

Prostorové uspořádání molekul organických sloučenin

Jaromír Literák

Chemie se snaží popsat a předpovídat chování a reaktivitu atomů a molekul, což jsou částice v naprosté většině tak malé, že nemohou být přímo spatřeny, navíc se v jejich chování uplatňují kvantové jevy, které nemají analogii v makroskopickém světě. Pokud tedy chce chemik uvažovat o vlastnostech atomů a molekul, musí použít určitou zjednodušenou reprezentaci, model, který bude na základě analogie s makroskopickými objekty přístupný pro myšlenkové operace a zároveň bude do co největší míry vystihovat vlastnosti skutečných atomů a molekul.

Pestrost chemických sloučenin je dána nejen počtem atomů a jejich možných kombinací, ale také schopností atomů chovat se jako kostky stavebnice, které lze spolu různým způsobem propojovat za vzniku mnoha sloučenin. Je zcela běžné, že z určité množiny atomů lze sestavit několik různých molekul, které se liší svou konstitucí, tedy způsobem, jak jsou atomy vzájemně propojeny. Látky, jejichž molekuly mají stejné elementární složení, ale liší se svou strukturou, se nazývají *konstituční isomery*. Již od počátků chemie se tušilo, že konstituce molekul je to, co určuje vlastnosti a reaktivitu sloučenin.

Na konci 19. století konečně došli vědci poznání, že kromě konstituce hraje také důležitou roli prostorové uspořádání atomů v molekulách. Byly popsány *stereoisomery*, molekuly se stejným elementárním složením a stejnou konstitucí, lišící se však uspořádáním atomů v prostoru.

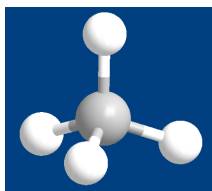
Vazebné poměry a prostorové uspořádání

Prostorové uspořádání substituentů kolem atomu závisí na jeho vazebných poměrech. Můžeme si představit, že vazba mezi dvěma atomy vzniká kombinací atomových orbitalů v jejich valenčních vrstvách. Kombinace dvou orbitalů (jejich překryv v prostoru) vede ke vzniku dvou nových orbitalů, z nichž jeden má nižší a druhý vyšší energii. Obsazení energeticky nižšího orbitalu párem elektronů vede ke vzniku kovalentní chemické vazby. Z hlediska rozložení elektronové hustoty rozlišujeme σ vazbu, u níž je elektronová hustota koncentrována mezi atomy a je rozložena rovnoměrně kolem spojnice jader, a π vazbu, kdy se elektronová hustota koncentruje do dvou oblaků nad a pod spojnici jader.

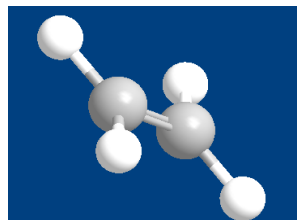
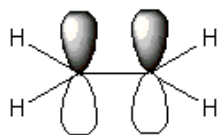


Valenční vrstva prvků druhé periody tabulky prvků je tvořena jedním 2s orbitalem a třemi 2p orbitaly, které jsou obsazeny různým počtem elektronů. Maximální vaznost atomu uhlíku stejně jako u všech prvků druhé periody v tabulce prvků je dána oktetovým pravidlem (součet nevazebných valenčních elektronů a všech vazebných elektronů u těchto prvků nesmí překročit osm). Atom uhlíku obsahuje čtyři valenční elektrony, které se mohou podílet na chemické vazbě s dalšími prvky. V naprosté většině svých stabilních sloučenin je atom uhlíku čtyřvazný, jsou však také známy sloučeniny s dvojevazným atomem uhlíku.

