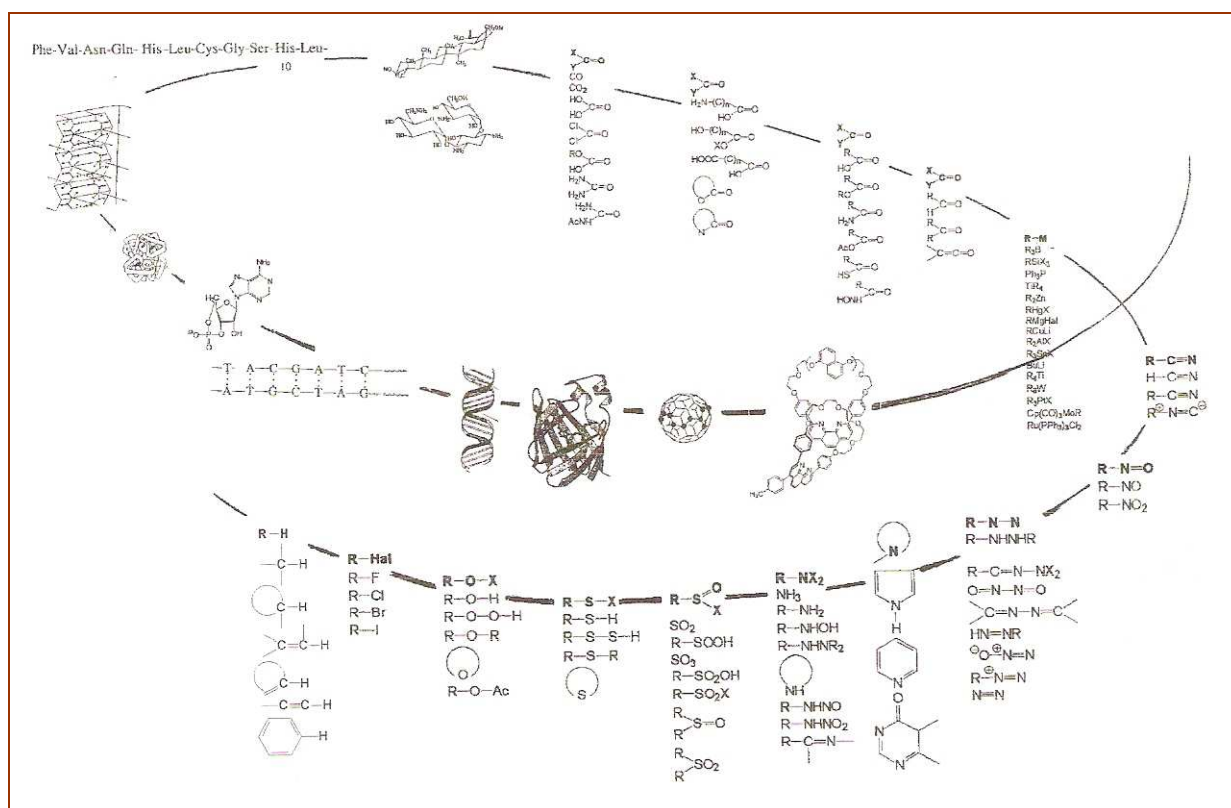


# 1. Prvním úkolem je vymezení objektu zájmu

## 1.1 Určit studovaný objekt (chemickou sloučeninu, reakční soustavu atp.) „sám o sobě“: tímto vymezením objektu se určí jeho totožnost, jeho podobnost s ostatními systémy a rozdílnost od ostatních objektů v daném systému.

Nejběžnější je situace, kterou chemik vždycky začíná přístup k řešení úlohy a tou je určení a ohodnocení charakteristických vlastností chemického systému, ať je jím jednotlivá výchozí molekula, nebo schéma chemické reakce. Chemické vlastnosti látky je možné posoudit jen na základě jejího zařazení do systému chemických sloučenin. Pohybujeme-li se v okruhu organické chemie, můžeme sestavit následující sled generických skupin organických sloučenin:



Na pomyslné vývojové spirále vystihující postupnou složitost systémů je naznačena návaznost základních tříd organických sloučenin.





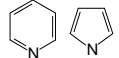
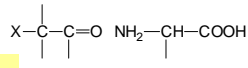
Vzorce molekul organických sloučenin rozkládáme v mysli na substrukturní jednotky, které jsou nositeli charakteristických znaků a projevů. Podle nich je vytvářen klasifikační klíč a charakteristické substrukтуры jsou samozřejmě také v přeneseném smyslu indexy, které umožňují sjednocování sloučenin na principu podobnosti a logiky substituentů (funkčních skupin). Tyto substrukturní jednotky jsou experimentálně uchopitelné (spektroskopickými a fotometrickými metodami).

