

## 5. Základy symetrie molekul

Stejně jako jiné objekty, tak i molekula může být symetrická. To znamená, že je možné zavést či uvažovat určitou operaci, po jejímž provedení je daná molekula ve všech ohledech nerozlišitelná od molekuly výchozí. Takovou operaci pak nazýváme **operace symetrie**. U molekul rozlišujeme pět operací symetrie:

1. Identita
2. Vlastní rotace (otáčení kolem osy)
3. Zrcadlení
4. Inverze
5. Nevlastní rotace (otáčení kolem osy + zrcadlení v rovině k ní kolmé)

Každé operaci symetrie přísluší nějaký **prvek symetrie**, vůči kterému se daná operace symetrie provádí. Prvkem symetrie je množina bodů prostoru, které při provedení příslušné operace nemění svoji polohu. Operace symetrie, jim odpovídající prvky symetrie, jejich označení a příklady molekul s těmito prvky symetrie jsou v následující tabulce:

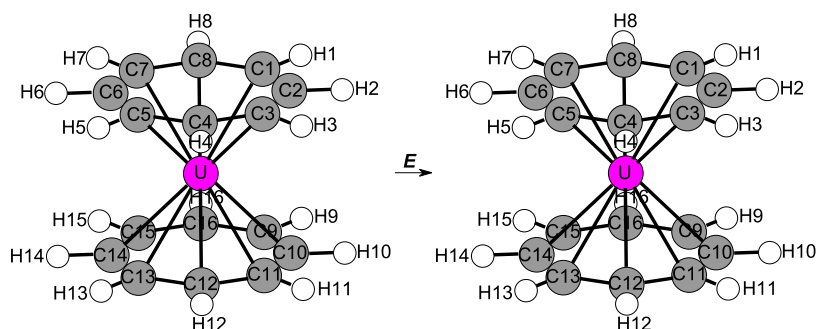
Operace symetrie	Symbol	Prvek symetrie	Symbol	Poznámka	Příklad molekuly
identita	<b><i>E</i></b>	celý prostor	<i>E</i>	obdoba násobení 1	všechny molekuly
vlastní rotace	<b><i>C<sub>n</sub></i></b>	osa rotace	<i>C<sub>n</sub></i>	<i>n</i> je četnost osy, otočení kolem osy o úhel $2\pi/n$	peroxid vodíku
zrcadlení	<b><i>σ</i></b>	roviná symetrie	<i>σ</i>	zrcadlení v rovině	všechny planární molekuly
inverze	<b><i>i</i></b>	střed symetrie	<i>i</i>	zrcadlení ve středu	1,2-dibrom-1,2-dichlorethan
nevlastní rotace	<b><i>S<sub>n</sub></i></b>	rotačně-reflexní osa	<i>S<sub>n</sub></i>	<i>n</i> je četnost osy, otočení kolem osy o úhel $2\pi/n$ + zrcadlení v rovině k ní kolmé	tetrabromneopentan

Podívejme se teď na jednotlivé operace symetrie podrobněji:

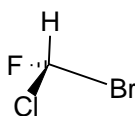
### Identita

S molekulou neděláme nic (tj. jako bychom ji násobili 1), tj. všechny atomy zůstanou na svém místě. Prvkem symetrie je zde celý prostor. Je jasné, že nedělat nic, aniž by byla nová

poloha molekuly rozlišitelná od polohy výchozí, můžeme s jakoukoli molekulou. Tuto operaci symetrie tedy mají všechny molekuly.



Molekuly, které mají pouze tuto operaci symetrie, nazýváme *asymetrické*. Příkladem je molekula bromchlorfluoromethanu:



### Vlastní rotace

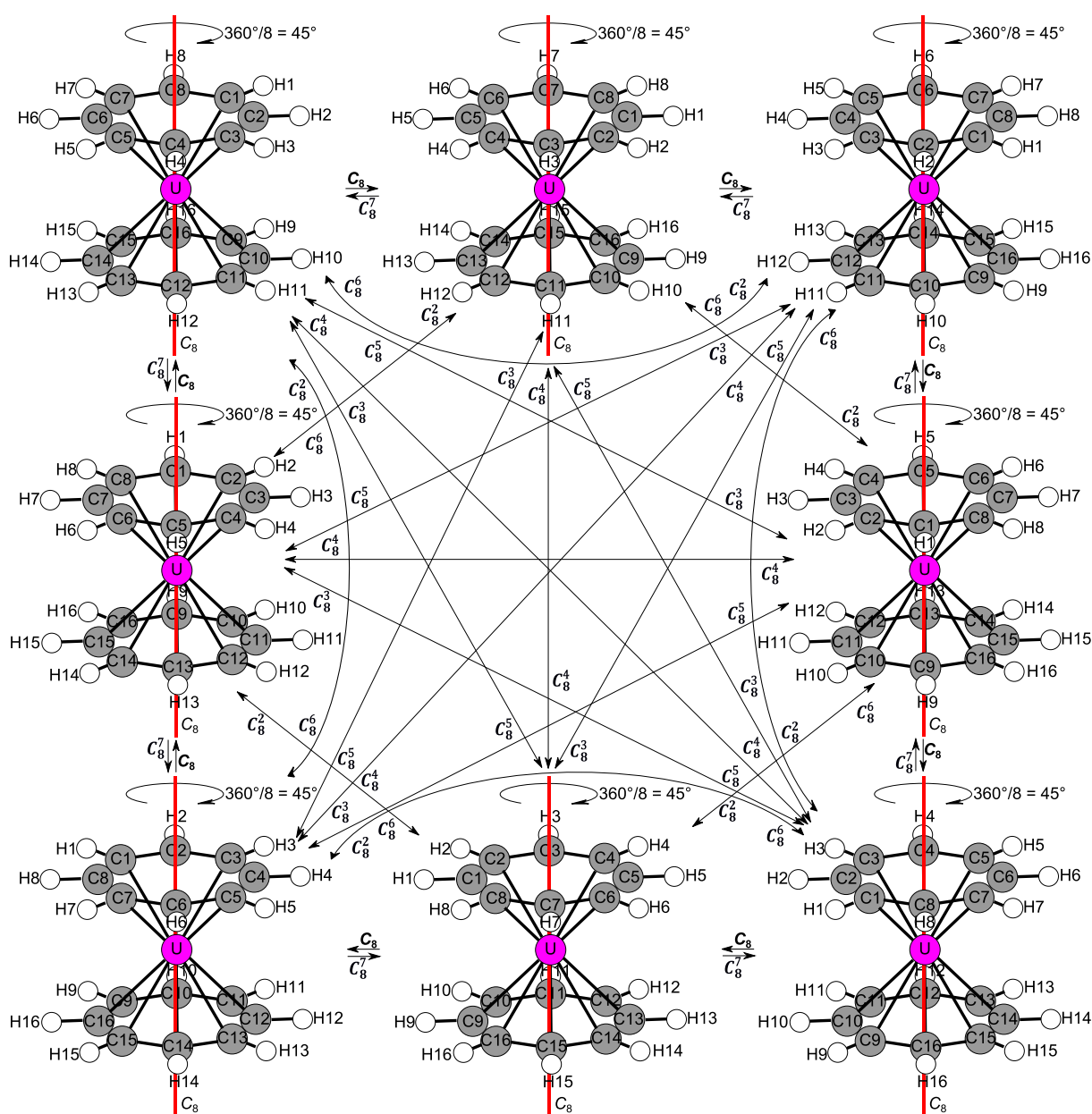
Prvkem symetrie je v tomto případě tzv. ***n*-četná osa symetrie**, tj. osa, kolem které je možné molekulu otočit o úhel  $\frac{360^\circ}{n}$ , aniž by byla nová poloha molekuly rozlišitelná od polohy výchozí. Tato osa se značí  $C_n$ . Na svém místě přitom zůstávají pouze atomy, které leží na této ose. Pokud není řečeno jinak, provádí se rotace ve směru hodinových ručiček. Například molekula uranocenu má rotační osu, která prochází atomem uranu a středy cyklookta-1,3,5,7-tetrenů, které uranocen tvoří. Kolem této osy je možné molekulu uranocenu otočit o úhel  $\frac{360^\circ}{8} = 45^\circ$ , aniž by byla nová poloha molekuly rozlišitelná od molekuly výchozí. Na svém místě přitom zůstává pouze atom uranu. Tato rotační osa se pak nazývá osmičetná a značí se  $C_8$ . Dolní index „8“ znamená, že pokud operaci  $C_8$ , tj. otočení o úhel  $\frac{360^\circ}{8} = 45^\circ$  provedeme 8x, molekula se opět dostane do výchozí polohy. Osmičetné rotační ose však nepřísluší pouze operace  $C_8$ , tj. otočení o úhel  $\frac{360^\circ}{8} = 45^\circ$  (respektive o úhel  $315^\circ$  proti směru hodinových ručiček), ale i operace  $C_8^2$ , tj. rotace o úhel  $2 \cdot \frac{360^\circ}{8} = 90^\circ$  (respektive o úhel  $270^\circ$  proti směru hodinových ručiček),  $C_8^3$ , tj. rotace o úhel  $3 \cdot \frac{360^\circ}{8} = 135^\circ$  (respektive o úhel  $225^\circ$  proti směru hodinových ručiček),  $C_8^4$ , tj. rotace o úhel  $4 \cdot \frac{360^\circ}{8} = 180^\circ$  (respektive o úhel  $180^\circ$  proti směru hodinových ručiček),  $C_8^5$ , tj. rotace o úhel  $5 \cdot \frac{360^\circ}{8} = 225^\circ$  (respektive o úhel  $135^\circ$  proti směru hodinových ručiček),  $C_8^6$ , tj. rotace o úhel  $6 \cdot \frac{360^\circ}{8} = 270^\circ$  (respektive o úhel  $90^\circ$  proti směru hodinových ručiček),  $C_8^7$ , tj. rotace o  $7 \cdot \frac{360^\circ}{8} = 315^\circ$  (respektive o  $45^\circ$  proti směru hodinových

