

化合物內에서의 水素原子的 理想的 位置計算

徐日煥 · 金勁翰 · 吳美蘭 · 朴均夏* · 金文執**
忠南大學校 物理學科, *化學科, **順天鄉大學校 物理學科

Calculation of the Ideal Positions of Hydrogen Atoms in Compounds

Il-Hwan Suh, Kyung-Han Kim, Mi-Ran Oh, Koon Ha Park* and Moon-Jib Kim**

Department of Physics, *Department of Chemistry, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea
**Department of Physics, Soon Chun Hyang University, Onyang, Chungnam 336-600, Korea

要 約

化合物內에 存在하는 다음 7가지 水素原子的 理想的인 位置들의 한가지 計算法을 보였다.
(1) 3級 C-H, (2) 2級 C-H, (3) 1級 C-H, (4) 芳香環 C-H와 N-H, (5) 水酸基 O-H, (6) 末端平
面內의 2個의 水素 (7) 線形인 X-C-H를 갖는 아세틸렌 C-H.

Abstract

A method for the calculation of the idealized hydrogen positions in the following seven dif-
ferent kinds of compounds has been shown: (1) tertiary C-H, (2) secondary C-H, (3) CH₃
group with tetrahedral angles, (4) aromatic C-H or amide N-H, (5) O-H group with X-O-H
angle tetrahedral, (6) terminal X=CH₂ or X=NH₂⁺ with the hydrogen atoms in a plane and
(7) acetylenic C-H with X-C-H linear.

1. 序 論

X-線 回折強度를 測定하여 結晶構造를 밝히는 過
程에서 不一致度(disagreement factor)인 R값이
3% 以下이면 difference Fourier map에서 大部分
의 水素 原子的 位置가 求해지며 分子內에 무거운
原子가 없을 때는 R=8% 程度일 때도 水素原子的
位置가 求해지기도 한다.

그러나 一般的인 境遇는 X-線 回折強度資料로 水
素原子的 位置가 決定되지 않으므로 結晶構造를 精
密化 하는 least-squares refinement program 內에
理想的인 水素原子的 位置를 查도록 電算化 되어
있다.

本 論文에서는 7가지 種類의 水素原子的 位置를
計算할 수 있는 우리 나름 대로의 方法을 提示하였
으며 이를 computer program으로 만들었다.

2. 理 論

sp hybrid orbital이 이루는 角은 180°이고, sp²
hybrid orbital이 이루는 角은 120°이며 sp³ hybrid
orbital이 이루는 角은 tetrahedral angle이다.

Tetrahedral angle이 109°28'27"임은 다음과 같
이 보일 수 있다.

Fig. A에서 A와 B의 사이角이 四面體角이며 그
사이角은 다음같이 計算된다.

$$A=i+j+k \quad B=-i-j-k$$

$$A \cdot B=AB \cos \theta$$

$$A \cdot B=-1+1-1=-1$$

$$AB \cos \theta=\sqrt{3}\sqrt{3} \quad \cos \theta=3 \cos \theta$$

$$\cos \theta=\frac{-1}{3}=-0.33333\dots$$

$$\theta=109.4712206^\circ=109^\circ 28' 27''$$

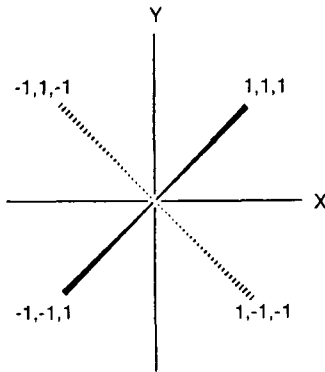


Fig. A. Geometry showing tetrahedral angles.

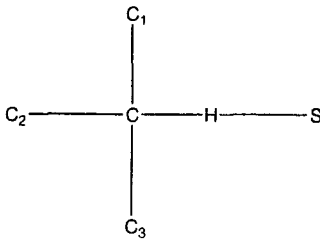


Fig. 1. Tertiary C-H.

2-1. Idealized tertiary C-H with all $\angle XCH$ angles equal (sp^3 hybrid orbital)

Fig. 1과 같은 3級 C-H에서 $\angle C_nCH$ 의 角度는 tetrahedral angle이다.

