

簡易言語を用いた 高分子分析データベースシステム

西 岡 篤 夫

A Database System of Polymer Analysis by Nonprogramming Language

Atsuo NISHIOKA

A database system for the use of analysing polymers by carbon-13 NMR spectra was set up on a personal computer with non-programming language PIPS-II. Selected polymers are the typical polyolefins and vinyl polymers such as polyethylene, polypropylene, ethylene-propylene copolmer, polystyrene, poly(methyl methacrylate), poly(vinyl chloride), poly(vinyl alcohol), poly(vinyl acetate), and methyl methacrylate-styrene copolymer. The database consists of both of bibliographic and numeric data files of carbon-13 chemical shifts. The former file consists of three subfiles such as master file(PDATA1), HEADLIST file, and keyword file(KEYWRD), whereas the latter have chemical shift data file(SHIFT1) and inverted file. An auxiliary file, DICTIONARY, was appended to serve the retrieval of many abbreviated words used in the files. Finally, the system has the function of calculating chemical shifts by referring to the Lindeman-Adams additivity rule. Used memory for the files is 1 MB. Both of floppy disk and hard disk can be used.

概 要

簡易言語 PIPS2 を用いて高分子化合物の分析用データベースの作成方法を示した。実例として高分子の炭素-13の核磁気共鳴の化学シフトの文献を対象とし、書誌事項と数値情報の両者を含むデータベースに関し、ファイル設計、入力、検索を行ない、研究用データベースシステムとして満足すべき結果を得た。

1. 緒 言

近年コンピュータによる大量情報の高速処理技術が著るしく進歩したため学術、経済その他各種の情報のデータベースによる利用が普及しつつある。他方 LSI、超 LSI 等のコスト低下によりパーソナルコンピュータ（パソコン）の普及も著るしいものがある。

データベースの利用は従来大型計算機によるものが大部分であるが、学術研究用のデータベースは研究者の個人的な活動分野が限られて居るため、頻繁に利用するデータは小規模のファイルとしてパソコンを利用する方が効率的である。実際パソコンの機能は年々向上し、外部記憶装置もフロッピーディスクから5~10MBのハードディスクを内蔵する時代になりつつあるので研究用データベースを研究者自らがパソコン上に構築してこれを利用できる基盤が整ってきたといっ
てよい。

ここで一つ問題になるのは一般にパソコンを利用する場合のプログラム作成の手間である。パソコンに通常用いられる BASIC 言語も習得にはある程度の期間が必要であるが、プログラム作成の不得手な研究者も多いのであって、この間隙を埋めるために登場したのがプログラミングを必要としないといわれる簡易言語である。

本研究はプログラミングに不得手な研究者でも簡易言語を用いることにより研究用データベースをパソコン上に構築し、これの検索利用により研究能率の向上を図ることが可能であることを高分子分析の一例によって示すことにある。

2. 簡易言語 PIPS

簡易言語の登場は1980年に表計算を主とする Visicalc が最初で、ほぼ同年次に国産の PIPS^{1), 2)} が出た。その後急速に増加している。

本研究では表計算よりも検索やソートなどの機能に重点があるのでこれに適したものとして PIPSを採用した。

PIPSは年々改良され PIPS-³⁾ II, ⁴⁾ 同 III, から漢字 PIPS⁵⁾, 日本語 PIPS と新らしくなっているが、本研究を始めた1982年当時の版である PIPS II を用いた。

PIPS II ではデータをページという単位の大きさ(1行74字×50行)に書きこむことを基本とする。データ容量はディスクの種類によりさまじり、本研究では8時のフロッピーで約1MBで、240ページ分収容できる。

本研究を始めた当時はハードディスクが高価でパソコン用には殆んど出ていなかったが2年後の現在は価格は $\frac{1}{2}$ 以下に低下し、利用可能の状況になった。

PIPSの基本機能は作表、計算、検索、ソートであるが、処理速度向上のため単位コマンド(1~3字)を連結したオート機能と、ミニベリックともいべき INP⁶⁾機能があり、後者は飛越し、分岐、繰返しの命令をもつ。この意味で PIPS は単なる簡易言語に止まらず、ユーザの意欲次第で上級言語に移行しうるステップを備えている。

先ず作表に当っては題目、列数(36以内)、フォーマット(列毎の字数)を定め、あとはデータを入力するだけである。

計算は行や列単位の四則演算のほか代表的な組込関数もある。予め計算式を作成して登録すれば "RUN" と同じ機能で実行する。

検索は行、列とも可能で、列の場合は20条件まで可能で >, =, <, AND, OR, NOT 等が

使用できる。検索結果はアップバッファ(16ページ)に記憶され、後処理ができる。

ソートはデータ保存の場合28ページまで可能で5段階の重みをつけることができる。

3. 高分子分析のデータ

高分子は化合物としては化学の分野に属するが、材料としては工、医、農、薬、理等の各種の学問分野にまたがり広大な複合領域を作っている。その意味で不特定多数のユーザが対象となるデータベースを構築する意義が大であると思われる。しかしこのような大規模のものは一朝一夕にできるものではなく、その構成要素となる有用なサブファイルの作成が先ず核として必要である。

