

$C_{60}R_n$ ($n = 0-30$) の NMR ピーク比及びピーク数の網羅的予測

樋田 竜男*, 内田 勝美, 石井 忠浩, 矢島 博文

東京理科大学 理学部応用化学科, 〒 162-8601 東京都新宿区神楽坂

*e-mail: tatsuo@toida.jp

(Received: October 31, 2005; Accepted for publication: February 6, 2006; Published on Web: August 18, 2006)

C_{60} の 30 箇所の二重結合へ付加基を導入した時に得られる任意の誘導体に対する NMR スペクトルのピーク強度とピーク数を計算するプログラムツールを開発した。このツールは、一付加体が C_2 もしくは C_{2v} 対称である任意の構造の付加基、およびフラレンを構成する原子に対して、区別不能な原子団を数え上げることができる。このツールにより、任意の付加基が *cis-1* 以内に入らないケースに於いて、考えられる全誘導体の NMR スペクトルのピーク強度とピーク数のリストが求められた。また、ピーク強度を最も簡単な比であらわしたとき、区別可能なピークパターンを数え上げ、それぞれに含まれる付加パターンのリストを作成した。なお、使用した計算モデルの妥当性は bis(4-methoxyphenyl)methano[60]fullerene 2 付加体の *trans-1* 及び *e* 異性体の実測値を以って裏付けられた。

キーワード: フラレン, 多付加体, NMR

1 緒言

I_h-C_{60} フラレン (以下 C_{60}) の多付加体は、 C_{60} 中心と付加基を結ぶベクトルの作りうる角度が限定的であることからナノスケールにおける構造制御高分子を構築するビルディングブロックとしての応用が期待される [1]。しかしながら工学的応用の為には様々な付加基が様々な角度を持つ各種多付加体を効率的に単離特定しなくてはならない。既に 2 付加体に関しては多くの知見が得られているが [2] それ以上の付加数に関しては誘導体の数が 2 付加体より多いにもかかわらず、報告の数は 2 付加体ほど多くない。これは多付加体の異性体が多すぎて単離が困難であり、かつ単離後も NMR 等による構造特定が困難であることが理由として挙げられる。中でも NMR による構造特定には前提として網羅的なピーク強度比とピーク数の予測が必要である為、多付加体の特定には利用しづらい場合が多い。

そもそも多付加体の NMR スペクトルとは、たとえ同じ付加数であっても、付加基の置かれた磁気的環境等の僅かな違いから区別することが出来るものであ

る。このとき構造は化学シフトの値から推測することも出来るが、通常はピーク強度比とピーク数に基づいて行われる。例えば CH_2 基の 2 付加体は、*e* 異性体と *trans-1* 異性体のみが 1H -NMR から直接区別可能であり、それ以外の異性体は化学シフトこそ異なれども、ピーク数と積分比に違いは見られず、構造を決定することは難しい。勿論この推論を行う前提には、予め 2 付加体の全異性体のピーク強度比とピーク数の予測が為されている必要がある。この作業は付加数と共に急速に困難となり、コンピュータによる網羅的な解析が望まれる。

近年、計算機とアルゴリズムの発達により、NMR スペクトルの予測には目を見張るものがある。しかしながら、 C_{60} 多付加体に関して、その繊細な遮蔽効果の違い等を再現するほど精緻は極めておらず、仮に可能であっても最終的な構造決定には考え得る全誘導体の予測データが予め必要であることには変わらない。そうでなくとも現在のところ、全ての誘導体をカバーするピーク強度比とピーク数の予測すら得られていないのが実情である。

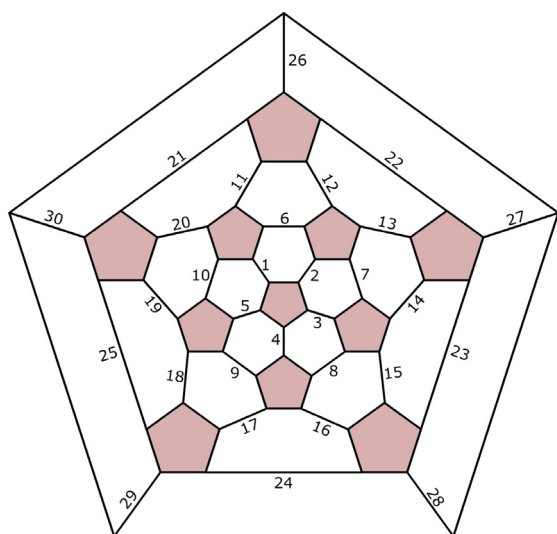


Figure 1. Numbering system of hex-hex double bond on C_{60} in this work.

このような現状を踏まえ、本研究では C_{60} 多付加体の到達可能な全誘導体のピーク強度比とピーク数を求める為のプログラムツールを提供し、実際に幾つかの制約条件の下、区別可能なピークパターンを網羅的に求めることを目的とした。

2 解析ツール

解析は入力された構造 ID に対して、区別可能な原子団が何個ずつあるかを数え上げることによって行われた。構造 ID とは C_{60} 多付加体の付加パターンを表す値であり、Figure 1 の n 番目の二重結合に付加している場合、 n 桁目が 1 であるとして定義された 8 桁の 16 進数である [3]。例えば、Figure 1 の 1,8,21 に付加した 3 付加体の構造 ID は 2 進数で

00 0000 0001 0000 0000 0000 1000 0001

であり、16 進数であらわすと 0x0010 0081 となる。

2.1 アルゴリズム

多付加体分子を構成する原子が区別可能かどうかは RTS 変換により確認した。RTS 変換は 5 個の R_r 変換 (基準とする五員環周りの 5 回回転操作 ($r = 0 \dots 4$, $r = 0$ は恒等変換)) と 12 個の T_t 変換 (基準とする五員環を 12 個の五員環へ写す操作 ($t = 0 \dots 11$, $t = 0$ は恒

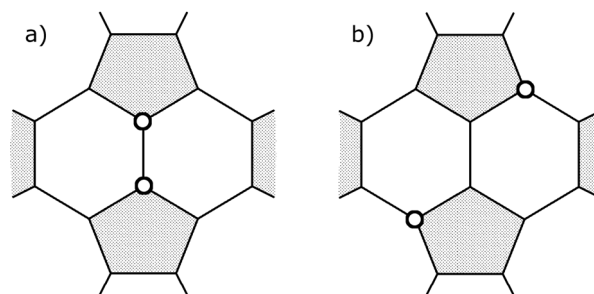


Figure 2. Marking positions of a) C_{2v} and b) C_2 .

等変換) と 2 個の S_s 変換 (基準とするボンドを鏡面として左右入れ替える 2 個の対称操作 ($s = 0 \dots 1$, $s = 0$ は恒等変換) の直積で表される 120 通りの合成写像 $R_r \circ T_t \circ S_s$ であり、従来は C_{60} のボンドを元として変換していた [3]。今回は新たに C_{60} の原子を元として、それぞれへ記されたマークがどの原子に写されるかの対応規則として RTS 変換を構築した。

このツールでは 1 付加体が C_2 対称、または C_{2v} 対称となる付加基で作られる多付加体のピークパターンを求めることが出来る。 C_{2v} 対称の場合は付加する二重結合の両端の原子をマークし (Figure 2a)、それらのマークの位置が $R_r \circ T_t \circ S_s$ により不変であった全ての (r, t, s) を求め、区別不可能な位置のリストを作成した。これらの (r, t, s) は C_2 対称の場合には $R_r \circ T_t \circ S_s$ が不変とならないものも含まれる。そこで、 C_2 対称の場合は付加する二重結合よりトランス位置の 2 原子にマークし (Figure 2b)、 C_2 対称の場合に求めた (r, t, s) の中から $R_r \circ T_t \circ S_s$ がマーク位置を変えないものだけを抽出することで区別不可能な位置のリストを作成した。

なお、今回の計算は付加位置の対称性にのみ着目して行っているため、付加基間の相互作用等による歪みは分子のネットワークポロジの対称性を下げないものと仮定している。また、計算は付加基と C_{60} に分けて行った。全てのプログラムは Windows XP / Microsoft Visual C++ 6.0 で開発された [4]。

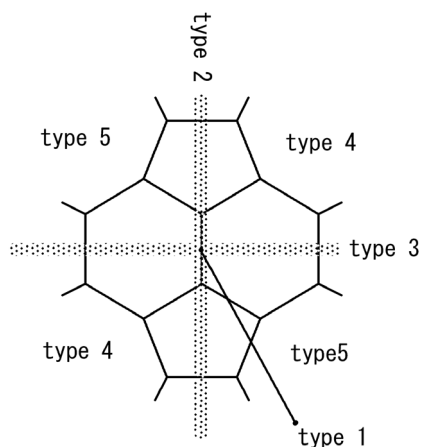


Figure 3. Positions of atomic group. Any addend must be classified in 5 types in this figure.

