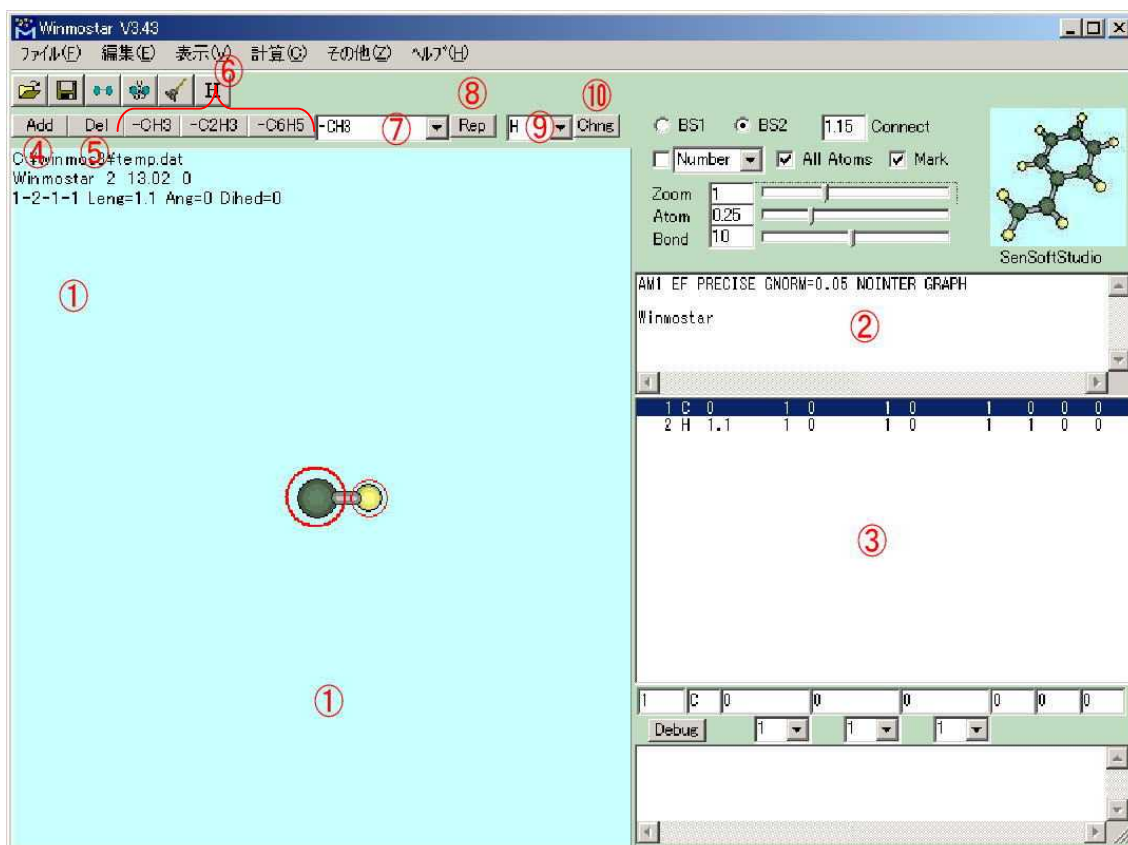


# WinMostar を用いた計算化学実験

## 序 WinMostar の使い方

以下に WinMostar プログラムの初期ウィンドウを示した。



1. 分子表示ウィンドウ  
～ のボタンを使って作成する分子が表示される領域
2. MOPAC 計算のキーワードとタイトルを入力するテキストエリア
3. Z-Matrix テキストエリア
4. Add ボタン  
選択された原子の上に新たな原子を追加する。

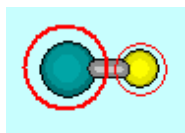
5. Del ボタン  
選択している原子 (太い丸で囲まれた原子) を消去する。原子を選択するには、該当する原子を単にクリックする。
6. - CH<sub>3</sub>, - C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ボタン  
置換を行うときの相当する置換基を設定する。
7. 置換基プルダウンメニュー  
置換を行うときの置換基を選択して設定する。
8. Rep ボタン  
, で選択した置換基で、選択している原子を置換する。
9. 元素プルダウンメニュー  
元素変更を行うときの元素を設定する。
10. Chng. ボタン  
選択している原子の元素を、 で設定した元素に変更する。

## 実験 1 分子の内部座標(Z-matrix)と構造最適化

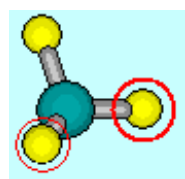
### I. メタンの作成と構造最適化

#### 1. メタンの作成とファイルの保存

- i. Winmostar の起動直後、またはファイルメニューから「新規」を選択した場合、分子表示ウィンドウには以下のように表示されている。



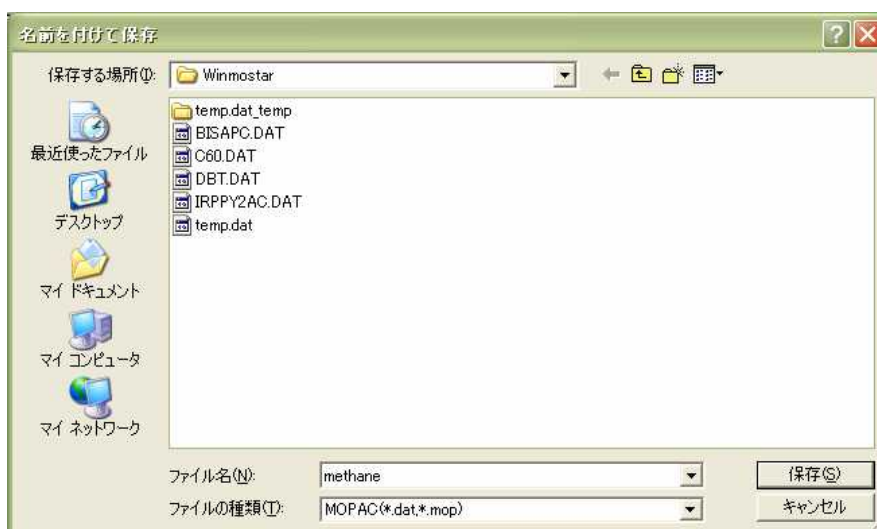
- ii. - CH<sub>3</sub> ボタンをクリックし、続いて炭素(暗緑色の部分)をクリックすると、メタンが表示される。



- iii. ファイルメニューから「名前を付けて保存」を選択する。

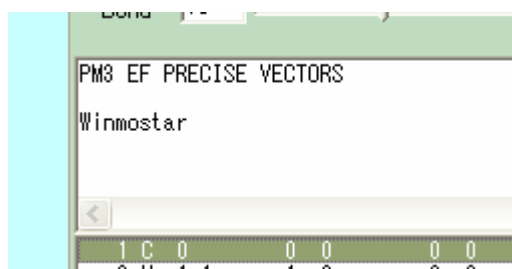


- iv. 適当な場所に、ファイル名「methane.dat」として保存する  
(注：ファイル名は"methane"だけを入力すればよい)



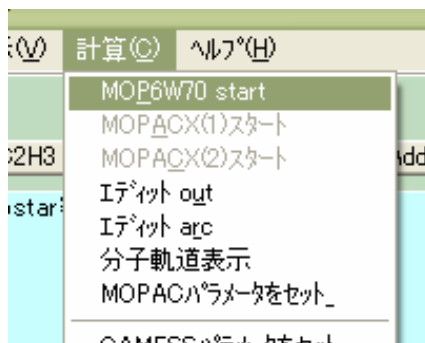
## 2. Z-Matrix の編集

- i. MOPAC 計算のキーワードのテキストエリア (1 行目) に「PM3 EF PRECISE VECTORS」と入力する。デフォルトのキーワードは、「計算」メニューの「MOPAC パラメータをセット」で設定することができる。

