetric Catalysis / S. France, A. Weatherwax, T. Lectka // Eur. J. Org. Chem. – 2005. – No.3. Vol.2005. – P. 475-479.
5. Saikia I. Use of Bromine and Bromo-Organic Compounds in Organic Synthesis / I. Saikia, A.J. Borah, P. Phukan // Chem. Rev. – 2016. – No.12. Vol.116. P. 6837-7042.
6. Jagatheesan, R. Selective α-bromination of aryl carbonyl compounds: prospects and challenges / R. Jagatheesan, P. Ramesh, S. Sambathkumar // Synth. Commun. – 2019. – No.23. Vol.49. – P. 3265-3289.
7. A practical synthesis of α-bromo/iodo/chloroketones from olefins under visible-light irradiation conditions / Z. Wang, L. Wang, Z. Wang, P. Li, Y. Zhang // Chinese Chemical Letters. – 2021. No.1. Vol.32. – P. 429-432.
8. Kimpe N. De, Verhe R. The Chemistry of α-Haloketones, α-Haloaldehydes and α-Haloimines; John Wiley and Sons: Chichester, 1988. – P. 37, 1-119.
9. Carroll F.A. Perspectives on Structure and Mechanism in Organic Chemistry. – J. Wiley. Second Edition, 2010. – 443 p.
10. Lapworth A. The action of halogens on compounds containing the carbonyl group / A. Lapworth // J. Chem. Soc. Trans. – 1904. – Vol.85. – P. 30-42.
11. Bell R.P. Kinetics of the chlorination of acetone in aqueous solution / R.P. Bell, K. Yates // J. Chem. Soc. (Resumed). – 1962. – P. 1927-1933.
12. Kojima Y. Brominations of aliphatic ketones / Y Kojima, K. Usui, S. Kawaguchi // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1972. – Vol.45. – P. 3127-3130.
13. Nathan W.S. Constitutional factors controlling prototropic changes in carbonyl compounds. Part III. The prototropy of nuclear-substituted acetophenones / W.S. Nathan, H.B. Watson // J. Chem. Soc. (Resumed) – 1933. – P. 217-220.
14. Toullec J. Mechanism of Acetone Bromination in Methanol Containing Small Amounts of Water - Competition between Enol Path and Enol Ether Path / J. Toullec, J.-E. Dubois // J. Am. Chem. Soc. – 1976. – No.18. Vol.8. – P. 5518-5524.
15. Cox R.A. The excess acidity method, the basicities, and rates and mechanisms of enolization, of some acetophenones and acetone, in moderately concentrated sulfuric acid / R.A. Cox, C.R. Smith, K. Yates // Can. J. Chem. – 1979. – No.22. Vol.57. – P. 2887-2891.
16. Toullec J. Kinetics and mechanism of the acid-catalyzed bromination of ring-substituted acetophenones in methanol. Thermodynamics of the ketone-acetal-enol ether system in methanol and water / J. Toullec, M.El–Alaoui // J. Org. Chem. – 1986. – No.21. Vol. 51. – P. 4054-4061.
17. Enolization of Aldehydes and Ketones: Structural Effects on Concerted Acid−Base Catalysis / A.F. Hegarty, J.P. Dowling, S.J. Eustace, M.