2.2 計算対象の原子団

このツールでは次に述べる 2 種類の原子団の $^1\text{H-NMR}$ や $^{13}\text{C-NMR}$ のピーク強度とピーク数を算出することが出来る。

一つ目は付加基を構成する原子団である。通常この type の原子団は $^1\text{H-NMR}$ により識別される。このツールは広く一般的な付加基のピーク数とピーク強度を求めるべく付加基の構造は任意とし、ただ原子団の位置を以って付加基を表現する。その位置とは対称性から Figure 3 に示す 5 種類とし、即ち原子団が C_{60} 中心 C_0 と付加位置の二重結合中点 C_M を結ぶ線上に存在するときこれを type 1 とし、そうでない場合、原子団が C_0 と二重結合を含む平面上に存在するとき type 2 とし、 C_0 と二重結合の二等分面を含む平面上に存在するとき type 3 とし、これら二平面で区切られる 4 つの領域を $C_M C_0$ 方向から見て第一第三象限に存在するとき type 4 とし、第二第四象限に存在するとき type 5 とした。

二つ目は C_{60} を構成する原子団である。通常この type の原子団は $^{13}\text{C-NMR}$ により識別される。60 個の炭素原子は全て type 6 として分類した。

さて、これらの分類に際し、原子団の位置の空間的または時間的精度がどこまで要求されるかは不明瞭だが、今回は予想される平均位置をもとに分類するものとした。たとえば単結合回りの原子団の転位は FT-NMR の緩和時間より十分に短時間でされるものとし、その平均位置を以って原子団の位置とした。

この様に C_{60} 多付加体の原子は全て type 1~6 に分

類することが出来る。これらの type 毎に原子団が互いに区別可能か識別し、ピーク強度とピーク数を任意の付加数 $n=0-30$ に対して求めることが出来る。ただし 1 付加体が C_{2v} 対称の場合は type 4 と type 5 は区別してはいけない。この論文では具体例として任意の付加基が *cis*-1 以内に入らないケースに於いて考えられる全誘導体 1070 種類 (鏡像異性体を区別すると 2018 種類 [3]) の NMR スペクトルのピーク強度とピーク数のリストを求めた。

3 結果

実用上の観点から type 1 ~ 5 のピーク強度は最も単純な比、いわゆる積分比で表現した。得られたピーク比とピーク数の対から構成されるピークパターン情報は誘導体ごとに求められ、時として異なる付加数や異性体でも全く相似なピークパターンを示す場合もある。今回は type 4,5 を持たない付加基 (たとえば CH_2)、type 4,5 を持つが 1 付加体が C_{2v} となる付加基、または C_2 となる付加基の計 3 種類に対して、区別可能なピークパターン (PID) の一覧を求め、各構造 ID がどのピークパターンに属するかを求めた。また、同じピークパターンが何種類の区別可能な付加パターン (但し鏡像異性体は区別しない) で見られるかを引用回数 C として付加数ごとに集計した。最後に $^{13}\text{C-NMR}$ の C_{60} 由来のピークを調べる目的で、type 2, 6 を持つ付加基を仮定して同様の計算を行った。

3.1 type 4,5 を持たない付加基

原子団 type 4,5 を持たない付加基に対して、考えられる全ての付加パターンに対応するピークパターンを求めた。

$^{13}\text{C-NMR}$ を考慮して type 6 の付加パターンも区別の手がかりとすると、1070 種類の誘導体は 92 通りのピークパターンに分類された [4]。同じピークパターンに異なる付加数が含まれるケースは見られなかった。

$^1\text{H-NMR}$ のみの解析を考慮して type 6 の付加パターンを利用しない場合、誘導体は 68 通りのピークパターンに分類された (Table 1)。同じピークパターンに異なる付加数が含まれるケースは幾つか見られた。各ピークパターンに属する構造 ID を Table 2 に列挙する。ただし、2,5,11,20,31,44,54 番目のピークパターンに属する付加数 2,3, ..., 8 の構造 ID は冗長を嫌い省略した。

Table 1. NMR peak patterns of $C_{60}R_n$ with type 1,2 and 3 atomic group. PID: peak pattern index. C: citation counts (counts of derivatives that have same peak patterns) Σ : sum of total citations. 0-10: citation counts for each number of addends. Type 1-5: (peak proportion, peak counts) for each atomic group.

PID	C	Σ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	type1	type2	type3	type4	type5
0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
1	10	0	1	1	1	2	1	3	0	0	0	0	1	(1, 1)	(2, 1)	(2, 1)		
2	9	0	0	5	1	2	0	1	0	0	0	0	0	(1, 1)	(1, 2)	(1, 2)		
3	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2)	(1, 2),(2, 1)	(1, 2),(2, 1)		
4	5	0	0	0	4	0	0	1	0	0	0	0	0	(1, 1),(2, 1)	(2, 3)	(1, 2),(2, 2)		
5	36	0	0	0	15	0	0	21	0	0	0	0	0	(1, 3)	(1, 6)	(1, 6)		
6	7	0	0	0	4	0	0	2	0	0	1	0	0	(1, 1),(2, 1)	(2, 3)	(2, 3)		
7	2	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 1),(2, 1)	(1, 2),(2, 2)	(2, 3)		
8	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 1),(2, 1)	(2, 1),(4, 1)	(2, 3)		
9	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 1),(2, 1)	(2, 3)	(2, 1),(4, 1)		
10	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 1)	(1, 2)	(2, 1)		
11	75	0	0	0	0	69	0	0	0	6	0	0	0	(1, 4)	(1, 8)	(1, 8)		
12	16	0	0	0	0	13	0	2	0	1	0	0	0	(1, 2)	(1, 4)	(1, 4)		
13	2	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2),(2, 1)	(2, 4)	(1, 4),(2, 2)		
14	7	0	0	0	0	7	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2),(2, 1)	(1, 2),(2, 3)	(1, 2),(2, 3)		
15	3	0	0	0	0	2	0	0	0	1	0	0	0	(1, 2),(2, 1)	(2, 4)	(2, 4)		
16	2	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2)	(1, 4)	(1, 2),(2, 1)		
17	2	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2)	(1, 2),(2, 1)	(1, 4)		
18	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2),(2, 1)	(1, 4),(2, 2)	(2, 4)		
19	2	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	(1, 2)	(2, 2)	(2, 2)		
20	183	0	0	0	0	0	183	0	0	0	0	0	0	(1, 5)	(1,10)	(1,10)		
21	10	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0	0	0	(1, 1),(2, 2)	(2, 5)	(1, 2),(2, 4)		
22	15	0	0	0	0	0	14	0	0	0	0	1	0	(1, 1),(2, 2)	(2, 5)	(2, 5)		
23	3	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	(1, 3),(2, 1)	(1, 2),(2, 4)	(1, 4),(2, 3)		
24	2	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	(1, 1),(4, 1)	(2, 1),(4, 2)	(2, 1),(4, 2)		
25	2	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	(1, 3),(2, 1)	(1, 4),(2, 3)	(1, 2),(2, 4)		
26	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	(1, 1)	(2, 1)	(1, 2)		
27	5	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	(1, 1),(2, 2)	(1, 2),(2, 4)	(2, 5)		
28	3	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	(1, 1),(2, 2)	(2, 5)	(2, 3),(4, 1)		
29	3	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	(1, 1),(2, 2)	(2, 3),(4, 1)	(2, 5)		
30	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	(1, 1),(2, 2)	(2, 3),(4, 1)	(2, 3),(4, 1)		
31	262	0	0	0	0	0	0	262	0	0	0	0	0	(1, 6)	(1,12)	(1,12)		
32	12	0	0	0	0	0	0	12	0	0	0	0	0	(1, 2),(2, 2)	(1, 2),(2, 5)	(1, 2),(2, 5)		
33	4	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	(1, 2),(2, 2)	(2, 6)	(1, 4),(2, 4)		
34	3	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	(1, 3)	(1, 6)	(1, 4),(2, 1)		
35	3	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	(1, 2),(2, 2)	(2, 6)	(2, 6)		
36	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	(1, 2),(4, 1)	(2, 2),(4, 2)	(2, 2),(4, 2)		
37	2	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	(1, 1),(2, 1)	(2, 1),(4, 1)	(2, 1),(4, 1)		
38	3	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	(1, 3)	(1, 4),(2, 1)	(1, 6)		
39	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	(1, 4),(2, 1)	(1, 4),(2, 4)	(1, 4),(2, 4)		
40	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	(1, 2),(2, 2)	(2, 6)	(2, 4),(4, 1)		
41	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	(1, 3)	(1, 4),(2, 1)	(1, 4),(2, 1)		
42	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	(1, 2),(2, 2)	(2, 4),(4, 1)	(2, 6)		
43	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	(1, 3)	(2, 3)	(2, 3)		
44	204	0	0	0	0	0	0	0	204	0	0	0	0	(1, 7)	(1,14)	(1,14)		
45	18	0	0	0	0	0	0	0	18	0	0	0	0	(1, 1),(2, 3)	(2, 7)	(2, 7)		
46	5	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	(1, 3),(2, 2)	(1, 2),(2, 6)	(1, 4),(2, 5)		
47	9	0	0	0	0	0	0	0	9	0	0	0	0	(1, 1),(2, 3)	(2, 7)	(1, 2),(2, 6)		
48	5	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	(1, 1),(2, 3)	(2, 7)	(2, 5),(4, 1)		
49	2	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	(1, 1),(2, 3)	(1, 2),(2, 6)	(2, 7)		
50	4	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	(1, 1),(2, 3)	(2, 5),(4, 1)	(2, 7)		
51	2	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	(1, 1),(2, 1),(4, 1)	(2, 1),(4, 3)	(2, 3),(4, 2)		
52	2	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	(1, 3),(2, 2)	(1, 4),(2, 5)	(1, 2),(2, 6)		
53	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	(1, 1),(2, 3)	(2, 5),(4, 1)	(2, 5),(4, 1)		
54	71	0	0	0	0	0	0	0	0	71	0	0	0	(1, 8)	(1,16)	(1,16)		
55	4	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	(1, 2),(2, 3)	(1, 2),(2, 7)	(1, 2),(2, 7)		
56	4	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	(1, 2),(2, 3)	(2, 8)	(2, 8)		
57	4	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	(1, 4)	(1, 8)	(1, 6),(2, 1)		
58	4	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	(1, 4)	(1, 6),(2, 1)	(1, 8)		
59	4	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	(1, 2),(2, 3)	(2, 8)	(1, 4),(2, 6)		
60	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	(1, 2),(2, 1),(4, 1)	(2, 2),(4, 3)	(2, 4),(4, 2)		
61	2	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	(1, 2),(2, 1)	(2, 2),(4, 1)	(2, 2),(4, 1)		
62	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	(1, 9)	(1,18)	(1,18)		
63	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	(1, 1),(2, 4)	(2, 9)	(2, 9)		
64	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	(1, 3),(2, 3)	(1, 2),(2, 8)	(1, 4),(2, 7)		
65	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	(1, 1),(2, 4)	(2, 7),(4, 1)	(2, 9)		
66	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	(1, 1),(2, 4)	(2, 9)	(2, 7),(4, 1)		
67	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	(1, 1),(2, 4)	(2, 9)	(1, 2),(2, 8)		

