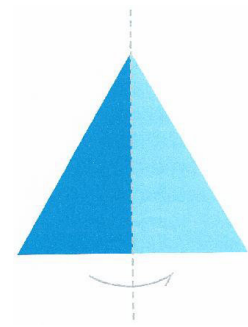


Symetrie jak ji pozorujeme nebo jak ji slovně definujeme je ideou, která nás od minulosti vede k porozumění a utváření řádu, krásy a dokonalosti.

Hermann Weyl (1885-1955)

PODOBNOST A SYMETRIE



nebo

SYMETRIE A PODOBNOST

PODOBNOST A SYMETRIE SYMETRIE A PODOBNOST

Symetrie

- Symetrie v podobnosti
- Operace symetrie
- Entropie, informace a symetrie

Míra symetrie založená na podobnosti

- Poznámka k teorii grup

Princip podobnosti

- Princip symetrie

Podobnost a nepodobnost

- Shluková analýza

Periodicita a symetrie

- Symetrie a periodicita

Symetrie, podobnost a stereochemie

- Fuzzy množiny
- Stereochemická relace ekvivalence
- Chirální molekuly

Podobnost, symetrie a teorie grafů

- Vektor vzdálenosti
- Shlukování modelů reakčních mechanismů

Repetatur

Zrcadlení myšlenkových procesů chemika v matematickém modelu můžete číst v tomto svodném grafu:

<p>SOUSTAVA POZNATKŮ A TEORIE ORGANICKÉ CHEMIE</p>	<p>Každý jazyk, přirozený i umělý, sestává z výrazů. Jednoduché výrazy (z logického hlediska nejmenší jednotky jazyka) jsou znaky. Soustava znaků chemického jazyka (jeho slovník) je jednoznačná a mezi umělými jazyky patří k nejdokonalejším. Chemický strukturní vzorec lze přepsat do tvaru molekulového grafu nebo matice, chemickou rovnicí – i rozepsanou až do elementárních kroků reorganizace valenčních elektronů – lze vyjádřit soustavou molekulových a reakčních grafů (nebo matic).</p>
<p>ROZKLAD STRUKTUR Molekulový graf ~ Strukturní vzorec → „funkční skupiny“, atom v molekule (AIM), reakční centra</p>	<p>PŘENOS POZNATKŮ</p> <p>Funkce elektronové hustoty $\rho(r)$ Valenční stavy atomů (VS) Zákonitosti konverzí valenčních stavů atomů při chemických reakcích (CVSA) Charakteristické reakce jednotlivých atomů Jednotlivých substruktur (AV, RC) Jednotlivých sloučenin tříd podobných sloučenin</p> <p>EKVIVALENCE je logická funkce dvou proměnných, která nabývá hodnoty 1, jsou-li si hodnoty obou argumentů rovny, a hodnoty 0, když se hodnoty jejich argumentů liší. Symbolika $\equiv, \Leftrightarrow, \leftrightarrow, \sim, \sim, \text{ekv.}$ Ekvivalenci mezi prvky $a, b \in M$ se nazývá binární relace \equiv mezi prvky Srovnávání velikostí a rozložení elektronové hustoty dvou molekul... Vzájemná vazba mezi ekvivalencí a metrickou strukturou je charakteristická pro většinu zavedených a aplikovaných teorií podobnosti.</p>
<p>SJEDNOCOVÁNÍ POMOCÍ MODELŮ RE Obraz vzniku a zániku vazeb reorganizačních elektronů a atomů v eduktech a produktech chemických reakcí Model elementárních kroků disociací a asociací (ES) Model sekvencí ES v jednotkách (EPI) Model pravidel skládání jednotek v celky. Grafové modely RM</p>	<p>SJEDNOCOVÁNÍ Optimálním kritériem členství v souborných třídách sloučenin a jejich přeměn jsou reakční mechanismy. Vztah příslušnosti k třídě vyjadřuje třídová logika (odvětví predikátové logiky) výrazem $x \in f$ nebo Fx (x má vlastnost f). Operace s třídami jsou tvoření doplňku k třídě f, tvoření sjednocení tříd f a g, tvoření průniku společné části f a g. Modelové struktury prototypů molekul a rozložení nábojů v nich Vyhledání potenciálních reakčních center a jejich možných partnerů Porovnání jednoty a nalezení výjimek; vyvození prototypů reakcí Isoelektronová, isolobální, vektorová analogie</p>
<p>ANALOGIE</p>	
<p>ZOBECŇOVÁNÍ POZNATKŮ VYUŽITÍ MODELŮ REAKČNÍCH MECHANISMŮ Vytváření obecnějších struktur s proměnnými substituenty Hledání modelů typových reakčních mechanismů pro vystižení charakteristických reakcí zobecněných struktur</p>	<p>Analogie je jedním druhem podobnosti: jde o interpretaci jednoho systému v termtech některého jiného systému, vyslovenou jako závěr, že studovaný systém má určité znaky, stránky, projevy, vlastnosti společné se srovnávacím známým systémem. Předpokladem analogie je existence nějaké korespondence mezi oběma systémy. Analogie se dají připodobnit modelům a co je vzájemně odlišuje, je právě míra korespondence.</p>
<p>LOGICKÁ HOMOLOGIE</p>	
<p>Cílevědomé tápání v prostoru chemických sloučenin a jejich reakcí</p>	<p>LOGICKÁ HOMOLOGIE Jevy se liší z hlediska působících faktorů, ale řídí se zákony identické struktury – jsou izomorfní. Ve světě chemie se pohybuje s přesvědčením, že vše se něčemu podobá. Snaha o „změření“ v čem, jak a nakolik jsou si některé molekuly a jejich vlastnosti i reakce podobné, vyúsťuje ve studiu <i>molekulární podobnosti</i> (Molecular Similarity) a v rámci těchto studií k zavedení numerických nebo symbolických deskriptorů (indexů podobnosti), vystihujících kvantitativní míru podobnosti. V modelování podobnosti se tedy uplatňuje přenos poznatků (sémiotikou = indexy podobnosti), jejich sjednocování (klastrováním deskriptorů, metodami rozpoznávání obrazců – pattern recognition ap.) na základě analogie a homologie (v procedurách LFER, QSAR, MOF, Marcusové teorii, statistickými technikami,...) případně ekvivalence (srovnáváním velikostí a rozložení elektronové hustoty dvou molekul a podobně). Uplatnění teorie informací (TI).</p>
<p>HLEDÁNÍ IZOMORFIE JEVŮ</p>	<p>OBJASNĚNÍ Jsou váženy skutečné podmínky, faktory a specifické zákonitosti jevů a dějů.</p>
<p>EKVIVALENCE</p>	<p>V sekvencích EP konverzí valenčních stavů atomů, dvojic, n-tic.. vzájemně vázaných atomů se zobrazuje samoorganizace systémů. Vazebné schopnosti atomů chemických prvků a několik principů fyziky určují vlastnosti a chování molekulárních systémů</p>
<p>MODELY PODOBNOSTI Molekulární podobnost (MS) Chemická podobnost Minimální reakční vzdálenost (MRDP)</p>	<p>ROZHODOVACÍ PROCES Jde o popis rozumové činnosti: obsahuje objekty (A), při řešení chemických úloh situace, v nichž se systémy nacházejí, cíle (B) = situace analogické vstupním, k nimž chceme dospět, a operátory, které umožňují transformace objektů A v cílové objekty B.</p>
<p>Teorie chemické reaktivity založené - na empirii = experimentu - na výpočtech: deskriptory AIM a VSA Fuzzy hodnocení chemické reaktivity Seriozní výpočty potenciálních hyperploch: metody DFT a další</p>	<p>Explicace daných poznatků Predikce OBSAH CHEMICKÉHO POZNÁNÍ A JEMU ODPOVÍDAJÍCÍ FORMA = jeden z modelů přírodní reality, studované chemii</p>

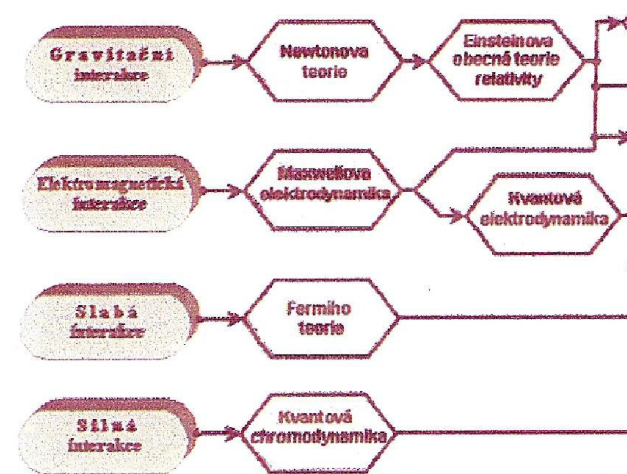
Symetrie

Začneme připomínkou jednoho 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, substrukтуры...). Sledujeme-li historii vzniku a rozvoje koncepce molekulární podobnosti, je spjata s možností korelací strukturní podobnosti molekul s korespondentní podobností vlastností a projevů molekul.