著者は昭和51年以来高分子分析用データベースの一つとして高分子の炭素-13核磁気共鳴データベース「PCMRDB」の構築を高分子データベース研究会(代表者 筑波大学 藤原 譲 教授)のメンバーと共に進めて来た。この大学関係者への公開利用については既に報告した通りであるが、今回は個人研究用の小規模データベースを作成する目的で、この原ファイルよりPIPS用に一部抽出の上再編集を試みることにした。

4. データベースシステムの設計と入力

前記の原ファイル「PCMRDB」は1行80バイトの固定長で現在約6MBの容量があるが、本研究ではこのうちポリオレフィンとビニルポリマーの代表的なものについて化学シフトのデータを一定の形式の表に再編集し、つぎにこれを使い易くするためにいくつかの補助ファイルを作成し、これらのファイル群をマスターファイルのキーであるIDNO(文献の一意番号)によって自由に検索できるように設計し、全体として一つのシステムを構成している。サブファイル作成の流れを図-1に示す。

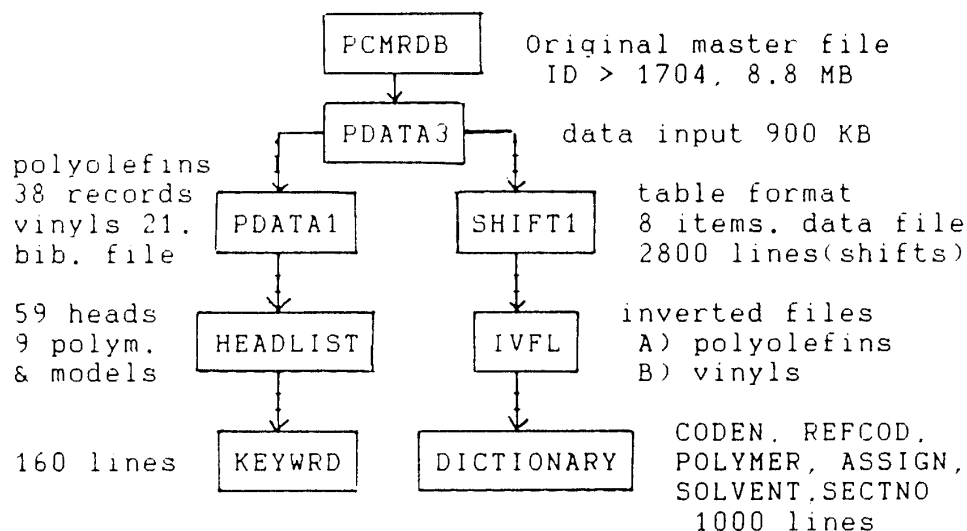


図-1 サブファイル作成の流れ

このデータベースは化学シフトのデータを利用することに主眼があるので、比較的データ入力の整っている下記59件を原ファイルより抽出し、これをPDATA 3とした。(900KB)

LDPE (Low-Deusity Polyethylene)	11件
PP : Polypropylene	13件
EPR : Ethylene-Propylene Copolymer	14件
PVC : Poly(vinyl chloride)	8件
PST : Polystyrene	4件
PMMA : Poly(methyl methacrylate)	3件
PVA : Poly(vinyl acetate)	2件
PVAC : Poly(vinyl alcohol)	1件
MMAST : Methyl methacrylate-Styrene Copolymer	3件
計	59件

本研究ではPDATA 3をマスターファイルとして、これから以下の6ヶのサブファイルを作成した。最後に加えた「利用の手引」を含め全部で207ページである。各サブファイルの使用ページ数を表-1に示す。

表-1 サブファイルの使用エリア

ファイル名	ページ数	容量(KB)
利用の手引	1	3.7
HEADLIST	2	7.4
PDATA 1	59	218.3
SHIFT 1	93	344.1
逆転ファイル	22	81.4
辞書ファイル	26	96.2
KEYWRD	4	14.8
計	207	765.9

つぎに各サブファイルの内容を述べる。

1) PDATA 1

PIPSの1ページはシステム上必要な固定フォーマットの8行を除くと1行74字で42行が実データ分のエリアとなるので、文献1ヶにつき1ページに収容することとし、原ファイル中の一部の項目を省き、下記11項目をとり出して入力した。(項目名は6文字以内)

HEAD	IDNO, REFCOD その他(HEADLIST参照)
COMPND	化合物名
FORMLA	分子式
JOURNAL	雑誌名, 巻, ページ, 年

AUTHOR 著者名
 TITLE 題目
 ADDRES 勤務先名, 住所
 CANO Chemical Abstractsの文献番号
 SECTNO 部門番号
 ABSTRT 抄録
 KEYWRD キーワード