ručiček) a  $C_8^8$ , tj. rotace o  $8 \cdot \frac{360^\circ}{8} = 360^\circ$ . Operací  $C_8^8$ , tj. rotací o  $8 \cdot \frac{360^\circ}{8} = 360^\circ$  se molekula dostala do výchozí polohy. To znamená, že provedeme-li otočení kolem n-četné osy n-krát, molekula se dostane do výchozí polohy. Jinými slovy operace  $C_n^n$  je totožná s operací identity:

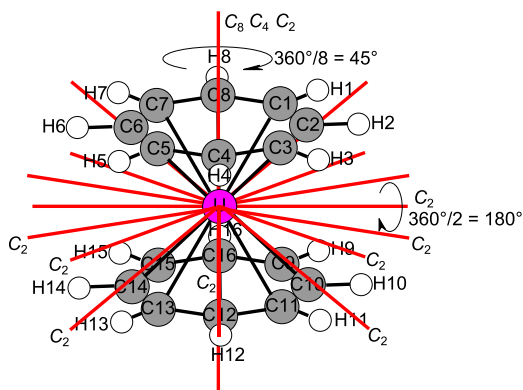
$$C_n^n = E$$

Dále platí, že operace  $C_8^2$ , tj. rotace o úhel  $2 \cdot \frac{360^\circ}{8} = 90^\circ$ , je totožná s operací  $C_4$ , tj. s rotací o úhel  $\frac{360^\circ}{4} = 90^\circ$ , a operace  $C_8^4$ , tj. rotace o úhel  $4 \cdot \frac{360^\circ}{8} = 180^\circ$ , je totožná s operací  $C_2$ , tj. s rotací o úhel  $\frac{360^\circ}{2} = 180^\circ$ . Obecně tedy platí

$$C_n^f = C_f$$



Molekula může mít i více než jen jednu rotační osu. Například molekula uranocenu má kromě osmičetné rotační osy ještě dvoučetnou a čtyřčetnou rotační osu, které jsou obě totožné s osmičetnou rotační osou, a osm dvoučetných rotačních os, které procházejí atomem uranu a jsou kolmé na osmičetnou rotační osu. Čtyři z nich leží v rovinách s atomy  $H_n, C_n, H_{n+4}, C_{n+4}, U, H_{n+8}, C_{n+8}, H_{n+12}, C_{n+12}$ , kde  $n \in \{1, 2, 3, 4\}$ , další čtyři půli uhly svírané těmito rovinami. Má-li molekula více rotačních os, nazývá se osa s největší četností **hlavní osa**. V případě uranocenu je tedy hlavní osou osa osmičetná.



Speciálními typy rotačních os jsou osa jednočetná rotační osa  $C_1$ , kolem které se molekula otáčí o úhel  $360^\circ$ , a je tedy totožná s identitou ( $C_1 = E$ ), a  $\infty$ -četná rotační osa, která se nachází v lineárních molekulách.