Symetrie je možná jedním z nejkrásnějších jevů v přírodních zákonech. Přesto se v nich objevují určité nesymetrické prvky, a ty dávají přírodě další nečekaný rozměr.

Symetrie je mírou nerozlišitelnosti. **Podobnost** je mírou nedokonalé symetrie.

Symetrii řadíme k základním pravidlům, se kterými se setkáváme ve fyzice, v chemii a biologii. Příroda je přece (až na výjimky) překvapivě symetrická a to nemůže být samozřejmé. Je tu například podobnost mezi Coulombovým zákonem popisujícím elektromagnetické interakce a Newtonovým gravitačním zákonem, který popisuje gravitační síly. Kromě nich jsou tu ještě dva typy interakcí uplatňující se v mikrosvětě, silná interakce umožňující existenci jader atomů, a slabá interakce která způsobuje například radioaktivní β -rozpad. Přesto mohou existovat jen odpudivé síly elektrické, magnetické a nikoli gravitační.



Upraveno podle Ullimanna (2011)

V běžných výpočtech používají přírodovědci analogií a symetrií, protože žijeme ve světě, kde částice má svoji antičástici, k protonu patří antiproton, zabývají se hmotou a antihmotou, znají izotropii a optickou anizotropii, konečně i speciální teorie relativity je plná souměrností, symetrie. Mohli bychom soudit, že symetrie je jedním z nejdůležitějších pravidel fungování vesmíru.

Analogií a symetrií se používá v běžných výpočtech hojně, neboť příroda je těmto prvkům silně nakloněna.

„Příroda vytváří symetrie – symetrie tvoří přírodu.

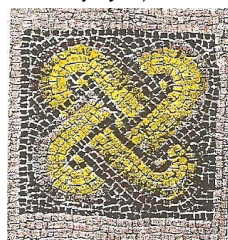
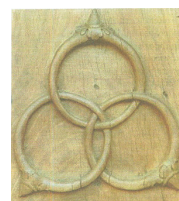
O pravdivosti první věty asi nemusím nikoho přesvědčovat – stačí se podívat na geometrickou krásu květů nebo sněhových vloček. Bude nás zajímat spíše druhá část tvrzení, která symetrii povyšuje na základní princip přírody. Nejde o přehánění. Podle současných představ jsou totiž všechny fyzikální zákony jen důsledkem jistých symetrií kladených na základní fyzikální rovnice.“ (citováno Cejnar P., 2011).

Geometrické derivace a matematické formule nám ukazují, jak symetrické obrazce květů, živočichů a krystalů mohou být řešeny podobnými matematickými operacemi. Tyto transformace ukazují na vztahy mezi podobnými matematickými řešeními. nemohou však přispět k proniknutí do podstaty materiálních procesů – jsou důkazem existence symetrie v přírodě, ale nemohou být přenášeny do vyšších úrovní organizace, která se uskutečňuje jako evoluční proces od jednoduchých molekulárních systémů do vyšších stupňů organizace složitých živých organismů. Biologové, chemici a fyzici proto zaměřují svůj výzkum na biologickou symetrii a periodicitu v termech atomů a jejich interakcí.



I v umění se setkáváme s metonymií, symbolismem, který byl a je využíván k vyjádření odtažitých pojmů a znamená vztah mezi ideou a jejím znakem.

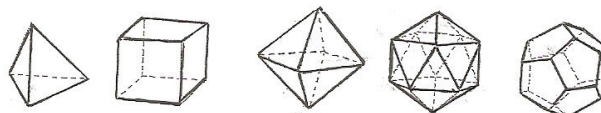
Na obraze Botticelliho (z roku 1482) je Pallas Athena ozdobena třemi kruhy, symbolem rodu Medicci. Tento symbol síly v jednotě se nachází také v křesťanské ikonografii (Svatá Trojice), v severské mytologii i ve starých asijských rytinách (v šintoistickém symbolismu představoval jednotu království nebes, země a podsvětí). Vešel do filozofie, matematiky, do chemie (také jako logo řady organizací) pod označením boromejské kruhy (v renesanční době měl tento symbol ve znaku rod Boromejských).



Staré symboly vyjadřovaly metaforickou formou symetrii světa: Uvedený ornamentální obraz byl symbolem moudrosti, v níž je vyvážena symetrie. „Salamounovy kruhy“ se nacházely na korunách afrických králů, na hradbách italských opatství i na barevných skleněných oknech Keltů. Nejen exaktní experimenty, také umění dospívá odedávna k nacházení jednoty světa...

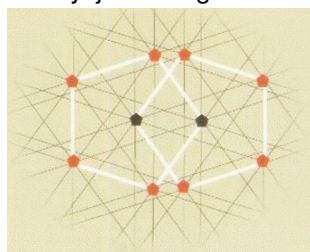
Těchto pět pravidelných mnohostěnů znala antika jako Platónova tělesa. Platón a jeho žáci jich používali k objasňování svého učení o podstatě hmotného světa:

krychli, osmistěn, čtyřstěn a dvacetistěn považovali za obrazy čtyř základních živlů – země, vzduchu, ohně a vody, dvanáctistěn pak za představitele jsoucna, všeho, co existuje.



Kromě pěti platónských těles zná nanověda z geometrie ještě třináct archimédovských těles, odvozených od Platónovy dispozice. Využívá se jich pro konstrukce sféroidů a jako stavebních jednotek v chemické syntéze. Komponentami jsou organické i anorganické strukturní jednotky. Symetrickými operacemi dospěli matematici k poznatku, že podjednotkou kulovitého útvaru může být tetraedr, tvořený čtyřmi rovnostrannými trojúhelníky, a z nich každý je dělitelný na šest nesymetrických jednotek.

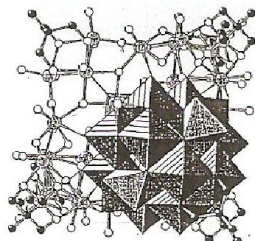
Atomy jsou zorganizovány v krystalech v opakujících se obrazcích, majících symetrii. Jednotlivosti symetrie se mohou měnit, obrazem můžeme otáčet, ovšem po několika obrazech se obraz vrátí. Pokud máme na mysli atomy, je to jen zásluhou symetrie, že atomy určitého prvku se ukládají v ekvidistantních polohách. (Schechtman D., *Phys.Rev. Letters* 2011)



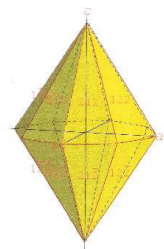
Ve vyobrazeních je naznačeno, že symetrie je pravidelné rozmístění prvků kolem středu nebo kolem některé osy (vertikální, horizontální, úhlopříčky). Prvky jsou stejné nebo velmi podobné tvarem, velikostí nebo barvou. Symetrie vyvolává vyváženost, rovnováhu. (Osnova přednášek Symetrie molekul, Kubáček P., MU 2011).

Daný jev či objekt je symetrický, jestliže je pro něj možné zavést či uvažovat určitou operaci symetrie, pomocí které se příslušný jev či objekt stane v jistém smyslu totožný sám se sebou. Opakem symetrie je asymetrie.

Ditetragonální dipyramida {hkl} a její poloha vzhledem ke krystalografickému osnímu kříží tetragonální soustavy. Je šestnáctiplochým uzavřeným krystalovým tvarem (Červeně jsou zaznamenány plochy v přední části útvaru. Symbol je vždy ve středu příslušné plochy. (Vytvořeno Shape Software.)



V pracích o supramolekulární chemii můžeme nalézt příklad samosdružování molybdatových jednotek v přítomnosti Fe a V iontů na první nanoklastry se smíšeným spinem keplerátového typu, které vykazují ferromagnetické vlastnosti. Na tyto dokonalé vysoce symetrické, rigidní anorganické nanostruktury s možností funkcionalizace (ionty jiných kovů apod.) je soustředěn zájem řady výzkumných týmů.



Symetrie je považována za jeden z ústředních pojmů přírodních, technických i společenských věd. V kontextu tohoto tématu se zajímáme o symetrii v souvislosti s matematikou a geometrií, s teoretickou fyzikou a teoretickou chemií.