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

McGarraghy // J. Amer. Chem. Soc. – 1998. No.10. Vol.120. – P. 2290-2296.
18. Cowper R. M. Phenacyl Bromide / R.M. Cowper, L.H. Davidson // Org. Syn. – 1939. – Vol.19. – P. 24-26.
19. Krohnke, F. Zur Theorie und Praxis der Halogenierung aktiver Methyl-und Methylengruppen // Ber. – 1936. – No.5. Vol.69. – P. 921-935.
20. McIntosh D. The systems hydrogen chloride–ethyl ether and hydrogen chloride–acetone / D. McIntosh // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1928 – No.3. Vol.3. – P. 81-85.
21. Laurent A. Camphorbromür / A. Laurent // Liebigs Ann. Chem. – 1843. – No.2. Vol.48. – P. 251-252.
22. Ward C.F. CCXLV. – Bromination of compounds containing the carbonyl group. (a) Pyruvic acid. (b) Acetophenone / C.F. Ward // J. Chem. Soc., Trans. – 1923. – Vol.123. – P. 2207-2213.
23. Hahn F.L. Über die Isolierung eines Enoldibromides und den Reaktionsverlauf bei der Bromierung von Acetophenon und ähnlichen Ketonen / F.L. Hahn. // Ber. – 1911. – No.2. Vol.44. – P. 1552-1553.
24. Hassel O. Direct structural evidence for weak charge transfer bonds in solids containing chemically saturated molecules / O. Hassel, C. Romming // Quart. Rev. Chem. Soc. – 1962. – No.1. Vol.16. – P. 1-18.
25. The competition between halogen bonds (Br···O) and C–H···O hydrogen bonds: the structure of the acetone–bromine complex revisited / R.H. Jones, K.S. Knight, W.G. Marshall, S.J. Coles, P.N. Horton, M.B. Pitak // Cryst. Eng. Comm. – 2013. – No.42. Vol.15. – P. 8572-8577.
26. Marshall W.G. Negative 2D thermal expansion in the halogen bonded acetone bromine complex / W.G. Marshall, R.H. Jones, K.S. Knight // Cryst. Eng. Comm. – 2018. – No.23. Vol.20. – P. 3246-3250.
27. Sampey J.R. Photochemical Bromination of Aryl Methyl Ketones / J.R. Sampey, E.M. Hicks // J. Am. Chem. Soc. – 1941. – No.4. Vol.63. – P. 1098-1101.
28. Water Effects upon the Photochemical Bromination of Acetophenone / E.M. Hicks, Myers H. Hicks, J.R. Sampey // J. Am. Chem. Soc. – 1942. – No.4. Vol.64. – P. 887-889.
29. Pravst I. Directed regioselectivity of bromination of ketones with NBS: solvent-free conditions versus water / I. Pravst, M. Zupan, S. Stavber // Tetrahedron Lett. – 2006. – No.27. Vol.47. – P. 4707-4710.
30. Structure-Based Optimization of Potent and Selective Inhibitors of the Tyrosine Kinase Erythropoietin Producing Human Hepatocellular Carcinoma Receptor B4 (EphB4) / K. Lafleur, D. Huang, T. Zhou, A. Caflisch, C. Nevado // J. Med. Chem. – 2009. – No.20. Vol.52. – P. 6433-6446.
31. Zhang S.J. A Simple and Selective Procedure for α-Bromination of Alkanones with [Bmim]Br3 as a Promoter under Solvent-free Conditions / S.J. Zhang, Z.G. Le // Chin. Chem. Lett. – 2005. – Vol.16, No.12. – P. 1590-1592.
32. Hartwig J.F. Evolution of C–H Bond Functionalization from Methane to Methodology / J.F. Hartwig //J. Am. Chem. Soc. – 2016. – No.1. Vol.138. – P. 2-24.
33. Halogen-Bond-Induced Consecutive $C_{sp}{}^3$-H Aminations via Hydrogen Atom Transfer Relay Strategy / F. Wu, J.P. Ariyarathna, N. Kaur, N.E. Alom, M.L. Kennell, O.H. Bassiouni, W. Li // Org. Lett. – 2020. – No.6. Vol.22. – P. 2135-2140.
34. Neese F. «The ORCA program system» Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2012. – No.1. Vol.2. – P. 73-78.
35. Neese F. «Software update: the ORCA program system, version 4.0» Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2017. – No.1. Vol.8. – P. e1327.
36. The ORCA quantum chemistry program package / F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger // J. Chem. Phys. – 2020. – No.22. Vol.152. – P.4108.
37. Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation / N. Godbout, D.R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer // Can. J. Chem. – 1992. – Vol.70. – P. 560-571.
38. A New Basis Set Exchange: An Open, Up-to-date Resource for the Molecular Sciences Community / B.P. Pritchard, D. Altarawy, B.T. Didier, T.D. Gibson, T.L. Windus // J. Chem. Inf. Model. – 2019. – No.11. Vol.59. – P. 4814-4820.
39. Web Link: https://www.basissetexchange.org
40. Chai J.-D. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals / J.-D. Chai, M. Head-Gordon // J. Chem. Phys. – 2008. – No.8. Vol.128. – P. 084-106.
41. Mardirossian N. «ωB97X-V: A 10-parameter, range-separated hybrid, generalized gradient approximation density functional with nonlocal correlation, designed by a survival-of-the-fittest strategy»/ N. Mardirossian, M. Head-Gordon // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – No.21. Vol.16. – 9904-9924.

