

第九十八回日本学士院受賞者略歴

恩賜 日本学士院賞 受賞者 諸熊奎治



略歴	生年	専攻学科学目
昭和九年七月	昭和九年七月	理論化学・計算化学
昭和三年三月	昭和三年三月	京都大学工学部工業化学科卒業
同 三八年三月	同 三八年三月	京都大学大学院工学研究科博士課程修了
同 四二年九月	同 四二年九月	工学博士
同 四六年九月	同 四六年九月	米国ロチェスター大学助教教授
同 五一年二月	同 五一年二月	分子科学研究所教授
同 六三年一〇月	同 六三年一〇月	総合研究大学院大学教授
平成 五年一月	平成 五年一月	米国エモリー大学ウィリアムヘンリーエマーソン教授
同 五年四月	同 五年四月	分子科学研究所名誉教授
同 七年四月	同 七年四月	総合研究大学院大学名誉教授
同 七年七月	同 七年七月	国際量子分子科学アカデミー・プレジデント
同 一八年九月	同 一八年九月	米国エモリー大学名誉教授
同 一八年九月	同 一八年九月	京都大学福井謙一記念研究センター・リサーチリーダー（現在に至る）

工学博士諸熊奎治氏の「分子の構造・機能・反応設計に関する理論的研究」に対する授賞審査要旨

1. はじめに

量子理論の化学への応用は、方法論の目覚ましい進歩と電子計算機の性能向上によって、簡単な分子系から複雑な分子系へと発展し、精度も著しく向上して新しい発展期を迎えている。

諸熊氏は、福井謙一博士の学風を継ぐ後継者として、また量子分子科学の国際的リーダーとして、この分野の進歩に主導的役割を果たしてきた。同氏の研究は、新しい強力な方法論の開発に加え、対象となる分子系も蛋白質などの巨大分子を含み、多岐に亘っているが、ここでは以下に示す三つのテーマにまとめ、それぞれについて代表的な研究例を取り上げて説明する。

2. 炭素ナノ構造体の理論的研究

フラーレン、ナノチューブなどの炭素ナノ構造体は、その斬新な構造と機能が注目され多くの研究が行われているが、炭素がどのよ

うにして高熱条件下でフラーレンやナノチューブに至るのか、その原理は全く解っていない。諸熊氏は最近、電子理論と分子動力学理論を融合した方法によりフラーレンの生成過程を研究し、小さな炭素の自己集合によってまず熱励起したジャイアントフラーレンが生成し、それが熟成中にC₂を放出してC₆₀に至る「shrinking hot giant fullerene」機構を発表して、国際的に注目された。

3. エネルギー・グラジエント法の展開と化学反応設計の理論的研究

諸熊氏は、化学反応の機構と経路を研究するための強力な方法論であるエネルギー・グラジエント法を展開して大気反応や燃焼反応などの複雑な反応系に応用した。これにより化学反応の設計が「絵解き」をできるように容易に行えるようになり、世界中で広く使われている。また、この方法を用いて、当時まったく未解明であったウイルキンソン触媒やオレフィン重合触媒などの遷移金属錯体による均一系触媒反応の反応機構を系統的に研究し、その機構を明らかにした。

さらにこの画期的な成果を進展させ、計算化学によって触媒の機能を予測する方法を開発し、新しい触媒の開発に利用できるように示した。この均一系触媒の理論設計の手法は、化学工業各社で広く

使われ、オレフィン重合触媒など各種触媒の開発に重要な貢献をした。

4. オニオム (ONIOM) 法の開発とその複雑分子系への応用

多くの重要な化学現象を支えている分子系はしばしば巨大分子系であり、従来の理論的シミュレーション法には、適用限界と信頼度の相克からくる大きな限界があった。諸熊氏は、巨大分子系をいくつかの領域にわけ、機能の本質を担う重要な領域には精度の高い方法を、それほど重要でない領域には計算の容易な方法を組み合わせ、使う新しい方法、ONIOM法を開発し、複雑分子系の理論的研究に新しい面を切り開いた。この方法は極めてフレキシブルな方法であり、内外の多数の研究者によって、均一系および不均一系触媒の理論設計、未だ合成されていない巨大分子の化学的性質の予測、高選択性有機合成の反応設計、ナノクラスターの分子設計と反応設計、金属酵素の構造と反応性の相関研究等に広く使われ、従来の方法では得られなかった新しい成果を挙げつつあり、今後益々重要性を増すものと考えられる。

5. おわりに

以上に述べた諸熊氏による分子の理論的研究は永年世界をリード

し、同氏はその業績により国際量子分子科学アカデミーメダル、日本化学会賞、シユレーディングメダル、福井メダルなどを受賞している。また、世界的な理論科学者の組織である量子分子科学アカデミーのプレジデントも二期にわたって務めた。