Deduktivní sjednocování zkušenosti si vynucuje nahrazení empirických postupů neempirickými, rozšíření chemického, „molekulárního“ jazyka o abstraktní sémiotiku a vnoření dokonalé chemické symboliky do širšího rámce molekulární informatiky. To napovídá, že na programu je přenos metod informatiky na analýzu chemických systémů; biologové v tom už chemii předešli v biosémiotice.

Sémiotika, která má v lingvistice vlastní terminologii pro oblast výzkumu informace, je aplikována na systémy znaků, kódů, symbolů, signálů a zpráv ve formalizovaných jazycích konkrétních věd. Kdo lépe než chemici ví, jak velice komplexní informace v maximálně redukované formě poskytují symboly. Sémiotická výbava znaků, symbolů, zpráv a informací o dění v a mezi reagujícími látkami na chemické

a biochemické úrovni rozšiřuje v nové informatice postupy poznávání v chemii. Chemosémiotika může představovat nové paradigma chemie.

V okruhu organických sloučenin uspořádáme substrukturální jednotky podle tříd sloučenin. Substruktury jsou znaky charakterickými pro

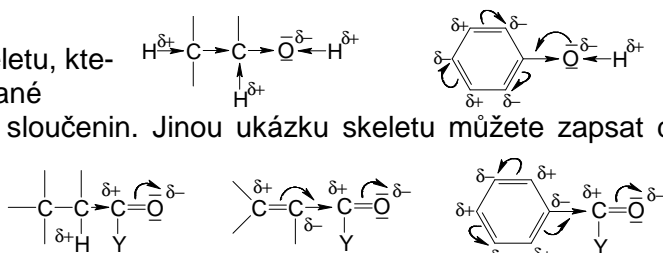
|  |  |   |  |  |  |                            |                        |   |  |
|--|--|---|--|--|--|----------------------------|------------------------|---|--|
| alkany   |  | cykloalkany   |  | alkeny   |  | alkyny                     |                        | areny   |  |
| —CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH—   |  |  |  | —C=CH C=C=C—C  |  | —CH=CH—                    |                        |  |  |
| halogenderiváty  |  | hydroxysloučeniny   |  | ethery   |  | estery minerálních kyselin |                        |   |  |
| —C—halogen   |  | —OH alkoholy fenoly   |  | —O—alkyl —O—aryl  |  | —O—X (X≠C)                 |                        |   |  |
| thioly a sulfidy   |  |   |  | sulfonové kyseliny a deriváty  |  |                            | aminosloučeniny        |   |  |
| —SH —S—alkyl —S— (sulfidy) —S—S—  |  |   |  | —SO —SO <sub>2</sub> —SO <sub>3</sub> H —SO <sub>2</sub> Cl —SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>       |  |                            | —NH <sub>2</sub> —NRR' |   |  |
| N-heterocykly  |  | sloučeniny s N=N, N=N, N-N vazbami  |  |  | nitroso- a nitrolátky  |                            | nitrily                |   |  |
|                                   |  | CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ArN <sub>2</sub> <sup>+</sup> —N=N— —NH—NH—        |  |  | —NO N—NO —NO <sub>2</sub>  |                            | —CN CH <sub>2</sub> CN |   |  |
| organokovové sloučeniny  |  | karbonylové sloučeniny  |  | aldehydy, ketony, keteny   |  |                            |                        |   |  |
| —C—M   |  | C=O   |  | —CHO —CO— —C=C=O   |  |                            |                        |   |  |
| karboxylové kyseliny a funkční deriváty  |  |   |  |  | substituční deriváty karboxylových kyselin   |                            |                        |   |  |
| —COOH —COX —COOR —COOOC— —CONH <sub>2</sub>  |  |   |  |  |  |                            |                        |   |  |
| deriváty kyseliny uhlíčné  |  |   |  |  |  |                            |                        |   |  |
| O=C=O COCl <sub>2</sub> EtO—COEt —N=C=O NH <sub>2</sub> —CO—NH <sub>2</sub>  |  |   |  |  |  |                            |                        |   |  |

Tato molekulová podobnost usnadňuje poznávání chemie ve všech jejích částech (kterými jsou struktura molekul, jejich topologie a geometrie, vznik a zánik vazeb při reakcích, spektrální projevy látek, reaktivita a mechanismy chemických reakcí a stereochemický průběh reakcí). Molekulová podobnost je základem klasifikačních schémat a taxonomie v chemii, a samozřejmě nejen v ní, protože poskytuje informace o všech stránkách sloučenin.

S omluvitelnou zatvrdlostí opakují jeden ze základních axiomů chemie: *V základech strukturní teorie byla hypotéza předpokládající, že chemické sloučeniny jsou si podobné ve svých pozorovatelných vlastnostech a v chování, jsou-li si strukturně podobné jejich základní jednotky (atomy, molekuly, ionty, substituenty, substruktury...)*. Sledujeme-li historii vzniku a rozvoje koncepce molekulární podobnosti, je spjata s možností korelací strukturní podobnosti molekul s korespondentní podobností vlastností a projevů molekul.