Table 2. Major list of structure ID for each NMR peak pattern in Table 1.

PID	n	Structure ID					
0	0	0x00000000					
1	1	0x00000001					
	2	0x08000001					
	3	0x20004001					
	4	0x28000005	0x09000041				
	5	0x10440041					
	6	0x28084005	0x09200141	0x08121081			
	10	0x2824a505					
2	3	0x00001081					
	4	0x01800005	0x20800041				
	6	0x04128041					
3	2	0x00000081					
4	3	0x00000105	0x00000405	0x00200005	0x20002001		
	6	0x0a004405					
5	6	0x08008505	0x20200505	0x10008905	0x00840905	0x04100905	0x00144105
		0x04108105	0x20208105	0x14100105	0x01802405	0x28002405	0x14010405
		0x01104805	0x10108805	0x14008805	0x08110805	0x00520805	0x28020805
		0x03800805	0x05800805	0x10500141			
6	3	0x00004005	0x00040041	0x10000041	0x01002001		
	6	0x24044005	0x20a00141				
	9	0x12488905					
7	3	0x10000005	0x00000141				
8	3	0x00100081					
9	3	0x08000081					
10	3	0x00012001					
11	8	0x09009505	0x00944905	0x05104905	0x10488905	0x02c40905	0x08344105
12	4	0x00008105	0x00002405	0x00100805	0x00084005	0x00048005	0x00500005
		0x12000005	0x00028041	0x00108041	0x02010041	0x04020041	0x00440041
		0x10200081					
	6	0x02408805	0x01610005				
	8	0x14108905					
13	4	0x00200105	0x08000405				
14	4	0x10000105	0x00001405	0x00020405	0x10200005	0x00100141	0x00021081
		0x01200081					
15	4	0x20004005	0x08040041				
	8	0x24054805					
16	4	0x08008005	0x08010041				
17	4	0x0a000005	0x00200141				
18	4	0x08000141					
19	4	0x08100081					
	8	0x28208505					
21	5	0x00002505	0x00040505	0x00084105	0x00500105	0x28000105	0x02004405
		0x20008405	0x01010405	0x08024005	0x00248005		
22	5	0x00080905	0x02008105	0x00804405	0x00900805	0x00224005	0x04044005
		0x08084005	0x10104005	0x03004005	0x12008005	0x02400141	0x02028041
		0x02048041	0x10108041				
	10	0x24845505					
23	5	0x10200105	0x08001405	0x08020405			
24	5	0x01800105	0x01a00005				
25	5	0x00021405	0x08100141				
26	5	0x00202405					

PID	n	Structure ID				
27	5	0x10002405	0x10084005	0x10048005	0x10500005	0x01200141
28	5	0x00014805	0x08108005	0x03008041		
29	5	0x24000805	0x24010005	0x10200141		
30	5	0x00121081				
32	6	0x00041505	0x10002505	0x10084105	0x01804105	0x10500105
		0x01011405	0x00212405	0x02024405	0x20028405	0x08124005
33	6	0x00202505	0x08040505	0x00284105	0x00700105	
34	6	0x00048505	0x09008805	0x08248005		
35	6	0x08080905	0x20804405	0x20224005		
36	6	0x01a00105				
37	6	0x28200105	0x28008405			
38	6	0x24800105	0x00409405	0x24028005		
39	6	0x08021405				
40	6	0x20014805				
41	6	0x20050805				
42	6	0x24010805				
43	6	0x28010805				
45	7	0x00805505	0x0a008505	0x01c00505	0x12400505	0x20084905
		0x12008905	0x04840905	0x10480905	0x04880905	0x04900905
		0x04144105	0x14012405	0x12014405	0x28024805	0x14048805
46	7	0x08041505	0x10202505	0x10284105	0x10700105	0x28009405
47	7	0x0004a505	0x0020a505	0x08202505	0x01802505	0x28002505
		0x28084105	0x01212405	0x03014405		0x02044505
48	7	0x04048505	0x28204105	0x04054805	0x10114805	0x03014805
49	7	0x20a00505	0x03800905			
50	7	0x24800905	0x01409405	0x24044805	0x24028805	
51	7	0x01884105	0x0a024405			
52	7	0x01a04105	0x20029405			
53	7	0x20450805				
55	8	0x02045505	0x20049505	0x20a02505	0x03804905	
56	8	0x20805505	0x12408505	0x01e00505	0x28084905	
57	8	0x10049505	0x0804a505	0x2800a505	0x24044505	
58	8	0x02409505	0x24801505	0x0b004505	0x20429405	
59	8	0x0024a505	0x2020a505	0x01a02505	0x0a044505	
60	8	0x01a84105				
61	8	0x28284105	0x28029405			
62	9	0x02845505	0x20845505	0x14045505	0x24045505	0x28045505
63	9	0x04845505	0x03805505	0x0b009505	0x03c01505	0x20449505
64	9	0x0a045505	0x28049505			
65	9	0x0b005505	0x03409505			
66	9	0x14049505	0x0a04a505			
67	9	0x0824a505				

3.2 1付加体が C_{2v} 対称の付加基

1付加体が C_{2v} 対称であり、かつ原子団 type 4,5 を持つ付加基に対して、考えられる全ての付加パターンに対応するピークパターンを求めた。

^{13}C -NMR を考慮して type 6 の付加パターンも区別の手がかりとすると、1070 種類の誘導体は 92 通りのピークパターンに分類された [4]。同じピークパターン

に異なる付加数が含まれるケースは見られなかった。

^1H -NMR のみの解析を考慮して type 6 の付加パターンを利用しない場合、誘導体は 71 通りのピークパターンに分類された (Table 3)。同じピークパターンに異なる付加数が含まれるケースは幾つか見られた。各ピークパターンに属する構造 ID を Table 4 に列挙する。ただし、2,5,12,22,33,46,56 番目のピークパターンに属する付加数 2,3, ..., 8 の構造 ID は冗長を嫌い省略した。

Table 3. NMR peak patterns of $C_{60}R_n$ with type 1,2,3,4 and 5 atomic group (4=5). PID: peak pattern index. C: citation counts (counts of derivatives that have same peak patterns) Σ : sum of total citations. 0-10: citation counts for each number of addends. Type 1-5: (peak proportion, peak counts) for each atomic group.

