

1, где выборка представляет из себя ретроспективные данные о перетоке мощности по межсистемной ВЛ-220 кВ.

Где процентные точки распределения Стьюдента:

$$t(5\%,25)=1,7081$$

$$t(0,1\%,25)=3,4502$$

В примере 1 выявление аномального значения  $\Delta$  (ТИ произведенное последним), влечет за собой необходимость обнаружения источника «плохих» данных. Сделать это можно путем проверки правильности работы одной из систем сбора данных (ОИК/АСКУЭ) некоторыми известными методами [7]. На основании полученных результатов оставляют тот замер, который получен из корректно работающей системы сбора данных.

Выводы:

Метод достоверизации телеизмерений мощности, основанный на взаимосвязи информации ОИК и АСКУЭ, как способ предварительной обработки данных, позволяет контролировать техническое состояние систем сбора данных, эффективно выявлять грубые ошибки ТИ и их источники, заменять «плохие» ТИ на псевдозамеры с целью повышения достоверности исходных данных в задачах долгосрочного и краткосрочного планирования режимов ЭЭС, ведения диспетчерского графика, расчета уставок автоматики ограничения нагрузки и т.д. без привлечения дополнительных затрат на организацию дублирующих источников информации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Осика Л.К. Информационные технологии диспетчерского управления в условиях функционирования оптового рынка электроэнергии и мощности //Электрические станции. - 2003. - №3, С. 2-8.

2. Манов Н.А., Хохлов М.В., Шумилова Г.П., Успенский М.И., Чукреев Ю.Я., Кызродев И.В. «Информационные технологии и совершенствование оперативного управления региональными ЭЭС» <http://energy.komisc.ru/seminar/Allsem.pdf>.

3. Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации. Министерство энергетики РФ. - М.: ЗАО «Энергосервис», 2003. - 368 стр.

4. «О повышении достоверности учета и анализа допустимых и фактических небалансов электроэнергии на электростанциях, подстанциях и в сетях» Пирогов В.Н., Старцев И.П., Парцахашвили И.П. Электрические станции 2003 №1 стр. 65-67

5. Гамм А.З., Колосок И.Н. Обнаружение плохих данных в телеизмерениях для АСДУ ЭЭС на основе контрольных уравнений. Институт систем энергетики им. Л.А. Мелентьева СО РАН, г. Иркутск, 1998, 50с.

6. Коренюк Т.С. Верификация телеизмерений перетоков мощности в ЭЭС//«Энергетика: управление, качество и эффективность использования энергоресурсов». Сб. тр. IV Всероссийской науч.-техн. конф. с международным участием. Благовещенск, Амурский гос. университет, 2005, с. 147.

7. Анищенко В.А., Антонец В.Ф., Радкевич В.Н., Уласевич А.Ф. Контроль погрешности измерений в системе учета межгосударственных перетоков

активной энергии. - Электрические станции, 2001, №4, с. 13-17

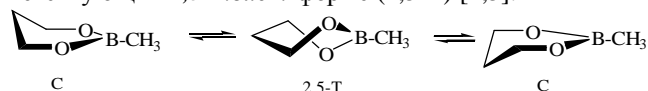
#### КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КОМПЛЕКСОВ ЦИКЛИЧЕСКИХ БОРНЫХ ЭФИРОВ С ОСНОВАНИЯМИ ЛЬЮИСА

Кузнецов В.В., Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А.

Уфимский государственный  
нефтяной технический университет

*Компьютерное моделирование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) комплексов 2-метил-1,3,2-диоксаборинана – типичной кислоты Льюиса - с основаниями Льюиса – водой и аммиаком (1:1) методом RHF//AM1 показало, что возможны лишь несколько стабильных ассоциатов между одной молекулой основания и циклическим борным эфиром: два в случае воды и три в случае аммиака. Для всех типов комплексов на ППЭ выявлены основные и локальные минимумы и отдельные максимумы.*

Решение основных задач конформационного анализа предполагает, как известно, определение стабильных конформеров и барьеров перехода между ними. Интерес к строению циклических эфиров борных кислот обусловлен электронными и стерическими внутримолекулярными взаимодействиями, вызванными присутствием электронодефицитного атома бора и электронодонорных гетероатомов кислорода в одной молекуле [1-3]. Поверхность потенциальной энергии (ППЭ) таких систем, согласно представленной ниже схеме конформационной изомеризации 2-метил-1,3,2-диоксаборинана, содержит минимум, отвечающий конформеру *софы* (С) и максимум, соответствующий 2,5-*твист*-форме (2,5-Т) [4,5].