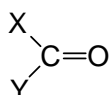
Každý chemik nosí v hlavě systematickou klasifikaci sloučenin uspořádanou do tříd podle podstatných znaků. V anorganické části chemie je základem systému Mendělejevova periodická soustava prvků, uspořádaná v pořadí rostoucích protonových čísel. Prvky, zařazené mezi nekovy a kovy, jsou kombinovány se „substituenty“ (vodíkem, atomy halogenů, kyslíkem, sírou atd.), takže jsou zařazovány do podmnožin hydridů, oxidů, sulfidů, síranů, dusitanů a dusičnanů, fosforitanů, fosforečnanů, ... . V okruhu sloučenin uhlíku, označovaných jako organické sloučeniny, jsou podstatnými klasifikačními znaky uhlíkatý skelet, jeho substituce atomy vodíku (ve třídách uhlovodíků) a atomy či skupinami dalších prvků (ve třídách derivátů uhlovodíků). Ve strukturních vzorcích jednotlivých uhlovodíků a jejich derivátů pak nacházíme společné substruktury: jsou částmi jak uhlíkaté kostry (alkanů, cykloalkanů, alkenů, cykloalkenů, alkynů, arenů, ...), tak také substituentů v derivátech uhlovodíků (—O—X, >C=O, —N≡<sup>+</sup>, ...), které známe jako funkční skupiny. Chemik jako šachista obhlédne nejdřív synopticky celkovou situaci (strukturní vzorec) a návazně zapojí poznávací dynamiku založenou hlavně na vytváření operační struktury postupu řešení úlohy: ta zavádí zpřesnění strukturního vzorce do formy elektronového vzorce s formálními náboji vyvozenými uplatněním

elektronových efektů a vyhledání skeletu, který je určující pro zařazení studované struktury do jedné ze známých tříd sloučenin. Jinou ukázkou skeletu můžete zapsat dejme tomu pro oxosloučeniny,



v obecném přiblížení skeletů takto:

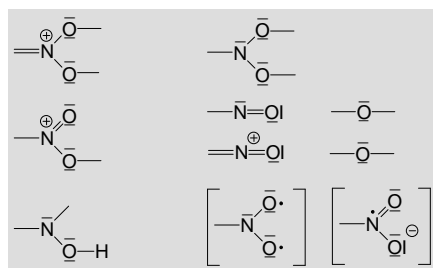
Karboxylová skupina  $>C=O$  je strukturálním znakem sloučenin, které reprezentuje obecný vzorec; mnohotvárnost obměn substituentů X a Y je příčinou pestrosti a velkého počtu karboxylových sloučenin. Je účelné je členit takto:



- |          |   |
|----------|---|
| <b>A</b> | X, Y = H, C(sp <sup>3</sup> ) mohou být CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ,..., Ph-CH <sub>2</sub> , CR <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> ,... ClCH <sub>2</sub> , HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ,... |
| <b>B</b> | X, Y ~ C(sp <sup>2</sup> ), C(sp) a to CR <sub>2</sub> =CH, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , RC≡C,...  |
| <b>C</b> | X, Y ~ Z pro HO, OAlk, OAr, OAc, ..., SH, SR, ..., NR <sub>2</sub> , Hal, NHOH, N <sub>2</sub> ,...   |
| <b>D</b> | X, Y ~ C=(C(sp <sup>2</sup> ), N(sp <sup>2</sup> ), O(sp <sup>2</sup> )) ve strukturách $>C=C=O$ , $-N=C=O$ , $O=C=O$ , $IC=O$  |

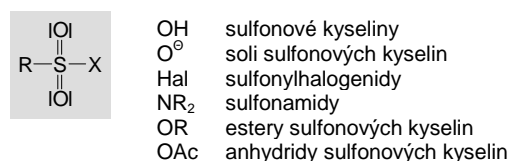
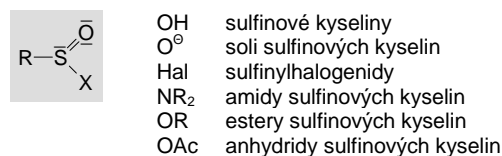
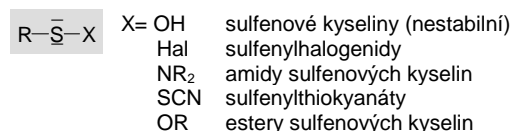
někdy jsou uváděny v obecném schematu neobsazené vazebné čárky pro symboly atomů, funkční skupiny ad., někdy také symboly X a Y.

V okruhu anorganických molekul představují skelety atomární seskupení charakterizující dané třídy sloučenin. Tedy např. nitroso- a nitrosloucheniny a jejich modifikace napovíme touto podmnožinou skeletů



Další systémy si snadno vybavíte, a jistě si je dovedete kombinacemi vyvodit.