Pamatujeme si? Operace symetrie je geometrická transformace, která zachovává vzájemné vzdálenosti v tělese a po jejím provedení nerozlišíme, zda byla s tělesem nějaká transformace provedena. Rozlišujeme tyto základní operace symetrie: inverze, zrcadlení, rotace a translace.

V přírodovědcům známém Erlangenském programu spojil Klein s každou geometrií určitou grupu symetrií. Pojmem grupy jsou matematicky popisovány operace symetrie: spojitě symetrie a diskrétní symetrie (ty bývají popsány pojmem diskrétní grupy).

A ještě: Symetrie útvaru v rovině případně v prostoru je shodné zobrazení roviny (prostoru), které zobrazí daný objekt na sebe. Grupa symetrií objektu je pak množina všech symetrií tohoto útvaru spolu s operací skládání zobrazení. Předpoklady jsou asociativita (operace grupy je skládání zobrazení, které je asociativní), neutrální prvek (jedná se o identické zobrazení, ponechávající geometrický objekt na místě) a inverzní prvek (protože symetrie jsou vlastně bijektivním zobrazením, je zřejmé, že ke každé symetrii musí nutně existovat symetrie inverzní a tou je inverzní zobrazení).

V teoretické fyzice, teoretické chemii a v inženýrských vědách je častým úkolem řešení parciálních diferenciálních rovnic, třeba při hledání vlastních funkcí Hamiltoniánu v mnohačasticovém systému. Řešitelé se v praxi uchylují k aproximačním metodám; využití aplikace teorie grup může být nesnadné. Avery J., Rettrup S. a Avery J.E. v knize *Symmetry-Adapted Basis Sets: Automatic Generation For Problems in Chemistry and Physics* (2011), určené kvantovým teoretikům, počítačovým specialistům, výpočetním chemikům a odborníkům v aplikované matematice řeší problém počítačovou technikou uvedenou v názvu knihy.

Matematici označují některé funkce za sudé, některé za liché funkce; takové funkce vykazují určité druhy symetrie – ta se nazývá parita funkce. (Jsou ovšem také funkce, které nejsou ani sudé, ani liché.) Doplňme ještě poznatek o vztazích, relacích: symetrická je taková relace, u které můžeme provést záměnu proměnných nebo permutaci indexů, aniž se daná relace (pro matematika geometrický objekt) změní.

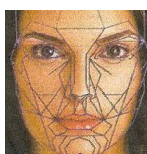
Symetrie a jejich narušení jsou základem fyziky. Celá fyzika je v jistém smyslu hledáním symetrie.

Význam symetrií ve fyzice plyne zejména z jejich úzké souvislosti se zákony zachování. *S každou operací symetrie přírodního děje je svázána určitá aditivní fyzikální veličina, která se v daném systému zachovává.* Tak např. se symetrií v čase je svázán zákon zachování energie, se symetrií vůči prostorové translaci je svázán zákon zachování hybnosti, a se symetrií vůči pootočení v prostoru je svázán zákon zachování momentu hybnosti.

Jednou ze základních a nejčastějších symetrií v přírodě je symetrie vůči změně měřítka - tzv. škálovací symetrie. S touto symetrií souvisí tzv. fraktální geometrie a pojem fraktálu.

Otázku co je symetrie zodpovíme v prvním přiblížení takto: Je

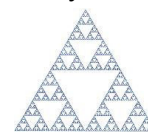
- základním principem platným pro celý vesmír (hmota/antihmota, proton/antiproton, kyselina/báze, vazebný a antivazebný orbital, eliminace/adice, (R)-butan-2-ol/(S)-butan-2-ol, parita jako druh symetrie ve fyzice, a dospějeme až k číslům sudým a lichým...)
- základní organizační princip v celé přírodě (šroubovnice DNA...) a také v umění, v architektuře
- v matematice (množiny, grupy, grupoidy), v geometrii, ve stavbě molekul zachovává symetrie vzdálenosti, úhly, velikost a tvar
- v chemii najdeme nejen jednoduché příklady symetrie molekul (NH_3 , H_2O , C_6H_6 , C_2H_2 , C_{60} , $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ad.), máme na paměti chiralitu, optickou aktivitu atp.).



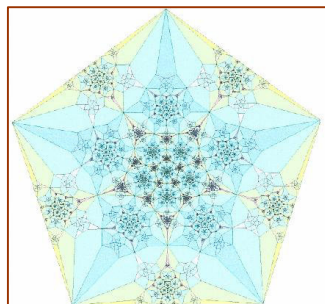
„Chiralita, na rozdíl od krásy, je exaktně definována. Přesto tu existuje jistá podobnost. Míra obou je totiž převážně „in the eyes of the beholder“, v úhlu pohledu a způsobu vnímání interakce a interpretace. V „rozmazaném“ světě jsou rozmazané i směrníky. To však neznamená, že nikam nevedou“ (Jonas J., Chem.Listy 2001, 95, 3421).

Symetrie je možná jedním z nejkrásnějších jevů v přírodních zákonech. Přesto se v nich objevují určité nesymetrické prvky, a ty dávají přírodě nečekaný rozměr. A je příznačné, že lidský smysl pro krásu nestojí jen na symetriích, vždy vyžaduje alespoň drobné asymetrie.

Setkáváme se také se **symetrií v podobnosti**. Její prvky jsou zvětšovány nebo zmenšovány o zvolený faktor škály při zachování tvaru, formy objektu. Tento typ symetrie je zajímavý pro vztah k fraktální geometrii. Zachovává jednotu kompozice nejen (a především) v architektuře, ale také – mimo jiných případů – v supramolekulární chemii.



Můžeme si osvěžit paměť: **Symetrii molekuly** pro danou konfiguraci, případně konformaci můžeme popsat pomocí **operací symetrie** podle odpovídajících prvků symetrie. Těmito prvky jsou jednoduchá rotační osa symetrie C_n , rovina symetrie σ , střed symetrie i a rotačně-reflexní osa S_n . Operace symetrie, které provádíme podle uvedených prvků, jsou otáčení kolem osy, zrcadlení v rovině symetrie, inverze kolem středu symetrie a otáčení kolem osy se současným zrcadlením v rovině kolmé na osu otáčení. Molekula může mít více prvků symetrie současně. Klasifikace symetrie molekuly založená na jejich prvcích symetrie je **bodová grupa symetrie**.



Útvar podobný fraktálu, mající symetrii zrcadlení, rotační symetrii a soběpodobnou symetrii, tedy tři podoby symetrie.

Ze slovníku:

Podobnost – termín pro dvojici tvarů nebo forem, které, aniž by byly nutně stejné velikosti, jsou modely jedné i druhé.

Kongruence - označení dvojice podobných tvarů a forem stejné velikosti.

Symetrie – tak se označuje fenomén pro případy, kdy je možno tvar formace rozpůlit na dvě části, z nichž jedna je zrcadlovým obrazem druhé

Asymetrie – tvar nebo forma nemající symetrii.

Entropie, informace a symetrie

Premisa: Symetrie je mírou nerozlišitelnosti (Shu-Kun Lin 2010). A jinak: podobnost je kontinuální mírou nedokonalé symetrie.

Informační entropie je kvantitativně spjata s podobností a se symetrií. Některé původní korelace (např. často uváděný Gibbsův paradox o nerozlišitelnosti korespondující minimální entropii, která je nulová) byly opraveny. Vysoká hodnota entropie koreluje s vyšší molekulární podobností. Maximální entropie systému (i směsi nebo seskupování ensemblů) koresponduje s **nerozlišitelností** (celkovou ztrátou informace), s **dokonalou symetrií** nebo největší symetrií a s největší jednoduchostí. S.K. Lin soudí, že to potvrzují bez výjimky všechna experimentální fakta o chování jak dynamických systémů, tak také statických struktur a s nimi spjatými procesy úbytku entropie.

Ve statistické mechanice je entropie funkcí distribuce hladin energie. V teorii informace (IT) a počítačové vědě je koncepce entropie obecnější, je brána jako proces v komunikačním kanálu. Proces je formulován jako série struktur a kromě definice ensmbu je přímo definována makroskopická struktura s určitým druhem vlastností X jako trojice $\langle x, M_x, P_x \rangle$, když x je mikroskopická struktura (mikrostav) jako jedna z množiny možných mikrostavů s možnými pravděpodobnostmi P , M představuje mikrostavy. V termodynamice a statistické mechanice je uvažovaná vlastnost energetická hladina, v teorii informací je jí přímo orientace spinů.