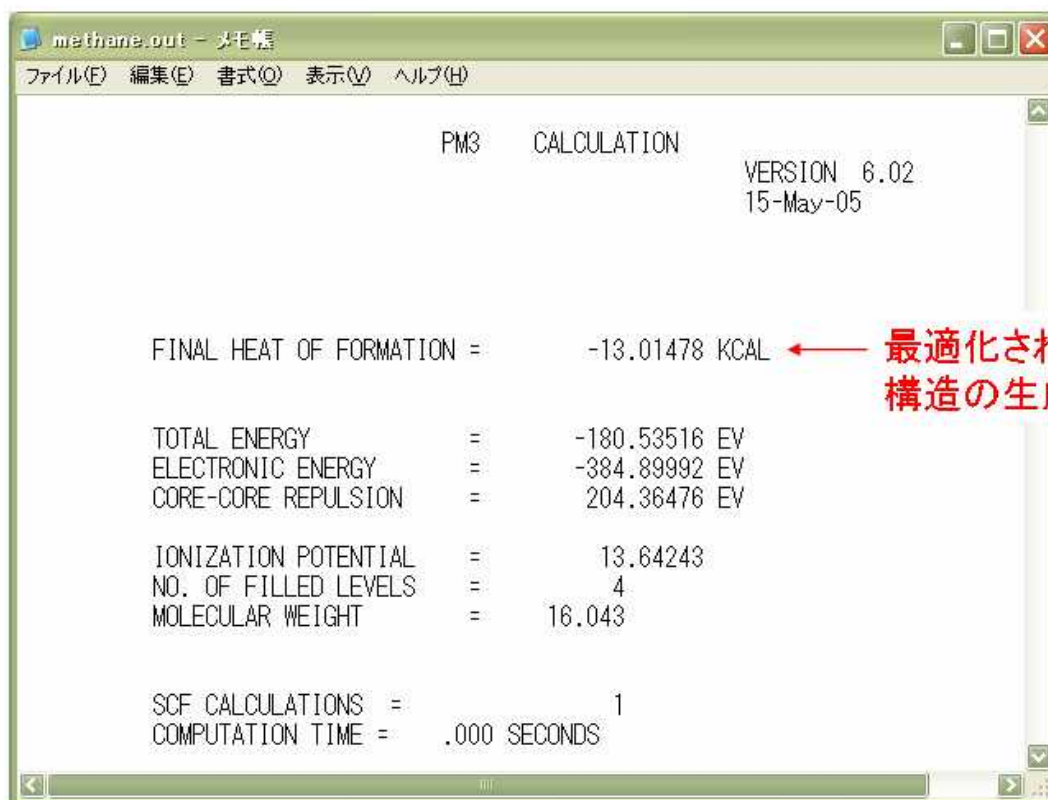


### 3. 計算の実行

- i. 計算メニューから、「MOP6W70 start」を選択し、計算を開始する。



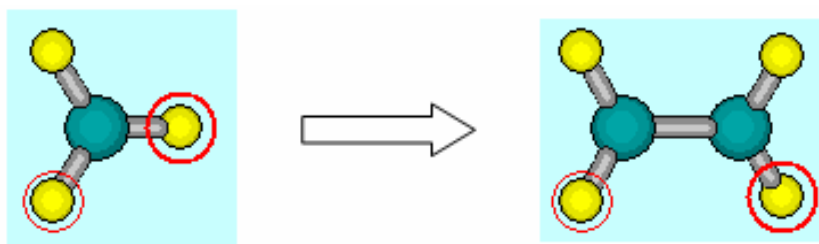
- ii. 計算が終了すると、「methane.out」が開かれる。使用されるテキストエディタは計算メニューの「パスの設定」 「エディター」で設定することができる。



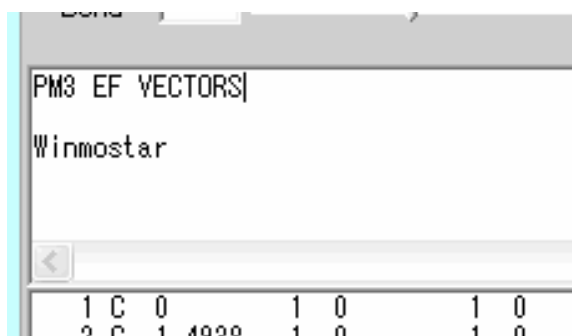
## II. 最適構造パラメータの計測

### 1. エチレン分子の最適化

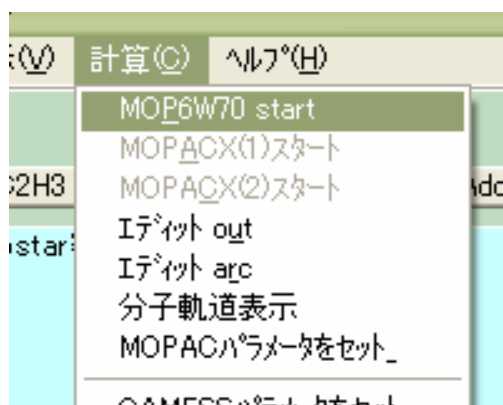
- i. ファイルメニューから、「新規」を選択する。
- ii. 置換基プルダウンメニューから「-CH<sub>2</sub>」を選択後、炭素を右クリックすると、CH<sub>3</sub>が現れる。次に、水素（黄色の部分）を右クリックすると、エチレンができる。



- iii. ファイルメニューから「名前を付けて保存」を選択し、「ethylene.dat」の名前で保存する。
- iv. MOPAC 計算のキーワードのテキストエリアに「PM3 EF VECTORS」と入力した後、ファイルを保存する。

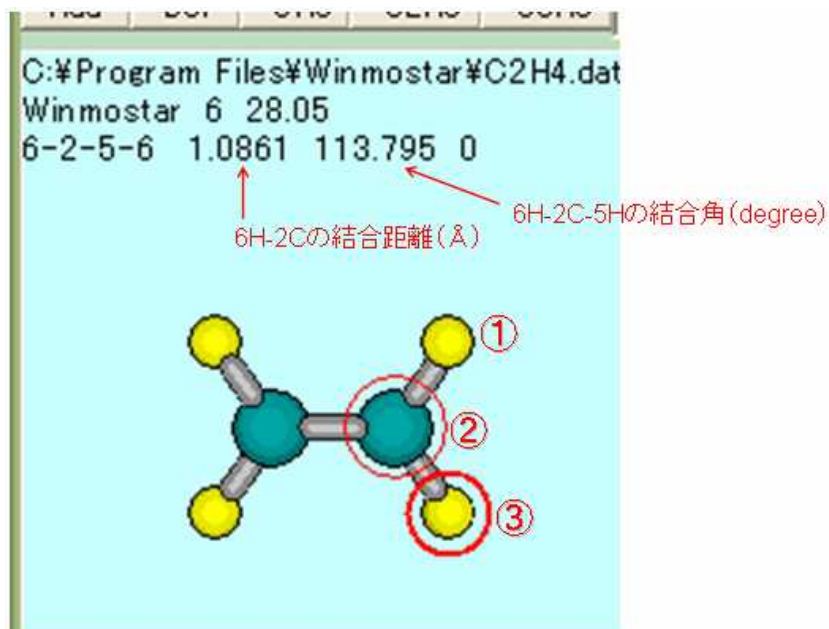


- v. 計算メニューから、「MOP6W70 start」を選択し、計算を開始する。



## 2. 構造パラメータの計測

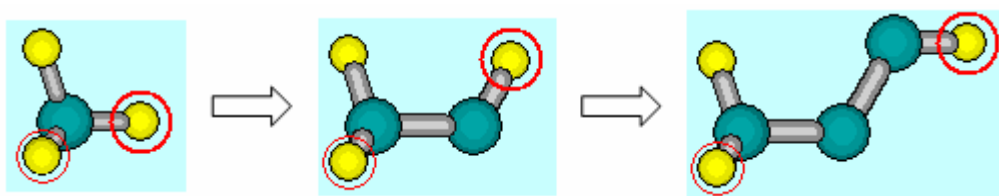
- i. H-C-H 角を計測するためには、図に示した順序で原子をクリックすると、画面の左上に、構造パラメータが表示される。



## III. 直線構造を有する分子の作成

### 1. プロピンの作成

- i. ファイルメニューから、「新規」を選択する。
- ii. -CH<sub>3</sub> ボタンをクリックし、続いて炭素を右クリックするとメタンが表示される。
- iii. 置換基プルダウンメニューから「-CH」を選択後、水素を右クリックする。さらに、選択されている水素を右クリックする。



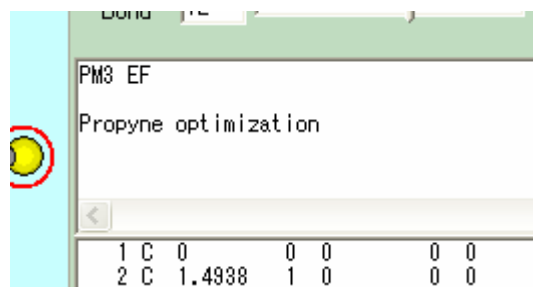
- iv. 6C と 7H の間の結合角を「180」に書き換え、Enter キーを押す。

1	C	0	1	0	1	0	1	0	0	0
2	C	1.4938	1	0	1	0	1	1	0	0
3	H	1.1	1	109	1	0	1	1	2	0
4	H	1.1	1	109	1	120	1	1	2	3
5	H	1.1	1	109	1	-120	1	1	2	3
6	C	1.4938	1	180	1	0	1	2	1	3
7	H	1.1	1	180	1	180	1	6	2	1

7	H	1.1	180	180	6	2	1
Debug	1	1	1				

- v. MOPAC 計算のキーワードのテキストエリアに「PM3 EF」、コメントのテキストエリア（3行目）に適切な内容を入力する。
- vi. ファイルメニューから「名前を付けて保存」を選択し、「propyne.dat」の名前で保存する。

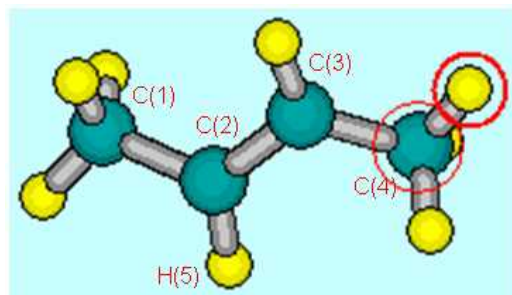


- vii. 計算メニューから、「MOP6W70 start」を選択し、計算を開始する。
- viii. 計算終了後、最適化された構造パラメータを確認する。
- ix. 表に生成熱を記入し、異性体間のエネルギー差を計算し、実測と比較する。