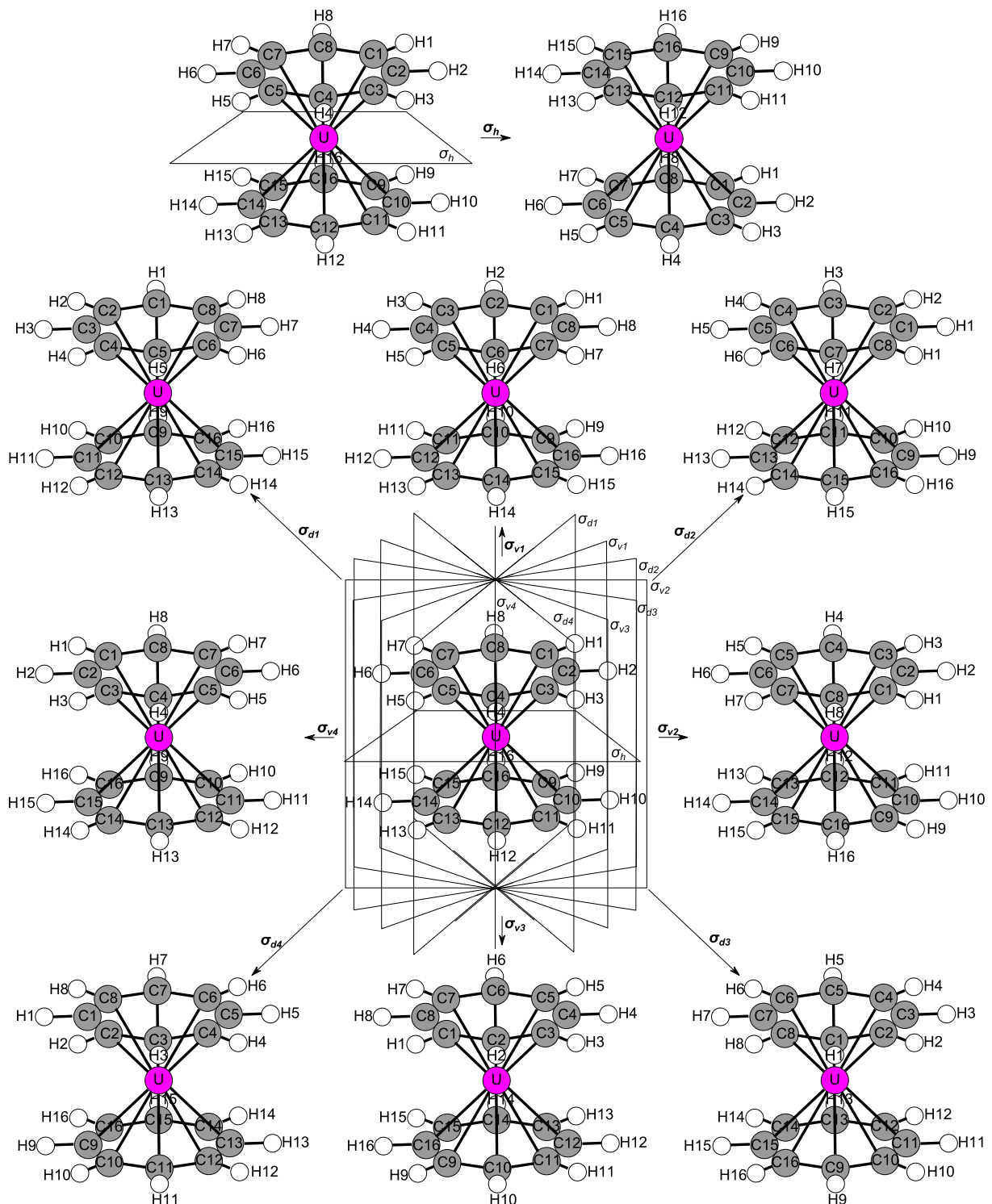
## Zrcadlení

Prvkem symetrie je v tomto případě tzv. **rovina symetrie**, tj. rovina, která vytváří zrcadlový obraz každého atomu (tj. každý atom z jednoho poloprostoru, který ohraničuje, zobrazí na kolmici vedené k ní z tohoto atomu ve stejné vzdálenosti od této roviny v poloprostoru druhém), aniž by byla nová poloha molekuly rozlišitelná od polohy výchozí. Tato rovina se značí  $\sigma$ . Na svém místě přitom zůstávají pouze atomy, které leží na této rovině.

Rozlišujeme 3 typy rovin symetrie:

1. **horizontální rovina symetrie**  $\sigma_h$  – rovina symetrie kolmá na hlavní osu. Například molekula uranocenu má horizontální rovinu symetrie kolmou na osmičetnou rotační osu a rovnoběžnou s oběma cyklookta-1,3,5,7-tetrenovými kruhy, která prochází atomem uranu.
2. **vertikální rovina symetrie**  $\sigma_v$  – rovina symetrie, která obsahuje hlavní osu.
3. **dihedrální (diagonální) rovina symetrie**  $\sigma_d$  – vertikální rovina symetrie, která půlí úhel svíraný dvěma dvoučetnými rotačními osami kolmými na hlavní osu. Má-li molekula více vertikálních rovin symetrie, které splňují toto kritérium, tj. půlí úhel svíraný dvěma dvoučetnými rotačními osami kolmými na hlavní osu, jako dihedrální roviny symetrie

označujeme ty, které prochází co nejvíce vazbami, a jako vertikální ty, které prochází co nejvíce atomy. Například molekula uranocenu má čtyři vertikální roviny symetrie, které obsahují osmičtfnou rotační osu a prochází atomy  $H_n, C_n, H_{n+4}, C_{n+4}, U, H_{n+8}, C_{n+8}, H_{n+12}, C_{n+12}$ , kde  $n \in \{1, 2, 3, 4\}$ , a čtyři diagonální roviny symetrie, které rovněž obsahují osmičtfnou rotační osu, půlí uhly svírané vertikálními rovinami a procházejí atomem uranu a vazbami mezi sousedními uhlíky v cyklookta-1,3,5,7-tetrenových kruzích.



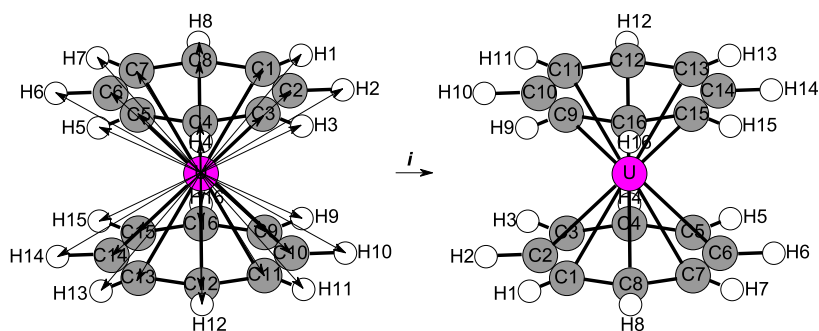
Je zřejmé, že každé rovině symetrie přísluší jediná operace zrcadlení. Provedeme-li operaci zrcadlení v téže rovině symetrie dvakrát, dostaneme původní molekulu. Totéž se stane, provedeme-li operaci zrcadlení v téže rovině symetrie čtyřikrát, šestkrát, osmkrát atd. Naopak pokud provedeme operaci zrcadlení v téže rovině symetrie třikrát, pětkrát, sedmkrát atd., výsledek bude stejný, jako bychom ji provedli pouze jednou. Platí tedy:

$$\sigma^{2n} = E$$

$$\sigma^{2n+1} = \sigma$$

### Inverze

Prvkem symetrie je v tomto případě tzv. **střed symetrie**, tj. bod, který rozděluje přímkou procházející tímto bodem a původním atomem na dvě poloviny a nový atom zobrazí na druhé polovině přímky, než je původní atom, ve stejné vzdálenosti od tohoto bodu, aniž by byla nová poloha molekuly rozlišitelná od polohy výchozí. Tento bod se značí  $i$ . Na svém místě přitom zůstává pouze atom se středem ve středu symetrie. Například molekula uranocenu má střed symetrie ve středu atomu uranu.