Vztah mezi entropií a informací formuloval Lewis tak, že pokles entropie znamená pokles informace. Z jeho formulace je možno vyvodit, že informace může být přeměněna v entropii. Je definována nová logaritmická funkce L jako suma entropie S a informace I , $L = S + I$;

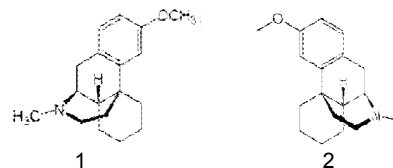
funkce L je nejvyšší možná hodnota logaritmické funkce S nebo I . Entropie je vyjádřena jako ztráta informace $S = L - I$ a v případech neznalosti absolutních hodnot $\Delta S = \Delta L - \Delta I$ pro změnu mezi dvěma strukturami.

Podobnost a její dvě hranice – rozlišitelnost a nerozlišitelnost – je definovatelná poměrně ostře. Entropie nebo informace – symetrie nebo asymetrie – jsou definovány vztahem k vlastnosti X . Rozlišitelnost složek (mikrostavů, jednotlivých molekul nebo fází) dosažitelná ohodnocením (labeling) neovlivňuje podobnost nebo nerozlišitelnost individuů nebo existující rozlišitelnost složek vzhledem k uvažované vlastnosti.

Vyjádřeno jinak jestliže rozdíl určitého druhu vlastnosti Y neovlivní nerozlišitelnost složek vzhledem k uvažované vlastnosti X , pak zavedený nebo už existující rozdíl v Y je definován jako označení (labeling).

Mnoho chemických sloučenin lze zařadit jako prvky do množin izomerů. Jakkoliv jsou počet a identita atomů, které jsou jejich stavebními kameny, stejné, mohou se lišit svými vlastnostmi. Přesto nemusí některé prvky izomerní množiny tuto podmínku splňovat – to se týká především biologických systémů (jeden izomer má léčivé účinky a druhý je neúčinný nebo i toxický; apod.).

Příklad uvádějí Anzenbacher P., Jezdinský J., Klin Farmakol Farm 2003, 17, 148: D-forma dextrometorfanu (1) je antitusikum obsažené například v Robitusinu, jeho optický antipod levometorfan (2) je opioid s narkotickými účinky; požití jejich směsi může být smrtelné.



Důvod můžeme hledat v symetrii molekul; formální řešení symetrie molekul – teorie grup – je pro chemii blízkým oborem a uplatňuje se zejména při řešení vzájemných interpelací mezi vlastnostmi složitých systémů (těmi mohou být už samy molekuly).

MÍRA SYMETRIE ZALOŽENÁ NA PODOBNOSTI

Předchozí chvála podobnosti a (i emotivně podložená) chvála symetrie nás mohou přimět k zamyšlení, který z těchto fenoménů je nadřazeným pojmem. Kde máme hledat odpověď? Tak třeba jak řeší podobnost matematika:

Pokud chceme zkoumat jakékoliv dva objekty a jejich podobnost, potřebujeme predikátový výraz, který nám vrátí hodnotu jejich podobnosti (resp. odlišnosti, vzdálenosti).

Protože data v relačních tabulkách představují ve své podstatě vektory, je možné stejně jako v algebře měřit jejich vzdálenost. Formálně je metrický prostor dán dvojicí $\langle S, d \rangle$, kde S je doména a $d()$ je funkce vzdálenosti, pro kterou platí následující tři podmínky :

- Symetrie : $d(s_1, s_2) = d(s_2, s_1)$
- Nezápornost : $0 < d(s_1, s_2) < \infty : s_1 \neq s_2$
 $d(s_1, s_2) = 0 : s_1 = s_2$
- Trojúhelníková nerovnost : $\forall s_1, s_2, s_3 \in S : d(s_1, s_2) \leq d(s_1, s_3) + d(s_3, s_2)$

Klasickým příkladem takové vzdálenosti je Euklidovská metrika nebo Manhattanská metrika.

To je princip, pomocí něhož lze rozšířit databázové systémy o podobnost. Pro různé systémy je pak možné různě definovat funkci $d()$, která bude pro porovnání vzdálenosti použita. Pro vzdálenost dvou molekul můžeme použít např. funkci $\sqrt{(|Z_{s1} - Z_{s2}| * |Z_{v1} - Z_{v2}|)}$, kde Z_s je některý z podstatných parametrů a Z_v je parametr popisující druhou významnou vlastnost.

Například mezi globálními indexy reaktivity μ^+ a μ^- a stabilitami Brønstedových bazí a kyselin Ξ je korespondence a tak

stabilita Ξ H-B \equiv -PDE \approx $(\partial E_{HB} / \partial N_H)$, PDE je disociační energie protonu

a stabilita Ξ B $^-$ \equiv PA \approx $-(\partial E_B / \partial N_H)$, PA je protonová afinita.

Podobnost mezi elektronovými chemickými potenciály a Brønstedovými stabilitami vyjádřil Lohr

$\chi = (IP + EA) / 2$ a $\chi_p = (PDE + PA) / 2$, χ_p pojmenoval protofilicitou.

Poznámka k teorii grup:

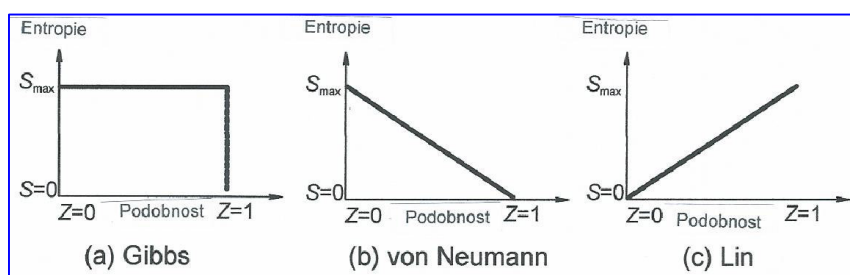
Ve fyzice našly grupy své první uplatnění v krystalografii, kde se pomocí grup vyjadřují vlastnosti symetrie krystalové mřížky pevných látek. V relativistické fyzice se grupy objevily již v práci H.Poincarého, který ukázal, že transformace prostorových a časových souřadnic mezi inerciálními vztažnými soustavami (které nazval Lorentzovy) tvoří (Lieovu) grupu; grupa obecných Lorentzových transformací (nehomogenních, včetně translací) se nazývá Poincarého grupa. Při dalším rozvoji speciální a zvláště obecné teorie relativity se však s použitím grup můžeme setkat jen ojedinele. Teorie grup se od konce 20. a začátku 30.let začala uplatňovat v kvantové mechanice při analýze víceelektronových konfigurací atomů a v kvantové chemii.

Jaderné fyzice poskytla aplikace teorie grup možnost popisovat vlastnosti elementárních částic. Jejich velký počet, proto ta snaha o jejich systematiku a zavedení unitarizačních schémat. Tak každému baryonu a leptonu bylo přiřazeno baryonové číslo B a leptonové číslo L (částice +1, antičástice -1) a tato čísla se zachovávají při všech interakcích. Mezi některými elementárními částicemi byly zjištěny výrazné podobnosti a symetrie – to platí zejména o hadronech. Nebere-li se v úvahu elektrický náboj, jsou například protony a neutrony považovány za dva stavy (dublet) jedné částice – nukleonu. Snaha o systemizaci poznatků v této subatomární oblasti a pro popis zjištěných podobností a symetrií vyžadovala zavedení nové veličiny, izotopického spinu (izospinu). Touto poznámkou na okraj si máme potvrdit dosah fenoménů symetrie a podobnosti a jejich rozvíjení v lidském procesu poznání.

PRINCIP PODOBNOSTI

O symetrii uvažujeme v kategoriích „ano nebo ne“ v duchu Gibbsova stanoviska, že vlastnosti jsou buď stejné (nerozlišitelné) nebo stejné nejsou (skica a). Vzhledem k tomu, že největší podobnost = nerozlišitelnost (stejnost) a minimální podobnost = rozlišitelnost, může být podobnost použita jako souvislá míra symetrie. Proti Gibbsovu paradoxnímu tvrzení „vyšší podobnost – nižší entropie (o které se opírají m.j. statistická mechanika a termodynamika) formuloval von Neumann vztah entropie a podobnosti jinak: čím větší je podobnost mezi složkami systému, tím nižší je entropie (skica b). Lin (2001) považuje obě stanoviska za postuláty nebo předpoklady a vyslovil **princip podobnosti** touto formou:

Čím větší je podobnost mezi složkami systému, tím je hodnota entropie vyšší a tím větší je stabilita systému. (Skica c). Takto formulovaný princip podobnosti je bližší druhému zákonu termodynamiky.