その卓越した研究業績は日本学士院賞受賞に値する。

参考文献

- (1) Molecular-Orbital Studies of Hydrogen Bonds. An Ab Initio Calculation for Dimeric H₂O. K. Morokuma and L. Pedersen. *J. Chem. Phys.*, **48**, 3275-3282 (1968).
- (2) A New Energy Decomposition Scheme for Molecular Interactions within the Hartree-Fock Approximation. K. Kitaura and K. Morokuma. *Int. J. Quant. Chem.*, **10**, 325-340 (1976).
- (3) A Theoretical Study on the Mechanism of Electronic to Vibrational Energy Transfer in Hg(⁷P) + CO Collisions. S. Kato, R. L. Jaffe, A. Komornicki and K. Morokuma. *J. Chem. Phys.*, **78**, 4567-4580 (1983).
- (4) Ab Initio MO Study of the Full Catalytic Cycle of Olefin Hydrogenation by the Wilkinson Catalyst RhCl(PR)₃. C. Daniel, N. Koga, J. Han, X. Y. Fu and K. Morokuma. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3773-3787 (1988).
- (5) Ab Initio Potential Energy Surfaces and Trajectory Studies of A-Band Photodissociation Dynamics: CH₃I* → CH₃+I and CH₃+I*. Y. Amatatsu, S. Yabushita and K. Morokuma. *J. Chem. Phys.*, **94**, 4858-4876 (1991).
- (6) ONIOM: A Multilayered Integrated MO + MM Method for Geometry Optimizations and Single Point Energy Predictions. A Test for Diels-Alder Reactions and Pt(P(-Bu))₂ + H₂ Oxidative Addition. M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber and K. Morokuma. *J. Phys. Chem.*, **100**,

- 19357-19363 (1996).
- (7) A Combined Ab Initio MO-MM Study on Isotacticity Control in Propylene Polymerization with Silylene-Bridged Group 4 Metallocenes. C₃ Symmetric and Asymmetric Catalysts. T. Yoshida, N. Koga and K. Morokuma, *Organometallics*, **15**, 766-777 (1996).
- (8) Theoretical Predictions and Single Crystal Neutron Structural Study on the Reaction of Dihydrogen with the Dinuclear Dinitrogen Complex of Zirconium. H. Basch, D.G. Musaev, K. Morokuma, M.D. Fryzuk, J.B. Love, W.S. Seidel, A. Albinati, T. Koetzle, W.T. Klooster, S.A. Mason and J. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 523-528 (1999).
- (9) The Mechanism of the Methane → Methanol Conversion Reaction Catalyzed by Methane Monooxygenase (MMO): A Density Functional Study. H. Basch, K. Mogi, D.G. Musaev and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **21**, 7249-7256 (1999).
- (10) Predominance of Non-equilibrium Dynamics in the Photodissociation of Ketene in the Triplet State. A. L. Kaledin, J. Seong and K. Morokuma, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 2731-2737 (2001).
- (11) From C₂ Molecules to Self-Assembled Fullerenes in Quantum Chemical Molecular Dynamics. S. Irlé, G. Zheng, M. Elstner and K. Morokuma, *Nano Letters*, **3**, 1657-1664 (2003).
- (12) How Many Methyl Groups in [η²-C₃Me₆H_{3-n}]-Zr[(η²-η¹-η²-N₂)] are Needed for Dinitrogen Hydrogenation? A Theoretical Study. P. Bobadova-Parvanova, Q. Wang, K. Morokuma and D.G. Musaev, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 7101-7103 (2005).
- (13) Computational Insights into the Mechanism of Radical Generation in B₁₂-dependent Methylmalonyl-CoA Mutase. R.A. Kwiecień, I.V. Khavrutskii, D.G. Musaev, K. Morokuma, R. Banerjee and P. Paneth, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1287-1292 (2006).
- (14) Combining Quantum Mechanics Methods with Molecular Mechanics Methods in ONIOM. T. Vreven, K.S. Byun, I. Komáromi, S. Dapprich, J.A. Montgomery Jr., K. Morokuma and M.J. Frisch, *J. Chem. Theo. Comp.*, **2**, 815-826 (2006).
- (15) Is Protein Surrounding the Active-Site Critical for Hydrogen Peroxide Reduction by Selenoprotein Glutathione Peroxidase (GPx)? An ONIOM Study. R. Prabhakar, T. Vreven, M.J. Frisch, K. Morokuma and D.G. Musaev, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 13608-13613 (2006).
- (16) The C₆₀ Formation Puzzle "Solved": QM/MD Simulations Reveal the Shrinking Hot Giant Road of the Dynamic Fullerene Self-Assembly Mechanism. S. Irlé, G. Zheng, Z. Wang and K. Morokuma, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 14531-14545 (2006).
- (17) Theory and Experiment Agree: SWNT Caps Grow Catalyst-Free with Chirality Preference on SiC. S. Irlé, Z. Wang, G. Zheng, K. Morokuma and M. Kusunoki, *J. Chem. Phys.*, **125**, 044702/1-5 (2006).
- (18) Does Dinitrogen Hydrogenation Follow via Different Mechanism on [(η¹-C₃MeH)₂Zr]₂(η²-η¹²-η²-N₂) and {[(Ph)P(CH₃SiMe₂NSiMe₂CH₃)₂]Zr]₂(η²-η¹²-η²-N₂) Complexes? A Computational Study. P. Bobadova-Parvanova, Q. Wang, D. Quinoneiro-Santiago, K. Morokuma and D.G. Musaev, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11391-11403 (2006).