

POZNÁMKY K TÉMATU

PODOBNOST V CHEMII

M I L A N K R A T O C H V Í L

Hledá se čtenář,

který by sáhl po textu o podobnosti v chemii, když sám může při rešerši nacházet při neúnavné vytrvalosti stovky citací s heslem PODOBNOST a se zaměřením na PODOBNOST V CHEMII může pročitat tisíce stránek zajímavých informací. Úděl posbírat z rešerší poznámky vzal na sebe autor v přesvědčení, že může nabídnout čtenáři něco málo zajímavých výstřížků z panoramatického obrazu podobnosti, sestavených podle metodologické šablony.

Rozsah a obsah lidského poznání jsou bezmezné.

POZNÁMKY K TÉMATU

PODOBNOST V CHEMII

M I L A N K R A T O C H V Í L

Autor: Milan Kratochvíl
ISBN: 978-80-260-6133-5

O B S A H

VŠECHNO SE NĚČEMU PODOBÁ

Srovnávání podobných systémů

Matematické myšlení v chemii

Molekulární podobnost

CHEMICKÝ PROSTOR

PODOBNOST

IZO-

Prefix *iso-* je obsažen v chemické podobnosti

PODOBNOST A SYMETRIE nebo SYMETRIE A PODOBNOST

VŠECHNO SE NĚČEMU PODOBÁ

Matematici často vytvářejí ideální objekty a zabývají se myšlenkami jejich realizace na reálné fyzikální a chemické objekty Univerza.. A obráceně chemici se zabývají pragmatickými, empirickými zobecňováními pro reálné objekty (v homologii, izovalenci, izomerii, aromaticitě, stupni nasycenosti, oktetovém pravidlu, odpuzování elektronových párů, valenčních stavech atomů atp.).

Podobnost je definována v termínech rovnost/překryv a nepodobnost (dissimilarity), v pojmech nerovnost/rozdíl a uvádějí se v kvalitativních/kvantitativních charakteristikách. Míry těchto fenoménů se hledají pro posuzované systémy. Asymetrické míry jsou zaváděny nerovným vážením nepodobných komponent. Jsou-li objekty nebo regiony srovnávány, dospěje se k lokální nebo globální podobnosti. Globální charakteristiky zahrnují celkový popis objektů, lokální charakteristiky poskytují postačující dílčí informaci.

Při hledání chemické podobnosti jsou předmětem studia atomy, ionty, molekuly, jejich fragmenty (aim), reakce, směsi, články časopisů apod. K selekci charakteristik a jejich zakódování jsou vhodné deskriptory atomových dvojic (atomových vektorů) a topologické torze a sledování jejich variant sklouzávajících k neostroiti (ve smyslu teorie fuzzy sets). Oblastmi aplikací jsou předpovědi vlastností látek, shromažďování dat, virtuální výzkum, analýza diverzity, srovnávání vlivů funkčních skupin, hledání farmakoforů, vázání ligandů, objasňování struktur, srovnávání obrazců atd.

(Upraveno podle Monev, MATCH, MATCDY 2004, 51, 7)

Srovnávání podobných systémů

DIVERTIMENTO

První, co se nabízí při srovnávání dvou podobných systémů, mikrosvěta a makrosvěta, je porovnávání rychlostí, s jakými v nich probíhají procesy mající společné znaky. Byla zavedena bezrozměrná kvantita koeficient podobnosti, která umožňuje srovnávání dvou identických fyzikálních kvantit. Například koncepce velkých čísel udává vlastně koeficienty podobnosti mezi metagalaxiemi a elementárními částicemi mikrosvěta na různých úrovních hmoty. Jak plyne z teorie dimenzí, postačuje znát pouze tři koeficienty podobnosti, třeba podobnost hmotnosti, velikosti a času, a jejich prostřednictvím můžeme dospět k dalším koeficientům podobnosti mechanických kvantit. Po vyřešení problémů se srovnáváním jednotlivých etází hmotných systémů je možno sestavovat model Univerza, ve kterém lze vysvětlit, jak velké pochází z malého, které přírodní síly jsou těmi základními a dané jedna druhou s možností jedna v druhou přecházet.