### Sulfenové, sulfinové a sulfonové kyseliny a jejich obměny výběrem



Dalším krokem je určení funkční skupiny (substituentu) a její připojení na „virtuální“, neobsazené vazby skeletu. Nejsm nakloněn tradičnímu dělení chemie na anorganickou a organickou a v tomto kroku vidím jednu z příležitostí zopakovat tézi *Chemie je jen jedna* (jinou, z hlediska teoretické chemie podstatnější, ukázal Hoffmann svým izolobálním principem; a doložení je samozřejmě víc, nabízí je také teorie chemických grafů...). Ukázkou skupin, uplatnitelných na uhlíkaté i „anorganické“ skelety, čtete v jejich souboru. Jejich spojováním s uhlíkatými skelety uhlovodíků odvozují chemici deriváty uhlovodíků a struktury organokovových sloučenin i struktury molekulárních struktur nekovů a kovů:

Ukázka uplatnění: Systém derivátů uhlovodíků odvozujeme přiřazením skupin k základní substrukturální jednotce. Počínaje methylem jsou skupiny seřazeny v pořadí rostoucích priorit (srovnej Cahnova-Ingoldova-Prelogova pravidla).

|                   |  |                                    |                     |                                   |                      |                               |
|-------------------|--|------------------------------------|---------------------|-----------------------------------|----------------------|-------------------------------|
| -H                | -CH <sub>3</sub>   | -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | -COH                | -NH <sub>2</sub>                  | -OC≡N                | -PH <sub>2</sub>              |
| -Li               | -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                 | -CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | -COCH <sub>3</sub>  | -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>     | -OCOH                | -PH <sub>2</sub> =O           |
| -Na               | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | -CH=CH <sub>2</sub>                | -CONH <sub>2</sub>  | -NHCH <sub>3</sub>                | -OCOCH <sub>3</sub>  | -PH(OH)=O                     |
| -K                |  | -CH=C=CH <sub>2</sub>              | -COO <sup>-</sup>   | -NHCOH                            | -ONH <sub>2</sub>    | -P(OH) <sub>2</sub> =O        |
| -F                | -CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | -CH=C=C=O                          |                     |                                   | -ON=O                | -S <sup>-</sup>               |
| -Cl               |  | -CH=C=O                            | -COOH               | -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | -OO <sup>·</sup>     | -SH                           |
| -Br               | -CH <sub>2</sub> C≡N   | -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | -COOCH <sub>3</sub> | -N=CH <sub>2</sub>                | -OOH                 | -SCH <sub>3</sub>             |
| -I                | -CH <sub>2</sub> CHO   | -C≡CH                              | -C≡O                | -N=C=O                            | -OF                  | -SCN                          |
| -BeH              |  | -C≡CF                              | -COF                | -N=C=S                            | -OCl                 | -SCF <sub>3</sub>             |
| -Mg-X             | -CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>                                | -C≡CCl                             | -COCl               | -N≡C                              | -OPH <sub>2</sub> =O | -SH=O                         |
| -Zn-X             |  | -CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>   | -CFH <sub>2</sub>   | -NHNH <sub>2</sub>                | -OPH(OH)(=O)         | -SH(=O) <sub>2</sub>          |
| -Ca-X             | -CH <sub>2</sub> COOH  |                                    | -CF <sub>2</sub> H  |                                   | -MgH                 | -SF <sub>5</sub> <sup>-</sup> |
| -BH <sub>2</sub>  |  | -CH <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub> | -CF <sub>3</sub>    | -N=NH                             | -AlH <sub>2</sub>    | -SSH                          |
| -BR <sub>2</sub>  | -CH <sub>2</sub> COF   |                                    | -CH <sub>2</sub> SH | -N=N=N                            | -SiH                 |                               |
| -AlH <sub>2</sub> |  | -CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>   |                     | -NHOH                             | -SiH <sub>3</sub>    |                               |
| -AlR <sub>2</sub> | -CH <sub>2</sub> CHS   |                                    | -CSH                | -N=O                              | -SiF                 |                               |
|                   |  | -CH=NH                             | -CSCH <sub>3</sub>  | -NO <sub>2</sub>                  | -SiFH <sub>2</sub>   |                               |
|                   | -CH <sub>2</sub> COCl  | -CH=N=N                            | -CClH <sub>2</sub>  | -NHf                              | -SiF <sub>2</sub> H  |                               |
|                   |  | -C≡N                               | -CClFH              | -NF <sub>2</sub>                  | -SiF <sub>3</sub>    |                               |
|                   |  | -CH <sub>2</sub> OH                | -CClF <sub>2</sub>  | -O                                | -SiCl                |                               |
|                   |  |                                    | -CCl <sub>2</sub> H | -OH                               | -SiClH <sub>2</sub>  |                               |
|                   |  | -CH <sub>2</sub> OOCH <sub>3</sub> | -CCl <sub>2</sub> F | -OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>     | -SiCl <sub>2</sub> H |                               |
|                   |  |                                    | -CCl <sub>3</sub>   | -OCH <sub>3</sub>                 | -SiCl <sub>3</sub>   |                               |