($C_1C+C_2C+C_3C$)인 vector의 方向은 CH 方向이다. 이 vector의 끝点 S의 位置(x_s, y_s, z_s)를 決定하면 이 點은 原點을 基準한 座標이다. 따라서 原點 O에서 S까지의 距離 d_{O-S} 를 計算하고 理想的인 C-H의 距離를 d_{C-H} 라 하면 水素原子의 座標(x_H, y_H, z_H)는 다음과 같이 計算된다.

$$x_H = x_C + \frac{d_{C-H}}{d_{O-S}} x_S$$

$$y_H = y_C + \frac{d_{C-H}}{d_{O-S}} y_S$$

$$z_H = z_C + \frac{d_{C-H}}{d_{O-S}} z_S$$

2-2. Idealized secondary CH_2 with all $\angle XCH$ and $\angle YCH$ angles equal (sp^3 hybrid orbital)

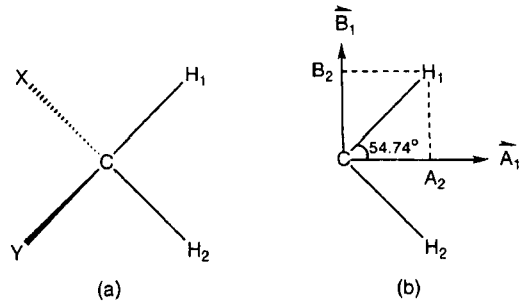


Fig. 2. secondary C-H.

Fig. 2(a)에서 $A_1=XC+YC$ 과 Fig. 2(b)의 $B_1=CX \times CY$ 을 計算한다.

$\angle H_1CH_2 = \theta = 109.4712^\circ$ 이며 H 原子들은 A_1 와 B_1 가 이루는 平面內에 있다. d_{C-H} 를 C-H의 距離라 할 때 d_{C-H} 의 A_1 方向의 成分은 $A_2 = d_{C-H} \cos(\theta/2)$ (A_1/A_1)이며 d_{C-H} 의 B_1 方向의 成分은 $B_2 = d_{C-H} \sin(\theta/2)$ (B_1/B_1)이다. 따라서 C原子로부터 H_1 과 H_2 까지의 vector는 各各 $CH_1 = A_2 + B_2$ 와 $CH_2 = A_2 - B_2$ 이므로 다음같이 CH_1 와 CH_2 의 x, y, z 成分을 C 原子의 座標에 加함으로서 水素原子 H_1 과 H_2 의 座標가 얻어진다.

$$x_{H_1} = x_C + |CH_{1x}|$$

$$y_{H_1} = y_C + |CH_{1y}|$$

$$z_{H_1} = z_C + |CH_{1z}|$$

$$x_{H_2} = x_C + |CH_{2x}|$$

$$y_{H_2} = y_C + |CH_{2y}|$$

$$z_{H_2} = z_C + |CH_{2z}|$$

이 計算에는 vector積이 있으므로 原子들의 座標를 orthonormal 座標로 變換하여 計算하여야 한다.¹⁾

2-3. Idealized CH_3 group with tetrahedral angles (sp^3 hybrid orbitals)

Fig. 3(a)에서 보인 세 個의 水素原子中 먼저 H_1 의 位置를 定하자. 原子들 X, Y, Z, C는 한 平面을 이루고 있으며 이 分子의 가장 安定한 狀態는 水素原子가 Fig. 3(b)의 構造이거나 또는 H_1 이 $-A_1$ 方向에 있는 構造中 하나이다.

$\angle XYZ$ 는 hexagon, pentagon, cyclohexane ring

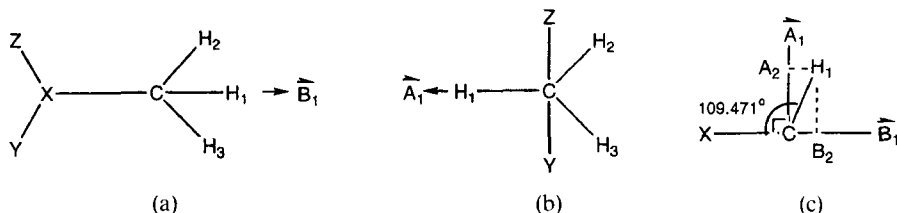


Fig. 3. (a) CH₃ group with tetrahedral angles. (b) CH₃ group viewed along CX direction. (c) CH₁ vector on the plane with A₁ and B₁.

等에 따라 여러가지 角度일 수 있다.

$\angle XCH = \theta = 109.471^\circ$ 로 tetrahedral angle이며 C-H의 理想的인 距離를 d_{C-H} 라 하자.