S. Suchonos (Dokl.Akad. Nauk 1988, 303, 1093) se pokusil poskládat všechny (tehdy) známé objekty mikrosvěta, makrosvěta a megasvěta na škálovanou osu velikostí: Na ose stupnic Univerza jsou všechny charakteristické objekty a jejich „core“ rozloženy periodicky. Za periodicitou je stupnice oblastí vlivu čtyř základních přírodních sil.

Ukázalo se, že vlastnosti objektů se periodicky opakují se vzrůstem velikosti přibližně 10^{20} krát. Hvězdy, které pozorujeme, mají velikost přibližně 10^{12} cm a sestávají z atomů velikosti 10^{-8} cm; bílé trpaslíky o velikosti zhruba 10^{10} cm představují silně komprimované atomy o velikosti 10^{-10} cm; mimořádně „stlačené“ neutronové hvězdy jsou složeny z nukleonů velikosti 10^{-13} cm.

Suchonosem odhadované vzdálenosti mezi systémy a jejich složkami (10^{20}) jsou konformní s hypotézou velkých čísel Diraca a Eddingtona $\Lambda \approx 10^{40} = (10^{20})^2$. Koncepce velkých čísel vlastně představuje koeficienty podobnosti mezi metagalaxiemi a elementárními částicemi.

Pravidelnost distribuce materiálních objektů na různých úrovních napověděla Suchonosovi bimodalitu ve velikosti objektů. Ta je například v distribuci atomových poloměrů podle velikosti, v podobném rozložení hvězd a galaxií a také v rozložení geografických útvarů. Při kombinování bimodality a periodicity změn ve velikostech objektů na jednotlivých úrovních bývá uvažováno o mechanismu etážového spirálovitého (centrosymetrického) skládání systémů a o globální stupnici stojatých vln.

Poznámka: Jako bimodální distribuce je označována ve statistice kontinuální distribuce pravděpodobnosti dvou různých modů. V případě kdy větší modus je znám jako majoritní, je druhému přisouzeno postavení minoritní složky a rozdíl mezi nimi známe jako amplitudu.

Yun Pyo Jung („Infinite Universe In A Mote“, Sagyejul Publishing Co., 1994) předtím odvodil velikost koeficientů podobnosti hodnotou 10^{30} . Srovnával poloměry atomových jader ($\approx 10^{-15}$ m) s poloměry jader galaxií (konkrétně Mléčné dráhy), u nichž dospěl k hodnotám $3 \cdot 10^{15}$ m. Ukázala se nutnost korekcí a tak byly porovnávány sobě podobné objekty jako jsou molekuly a grupy galaxií, makromolekuly a klastry galaxií, organely a superklastry galaxií, biologické buňky o poloměru 25 μ m a pozorovatelný kosmos s poloměrem 15 světelných roků a konečně se dospělo k hodnotě řádu 10^{30} . (Byly použity podklady z Wikiversity, Similarity of matter levels.)

Suchonos v řadě publikací přiblížil názorným schématem existenci dvou separátních materiálních formací: na jedné souřadnici umístil 13 diskretních skupin ve stejných intervalech v logaritmické stupnici. Velikostí největší představuje Metagalaxii, na opačném konci je hypotetická částice maximon, o dvanáct řádů menší než nukleon. Metagalaxie, nukleony a maximon představují základní úrovně hmoty, mezi nimi se nacházejí známé objekty ve vztazích velikostí přibližně 10^{20} . Autor respektuje fraktálovou povahu Přírody a tak uvažuje bimodalitu u objektů vykazujících suplementární vlastnosti:

spirální a eliptické galaxie; trpaslíci jako prvotní hvězdy Galaxie neobsahující těžké prvky; hvězdy ve známé sekvenci; vnější a vnitřní planety; syntetické procesy a rozpady, monocentrické a polycentrické struktury na různých úrovních hmoty. Ve specifických zákonech operuje Suchonos s ideou čtyř pro dimenze stupnic, korespondenční interakce a pro reprezentace vln. Osa stálosti vln je rozdělena do tří hlavních intervalů, mikrointerval, makrointerval a megainterval.