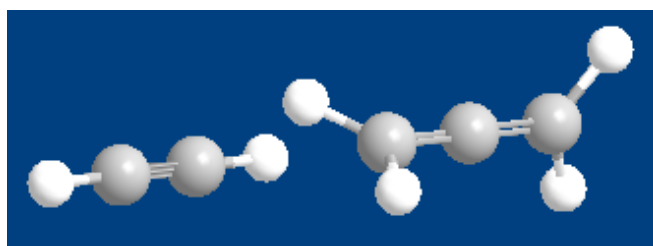
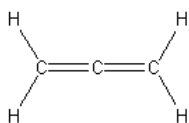
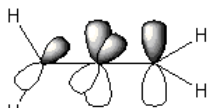
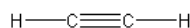
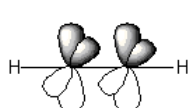
V případě, že z atomu uhlíku vycházejí čtyři jednoduché vazby, jako například v molekule methanu, je koordinace atomu uhlíku tetraedrická, atom uhlíku je situován do středu pravidelného čtyřstěnu (tetraedru) a atomy vodíku tvoří vrcholy tohoto čtyřstěnu. Všechny valenční orbitaly (jeden typu s a tři typu p) se podílejí spolu s orbitaly typu s čtyř atomů vodíku na vzniku čtyř jednoduchých σ vazeb. Vazebný úhel (úhel svíraný dvěma vazbami) je přibližně $109,5^\circ$, pokud však nese atom uhlíku rozdílné substituenty, může dojít k deformaci pravidelného uspořádání a odchylce vazebných úhlů od této hodnoty.



Pokud z atomu uhlíku vycházejí dvě jednoduché vazby a jedna dvojná vazba, je koordinace atomu uhlíku sousedními třemi atomy trojúhelníková (trigonální). Všechny atomy zde leží v jedné rovině a atom uhlíku leží ve středu trojúhelníku tvořeného sousedními atomy. Příkladem tohoto uspořádání může být ethen (ethylen). Atom uhlíku se v této molekule podílí jedním s orbitalem a dvěma p orbitaly na vzniku tří jednoduchých vazeb ke dvěma atomům vodíku a jednomu atomu uhlíku. Zbývající p orbital atomu uhlíku je kolmý na rovinu tvořenou vázanými atomy a dává po překryvu s p orbitalem protilehlého atomu uhlíku vzniknout jedné π vazbě.

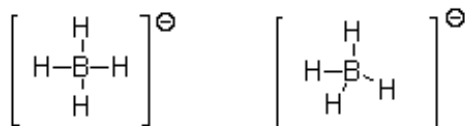


Pokud z atomu uhlíku vycházejí dvě dvojná vazby nebo jedna trojná a jedna jednoduchá vazba, je koordinace atomu uhlíku lineární, to znamená, že všechny tři atomy leží na jedné přímce. Příkladem prvního druhu vazebného uspořádání může být allen (propa-1,2-dien), příkladem druhého může být ethyn (acetylen). V tomto případě se na straně atomu uhlíku na vzniku dvou jednoduchých σ vazeb podílí pouze jeden s orbital a jeden p orbital. Zbývající dva p orbitaly dávají vzniknout dvěma π vazbám, buď k jednomu atomu, jako v případě ethynu, nebo ke dvěma atomům, jako je tomu v případě allenu. Díky tomuto uspořádání jsou také roviny tvořené atomy CH_2 skupin allenu vzájemně kolmé.



Koordinaci ostatních prvků druhé periody, které mají ve sloučenině elektronový oktet, můžeme odvodit od výše uvedených koordinací atomu uhlíku. Protože se však jedná o prvky s odlišným počtem valenčních elektronů, nevazebné elektronové páry obsadí p orbitaly nebo zaujmou místo jednoduché σ vazby.

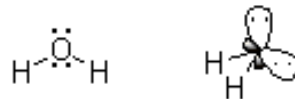
Tetrahydridoboritanový anion je analogem methanu, z atomu boru vycházejí čtyři jednoduché vazby k atomům vodíku. Podobně jako u methanu budou atomy vodíku tvořit vrcholy tetraedru, protože však má atom boru o jeden valenční elektron méně než atom uhlíku, nese celá molekula záporný náboj.



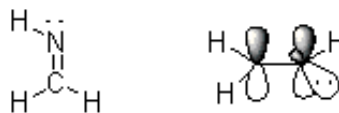
Dusík v molekule amoniaku a odvozených aminů nese tři substituenty poutané jednoduchou σ vazbou a jeden nevazebný elektronový pár. Všechny elektronové páry směřují do vrcholů tetraedru, protože jsou však pro tvar molekuly určující pouze atomy, říkáme, že molekula amoniaku má tvar trojboké pyramidy s atomem dusíku na vrcholu. Nevazebný elektronový pár atomu dusíku může dát vzniknout nové σ vazbě po kombinaci s prázdným orbitalem. Koordinace atomu dusíku ve vzniklém amoniovém kationtu bude tetraedrická, pokud budou skupiny vázané na atom dusíku různé, dojde také k menší nebo větší deformaci tvaru tetraedru.



