

DFT 計算によるコレスタンの立体異性体の解析

(京大工¹・京大院工²・京大福井センター³・山口大理⁴・JST さきがけ⁵) ○温 祐貴¹・佐藤 啓文^{2,3}・齊藤 諒介^{4,5}・東 雅大²

The Analysis of Stereoisomers of Cholestane with DFT Calculation (¹*Faculty of Engineering, Kyoto Univ.*, ²*Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.*, ³*Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto Univ.*, ⁴*Faculty of Science, Yamaguchi Univ.*, ⁵*JST PREST*) ○Yuki Nukumi¹, Hirofumi Sato^{2,3}, Ryosuke Saito^{4,5}, Masahiro Higashi²

Cholestane (Fig.1) is formed by diagenesis of cholesterol in the geosphere. Cholestane in the geosphere has four major stereoisomers, and the existence ratios of the stereoisomers are important indicators to know the environment of the geosphere. In particular, cholestane is used to evaluate the maturity of petroleum source rocks. However, it is unclear whether the ratios of stereoisomers are kinetically or thermodynamically governed. In this study, we analyzed the existence ratios of stereoisomers of cholestane in thermodynamic control by using the density functional theory. We used the B3LYP-D3(BJ) and M06-2X functionals with the 6-31G** basis set. The existence ratios of stereoisomers were calculated considering all possible conformations arising from the five C-C single bonds of the side chain. The calculated existence ratio of stereoisomers on 20th carbon and that on 14th and 17th carbons are in good agreement with the limits in the geosphere. Therefore, the existence ratios of stereoisomers in the geosphere are considered to be thermodynamically governed. We will also show the factors determining the ratios in the presentation.

Keywords : Cholestane; DFT Calculation; Thermodynamic Control; Stereoisomer; Diagenesis

コレスタン(Fig. 1)は地圏中で、コレステロールから続成作用により生成される。地圏中のコレスタンには、主に4つの立体異性体が存在することが知られており、その立体異性体の存在比は地圏の環境を知るための重要な指標となる。特に、コレスタンは石油根源岩の熟成度評価に利用される。しかし、その存在比が速度論支配か熱力学支配のどちらで得られるかは不明であった。そこで本研究では、密度汎関数理論を用いて、コレスタンの立体異性体の熱力学支配における存在比を解析した。汎関数としてB3LYP-D3(BJ)およびM06-2X、基底関数として6-31G**を用い、コレスタンの側鎖にある5つのC-C単結合から生じる全ての配座を考慮して立体異性体の存在比を算出した。その結果、コレスタンの20番目の炭素や14番目と17番目の炭素上の立体異性体の存在比は、地圏中の極限值とよく一致した。したがって、地圏中の立体異性体の存在比が熱力学支配で得られると考えられる。当日は、立体異性体の存在比を決める要因についても発表する予定である。

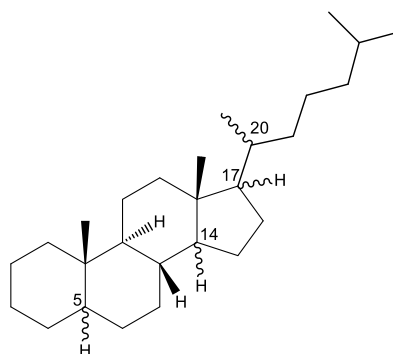


Fig. 1. Structure of cholestane.