Se Suchonosovými názory nemusíte ve všem souhlasit, za popřemýšlení snad stojí. Už proto, že autor hledá v univerzálním prostoru podobnost systémů na první posouzení odlišných, jejich provázanost a jednotu našeho světa. Za tím vším je třeba hledat základ vědeckého myšlení, jímž je sjednocování v obrovské rozmanitosti jevů, hledání obecných zákonitostí a společné podstaty materiální jednoty světa. I když my si vystačíme s jeho malinkou částí - chemickým prostorem a vlastně s jeho podprostory, o kterých se chemici celou dobu snaží vytěžit co nejvíc užitečných poznatků, je dobré mít na paměti radu hlídat si sjednocovací úlohu fyziky mezi všemi přírodními vědami.

Matematické myšlení v chemii

Matematici vytvářejí ideální objekty a zabývají se myšlenkami jejich realizace na reálné fyzikální a chemické objekty Univerza.. A obráceně chemici se zabývají pragmatickými, empirickými zobecňováními pro reálné objekty (v homologii, izovalenci, izomerii, aromaticitě, stupni nasycenosti, oktetovém pravidlu, odpuzování elektronových párů, valenčních stavech atomů atp.) a obvykle si nevšímají **mezivztahových souvislostí** v matematickém smyslu. Postupně se podařilo objasňovat vzájemné vztahy mezi chemickými koncepcemi a vsazovat je do globálních molekulárních klasifikačních soustav. A není žádným překvapením, že tyto vzájemné vztahy mají stejnou podstatu a stejnou krásu jaké se nacházejí mezi abstraktními matematickými objekty (uveďme si homeomorfii povrchů, grafové souvislosti, řešení částí a celků apod.). R. Ponec soudí, že můžeme spíše hovořit o aplikacích chemie do matematiky a

o nacházení ideální matematické formy pro ně než o vnášení matematického modelu do chemie.

K chemické podobnosti je možno přistupovat využitím koncepce homeomorfizmu a pravidel elektronového účetnictví s respektováním nových vztahů mezi molekulárními grafy a molekulárními 2D povrchy dosaženým přímým mapováním strukturních chemických vzorců na specifická 2D zobrazení. Grafová reprezentace chemických systémů a zejména modelů reakčních mechanismů je jako nenáročný matematický prostředek nedoceněna. Chemikovým nejúčinnějším prostředkem v psychologii jeho myšlení jsou závěry z analogie. V teorii grafů máme obdobný formální aparát, pracující s izomorfizmem, automorfizmem případně homeomorfizmem.

Vysvětlivka možná užitečná: Neorientované grafy G a H jsou homeomorfní, právě když existují jejich vzájemné izomorfní kontrakty. Někdy se hovoří také o grafech izomorfních až na vrcholy stupně 2.

Uplatnění koncepce homeomorfizmu při řešení chemických problémů umožní **klasifikaci** molekulárních struktur a reakcí z hlediska **topologie povrchů**.

Způsoby a logiku přirozených a periodických molekulárních klasifikací nacházíme v těchto disciplínách: Atomy a molekuly jsou objekty chemie a fyziky a jejich klasifikaci významně umožňují speciální matematické modely. Takže jejich prolínání a uplatnění můžeme shrnout takto:

PODSTATA	FYZIKA	CHEMIE	MATEMATIKA
Fyzikální	teoretická a aplikovaná	fyzikální chemie	matematická fyzika
Chemická	chemická fyzika	teoretická a aplikovaná	matematická chemie
Matematická	matematická fyzika	chemická matematika	teoretická a aplikovaná matematika

Oprávněně nacházíte v bloku jistý „periodický systém“: Ve vertikálních skupinách jsou uvedeny „čisté“ vědy, v řadách pak jejich aplikace v přilehlých oborech. Některé kombinace nacházíte v názvech periodik. Pomezí oborů fyzikální a chemická matematika zahrnují chemickou topologii a chemickou teorii grafů.