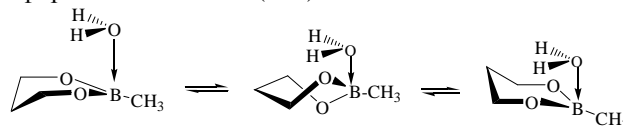
В этой связи целью настоящей работы является компьютерное моделирование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) 2-метил-1,3,2-диоксаборинана – типичной кислоты Льюиса - в присутствии оснований Льюиса – молекул воды и аммиака, осуществленное методом Хартри-Фока с помощью полуэмпирического приближения AM1 в рамках программного обеспечения HyperChem [6].

Присутствие электронодонорных молекул, как и следовало ожидать, существенно меняет характер конформационных превращений борного эфира. Нами обнаружено, что в случае системы: одна молекулы воды - одна молекула 1,3,2-диоксаборинана – среди множества типов бинарных структур существует только два относительно стабильных ассоциата. Один из них содержит молекулу воды ориентированную практически симметрично относительно прямой, продолгающей биссектрису угла SOB борного эфира (А), а другой представляет собой комплекс с координационной связью O→В (Б).



Обе системы характеризуются наличием двух практически вырожденных по энергии инвертомеров *софы* (А) либо искаженной *софы* (Б) ( $\Delta E$ ). Согласно расчетных данных энтальпии образования  $\Delta H$  наиболее устойчивым является ассоциат **Б** (табл.1). Длина связи  $O \rightarrow B$  составляет 1.80 Å (по данным рентгеноструктурного анализа для ациклических молекул, содержащих четырехвалентный атом бора, соответствующее значение  $r_{B-O}$  равно 1.45-1.60 Å [7,8]). Наблю-

дается также определенное увеличение длин эндоциклических связей  $B-O$  и связи  $B-C$  комплекса по сравнению с изолированной молекулой 2-метил-1,3,2-диоксаборинана. Еще одной важной характеристикой ППЭ обсуждаемой системы является заметное понижение потенциального барьера между двумя инвертомерами искаженной *софы* рассматриваемого ассоциата по сравнению с молекулами исходного борного эфира и комплекса **А** ( $\Delta E^\ddagger$ ).

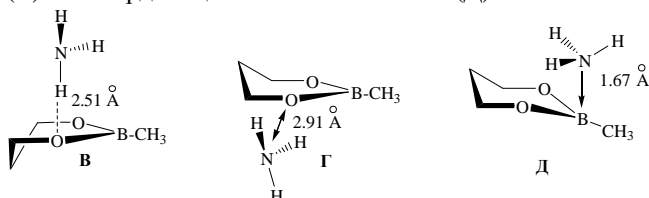


**Таблица 1.** Влияние молекулы воды на энергетические параметры инверсии цикла 2-метил-1,3,2-диоксаборинана (ккал/моль)

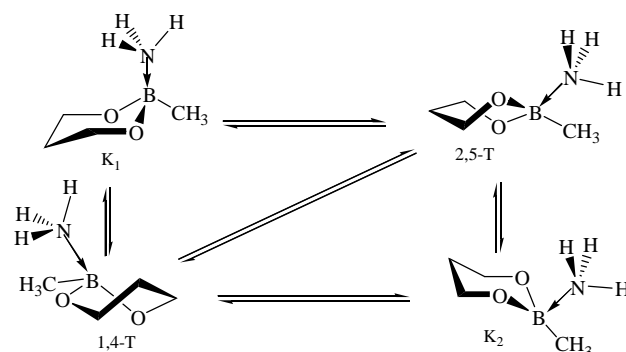
Соединение	$\Delta H$ комплекса	$\Delta E$	$\Delta E^\ddagger$
Исходный борный эфир	-	0	3.2
<b>А</b>	4.5	0	3.2
<b>Б</b>	10.4	0.07	2.2