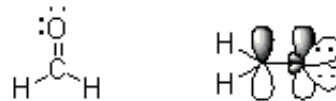
Voda, alkoholy a ethery obsahují atom kyslíku poutaný dvěma jednoduchými vazbami k dalším atomům. Molekuly těchto látek mají díky přítomnosti atomu kyslíku lomený tvar, tento tvar lze však opět odvodit od tetraedru. Do dvou vrcholů čtyřstěnu směřují dvě jednoduché σ vazby, do zbývajících dvou vrcholů nevazebné elektronové páry.



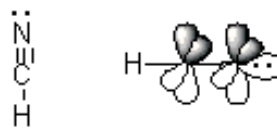
Molekula methaniminu je analogem ethenu, obsahuje dvojnou vazbou vzájemně poutané atomy uhlíku a dusíku. Atomy mají podobné uspořádání substituentů, jen na rozdíl od atomu uhlíku je vazba C—H nahrazena nevazebným elektronovým párem atomu dusíku.



V molekule formaldehydu nese atom kyslíku o jeden nevazebný elektronový pár více než atom dusíku ve methaniminu. Druhý nevazebný elektronový pár proto zaujme místo vazby N—H.



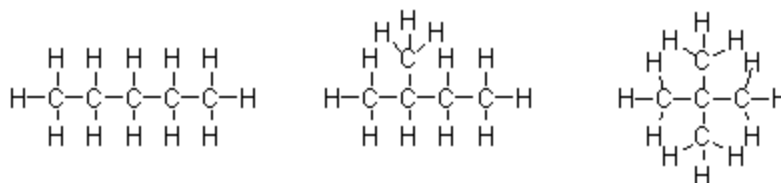
Kyanovodík je analogem ethynu, obsahuje v molekule trojnou vazbou spojené atomy uhlíku a dusíku. Koordinace atomu uhlíku je lineární, u atomu dusíku nahrazuje nevazebný elektronový pár elektronový pár jednoduché σ vazby.



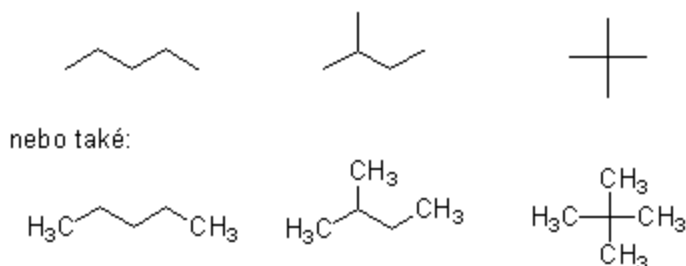
Typy vzorců

V chemii jsou běžně molekuly sloučenin reprezentovány různými typy vzorců. Sumární vzorec zachycuje pouze elementární složení molekuly, konstituci a prostorové uspořádání molekul lze popsat pomocí různých druhů vzorců, ve kterých jsou atomy představovány písmeny a čáry mezi nimi představují vazby.

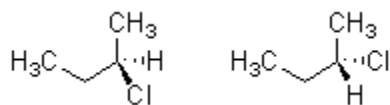
Sumární vzorec C_5H_{12} reprezentuje tři různé sloučeniny, které se liší konstitucí:



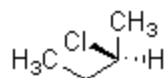
Tento způsob je poněkud nešikovný, můžeme se proto setkat s různě zjednodušeným způsobem psaní konstitučních vzorců. V organické chemii se s oblibou užívá zjednodušený zápis lomenou čárou, kde konec čáry nebo vrchol představují atom uhlíku, atomy vodíku se zpravidla neznačí. Uvedené isomery C_5H_{12} potom tedy vypadají takto:



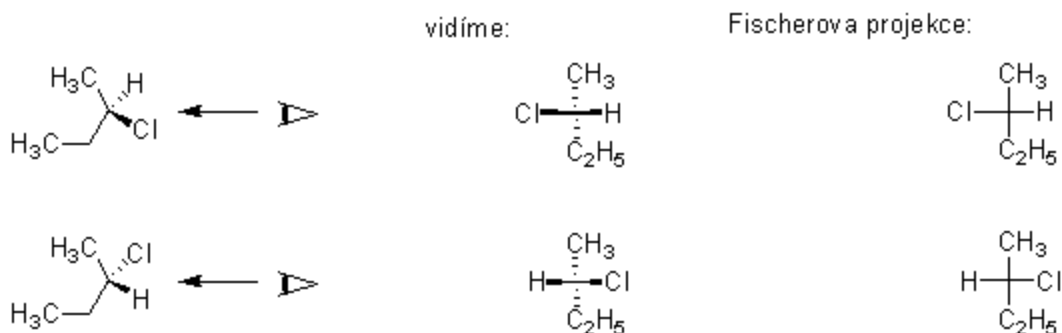
2-Chlorbutan se vyskytuje ve formě dvou stereoisomerů, které se liší prostorovým uspořádáním na druhém atomu uhlíku butanového řetězce. Tento atom je *stereogenním centrem*, dává vzniknout stereoisomerům, které se liší *konfigurací* na tomto stereogenním centru. Prostorové uspořádání na tomto atomu (jeho konfiguraci) můžeme samozřejmě zachytit perspektivním vzorcem. Pokud však není chemik vybaven příslušným talentem, může stejného cíle, tedy reprezentace prostorového uspořádání molekuly ve dvojrozměrném prostoru, dosáhnout jednoduše doplněním konstitučního vzorce na tzv. *klínkový vzorec*. Představíme si, že dvě vazby vycházející z daného atomu uhlíku leží v rovině papíru, z tetraedrického uspořádání substituentů pak plyne, že jedna vazba směřuje nad rovinu a druhá pod rovinu. Vazbu směřující k pozorovateli (nad rovinu) znázorníme rozšiřujícím se tučným klínkem, vazbu směřující dozadu čárkovaným klínkem.



Pozor! Klínkový vzorec zpodobňuje prostorové uspořádání na tetraedricky substituovaném atomu uhlíku. Dvě vazby ležící v rovině svírají úhel, klínky označující vazby směřující před a za rovinu musí být nakresleny do konkávního úhlu. Dodržením tohoto pravidla je možné se vyhnout mnoha obtížím, které nastávají, když chceme z nesprávně namalovaného vzorce něco usuzovat.

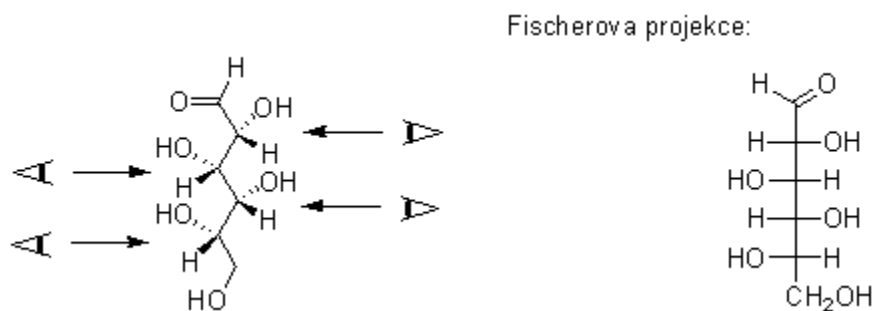


Dalším typem vzorců používaných pro dvojrozměrnou reprezentaci prostorového uspořádání molekul je tzv. *Fischerova projekce*. Fischerovu projekci stereoisomerů 2-chlorbutanu zachycuje následující obrázek. Stereoisomery se liší prostorovým uspořádáním na druhém atomu uhlíku, proto stačí podobně jako v klínkovém vzorci znázornit uspořádání na tomto atomu uhlíku.



Abychom dospěli k Fischerově projekci, orientujeme molekulu tak, že při pohledu na atom se vazby z něj vycházející jeví jako kříž, vazby směřující od pozorovatele musí tvořit vertikálu, naopak vazby směřující směrem k pozorovateli jsou orientovány horizontálně. *Fischerova projekce* pak jen

představuje zakreslení pozorovaného uspořádání, přičemž na průsečíku vertikály a horizontály leží atom uhlíku. Fischerovu projekci lze použít také u molekul s více stereogenními centry:

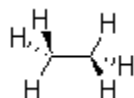


Pozor! Protože vertikální a horizontální orientace čar ve Fischerově projekci má svůj význam, nejsou se vzorcem povoleny některé operace. Například otočení vzorce o 90° vede k jinému stereoisomeru, naopak otočení původního vzorce o 180° nezmění prostorové uspořádání molekuly, protože zůstane zachována horizontální a vertikální orientace čar.