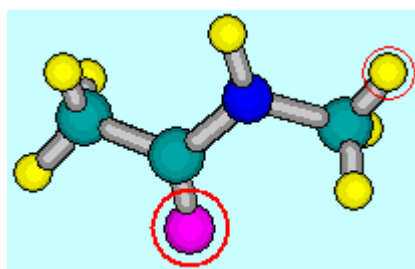
## IV. ヘテロ原子の導入

### 1. N-メチルアセトアミドの計算

- i. ファイルメニューから、「新規」を選択する。
- ii. trans-2-ブテンを作成する。



- iii. C(3)をクリックし、元素プルダウンメニューから窒素を選んだ後、Chng.ボタンをクリックして、炭素を窒素に変更する。クリックした原子の色が青に変わるので 窒素に変更されたことがわかる。
- iv. H(5)をクリックし、元素プルダウンメニューから酸素を選んだ後、Chng.ボタンをクリックして、水素を酸素に変更する。クリックした原子の色が赤に変化する。



- v. MOPAC 計算のキーワードのテキストエリアに「PM3 EF MMOK」、コメントのテキストエリア（3行目）に適切な内容を入力する。  
(この分子はアミド結合を有するので、キーワード「MMOK」を追加する。)
- vi. ファイルメニューから「名前を付けて保存」を選択し、「N-MeAcetoamide.dat」の名前で保存する。
- vii. 計算メニューから、「MOP6W70 start」を選択し、構造最適化計算を開始する。

## 実験 2 エチレン分子の振動解析

### I. 実行結果を再利用した振動解析

#### 1. 計算結果の読み込み

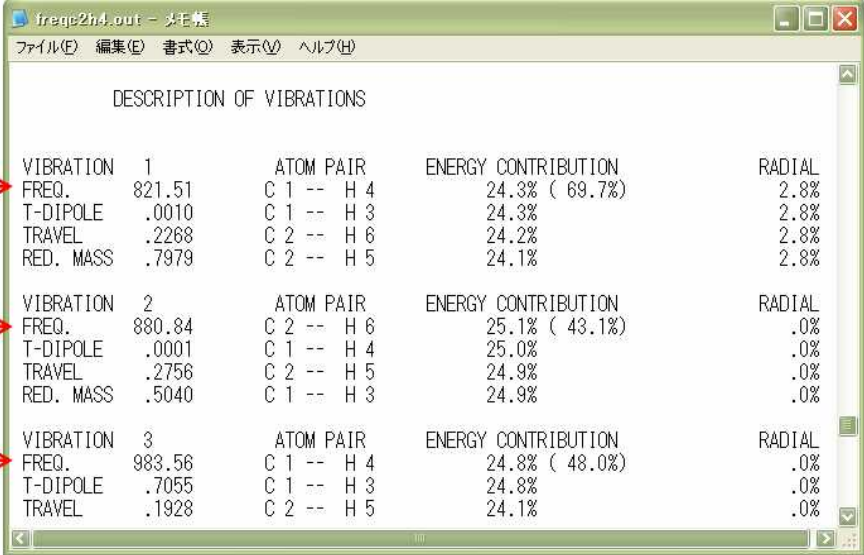
- i. ファイルメニューから「開く」を選択する。このとき、ファイルの種類「\*.arc」を選択する。



- ii. 「ethylene.arc」を選択し、「開く(O)」を選択する。
- iii. ファイルメニューから「名前を付けて保存」を選択し、freqc2h4.dat の名前で保存する。
- iv. キーワードとして「PM3 FORCE PRECISE」を設定する。
- v. 計算メニューから、「MOP6W70 start」を選択する。

## 2. 振動解析計算結果の確認

- i. 計算が終了すると、「freqc2h4.out」が開かれる。



DESCRIPTION OF VIBRATIONS				
VIBRATION	1	ATOM PAIR	ENERGY CONTRIBUTION	RADIAL
FREQ.	821.51	C 1 -- H 4	24.3% ( 69.7%)	2.8%
T-DIPOLE	.0010	C 1 -- H 3	24.3%	2.8%
TRAVEL	.2268	C 2 -- H 6	24.2%	2.8%
RED. MASS	.7979	C 2 -- H 5	24.1%	2.8%
VIBRATION	2	ATOM PAIR	ENERGY CONTRIBUTION	RADIAL
FREQ.	880.84	C 2 -- H 6	25.1% ( 43.1%)	.0%
T-DIPOLE	.0001	C 1 -- H 4	25.0%	.0%
TRAVEL	.2756	C 2 -- H 5	24.9%	.0%
RED. MASS	.5040	C 1 -- H 3	24.9%	.0%
VIBRATION	3	ATOM PAIR	ENERGY CONTRIBUTION	RADIAL
FREQ.	983.56	C 1 -- H 4	24.8% ( 48.0%)	.0%
T-DIPOLE	.7055	C 1 -- H 3	24.8%	.0%
TRAVEL	.1928	C 2 -- H 5	24.1%	.0%

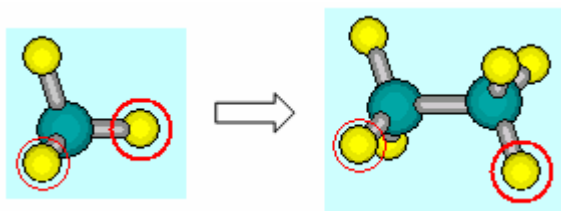
計算結果のアニメーションは、Winmostar のみではできない。

## 実験 3 エタンの C - C 軸回転ポテンシャルの評価

### I. 回転ポテンシャル障壁の計算の設定

#### 1. エタンの作成

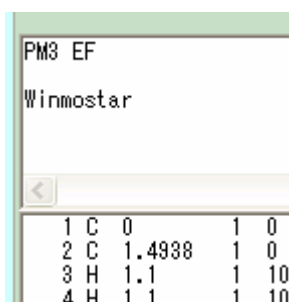
- ii. ファイルメニューから、「新規」を選択する。
- iii. - CH3 ボタンをクリックし、炭素を右クリックすると、CH<sub>4</sub>が現れる。次に水素を右クリックすると、エタンができる。



- iv. ファイルメニューから「名前を付けて保存」を選択し、「ethane.dat」の名前で保存する。

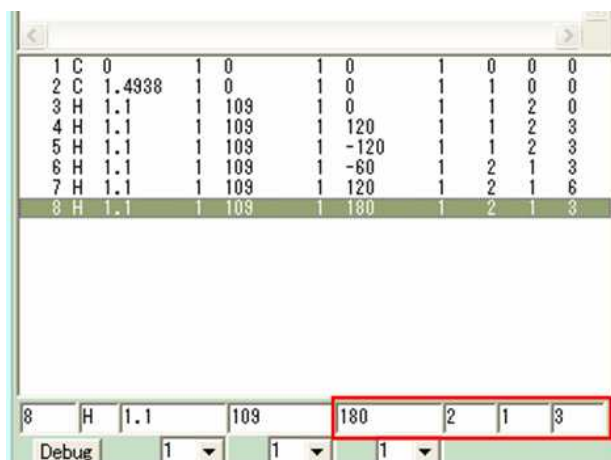
## 2. Z-Matrix の編集

- i. MOPAC 計算のキーワードのテキストエリアに「PM3 EF」を入力する。

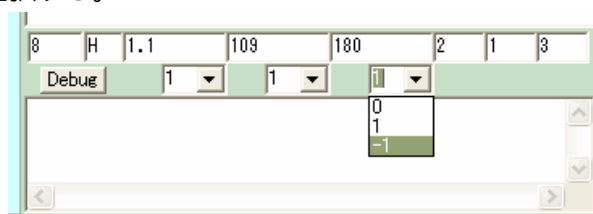


## 3. Minimum Energy Path 計算のための入力

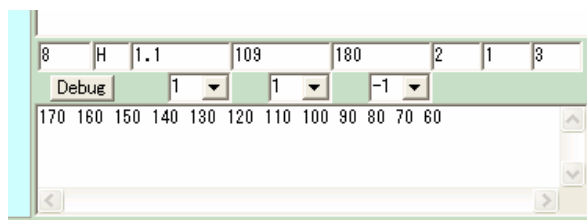
- i. 「8 H」の行をクリックし、その行を選択する。
- ii. 参照原子に「2 1 3」を入力し、二面角の値として「180」を入力する。



