

*Харьковский национальный университет  
имени В.Н.Каразина*



**“ІНФОРМАТИКА І ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ  
для хіміків”**

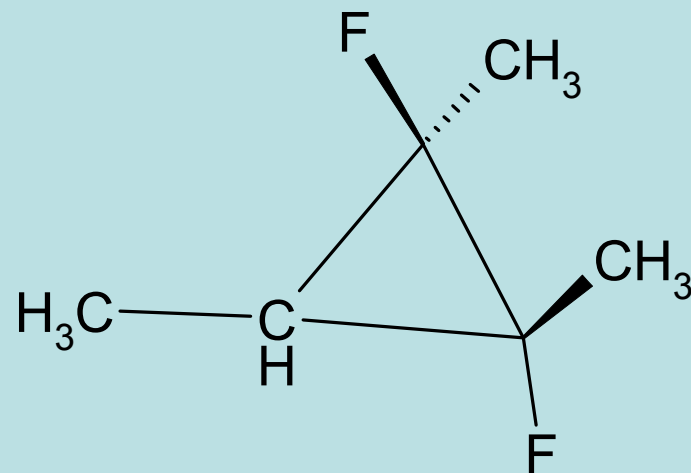
## **Лекція №4**

**Адитивні методи розрахунку  
фізико-хімічних властивостей  
молекул.**

**Матричне формулювання МНК.**

**В. В. Іванов**

*Кафедра хімічного матеріалознавства*



$$Y = 2Y_{\text{F}} + 3Y_{\text{C}} + 3Y_{\text{CH}_3}$$

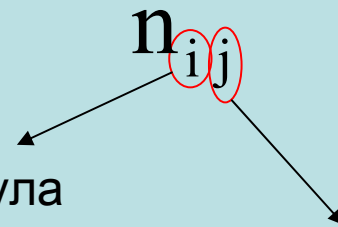
Кіл-сть фрагментів у молекулі

$$A_i = \sum_{j=1}^n \beta_{ij} B_j$$



$$A_i = \sum_{j=1}^k n_{ij} B_j$$

молекула



фрагмент

$$N = \begin{pmatrix} n_{11} & n_{12} & 6 & n_{1k} \\ n_{21} & n_{22} & 6 & n_{2k} \\ 6 & 6 & 6 & 6 \\ n_{M1} & n_{M2} & 6 & n_{Mk} \end{pmatrix}$$

$$B = \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ \dots \\ B_N \end{pmatrix}$$

$$y(A_i) = \sum_{j=1}^k n_{ij} x(B_j)$$

$$y_i = y(A_i), \quad x_j = x(B_j)$$

$$y_i = \sum_{j=1}^k n_{ij} x_j$$

$$\mathbf{x}(\mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_m) = \mathbf{x}(\mathbf{B}_1) + \mathbf{x}(\mathbf{B}_m)$$

$$a \cdot \mathbf{x}(\mathbf{B}_1) = \mathbf{x}(a \cdot \mathbf{B}_1)$$

$$y_i = \sum_{j=1}^k n_{ij} x_j$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{11}x_1 + n_{12}x_2 + 5 + n_{1k}x_k = y_1 \\ n_{21}x_1 + n_{22}x_2 + 5 + n_{2k}x_k = y_2 \\ \dots\dots\dots \\ n_{M1}x_1 + n_{M2}x_2 + 5 + n_{Mk}x_k = y_M \end{array} \right.$$



## Приклад Фізико-хімічні властивості насичених вуглеводнів

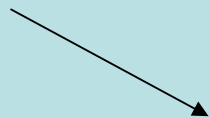
Тип атома	Кількість атомів	Інкремент
$\text{H}_3\text{C}-$	$n_1$	$X_1$
$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} / \\ \backslash \end{array}$	$n_2$	$X_2$
$\text{HC} \begin{array}{l} / \\   \\ \backslash \end{array}$	$n_3$	$X_3$
$\begin{array}{l} / \\   \\ \backslash \end{array}$	$n_4$	$X_4$