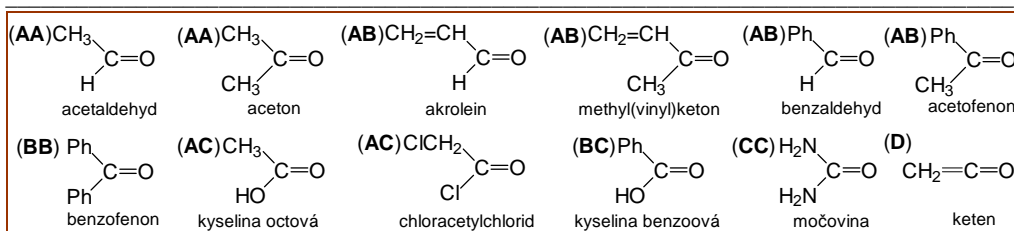
Pro poznávání (dosud) nepoznaného) na základě (již) poznaného je rozhodující fenomén podobnosti. **Fenomén podobnosti** zahrnuje řadu typů a patří k nim především srovnávání a analogie.

Dva fyzikální systémy se popíší jako podobné, jestliže představují dvě různé fyzikální realizace téhož (matematického) modelu; posoudí se všechny atributy struktur a reakcí (srv. korelační matici vztahů mezi určujícími stránkami chemických systémů), dále podmínky, za nichž jsou jejich projevy registrovány, určí se vztahy vypovídající o určité stránce dané reality a definuje se, v čem si jsou srovnávané systémy podobné – a případně i míra korespondence mezi dvěma systémy. Hovoříme-li o podobnosti, ta má více podob:

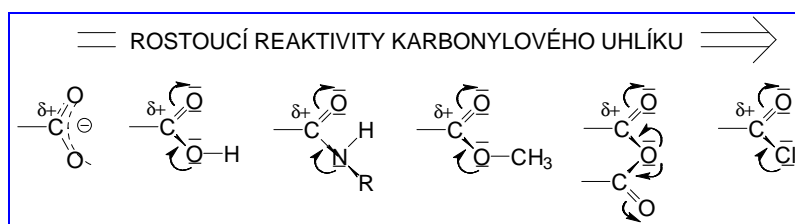
| Typ podobnosti        | společné atributy systémů | zobrazení mezi systémy |
|-----------------------|---------------------------|------------------------|
|                       | vztahy                    |                        |
| identita, totožnost   | všechny                   | všechny                |
| simulace              | mnohé                     | mnohé                  |
| izomerie              | mnohé                     | mnohé                  |
| model                 | mnohé                     | mnohé                  |
| podobnost             | některé                   | mnohé                  |
| abstrakce             | některé                   | mnohé                  |
| srovnávání (matching) | některé                   | mnohé                  |
| analogie              | některé                   | málo                   |
| metafora              | některé                   | některé                |
| anomálie              | mnohé                     | některé                |
| zdání                 | žádné                     | žádné                  |
| nepodobnost           | žádné                     | žádné                  |

**Srovnáváním** chceme zjistit (a případně ocenit) podobnost dvou (a ovšem také více) objektů nebo systémů. Mnohost různých forem a situací, ve kterých se s podobností setkáváme, má odraz i v řadě synonym – příbuznost, souvztažnost, relace, korelace, shodnost, analogie, ekvivalence, blízkost (proximita), komplementarita, společný znak, totožnost, izomerie, izosternost ad. Člověk se vymaňuje ze zahlcení záplavou jednotlivin tím, že je na základě podobnosti třídí (podle společných znaků), klasifikuje a shlukuje (pomocí významných znaků), vytváří systémy a klíče k rozpoznávání jejich jednotlivých členů, vytváří obrazy, reprezentace objektů, jevů a dějů a jejich modely, odkrývá principy a regule transformací systémů v jiné podobné systémy, aranžuje simulaci procesů, aproximuje řešení, hledá společné jmenovatele a matematické výrazy pro ně (indexy podobnosti).

Srovnání je někdy do očí bijící. V množině karbonylových sloučenin, modelovaných na straně 3/1, se doplněním schémat strukturních vzorců dospěje k tomuto obrazu podobnosti:



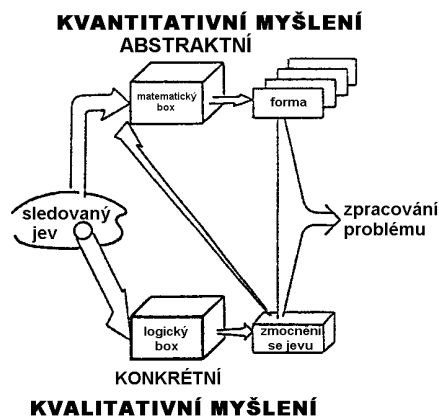
A v čem se odlišují? Především v reaktivitě reakčního centra  $>C=O$ , ovlivněné elektronovými efekty substituentů. Schematicky



**Abstrakcí** rozumíme proces odhlédnutí od některé kvality v posuzovaném složitém systému, také akt myšlenkového vydělení jednotlivin odděleně od jejich ostatních charakteristik. Abstrakce je zahrnuta ve zobecnění: ve smyslu výběru relevantního (podstatného) znaku a vyloučení nepodstatného, i ve smyslu poznávací rekonstrukce s respektováním postupu od jevu k jeho podstatě. Jde rovněž o rekonstrukci názorného a empirického do jiné roviny poznání a o rekonstrukci konceptuálního poznávání jevů, dějů a objektů zúčastněných na dějích se zřetelem k cíli a metodě řešení.