- iii. 二面角の最適化フラッグ欄の「」をクリックするとメニューが表示されるので、「-1」を選択する。



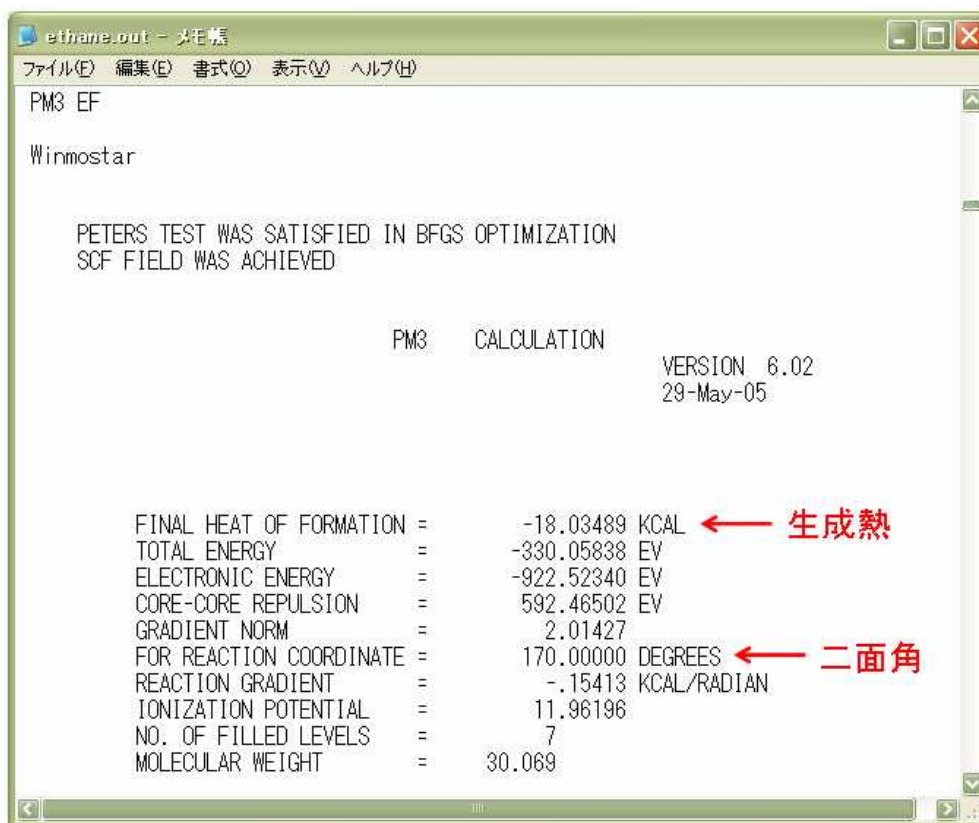
- iv. Additional data 欄に反応座標の値として、「170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60」を入力し、保存する。



- v. 計算メニューから、「MOP6W70 start」を選択し、実行する。

#### 4. 回転ポテンシャルの表示

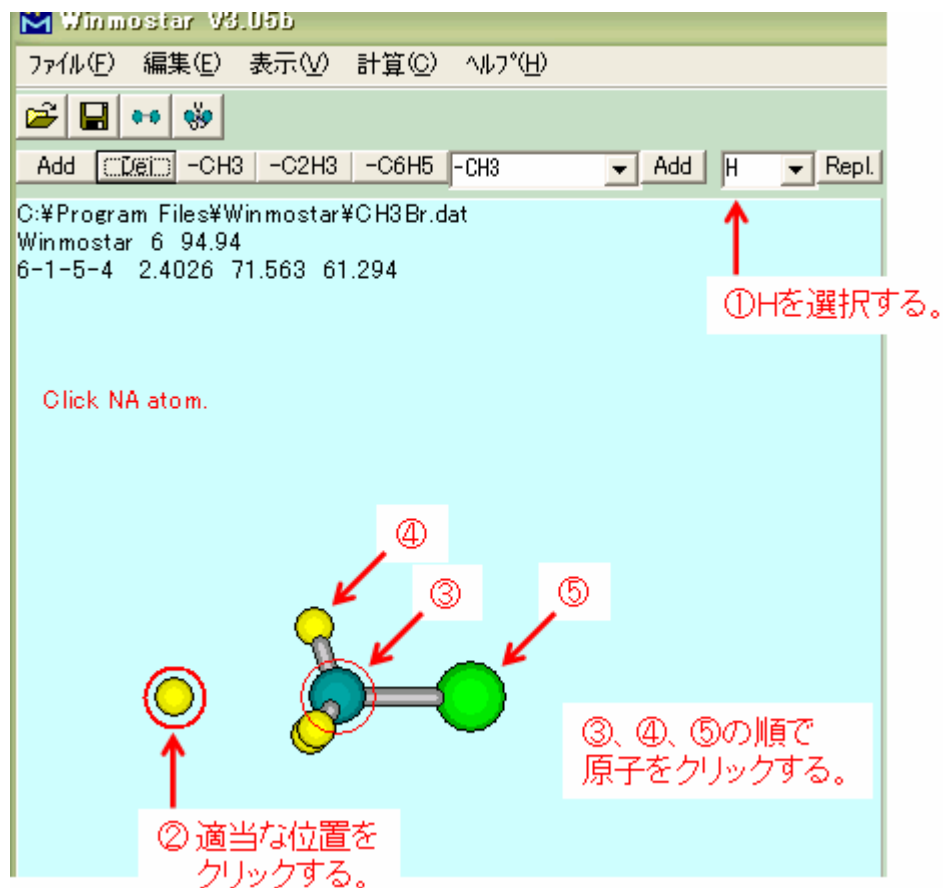
- i. 計算が終了すると、「ethane.out」が開かれる。



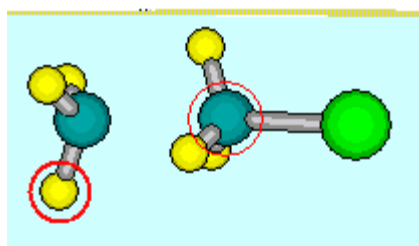
- ii. 出力ファイルから、角度と生成熱を抜き出し、Excel などに入力する。



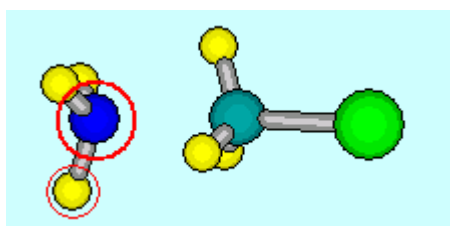
- ii. 下図に示したように、 ~ の操作を行う。この操作により、水素が Br の反対側に位置される。



- iii. -CH3 ボタンをクリックし、新たに置いた水素を右クリックする。



- iv. メチル基の炭素を窒素に変更する。

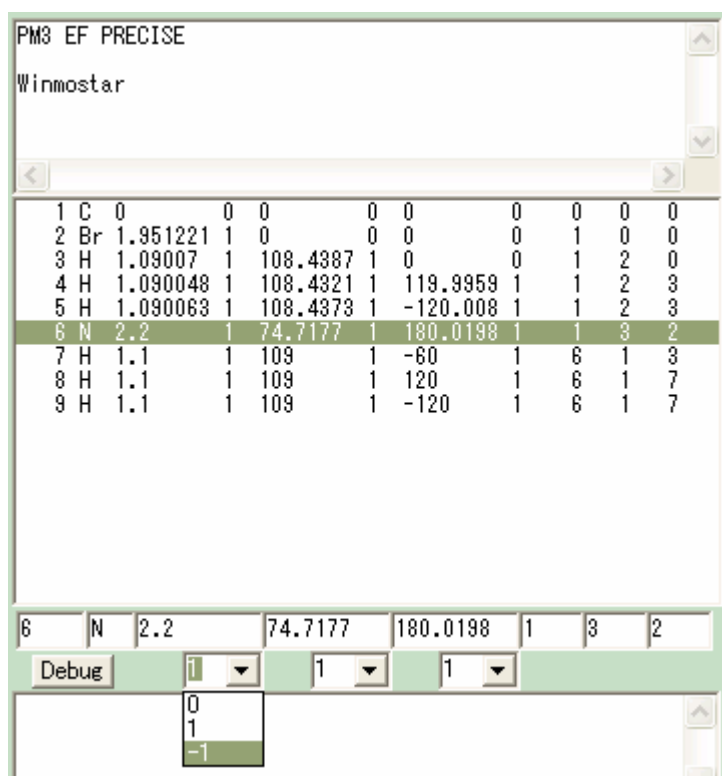


- v. 作成された分子を、「CH3BrNH3.dat」の名前で保存する。

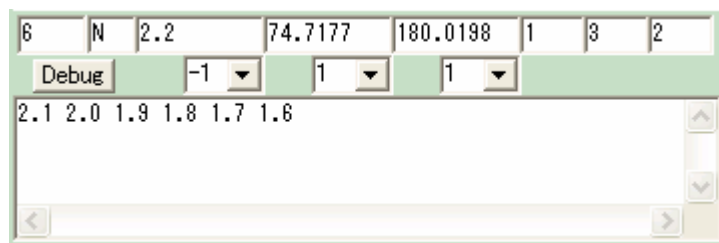
## II. 遷移状態の探索

### 1. Minimum Energy Path 計算の設定

- i. キーワードとして「PM3 EF PRECISE」を設定する。
- ii. 6N の行を選択し、結合距離を「2.2」、構造最適化フラグを「-1」に設定する。



- iii. Additional data 欄に、「2.1 2.0 1.9 1.8 1.7 1.6」の数値を入力し、保存する。



- iv. 計算メニューから、「MOP6W70 start」を選択する。

## 2. 出力の整理

- i. 計算が終了すると、「CH3BrNH3.out」が開かれる。

```

CH3BrNH3.out - メモ帳
ファイル(F) 編集(E) 書式(O) 表示(V) ヘルプ(H)
PM3 EF PRECISE

Winmostar

PETERS TEST WAS SATISFIED IN BFGS OPTIMIZATION
SCF FIELD WAS ACHIEVED

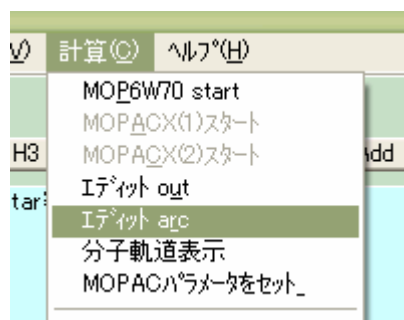
                PM3    CALCULATION
                                VERSION 6.02
                                05-Jun-05

FINAL HEAT OF FORMATION =      18.28598 KCAL ← 生成熱
TOTAL ENERGY           =     -726.05638 EV
ELECTRONIC ENERGY      =    -1841.96500 EV
CORE-CORE REPULSION     =     1115.90862 EV
FOR REACTION COORDINATE =      2.00000 ANGSTROMS ← 結合距離
REACTION GRADIENT       =     -38.86142 KCAL/ANGSTROM
IONIZATION POTENTIAL    =      9.68044
NO. OF FILLED LEVELS    =      11
MOLECULAR WEIGHT        =     111.969
SCF CALCULATIONS        =      7
COMPUTATION TIME       =    .031 SECONDS
  