$A_1 = XY \times XC$, $B_1 = XC$ 라면 $A_1 \perp B_1$ 이다. Fig. 3(c)에 A_1 와 B_1 가 만드는 平面內에 있는 세 個의 水素原子中의 任意的 하나인 H_1 이 보여져 있다. H_1 의 A_1 vector 成分은 $A_2 = d_{C-H} \sin \theta (A_1/A_1)$ 이고 H_1 의 B_1 vector 成分은 $B_2 = d_{C-H} (-\cos \theta) (B_1/B_1)$ 이다. C原子로부터 H_1 原子까지의 vector는 $CH_1 = A_2 + B_2$ 이므로 이 vector의 x, y, z 成分을 C原子的 座標에 加함으로서 H_1 의 座標를 얻을 수 있다. 이 計算에서는 vector積이 있으므로 原子들의 座標를 orthonormal 座標로 바꾸어야 한다.¹⁾

上記한 대로 $\angle XCH = 109.471^\circ$ 이며, 3個 原子들 X, C, H_1 의 座標를 알고 있기 때문에 나머지 H_2 과 H_3 의 位置를 찾는 것은 (2-2)의 2級 C-H에서의 問題와 같다.

2-4. Aromatic C-H (sp² hybrid orbitals)

Fig. 4에서 $(XC+YC)$ vector는 CH 方向이다. 이 vector의 끝點 S의 座標 x_s, y_s, z_s 는 原點을 基準한 座標이다. 따라서 原點 O에서 S點까지의 距離 d_{O-S} 를 計算하고, C-H의 理想的인 距離를 d_{C-H} 이라 할 때 H의 位置는 다음과 같다.

$$x_H = x_C + \frac{d_{C-H}}{d_{O-S}} x_s$$

$$y_H = y_C + \frac{d_{C-H}}{d_{O-S}} y_s$$

$$z_H = z_C + \frac{d_{C-H}}{d_{O-S}} z_s$$

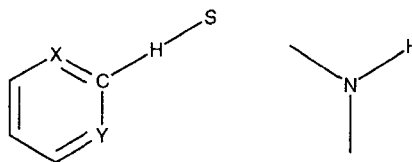


Fig. 4. Aromatic C-H or amide N-H.

로 決定된다. Amide N-H의 H의 位置도 같은 方法로 求해진다.

2-5. Idealized O-H group, with $\angle X-O-H$ angle tetrahedral

예를들면 ethanol, CH_3-CH_2-OH , 인 境遇 hydroxyl 酸素原子에 lone pair가 두 個가 있어 $\angle COH$ 角度는 tetrahedral angle을 이루며 周圍에 있는 electronegativity가 큰 N, O, F, Cl 原子들과 hydrogen bond를 이루는 境遇에 hydroxyl에 붙은 水素의 位置를 計算할 수 있다.

酸素 周圍의 原子들을 調査하여 Fig. 5같이 O-H...N hydrogen bond가 確認되면 H의 位置는 다음과 같이 決定된다. 여기서 d_{C-H} 는 C-H의 理想的인 距離이고 d_{O-N} 는 O-N의 距離이다.

$$x_H = x_O + \frac{d_{C-H}}{d_{O-N}} (x_N - x_O)$$

$$y_H = y_O + \frac{d_{C-H}}{d_{O-N}} (y_N - y_O)$$

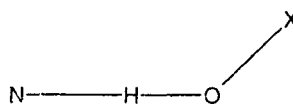


Fig. 5. Hydroxyl O-H group with X-O-H angle tetrahedral.

$$z_H = z_O + \frac{d_{C-H}}{d_{O-N}} (z_N - z_O)$$

2-6. Idealized terminal X=CH₂ or X=NH₂ with the hydrogen atoms in the plane of the nearest substituent on the atom X (sp² hybrid orbitals)

Fig. 6(a)에서 X=C는 한 개의 π-bond와 한 개의 σ-bond로 이루어진 double bond이므로 수소原子들은 (XYZ)로 이루는 平面內에 있다. $A = XZ \times XC$ 은 (Y, X, Z) 平面에 垂直인 vector이며 A에 垂直인 vector $B = A \times XC$ 를 얻으면 Fig. 6(b)에서와 같이 XC와 B는 垂直이며 수소原子들은 이 두 vector가 이루는 平面內에 있다.