一例を図-2に示す。

```

HEAD 0090 CMAST KH75002S 25/10/77 YT 83/04/028706X NKAKB8 KATO.Y
COMPND 0090 1 1 POLY(METHYL METHACRYRENE-CO-STYRENE),
FORMLA 0090 1 1 (C5H8O2)-(C8H8),
AUTHOR 0090 1 1 YOSHIHARU KATO
        0090 2 ISAO ANDO
        0090 3 ATSUO NISHIOKA
JOURNL 0090 1 1 NIPON KAGAKU KAISHI V:1975,(3) P:501-507 Y:1975
        0090 2 C:NKAKBB(J)
TITLE 0090 1 1 CARBON-13 NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE STUDIES ON MICRO-
        0090 2 STRUCTURE OF METHYL METHACRYLATE-STYRENE COPOLYMERS
ADDRES 0090 1 1 DIPARTMENT OF COPOLYMER CHEMISTRY, FACULTY OF ENGINEERING,
        0090 2 MEGURO-KU
        0090 3 TOKYO
        0090 4 152
        0090 5 JAPAN
CANO 0090 1 1 83/04/028706X
SECTNO 0090 1 1 CA035
KEYWRD 0090 1 1 NMR METHACRYLATES STYRENE COPOLYMER/MICROSTRUCTURE
KEYWRD 0090 2 METHACRYLATE STYRENE COPOLYMER
ABSTRT 0090 1 1 C-13 NMR SPECTRA OF SEVERAL METHYL METHACRYLATE-STY-
        0090 2 RENE COPOLYMERS WERE MEASURED IN CDCL3. THE TRIAD INFOR-
        0090 3 MATION ON COMONOMER PLACEMENT WAS OBTAINED FROM THE
        0090 4 RESONANCES OF QUATERNARY AND ALPHA-METHYL CARBONS IN
        0090 5 METHYL METHACRYLATE UNIT AND FROM THE RESONANCES OF
        0090 6 METHINE CARBON IN STYRENE UNIT. THE RANDOM COMONOMER
        0090 7 DISTRIBUTION IN THESE COPOLYMERS COULD BE DESCRIBED BY
        0090 8 USING THE COISOTACTIC PARAMETERS WHICH AGREE WELL WITH
        0090 9 THAT OBTAINED FROM METHOXYL PROTON RESONANCES.
    
```

図-2 ITEM IDNO DATA

原ファイルは1行80字であるが73~80カラムはREFCOD(化合物の略号でこのDB特有の表示)用で、HEADにREFCODの記載があるので省いても支障はない。

PDATA 1は書誌事項ファイルということが出来る。ABSTRTの長いものは圧縮した。

2) HEADLIST

各文献毎に頭にHEADカードがついて居て、IDNO(4字),REFCOD(7字以内),EDYRNO(編集者・年次別番号),INPUTDATE(入力年月日),作成者頭字,CANO,CODEN(雑誌略号),AUTHOR(筆頭著者名),REFCODの9項目値が80バイト中に納まって居り、1行でかなりの情報を含んでいるので検索上有用である。これを74バイトに納めるため若干変更を加えた。す

なわち図-3のようにEDYRNOの代りにED(編集者頭字),CDN(原ファイル中のこの文献のカード枚数),SPC(スペクトル項目のカード枚数)を入力し,また作成者頭字の代りにAB(抄録のカード枚数)を,また最後にYIDN(年次とIDNO)を加えた。

3) KEYWRD

PDATA 1の各ページの終りにあるKEYWRD項目の8~11カラムにIDNOを追記した後,検索機能を用いて全ページからKEYWRD項目をとり出すとこのサブファイルができる。(図-4)

(13. 9.83) F50

IDN	REFCOD	ED	CDN	SPC	DATE	AB	CANO	CODEN	AUTHOR	YIDN
0017	PELD	AN	124	76	12/05/77	15	78/18/111886Y	JPLPAY	RANDALL,J	730017
0504	PELD	AN	74	37	16/07/79	6	88/22/153154V	JAPNAB	RANDALL	780504
0577	PELD	AN	354	264	17/09/79	16	90/26/204733J	APSPA4	PETRAKIS	790577
0021	PELD	AN	105	21	18/04/77	24	84/16/106253J	MAMOBX	BOVEY,F	760021
0566	PELD	AN	157	87	17/09/79	9	82/24/156917H	KBRBA3	HAMA,T	750566
0570	PELD	AN	130	66	17/09/79	11	88/04/023571T	POLMAG	BOWNER,T	770570
0611	PELD	AN	90	29	21/01/80	11	86/12/073244T	JPLCAT	BENNETT,R	760611
0778	PELD	AN	352	279	17/09/79	24	90/12/087951R	MAMOBX	AXELSON,D	790778
0853	PELD	AN	119	64	27/10/80	11	93/22/205213P	JPLPAY	DECHTER,J	800853
0934	PELD	AN	214	148	26/01/81	19	94/12/084663V	BNSKAK	NISHIOKA	800934
1042	PELD	AN	182	103	29/06/81	27	00/ /0000000	BNSKAK	OHUCHI,M	811042
0096	PP	MT	48	3	11/04/77	26	76/24/141401N	MACEAK	INOUE,Y	770096
0097	PP	MT	60	12	27/09/77	3	80/04/015381A	MAMOBX	ZABELLI	770097
0099	PP	MT	53	11	18/04/77	12	81/10/050192G	JPLPAY	RANDALL,J	770099
0266	PP	KM	68	13	24/04/78	5	72/24/122123Z	MAMOBX	JOHNSON,L	770266
0594	PP	AN	90	37	18/12/79	5	86/18/121930N	MACEAK	ASAKURA,T	770594
0600	PP	MT	102	66	17/09/79	9	90/20/152713F	MAMOBX	DOI,Y	790600
0782	PP	MT	123	41	23/06/80	41	90/12/087906E	MAMOBX	ZABELLI	790872