```

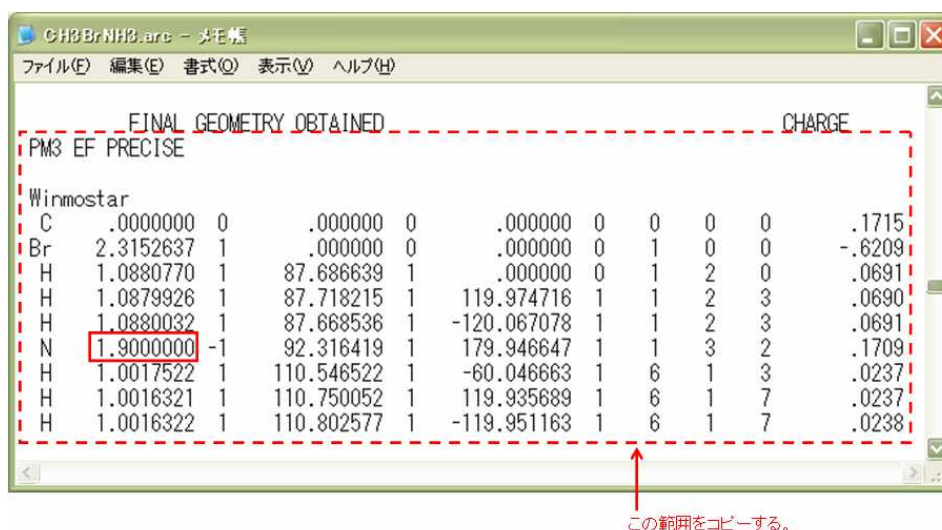
- ii. それぞれの結合距離におけるエネルギーを確認し、遷移状態に最も近いと思われる構造 ( $r=1.9 \text{ \AA}$ ) の見当をつける。

C-C 距離 ( )	生成熱(kcal)
2.2	10.147320
2.1	14.204860
2.0	18.285880
1.9	21.114990
1.8	19.920420
1.7	16.780040
1.6	13.253700

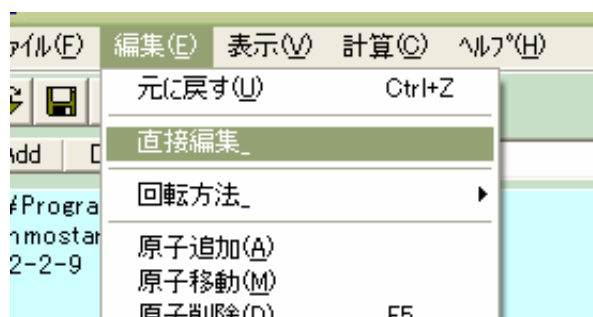
- iii. 計算メニューから、「エディット arc」を選択する。



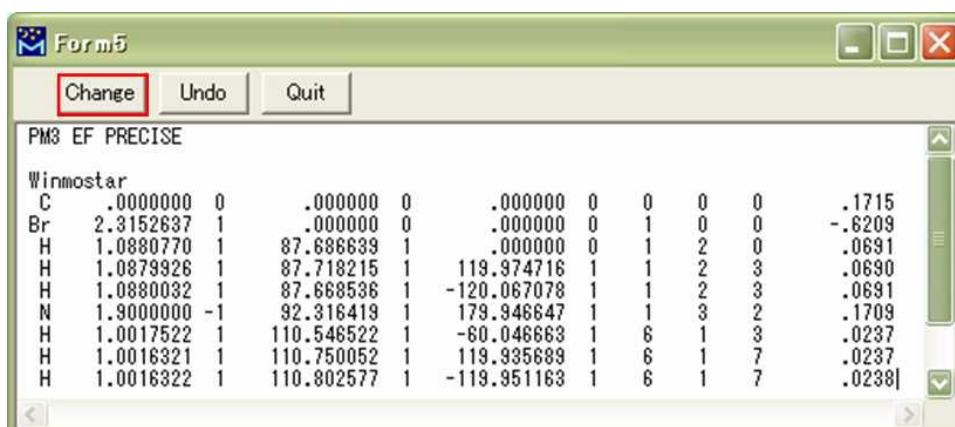
- iv. 「CH3BrNH3.arc」を開き、N-C 距離が「1.9」である構造データの範囲を選択してコピーする。



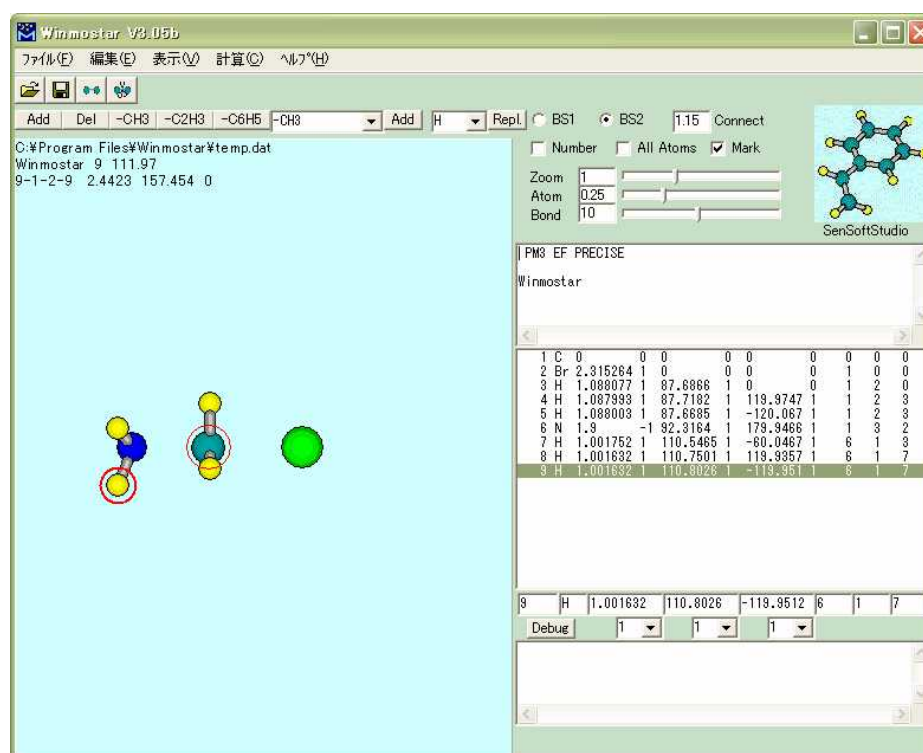
- v. エディタを閉じ、Winmostar のファイルメニューから、「新規」を選択する。
- vi. WinMostar の編集メニューから、「直接編集」を選択する。