Je zřejmé, že bodu symetrie přísluší jediná operace inverze. Provedeme-li operaci inverze dvakrát, dostaneme původní molekulu. Totéž se stane, provedeme-li operaci inverze čtyřikrát, šestkrát, osmkrát atd. Naopak pokud provedeme operaci inverze třikrát, pětkrát, sedmkrát atd., výsledek bude stejný, jako bychom ji provedli pouze jednou. U operace inverze tedy stejné vztahy jako u operace zrcadlení:

$$i^{2n} = E$$

$$i^{2n+1} = i$$

Má-li molekula střed symetrie, je společným bodem všech prvků symetrie. Molekuly se středem symetrie nazýváme *centrosymetrické*. Jde hlavně o lineární, čtvercové a oktaedrické molekuly. Centrosymetrické molekuly nemají dipólový moment.

## Nevlastní rotace

Tato operace symetrie se skládá z otočení molekuly kolem osy o úhel  $\frac{360^\circ}{n}$  a zrcadlení v rovině kolmé k této ose, přičemž na pořadí těchto dvou operací nezáleží, aniž by byla nová poloha molekuly rozlišitelná od polohy výchozí. Odpovídajícím prvkem symetrie je v tomto případě tzv. ***n*-četná nevlastní osa symetrie**, Tato osa se značí  $S_n$ . Stejně jako v případě vlastní rotace, pokud není řečeno jinak, provádí se rotace ve směru hodinových ručiček.

Například molekula uranocenu má osmičetnou nevlastní rotační osu  $S_8$ , která prochází atomem uranu a středy cyklookta-1,3,5,7-tetrenů, které uranocen tvoří a je tedy totožná s rotační osou  $C_8$ . Kolem této osy je možné molekulu uranocenu otočit o úhel  $\frac{360^\circ}{8} = 45^\circ$  a pak provést operaci zrcadlení v horizontální rovině symetrie, aniž by byla nová poloha molekuly rozlišitelná od molekuly výchozí. Na svém místě přitom zůstává pouze atom uranu. Osmičetné rotační ose však stejně jako v případě vlastní rotace nepřísluší pouze operace  $S_8$ , ale i operace  $S_8^2$ ,  $S_8^3$ ,  $S_8^4$ ,  $S_8^5$ ,  $S_8^6$ ,  $S_8^7$  a  $S_8^8$ . V případě molekuly uranocenu platí, že operace  $S_8^2 = C_8^2 = C_4$ , protože molekula je otočená o úhel  $2 \cdot \frac{360^\circ}{8} = 90^\circ$  a 2x zrcadlená ( $\sigma^2 = E$ ), operace  $S_8^4 = C_8^4 = C_2$ , protože molekula je otočená o úhel  $4 \cdot \frac{360^\circ}{8} = 180^\circ$  a 4x zrcadlená ( $\sigma^4 = \sigma^2 = E$ ), a operace  $S_8^6 = C_8^6 = C_4^3$ , protože molekula je otočená o úhel  $6 \cdot \frac{360^\circ}{8} = 270^\circ$  a šestkrát zrcadlená ( $\sigma^6 = \sigma^2 = E$ ), a operace  $S_8^8 = C_8^8 = E$ , protože molekula je otočená o úhel  $8 \cdot \frac{360^\circ}{8} = 360^\circ$  a 8x zrcadlená ( $\sigma^8 = \sigma^2 = E$ ).

Pro *sudá n* obecně platí

$$S_{2n}^n = C_2$$

$$S_n^n = E$$

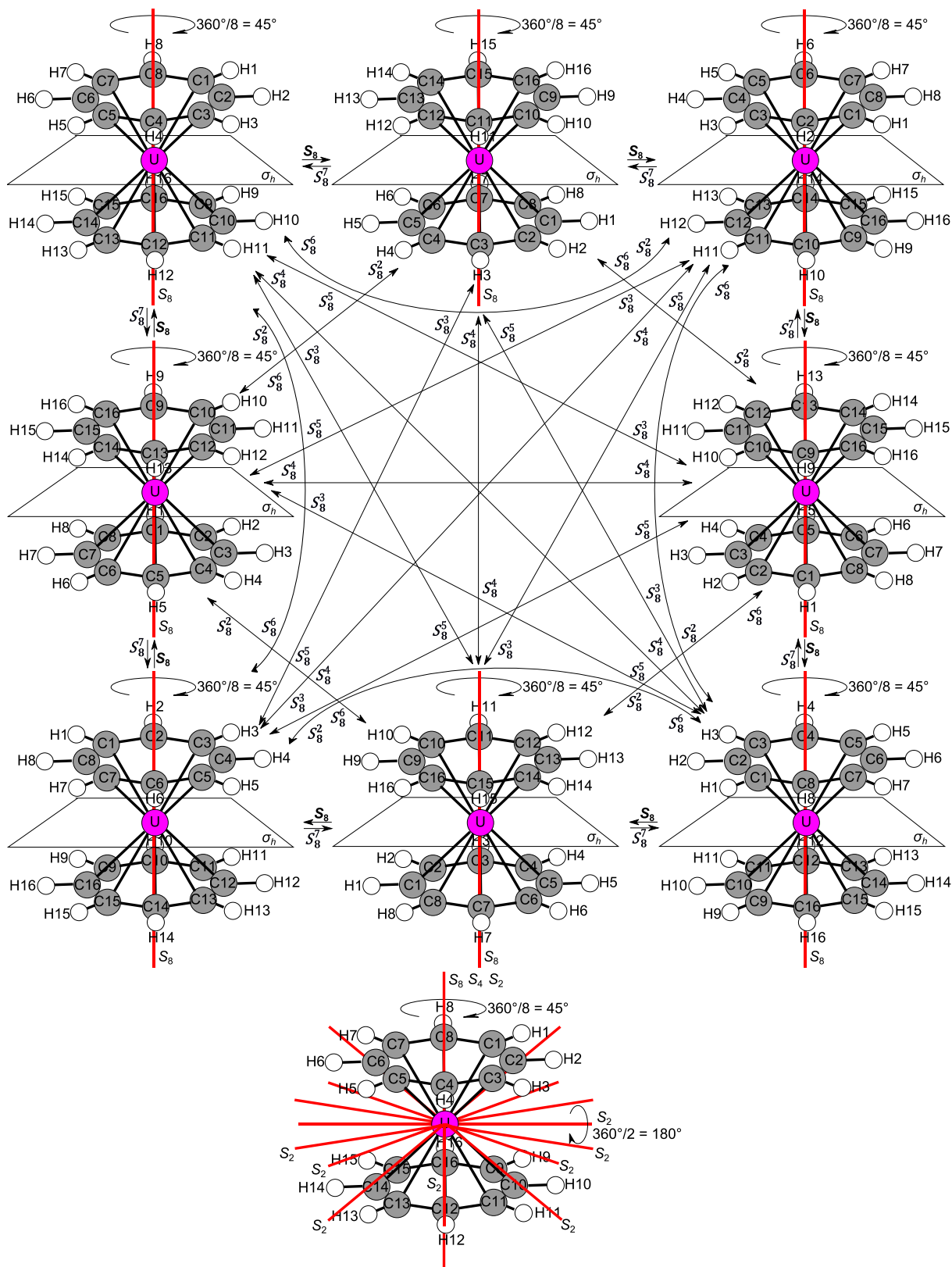
Pro *lichá n* obecně platí

$$S_n^n = \sigma_h$$

$$S_{2n}^n = i$$

$$S_n^{2n} = E$$

Molekula může mít i více než jen jednu nevlastní rotační osu. Například molekula uranocenu má kromě osmičetné nevlastní rotační osy ještě dvoučetnou a čtyřčetnou nevlastní rotační osu, které jsou obě totožné s osmičetnou rotační osou, a osm dvoučetných nevlastních rotačních os, které procházejí atomem uranu a jsou kolmé na osmičetnou rotační osu. Čtyři z nich leží v rovinách s atomy  $H_n, C_n, H_{n+4}, C_{n+4}, U, H_{n+8}, C_{n+8}, H_{n+12}, C_{n+12}$ , kde  $n \in \{1, 2, 3, 4\}$ , další čtyři půlí uhly svírané těmito rovinami.