Vztah „vyšší symetrie – větší stabilita“ uvedl Rosen v **principu symetrie** V izolovaném systému s daným stupněm symetrie nemůže symetrie při vývoji systému (reakce,..) klesat, ale buď zůstává konstantní nebo se zvyšuje.

Pak **druhý zákon teorie informace** lze vyjádřit takto: Izolovaný systém se vyvíjí (probíhá reakce,..) spontánně nebo nevratně směrem k nejstabilnější struktuře, která má nejvyšší symetrii. Pro otevřený a uzavřený systém je izolovaný systém nahrazen univerzem (ve smyslu teorie množin) nebo systémem + okolím.

Při studiu povahy chemických procesů nás zajímá vývoj symetrie, princip podobnosti a příslušná část teorie informací, protože všechny intermolekulární děje (molekulární rozpoznávání, shlukování molekul, vznik a zánik chemických vazeb) i intramolekulární procesy (kombinování proteinů atp.) odehrávají se v molekulárním prostoru probíhají v duchu pravidla podobnosti nebo pravidla komplementarity (případně obou současně).

Pravidlo podobnosti si můžeme připodobnit k postupům usuzování z analogie: Interagující složky vyhledávají protějšky vlastnostmi sobě blízké (máme na mysli molekulární rozpoznávání, hydrofobní interakce, párování v molekulách DNA, pravidlo symbiózy v HSAB apod.): umožňuje predikce afinity jednotlivých individuí s podobnými vlastnostmi. **Pravidlo komplementarity** predikuje příbuznost, afinitu chemických individuí s jistými rozdílnými vlastnostmi. Všechny typy donor-akceptorních interakcí, H-vazeb i při kombinacích enzymu se substráty, elektrostatické interakce a stereochemii systémů klíče a zámku, korelační vztahy mezi veličinami, podobnost v typech a průbězích reakčních mechanismů (Pytela 1992 „Podobnost jako základní princip studia organických reakcí“) ad. můžeme řešit využitím pravidla komplementarity. Obě pravidla jsou zatím empirická, ovšem „fungují“.

Lin vyslovil **princip komplementarity**: Výsledná struktura je dokonaleji symetrická a je to dáno „offset“ vlastnostmi komponent. Je také více stabilní.

Pravidlo podobnosti je vesměs významnější než pravidlo komplementarity, protože většina vlastností komplementárních složek je stejná nebo blízká ($m > l$).

Připomeňme si namátkou příklady komplementárních systémů:

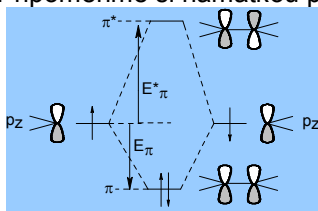


Diagram interakcí dvou p_z orbitalů, jejichž výsledkem je dvojná vazba mezi uhlíkovými atomy

Nebo:

Aktivační tvrdost η^\ddagger je významnou informací např. při S_EAr substituovaných benzenů a pro určení preferovaných reakčních center v molekule pyrrolu pro S_E , pro korelace η^\ddagger s L^+ a σ^+ u reakcí oxosloučenin.

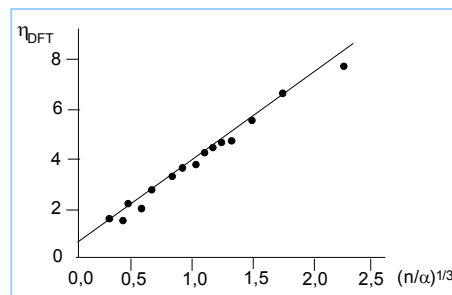
Hodnoty aktivační tvrdosti $\Delta^\ddagger\eta$ anilinu jsou pro polohu

2-	0,391,
3-	0,484,
4-	0,307

v jednotkách β . Při jeho elektrofilní substituci jsou obsazovány přednostně polohy 2- a 4- .

Víme, že $\Delta\eta^\ddagger = \eta_R - \eta_T$ (je-li R výchozí a T transiitní stav) a že čím menší je $\Delta^\ddagger\eta$, tím rychleji reakce probíhá.

Na obrázku je uvedena korelace atomové polarizovatelnosti $(n/\alpha)^{1/3}$ v Å^{-1} s tvrdostmi prvků s- a p- bloků., vypočtenými metodou DFT.



PODOBNOST A NEPODOBNOST

Existuje-li podobnost, musí podle zákona parity (který vyjadřuje určitou symetrii v přírodě), existovat také **nepodobnost** – taková je i zkušenost chemiků. Čím jsou si srovnávané entity podobnější některými významnými vlastnostmi či znaky, tím je jejich podobnost vyšší. Klasifikační techniky nepracují pouze s podobnostmi, ale se vzdálenostmi srovnávaných entit. **Vzdálenost** (distance) mezi vzorky odpovídá jejich nepodobnosti (i když ne každá nepodobnost se dá popsat jako vzdálenost bodů v euklidovském prostoru). A zatímco všechny míry podobnosti můžeme převést na nepodobnost – vzdálenost, ne všechny míry nepodobnosti (vzdálenosti) lze převádět na podobnost.

Mají-li se chemici vyznat v „džungli“ sloučenin a jejich reakcí, využívají metod **shlukové analýzy**. V ní jde o proces seskupování dat do tříd (shluků) s velkou podobností v jednom shluku a s velkou nepodobností mezi shluky (k ostatním shlukům).

Shluková analýza (Cluster Analysis) v chemometrii je obecný logický postup formulovaný jako procedura, pomocí níž seskupujeme objekty, individua do skupin na základě jejich podobnosti a rozdílnosti. Slouží hlavně jako prostředek vytváření hypotéz o klasifikaci objektů.

Sdružování systémů je snadné, je-li centrálním společným znakem určitý atom, atomový vektor nebo substruktura (reakční centrum). Nabízí se příklad shlukování obsáhlé třídy karbonylových sloučenin:

Karbonylová skupina $>C=O$ je strukturálním znakem sloučenin, které reprezentuje obecný vzorec



Mnohotvárnost obměn substituentů X a Y je příčinou pestrosti a velkého počtu karbonylových sloučenin. Je účelné je členit takto:

- | | | |
|----------|---|---|
| A | $X, Y = H, C(sp^3)$ | $CH_3, C_2H_5 \dots, Ph-CH_2, CR_2=CH-CH_2 \dots, ClCH_2, HOCH_2CH_2, R-COCH_2$ |
| B | $X, Y \sim C(sp^2), C(sp)$ | $CR_2=CH, C_6H_5, RC\equiv C, \dots$ |
| C | $X, Y \sim \underline{Z}$ | $OH, OAlk, OAr, OAc \dots, SH, SR \dots, NR_2, Hal, NHOH, N_3 \dots$ |
| D | $X, Y \sim C = (C(sp^2), N(sp^2), O(sp^2))$ | $>C=C=O, -N=C=O, O=C=O, IC=O$ |

Jak je patrné z ukázky, zahrnuje uvedený shluk všechny třídy karbonylových sloučenin:

PERIODICITA A SYMETRIE

Průzkum chemických prostorů zahrnuje symetrie, shlukování a rovnici globálního pole. V těchto prostorech existují v jejich podprostorech speciální „periodické systémy“. Jejich studiem se m.j. zabývají Babayev a Hefferlin (2000, Journal of Molecular Structure (Theochem) 506, 71) v rozboru periodicity v chemických systémech. Protože **periodicita** nacházená v čase a v prostoru je v mnoha směrech významným fenoménem, zaslouží si v tomto kontextu zmínku:

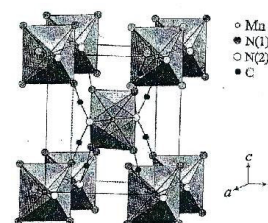
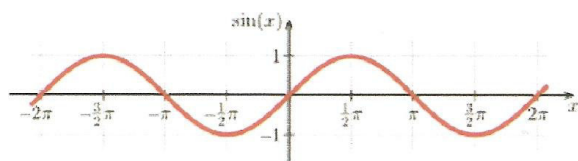
Matematici ji popisují v termech periodických funkcí $F(X) = F(X+nT)$; X je časová nebo prostorová souřadnice, $F(X)$ je funkce popisující určitou proměnnou, jejíž hodnota se opakuje po každém přidání konstantní hodnoty T (periody) k argumentu X , n je celé číslo. Klasické periodické funkce $Y = \sin X$ a $Y = \cos X$ mají svá střídající se maxima a minima. Je snadné představit si pravidelné procesy „jako periodické“ s proměnnou periodou Z nebo se změnami v amplitudě $F(X)$. V mysli se vám v této souvislosti vybaví ze základní chemie řada grafů schematizujících v MPS pravidelnosti v hodnotách elektronegativit, atomových poloměrů, ionizačních potenciálů a elektronových afinit a dalších magnetických a optických vlastností.