- vii. コピーした座標の範囲を貼り付け、Change ボタンをクリックする。



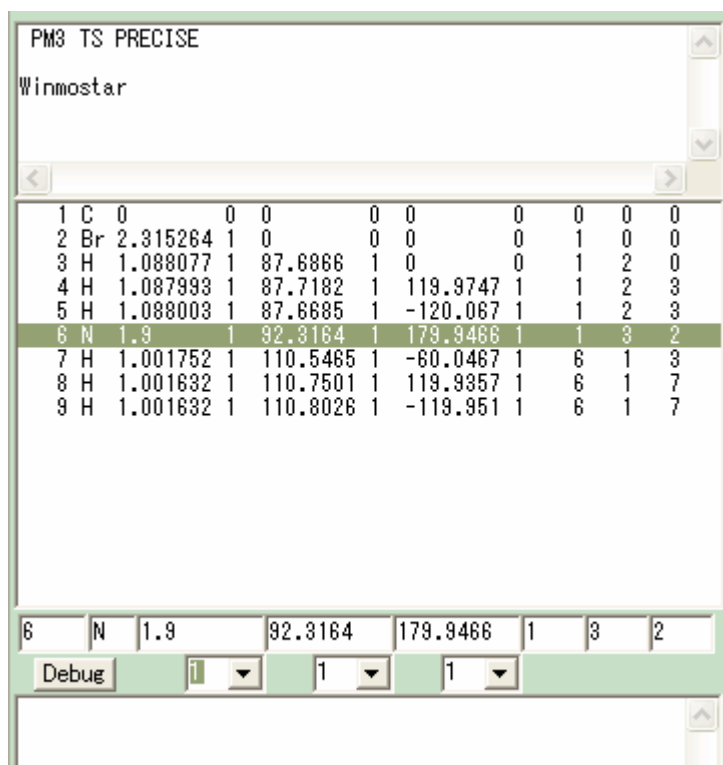
- viii. Quit ボタンをクリックしてウィンドウを閉じる。



- ix. ファイルメニューから「名前を付けて保存」を選択し、「ts.dat」の名前で保存する。

### 3. TS 計算のためのファイルの編集

- i. キーワードとして「PM3 TS PRECISE」を入力し、保存する。この時、C-N 距離の最適化フラッグ「-1」を「1」とすることを忘れない。



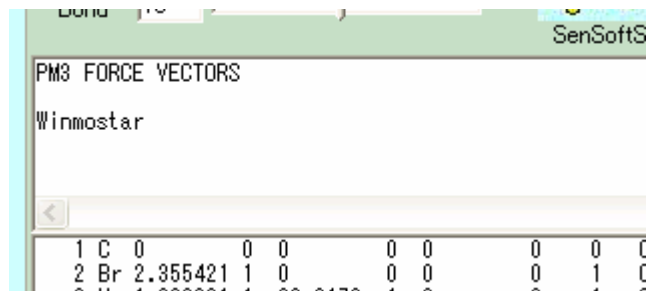
- ii. 計算メニューから、「MOP6W70 start」を選択する。

## III. 振動解析による遷移状態の確認と結果の整理

### 1. 遷移状態の振動解析

- i. ファイルメニューから「開く」を選択する。このとき、ファイルの種類「\*.arc」を選択する。
- ii. 「ts.arc」をクリックして選択した後、「開く」をクリックする。
- iii. ファイルメニューから「名前を付けて保存」を選択し、「freq.dat」の名前で保存する。

- iv. キーワードとして「PM3 FORCE VECTORS」を入力し、保存する。



- v. 計算メニューから、「MOP6W70 start」を選択する。

- vi. 計算が終了すると、「freq.out」が開かれる。

The screenshot shows a window titled "freq.out - 基座" with a menu bar (File, Edit, Format, View, Help) and the text "MASS-WEIGHTED COORDINATE ANALYSIS". Below this is a table with columns "ROOT NO." and "1", "2", "3", "4", "5", "6". The first row is highlighted with a red dashed box and labeled "基準振動" (Reference Vibration).

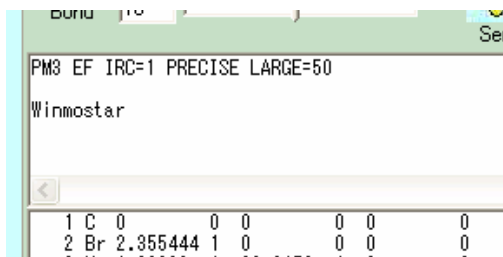
ROOT NO.	1	2	3	4	5	6
基準振動	-603.02420	143.37496	205.29020	205.34527	283.61208	748.86819
1	-.89915	.00002	.00000	-.00004	.28776	.00002
2	-.00002	.00040	-.13033	.73863	-.00001	-.10113
3	.00005	-.00170	.73865	.13031	.00016	-.13749
4	.14235	-.00021	.00009	.00001	-.50579	-.00004
5	.00001	-.00010	.03098	-.17558	.00000	.00716
6	.00000	.00041	-.17558	-.03098	-.00002	.00970
7	.07399	-.00003	.00380	-.02153	.06744	.04048

- vii. 得られた基準振動のなかで、ただ一つだけ負の固有値（虚の振動数）を有するものがあることを確認する。

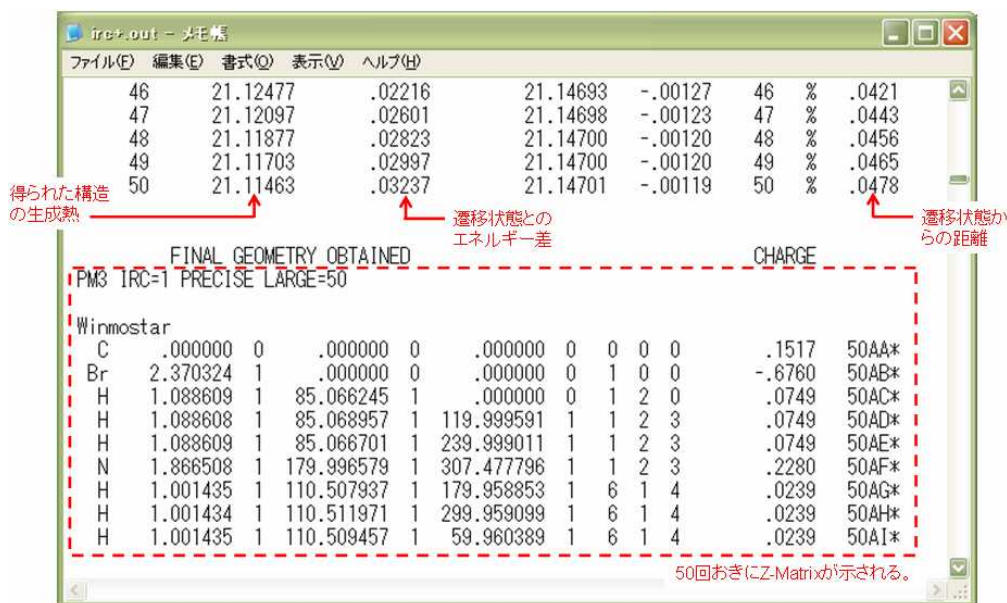
## 2. 反応座標の計算と計算結果

- i. ファイルメニューから「開く」を選択する。このとき、ファイルの種類「\*.arc」を選択する。
- ii. 「ts.arc」をクリックして選択した後、「開く」をクリックする。

- iii. ファイルメニューから「名前を付けて保存」を選択し、「irc+.dat」の名前で保存する。
- iv. キーワードとして「PM3 IRC=1 PRECISE LARGE=50」を入力し、保存する。



- v. 計算メニューから、「MOP6W70 start」を選択する。
- vi. 計算が終了すると、「irc+.out」が開かれる。
- vii. エネルギーとIRCの距離を50回おき(キーワード:LARGE=50)に抜き出す。



- viii. ファイルメニューから「開く」を選択する。このとき、ファイルの種類「\*.arc」を選択する。
- ix. 「ts.arc」をクリックして選択した後、「開く」をクリックする。
- x. ファイルメニューから「名前を付けて保存」を選択し、「irc-.dat」の名前で保存する。

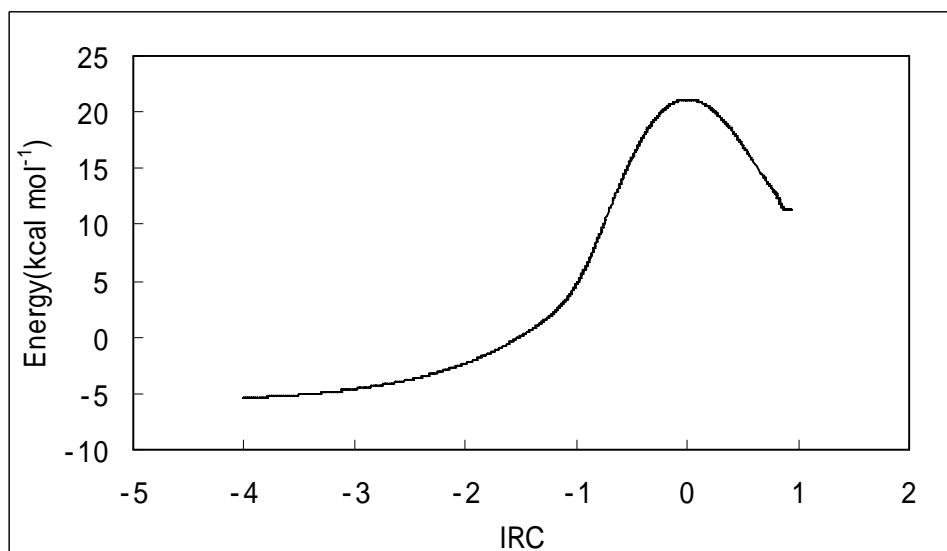
- xi. キーワードとして「PM3 IRC=-1 PRECISE LARGE=50」を入力し、保存する。

```
PM3 IRC=-1 PRECISE LARGE=50
Winmostar
1 C 0 0 0 0 0 0 0 0
2 Br 2.355444 1 0 0 0 0 0 1
3 H 1.08806 1 86.0153 1 0 0 0 1
```

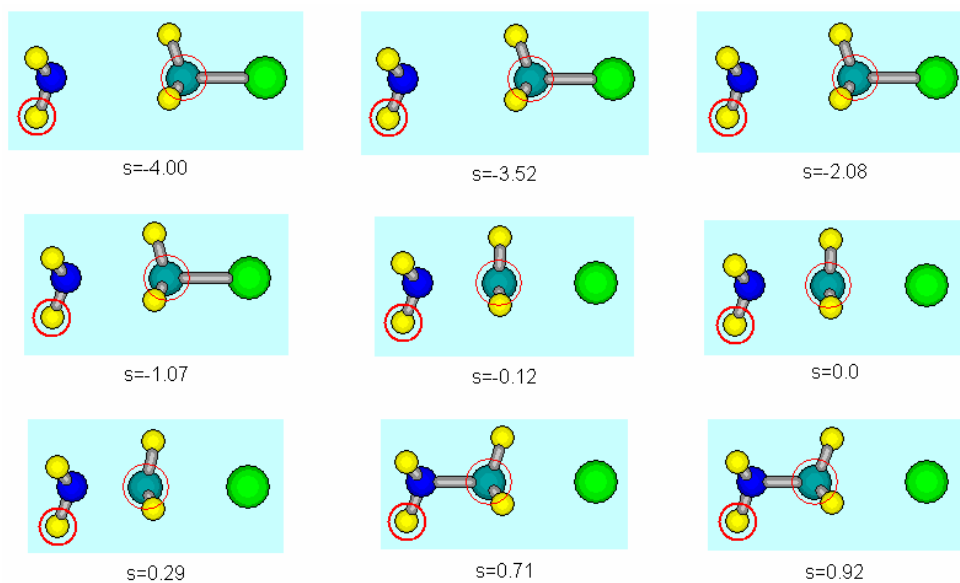
- xii. 計算メニューから、「MOP6W70 start」を選択する。
- xiii. 計算が終了すると、「irc-.out」が開かれる。
- xiv. エネルギーと IRC の距離を 50 回おきに抜き出す。