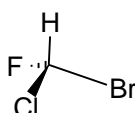
Je zřejmé, že symetrie molekul methanu a tetrachlormethanu je stejná, zatímco symetrie molekul methanu a vody je jiná. Souvisí to s tím, že molekula methanu a tetrachlormethanu má jiné prvky symetrie, než molekula vody. Na základě prvků symetrie lze tedy každou molekulu zařadit do tzv. **bodové grupy symetrie** (tj. molekuly se stejnými prvky symetrie



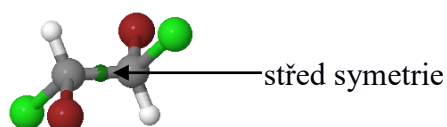
patří do stejné bodové grupy symetrie). Podívejme se teď na jednotlivé bodové grupy symetrie podrobněji:

### Bodové grupy $C_1$ , $C_i$ a $C_s$

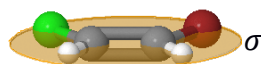
Do bodové grupy  $C_1$  patří asymetrické molekuly, tj. molekuly, které mají jen jediný prvek symetrie:  $C_1 = E$ . Příkladem je molekula bromchlorfluoromethanu:



Do bodové grupy  $C_i$  patří molekuly, které mají kromě identity pouze střed symetrie  $i$ . Protože operace  $i$  je totožná s operací  $S_2$ , značí se bodová grupa  $C_i$  někdy i  $S_2$ . Příkladem je molekula 1,2-dibrom-1,2-dichlorethanu v nezákrytové konformaci:

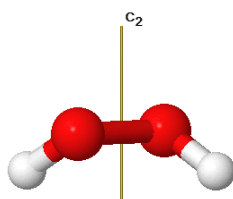


Do bodové grupy  $C_s$  patří molekuly, které mají kromě identity pouze jednu rovinu symetrie  $\sigma$ . V tomto případě nelze rozlišit, zda se jedná o rovinu symetrie horizontální nebo vertikální, proto se bodová grupa  $C_s$  někdy značí i  $C_{1h}$  nebo  $C_{1v}$ . Příkladem je 1-brom-2-chlorethen:

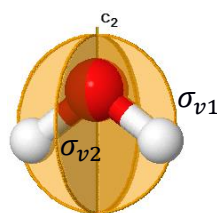


### Bodové grupy $C_n$ , $C_{nv}$ a $C_{nh}$

Do bodových grup  $C_n$  patří molekuly, které mají kromě identity pouze jednu  $n$ -četnou rotační osu symetrie. Například molekula peroxidu vodíku má dvoučetnou rotační osu, a proto patří do bodové grupy  $C_2$ :

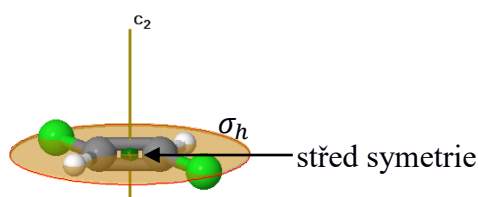


Do bodových grup  $C_{nv}$  patří molekuly, které mají kromě  $n$ -četné rotační osy symetrie ještě  $n$  vertikálních rovin symetrie. Například molekula vody má dvoučetnou rotační osu a dvě vertikální roviny symetrie, a proto patří do bodové grupy  $C_{2v}$ :



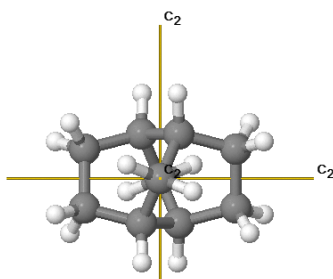
Speciálním typem bodových grup  $C_{nv}$  je bodová grupa  $C_{\infty v}$ . Sem patří všechny lineární molekuly bez středu symetrie. Tyto molekuly mají stejně jako kužel  $\infty$ -četnou rotační osu symetrie a  $\infty$  vertikálních rovin symetrie, a proto se tato grupa symetrie také někdy nazývá grupa symetrie kužele. Příkladem je molekula HBr.

Do bodových grup  $C_{nh}$  patří molekuly, které mají kromě  $n$ -četné rotační osy symetrie ještě horizontální rovinu symetrie. Je-li  $n$  sudé, má molekula i střed symetrie. Například molekula trans-1,2-dichlorethenu má dvoučetnou rotační osu, horizontální rovinu symetrie a střed symetrie, a proto patří do bodové grupy  $C_{2h}$ :

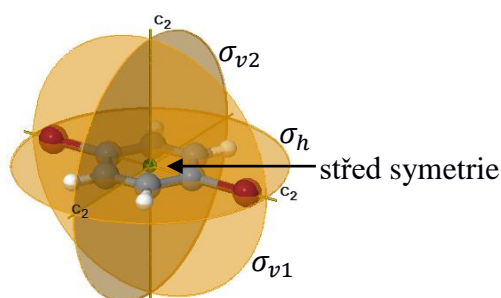


### Bodové grupy $D_n$ , $D_{nh}$ a $D_{nd}$

Do bodových grup  $D_n$  patří molekuly, které mají  $n$ -četnou hlavní rotační osu symetrie a  $n$  dvoučetných rotačních os symetrie na ni kolmých. Například molekula twistanu má dvoučetnou hlavní rotační osu symetrie a dvě dvoučetné rotační osy symetrie na ni kolmé, a proto patří do bodové grupy  $D_2$ :

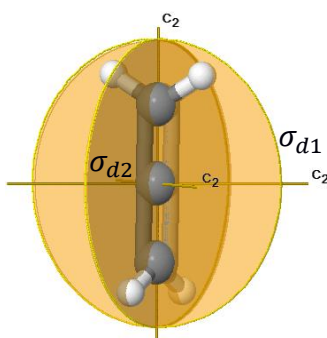


Do bodových grup  $D_{nh}$  patří molekuly, které mají kromě rotačních os symetrie bodové grupy  $D_n$  ještě horizontální rovinu symetrie a  $n$  vertikálních rovin symetrie, v nichž dvoučetné rotační osy symetrie leží. Je-li  $n$  sudé, má molekula i střed symetrie. Příkladem je molekula 1,4-dibrombenzenu, která má dvoučetnou hlavní rotační osu, dvě další dvoučetné rotační osy na ni kolmé, horizontální rovinu symetrie, dvě vertikální roviny symetrie a střed symetrie, a proto patří do bodové grupy  $D_{2h}$ :



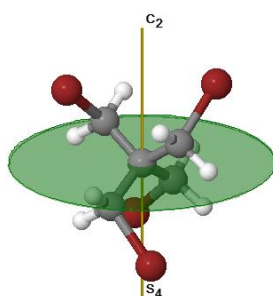
Speciálním typem bodových grup  $D_{nh}$  je bodová grupa  $D_{\infty h}$ . Sem patří všechny lineární molekuly se středem symetrie. Tyto molekuly mají stejně jako válec  $\infty$ -četnou hlavní rotační osu symetrie,  $\infty$  dvoučetných rotačních os symetrie na ni kolmých, horizontální rovinu symetrie a  $\infty$  vertikálních rovin symetrie, v nichž leží dvoučetné rotační osy symetrie, a proto se tato grupa symetrie také někdy nazývá grupa symetrie válce. Příkladem jsou všechny homonukleární dvouatomové molekuly.