PID	C	Σ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	type1	type2	type3	type4	type5
0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
1	3	0	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	(1, 1)	(2, 1)	(2, 1)	(4, 1)	
2	9	0	0	5	1	2	0	1	0	0	0	0	0	(1, 1)	(1, 2)	(1, 2)	(1, 4)	
3	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2)	(1, 2),(2, 1)	(1, 2),(2, 1)	(2, 4)	
4	5	0	0	0	4	0	0	1	0	0	0	0	0	(1, 1),(2, 1)	(2, 3)	(1, 2),(2, 2)	(2, 6)	
5	36	0	0	0	15	0	0	21	0	0	0	0	0	(1, 3)	(1, 6)	(1, 6)	(1, 12)	
6	7	0	0	0	4	0	0	2	0	0	1	0	0	(1, 1),(2, 1)	(2, 3)	(2, 3)	(2, 6)	
7	2	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 1),(2, 1)	(1, 2),(2, 2)	(2, 3)	(2, 6)	
8	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 1),(2, 1)	(2, 1),(4, 1)	(2, 3)	(4, 3)	
9	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 1),(2, 1)	(2, 3)	(2, 1),(4, 1)	(4, 3)	
10	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 1)	(1, 2)	(2, 1)	(2, 2)	
11	5	0	0	0	1	0	1	2	0	0	0	0	1	(1, 1)	(2, 1)	(2, 1)	(2, 2)	
12	75	0	0	0	0	69	0	0	0	6	0	0	0	(1, 4)	(1, 8)	(1, 8)	(1, 16)	
13	16	0	0	0	0	13	0	2	0	1	0	0	0	(1, 2)	(1, 4)	(1, 4)	(1, 8)	
14	2	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2),(2, 1)	(2, 4)	(1, 4),(2, 2)	(2, 8)	
15	7	0	0	0	0	7	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2),(2, 1)	(1, 2),(2, 3)	(1, 2),(2, 3)	(2, 8)	
16	3	0	0	0	0	2	0	0	0	1	0	0	0	(1, 2),(2, 1)	(2, 4)	(2, 4)	(2, 8)	
17	2	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2)	(1, 4)	(1, 2),(2, 1)	(1, 8)	
18	2	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2)	(1, 2),(2, 1)	(1, 4)	(1, 8)	
19	2	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	(1, 1)	(2, 1)	(2, 1)	(1, 4)	
20	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2),(2, 1)	(1, 4),(2, 2)	(2, 4)	(2, 8)	
21	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2)	(2, 2)	(2, 2)	(4, 2)	
22	183	0	0	0	0	0	183	0	0	0	0	0	0	(1, 5)	(1, 10)	(1, 10)	(1, 20)	
23	10	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0	0	0	(1, 1),(2, 2)	(2, 5)	(1, 2),(2, 4)	(2, 10)	
24	15	0	0	0	0	0	14	0	0	0	0	1	0	(1, 1),(2, 2)	(2, 5)	(2, 5)	(2, 10)	
25	3	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	(1, 3),(2, 1)	(1, 2),(2, 4)	(1, 4),(2, 3)	(2, 10)	
26	2	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	(1, 1),(4, 1)	(2, 1),(4, 2)	(2, 1),(4, 2)	(4, 5)	
27	2	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	(1, 3),(2, 1)	(1, 4),(2, 3)	(1, 2),(2, 4)	(2, 10)	
28	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	(1, 1)	(2, 1)	(1, 2)	(2, 2)	
29	5	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	(1, 1),(2, 2)	(1, 2),(2, 4)	(2, 5)	(2, 10)	
30	3	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	(1, 1),(2, 2)	(2, 5)	(2, 3),(4, 1)	(2, 10)	
31	3	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	(1, 1),(2, 2)	(2, 3),(4, 1)	(2, 5)	(2, 10)	
32	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	(1, 1),(2, 2)	(2, 3),(4, 1)	(2, 3),(4, 1)	(4, 5)	
33	262	0	0	0	0	0	0	262	0	0	0	0	0	(1, 6)	(1, 12)	(1, 12)	(1, 24)	
34	12	0	0	0	0	0	0	12	0	0	0	0	0	(1, 2),(2, 2)	(1, 2),(2, 5)	(1, 2),(2, 5)	(2, 12)	
35	4	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	(1, 2),(2, 2)	(2, 6)	(1, 4),(2, 4)	(2, 12)	
36	3	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	(1, 3)	(1, 6)	(1, 4),(2, 1)	(1, 12)	
37	3	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	(1, 2),(2, 2)	(2, 6)	(2, 6)	(2, 12)	
38	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	(1, 2),(4, 1)	(2, 2),(4, 2)	(2, 2),(4, 2)	(4, 6)	
39	2	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	(1, 1),(2, 1)	(2, 1),(4, 1)	(2, 1),(4, 1)	(2, 6)	
40	3	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	(1, 3)	(1, 4),(2, 1)	(1, 6)	(1, 12)	
41	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	(1, 4),(2, 1)	(1, 4),(2, 4)	(1, 4),(2, 4)	(2, 12)	
42	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	(1, 2),(2, 2)	(2, 6)	(2, 4),(4, 1)	(2, 12)	
43	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	(1, 3)	(1, 4),(2, 1)	(1, 4),(2, 1)	(1, 12)	
44	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	(1, 2),(2, 2)	(2, 4),(4, 1)	(2, 6)	(2, 12)	
45	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	(1, 3)	(2, 3)	(2, 3)	(1, 12)	
46	204	0	0	0	0	0	0	0	204	0	0	0	0	(1, 7)	(1, 14)	(1, 14)	(1, 28)	
47	18	0	0	0	0	0	0	0	18	0	0	0	0	(1, 1),(2, 3)	(2, 7)	(2, 7)	(2, 14)	
48	5	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	(1, 3),(2, 2)	(1, 2),(2, 6)	(1, 4),(2, 5)	(2, 14)	
49	9	0	0	0	0	0	0	0	9	0	0	0	0	(1, 1),(2, 3)	(2, 7)	(1, 2),(2, 6)	(2, 14)	
50	5	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	(1, 1),(2, 3)	(2, 7)	(2, 5),(4, 1)	(2, 14)	
51	2	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	(1, 1),(2, 3)	(1, 2),(2, 6)	(2, 7)	(2, 14)	
52	4	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	(1, 1),(2, 3)	(2, 5),(4, 1)	(2, 7)	(2, 14)	
53	2	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	(1, 1),(2, 1),(4, 1)	(2, 1),(4, 3)	(2, 3),(4, 2)	(4, 7)	
54	2	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	(1, 3),(2, 2)	(1, 4),(2, 5)	(1, 2),(2, 6)	(2, 14)	
55	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	(1, 1),(2, 3)	(2, 5),(4, 1)	(2, 5),(4, 1)	(2, 14)	
56	71	0	0	0	0	0	0	0	0	71	0	0	0	(1, 8)	(1, 16)	(1, 16)	(1, 32)	
57	4	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	(1, 2),(2, 3)	(1, 2),(2, 7)	(1, 2),(2, 7)	(2, 16)	
58	4	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	(1, 2),(2, 3)	(2, 8)	(2, 8)	(2, 16)	
59	4	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	(1, 4)	(1, 8)	(1, 6),(2, 1)	(1, 16)	
60	4	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	(1, 4)	(1, 6),(2, 1)	(1, 8)	(1, 16)	
61	4	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	(1, 2),(2, 3)	(2, 8)	(1, 4),(2, 6)	(2, 16)	
62	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	(1, 2)	(2, 2)	(2, 2)	(1, 8)	
63	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	(1, 2),(2, 1),(4, 1)	(2, 2),(4, 3)	(2, 4),(4, 2)	(4, 8)	
64	2	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	(1, 2),(2, 1)	(2, 2),(4, 1)	(2, 2),(4, 1)	(2, 8)	
65	6	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	(1, 9)	(1, 18)	(1, 18)	(1, 36)	
66	4	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	(1, 1),(2, 4)	(2, 9)	(2, 9)	(2, 18)	
67	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	(1, 3),(2, 3)	(1, 2),(2, 8)	(1, 4),(2, 7)	(2, 18)	
68	2	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	(1, 1),(2, 4)	(2, 7),(4, 1)	(2, 9)	(2, 18)	
69	2	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	(1, 1),(2, 4)	(2, 9)	(2, 7),(4, 1)	(2, 18)	
70	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	(1, 1),(2, 4)	(2, 9)	(1, 2),(2, 8)	(2, 18)	

Table 4. Major list of structure ID for each NMR peak pattern in Table 3.