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

42. A look at the density functional theory zoo with the advanced GMTKN55 database for general main group thermochemistry, kinetics and noncovalent interactions / L. Goerigk, A. Hansen, C. Bauer, S. Ehrlich, A. Najibi, S. Grimme // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2017. – Vol.19. – P. 32184-32215.
43. Tian Lu 1 Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer / T. Lu, F. Chen // J. Comput. Chem. – 2012. – No.5. Vol.33. – P. 580-592.
44. Tian Lu 2 Quantitative analysis of molecular surface based on improved Marching Tetrahedra algorithm / T. Lu, F. Chen // J. Mol. Graph. Model. – 2012 – No.9. Vol.38. – P. 314-323.
45. Mikhailov V.A. Reaction of bromine with n,n-dialkylacetamides / V.A. Mikhailov, D.S. Yufit, Yu.T. Struchkov // J. Gen. Chem. USSR (Engl.Transl.). – 1992. – No.2. Vol.62. – P. 322-327.
46. Leven P.A. Bromoacetone / P.A. Leven // Org. Syn. – 1930. – Vol.10. – P. 12-13.
47. Effects of a-substitutions on structure and biological activity of anticancer chalcones // N.J. Lawrence, R.P. Patterson, L.-L. Ooi, D. Cook, S. Ducki // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2006. – No.22. Vol.16. – P. 5844-5848.
48. Nelson I.V. Voltammetric evaluation of the stability of trichloride, tribromide, and triiodide ions in nitromethane, acetone, and acetonitrile / I.V. Nelson, R.T. Iwamoto // J. Electroanal. Chem. – 1964. – No.3. Vol.7. – P. 218-221.
49. Степин Б.Д. Анионгалогенаты щелочных металлов и аммония / Б.Д. Степин, В.Е. Плющев, А.А.Факеев / Усп. хим. – 1965. – No.11. Vol.34. – P. 1881-1907; Russian Chem. Reviews. – 1965. – No.11. Vol.34. – P. 811-826.
50. Обратимый распад дибромброматов в органических растворителях / Т.В. Дорохова, В.А. Михайлов, А.Л. Каниболоцкий, Т.М. Прокопьева, В.А. Савелова, А.Ф. Попов // Теорет. и экспер. химия. – 2008. – №5. Т.44. – С. 298-305.
51. Iijima T. Zero-point Average Structure of a Molecule Containing Two Symmetric Internal Rotors. Acetone / T. Iijima // Bull Chem. Soc. Jpn. – 1972. – No.12. Vol.45. – P. 3526-3530.
52. Powell B.M. The temperature dependence of the crystal structures of the solid halogens, bromine and chlorine / B.M. Powell, K.M. Heal, B.H. Torrie // Mol. Phys. – 1984. – No.4. Vol.53. – P. 929-939.
53. Huber K. P., Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules, van Nostrand Reinhold Co., N.Y., 1979, 716 p.
54. Crowder G. A. Rotational Isomerism in Bromoacetone and Fluoroacetone / G.A. Crowder, B.R. Cook // J. Chem. Phys. – 1967. – No.2. Vol.47. – P. 360-367.
55. Durig J.R. Raman and infrared spectra, conformational stability, barriers to internal rotation, vibrational assignment and ab initio calculation of bromoacetone / J.R. Durig, J. Lin, H.V. Phan // J. Raman Spectrosc. – 1992. – No.5. Vol.23. – P. 253-266.
56. 13C NMR, infrared, solvation and theoretical investigation of the conformational isomerism in 1-haloacetones (X=Cl, Br and I) / T.R. Doi, F. Yoshinaga, C.F.Tormena, R. Rittner, R.J. Abraham // Spectrochim Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc. – 2005. – No.9. Vol.61. – P. 2221-2230.
57. Raman Study of Hydration Effect on Conformational Equilibria of Haloacetones / Y. Shiratori, Y. Nanba, M. Kato, Y. Taniguchi // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 2003. – No.3. Vol.76. – P. 501-507.
58. Quantum Chemistry of C3H6O Molecules: Structure and Stability, Isomerization Pathways, and Chirality Changing Mechanisms / M. Elango, G.S. MacIel, F. Palazzetti, A. Lombardi, V. Aquilanti / J. Phys. Chem. A. – 2010. – No.36. Vol.114. – P. 9864-9874.
59. King K.D. Kinetics of the gas-phase thermal bromination of acetone. Heat of formation and stabilization energy of the acetonyl radical / K.D. King, D.M. Golden, S.W. Benson // J. Am. Chem. Soc. – 1970. – No.19. Vol.92. – P. 5541-5546.
60. Pollack S.K. The enol of acetone / S.K. Pollack, W.J. Hehre // J. Am. Chem. Soc. – 1977. – No.14. Vol.99. – P.4845-4846.
61. Chiang Y. Temperature coefficients of the rates of acid-catalyzed enolization of acetone and ketonization of its enol in aqueous and acetonitrile solutions. Comparison of thermodynamic parameters for the keto-enol equilibrium in solution with those in the gas phase / Y. Chiang, A.J. Kresge, N.P. Schnepp // J. Am. Chem. Soc. – 1989. – No.11. Vol.111. – P. 3977-3980.
62. Nafe Z. Tohidi. Theoretical study of the effect of water clusters on the enol content of acetone as a model for understanding the effect of water on enolization reaction / Z. Tohidi Nafe, N. Arshadi // Struct. Chem. – 2021.
63. Ramette R.W. Thermodynamics of tri- and pentabromide anions in aqueous solution / R.W. Ramette, D.A. Palmer // J. Solution Chem. – 1986. – No.5. Vol.15. – 387-395.
64. High energy density electrolytes for H2/Br2 redox flow batteries, their polybromide composition and influence on battery cycling limits / M. Küttinger, J.K. Wlodarczyk, D. Daubner, P.