$$y_i = n_{i1}x_1 + n_{i2}x_2 + n_{i3}x_3 + n_{i4}x_4$$

## Теплоти згоряння алканів $\Delta H \left( \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right)$

№		$n_1$	$n_2$	$n_3$	$n_4$	Експ.
1	Етан	2	0	0	0	352
2	<u>Пропан</u>	2	1	0	0	585
3	Бутан	2	2	0	0	1056
4	<u>2-метилбутан</u>	3	1	1	0	1293
5	<u>2-метилпропан</u>	3	0	1	0	1058
6	<u>2,2-диметилпропан</u>	4	0	0	1	1297
7	2,2-диметилбутан	4	1	0	1	1531

$$NX=Y$$



$$X=N^{-1} Y$$

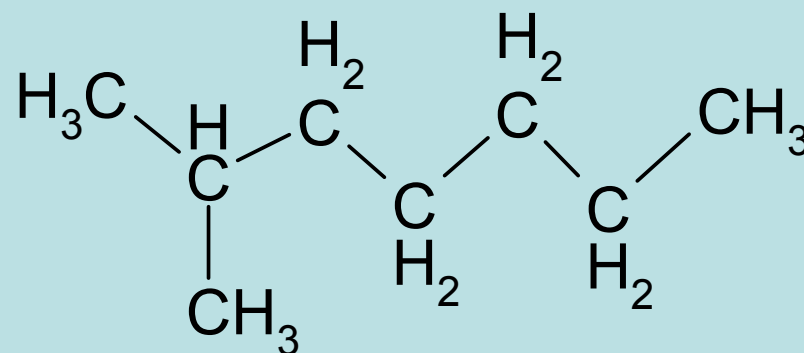
$$\begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 & 0 \\ 3 & 1 & 1 & 0 \\ 3 & 0 & 1 & 0 \\ 4 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 585 \\ 1293 \\ 1058 \\ 1297 \end{pmatrix}$$

$$x_1 = 175$$

$$x_2 = 235$$

$$x_3 = 533$$

$$x_4 = 597$$



$$\Delta H = 3 \cdot 175 + 4 \cdot 235 + 1 \cdot 533 = 1998 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

експериментальна величина

$$\Delta H = 2000 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

8



$$NX = Y$$

A diagram illustrating the equation  $NX = Y$ . On the left, a vertical shaded rectangle labeled  $N$  has dimensions  $M$  (height) and  $k$  (width). To its right is a vertical bracket labeled  $X$  with a superscript  $k$  to its right, indicating a  $k \times 1$  vector. An equals sign follows. To the right of the equals sign is a vertical bracket labeled  $Y$  with a superscript  $M$  to its right, indicating an  $M \times 1$  vector.

A diagram illustrating the equation  $N^+ N = N$ . On the left, a horizontal shaded rectangle labeled  $N^+$  has dimensions  $k$  (height) and  $M$  (width). To its right is a vertical shaded rectangle labeled  $N$  with dimensions  $M$  (height) and  $k$  (width). An equals sign follows. To the right of the equals sign is a square shaded rectangle labeled  $N^+ N$  with dimensions  $k$  (height) and  $k$  (width).

$$NX=Y \quad \longrightarrow \quad N^+NX=N^+Y$$

$$\underbrace{(N^+N)^{-1}N^+N}_{\mathbf{I}} X = (N^+N)^{-1}N^+ Y$$

$$X = (N^+N)^{-1}N^+ Y$$

$$(N^+N)^{-1} \cdot N^T \cdot Y = \begin{pmatrix} 175.75 \\ 312.833 \\ 491.833 \\ 554.583 \end{pmatrix}$$

$$x_1 = 175$$

$$x_2 = 235$$

$$x_3 = 533$$

$$x_4 = 597$$

$$\Delta H = 3 \cdot 175.8 + 4 \cdot 312.8 + 1 \cdot 491.8 = 2270 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

(відносна похибка 13%)