PID	n	Structure ID					
0	0	0x00000000					
1	1	0x00000001					
	2	0x08000001					
	6	0x08121081					
2	3	0x00001081					
	4	0x01800005	0x20800041				
	6	0x04128041					
3	2	0x00000081					
4	3	0x00000105	0x00000405	0x00200005	0x20002001		
	6	0x0a004405					
5	6	0x08008505	0x20200505	0x10008905	0x00840905	0x04100905	0x00144105
		0x04108105	0x20208105	0x14100105	0x01802405	0x28002405	0x14010405
		0x01104805	0x10108805	0x14008805	0x08110805	0x00520805	0x28020805
		0x03800805	0x05800805	0x10500141			
6	3	0x00004005	0x00040041	0x10000041	0x01002001		
	6	0x24044005	0x20a00141				
	9	0x12488905					
7	3	0x10000005	0x00000141				
8	3	0x00100081					
9	3	0x08000081					
10	3	0x00012001					
11	3	0x20004001					
	5	0x10440041					
	6	0x28084005	0x09200141				
	10	0x2824a505					
12	8	0x09009505	0x00944905	0x05104905	0x10488905	0x02c40905	0x08344105
13	4	0x00008105	0x00002405	0x00100805	0x00084005	0x00048005	0x00500005
		0x12000005	0x00028041	0x00108041	0x02010041	0x04020041	0x00440041
		0x10200081					
	6	0x02408805	0x01610005				
	8	0x14108905					
14	4	0x00200105	0x08000405				
15	4	0x10000105	0x00001405	0x00020405	0x10200005	0x00100141	0x00021081
		0x01200081					
16	4	0x20004005	0x08040041				
	8	0x24054805					
17	4	0x08008005	0x08010041				
18	4	0x0a000005	0x00200141				
19	4	0x28000005	0x09000041				
20	4	0x08000141					
21	4	0x08100081					
23	5	0x00002505	0x00040505	0x00084105	0x00500105	0x28000105	0x02004405
		0x20008405	0x01010405	0x08024005	0x00248005		
24	5	0x00080905	0x02008105	0x00804405	0x00900805	0x00224005	0x04044005
		0x08084005	0x10104005	0x03004005	0x12008005	0x02400141	0x02028041
		0x02048041	0x10108041				
	10	0x24845505					
25	5	0x10200105	0x08001405	0x08020405			
26	5	0x01800105	0x01a00005				
27	5	0x00021405	0x08100141				
28	5	0x00202405					

PID	n	Structure ID				
29	5	0x10002405	0x10084005	0x10048005	0x10500005	0x01200141
30	5	0x00014805	0x08108005	0x03008041		
31	5	0x24000805	0x24010005	0x10200141		
32	5	0x00121081				
34	6	0x00041505	0x10002505	0x10084105	0x01804105	0x10500105
		0x01011405	0x00212405	0x02024405	0x20028405	0x08124005
		0x00202505	0x08040505	0x00284105	0x00700105	0x20009405
35	6	0x00202505	0x08040505	0x00284105	0x00700105	0x10248005
36	6	0x00048505	0x09008805	0x08248005		
37	6	0x08080905	0x20804405	0x20224005		
38	6	0x01a00105				
39	6	0x28200105	0x28008405			
40	6	0x24800105	0x00409405	0x24028005		
41	6	0x08021405				
42	6	0x20014805				
43	6	0x20050805				
44	6	0x24010805				
45	6	0x28010805				
47	7	0x00805505	0x0a008505	0x01c00505	0x12400505	0x20084905
		0x12008905	0x04840905	0x10480905	0x04880905	0x04900905
		0x04144105	0x14012405	0x12014405	0x28024805	0x14048805
		0x08041505	0x10202505	0x10284105	0x10700105	0x28009405
48	7	0x08041505	0x10202505	0x10284105	0x10700105	0x28009405
49	7	0x0004a505	0x0020a505	0x08202505	0x01802505	0x28002505
		0x28084105	0x01212405	0x03014405		0x02044505
50	7	0x04048505	0x28204105	0x04054805	0x10114805	0x03014805
51	7	0x20a00505	0x03800905			
52	7	0x24800905	0x01409405	0x24044805	0x24028805	
53	7	0x01884105	0x0a024405			
54	7	0x01a04105	0x20029405			
55	7	0x20450805				
57	8	0x02045505	0x20049505	0x20a02505	0x03804905	
58	8	0x20805505	0x12408505	0x01e00505	0x28084905	
59	8	0x10049505	0x0804a505	0x2800a505	0x24044505	
60	8	0x02409505	0x24801505	0x0b004505	0x20429405	
61	8	0x0024a505	0x2020a505	0x01a02505	0x0a044505	
62	8	0x28208505				
63	8	0x01a84105				
64	8	0x28284105	0x28029405			
65	9	0x02845505	0x20845505	0x14045505	0x24045505	0x28045505
66	9	0x04845505	0x03805505	0x0b009505	0x03c01505	0x20449505
67	9	0x0a045505	0x28049505			
68	9	0x0b005505	0x03409505			
69	9	0x14049505	0x0a04a505			
70	9	0x0824a505				

Table 5. NMR peak patterns of $C_{60}R_n$ with type 1,2,3,4 and 5 atomic group ($4 \neq 5$). PID: peak pattern index. C: citation counts (counts of derivatives that have same peak patterns) Σ : sum of total citations. 0-10: citation counts for each number of addends. Type 1-5: (peak proportion, peak counts) for each atomic group.

PID	C	Σ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	type1	type2	type3	type4	type5
0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
1	5	0	1	1	1	0	1	1	0	0	0	0	0	(1, 1)	(2, 1)	(2, 1)	(2, 1)	(2, 1)
2	18	0	0	3	0	12	0	2	0	1	0	0	0	(1, 2)	(1, 4)	(1, 4)	(1, 4)	(1, 4)
3	8	0	0	3	2	1	1	1	0	0	0	0	0	(1, 1)	(1, 2)	(1, 2)	(1, 2)	(1, 2)
4	38	0	0	0	21	0	0	17	0	0	0	0	0	(1, 3)	(1, 6)	(1, 6)	(1, 6)	(1, 6)
5	7	0	0	0	4	0	0	2	0	0	1	0	0	(1, 1),(2, 1)	(2, 3)	(2, 3)	(2, 3)	(2, 3)
6	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 1),(2, 1)	(2, 1),(4, 1)	(2, 3)	(2, 3)	(2, 3)
7	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 1),(2, 1)	(2, 3)	(2, 1),(4, 1)	(2, 3)	(2, 3)
8	90	0	0	0	0	83	0	0	0	7	0	0	0	(1, 4)	(1, 8)	(1, 8)	(1, 8)	(1, 8)
9	3	0	0	0	0	2	0	0	0	1	0	0	0	(1, 2),(2, 1)	(2, 4)	(2, 4)	(2, 4)	(2, 4)
10	2	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2)	(1, 4)	(1, 2),(2, 1)	(1, 4)	(1, 4)
11	2	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2)	(1, 2),(2, 1)	(1, 4)	(1, 4)	(1, 4)
12	2	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	(1, 2)	(2, 2)	(2, 2)	(2, 2)	(2, 2)
13	203	0	0	0	0	0	203	0	0	0	0	0	0	(1, 5)	(1, 10)	(1, 10)	(1, 10)	(1, 10)
14	17	0	0	0	0	0	16	0	0	0	0	1	0	(1, 1),(2, 2)	(2, 5)	(2, 5)	(2, 5)	(2, 5)
15	3	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	(1, 1),(2, 2)	(2, 5)	(2, 3),(4, 1)	(2, 5)	(2, 5)
16	3	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	(1, 1),(2, 2)	(2, 3),(4, 1)	(2, 5)	(2, 5)	(2, 5)
17	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	(1, 1),(2, 2)	(2, 3),(4, 1)	(2, 3),(4, 1)	(2, 5)	(2, 5)
18	284	0	0	0	0	0	0	284	0	0	0	0	0	(1, 6)	(1, 12)	(1, 12)	(1, 12)	(1, 12)
19	5	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	(1, 3)	(1, 6)	(1, 4),(2, 1)	(1, 6)	(1, 6)
20	4	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	(1, 2),(2, 2)	(2, 6)	(2, 6)	(2, 6)	(2, 6)
21	4	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	(1, 3)	(1, 4),(2, 1)	(1, 6)	(1, 6)	(1, 6)
22	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	(1, 2),(2, 2)	(2, 6)	(2, 4),(4, 1)	(2, 6)	(2, 6)
23	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	(1, 3)	(1, 4),(2, 1)	(1, 4),(2, 1)	(1, 6)	(1, 6)
24	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	(1, 2),(2, 2)	(2, 4),(4, 1)	(2, 6)	(2, 6)	(2, 6)
25	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	(1, 1)	(2, 1)	(1, 2)	(1, 2)	(1, 2)
26	222	0	0	0	0	0	0	0	222	0	0	0	0	(1, 7)	(1, 14)	(1, 14)	(1, 14)	(1, 14)
27	18	0	0	0	0	0	0	18	0	0	0	0	0	(1, 1),(2, 3)	(2, 7)	(2, 7)	(2, 7)	(2, 7)
28	5	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	(1, 1),(2, 3)	(2, 7)	(2, 5),(4, 1)	(2, 7)	(2, 7)
29	6	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	(1, 1),(2, 3)	(2, 5),(4, 1)	(2, 7)	(2, 7)	(2, 7)
30	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	(1, 1),(2, 3)	(2, 5),(4, 1)	(2, 5),(4, 1)	(2, 7)	(2, 7)
31	79	0	0	0	0	0	0	0	0	79	0	0	0	(1, 8)	(1, 16)	(1, 16)	(1, 16)	(1, 16)
32	4	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	(1, 2),(2, 3)	(2, 8)	(2, 8)	(2, 8)	(2, 8)
33	4	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	(1, 4)	(1, 8)	(1, 6),(2, 1)	(1, 8)	(1, 8)
34	4	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	(1, 4)	(1, 6),(2, 1)	(1, 8)	(1, 8)	(1, 8)
35	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	(1, 2),(2, 3)	(2, 6),(4, 1)	(2, 8)	(2, 8)	(2, 8)
36	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	(1, 2),(2, 3)	(2, 8)	(2, 6),(4, 1)	(2, 8)	(2, 8)
37	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	(1, 4)	(1, 6),(2, 1)	(1, 6),(2, 1)	(1, 8)	(1, 8)
38	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9	0	0	(1, 9)	(1, 18)	(1, 18)	(1, 18)	(1, 18)
39	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	(1, 1),(2, 4)	(2, 9)	(2, 9)	(2, 9)	(2, 9)
40	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	(1, 1),(2, 4)	(2, 7),(4, 1)	(2, 9)	(2, 9)	(2, 9)
41	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	(1, 1),(2, 4)	(2, 9)	(2, 7),(4, 1)	(2, 9)	(2, 9)
42	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	(1, 1)	(1, 2)	(2, 1)	(1, 2)	(1, 2)