Fischer, J. Tübke // RSC Adv. – 2021. – No.9. Vol.11. – P. 5218-5229.
65. Politzer P. Electrostatics and Polarization in sigma- and pi-Hole Noncovalent Interactions: An Overview / P. Politzer, J.S. Murray // Chem. Phys. Chem. – 2020. – No.7. Vol.21. – P. 579-588. [CrossRef].
66. Clark T. The σ-Hole Coulombic Interpretation of Trihalide Anion Formation / T. Clark, J.S. Murray, P. Politzer // Chem. Phys. Chem. – 2018. – No.22. Vol.19. – P. 3044-3049.
67. Zierkiewicz W. Noncovalent Bonds through Sigma and Pi-Hole Located on the Same Molecule. Guiding Principles and Comparisons / W. Zierkiewicz, M. Michalczyk, S. Scheiner // Molecules. – 2021. – No.6. Vol.26. – P. 1740.
68. Al12N12 nanocage as potential adsorbent for removal of acetone from environmental systems / M.T. Baei, A. Soltani, P.Torabi, S. Hashemian //Monatsh. Chem. – Chem. Monthly. – 2015. – Vol.146. – P. 891-896.
69. Polycentric binding in complexes of trimethylamine-N-oxide with dihalogens / O.M. Zarechnaya, A.A. Anisimov, E.Yu. Belov, N.I. Burakov, A.L. Kanibolotsky, V.A. Mikhailov // RSC Adv. – 2021. – Vol.11. – P. 6131-6145.
70. Toullec J. Enolisation of Simple Carbonyl Compounds and Related Reactions / J.Toullec // Adv. Phys. Org. Chem. – 1982. – Vol.18. – P. 1-77.
71. Wirz J. Kinetic studies of keto–enol and other tautomeric equilibria by flash photolysis / J. Wirz J. // Adv. Phys. Org. Chem. – 2010. – Vol.44. – P. 325-356.
72. Tapuhi E. Base-catalyzed halogenation of acetone / E. Tapuhi, W.P. Jencks // J. Am. Chem. Soc. – 1982. – No.21. Vol.104. – P. 5758-5765.
73. Haas Y. Photochemical α-cleavage of ketones: revisiting acetone / Y. Haas // Photochem. Photobiol. Sci. – 2004. – No.1. Vol. 3. – P. 6-16.
74. Halide Photoredox Chemistry / L. Troian-Gautier, M.D. Turlington, S.A.M. Wehlin, A.B. Maurer, M.D. Brady, W.B. Swords, G.J. Meyer // Chem. Rev. – 2019. – No.7. Vol.119. – P. 4628-4683.