図-3 HEADLIST (一部)

```

KEYWRD 0017 1 1 POLYETHYLENE/LOW DENSITY/PELD/BRANCH/SHORT CHAIN/CEPR/
KEYWRD 0504 1 1 AMYL BRANCH POLYETHYLENE/NMR CHAIN BRANCH POLYETHYLENE/
KEYWRD 0504 2 CARBON-13 NMR POLYETHYLENE
KEYWRD 0577 1 1 POLYETHYLENE/LOW DENSITY POLYETHYLENE/LDPE/NMR/CARBONB-13
KEYWRD 0577 2 T1/SPIN LATTICE RELAXATION TIME/BRANCH FREQUENCY/
KEYWRD 0577 3 ETHYLENE COPOLYMER/CHAIN BRANCHING/1560-89-0/
KEYWRD 0577 4 6418-44-6/7098-22-8/9002-88-4/9010-79-1/25087-34-7/
KEYWRD 0577 5 26429-11-8/
KEYWRD 0570 1 1 POLYETHYLENE CHAIN DRANCHING/RADIOLYSIS/CARBON NMR
KEYWRD 0570 2 POLYETHYLENE/LOW DENSITY POLYETHYLENE
KEYWRD 0611 1 1 NMR CROSSLINKING DETN PARAFFIN/IRRADIATION PARAFFIN
KEYWRD 0611 2 CROSSLINKING DETN/TRIDECYLETHANE MODEL CROSSLINKING
KEYWRD 0611 3 DETN/HEXADECANE CROSSLINKING DETN/EICOSANE CROSSLINKING
KEYWRD 0611 4 DETN/TERTIARY CARBON/CHAIN BRANCHING/
KEYWRD 0778 1 1 POLYETHYLENE/LOW DENSITY POLYETHYLENE/BRANCHING/
KEYWRD 0778 2 NMR/CARBON-13/FT-NMR/EQUILIBRIUM MAGNETIZATION/
KEYWRD 0778 3 BRANCHED BRANCHING/SCM/
KEYWRD 0853 1 1 LOW DENSITY BRANCHED POLYETHYLENE CARBON-13 NMR/ETHYL
KEYWRD 0853 2 BRANCH/ISOLATED ETHYL BRANCH/1,3-DIETHYL BRANCH/1,2-
KEYWRD 0853 3 DIETHYL BRANCH/HEAD-TO-HEAD/CEBUT/LDPE/T1/
KEYWRD 0934 1 1 NMR CARBON-13/LOW DENSITY POLYETHYLENE/CHAIN BRANCHING/
KEYWRD 0934 2 ETHYL BRANCH/BUTYL BRANCH/AMYL BRANCH/HEXYL BRANCH/
KEYWRD 0934 3 1,3-ETHYL PAIR/5-ETHYL-HEXYL/TETRAFUNCTIONAL BUTYL/
KEYWRD 0934 4 TETRAFUNCTIONAL BUTYL-ETHYL/
    
```

図-4 キーワードサブファイル (一部)

右側のKEYWRD項目値について検索するとhitした各行が出力され、そのIDNOをみてPDATA1やSHIFT 1 ファイルへゆくことができる。

以上の3ヶのサブファイルは何れも書誌情報に関するもので、つぎにシフトに関するファイルについて述べる。

4) SHIFT 1

PDATA 1 のスペクトル項目から化学シフトのデータを取り出すに当り、下記フォーマットを採用した。

POLYMER : ポリマー又はモデル物質の略号
 CARBON : 着目炭素種 (メチル, メチレンその他)
 ASSIGN : 着目炭素の近傍も含めた帰属
 SHIFT : シフト値 (PPM単位, TMS基準)
 SOLVNT : NMR測定溶媒略号
 TEMP : NMR測定温度 (°C)
 REMARK : 付加的説明事項
 YIDN : 文献年次とIDNO

この書式で化学シフトを再編集入力した結果約3000行となった。

5) 逆転ファイル

このファイルはポリマー名や炭素種あるいは帰属などを入力してシフトを求めるのに都合はよいが、逆にシフトを与えて化合物について情報を得ようとするとき時間もかかる上、出力行数が不必要に多くなる欠点がある。分析を行なうとき、複数のシフトを与えて化合物名や帰属を知りたい場合も非常に多い。

この目的のために作成したのがつぎに述べる逆転ファイルである。通常の逆転ファイルはIDNOとデータの関係逆にして、データ項目値毎に対応するIDNOをすべて列記したもので、しかもマスターファイルからプログラムにより自動的に作成するようになっている。簡易言語にはその機能がないので手作業で作成する必要がある。実際簡易言語を利用するシステムの場合逆転ファイルを一義的に得る方法は特にないので、ここでは試行錯誤的にいくつかの試みをした。詳細は後の節で述べることとし、ここではその考え方を簡単に述べておく。

このデータベースに含まれる高分子はポリオレフィンとビニルポリマーで計9種にすぎないが化学シフトの特長は両者でかなり異なり、前者が50ppm以下であるのに対し後者は187ppmまで及んでいる。はじめは別々に作った方が効率的と考えて検討したが利用面で一般性を欠くのでやはり全体を一覧できるものがよい。そこでSHIFT 1の全データを見た上0.5ppmの間隔で7~180ppmの範囲を分割してたて軸(列)とし、横軸(行)には9種の高分子をとり、行列のマス目には該