10

№	система	$n_1$	$n_2$	$n_3$	$n_4$	Эксп.	Теор (additive) $\Delta H$	Теор- эксп $\Delta H$	% похиб- ка
1	Етан	2	0	0	0	352	351.5	-0.5	0.1
2	<u>Пропан</u>	2	1	0	0	585	664.3	79.3	14
3	Бутан	2	2	0	0	1056	977.2	-78.8	7.5
4	<u>2-метилбутан</u>	3	1	1	0	1293	1332	39	3
5	<u>2-метилпропан</u>	3	0	1	0	1058	1019	-39	3.7
6	<u>2,2-диметилпропан</u>	4	0	0	1	1297	1258	-39	3
7	2,2-диметилбутан	4	1	0	1	1531	1570	39	2.5

## Матричне формулювання МНК

$$F(X) = \sum_j (n_{j1}x_1 + n_{j2}x_2 + \dots - y_j)^2 = \sum_j \left( \sum_k n_{jk}x_k - y_j \right)^2$$

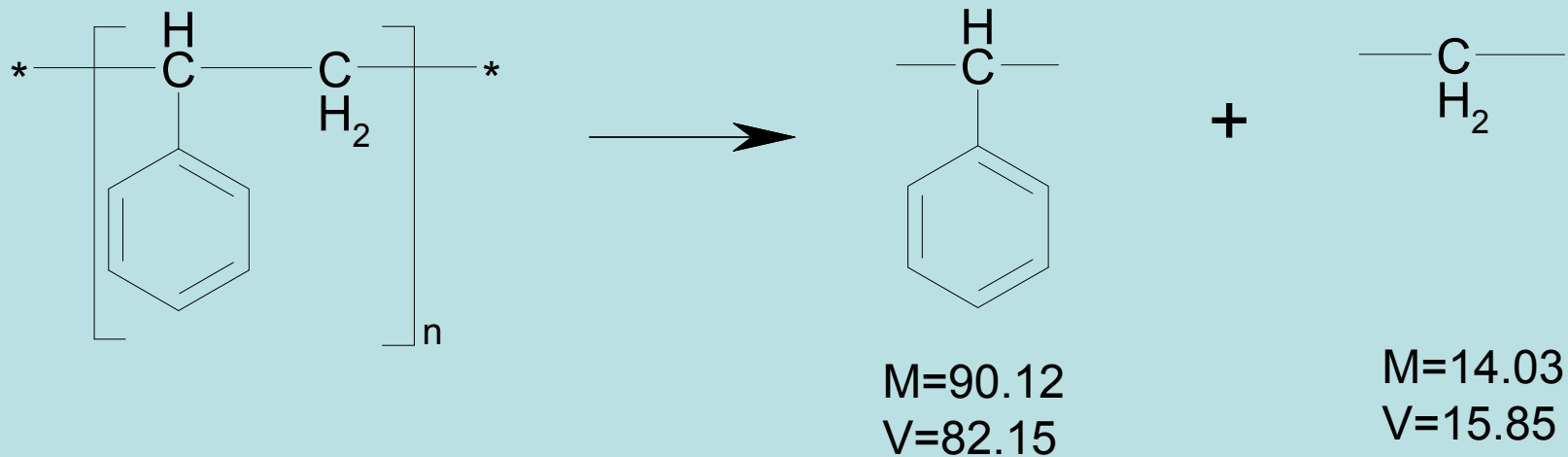
$$F(X) = \|NX - Y\|^2 = (NX - Y)^+ (NX - Y) = (X^+ N^+ - Y^+) (NX - Y)$$

$$\frac{\partial}{\partial X^+} F(X) = \frac{\partial}{\partial X^+} (X^+ N^+ NX - X^+ N^+ Y - Y^+ NX + Y^+ Y) = 0$$

$$N^+ NX - N^+ Y = 0$$

$$X = (N^+ N)^{-1} N^+ Y$$

# АДИТИВНІ СХЕМИ В ОПИСІ фізико-хімічних властивостей полімерів (полістирол) (густина)



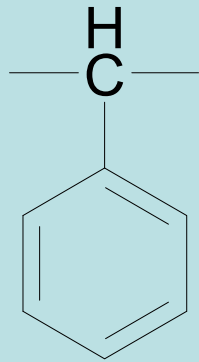
$$\rho = \frac{M}{V} \approx \frac{M_1 + M_2}{V_1 + V_2} = \frac{90.12 + 14.03}{82.15 + 15.85} = 1.06 \text{ г / см}^3$$