V této souvislosti si připomeneme obsah a úlohu kvalitativního a kvantitativního myšlení: Ve vědecké metodě má nepochybně prvořadé místo kvantitativní myšlení. Kvantitativní, abstraktní matematické zpracování problému vyúsťuje v nekauzální myšlení. Je ovšem matematicky precizní, konsistentní a rigorosní.

Abstraktní myšlení, v protikladu s názorem konkretismu, je schopnost užívat symbolické reprezentace nebo logiky k formulování generalizací a ty jsou charakterizovány jako schopnost pochopit podstatné a společné vlastnosti, rozpoznat v mysli různé aspekty situací a postupovat od jedné řešené situace k následující, myslet v symbolech a dospívat ke správným závěrům. Konkrétní myšlení vychází z konstatované skutečnosti v daném čase a místě. Předpokládá zvládnutí abstraktního jazyka pro všechny dané situace. Abstraktní myšlení je vlastní matematikům, vědcům a je předpokladem analytického porozumění problémům. A není odtržené od reality, chemie například dokáže řešit problémy gastronomie, lékařství, technologií i astrochemie.



V roce 1947 publikoval H. Wiener své názory na vztahy mezi matematikou a chemií v poukazech na relace mezi teplotami varu a molekulární strukturou alkanů a další podobné tehdy známé relace. Strukturu molekul uvažoval jako graf v matematických kategoriích. Na něj navázal brilantní kvantový chemik Platt (1952) a do uvažovaných vztahů vkládal fyzikální obsah. Wienerův odkaz potkáváme mj. ve Wienerových indexech podobnosti, ve kterých extrahoval reálná čísla z chemických grafů.

**Analogie** je jedním druhem podobnosti: jde o interpretaci jednoho systému v termtech některého jiného systémů, vyslovenou jako závěr, že studovaný systém má určité znaky, stránky, projevy, vlastnosti společné se srovnávacím známým systémem.

Rouvray (1992) definoval analogii takto: Dva fyzikální systémy  $S$  a  $S'$  se popíší jako strukturně analogické, jestliže představují dvě různé fyzikální realizace téže matematické struktury. Analogie tedy mohou být modelovány pomocí termů matematických struktur. Podle DaCosty a Frenche předpokládáme, že struktura  $S$ , vnesená **myšlenkovým procesem** do okruhu vědomí,  $\Delta$ , je vyjádřitelná obecným výrazem  $S = \langle C, R_i \rangle$ ,  $i \in I$ ,

ve kterém lomené závorky vyjadřují zobecněnou matematickou strukturu,  $C$  je množina konceptů – pojmů obsažených v  $\Delta$ ,  $R_i$  je rodina vztahů definovaných nad  $C$ , a  $i \in I$  s  $I$  představujícím příslušnou množinu indexů.

Analogie mezi dvěma strukturami  $S$  a  $S'$  může být definována jako rodina 1:1 zobrazení, provedených z  $S$  do  $S'$ ,  $M: c_i \rightarrow c'_i$  a to podle pravidel

- (1) vyberou se všechny atributy pojmů,  $A(c_i) \rightarrow [A(c'_i)]$ ,
- (2) zkonstruují se vztahy mezi pojmy,  $R(c_i, c_j) \rightarrow [R(c'_i, c'_j)]$  a
- (3) definuje se analogie vytvořením průniku  $\Gamma$  množin vztahů  $R_i$  a  $R'_i$

$\Gamma$  je považován za strukturní typ analogie.

$$\Gamma = \left\{ \left\{ \sum_{i=1}^n |R_i| \right\} \cap \left\{ \sum_{i=1}^m |R'_i| \right\} \mid i \in I \right\}$$

V úsudku z analogie neposkytují myšlenkové postupy logicky nutné závěry. Ovšem nabízí relativně oprávněná očekávání a v daném okruhu problémů často i nejpravděpodobnější či nejplausibilnější domněnku. Usuzování na základě analogie je v chemii běžné a dává nám nadějnou šanci vždy, kdy nás přivádí na myšlenku, kterou můžeme ověřit. Nebo když nás inspiruje k objevu strukturní či jiné podobnosti mezi (i na první pohled různými) jevy.