当する炭素種や帰属を書くようにした。これによるファイルエリアは5ページであった。後に実例を示すが、この逆転ファイルは充分実用的なものである。

6) 辞書ファイル

表形式で多くの列を用いてデータを入力する場合略語の使用が必然的に増加する。ある程度はよく理解していても時には忘れることもあるし、なれていない人は不便を感じる。

<CODEN>		(15. 7.84) F23
CODENメイ	セツメイ	
ANCHAM	ANAL.CHEM.	
APSPA4	APPL.SPECTROSC.	
BNSKAK	BUNSEKI KAGAKU.	
JAPNAB	J. APPL. POLYM. SCI.	
JCCCAT	J. CHEM.SOC.,CHEM.COMMUN	
JCPKBH	J. CHEM.SOC.,PERKIN TRANS.,II	
JPLCAT	J. POLYM.SCI.,POLYM.CHEM.ED.	
JPLPAY	J. POLYM.SCI.,POLYM.PHYS.ED.	
KBRBA3	KOBUNSHI ROMBUNSHU.	
MACEAK	NAKROMOL. CHEM.	
MAMOBX	MACROMOLECULES	
NKAKB8	NIHON KAGAKU KAISHI	
POLJB8	POLYMER J.,	
POLMAG	POLYMER.	
RCTEA4	RUBBER CHEM. TECHNOL.	
<REFCOD OLEFIN>		
リャクキコウ	セツメイ	
PELD	LOW-DENSITY POLYETHYLENE	
PP	POLYPROPYLENE	
PE	POLYETHYLENE	
CEPR	ETHYLENE-PROPYLENE COPOLYMER	
CEPR	2,6,10,15,19,23-HEXAMETHYL TETRACOSANE (SQUALANE)	
CEPR	ETHYLENE-PROPYLENE-DICYCLOPENTADIENE RUBBER,EPT (EP RUBBER)	
CEBUT1	ETHYLENE-1-BUTENE COPOLYMER	
CEPNT1	ETHYLENE-1-PENTENE COPOLYMER	
CEHEX1	ETHYLENE-1-HEXENE COPOLYMER	
CEHEP1	ETHYLENE-1-HEPTENE COPOLYMER	
CEOCT1	ETHYLENE-1-OCTENE COPOLYMER	
<ASSIGN. BRANCH-2>		
リャクコウ	セツメイ	
P	1,3-ETHYL PAIR	A B BR A! BR A B
P		--C--C--C--C--C--C--C--
P		I I
P		2C 2C
P		I I
P		1C 1C
Q	5-ETHYL-HEXYL	B A BR A B
Q		--C--C--C--C--C--C--
Q		I
Q		6C
Q		I
Q		5C--2!C--1!C
Q		I
Q		4C--3C--2C--1C

図-5

そこで上記5種のサブファイルに出てくる略語をとり上げ、簡単な説明をつけることにした。これが辞書ファイルで、特に化合物については構造式まで表示を工夫して入力したので使い易くなっている。

図-5に雑誌略号(CODEN),高分子名略号(REFCOD),帰属(ASSIGN)の一例を示す。

5. システムの構成

(1) ハードウェア

PIPSを使用する関係でパソコンにはソードのM243 Mark Vを用いた。8ビット,主記憶192KB, 8吋フロッピーディスク装置2台内蔵している。FDの1台はPIPS-IIのプログラムとソート用,他の1台はデータ専用である。プリンターには16ワイヤの高速(38cm/0.5秒)のMSLP-400を用いた。

以上は研究開始当時の構成で表-2にSystem-Fとして示したものであるが,その後拡充して20MBのハードディスクを付加したので表のSystem-Hとなり容量も大きくなり,検索速度も向上した。

表-2 ハードウェア構成

	SYSTEM-F	SYSTEM-H
HOST P. C.	SORD M243 8-bit. 192KB	SORD M243 8-bit. 192KB × 2
DISK	8 inch Floppy × 2	20 MB Winchester(Hard)
PRINTER	MSLP 4 0 0 (Kanji)	MSLP 4 0 0 (Kanji)
PIPS 2	DATA MEDIA 1 MB(2 4 0 P.)	DATA AREA 5 0 0 PAGES
Kanji-PIPS	DATA MEDIA 1 MB	DATA AREA 2 0 0 PAGES
BASIC	USER AREA 1.5 MB	USER AREA 8 MB
MT	1 2 0 0 feet	1 2 0 0 feet
Terminal		RT - 2 X(multitask TSS)

(2) サブファイル

前節で述べた6種のサブファイルで本システムのファイルが構成されているが,それらの相互関係は図-6に示す通りで辞書以外はIDNOで結ばれている。

6. 検索結果

検索機能には行検索用のOR命令と列検索のCS命令の二つがあり,前者は1行74字中の検索語を列に関係なくとり出すもので頗る簡単であるがノイズも多くなる。後者は記述の如く複数個の列を指定し20条件まで選ぶことができ,更にその出力をソートすることもできる。以下に実例を示す。