### 3. IRC に沿ったエネルギーと構造変化

- i. 表計算ソフトウェアなどを用いて、抜き出したデータをグラフ化する。  
「遷移状態からの距離」を x 軸に、相当する構造の生成熱を y 軸とする。



- ii. IRC 計算により得られた Z-Matrix を用いて、反応座標に沿った構造変化を  
図示することができる。

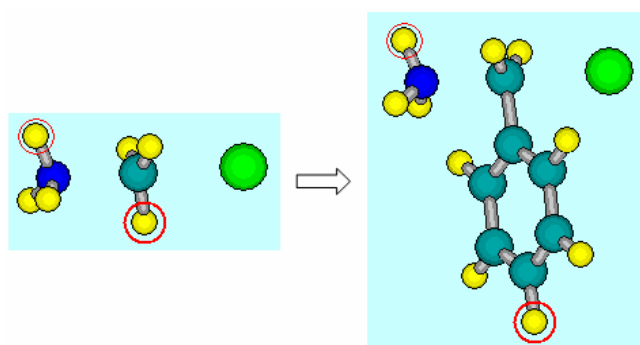


## 実験 5 置換基効果の評価

### I. Menshutkin 反応の置換基効果の評価

#### 1. メチル基のベンジル基への変更

- i. 計算済みのメンシュトキン反応 ( $\text{CH}_3\text{Br} + \text{NH}_3$ ) の遷移状態構造 (ts.arc) を読み込む。
- ii. 「3 H」を「-C6H5」に変更する。



- iii. キーワードとして「PM3 TS PRECISE」を入力し、「Phts.dat」の名前で保存する。
- iv. 計算メニューから、「MOP6W70 start」を選択する。

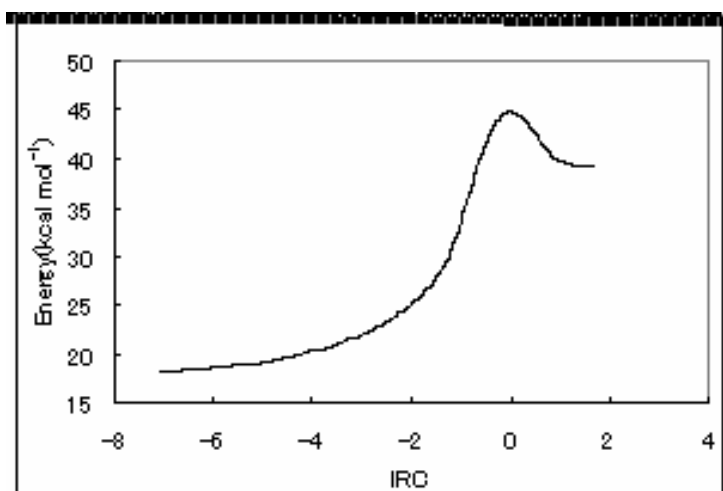
## 2. 計算結果の確認と IRC 計算

- i. キーワードとして「PM3 FORCE VECTORS」を入力し、「freqPhts.dat」の名前で保存する。
- ii. 計算メニューから、「MOP6W70 start」を選択する。
- iii. 計算が終了すると、「freqPhts.out」が開かれる。
- iv. 得られた基準振動のなかで、ただ一つだけ負の固有値（虚の振動数）を有するものがあることを確認する。

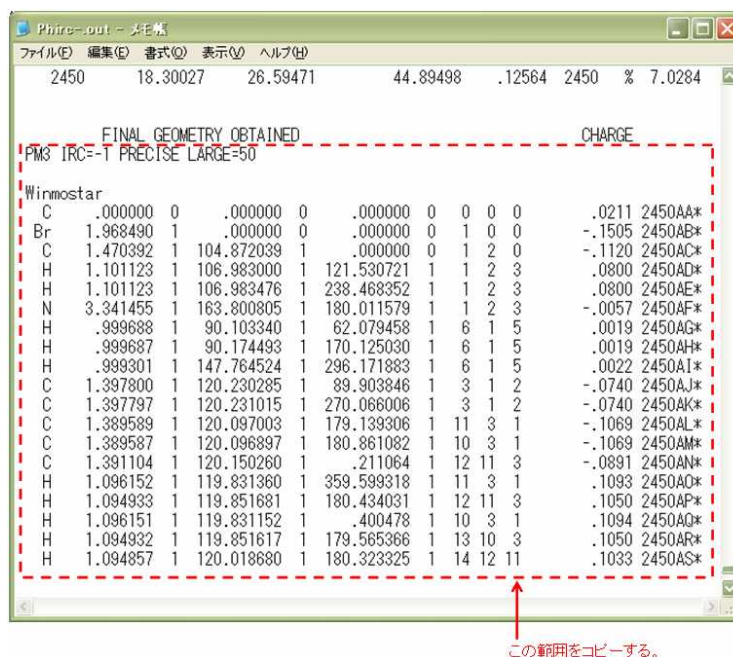
ROOT NO.	1	2	3	4	5	6
基準振動	-502.73786	47.61265	76.22905	99.31991	146.17221	159.06564
1	.30339	.00006	.01875	.00001	-.00342	.00002
2	.01625	.00010	.03551	-.00021	-.04178	-.00001
3	.00002	-.02872	.00017	.00497	.00003	-.09422
4	-.01663	.00009	.02725	-.00010	-.00075	.00003
5	-.00196	-.00019	-.05897	.00019	.02418	-.00002
6	.00000	.02699	-.00012	-.00008	-.00002	.01970
7	.02866	.00014	.03191	.00008	.03908	-.00002

- v. ファイルメニューから「開く」を選択する。このとき、ファイルの種類「\*.arc」を選択する。
- vi. 「Phts.arc」をクリックして選択した後、「開く」をクリックする。
- vii. ファイルメニューから「名前を付けて保存」を選択し、「Phirc+.dat」の名前で保存する。
- viii. キーワードとして「PM3 IRC=1 PRECISE LARGE=50」を入力し、保存する。

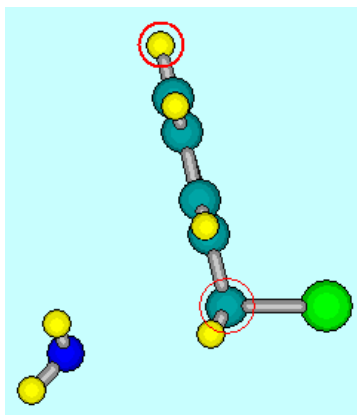
- ix. 計算メニューから、「MOP6W70 start」を選択する。
- x. 計算が終了すると、「Phirc+.out」が開かれる。
- xi. エネルギーと IRC の距離を 50 回おき( キーワード:LARGE=50) に抜き出す。
- xii. 同様に、キーワード「PM3 IRC=-1 PRECISE LARGE=50」の計算を、ファイル名「Phirc-.dat」として実行し、エネルギーと IRC の距離を 50 回おきに抜き出す。



- xiii. 「Phirc-.out」から、最後に抜き出された座標をコピーする。



- xiv. エディタを閉じ、ファイルメニューから、「新規」を選択する。
- xv. 編集メニューから、「直接編集」を選択する。
- xvi. コピーした座標の範囲を貼り付け、Change ボタンをクリックする。
- xvii. Quit ボタンをクリックする。



- xviii. キーワードとして「PM3 EF PRECISE」を入力し、「PhircR.dat」の名前で保存する。
- xix. 計算メニューから、「MOP6W70 start」を選択する。
- xx. 計算が終了すると、「PhircR.out」が開かれる。
- xxi. 生成熱 ( 16.75424 kcal/mol ) を確認し、遷移状態の生成熱 ( 44.78670 kcal/mol ) との差から、活性化エネルギー ( 28.0 kcal/mol ) を求める。

```

PhircR.out - 状態
ファイル(E) 編集(E) 書式(O) 表示(V) ヘルプ(H)
                PM3  CALCULATION
                VERSION 6.02
                19-Jul-05

FINAL HEAT OF FORMATION = 16.75424 KCAL

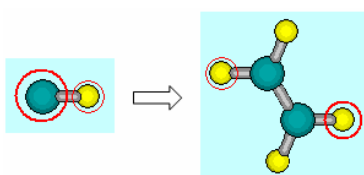
TOTAL ENERGY      = -1499.29491 EV
ELECTRONIC ENERGY = -6723.67052 EV
CORE-CORE REPULSION = 5224.37561 EV
  