Fyziky je periodická tabulka prvků vysvětlována na základě stále prohlubovaného fyzikálního modelu atomu *atomové jádro – elektrony* a tím, že atomy různých prvků se liší především nábojem = počtem protonů jejich jader. Formální čísla atomů prvků v Mendělejevově periodické soustavě vysvětlují jako množinu přirozených fyzikálních invariant atomů. Počet elektronů ve vnější vrstvě, valenčních elektronů, udává valenční stav atomu. Periodický systém prvků je vytvořen (a je vysvětlován) na základě izoelektronového principu: atomy jsou uspořádány jako izovalentní rodiny (ve vertikálních sloupcích) a „izo-vnitřní elektronové“ rodiny (v horizontálních řadách).

Pro *chemiky* je snad nejzajímavějším momentem periodicity význam účetnictví valenčních elektronů (Salem: *electron count*) při hledání parametrů globální podobnosti. Hefferlin došel klasifikací izovalentních ensemblů k pojmu a obrazu hyper-periodicity.

SYMETRIE A PERIODICITA

Poznámky doplníme zmínkou o periodicitě v prostoru a v čase: Na periodicitě a na translační symetrii molekulárních seskupení v krystalech obdivujeme jejich krásu a vysvětlujeme jimi odpovídající stability.



Formátováním (např. disku, knih stránkováním apod.) se dosahuje symetrie a je nezbytné pro stabilní uložení informace. Molekuly DNA jsou „formátovány“ periodickými jednotkami fosfátu a cukru...

Ustálený stav je speciální případ dynamického systému a jeho stabilita závisí na symetrii (periodicitě v čase). Řada cyklů (tepová frekvence srdce, cykly bdění a spánku) je rovněž periodicitou v čase, která přispívá ke stabilitě obdobně jako ideální Carnotův cyklus.

Existuje rigidita periodických a symetrických struktur, včetně identifikace a kategorizace periodických sítí, substruktur a materiálních objektů, metod umožňujících určování symetrie v rigiditě a rozvíjení metodologií pro analýzu flexibility periodických struktur. S tímto fenoménem se setkávají matematici, fyzici, chemici, mineralogové, fyzici při studiu přechodů fází, chemici v oblasti katalýzy zeolity a organokovových systémů, v oblasti nanomateriálů, biofyzici a bioinženýři například při aplikacích směšných transplantačních materiálů. V oblasti jsou angažováni matematici při formulování potřebných definicí a jejich aplikacích v různých oborech. (Podle Guest, Fowler, Power, Phil. Trans.R.Soc. A, 2013.)

Symetrie, podobnost a stereochemie

Stereochemie a symetrie jsou vzájemně spjaté a pro rozvíjení aspektů moderní stereochemie jsou funkčním prostředkem operace symetrie. Prostřednictvím symetrie je možno pochopit a objasnit řadu koncepcí stereochemie.

Logická struktura chemie má tři části: je topologická strukturní chemie a ta je reprezentována algebrou BE a R matic, v grafově teoretickém modelu algebrou MG_E , G_R a MG_P a G_{RM} při modelování reakčních mechanismů; druhou složku představuje teorie podobnosti molekul a reakcí; třetí pak **stereochemie** v topologických a geometrických strukturách. Stereochemická část zahrnuje teorii grup chemické identity, spočívající na permutační izomerii. Maticová a grafová reprezentace molekul a jejich reakcí spolu s koncepcí chemické a reakční vzdálenosti jsou přiměřeným teoretickým prostředkem pro využití molekulární a chemické podobnosti v rámci realistické konstituční chemie. Stereochemická podobnost umožňuje vyjádřit a vytvořit matematický prostředek přizpůsobený řešení problému v této sféře: vlastně je to pravidlo založené opět na relaci ekvivalence.

Připomeneme si, co spadá do stereochemie: Stereochemie zkoumá, třídí a popisuje relativní prostorové vztahy mezi atomy a skupinami atomů v molekule a mezi různými molekulami. Chemik ze své zkušenosti ví, že jakkoliv mají konfigurace a konformace zásadní význam, zůstávají kvantitativní metrické hodnoty délek vazeb, vazebných úhlů v řadě analytických postupů nespecifikovány. Topologické představy jsou ve stereochemických analýzách samozřejmé. Molekulové grafy jsou topologickou reprezentací struktury molekul, která používá pojmy idealizovaných entit, určujících geometrii. Posouzení stereochemických znaků molekul předpokládá vnoření molekulových grafů do euklidovského prostoru, kterému jsou geometrické formy vlastní. Krok od topologických forem ke geometrickým obrazcům předpokládá zahrnutí *metriky*.

Návazně na stranu 57. Podobnost dvojice funkcí může být vyjádřena určením kartézského součinu množiny objekt – funkce s tím, že takový součin množin je **fuzzy množina S**. Neostrost nad S se zavede do dichotomické situace tím, že o některém prvku x v S platí $0 < M(x) < 1$. To je předpoklad pro sestavení kartézského součinu neostrých množin s dvojicemi funkcí členů $M(x)$, uplatňující se na uspořádaných dvojicích prvků množin. Takže míru podobnosti je možno vystihnout i v režimu fuzzy množin a fuzzy logiky. Míra $C(F_a, F_b) \approx 0$ odpovídá tzv. marginálnímu členu. A protože každá funkce může být spjata korespondencí 1:1 s přesně definovanou kolekcí molekulových orbitalů, molekul, stavů, reakčních sítí apod., platí to i o míře C a o vytvoření uspořádání nad množinou funkcí. Důsledkem je uspořádání množiny funkcí F indukující analogické uspořádání množiny objektů S. V tom spočívá filozofie úspěšného využívání spousty korelačních vztahů, oceňování míry filicity reakčních center výpočtem jejich tvrdostí, More O'Ferrallových diagramů, fuzzy podobnost usnadňuje chemikům ocenění rychlostní konstanty v referenčních reakčních sériích i fuzzy hodnot rovnovážné konstanty suponaných reakcí a to všechno nabízí matematický model vycházející ze zákonitostí konverzí valenčních stavů atomů a sekvencí elementárních kroků reorganizace valenčních elektronů na reakčních centrech reaktantů.

Klasifikace a enumerace stereoizomerů předpokládá myšlenkový rozklad molekul na skelet a na množinu ligandů. Ligandy jsou atomy a skupiny atomů, které mohou být permutovány. Charakteristikami rigidního geometrického modelu – skeletu jsou koordinační číslo (udává počet míst obsaditelných ligandy) a bodové grupy symetrie. Určité molekuly, odvoditelné od molekuly permutací jejích ligandů, představují **permutační izomery**. Množinu všech takových izomerů nazval Ugi rodinou permutačních izomerů, FPI. V teorii grup chemické identity jsou indexovány pouze ligandy. Mapování indexů ligandů na indexy skeletu reprezentují odlišné molekulární konfigurace. Indexy jsou ligandům přiřazovány podle Cahnových-Ingoldových-Prelogových pravidel (CIP) nebo vhodným algoritmem (v Ugiho modelu je jím algoritmus CANON, který propojuje konstituční chemii se stereochemií).

Vztah $MG_E + G_R = MG_P$, případně $BE_E + R = BE_P$ je univerzálním matematickým prostředkem pro řešení chemických reakcí bez respektování stereochemie. Pro řešení stereochemických úloh je takovým všestranným matematickým prostředkem tato relace ekvivalence, kterou zavedl Ugi:

Je-li \equiv relace ekvivalence v X , pak množina všech tříd ekvivalence je X/\equiv . Pro určitý prvek $x \in X$ se vyjádří třída ekvivalence zahrnující x výrazem $\equiv x$.

„Množinově ohodnocená mapa“ je pravidlo Γ , které přiřazuje ke každému prvku x množiny X podmnožinu, $\Gamma(x) \subset Y$, z množiny Y . Pravidlo Γ má funkcionalitu $\Gamma : X \rightarrow P(Y)$; $P(Y)$ označuje množinu všech podmnožin Y a $\Gamma(x)$ je sjednocení všech prvků daného pokrytí Y , obsahující prvek x .

Relace ekvivalence odpovídající stereochemické molekulární podobnosti jsou základem logiky a řádu v **chemii v prostoru**, ve stereochemii.