(1) ポリエチレンのメチル基のシフト

第1列, 第2列にそれぞれPELD, CH3をえらび2条件でANDをとると51行の出力を得る。7~20ppmの範囲にあることが分る。図-7にその一部を示す。

(2) 著者名による検索

サブファイルPDATA1について第4列に中間一致形式で著者名を*ではさんで入力すると図-8の結果を得る。59ページで約40秒。

以上のような順ファイル検索はHEADLIST, KEYWRD, DICTIONARY等のサブファイルについて容易に行なうことができるが紙数の都合で省略した。

<PCMR-PIPS2 accessing subfiles>

(2. 9.84) N51

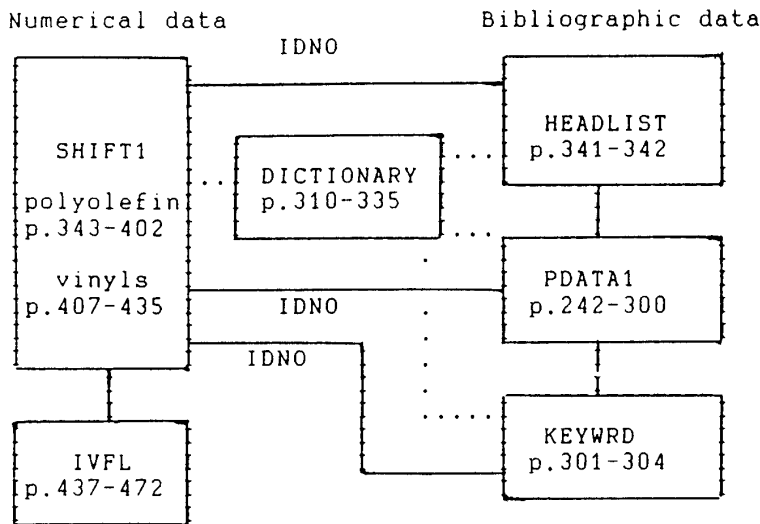


図-6 サブファイル間の流れ

<PELD 811042-1>

(15. 7.84) F50

POLYMER	CARBON	ASSIGNMENT	SHIFT	SOLVENT	T°C	REMARK	YIDN
PELD	CH3	C1:ET:S	7.82	TCB/C6D6	120	S:-BR(BU,ET)-	800934
PELD	CH3	C1:ET:S	7.91	TCB/C6D6	120	S:-BR(BU,ET)-	811042
PELD	CH3	C1:ET:T	8.16	TCB/C6D6	120	T:-BR(ET)2-	811042
PELD	CH3	C1:ET:S	8.32 0.50			YY	800934
PELD	CH3	C1:ET:S	8.86 1.04			LA	800934
PELD	CH3	C1:ET:U	10.87	TCB/C6D6	120	U:1-BU,3-ET BR	811042
PELD	CH3	C1:ET:P	10.87	TCB/C6D6	120	P:1,3-ET PAIR	811042
PELD	CH3	C1:ET:Q	10.87	TCB/C6D6	120	Q:BU,CH(ET)CBR	811042
PELD	CH3	C1:ET:P	10.89	TCB/C6D6	120	P:1,3-ET PAIR	800934
S							
PELD	CH3	C1:BU:S	14.41	TCB/C6D6	120	S:-BR(BU,ET)-	800934
PELD	CH3	C1:BU:R	14.41	TCB/C6D6	120	R:-BR(BU)2-	800934
PELD	CH3	C1:PR	14.60	TCB	110	COPOLYMER	790778
PELD	CH3	C1:PR	14.64	TCB/C6D6	120	ISOL,PROPYL DR	811042
PELD	CH3	C1:AM	14.72			COPOLYMER	790778
PELD	CH3	C1:ME	19.63			LA:ME,BR	790778
PELD	CH3	C1:ME	19.66			GP:ME,BR	790778
PELD	CH3	C1:ME	19.90	TCB/C6D6	120	ISOL,METHYL DR	811042
PELD	CH3	C1:ME	20.04	TCB	110	COPOLYMER	790778

図-7 ポリエチレンのメチル基

```

ITEM1  IDNO DATA
HEAD   0934 PELD      AN80016 26/01/81 AN 94/12/084663V  BNSKAK  NISHIOKA
AUTHOR 0934 1 1 ATSUO NISHIOKA
        1042 1 3 ATSUO NISHIOKA
        0594 3   A.NISHIOKA
        0232 2   ATSUO NISHIOKA
        0052 3   ASUO NISHIOKA
        0260 3   ATSUO NISHIOKA
        0260 7   (Y.INOUE, I.ANDO, A.NISHIOKA, POLYM J. V:3  P:246-248
        0624 4   ATSUO NISHIOKA
        0269 2   ATSUO NNISHIOKA
        0090 3   ATSUO NISHIOKA
    
```

図-8 著者名検索例

(3) 逆転ファイルによる検索

これは化学シフトを入力して高分子名と炭素種を知る目的に利用するもので順検索によるよりもはるかに短かい時間で簡潔な結果が得られる。0.5~1ppm刻みであることを念頭においてシフトの下限值を入力する。例えば23.45であれば23.40を入力するとこれは23.40~23.45の範囲を意

SHIFT	PE	PP	CEPR	PMMA	PST	MMAST	PVC	PVA	PVAC
7.00	CH3(S,ET)								
8.00	CH3(T)								
9.00									
10.00	CH3(P,Q,U)								
11.00	CH3(C2PQU)								
12.00	CH3(V)								
}									
22.00				CH3		CH3			
22.50	CH2(C5,C6)			CH3		CH3			
23.00	CH2(C4,Q)					CH3			
23.50	CH2(C4,R,S)					CH3			
24.00						CH3			
24.50			CH2			CH3			
25.00			CH2			CH3			
}									
52.00				CH2,OM		CH2,OM			CH2
52.50				CH2,OM		CH2,OM			
53.00				CH2,OM		CH2,OM			
53.50				CH2,OM		CH2,OM			
54.00				CH2,OM					
54.50				CH2,OM					
55.00				CH2,OM				CH	
55.50				CH2,OM				CH	
56.00				CH2,OM				CH	
56.50				CH2				CH	
}									
124.00					C6H5				
125.00					C6H5	C6H5			
146.00					C6H5	C6H5			
154.00						C6H5			
170.00				CO					
174.00				CO		CO			
179.00				CO		CO			
179.50						CO			