O.M. Zarecnhaya /Cand. Sci. (Chem.)/, V.A. Mikhailov /Cand. Sci. (Chem.)/
L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry (Donetsk)

NONCOVALENT INTERACTIONS IN THE SYNTHESIS OF COVALENTLY BONDED HETEROATOM COMPOUNDS. II. BROMINATION OF METHYLKETONES

Background. *Being powerful building blocks, monobromoketones (MBK) are widely used in organic synthesis. Though a number of MBKs are commercially available, this is not enough to satisfy permanently growing needs of medicinal and materials chemistry. Current theoretical models and experimental techniques do not provide an access to fast constructing of highly diverse libraries of pure monobromoketones.*

Materials and methods*. Geometry, wave functions and thermochemistry for starting materials, intermediates and products were computed in a frame of DFT/wB97X/dgdzvp under ORCA codes 4.2.1, and compared with experimental data. Single point calculations on the ωB97X-V/dgdzvp level were used to specify potential energy for stationary points. Electron density distribution and molecular electrostatic potential were calculated with Multiwfn v.3.8, and interpreted in accordance with Bader AIM theory. Structure and purity of monobromoketones obtained were thoroughly examined with 1H and 13C NMR spectra, and compared with literature data (melting points and boiling points). Synthetic procedures proposed for monobromoketones were repeated with slight variations, to avoid any doubts in reproducibility.*

Results*. Monomethylketones are prone to produce molecular complexes in reaction with dibromine under usual conditions (and more effectively, at low temperature). Relative stability of these species depends on two noncovalent interactions: halogen bonding Br…O and hydrogen bonding C-H…O, acting simultaneously. These complexes are not good intermediates for monobromination, due to uncertainty in further transformations of complexes. More straightforward is ketone enolization and subsequent interaction of highly nucleophilic enol with any source of active bromine. Proposed reagent bis(N,N-dimethylacetamide)hydrogen dibromobromate is the best choice for combined activity in both processes, namely acid-catalyzed enolisation of ketone, and subsequent bromination of enol.*

Conclusion. *Efficient synthetic protocol for monobromination of methylketones have been proposed, based on detailed mechanistic analysis of model acetone reactions. Crude products often are appropriate for further synthetic applications without purification. High yield and simple procedures are the main advantages of developed method.*

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

***Keywords**: monobromoketones, monobromination protocol, bis(N,N-dimethylacetamide)hydrogen dibromobromate, noncovalent interactions.*

Сведения об авторах

О.М. Заречная
Телефон: +380 (62) 311-68-29

В.А. Михайлов
ORCID iD: 0000-0002-4184-1805
Телефон: +380 (62) 311-68-24
E-mail: v_mikhailov@yahoo.com

Статья поступила 15.02.2021 г.
© О.М. Заречная, В.А. Михайлов, 2021
Рецензент д.х.н., проф. Л.Ф. Бутузова



ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

ТРЕБОВАНИЯ К СТАТЬЯМ, НАПРАВЛЯЕМЫМ В РЕДАКЦИЮ

1. Основной текст статьи должен содержать такие необходимые элементы, выделенные заголовками, как:

– **постановка проблемы** в обобщенном виде и ее связь с важными научными или практическими задачами;

– **анализ последних исследований и публикаций**, в которых начато решение данной проблемы и на которые опираются авторы, выделение нерешенных ранее частей общей проблемы, которым посвящена данная статья;

– формулировка **цели (задачи) исследования**;

– изложение **основного материала исследования** с полным обоснованием полученных научных результатов;

– **выводы** по данному исследованию и перспективы дальнейшего развития данного направления.

2. Статья, основной текст вместе с рисунками и др. нетекстовыми элементами, должна быть объемом **8…10 полных** страниц формата А4 (210×297 мм) с полями **20** мм с каждой стороны. Рукопись статьи необходимо оформлять с помощью редактора MS Word. Шрифт – Times New Roman, **12** пт, стиль – обычный. Межстрочный интервал – одинарный. Расстановка переносов – автоматическая. Выравнивание – по ширине страницы. Страницы не нумеровать.

3. Структура статьи (каждый элемент с новой строки): код УДК; инициалы и фамилии авторов с указанием ученой степени каждого (количество авторов **не более 3-х** от одной организации); название организации, город, где работают авторы; название статьи; аннотация на русском языке (объемом **не более 300** символов); ключевые слова (**от 3 до 5**); основной текст статьи; список литературы. Сокращение слов в тексте, рисунках и таблицах не допускается.

В аннотации на русском языке сжато излагается формулировка задачи, которая решена в статье, и приводятся полученные основные результаты.