$$\rho(\text{експ}) = 1.05 \text{ г / см}^3$$

# Аддитивні схеми в описі фізико-хімічних властивостей полімерів

(Температура стеклування)

$$\sum_i Y_{gi} = T_g M$$

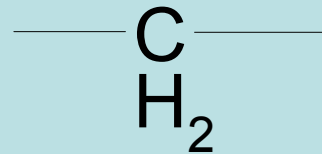


$$M=90.12$$

$$Y_g = 35000$$

$$T_g = \frac{2700 + 35000}{14.03 + 90.12} = 362K$$

$$\frac{\sum_i Y_{gi}}{M} = T_g$$



$$M=14.03$$

$$Y_g = 2700$$

$$T_g (\text{експ.}) = 373 \pm 2K$$

# Індекси біологічної активності

$LD_{50}$  Токсичність. Летальна доза

$ED_{50}$  Ефективна доза

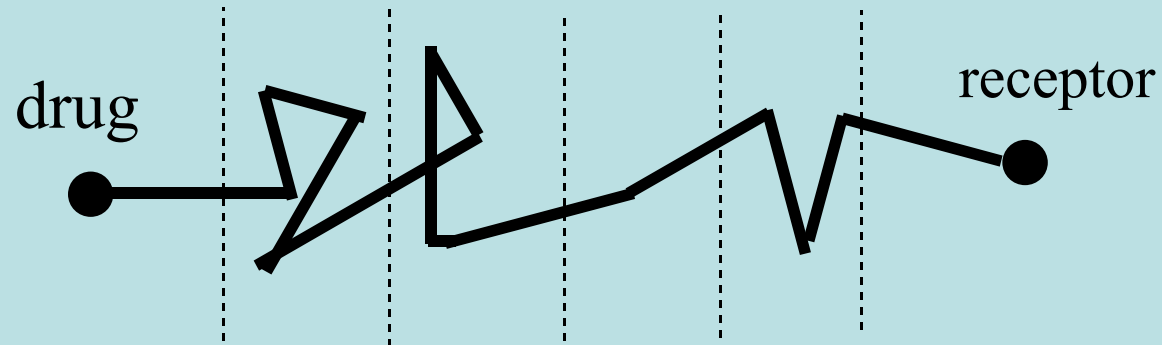
$\log \frac{C_{org}}{C_w}$  Фактор біоконцентрації

$Ib = \frac{\%_{ill}}{T_{latent}}$  Канцерогенная активність (Індекс Айболла)

$MBC$  Мінімальна блокуюча концентрація

$\log \frac{1}{C}$  Концентрація речовини (на одиницю біомаси)  
яка приводить до заданого біоефекту

## Теорія Хенча (Corwin Hansch, 1962)



$$\lg P = \lg \frac{C_{1\text{-octanole}}}{C_{\text{water}}} = \lg C_{1\text{-octanole}} - \lg C_{\text{water}}$$

Параметри замісника

$$\pi_X = \lg P_{C_6H_5X} - \lg P_{C_6H_6}$$

$$\pi_X = \lg P_{RX} - \lg P_{RH}$$



# Біологічна активність

Теория Хэнча (С.Hanch)

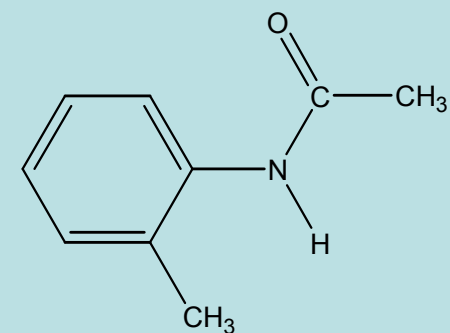
$$\lg P = \lg \frac{C_{(\text{octanole})}}{C_{(\text{water})}} \quad \text{липофільність}$$

$$\lg \frac{1}{C} \approx a_0 + a_1 \lg P + a_2 \lg^2 P$$

$$\lg \frac{1}{C} \approx a_0 + a_1 \lg P + a_2 \lg(1 + \beta P)$$

$$\lg P = \sum_{k=1}^N f_k \cdot N_k + \sum_{j=1}^C F_j \cdot N_j$$

$F_j$ - фактори корекції (атом водню в полярній групі, арил-арильне спряження,...)