Název statě kompiluje název publikace H. Weyla (1940), který návazně na myšlenky F. Kleina v Erlangenském programu soudil, že matematické myšlení je funkční myšlení v termtech proměnných a funkcí a uskutečňuje se ve třech krocích:

1. ujasnit druh uvažovaných proměnných,
2. zvolit reprezentaci proměnných symbolikou a
3. postupně budovat mapování funkcí jedné na druhou.

(Proměnnou se myslí kvantita, jejíž hodnota se mění, symbolem je proměnná ohodnocena, funkce je proces přisouzení každého prvku z první řady (setu) na prvek z druhé řady.)

S matematizací chemie souvisí rozvoj její sémiotiky (Weylův bod č.2): chemickou symboliku pro znázornění vzorců, reakčních schémat a mechanismů, matematické výrazy pro termy a operace s nimi ve fyzikální a kvantové chemii, jazyk molekulární logiky doplňují v matematické chemii formalizované matematické modely převzaté z aparátu topologie, teorie grup a grafů a dalších oborů diskrétní matematiky.

Podobnost je aplikována na systémy znaků, kódů, symbolů, signálů a zpráv ve formalizovaných jazycích konkrétních věd. Sémiotická výbava znaků, symbolů, zpráv a

informací o dění v reakčních soustavách rozšiřuje v nové informatice postupy poznávání v chemii až k nelineárním, chaotickým a „nepředpověditelným“ jevům a dějům. Chemosémiotika může představovat nové paradigma chemie.

Stručný „přepis“ chemie v jednotlivostech (kterými jsou elementární konverze valenčních stavů atomů a sekvence jejich epizod v modelech reakčních mechanismů) i v globálním pohledu (při nacházení logické struktury chemie) jiným způsobem a předpoklady využití modelu a jejich naplňování si zrekapitulujeme:

1. Existuje obecná matematická teorie, do jejíhož rámce lze vsadit modely molekul a modely chemických reakcí. Je jí teorie grafů.
2. Existuje fundament, na kterém jsou celá chemie a její model vybudovány – zákonitosti výstavby elektronových obalů atomů přirozené řady prvků a specifika jejich valenčních stavů.
3. Existuje aparát, umožňující modelovat konverze valenčních stavů atomů při elektronových změnách v průběhu chemických reakcí.
4. Reakční centra molekul lze formálně studovat jako dvojice vzájemně vázaných atomů; popisují je atomové vektory.
5. Pomocí grafů reakčních mechanismů lze modelovat možné reakce jako posloupnost elementárních kroků reorganizace valenčních elektronů.
6. Modely reakčních mechanismů jsou východiskem pro odvozování reaktivity na fuzzy i (semi)kvantitativní úrovni, lze-li využitím indikátorů reaktivity popsat interakce chemických sloučenin.
7. Princip modelu umožňuje projektovat náměty vícestupňových reakcí (syntéz) ve všech opodstatněně realizovatelných variantách.
8. Algoritmizované postupy řešení jednotlivých transformací jsou zadány příslušnými programy počítači. Při využití grafů konverzí valenčních stavů atomů a substruktur může chemik řešit uvedené úlohy i bez počítačového programu.

Matematická chemie v našem průzoru představuje jiný a rozdílný přístup k rozvíjení formální logické struktury chemie. Nepřeměňuje chemii ve fyziku ani v matematiku, ale vede k racionalizaci, sjednocování a formalizaci základních poznatků a koncepcí chemie, byť vlastním jazykem a jinou sémiotikou. Ovšem kvantová chemie se stala srozumitelnou experimentálním chemikům, když převzala jejich terminologii a jejich filozofii řešení problémů. Také matematická chemie může srozumitelně vstoupit do prezentace systému, procesů usuzování a řešení konkrétních úkolů. Představuje alternativní přístup k rozvoji formálně logických a matematických struktur chemie. Její příspěvek k racionalizaci, formalizaci a sjednocování základních představ chemie uvedeme v dalších statích.

Poznámka: V následujícím textu se budete setkávat s termíny, které se mohou zdát takřka zaměnitelnými, ovšem jistá jemná odlišnost tu je: posoudíme rozdíly mezi podobností, metaforou a analogií. Pomůžeme si slovníkovými hesly.