В конце статьи, после списка литературы приводятся инициалы и фамилии авторов, ученые степени, организации, города, название статьи, аннотация и ключевые слова на английском языке

Аннотация на английском языке должна представлять собой резюме, призванное выполнять функцию независимого от статьи источника информации. Резюме должно быть информативным (не содержать общих слов), оригинальным (не являться калькой аннотации на других языках), содержательным (отражать основное содержание статьи и результаты исследований), структурированным (следовать логике описания результатов в статье), компактным, но не коротким (объемом **от 250 до 300** слов). Типичная структура резюме: состояние вопроса (**Background**); материалы и/или методы исследования (**Materials and/or methods**); результаты (**Results**); заключение (**Conclusion**).

Внимание! Убедительная просьба не разбивать текст на колонки, как это сделано в журнале, т.к. это усложняет редакторскую обработку статьи!

4. **Обязательным условием** является наличие в статье графического материала (рисунков, графиков, схем, фотографий), размером **не менее 80×80** мм, в формате *.tif или *.jpg, разрешением **не менее 300** dpi. Графический материал внедренными объектами размещается по тексту после первого упоминания, не разрывая текста абзаца. Все позиции, обозначенные на рисунках, должны быть объяснены в тексте. Под каждым рисунком указывается его порядковый номер и название (выравнивание по центру страницы, без точки в конце). Рисунки должны иметь один интервал (пустую строку) сверху и снизу.

Внимание! Запрещается внедрять графические материалы в виде объектов, связанных с др. программами, например, с КОМПАС, MS Excel и т.п. Рисунки, выполненные непосредственно в MS Word не принимаются.

5. Математические формулы необходимо выполнять с помощью редактора формул **MS Equation Editor 3.0** в соответствии со следующими размерами: обычный символ – **11** пт; крупный индекс – **7** пт; мелкий индекс – **5** пт; крупный символ – **13** пт; мелкий символ – **8** пт.

Все величины, входящие в формулы, должны быть объяснены в тексте. Формулы должны иметь один интервал (пустую строку) сверху и снизу. Формулы выполняются курсивом, **кроме цифр и символов греческого алфавита**. Формулы нумеруются (справа в круглых скобках, не отступая от формулы) **только в том случае**, если в тексте на них имеются ссылки.

Внимание! Количество формул в статье **не более 5**. Запрещается выполнять формулы с помощью MathCAD или др. аналогичных программ.

6. Таблицы должны иметь порядковый номер и название (выравнивание по центру страницы, без точки в конце) и располагаться по тексту после первого упоминания, не разрывая текста абзаца. Таблицы должны иметь один интервал (пустую строку) сверху и снизу.

7. **Обязательным условием** является наличие в статье списка литературы, который приводится после выводов через один интервал (пустую строку) под заголовком **Список литературы**. Перечень ссылок должен быть составлен в порядке упоминания в тексте. Ссылки на литературу по тексту заключаются в квадратные скобки. В списке литературы должно быть **не менее 3-х** публикаций, вышедших **за последние 5** лет, а также **не менее 3-х** зарубежных (англоязычных) публикаций.

Для принятия решения о публикации статьи в журнале, в адрес редакции необходимо выслать:

– сопроводительное письмо (с указанием, что статья ранее нигде не публиковалась) от организации, где работают авторы и сведения об авторах статьи;

– электронный вариант статьи (имя файла составляется из фамилий авторов, например, ИвановПетров.doc) и сведений об авторах (имя файла – ИвановПетров_sved.doc).

В сведениях об авторах для каждого соавтора обязательно должен быть указан адрес персональной эл. почты.

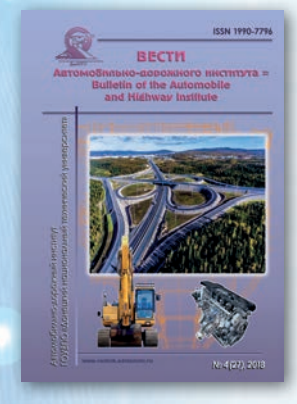
Для ускорения подготовки очередных номеров журнала, просьба передавать сопроводительное письмо в отсканированном виде, электронный вариант статьи и сведения об авторах по эл. почте на адрес: **vestnikdonntu@donntu.org**

Внимание! Убедительная просьба, проверить получение редакцией материалов любым из способов (по телефонам: **+380(62)301-07-89, +380(71)439-95-16-Радченко Ирина Владимировна, +380(71)403-63-69-Гончаренко Алена Анатольевна** или по эл. почте).