```

## 実験6 反応解析 (Diels- Alder 反応)

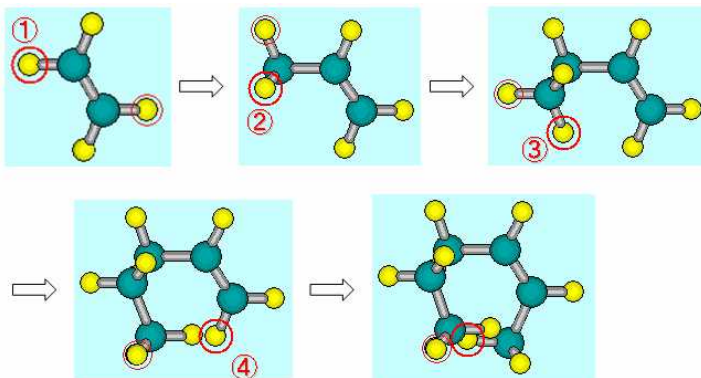
### I. Diels-Alder 反応の遷移状態の探索

#### 1. シクロヘキセンの作成

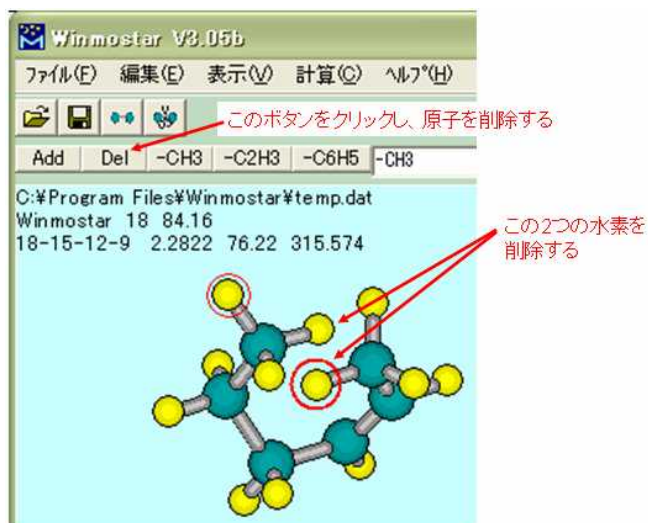
- i. - C2H3 ボタンをクリックした後、炭素を右クリックしてエチレンの構造を作成する。



- ii. ~ の順に、メチル基を4つ付加する。



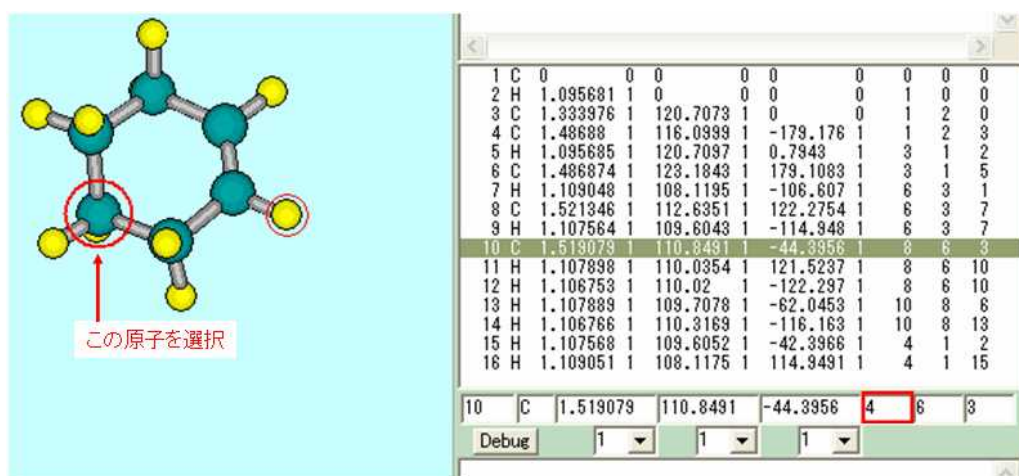
- iii. 不必要な水素が見えるように分子を回転させ、2つの水素を消去する。



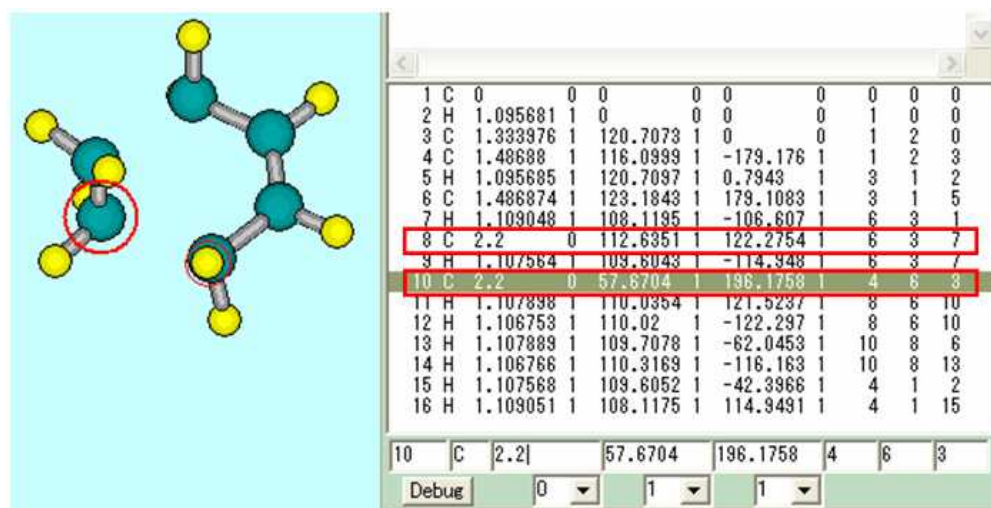
- iv. cyclohexene.dat の名前で保存する。このときキーワードの AM1 を PM3 に変更しておく。
- v. 計算メニューから、「MOP6W70 start」を選択する。

## 2. 遷移状態 (TS) 構造の作成

- i. 「10 C」の参照原子の 1 番目を「4」に設定する。

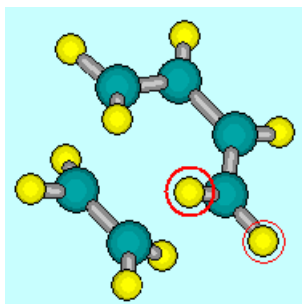


- ii. 「8 C」と「10 C」の他の炭素原子との間の結合距離を「2.2」とし、最適化フラッグを「0」にする。



- iii. 計算方法を AM1 から PM3 に変更し、prechts.dat の名前で保存する。

- iv. 計算メニューから、「MOP6W70 start」を選択する。



### 3. 遷移状態の最適化と振動解析による確認

- i. 「8 C」と「10 C」の最適化フラッグを「1」に戻す。

1	C	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	H	1.094951	1	0	0	0	0	1	0	0
3	C	1.425827	1	118.225	1	0	0	1	2	0
4	C	1.35755	1	121.2526	1	171.0699	1	1	2	3
5	H	1.094949	1	118.2306	1	-0.0118	1	3	1	2
6	C	1.357551	1	119.9159	1	171.2045	1	3	1	5
7	H	1.086618	1	121.9251	1	-172.909	1	6	3	1
8	C	2.2	1	98.6964	1	110.6664	1	6	3	7
9	H	1.095577	1	120.9223	1	-161.151	1	6	3	7
10	C	2.2	1	71.1193	1	-112.408	1	4	6	3
11	H	1.089157	1	88.759	1	123.003	1	8	6	10
12	H	1.088645	1	88.5115	1	-122.903	1	8	6	10
13	H	1.088647	1	121.4845	1	-100.197	1	10	8	6
14	H	1.08916	1	121.4855	1	-159.287	1	10	8	13
15	H	1.086615	1	121.9251	1	2.0037	1	4	1	2
16	H	1.09558	1	120.921	1	161.1346	1	4	1	15

10	C	2.2	71.1193	-112.4085	4	6	3
Debug							
		1	1	1			

- ii. キーワードとして「PM3 TS PRECISE」を入力し、chts.dat の名前で保存する。
- iii. 計算メニューから、「MOP6W70 start」を選択する。設定が正しければ遷移状態 (TS) が得られる。
- iv. 計算終了後、キーワードを「PM3 FORCE VECTORS」とし、chfreq.dat の名前で保存する。
- v. 計算メニューから、「MOP6W70 start」を選択する。
- vi. 計算が終了すると、「chfreq.out」が開かれる。

- vii. 得られた基準振動のなかで、ただ一つだけ負の固有値（虚の振動数）を有するものがあることを確認する。

ROOT NO.	1	2	3	4	5	6
基準振動	-932.94638	151.23662	269.40978	270.87090	390.39696	418.28657
1	-.00215	-.01260	.03020	-.01520	-.04664	.01469
2	.04375	-.02500	-.02152	-.01026	-.02539	-.00478
3	.00117	.01561	.05974	-.08848	-.01805	-.08738
4	-.00250	-.01261	.03055	-.01575	-.04384	.01487
5	-.01210	-.06272	.00174	-.01820	.04453	.01144
6	.05202	.04288	.11483	-.20971	-.06214	-.30057
7	.03594	.02785	.00280	-.01674	-.04628	-.00373