Остальные ассоциаты характеризуются более значительным расстоянием между атомом кислорода молекулы воды и ближайшим атомом борного эфира (от 3 до 7 Å); они на 9-10 ккал/моль менее устойчивы по сравнению с комплексом **Б** и по этой причине в настоящей работе не рассматриваются.

Молекула аммиака образует с борным эфиром несколько типов комплексов: с водородной связью  $N-H \cdots O-B$  (**В**), ассоциат с молекулой аммиака, ориентированной вдоль биссектральной линии угла  $COB$  (**Г**) и с координационной связью  $N \rightarrow B$  (**Д**).



При этом последний является наиболее устойчивым, а на ППЭ в этом случае помимо основного ( $K_1$ ) появляются промежуточные минимумы, отвечающие конформерам 1,4- и 2,5-*твист-форм* (1,4- и 2,5-Т) и *кресла*  $K_2$ .



Расчетная длина координационной связи  $N \rightarrow B$  (1.67 Å) близка к экспериментально наблюдаемой величине (1.57-1.64 Å [9,10]).

Представленная картина конформационных превращений уже не характерна для циклических эфиров борных кислот. Она аналогична ППЭ, наблюдаемой для молекул 1,3-диоксанов – ближайших циклических неборных аналогов 1,3,2-диоксаборинанов [11,12] – и свидетельствует о более глубоком, по сравнению с ассоциатом «борный эфир – вода», изменении конфигурации атома бора с тригональной на тетраэдрическую. Энергетические параметры ППЭ комплексов с аммиаком также свидетельствуют о заметном изменении относительной стабильности отдельных конформеров (табл.2).

**Таблица 2.** Энергетические параметры ППЭ ассоциатов аммиака с молекулой 2-метил-1,3,2-диоксаборинана (ккал/моль)

Комплекс	$\Delta H$	Минимумы			
		$K_1$ (С)	$K_2$ (С)	1,4-Т	2,5-Т
<b>В</b>	1.7	1.2	0	-	-
<b>Г</b>	2.9	0	0	-	-
<b>Д</b>	12.2	0	2.8	1.2	1.6

В результате конформационной изомеризации комплекса **В** образуется более стабильный ассоциат **Г**; инверсия цикла последнего идет между двумя вырожденными по энергии конформерами *софы*. Ос-

тальные ассоциаты характеризуются более значительным расстоянием между атомом азота молекулы аммиака и ближайшим атомом борного эфира (3-6 Å); они на 11-12 ккал/моль менее устойчивы по сравне-

нию с комплексом Д и по этой причине в настоящей работе не рассматриваются.

Полученные результаты указывают на заметное влияние электронодонорных соединений на характер ППЭ молекул циклических борных эфиров и позволяют перейти к более детальному моделированию взаимодействий между молекулой 1,3,2 - диоксиборинана и несколькими молекулами электронодонорного соединения, выступающего в качестве растворителя.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грень А.И., Кузнецов В.В. Химия циклических эфиров борных кислот. Киев: Наукова думка, 1988. – 160 с.
2. Кузнецов В.В. Автореф. дисс. докт. хим. наук. Уфа, 2002. – 47 с.
3. Rossi K., Pihlaya K. // Acta Chem. Scand. – 1985. – V.В 39, N 8. – P.671.
4. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Баш. хим. журн. – 2004. – Т. 11, №1. – С.79.
5. Кузнецов В.В., Новиков А.Н. // Химия гетероцикл. соединений. – 2003. - №2. – С.295.
6. HyperChem 7.01. Trial version. [www.hyper.com](http://www.hyper.com).
7. Звиедре И.И., Марданенко В.К. // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. – 1980. - №4. – С.495.
8. Cotton F., Lisle W. // Inorg. Chem. – 1982. – V.21, -№ 1. – P.300.
9. Ниденцу К., Даусон Д. Химия боразотных соединений. – М.: Мир, 1968. – 235 с.
10. Hess H. // Acta Crystallogr. B. – 1969. – V.25, № 11. – P.2338.
11. Курамшина А.Е., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Баш. хим. журн. – 2004. – Т.11, № 1. – С.81.
12. Мазитова Е.Г., Курамшина А.Е., Кузнецов В.В. // Журн. орг. химии. – Т.40, вып. 4. – С.615.