Do bodových grup  $D_{nd}$  patří molekuly, které mají kromě rotačních os symetrie bodové grupy  $D_n$  ještě  $n$  dihedrálních rovin symetrie. Je-li  $n$  liché, má molekula i střed symetrie. Například molekula allenu má dvoučetnou hlavní rotační osu, dvě další dvoučetné rotační osy na ni kolmé a dvě horizontální roviny symetrie, a proto patří do bodové grupy  $D_{2d}$ :



### Bodové grupy $S_{2n}$

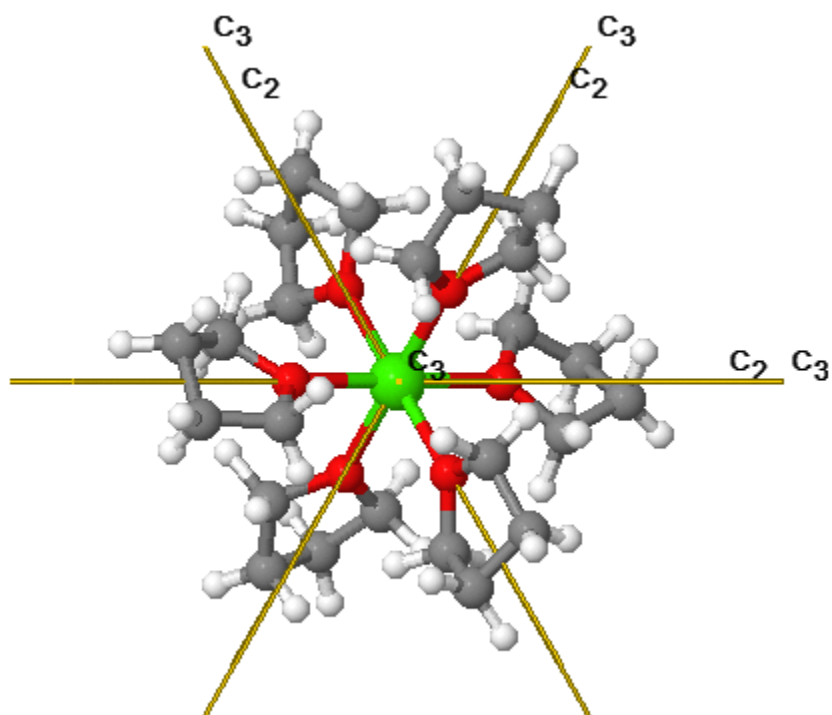
Do bodových grup  $S_{2n}$  patří molekuly, které mají  $n$ -četnou rotační osu symetrie a  $2n$ -četnou nevlastní rotační osu symetrie, která je s ní totožná. Je-li  $n$  liché, má molekula i střed symetrie. Například molekula tetrabromneopentanu má dvoučetnou rotační osu symetrie a čtyřčetnou nevlastní rotační osu symetrie, která je s ní totožná, a proto patří do bodové grupy  $S_4$ :



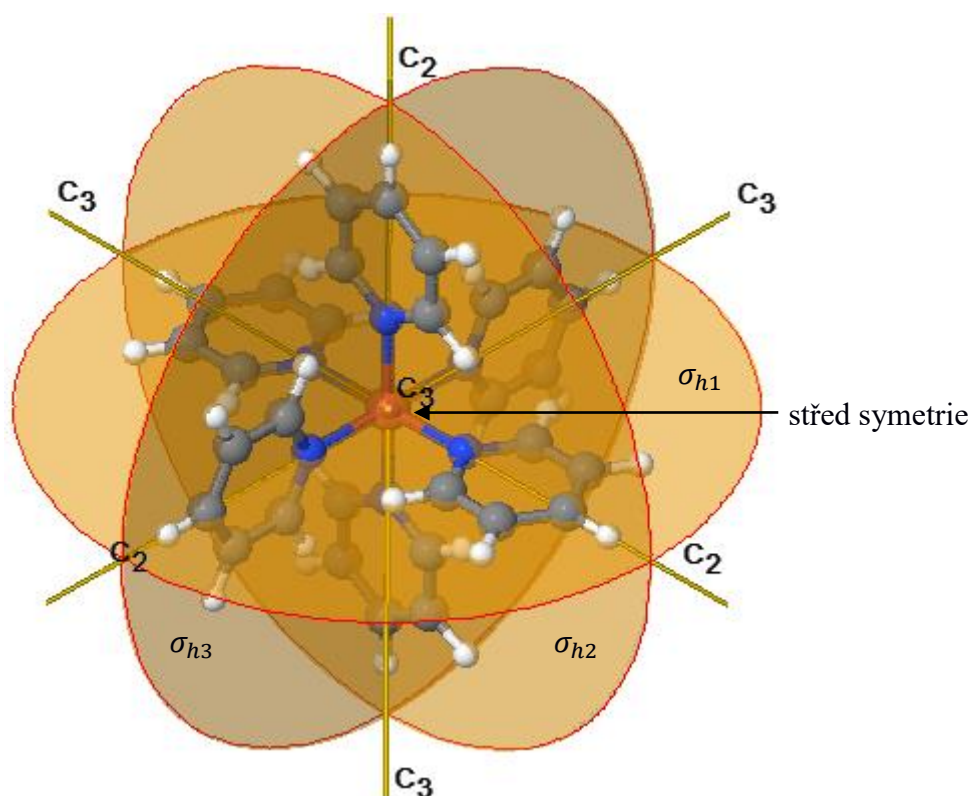
### Kubické bodové grupy

Do tzv. kubických bodových grup symetrie patří molekuly, které mají více než jednu rotační osu symetrie s četností větší než 2. Kubické bodové grupy symetrie se dělí na tetraedrické bodové grupy  $T$ ,  $T_d$  a  $T_h$ , oktaedrické bodové grupy  $O$  a  $O_h$  a ikosaedrické bodové grupy  $I$  a  $I_h$ .