Při hledání podobnosti jde o interpretaci jednoho systému v termech některého jiného systému, kterou vyslovíme jako závěr, že studovaný systém má určité znaky, stránky, projevy, vlastnosti společné se srovnávaným systémem. Podobnost usnadňuje a v podstatě umožňuje induktivní pochopení, vysvětlení a utřídění skutečnosti prostřednictvím našich znalostí a empirie; podobnost však také obsahuje deduktivní cestu k nové předpovědi, která je současně prostředkem korigování a zpřesňování premis tím, že posuzujeme úspěšnost předpovědi porovnáváním s experimentální skutečností. Tak se podobnost stává východiskem samoregulujícího, to je efektivního způsobu hledání postupů vedoucích k poznání nového. A protože podobnost můžeme vyjadřovat kvantitativně (indexy podobnosti ap.), stala se zároveň prostředkem ověřování hypotéz.

Kdykoliv se chemik setká s chemickým strukturním vzorcem sloučeniny, hledá v něm nejprve známé substruktury (skeleton), fragmenty, substituenty, funkční skupiny, které umí ze zkušenosti pojmenovat a zařadit. Hledá **molekulární podobnost** (Molecular Similarity, MS). Stejný rekognoskační postup volí při dešifrování chemické rovnice, která popisuje chemickou reakci vcelku nebo ve větších či menších podrobnostech (záznamem reakčního mechanismu): hledá **chemickou podobnost** (Chemical Similarity, CS). V obou případech může náš chemik využít technik, které mu nabízí svou bohatou sémiotikou matematická chemie. Jak, ukáží následující stránky.

## 1.2 Zkoumání se skládá jako posloupnost analýzy a syntézy

Pro studium vztahů mezi strukturou a vlastnostmi látek je otázka míry, v jaké je jedna molekula (reakce) podobná druhé, řešena různými prostředky. Protože struktura molekul a její změny v průběhu a výsledku chemické reakce jsou dány podstatným projevem elektronů, a tím je elektronová hustota  $\rho(r)$ , jsou nejčastěji používanými kvantitativními metodami posuzování podobnosti molekul a reakcí **indexy podobnosti**,  $R_{AB}$ . V dalších statích se k nim vrátíme.

Úvodem do dalších statí může být účelná poznámka o metodách zkoumání uplatňovaných v chemii:

V komentáři psychologa je řešení problémů (úloh) poznávací proces. Proto je třeba vnitřní jevy, které jsou základem řešení úloh, zkoumat jako posloupnosti aktů zahrnujících

- sbírání údajů a dat o znacích a vlastnostech prvků, které vytvářejí podmínky úloh,
- jejich uspořádání a třídění podstatných od (v daných souvislostech) méně důležitých,
- vystižení a pochopení vztahů mezi prvky daného systému,
- zjištění chování posuzovaného systému jako celku a postupně jeho jednotlivých prvků a to ve stále hlubších vzájemných vztazích,
- na tomto základě se prohloubí porozumění problému, na který je poznávací proces soustředěn.

Známa je také SCISSORS metoda (Haque, Pande) zvládající techniku urychlení hledání chemické podobnosti transformováním Tanimotových skóre podobnosti na vnitřní produkty; počítá metrické

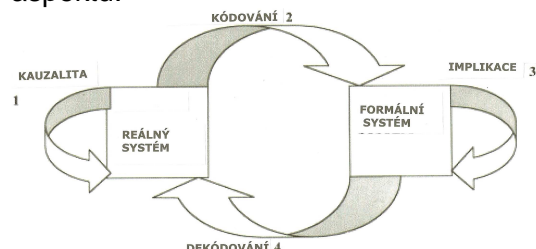
vnoření pro malé základní soubory molekul, které rekonstruuji optimálně dané produkty a promítají je do vektorového prostoru.

Výpočetní odhad podobnosti vyžaduje přesné definice.

- Strukturně podobné molekuly mají podobné vlastnosti a chování: základní projevy chemické podobnosti, dlouhodobá zkušenost a často výjimky (ty jsou nezbytné!)
- Identifikace co největšího objemu informativní reprezentace molekulárních struktur
- Měřítko podobnosti
  - Numerická reprezentace chemické struktury: strukturní podobnost, podobnost založenou na deskriptorech, 3D podobnost, spektrální srovnávání podobnosti, kvantovou mechaniku, ad.
  - Srovnání mezi numerickými reprezentacemi: Vzdálenost, asociace, korelace,
  - Hledání substruktur
    - Určení největší společné substruktury
    - Vyhledání fragmentů: atomy, počítání vazeb příp. kruhů, stupeň konektivity,, fragmenty soustředěné na atomy, na vazby, na kruhy; „otisky prstů“, molekulární hologramy, okolí atomu
    - Topologické deskriptory: Hosoyův, Wienerův, Randičův, indexy matic vzdálenosti grafů (Bončev, Trinajstič), indexy konektivity vazby (Basak), Balabanovy J indexy atd.; vstupní ohodnocení větvení, linearitu, přítomnosti kruhů a ostatní topologické znaky; snaha o použití 3D informace (matice vzdálenosti místo adjacency matic).