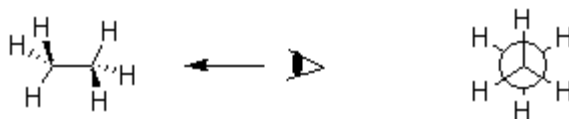
Proměnlivost tvaru molekul, konformační pohyb

Prostorové uspořádání atomů v naprosté většině molekul je proměnlivé, vzorek určité chemické látky je vždy směsí molekul s různým prostorovým uspořádáním atomů. Platí, že změny geometrického uspořádání molekul jsou spojeny se změnami vnitřní energie molekuly, v molekule může docházet jen k takovým procesům, které jsou dosažitelné díky energii spojené s tepelným pohybem molekul. Můžeme se setkat s vibracemi, tedy s periodickými změnami v délkách vazeb, často spojeným se změnami vazebných úhlů. Může docházet také ke změnám konfigurace atomů, v organických sloučeninách se s tímto jevem setkáváme především u atomu dusíku aminů. Zdrojem prostorové variability je rovněž konformační pohyb. *Konformací* nazveme jakékoliv prostorové uspořádání molekuly odvozené rotací skupiny atomů kolem jednoduché σ vazby. Díky symetrickému rozložení elektronové hustoty σ vazby kolem osy rotace (spojnice jader atomů) nedochází při rotaci ke změně překryvu orbitalů podílejících se na této vazbě, není zde energetická zábrana rotace spojená se samotnou σ vazbou, pohybu však ve skutečnosti brání sekundární interakce elektronových párů vazeb vycházejících z atomů a odpuzování samotných substituentů.

V molekule ethanu pouze rotace kolem vazby C—C vede ke vzniku konformerů. Rotace kolem této vazby je spojena se změnou *torzního (dihedrálního) úhlu*, tj. úhlu mezi rovinami určenými atomy H—C—C a C—C—H. V tzv. střídavé konformaci je odpuzování elektronových párů vazeb C—H a vzájemné odpuzování atomů vodíku nejmenší.



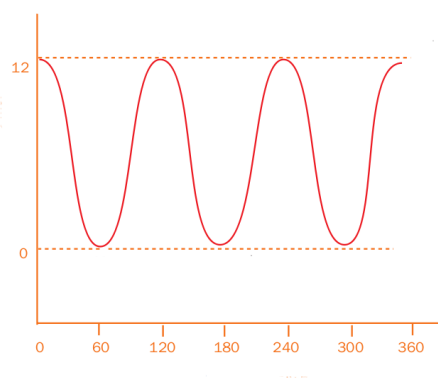
Mnohem vhodnější než klínkový vzorec je pro znázornění konformací *Newmanova projekce*. Jedná se ve své podstatě o zakreslení pozice substituentů dvou atomů při pohledu v přímce určené dvěma atomy. Formalismus určuje, že průsečík vazeb (někdy je ještě zdůrazněn tečkou) odpovídá bližšímu (proximálnímu) atomu, vzdálenější (distální) atom je znázorněn kruhem, ze kterého vycházejí vazby. Následující obrázek zachycuje ethan ve střídavé konformaci. Torzní úhel může být v tomto případě $\pi/3 + n \cdot 2\pi/3$.



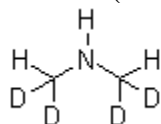
Naopak v tzv. *zákrytové konformaci* je odpuzování atomů a elektronových párů maximální.



Následující obrázek ukazuje závislost vnitřní energie molekuly ethanu na torzním úhlu. Konformace, které leží na křivce v údolích, nazýváme *konformery*, protože díky své pozici v energetickém minimu se vyznačují alespoň minimální stabilitou a za určitých podmínek mohou být izolovány jako samostatné stereoisomery (viz dále).