Stereochemické relace ekvivalence mohou být obecně analyzovány a vyjádřeny v termech množinově ohodnocených map permutačních grup symetrie S_n a jejich tříd ekvivalence, které jsou založeny na grupách chemické identity $\subseteq \text{Sym } L \equiv S_n$. Účinným a obecně použitelným matematickým prostředkem ve stereochemii je teorie grup chemické identity a jejich map v rámci grup symetrické permutace – a to jak při teoretickém zpracování chemické podobnosti, tak také ve statické i dynamické stereochemii. Stereochemické ekvivalence, vyjádřené v mapách, jsou vhodné k řešení širokého okruhu problémů, od chemické identity molekul až po vzájemnou konvertovatelnost ensemblů molekul (EM) daným typem reakčního mechanismu a po analogii až ekvivalenci chemických reakcí, které jsou vystiženy specifikovanými kritérii.

V této souvislosti si připomeneme **chirální molekuly**. Chemicky identické molekuly s rozdílnou chiralitou znáte jako enantiomery. Důsledkem takového rozdílu v orientaci mohou být rozdílné vlastnosti a význam takové asymetrie oceňujeme v biologických systémech. Chirální molekuly nemusejí být asymetrické. Asymetrie je definována jako úplná absence symetrie; mnohé chirální molekuly mají jednu nebo i několik vlastních rotačních os. Hovoříme o dissymetrických molekulách (synonymum pro označení chirální).

Podobnost, symetrie a teorie grafů

Molekulové grafy a operace s nimi byly popsány v předchozích tématech. V tomto kontextu se soustředíme na proceduru, která je v literatuře označována jako hledání podobnosti chemických grafů.

Podobnosti mezi grafy reprezentujícími molekuly případně jejich reakce jsou řešeny především v molekulární a biologické chemii: využití směřuje k prohledávání databází, predikcím biologické aktivity, k návrhům kombinatorických syntéz nebo k interpretacím molekulárních spekter. Ze širokého a prakticky významného studia grafů můžete usoudit na početnost a specifčnost metod poskytujících údaje o míře podobnosti grafů.

Carbó a Domingo (Int. J. Quantum Chem. 1987, 32, 517) už před čtvrtstoletím zavedli dvě důležité míry, délku (distance) a korelační koeficienty na základě geometrických struktur LCAO-MO. Z mnoha publikací pojednávajících o podobnosti chemických struktur a algoritmech používaných k jejímu řešení zmíním studii zpracovanou u firmy Pfizer.com autory Raymond, Gardiner a Willett (srv. J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2002, 42, 305) nazvanou Heuristics for Similarity Searching of Chemical Graphs Using a Maximum Common Edge Subgraph Algorithm a popisující proceduru RASCAL (Rapid Similarity CALCulation). Zabrodsky definoval vzdálenost symetrie (Symmetry Distance, SD) jako kvantifikátor minimálního účinku potřebného k transformování daného tvaru na symetrický tvar.

Prostor všech tvarů dané dimenze je Ω , každý útvar P je reprezentován sledem n bodů. Autor definuje metriku d tohoto prostoru, která je funkcí mezi dvěma tvary Ω

$$d : \Omega \times \Omega \rightarrow \mathbb{R}$$
$$d(P, Q) = d(\{P_i\}, \{Q_i\}) = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} \|P_i - Q_i\|^2$$

V. také Zabrodsky, H., Peleg, S., Avnir, D.: A measure of symmetry based on shape similarity. In: CVPR 1992, 703.

(V citované literatuře najdete mj. odkaz na studii Baláz, Kvasnička, A Metric of Graphs. Čas. Pěst. Matem. 1986, 111, 431.)

Ještě jednou pojednáme o podobnosti a symetrii grafů chemických reakcí.

O podobnosti a symetrii můžeme uvažovat jako o **jednotě v různosti**. Formální podobnosti nukleofilních substitucí a adicí si všimli chemici od osmdesátých let minulého století (srv. str. 31 ad.).

Chemik nepochybně ocení možnost, kterou mu nabízí shlukování modelů reakčních mechanismů v podobě ANCOD a grafů G_{RM} , k vytvoření sjednocujícího pohledu na chemické reakce. Při formulování modelu byl zaveden vektor vzdálenosti dvou grafů reakčních mechanismů.

V oborech teorie chemických grafů, v molekulární topologii a matematické chemii je užíván jako molekulární deskriptor, počítaný na základě molekulového grafu chemické sloučeniny, **topologický index**, nazývaný také index konektivity. O topologických indexech jsme si už uvedli, že jsou numerické parametry grafu, které charakterizují jeho topologii a jsou obvykle grafové invarianty. A také, že se používají například ve vztazích QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationships) při oceňování biologické aktivity i dalších vlastností molekul, protože jsou korelovány s jejich chemickou strukturou.

V experimentální praxi platí zásada, že modely vytváříme na základě dat zjištěných experimentem. V simulátoru reaktivity tuto platnou zásadu přestupujeme s licencí modelu: je předem vytvořen model molekulárního základu a do něj jsou na principu analogie a podobnosti s již poznanými reakčními systémy – srovnávacími reakcemi (CR, Comparative Reactions) vnášeny adekvátní parametry. V MOF diagramech jsou souřadnice u a v ohodnoceny parametry délky vazby, řádu vazby, Bronstedových parametrů β_{LG} a β_{Nu} , které vystihují postupnou míru zániku/vzniku vazeb RC apod. Model oceňuje studovaný systém na základě analogií se srovnávacími reakcemi. Je fuzzy, ale je pro první přiblížení dostačující.

Model reakčních mechanismů nabízí náhled na evoluční proces v úrovni chemických přeměn látek. Species, zúčastněné na samoorganizující hře, jsou charakterizovány také stringy ANCOD. Tyto alfanumerické řetězce ve všech svých možných kombinacích představují prvky abstraktního metrického prostoru. Je genotypovým prostorem, G , a ten je obsazen typovými reakčními mechanismy TRM. Za předpokladu, a to splnitelného, že každý genotyp je svázán s množinou vlastností a stránek (těmi jsou pořadí EP, řády měnících se vazeb, topologie děje, molekularita mechanismu, ovšem i další) utvářejících fenotyp, obsazuje model další, fenotypový prostor F , pokrytý množinou reakčních mechanismů RM. Každý prvek je v ANCOD spojen s množinou reálných čísel, $(V_1^1, V_1^2, \dots) \subset V$, kde tedy o homomorfismus, $G \rightarrow F \rightarrow V$, když V je vektor reálného prostoru. Tak se už na chemické úrovni model sblíží s Fischerovým-Eigenovým modelem evoluční dynamiky našeho světa.

REPETATUR

Koncepce podobnosti chemických struktur je běžně užívaná, ale o její definování se pokusila a pokouší mnoho chemiků. Četné definice se ukazují efektivními, zejména ty, které vycházejí z grafové reprezentace struktur chemických sloučenin a jejich transformací, také ty, které využívají specifické stringy, a také intuitivně modelované adaptované na počítačová řešení. Předchozí výběr obsahu je celkem povrchní, jiný ani nebyl zamýšlen. Heslovitou formou si můžete něco zopakovat a něco doplnit:

Uspořádanost a neuspořádanost.

Krásu intuitivně vnímáme na základě srovnávání s nepořádkem, chaosem nebo posuzujeme uspořádanost ve vztahu k větší informaci a menší entropii. Obecné schéma je krása – uspořádanost – informace.

Symetrie

je jeden z ústředních pojmů vědy, zejména teoretické fyziky, matematiky a geometrie 20. století. Daný jev či objekt je symetrický, jestliže je pro něj možné zavést či uvažovat určitou operaci symetrie, pomocí které se příslušný jev či objekt stane v jistém smyslu totožný sám se sebou. Opakem symetrie je asymetrie.

Problém určení symetrie

zajímá nejen fyziky. Kdybychom parafrázovali Weila, objekt je symetrický, když s ním můžeme udělat něco, po čem bude vypadat stejně jako předtím. Profesor Vacek (1993) si kladl otázku co je možno udělat s fyzikálním jevem nebo situací, ke kterým se dospěje při experimentu, aby výsledek byl týž. A odpovídá ve stručnosti: Soubor operací symetrie, jejichž následkem zůstanou různé fyzikální jevy nebo děje nezměněny, je tento:

přenos v prostoru, přemístění v čase, otočení o určitý úhel, pohyb po přímce s konstantní rychlostí, inverze času, optické zobrazení odrazem, přeskupení stejných atomů či stejných částic, záměna hmoty antihmotou.