$\angle XCH = 120^\circ$ 이므로 Fig. 6(b)에서 $D_1 = d_{C-H_1} \sin(60^\circ) B/B$ 와 $D_2 = d_{C-H_1} \cos(60^\circ) XC/|XC|$ 를 計算할 수 있으며 두 수소原子들의 位置는 다음과 같이 얻어진다.

$$x_{H_1} = x_C + x_{D_1} + x_{D_2}$$

$$y_{H_1} = y_C + y_{D_1} + y_{D_2}$$

$$z_{H_1} = z_C + z_{D_1} + z_{D_2}$$

$$x_{H_2} = x_C - x_{D_1} + x_{D_2}$$

$$y_{H_2} = y_C - y_{D_1} + y_{D_2}$$

$$z_{H_2} = z_C - z_{D_1} + z_{D_2}$$

이 計算에도 vector product가 있으므로 原子들의 座標를 orthonormal 座標로 變換한 後 計算하여야 한다.¹⁾

2-7. Acetylenic C-H, with X-C-H linear (sp hybrid orbitals)

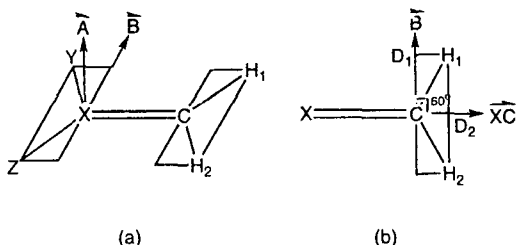


Fig. 6. Terminal X=CH₂ or X=NH₂ with the hydrogen atoms in a plane.

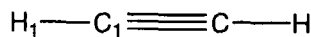


Fig. 7. Acetylenic C-H with X-C-H linear.

Fig. 7에서 C≡C는 2개의 π bond와 한 개의 σ bond로 이루어진 triple bond이므로 $\angle C_1CH = 180^\circ$ 이다. 따라서 C₁C vector의 方向은 CH의 方向이다. (2-5)의 水酸基 O-H에서와 같이, d_{C-C₁}을 C-C₁의 距離라 하고 d_{C-H}를 理想的인 C-H의 길이라 하면 H의 位置는 다음과 같다.

$$x_H = x_C + \frac{d_{C-H}}{d_{C-C_1}} (x_C - x_{C_1})$$

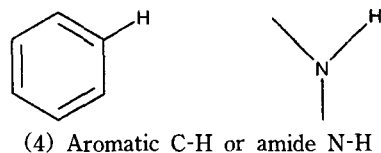
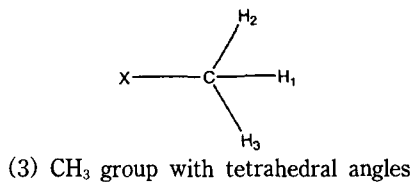
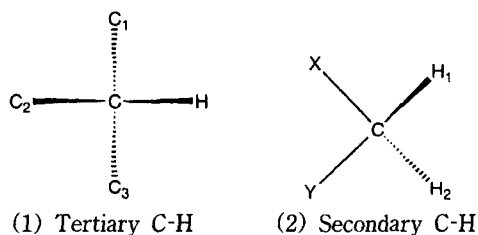
$$y_H = y_C + \frac{d_{C-H}}{d_{C-C_1}} (y_C - y_{C_1})$$

$$z_H = z_C + \frac{d_{C-H}}{d_{C-C_1}} (z_C - z_{C_1})$$

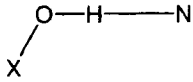
3. 結 論

化合物內에 있는 다음의 7가지 種類의 수소原子의 理想的인 位置計算의 한 方法을 보였다.

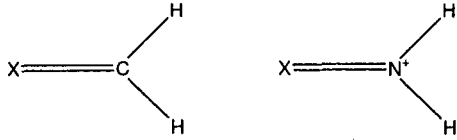
上記한 수소 原子의 位置計算 方法은 結晶構造解析에 應用할 수 있으며 이를 computer program化하였다.



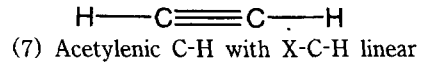
(4) Aromatic C-H or amide N-H



(5) O-H group with X-O-H angle tetrahedral



(6) Terminal $X=CH_2$ or $X=NH_2^+$ with the hydrogen atoms in a plane



Reference

- 1) Kim, K. H., Oh, M. R. and Suh, I. H., *Korean J. Cryst.*, Vol. 7, No. 2, 191-195 (1996).