Pokud vzorek určité sloučeniny obsahuje složitou směs vzájemně se přeměňujících stereoisomerních forem molekul, vzniká otázka, jaký dopad má tento jev na vlastnosti a reaktivitu sloučeniny. Vlastnosti molekuly, ať už fyzikální nebo chemické, zjišťujeme vždy určitou formou experimentu. Může se jednat o interakci molekuly s elektromagnetickým zářením v celé řadě spektrálních metod. Interakce částice s elektromagnetickým zářením vždy trvá určitý časový interval (příklad na toto téma budete řešit v příkladech Tomáše Šolomka). Také průběh chemické přeměny jedné molekuly vyžaduje určitý čas. Pro správné posouzení vlivu proměnlivosti na výsledek experimentu je potřeba srovnat časovou škálu, na které dochází k přeměně, s časovou škálou experimentu. Příkladem může být chování di(dideuteromethyl)aminu.



Pomocí infračervené spektroskopie jsme schopni ve vzorku této sloučeniny potvrdit („vidět“) tři různé typy molekul, konformerů, kdežto NMR spektroskopie za stejných podmínek ukazuje přítomnost pouze jediného typu molekuly. Infračervená spektroskopie je založena na absorpci elektromagnetického záření v určité oblasti spektra molekulou, časové okno je pro tuto metodu 10^{-13} s. Pomocí NMR spektroskopie, která je založena na sledování dynamiky jader atomů s nenulovým jaderným spinem v magnetickém poli, nelze ani za ideálních podmínek pozorovat procesy probíhající rychleji než 10^{-9} s. Přestože zkoumáme stejný vzorek za stejné teploty, získáme rozdílné výsledky. V NMR experimentu pozorujeme časově zprůměrované molekuly, konformery se jednoduše stačí mnohokrát vzájemně přeměnit během měření jednoho spektra. Vhodná je pro tento případ analogie s otáčející se vrtulí, v klidu nebo při nízkých otáčkách jsme schopni rozeznat pozici listů vrtule, přes plochu listu vrtule nevidíme, dokonalý průhled však je mimo listy. Pokud rychlost otáčení překročí rozlišovací schopnost našeho zraku (u člověka je to přibližně $1/25$ s, tak dlouho přetrvává obraz na sítnici), vrtule se rozmaže. Vidíme průměrné rozložení listů vrtule v prostoru.

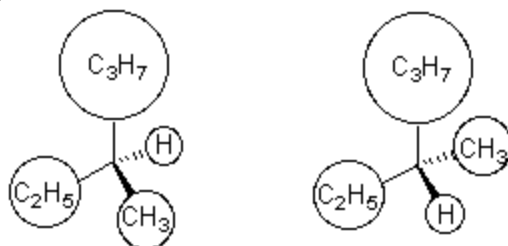
O *rychlosti*, s jakou se látky mezi sebou přeměňují, rozhoduje *velikost energetické bariéry* (aktivační energie procesu) mezi těmito dvěma stavy a *teplota*, která určuje velikost energie dosažitelné díky tepelnému pohybu molekul. Velikost zábrany konformačního pohybu výrazně závisí na objemnosti substituentů bránících pohybu, může se pohybovat od asi 12 kJ/mol pro ethan, který nese malé atomy vodíku, po stovky kJ/mol. Velikost bariéry konformačního pohybu ethanu je malinká ve srovnání s energií tepelného pohybu za laboratorní teploty, můžeme proto předpokládat,

že rotace methylových skupin v ethanu je natolik rychlá, že jednotlivá prostorová uspořádání se zprůměrují („rozmažou“), jsou naprostou většinou experimentů nezachytitelná a nehrají také roli v reaktivitě sloučeniny. Situace se však změní při snížení teploty, kdy energie tepelného pohybu bude srovnatelná nebo menší než energetická bariéra oddělující jednotlivé konformery. V tomto případě jsme schopni jednotlivé konformery zachytit nebo dokonce izolovat jako samostatné látky.

2,2'-Diisopropylbifenyl existuje ve dvou formách lišících se vzájemným otočením fenylových jader kolem jednoduché vazby C—C. Díky velikosti isopropylových skupin v *ortho* pozicích je energetická bariéra pro přechod mezi těmito konformery asi 109 kJ/mol, což umožňuje konformery, které jsou ve vzájemném vztahu enantiomerů (viz druhá část tohoto semináře), vzájemně oddělit. Velikost zábrany však úplně nezabrání rotaci za laboratorní teploty, a tak během několika desítek hodin vznikne z izolovaného konformeru opět směs obou konformerů s jejich zastoupením 1:1 (racemická směs). Zavedením ještě objemnějších skupin na bifenyl lze zcela potlačit rotaci kolem středové vazby C—C, oddělené konformery lze pak uchovávat bez pozorovatelné změny velmi dlouhou dobu. Jako příklad mohou sloužit některé polychlorované bifenyly.