Table 6. Major list of structure ID for each NMR peak pattern in Table 5.

PID	n	Structure ID
0	0	0x00000000
1	1	0x00000001
	2	0x08000001
	3	0x20004001
	5	0x10440041
	6	0x08121081
2	2	0x00000005 0x00000081 0x00002001
	4	0x00008105 0x00100805 0x01800005 0x12000005 0x28000005 0x00028041
		0x00108041 0x02010041 0x04020041 0x00440041 0x09000041 0x10200081
	6	0x02408805 0x01610005
	8	0x14108905
3	3	0x00001081 0x00012001
	4	0x20800041
	5	0x00202405
	6	0x04128041

PID	n	Structure ID					
4	6	0x08008505	0x10008905	0x00840905	0x04100905	0x00144105	0x04108105
		0x20208105	0x14100105	0x14010405	0x01104805	0x10108805	0x14008805
		0x08110805	0x00520805	0x28020805	0x05800805	0x10500141	
5	3	0x00004005	0x00040041	0x10000041	0x01002001		
	6	0x24044005	0x20a00141				
	9	0x12488905					
6	3	0x00100081					
7	3	0x08000081					
8	8	0x09009505	0x28208505	0x00944905	0x05104905	0x10488905	0x02c40905
		0x08344105					
9	4	0x20004005	0x08040041				
	8	0x24054805					
10	4	0x08008005	0x08010041				
11	4	0x0a000005	0x00200141				
12	4	0x08100081					
	6	0x28084005					
14	5	0x00080905	0x02008105	0x01800105	0x00804405	0x00900805	0x00224005
		0x04044005	0x08084005	0x10104005	0x03004005	0x12008005	0x01a00005
		0x02400141	0x02028041	0x02048041	0x10108041		
	10	0x24845505					
15	5	0x00014805	0x08108005	0x03008041			
16	5	0x24000805	0x24010005	0x10200141			
17	5	0x00121081					
19	6	0x00048505	0x28200105	0x28008405	0x09008805	0x08248005	
20	6	0x08080905	0x01a00105	0x20804405	0x20224005		
21	6	0x24800105	0x00409405	0x0a004405	0x24028005		
22	6	0x20014805					
23	6	0x20050805					
24	6	0x24010805					
25	6	0x09200141					
27	7	0x00805505	0x0a008505	0x01c00505	0x12400505	0x20084905	0x02088905
		0x12008905	0x04840905	0x10480905	0x04880905	0x04900905	0x05800905
		0x04144105	0x14012405	0x12014405	0x28024805	0x14048805	0x00d20805
28	7	0x04048505	0x28204105	0x04054805	0x10114805	0x03014805	
29	7	0x24800905	0x01884105	0x01409405	0x0a024405	0x24044805	0x24028805
30	7	0x20450805					
32	8	0x20805505	0x12408505	0x01e00505	0x28084905		
33	8	0x10049505	0x0804a505	0x2800a505	0x24044505		
34	8	0x02409505	0x24801505	0x0b004505	0x20429405		
35	8	0x01a84105					
36	8	0x28284105					
37	8	0x28029405					
38	9	0x02845505	0x20845505	0x0a045505	0x14045505	0x24045505	0x28045505
		0x20449505	0x28049505	0x0824a505			
39	9	0x04845505	0x03805505	0x0b009505	0x03c01505		
40	9	0x0b005505	0x03409505				
41	9	0x14049505	0x0a04a505				
42	10	0x2824a505					

Table 7. NMR peak patterns of $C_{60}R_n$ with type 2 and 6 atomic group. PID: peak pattern index. C: citation counts (counts of derivatives that have same peak patterns) Σ : sum of total citations. 0-10: citation counts for each number of addends. Type 1-5: (peak proportion, peak counts) for each atomic group.

PID	C	Σ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	type1	type6
0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		(60, 1)
1	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 1)	(2, 4),(4, 13)
2	2	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2)	(1, 4),(2, 28)
3	3	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2)	(2, 30)
4	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2),(2, 1)	(1, 4),(2, 28)
5	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 1)	(4, 3),(8, 6)
6	4	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 3)	(1, 4),(2, 28)
7	15	0	0	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 6)	(1, 60)
8	5	0	0	4	0	0	1	0	0	0	0	0	0	(1, 3)	(2, 30)
9	2	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2),(2, 2)	(1, 4),(2, 28)
10	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2)	(3, 20)
11	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 1),(2, 1)	(2, 4),(4, 13)
12	2	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	(1, 3)	(2, 4),(4, 13)
13	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2)	(3, 4),(6, 8)
14	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 1)	(6, 10)
15	69	0	0	0	69	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 8)	(1, 60)
16	13	0	0	0	13	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 4)	(2, 30)
17	6	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 4)	(1, 4),(2, 28)
18	7	0	0	0	7	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2),(2, 3)	(1, 4),(2, 28)
19	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2)	(2, 4),(4, 13)
20	2	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2),(2, 1)	(2, 30)
21	2	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 1)	(2, 2),(4, 14)
22	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 4),(2, 2)	(1, 4),(2, 28)
23	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2)	(4, 15)
24	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2)	(4, 3),(8, 6)
25	183	0	0	0	183	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 10)	(1, 60)
26	10	0	0	0	10	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 5)	(1, 4),(2, 28)
27	17	0	0	0	17	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 5)	(2, 30)
28	8	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2),(2, 4)	(1, 4),(2, 28)
29	2	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 1),(2, 2)	(2, 4),(4, 13)
30	2	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 4),(2, 3)	(1, 4),(2, 28)
31	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 1)	(5, 4),(10, 4)
32	3	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 3),(2, 1)	(2, 30)
33	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 1)	(10, 6)
34	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 3),(2, 1)	(2, 4),(4, 13)
35	262	0	0	0	262	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 12)	(1, 60)
36	12	0	0	0	12	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2),(2, 5)	(1, 4),(2, 28)
37	8	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 6)	(1, 4),(2, 28)
38	24	0	0	0	24	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 6)	(2, 30)
39	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2),(2, 2)	(2, 4),(4, 13)
40	2	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 1),(2, 1)	(2, 2),(4, 14)
41	5	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 4),(2, 1)	(2, 30)
42	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 4),(2, 4)	(1, 4),(2, 28)
43	2	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 4)	(3, 20)
44	2	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 3)	(4, 15)
45	2	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 1)	(6, 2),(12, 4)
46	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 2)	(6, 10)
47	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 1)	(12, 1),(24, 2)
48	204	0	0	0	204	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 14)	(1, 60)
49	23	0	0	0	23	0	0	0	0	0	0	0	0	(1, 7)	(2, 30)
50	7	0	0	0	7	0	0	0	7	0	0	0	0	(1, 2),(2, 6)	(1, 4),(2, 28)
51	9	0	0	0	9	0	0	0	9	0	0	0	0	(1, 7)	(1, 4),(2, 28)
52	5	0	0	0	5	0	0	0	5	0	0	0	0	(1, 5),(2, 1)	(2, 30)
53	2	0	0	0	2	0	0	0	2	0	0	0	0	(1, 1),(2, 3)	(2, 4),(4, 13)
54	2	0	0	0	2	0	0	0	2	0	0	0	0	(1, 4),(2, 5)	(1, 4),(2, 28)
55	71	0	0	0	71	0	0	0	71	0	0	0	0	(1, 16)	(1, 60)
56	4	0	0	0	4	0	0	0	4	0	0	0	0	(1, 2),(2, 7)	(1, 4),(2, 28)
57	14	0	0	0	14	0	0	0	14	0	0	0	0	(1, 8)	(2, 30)
58	4	0	0	0	4	0	0	0	4	0	0	0	0	(1, 6),(2, 1)	(2, 30)
59	4	0	0	0	4	0	0	0	4	0	0	0	0	(1, 8)	(1, 4),(2, 28)
60	1	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	(1, 2)	(2, 2),(4, 14)
61	2	0	0	0	2	0	0	0	2	0	0	0	0	(1, 4)	(4, 15)
62	1	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	(1, 2),(2, 3)	(2, 4),(4, 13)
63	2	0	0	0	2	0	0	0	2	0	0	0	0	(1, 2),(2, 1)	(2, 2),(4, 14)
64	6	0	0	0	6	0	0	0	6	0	0	0	0	(1, 18)	(1, 60)
65	6	0	0	0	6	0	0	0	6	0	0	0	0	(1, 9)	(2, 30)
66	2	0	0	0	2	0	0	0	2	0	0	0	0	(1, 2),(2, 8)	(1, 4),(2, 28)
67	2	0	0	0	2	0	0	0	2	0	0	0	0	(1, 7),(2, 1)	(2, 30)
68	1	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	(1, 9)	(1, 4),(2, 28)
69	1	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	(1, 3)	(6, 10)
70	1	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	(1, 5)	(4, 15)
71	1	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	(1, 1)	(10, 2),(20, 2)