表-3 逆転ファイルの構成

味するようにしてある。大小記号ではさむと範囲指定となり条件数が2倍必要になる。図-9の例は5個のシフトを入力した場合で所要時間は10秒であった。

```
<IVFL-OLF-VIN-1.2.3> ( 7. 9.84) F13
SHIFT          PE          PP          CEPR          PMMA          PST MMAST          PVC          PVA          PVAC
16.00
43.00          CH2(HH)
48.00          C,CH2          CH2          CH3
53.00          CH2,OM          CH2,OM          CH2
174.00         CO          CO
```

comment : CS-403.405-5-1-16-1-43.00-1-48.00-1-53.00-1-174.00
f6.12.8.8.8.8.6.6.6.6.
*

図-9 検索結果

表-4 フロッピーディスクとハードディスクの検索時間(秒)

```
<PCMR-PIPS2 Time of Retrieval> ( 2. 9.84) F39
polymer FD(s) HD(s) lines remarks
PELD 250 155 658 343-435 pp.(master file 93).(subfile 16 pp.)
PE 97 42 1 (commands)
PP 138 73 176 CS-Y-343.435-1-1-(WORD)-Y-50
PP/M 107 50 47 hexamethyltridecane, heptamethylheptadecane
CEPR 176 98 341
CEPR/M 118 58 92 dimethyl-HEXANE.HEPTANE.OCTANE,NANANE
CEBUT1 114 57 85
CWPNT1 100 45 21
CEHEX1 100 46 30
CEHEP1 100 47 22
CEOCT1 100 47 36
BLEND 105 45 11
2MHD 106 45 23 2-methyl-heptadecane(C18H38)
3MHD 100 45 24
4MHD 105 46 26
ALKANE 100 45 12 C54H110, C16H34, C20H42
RPIP 100 42 4 hydrogenated PIP

PST 55 21 39 407-435 pp. vinyl polymers
PST/M 65 27 74
PVC 75 36 121
PVC/M 93 48 175
PVA 55 20 32
PVAC 52 18 5
PMMA 55 21 38
CMAST 95 49 183

*MHD 50 22 15 backward partial matching (Dict.file 310-335)
*KEYWRD* 18 4 SFN(Search File Name) from TITLE file

comment : comparison of floppy with hard disk
f8.1.5.1.5.1.5.1.47.
*
```

(4) フロッピーディスクとハードディスクによる検索時間の比較

化学シフトファイルSHIFT 1につき順検索を行なう場合の所要時間はフロッピーディスクよりもハードディスクの方が短いことは性能上当然予想されることであるが、実際に所要時間を高分子名の検索で比較すると表-4のように約2:1であった。

7. 化学シフトの計算機能

炭化水素化合物特に飽和炭化水素のC-13NMR化学シフトについては実測値から再帰的に係数を定め、これを用いた経験的な計算式がある。ここでは最もよく用いられているLindeman-Adams(LA)の加成則⁹⁾をとりあげ、この係数を独立のファイルに入力し、他方でこれを利用してLA則によりシフトを計算する簡易プログラムをINPの方法で作成した。^(図 11)はじめに述べたようにこれは簡易言語ではないがBASICより下位の中間的段階のものである。

LA則は6個の係数と5個の変数を用いて次のようにあらわされる。

$$\Delta K = B_S + D_2 \times A_{2S} + D_3 \times A_{3S} + D_4 \times A_{4S} + N_3 \times \gamma_S + N_4 \times \Delta_S$$

K : 着目炭素原子

S : Kに結合する炭素の個数

Kが1級, 2級, 3級, 4級であることに対応してSは1, 2, 3, 4の各値をとる。

D₂ : Kに結合する2級炭素の数

D₃ : Kに結合する3級炭素の数

D₄ : Kに結合する4級炭素の数

```

<LACAL>                                     ( 5.10.84) N26
NO. OF NEXT CARBON TO K(specified carbon)   =:/
NO. OF NEXT CARBON HAVING 2 CARBONS(SECONDARY) =:/
NO. OF NEXT CARBON HAVING 3 CARBONS(TERTIARY) =:/
NO. OF NEXT CARBON HAVING 4 CARBONS(QUARTEARNARY) =:/
NO. OF CARBON 3 BONDS AWAY FROM K           =:/
NO. OF CARBON 4 BONDS AWAY FROM K           =:/
BEGIN
INPUT 2:1V
IF 1V=0 THEN GOTO 24
INPUT 3:2V;INPUT 4:3V;INPUT 5:4V;INPUT 6:5V;INPUT 7:6V
WRITE #2[6,3]=2V;WRITE #2[7,3]=3V;WRITE #2[8,3]=4V
WRITE #2[9,3]=5V;WRITE #2[10,3]=6V
LET 1V=1V+4
READ 7V=#2[5,1V];READ 8V=#2[6,1V];READ 9V=#2[7,1V];READ 10V=#2[8,1V]
READ 11V=#2[9,1V];READ 12V=#2[10,1V];LET 1V=1V-4
LET 13V=2V*8V;LET 14V=3V*9V;LET 15V=4V*10V;LET 16V=5V*11V;LET 17V=6V*12V
LET 18V=7V+13V+14V+15V+16V+17V;WRITE #2[11,9]=18V
LET 19V="CHEMICAL SHIFT IN PPM = "
LET 20V="S= ";LET 21V="D2= ";LET 22V="D3= ";LET 23V="D4= ";LET 24V="N3= "
LET 25V="N4= ";LINE1=19V18V;DISP LINE1
LINE2=20V1V4S21V2V4S22V3V4S23V4V4S24V5V4S25V6V4S
PRINT LINE1,LF2,LINE2
END
£3,3,3,3,3,3,7,7,7,7,7,7,7,7,7,7,7,7,7,7,24,5,5,5,5,5,5,
*