Pojem chemická podobnost (chemical similarity CS a úzeji molecular similarity MS) je jednou z významných koncepcí také chemoinformatiky. Takže ji nacházíme v počítačovém řešení predikcí vlastností chemických sloučenin, zejména pak při hledání léčiv s požadovanými vlastnostmi probíráním obsáhlých databází. Na podobnosti založený virtuální výběr předpokládá, že všechny sloučeniny v databázi podobné zvolené struktuře mají podobné biologické účinky. To sice nemusí být vždycky pravda, ale i tak je to velmi efektivní přístup, máme-li co činit s miliony sloučenin. Molekuly se vybírají podle strukturních klíčů nebo molekulárních „otisků prstů“ s 2D i 3D informacemi. Strukturní klíče vycházející s fragmentů zvládají v méně rozsáhlých 2D souborech například MDL klíče Daylight, BCI a UNITY, na principu „fingerprints“ systém Tripas ad. mající za indikační průkaz Tanimotův koeficient.

4. téma zahájíme úvahou o **komplexitě**. V souvislosti s vymezením objektu zájmu se tomuto fenoménu nemůžeme vyhnout: Reálný svět, jehož jsme nepatrnou částí, reálný systém v něm přeměňujeme v naši mysl ve formální systém a dobíráme se jeho modelu. Svět je komplexní. Formální systém, který nám usnadňuje jeho chápání, však může být úspěšný jen z části. Dlouho jsme se spokojovali s Newtonovým paradigmatem chápaným jako formální systém, ovšem postupným rozvojem ontologie se naše chápání i v tomto směru mění. Vysvětlení poskytla teorie komplexity s možností dokonalejší formalizace. Komplexita je vlastnost systému reálného světa, která nás nabádá hledat ostře rozdílné způsoby našich interakcí se systémy. V tom smyslu, že najdeme-li (vytvoříme-li) úspěšné modely formálních systémů, můžeme popisovat každý rozdílný aspekt aniž bychom jej odvozovali od dalších aspektů.



Vztah modelování: Reálný systém je zakódován do formálního systému, aby imitoval kauzální děje v reálném světě implikacemi ve formálním systému. Dekódováním se zjistí, jak se systém změní. Vztah modelování změny se stává modelem reálného procesu.

Komplexní systém charakterizuje pozorovatelné chování plynoucí z interakcí mezi jeho částmi – a to je důvod, proč nemůže být rozkládán, fragmentován aniž by pozbýval svoji identitu a celistvost. Teorie komplexity spadá do teorie systémů a je funkční na základě ideje, že systém je víc než soustava dílců. Vědci proto dospívají k abstrakci a k počítačové simulaci, aby se dopídili informací o ustáleném stavu systému formou invariant, limitních cyklů a atraktorů. A když všechno kolem nás je složité, komplexní, má samozřejmě teorie komplexity významnou úlohu při řešení všech vědeckých problémů. Významní protagonisté teorie komplexity Rosen a Mikulecky (2002) ji definují jako *vlastnost systému reálného světa*,

*kteřá se vyjevuje nezpůsobilostí použít nějaký formalismus, který by byl adekvátní všem jeho vlastnostem.*

Většina systémů, kterými se zabýváme v chemii, je vysoce strukturovaná a silně interaktivní. Nelze je zredukovat na jednotlivé komponenty aniž bychom poztráceli velký podíl jejich systémové identity. Mikulecky (2002) vidí řešení tohoto dilematu v termodynamice zpracované teorií sítí – tedy ve spojení klasické a nerovnovážné termodynamiky s teorií sítí a kinetikou. Řešení poskytuje množina rovnic vektorových stavů, která spadá do teorie fyzikálních systémů.

Řešení je svěřeno programu SPICE (Simulation Program with Integrated Circuit Emphasis), který je simulátorem obecných systémů. Teoretické výstupy „network thermodynamics“ jsou novými významnými příspěvky k teorii o komplexitě. Aplikace topologického posuzování využitím Tellegenova teorému dokládá, že existuje matematická struktura, ve které mohou být všechny fyzikální systémy znázorněna kanonicky. Dokonce široce známé výsledky Onsagerovy nerovnovážné termodynamiky mohou být interpretovány nově a rozšířeny s využitím těchto nových, více holistických koncepcí o systémech. Mikulecky dokládá své náměty řadou aplikací v chemii i v biologii.

|  |
|--|
| Tellegenův teorém (1952) patří k nejvýznamnějším teorémům teorie sítí. Odvozuje se od něj řada teorémů o distribuci energie a principů extrémů a je aplikovatelný na různorodé systémy sítí. Původně byl formulován jako jednoduchý vztah mezi hodnotami Kirchhoffových zákonů teorie elektrických okruhů. Tellegenův teorém nachází využití při analýze složitých systémů sítí v chemii, biologii, v metabolických sítích apod. (Jistě jste postřehli, jak je vědách všechno provázané...). |
|--|