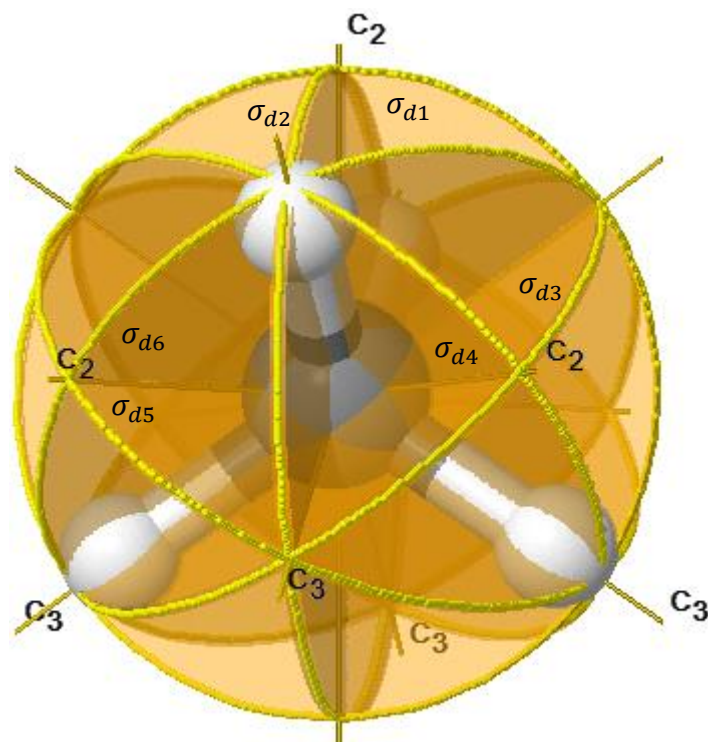
Do bodové grupy  $T$  patří molekuly, které mají čtyři trojčetné a tři dvoučetné rotační osy symetrie. Příkladem je molekula kationtu hexakis(tetrahydrofuran)vápenatého:



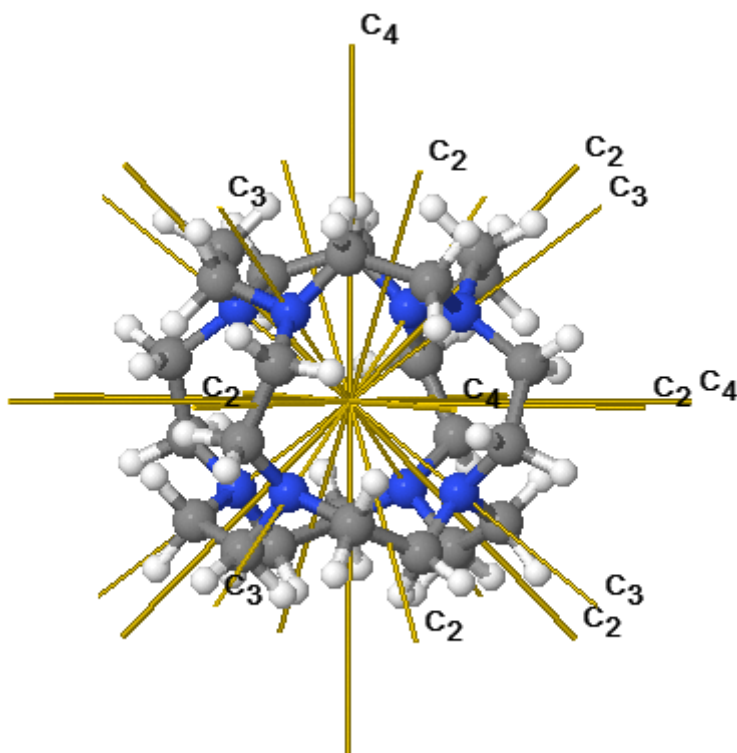
Do bodové grupy  $T_h$  patří molekuly, které mají kromě rotačních os symetrie bodové grupy  $T$  ještě tři horizontální roviny symetrie a střed symetrie. Příkladem je molekula kationtu hexakis(pyridin)železnatého:



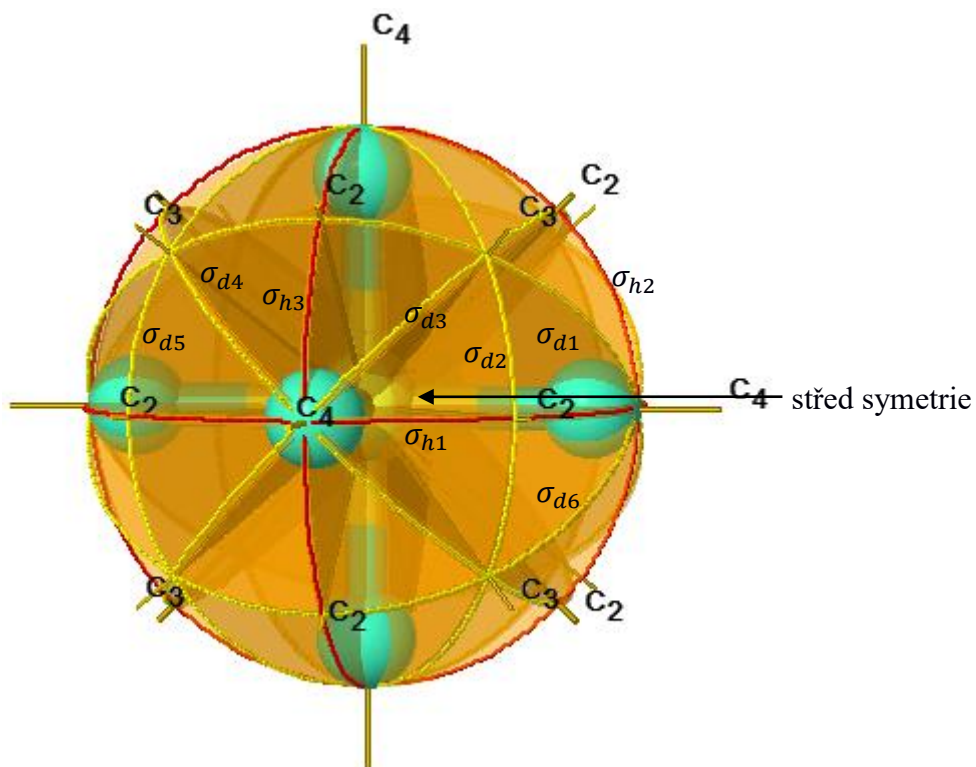
Do bodové grupy  $T_d$  patří molekuly, které mají kromě rotačních os symetrie bodové grupy  $T$  ještě šest diagonálních rovin symetrie, které půlí úhel mezi dvoučetnými rotačními osami. Do této bodové grupy patří klasické tetraedrické molekuly, například molekula methanu:



Do bodové grupy  $O$  patří molekuly, které mají tři čtyřčetné, čtyři trojčetné a šest dvoučetných rotačních os symetrie. Příkladem je molekula dodeka(ethylen)oktaminu:

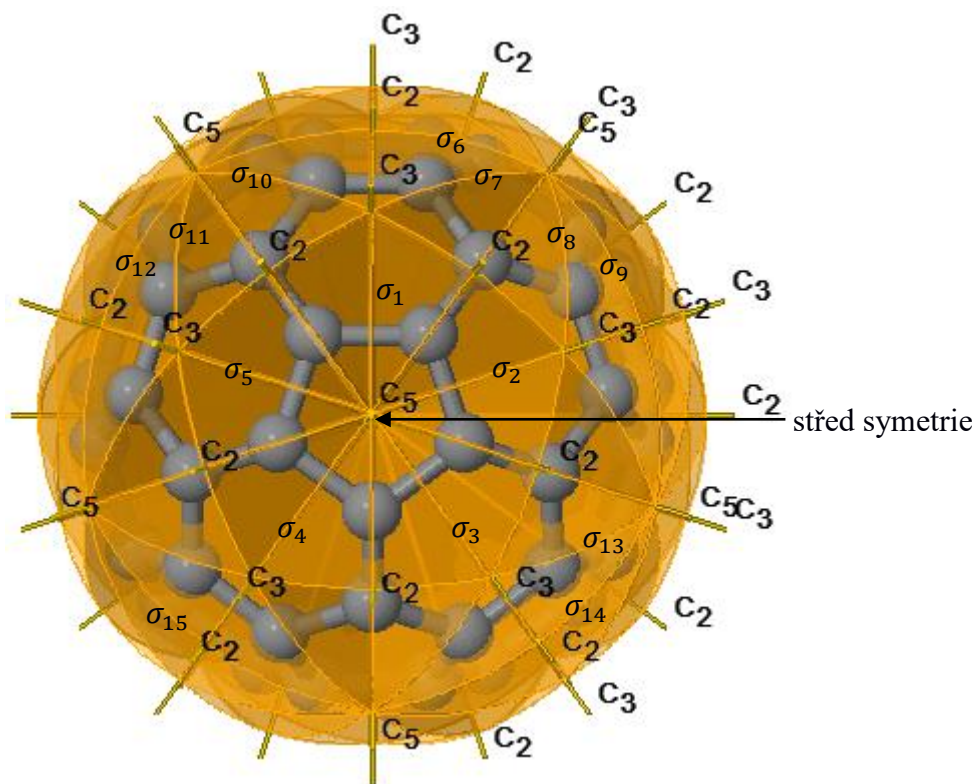


Do bodové grupy  $O_h$  patří molekuly, které mají kromě rotačních os symetrie bodové grupy  $O$  ještě tři horizontální roviny symetrie kolmé na čtyřčetné rotační osy, šest diagonálních rovin symetrie, které půlí úhel mezi dvoučetnými rotačními osami a střed symetrie. Do této bodové grupy patří klasické oktaedrické molekuly, například molekula fluoridu sírového:

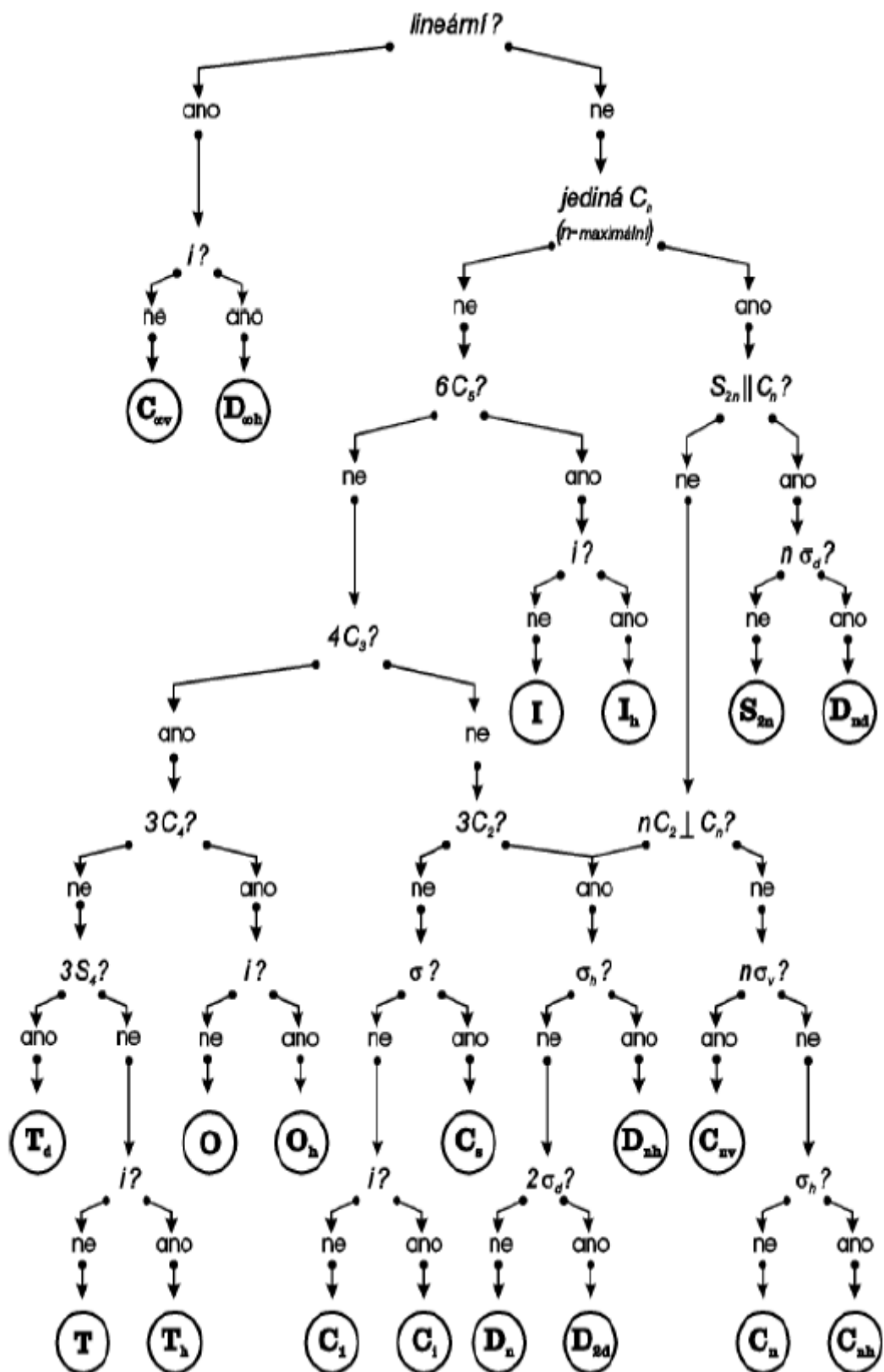


Do bodové grupy  $I$  patří molekuly, které mají šest pětičetných, deset trojčetných a patnáct dvoučetných rotačních os symetrie. Molekuly s takovou symetrií jsou však velmi vzácné.

Do bodové grupy  $I_h$  patří molekuly, které mají kromě rotačních os symetrie bodové grupy  $I$  ještě patnáct rovin symetrie a střed symetrie. Příkladem je molekula buckminsterfullerenu:



Zařadit molekulu do bodové grupy symetrie nemusí pro začátečníka být snadné. Proto bylo pro snadné zařazování molekul do bodových grup symetrie vytvořeno následující schéma:



Symetrie a její „typ“ se pochopitelně odráží ve vlastnostech molekuly. Slouží například k určování symetrických nálepek molekulových orbitalů (viz následující kapitola) a ve spektroskopii vysvětluje počet různých signálů ve spektru.