#### ПРОГНОЗ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ АМИНОВ И НИТРИЛОВ

Рукавишников В.В., Белик А.В.  
Челябинский Государственный Университет,  
Челябинск

Органические соединения, содержащие в своей структуре амино- и циано- группы, широко используются на практике и имеют определенный научный интерес [1]. В связи с этим, важное значение имеют теоретические исследования, позволяющие прогнозировать их некоторые физико-химические свойства, как функции молекулярного строения.

В настоящей работе предлагается рассмотреть относительную плотность ( $d_4^{20}$ ) соединений в рамках нового подхода к оценке молекулярной формы и объема органических соединений [2,3]. Для этого необходимо знание декартовых координат всех атомов, образующих молекулу. Определить их можно различными способами. К настоящему времени наибольшее распространение получил способ оптимизации геометрии в рамках квантовохимических приближений. Поэтому мы выбрали модель РМЗ [4], реализованную в программном комплексе “Hyper Chemistry”. Далее каждому типу атомов в молекуле (химическому элементу) приписывается собственный атомный радиус ( $r^0$ ), являющийся параметром модели. В качестве  $r^0$  для атома водорода предлагается величина равная 0,3325 ангстрем, для атома углерода - 0,6500 ангстрем, для атома азота - 0,6775 ангстрем. Предполагается, что в результате атом-атомного взаимодействия в молекуле полученные сферические оболочки атомов деформируются. На первом этапе вычисляется величина  $\Delta r^0$  для каждого из атомов. Для этого просматриваются все его соседи на валентных и невалентных расстояниях. Для атомов, находящихся на валентных расстояниях,  $\Delta r^0$  вычисляется по формуле (1), где  $R_{i\mu}$  евклидово расстояние между атомами  $i$  и  $\mu$ ;  $n$  - главное квантовое число атома  $\mu$ . Для невалентных расстояний применяется формула (2).

$$r_i = r_{\mu}^0 \exp(R_{i\mu}/R_{i\mu}^{n-1}) \quad (1)$$

$$r_i = -r_{\mu}^0 \exp(R_{\mu j}/R_{\mu j}^6) - r_{\mu}^0 \exp(R_{\mu j}/R_{\mu j}^{12}) \quad (2)$$

**Таблица 1.** Экспериментальные  $d_4^{20}$ (эксп.) [5] и вычисленные  $d_4^{20}$ (расч.) относительные плотности органических соединений.

Соединения	$d_4^{20}$ (эксп.)	$d_4^{20}$ (расч.)
ацетонитрил	0,7830	0,8343
бутиламин	0,7420	0,7087
бутиронитрил	0,7960	0,7751
валеронитрил	0,8010	0,7631
гексиламин	0,7630	0,7046
диметиламин	0,6800	0,7067
диэтиламин	0,7110	0,7039
изобутиронитрил	0,7730	0,7753
метиламин	0,7690	0,7082
пропиламин	0,7140	0,7052
пропионитрил	0,7830	0,7977
триметиламин	0,6710	0,7069
этиламин	0,7060	0,7079

Механизм трансформации исходной сферической атомной оболочки может быть различным. В частно-

сти, для каждой рассматриваемой атомной пары сферическая форма атома преобразуется в эллиптическую.