Table 8. Major list of structure ID for each NMR peak pattern in Table 7.

PID	n	Structure ID					
0	0	0x00000000					
1	1	0x00000001					
2	2	0x00000005	0x00002001				
4	2	0x00000081					
5	2	0x08000001					
6	3	0x00000105	0x00000405	0x00200005	0x20002001		
8	3	0x00004005	0x00040041	0x10000041	0x01002001		
6		0x28010805					
9	3	0x10000005	0x00000141				
10	3	0x00001081					
11	3	0x00100081					
12	3	0x08000081					
6		0x0a004405					
13	3	0x00012001					
14	3	0x20004001					
16	4	0x00008105	0x00100805	0x20004005	0x08008005	0x12000005	0x00028041
		0x00108041	0x02010041	0x08010041	0x04020041	0x00440041	0x08040041
		0x10200081					
17	4	0x00200105	0x00002405	0x08000405	0x00084005	0x00048005	0x00500005
18	4	0x10000105	0x00001405	0x00020405	0x10200005	0x00100141	0x00021081
		0x01200081					
19	4	0x01800005					
20	4	0x0a000005	0x00200141				
21	4	0x28000005	0x09000041				
22	4	0x08000141					
23	4	0x20800041					
24	4	0x08100081					
26	5	0x00002505	0x00040505	0x00084105	0x00500105	0x28000105	0x02004405
		0x20008405	0x01010405	0x08024005	0x00248005		
27	5	0x00080905	0x02008105	0x00804405	0x00014805	0x00900805	0x00224005
		0x04044005	0x08084005	0x10104005	0x03004005	0x08108005	0x12008005
		0x02400141	0x02028041	0x02048041	0x10108041	0x03008041	
28	5	0x10200105	0x08001405	0x10002405	0x08020405	0x10084005	0x10048005
		0x10500005	0x01200141				
29	5	0x01800105	0x01a00005				
30	5	0x00021405	0x08100141				
31	5	0x00202405					
32	5	0x24000805	0x24010005	0x10200141			
33	5	0x10440041					
34	5	0x00121081					
36	6	0x00041505	0x10002505	0x10084105	0x01804105	0x10500105	0x20009405
		0x01011405	0x00212405	0x02024405	0x20028405	0x08124005	0x10248005
37	6	0x00202505	0x08040505	0x20200505	0x00284105	0x00700105	0x01802405
		0x28002405	0x03800805				
38	6	0x00048505	0x08008505	0x10008905	0x00840905	0x08080905	0x04100905
		0x00144105	0x04108105	0x20208105	0x14100105	0x20804405	0x14010405
		0x20014805	0x01104805	0x10108805	0x09008805	0x14008805	0x08110805
		0x00520805	0x28020805	0x05800805	0x20224005	0x08248005	0x10500141
39	6	0x01a00105					
40	6	0x28200105	0x28008405				
41	6	0x24800105	0x00409405	0x20050805	0x24010805	0x24028005	
42	6	0x08021405					
43	6	0x02408805	0x01610005				
44	6	0x24044005	0x20a00141				
45	6	0x28084005	0x09200141				
46	6	0x04128041					
47	6	0x08121081					
49	7	0x00805505	0x04048505	0x0a008505	0x01c00505	0x12400505	0x20084905
		0x02088905	0x12008905	0x04840905	0x10480905	0x04880905	0x04900905
		0x05800905	0x04144105	0x28204105	0x14012405	0x12014405	0x04054805
		0x10114805	0x03014805	0x28024805	0x14048805	0x00d20805	
50	7	0x08041505	0x10202505	0x20a00505	0x03800905	0x10284105	0x10700105
		0x28009405					
51	7	0x0004a505	0x0020a505	0x08202505	0x01802505	0x28002505	0x02044505
		0x28084105	0x01212405	0x03014405			
52	7	0x24800905	0x01409405	0x24044805	0x24028805	0x20450805	
53	7	0x01884105	0x0a024405				
54	7	0x01a04105	0x20029405				
56	8	0x02045505	0x20049505	0x20a02505	0x03804905		

PID	n	Structure ID					
57	8	0x20805505	0x10049505	0x09009505	0x0804a505	0x2800a505	0x24044505
		0x12408505	0x01e00505	0x00944905	0x28084905	0x05104905	0x10488905
		0x02c40905	0x08344105				
58	8	0x02409505	0x24801505	0x0b004505	0x20429405		
59	8	0x0024a505	0x2020a505	0x01a02505	0x0a044505		
60	8	0x28208505					
61	8	0x14108905	0x24054805				
62	8	0x01a84105					
63	8	0x28284105	0x28029405				
64	9	0x02845505	0x20845505	0x14045505	0x24045505	0x28045505	0x20449505
65	9	0x04845505	0x03805505	0x14049505	0x0b009505	0x03c01505	0x0a04a505
66	9	0x0a045505	0x28049505				
67	9	0x0b005505	0x03409505				
68	9	0x0824a505					
69	9	0x12488905					
70	10	0x24845505					
71	10	0x2824a505					

3.3 1付加体が C_2 対称の付加基

1付加体が C_2 対称であり、かつ原子団 type 4,5 を持つ付加基に対して、考えられる全ての付加パターンに対応するピークパターンを求めた。

$^{13}\text{C-NMR}$ を考慮して type 6 の付加パターンも区別の手がかりとすると、1070 種類の誘導体は 61 通りのピークパターンに分類された [4]。同じピークパターンに異なる付加数が含まれるケースは見られなかった

$^1\text{H-NMR}$ のみの解析を考慮して type 6 の付加パターンを利用しない場合、誘導体は 43 通りのピークパターンに分類された (Table 7)。同じピークパターンに異なる付加数が含まれるケースは幾つか見られた。各ピークパターンに属する構造 ID を Table 4 に列挙する。ただし、3,4,8,13,18,26,31 番目のピークパターンに属する付加数 2,3, ..., 8 の構造 ID は冗長を嫌い省略した。

3.4 1 type 2,6 を持つ付加基

一般的な $^{13}\text{C-NMR}$ のピークを考慮して、1付加体が C_2 対称もしくは C_{2v} 対称であり、かつ原子団 type 2,6 を持つ付加基に対して、考えられる全ての付加パターンに対応するピークパターンを求めた。

1付加体が C_2 対称とした場合、ピークパターンは 39 種類に分類された [4]。

また C_{2v} 対称とした場合は 72 種類に分類可能であった (Table 7)。各ピークパターンに属する構造 ID を Table 8 に列挙する。ただし、3,7,15,25,35,48,55 番目のピークパターンに属する付加数 2,3, ..., 8 の構造 ID は冗長を嫌い省略した。

同じピークパターンに異なる付加数が含まれるケースは 2 種類のみだった (PID=8, 12)。これは $^{13}\text{C-NMR}$

が付加数判定の有力な判定方法であることを示している。なお実際の $^{13}\text{C-NMR}$ に現れる C_{60} ピークは化学シフトから不飽和炭素 C_U と飽和炭素 C_S の 2 種類に容易に分けることが出来る。このとき、 C_S のピーク数は type 2 のピーク数と等しく、 C_U のピーク数は type 6 のピーク数から type 2 のピーク数を引いた値に等しい。