Metafora je definována jako jazyková figura kterou užijeme pro označení jiného objektu než se běžně užívá a také ke srovnání obou objektů (Shakespeare: „Svět je jedno velké jeviště“). Správně pochopený princip všeobecné souvislosti nabádá chemika vidět věci jinak, než je navyklý. Aristotelovi je připisována myšlenka, že člověk, který umí vytvořit dobrou metaforu, dovede rozpoznat i to, co se sobě navzájem podobá.

Analogie na základní úrovni vystihuje podobnost mezi věcmi, které se mohou jevit jako rozdílné, něco jako rozvinutá metafora. Ovšem analogie není jen ve slovním výrazu, může být brána jako logický argument: jsou-li dvě věci podobné určitým způsobem, mohou být takové i v jiných směrech. Analogie vyjadřuje také vztahy mezi dvěma objekty. Myšlenkové postupy tohoto druhu nabízejí relativně oprávněná očekávání a v daném okruhu problémů často i nejpravděpodobnější či nejplausibilnější domněnku.

Úsudek z analogie ve vědecké úvaze je jistě jedním z neplodnějších činitelů, vedoucích k novým pohledům a k pokroku ve vědě. Analogií se získávají cenné a významné poznatky. Analytická geometrie, vlnová mechanika, kybernetika a mnoho dalších vědeckých oblastí vznikaly odkrýváním strukturních analogií mezi jinak i zcela

různorodými oblastmi. Usuzování z analogie začíná pozorováním podobností v určitých směrech a směřuje k odkrytí strukturních a funkčních shod mezi jevy – i odlišnými. Předpokladem analogie je existence nějaké korespondence mezi oběma systémy. Analogie lze přiřadit k modelům, a co je odlišuje, je právě míra korespondence.

Podobnost při přímém srovnání je také formou metafory – srovnává dvě rozdílné věci aby o nich vyjádřila nový náhled. Používá často výrazy „jako“ nebo „podobný“ a je mnohem explicitnější než metafora. Dodejme, že podobnost je mírou nedokonalé symetrie a že symetrie je mírou nerozlišitelnosti. O mnoha stránkách podobnosti jsou následující kapitoly.

Molekulární podobnost

Molekulární podobnost je koncepcí prolínající celou chemií: je neodmyslitelná pro porozumění jejím principům a pro analytické metody a výpočty, které umožňují chemikovi pronikat k jádru problémů, a je také fundamentálním pilířem lékařské chemie, biologické chemie či chemické biologie; z molekulární podobnosti vychází rovněž chemie materiálů s jejím neuvěřitelným rozmachem a ohmatáváním nanosvěta. Nepodobnost (dissimilarity) jako protiklad, komplement chemické podobnosti se prosazuje v aplikacích molekulární diverzity v kombinatorické chemii, neuronových sítích, expertních systémech a na ně navazujících oblastech řešení chemických problémů. S koncepcí podobnosti se setkáváme v různých oblastech počítačové vědy a v dalších vědních disciplínách. Jednou z nejfrekventovanějších aplikací je vyhledávání dat. Zvláště při současné explozi všech možných údajů ji můžeme posoudit ve dvou dimenzích: jde o objem nepřetržitě produkováných dat a o diverzitu typů dat. Takřka univerzální a pružnou koncepcí je modelování dat a podobnosti v metrickém prostoru.

Problém reprezentace molekulární podobnosti řeší typy její analýzy (MSA, molecular similarity analysis): v podstatě se při reprezentaci molekulární informace vystačí s pěti typy matematické struktury – množinami, grafy, vektory, funkcemi a funkcionaly. Molekulární podobnost můžeme považovat za vztah dávající struktury do množin molekul, které nacházíme v chemickém prostoru. Všechny tři koncepce –

chemický prostor,

reprezentace molekul a

molekulární podobnost – chemik využívá

intuitivně při své činnosti. I tak mu snad stojí za to zamyslet se nad nimi a připomenout si některé poznatky.