Pokud se zabýváme prostorovým uspořádáním molekul organických sloučenin a jeho vztahem k vlastnostem těchto sloučenin, musíme si být popsáných fenoménů vědomi. *Molekuly můžeme popisovat jako statické objekty, nebo můžeme do našich úvah zahrnout praktické hledisko můžeme zvážit proměnlivost molekul za daných podmínek a uvažovat o časově zprůměrovaném uspořádání.* U molekuly 3-methylhexanu můžeme očekávat mnoho variant prostorového uspořádání, odvozených buď konformačním pohybem vazeb C—C, nebo změnou konfigurace na třetím atomu uhlíku (jsou dvě možná uspořádání čtyř různých substituentů na tetraedrickém atomu uhlíku). Pokud však víme, že konformační pohyb je velice rychlý a jednotlivé konformery uhlovodíkového řetězce je podobně jako u ethanu nemožné za laboratorní teploty zachytit, kdežto změna konfigurace na atomu uhlíku je za stejných podmínek nemožná, můžeme konformery a bližší prostorové uspořádání alkylových řetězců zanedbat a o jmenované sloučenině uvažovat způsobem, který dobře vystihuje následující obrázek.



Symetrie (molekul)

Symetrie má fundamentální význam v mnoha oblastech přírodních věd, chemie není výjimkou. Důležitost symetrie v chemii rozpoznal již Louis Pasteur, který si povšiml spojitosti mezi symetrií molekuly a optickou aktivitou. Na symetrických argumentech stojí stereochemie dodnes. Jak si ukážeme později, symetrii molekul můžeme uplatnit nejen ve stereochemii, ale také při vysvětlování a předpovídání fyzikálních vlastností sloučenin a jejich reaktivit.

Obecně lze říct, že symetrie je invariance (neměnnost) vůči nějakému druhu operace. Pokud provedením určité operace symetrie s objektem (může se jednat např. o molekulu) získáme objekt nerozlišitelný od původního stavu, je zkoumaný objekt vůči dané operaci symetrický a má příslušný prvek symetrie. Symetrii mohou vykazovat také fyzikální zákony.

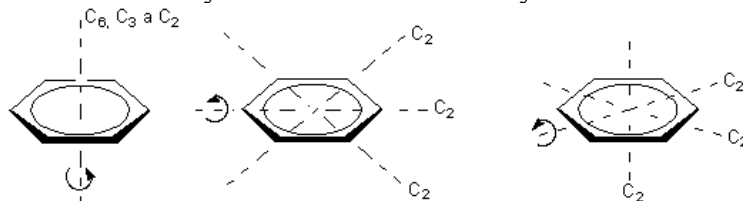
Jako příklad molekulární symetrie nám může posloužit planární molekula benzen, jejímž základem

je pravidelný šestiúhelník tvořený atomy uhlíku, každý atom uhlíku nese jeden atom vodíku. V molekule benzenu můžeme identifikovat všechny možné prvky symetrie:

Rotační osa symetrie C_n .

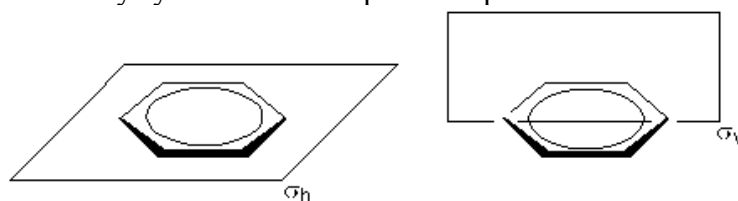
Četnost rotační osy symetrie určíme z úhlu, o který musíme objekt otočit, abychom opět získali stav nerozlišitelný od stavu původního, tedy velikost tohoto úhlu odpovídá $2\pi/n$.

Pokud bude molekula benzenu rotovat kolem osy, která prochází těžištěm molekuly a je kolmá na rovinu tvořenou atomy molekuly, získáme vždy otočením molekuly o úhel odpovídající násobku $2\pi/6$ situaci identickou s výchozím stavem. Popsaná šestičetná rotační osa symetrie C_6 koinciduje také s dalšími dvěma osami o nižší četnosti – C_2 a C_3 . Kromě toho také najdeme v rovině molekuly dalších šest dvojčetných os C_2 , které procházejí páry protilehlých atomů a středy protilehlých vazeb C—C. Osa s nejvyšší četností se nazývá hlavní osou molekuly.