Редакция оставляет за собой право возвращать статьи авторам на доработку в следующих случаях: статья небрежно оформлена и не соответствует требованиям редакции журнала, приведенным выше; статья требует доработки в соответствии с замечаниями рецензента и редакторов; отсутствует сопроводительное письмо от организации, где работают авторы или сведения об авторах.

ISSN 2518-1653 (online). Интернет: vestnik.donntu.org

НАУЧНЫЕ ИЗДАНИЯ Донецкого национального технического университета



Журнал «Вести Автомобильно-дорожного института = Bulletin of the Automobile and Highway Institute»

Свидетельство о регистрации СМИ ААА № 000051 от 20 октября 2016 г.
Приказ МОН ДНР № 960 от 09.07.2019 г. о включении в перечень рецензируемых научных изданий ВАК ДНР
Лицензионный договор с РИНЦ № 427-07/2013 от 23.07.2013 г.

Периодичность – 4 раза в год

Научные направления:
05.04 Энергетическое, металлургическое и химическое машиностроение;
05.22 Транспорт;
05.23 Строительство и архитектура;
08.00 Экономические науки.

Подробная информация - http://vestnik.adidonntu.ru



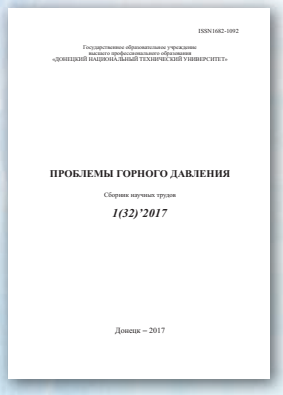
Научный журнал «Информатика и кибернетика»

Свидетельство о регистрации СМИ ААА №000145 от 20.06.2017 г.
Приказ МОН ДНР № 34/16 от 28.01.2019 г. о включении в перечень рецензируемых научных изданий ВАК ДНР
Лицензионный договор с РИНЦ № 425-07/2016 от 14.07.2016 г.

Периодичность – 4 раза в год

Научные направления:
05.13 Информатика, вычислительная техника и управление;
05.01 Инженерная геометрия и компьютерная графика.

Подробная информация - http://infcyb.donntu.org



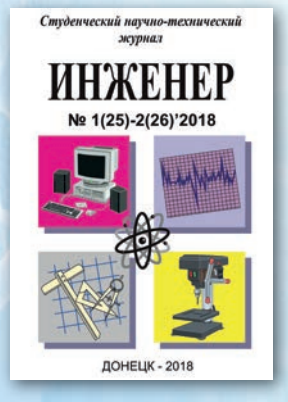
Международный научный журнал «Проблемы горного давления»

Свидетельство о регистрации в СМИ ААА №000142 от 20.06.2017 г.
Лицензионный договор с РИНЦ № 425-07/2016 от 14.07.2016 г.

Периодичность – 4 раза в год

Научные направления:
25.00 Науки о земле;
05.26 Безопасность деятельности человека.

Подробная информация - http://pgd.donntu.org



Студенческий научно-технический журнал «Инженер»

Свидетельство о регистрации СМИ ААА №000134 от 06.06.2017 г.

Периодичность – 2 раза в год

Научно-исследовательская часть

ДОНЕЦКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

science.donntu.org

ДонНТУ сегодня – это один из ведущих центров научной мысли Донбасса:

- *более 700 научно-педагогических работников;*
- *9 научных лабораторий, в т.ч. отдел интеллектуальной собственности и патентно-лицензионной работы;*
- *более 50 научных направлений и научных школ;*
- *ежегодно более 60 научно-исследовательских работ, в т.ч. 5 по договорам с промышленными предприятиями;*
- *4 диссертационных совета по 10 научным специальностям;*
- *14 направлений подготовки кадров высшей квалификации в аспирантуре и докторантуре;*
- *7 научных изданий, входящих в перечень ВАК ДНР и включенных в наукометрические базы данных (РИНЦ и др.);*
- *ежегодно более 2000 публикаций в научных изданиях республиканского и международного уровня;*
- *ежегодно порядка 120 научных и научно-технических мероприятий, в т.ч. более 20 мероприятий международного уровня;*
- *более 30 информационных ресурсов;*
- *базовая площадка Международного научного форума ДНР «Инновационные перспективы Донбасса: инфраструктурное и социально-экономическое развитие»*



science.donntu.org/video
science.donntu.org/photo
science.donntu.org/rinc
science.donntu.org/book