```

(G;1)

図-11 LA加成則計算用INPプログラム

N₃ : Kからの結合の数が3番目の炭素数

N₄ : Kからの結合の数が4番目の炭素数

3×4ルベンテンについてこれらの変数の値を図-10に示す。

手順としては与えられた分子構造の炭素骨格を念頭において着目炭素につき、上記6個の変数を順次入力すると、表-5の係数値を読みこんでこれら変数値との積を求め、更なるその和を計算して所望のシフト値が表示またはプリンターに出力される。プログラム、係数値表と出力結果を図-12に示す。所要時間は1秒以内である。

```

DELTA(K)=BS+D2*AS2+D3*AS3+D4*AS4+GAMMAS*N3+DELTAS*N4
K is the carbon atom to be calculated
S is the number of carbon atoms bonded to K
  C1-C2-C3-C4-C5-C6-C7
    I   *K           C5(*) is K.
    CB                S=2(C4 and C6)
D2,D3,D4 are the number of carbon atoms(2,3,4) bonded to the
carbon atom next to K.
  In above example, D2=2 (C4 & C6 have two attached carbon
  D3=0, D4=0      *K
  C1-C2-C3-C4-C5-C6-C7  C1-C2-C3-C4-C5-C6-C7  C1-C2-C3-C4-C5-C6-C7
    I *K                I           *K I
    CB                  CB           CB
S=2, D2=1, D3=1(C3), D4=0  S=3, D2=2(C2, C4), D3=D4=0  S=2, D2=D4=0, D3=1(C3)
    
```

図-10

表-5 LA加成則係数表

<LA-RULE COEFF.>							(5.10.84) F16
COEFF	C.	NO. COL	S=1	S=2	S=3	S=4	DMASM
BS		1 5	6.80	15.34	23.46	27.77	
AS2	D2	1 6	9.56	9.75	6.60	2.26	
AS3	D3	0 7	17.83	16.70	11.14	3.96	
AS4	D4	0 8	25.48	21.43	14.70	7.35	
GAMMAS	NS3	2 9	-2.99	-2.69	-2.07	0.68	
DELTAS	NS4	1 10	0.49	0.25	0	0	10.87

comment : S(PPM)=BS+AS2*D2+AS3*D3+AS4*D4+GAMMAS*NS3+DELTAS*NS4
 f7,4,7,3,7,7,7,7,7,18,
 *

(9;2)

CHEMICAL SHIFT IN PPM = 29.71

S= 2 D2= 2 D3= 0 D4= 0 N3= 2 N4= 1

(IMP;1)

図-12 計算結果の一例

8. 結言

パソコンを用いて小規模の研究用データベースを作成する場合簡易言語が有効であることを高分子分析の例について示した。HEADリスト、マスターファイル、キーワードファイルの3部から成る書誌情報ファイルと化学シフト、逆転ファイルの2部から成る数値情報ファイル、補助的な辞書ファイルに加え化学シフトの加成則の計算機能をもつ本システムは、研究用小規模データベースシステムとして充分の機能をもつ結果がえられた。

なお本研究は昭和59年10月日本分析化学会年会(名古屋大学)において発表したが、原データベースPCMRDBの構築につき日頃多大の御指導と御援助を戴く筑波大学藤原 讓教授¹⁰⁾に深く感謝します。

また本研究は本学の特別研究費により行われたもので、多大の御援助と深い御理解を戴く金井兼造理事長、疋田 強学長をはじめ関係各位に深く感謝の意を表します。

また本研究の実施に関連し、卒業研究として熱心に協力して下さった昭和57年度五十嵐正喜、川隅 齊、倉内俊夫、清水麗智、泉圭一郎、昭和58年度池下典利、上用下外司の各氏に厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 草薙裕二：簡易言語時代、アスキー、1982
- 2) ソードマニュアル「PIPS」、1980
- 3) ソード「PIPS電フロ-II」、1981
- 4) ヒップスマガジン 1982、4
- 5) ヒップスマガジン 1983、4
- 6) SORD-PIPS-IIテキストブック、ソード、1982
- 7) Y.Fujiwara, K.Hatada, T.Hirano, T.Kawamura, S.Kondo, K.Matsuzaki, A.Nishioka, Y.Tanaka, and B.Tomita ; Codata Bulletin No.40, 35-38(1981)
- 8) 西岡篤夫：京都大学大型計算機センター広報 16, No.5, 253-265 (1983)
- 9) L.P.Lindeman and J.Q.Adams, Anal.Chem., 43, 1245 (1971)
- 10) 西岡篤夫、藤原 讓：日本分析化学会 年会講演(1984年10月、名古屋大学)