Rovina symetrie σ .

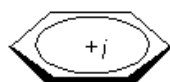
Rovina symetrie je prvek symetrie spojený se zrcadlením. Zrcadlení určitého bodu rovinou symetrie je spojeno s přenesením daného bodu po přímce, která jím prochází a je kolmá k rovině symetrie, do stejné vzdálenosti od roviny symetrie v druhé polovině prostoru rozděleného touto rovinou.



Rovina symetrie pólí molekulu benzenu na dvě části, přičemž jednu polovinu zrcadlí přesně na druhou část molekuly. V molekule benzenu najdeme šest rovin symetrie, všechny roviny se budou protínat v hlavní rotační ose symetrie C_6 , průsečík těchto rovin s rovinou molekuly bude zase totožný s dvojčetnými osami molekuly. Další rovinou symetrie je rovina, ve které leží všechny atomy molekuly. Rovina kolmá k hlavní ose molekuly se označuje jako horizontální rovina σ_h , rovina rovnoběžná s hlavní osou je vertikální σ_v .

Střed symetrie i .

Střed symetrie je prvek spojený s operací prostorové inverze (parity). Představme si, že molekulu benzenu umístíme jejím těžištěm (které je totožné se středem symetrie) do počátku souřadného systému (například kartézského souřadného systému). Každý atom molekuly má v tomto systému vlastní souřadnice (x,y,z) . Operace prostorové inverze znamená, že pro každý bod molekuly provedeme transformaci souřadnic z (x,y,z) na $(-x,-y,-z)$. Méně odborně znějící popis provedení prostorové inverze, který ale snad lépe osvětlí výsledek operace, by mohl znít takto: každý bod molekuly spojíme se středem symetrie přímkou, bod pak přeneseme do stejné vzdálenosti od středu symetrie na druhou polopřímku.



Většina fyzikálních zákonů vykazuje paritu, to znamená, že se daný zákon nezmění po provedení inverze souřadného systému. K velkým objevům 20. století patřilo poznání, že jedna ze základních sil vesmíru paritu porušuje. Souvislosti tohoto objevu se stereochemií budou zmíněny v další části tohoto semináře.

Rotáčně-reflexní osa S_n .

Tento prvek symetrie je spojen se složenou operací, rotací molekuly kolem osy symetrie C_n a následným zrcadlením otočené molekuly v rovině symetrie kolmé k ose rotace. Přítomnost rotačně-reflexní S_n osy však nemusí znamenat, že molekula má také samostatně rovinu symetrie a rotační osu C_n .

V molekule benzenu můžeme identifikovat několik rotačně-reflexních os, tyto osy mohou koincidovat s hlavní osou molekuly nebo mohou ležet v rovině tvořené atomy molekuly.

Identita E.

Identita je na první pohled zbytečným prvkem, protože je spojena s operací identity, při které nedochází vlastně k žádné operaci s molekulou. Její přítomnost mezi prvky symetrie je však vyžadována teorií grup, pomocí které lze popis symetrických vlastností molekul a jiných objektů matematicky formalizovat.

Pokud bychom se zabývali delší dobu prvky symetrie přítomnými u různých molekul, zjistili bychom, že některé molekuly jsou si ze symetrického hlediska podobné, to znamená, našli bychom u nich stejnou kombinaci prvků symetrie. Operace symetrie nelze libovolně kombinovat, existence některých prvků symetrie implikuje přítomnost jiných prvků symetrie, například přítomnost rotační osy symetrie C_n a roviny symetrie σ , která je kolmá na tuto osu znamená, že u zkoumaného objektu je také přítomna rotačně-reflexní osa S_n . Opačné tvrzení však neplatí. Z vhodných kombinací prvků symetrie můžeme vytvořit *grupy symetrie*, určité kategorie, které nám umožní objekty nebo molekuly rozřadit na základě jejich symetrických vlastností. Existuje jen asi 50 bodových grup symetrie, které mají reálný význam. Modely molekul stejně jako jednoduchá tělesa můžeme rozřadit do 20 bodových grup symetrie.