Lidská schopnost rozeznat podobnosti a symetrie v objektech, organismech, jevech, dějích kolem nás patří ke každodenně nabývané a uplatňované zkušenosti a v evolučním procesu je činitelem umožňujícím přežití lidského rodu. Bez ní by byl člověk zcela přehlacen záplavou jednotlivin: aby se v nich „vyznal“, třídí je (na základě společných znaků), klasifikuje a shlukuje je (pomocí významných znaků), vytváří systémy a klíče k rozpoznávání jednotlivých členů, vytváří obrazy, reprezentace objektů, jevů a dějů a jejich modely; odkrývá principy a regule transformací systémů v jiné (podobné) systémy, aranžuje simulace procesů, aproximuje řešení, hledá společné jmenovatele a indexy podobnosti.

V matematice

je symetrická relace taková, u níž lze provést záměnu proměnných či permutaci indexů, aniž se příslušná relace (chápaná jako geometrický objekt) změní. A fuzzy logika není nepřesná: je přesnou teorií neostrých vlastností.

Matematicky jsou zmíněné operace symetrie nejčastěji popsány pojmem grupy. Rozlišujeme spojitě symetrie, které jsou matematicky popsány zejména pojmem Lieovy grupy, a diskrétní symetrie, které jsou popsány zejména pojmem diskrétní grupy.

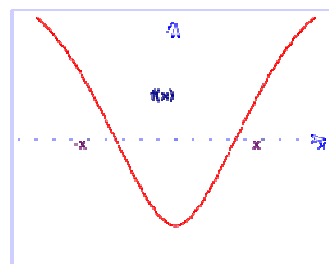
V elementární eukleidovské geometrii o objektu říkáme, že je symetrický, jestliže je souměrný podle středu souměrnosti, osy souměrnosti, nebo roviny.

Otázka podobnosti zaujala některé matematiky a vědce v období šedesátých let minulého století. Zavedli pojem soběpodobnost (angl. self-similarity). Mírou soběpodobnosti byla zavedena Hausdorfova dimenze. Teorie soběpodobnosti se pak stala základem fraktální geometrie, která se zabývá generováním soběpodobných objektů.

Funkce mají různé formy a některé z nich jsou symetrické, jiné antisymetrické a potkáváme i takové, které je obtížné přiřadit. Symetrie vždycky závisejí na ose (někdy na zrcadle). Symetrická funkce musí splňovat následující podmínku: Je-li $f(x)$ symetrická funkce podle osy $x=x_0$, pak je splněna, když $f(x+x_0)=f(-x+x_0)$.

Je-li symetrie podle osy $x=0$, platí $f(x)=f(-x)$.

Antisymetrické funkce mají jen jeden druh symetrie podle osy $x=x_0$ a jsou symetrické v opačném smyslu (násobené -1).



Ve fyzice

je význam symetrií dán zejména jejich úzkou souvislostí se zákony zachování. S každou operací symetrie přírodního děje je svázána určitá aditivní fyzikální veličina, která se v daném systému zachovává. To je základním obsahem slavného a významného teoremu Emmy Noetherové. Tak např. se symetrií v čase je svázán zákon zachování energie, se symetrií vůči prostorové translaci je svázán zákon zachování hybnosti, a se symetrií vůči potočení v prostoru je svázán zákon zachování momentu hybnosti.

Jednou ze základních a nejčastějších symetrií v přírodě je symetrie vůči změně měřítka - tzv. škálovací symetrie. S touto symetrií souvisí tzv. fraktální geometrie a pojem fraktálu.

Teorie symetrie představuje základní nástroj moderní fyziky také při klasifikaci elementárních částic a elementárních interakcí. Viz tzv. standardní model částicové fyziky.

V chemii

patří podobnost a symetrie k základním atributům všech teoretických postupů řešení jejich problémů a jsou jim věnovány předchozí statě.

Se symetrií se chemik setkává už v počátcích řešení chemických reakcí jako s nezbytným participantem procesů vzniku vazeb: Podmínkami efektivní interakce orbitalů jsou jejich symetrie a odpovídající energie – k překryvu AO dochází jen za těchto okolností. V teorii MO-LCAO dochází lineární kombinací AO k jejich překryvu (velikost překryvu charakterizuje integrál překryvu S). Takže aby mohl překryv nastat, je nebytné, aby energie původních AO byla podobná, počet vznikajících MO shodný s počtem AO a AO musí mít stejnou symetrii k ose vznikající vazby. Energetický rozdíl mezi vzniklými MO a tím i síla vazby stoupají s rostoucí hodnotou integrálu překryvu. Na půdorysu kvantově chemických ploch potenciální energie se zabýval symetrií Carbó (1995).

Mezey (1998) studoval vztahy molekulární podobnosti k reaktivitě z hlediska topologie elektronové hustoty a rozložení jader podél reakční cesty a na řešení aplikoval program MEDLA.

Symetrii jako průvodní jev podobnosti řešil Zabrodsky (1991) a definoval Continuous Symmetry Measure (CSM) tvarů molekul a jejich podobností.

Homologické série molekulárních entit mohou být považovány za jeden z příkladů vztahu podobnosti a symetrie (Hargittai 2009 používá termín „similarity symmetry“). Je-li molekulární obrazec symetrický, je přenositelný podle jednoduchých pravidel. Hargittai také soudí, že Mandelbrotovy fraktály spadají do sféry symetrie.

Chemická a reakční podobnost mohou být definovány v představě a termech chemické vzdálenosti (CD) a reakční vzdálenosti (RD). Rozšíření koncepce izomerie od molekul k izomerním ensemblům molekul (IEM) případně k izomerním synthonům (FIS) poskytuje nejen podklad pro matematickou reprezentaci logické struktury chemie, ale nabízí i kvantitativní aspekt molekulární podobnosti.

V psychologii

princip podobnosti vypovídá, že objekty vnímáme jakoby byly souměrně uspořádány kolem svého středu; z toho vyplývá potřeba organizace a klasifikace.

Logickými operacemi přiřazujeme k sobě entity na základě symetrie, reflexivity a tranzitivity. Tyto tři vlastnosti jsou základem pro přiřazování do tříd a to na základě podobnosti případně identity, stejnosti. Podobnost je vykázána symetrií a reflexivitou a stejnost je (eukleidovsky) založena i tranzitivitou, včetně symetrie a reflexivity. (Carnap R., Der logische Aufbau der Welt 1928).

Ve filozofii věd

se pod pojmem podobnost myslí vztah mezi dvěma entitami a jeho podstatou je transformace, kterou je možno jednu entitu přeměnit v jinou – určité podstatné veličiny mohou zůstat invariantní. Pojem podobnosti se v exaktní podobě objevil nejprve v euklidovské geometrii. Existence podobnosti je základem zvláštní formy reduktivního úsudku, ve kterém se z podobnosti usuzuje na úplnou shodu.

Dvojaký název kapitoly napovídá otázku, jaký je vztah mezi podobností a symetrií. Nabízí se několik názorů:

Symetrie je mírou nerozlišitelnosti. Podobnost je souběžnou mírou nedokonalé symetrie. Entropie je stupněm symetrie a informace je stupněm nesouměrnosti, dissymetrie. Samovolné procesy všech druhů molekulárních interakcí, separací fází a fázových přechodů, které jsou spojeny s porušením symetrie a sdružování molekul včetně krystalizace jsou vyvolány minimalizací informace nebo maximalizací symetrie.

Podobnost může být definována jako intrinsní index nedokonalé symetrie mezi dvěma limitními stavy: rozlišitelností (nejmenší podobností) nebo nesymetrií, a nerozlišitelností (maximální (nejvyšší podobností) nebo symetrií. S.K. Lin 2001

Za úvahu stojí oponování vžitému názoru, že symetrie je považována za individuální, samostatnou entitu – objekt buď je nebo není symetrický. Zabrodsky (např. IEEE Trans. Pattern Analysis and Machine Intelligence, 1995, 17, 1154) věnoval několik prací dokládání svého tvrzení, že symetrie je objektům vlastní znak a definoval „Continuous Symmetry Measure“ (CSM) pro kvantifikaci symetrie z tohoto pohledu. Možná že odpověď můžeme hledat v Hargittaiovu termínu similarity symmetry...

Rozsah a obsah lidského poznání jsou bezmezné. A naše zvědavost?

Při psaní úvah o tom, jak myslí chemik a po jejich napsání, vytištění a vydání zůstalo k jednotlivým tématickým okruhům ještě mnoho poznámek, separátů a odkazů o poznacích, které tam bylo možno jen místy zmínit, aby byly zachovány proporce nezbytné pro plynulost textu. Snad nebylo neuvážené rozhodnutí nabídnout část z nich potenciálním čtenářům v tomto dodatku publikovaném v elektronické podobě.