4 まとめ

C_{60} の 30 箇所ある 2 重結合に付加した多付加体 C_{60} の NMR スペクトルのピーク強度とピーク数を求めるツールを作った。任意の付加基が *cis-1* 以内に存在しない条件のもと、到達可能な全ての誘導体のピーク比とピーク数の対 (ピークパターン) を求めた。ただし、付加基の構造は任意とし、これを構成する原子団が Figure 3 に示される 5 つのタイプのどれに属するかを以って付加基を表現した。このような前提の下で計算されたピークパターンを利用することで従来は困難であった複雑な多付加体であっても、設計構造から未知の NMR を予測、または観測 NMR から未知の構造を予測することが出来るようになった。

4.1 構造から NMR を予測

例えばアントラセンは C_{60} への付加基として C_{2v} 対称の 1 付加体を得ることが知られている。この付加基を構成する Figure 4 に示される付加基の各原子は、 $C_{3,10}, H_{17,22}$ が type 2 に、 $C_{4,5,6,11,12,13}, H_{18,19,23,24}$ が type 4 に、 $C_{7,8,9,14,15,16}, H_{20,21,25,26}$ が type 5 に位置する。すなわち 3.2 で計算した条件に含まれる。

従って、その 2 付加体 *trans*-4 異性体 (構造 ID=0x00002001) は、Table 4 より PID=2 のピークパターンを持つことが解る。しかし同様に *trans*-3 異性体 (0x00004001) や *trans*-2 異性体 (0x00400001) も同じ PID=2 のピークパターンを持つため、¹H-NMR のみからでは *trans*-4 異性体を決定的に特定することは出来ないことが解る。

一方で ¹³C-NMR も含めて考察すると、*trans*-4 異性体は Table 8 に PID=2 としてあらわされるピークパターンを持ち、同じパターンは他に *cis*-2 異性体 (0x00000005) のみが持つだけである。そして、その時得られる *trans*-4 異性体の ¹³C-NMR は Table 7 から C₆₀ の不飽和炭素原子が 30 ピーク、飽和炭素原子が 2 ピークと予測される。同様の推論から *trans*-2、*trans*-3 異性体の ¹³C-NMR は C₆₀ の不飽和炭素原子が 28 ピーク、飽和炭素原子が 2 ピークであると予測される。これらの結果は既に合成・実測された実験結果と一致している [5]。

4.2 NMR から構造を予測

例えば bis(4-methoxyphenyl)diazomethane は C₆₀ へ付加し、還流による N₂ 脱離により C_{2v} シクロプロパン環を介した C_{2v} 対称のメタノフラーレンを得ることが知られている (Figure 5) [6]。この時付加基の各原子は、C₁ が type 1 に、それ以外は type 3 に位置し、すなわち 3.1 で計算した条件に含まれる。

1 付加体の ¹H-NMR 実測値はメトキシ基の singlet が積分比 3 で 1 本、フェニル基の doublet が積分比 4

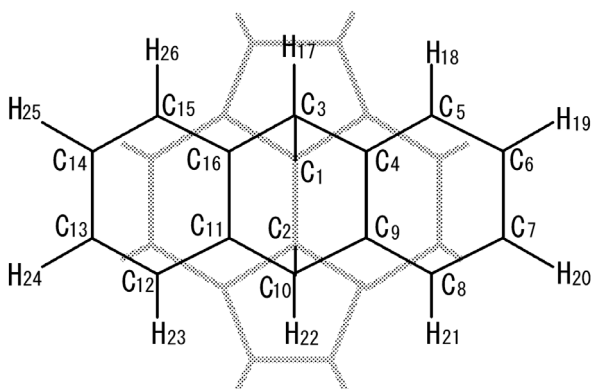


Figure 4. Adduct position of anthracene addend on hex-hex double bond of C₆₀ fullerene.

で 2 本得られている。実際に合成した多付加体から 2 付加体のみを分取、さらにその中から各異性体を単離、各 ¹H-NMR を測定すると、2 つの異性体に次のような特徴的なスペクトルが得られた。

すなわち、1 つめの異性体でメトキシ基に積分比 1 が 2 本、2 が 1 本、フェニル基に積分比 1 が 4 本、2 が 2 本得られた。メトキシ基もフェニル基も type 3 の原子団なので、Table 1 から type 3 にピークパターンが (1,2),(2,1) となる行を探すと PID=3 というパターンが見つかる。Table 2 によると、そのパターンを満たす構造 ID は 0x00000081 しか存在せず、このことから 1 つめの異性体は 2 付加体の *e* 異性体であることが予測できる。

尤も type 3 のみのピークパターンに着目すると Table 1 の PID=61 に (2,2),(4,1) という相似パターンが見つかるがこれは 8 付加体であり、該当しない。

一方、2 つめの異性体ではメトキシ基に積分比 3 が 1 本、フェニル基に積分比 4 が 2 本得られた。メトキシ基もフェニル基も同じく type 3 の原子団なので、Table 1 から type 3 にピークパターンが (1,1) となる行を探すと、ダイレクトには見つからず、相似パターン (2,1) が PID=1,10 に見つかる。これらのピークパターンを満たす付加パターンは Table 2 によると、2 付加体にはそのパターンを満たす構造 ID は 0x08000001 しか存在せず、このことから 2 つめの異性体は 2 付加体の *trans*-1 異性体であることが予測できる。

これらの実験値との一致 [7] は今回のモデルの妥当性を示すものであり、今後も大いに利用されてゆくことが期待される。

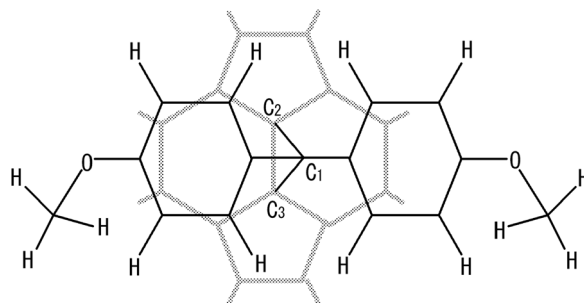


Figure 5. Adduct position of bis(4-methoxyphenyl) addend on hex-hex double bond of C₆₀ fullerene.

4.3 今後の課題

しかしながら今回の計算結果のみから NMR を読み解くと 4.2 の例で示された様な相似パターンの検討という煩雑さが残されている。ただしこの問題は本来ならば NMR に関係する原子団のみのパターン解析をするべきところを無関係な原子団も含めてパターン解析したところに由来している。たとえば 4.2 の場合は type 3 のみの表を作成することで解決するのだが、紙面の都合割愛せざるを得なかった。今回の目的が網羅的なピークパターンの解析に過ぎないとはいえ、今後はユーザーインターフェースの整備された、万人の利用できるツールを開発する必要がある。我々は従来から提案されている構造発展図を用いた構造探索法も同時に実施できる対話的統合探索ツールの開発を行うべく予定である。

参考文献

- [1] 樋田竜男, 倉田長幸, 特開 2004-299039.
- [2] Y. Nakamura, K. O-kawa, and J. Nishimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 865-882 (2003).
- [3] T. Toida, Y. Hori, K. Nemoto, K. Uchida, T. Ishii, and H. Yajima, *J. Computer Aided Chem.*, **6**, 11 (2005).
- [4] 今回のツール、及び紙面の都合掲載できない多くの情報は次の URL から得ることが出来る。
<http://www.toida.jp/tatsuo/2005/10/27/JCCJ/>
- [5] A. Duarte-Ruiz, T. Muller, K. Wurst and B. Krautler, *Tetrahedron*, **57**, 3709-3714 (2001).
- [6] Y. Tezuka, N. Kawasaki, H. Yajima, T. Ishii, T. Oyama, K. Takeuchi, A. Nakao, and C. Katayama, *Acta Cryst.*, **C52**, 1008 (1996).
- [7] T. Toida, K. Soya, K. Uchida, T. Ishii and H. Yajima, *J. Comp. Chem., Jpn.*, **5**, 93-100 (2006).

Comprehensive Analysis of Peak Counts and Peak Proportions in NMR Spectra of $C_{60}R_n$ ($n = 0-30$)

Tatsuo TOIDA*, Katsumi UCHIDA, Tadahiro ISHII and Hirofumi YAJIMA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science
Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601

*e-mail: tatsuo@toida.jp

In this study, we report the development of a program tool for ^1H - and ^{13}C -NMR peak prediction of $C_{60}R_n$ ($n=0-30$) compounds. This tool is able to count up the NMR peak and its intensity for any multi-adduct C_{60} fullerene in the case where addend is bonding on one of the 30 hex-hex double bonds of fullerene and its monoadduct has C_2 or C_{2v} symmetry. The model is in good agreement with the experimental data for bis-adduct methano[60]fullerene. Using this tool, an exhaustive list of peak counts and intensities for all possible multi-adducts was calculated under the restrictive condition that any two addends cannot be in the range of *cis*-1. The NMR patterns were investigated for each adduct number using simple proportions of the calculated intensities.

Keywords: Fullerene, Multi-adduct, NMR