о-метилацетанілід

### Компонента ліпофільності

Фрагмент CO-NH

2 ізольовані групи CH<sub>3</sub>

6 ароматичні атомів С

10 атомів водню зв'язаних з вуглецем

1 ланцюг зв'язаних атомів

1 спряження бензенове кільце-ланцюг

1 орто замісник

Загалом **CLOGP**

Отримано експериментально

### Внесок

-1.510

0.39

0.78

2.270

-0.120

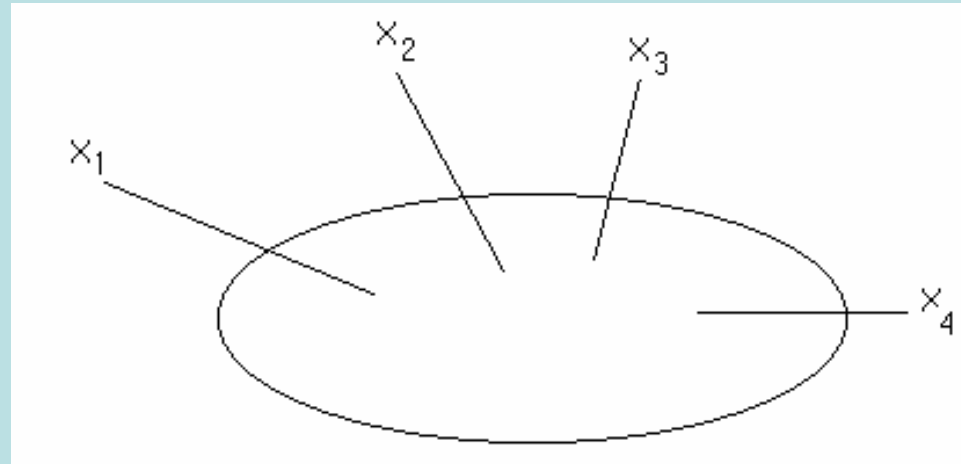
-0.150

-0.76

0.90

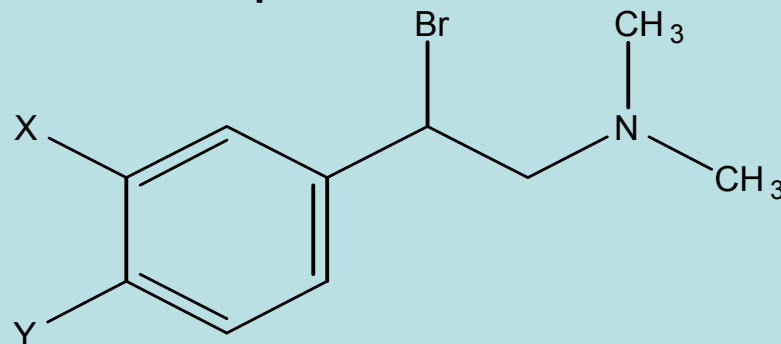
0.86

## Метод Фрі-Вільсона



$$y_i = \sum_{jp} n_{ipj} a_{pj} + y_0$$

## Метод Фрі-Вільсона



**N,N-диметил-2-бромфенетиламини (X, Y = H, F, Cl, Br, I, CH<sub>3</sub>)**

Матриця Фрі-Вільсона і активності

№	Мета-замісник					Пара-замісник					Активність	
	F	Cl	Br	I	CH <sub>3</sub>	F	Cl	Br	I	CH <sub>3</sub>		
1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0		8.16
2	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0		8.68
4	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0		9.25
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1		9.30
7	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0		8.16
8	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	20	8.30

$$\lg \frac{1}{C} = -0.3 n_{m-F} + 0.2 n_{m-Cl} + 0.4 n_{m-Br} + 0.6 n_{m-I} + 0.5 n_{m-CH_3} + 0.3 n_{p-F} + 0.8 n_{p-Cl} + 1.0 n_{p-Br} + 1.4 n_{p-I} + 1.3 n_{p-CH_3} + 7.8$$

(n = 22, r = 0.969, σ = 0.194)

