

半経験的分子軌道法によるペルオキシアセチルナイトレートおよびその誘導体の 負イオン化学イオン化質量分析計におけるイオン化機構の解析

板野泰之、酒井護

Semi-empirical MO study for ionization mechanism of peroxyacetyl nitrate and its derivatives in negative ion chemical ionization mass spectrometer

Yasuyuki ITANO and Mamoru SAKAI

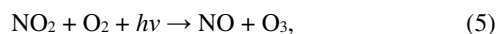
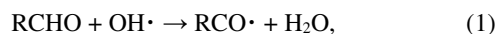
Abstract

Fragmentation and ionization mechanism of peroxyacetyl nitrate (PAN), peroxyglycoloyl nitrate (GPAN) and peroxybenzoyl nitrate (PBzN) in the negative ion chemical ionization mass spectrometer (NCI/MS) source was investigated with semi-empirical molecular orbital (SEMO) method. Optimized structures of their neutral and negatively charged forms, potential energy curves for dissociable bonds and standard heat of formation (ΔH_f^0) of potential products were calculated by SEMO with PM3 Hamiltonian. The ΔH_f^0 of negatively charged PAN, GPAN and PBzN were ca. 400 kJ/mol lower than those neutral forms. Loosened RC(O)O-ONO₂ bonds was the common feature among PAN, GPAN and PBzN with negative charge. This feature was also reproduced by density functional theory (DFT) calculations at B3LYP/6-31+G(d) level of theory. The dissociation energy for the RC(O)O-ONO₂ bonds were estimated to be less than 52 kJ/mol, expecting the dissociative electron attachment: $\text{RC(O)OONO}_2 + e_{\text{th}}^- \rightarrow \text{RC(O)O} + \text{NO}_3^-$ as the initial process of these molecules in NCI/MS sources. In addition, $\text{RC(O)OONO}_2 + e_{\text{th}}^- \rightarrow \text{RC(O)OO}^- + \text{NO}_2$ seemed possible on capturing a thermal electron (e_{th}^-). The corresponding neutral products, RC(O)O and NO₂, were also electrophilic enough that undergo electron attachment reactions to form RC(O)O⁻ and NO₂⁻ ions, respectively. Accordingly, NO₂⁻ ($m/z = 46$), NO₃⁻ ($m/z = 62$), RC(O)OO⁻ ($m/z = M - 46$, M denotes the mass number of the parent molecule) and RC(O)O⁻ ($m/z = M - 62$) were the potential product ions during NCI/MS analysis of PAN, GPAN and PBzN.

Key words: NCI/MS, PAN, Semi-empirical molecular orbital method.

I はじめに

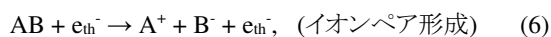
大気中に排出された揮発性有機化合物 (VOCs) と窒素酸化物 (NO_x) が関与する一連の光化学反応により光化学オキシダントが生成する。例えば、VOCs の一群であるアルデヒド類 (RCHO) が関与する光化学反応では次のような機構によりオゾン (O₃) などの光化学オキシダントを生成する。:



ここで R が CH₃ の時、反応 4 の生成物はペルオキシアセチルナイトレート (PAN) であり、O₃ に次いで主要な光化学オキシダントと考えられている[1]。PAN には R の種

類によって多くの誘導体 (PANs) が存在し、ガスクロマトグラフ-電子捕獲検出器 (GC-ECD) を利用した組成分析法が開発されてきた[2]。その後、負イオン化学イオン化質量分析計 (NCI/MS) を検出器とする分析法が開発され[3]、保持時間に加え質量スペクトルによる同定が可能となった。

NCI/MS イオン源では、フィラメントから放出される高エネルギー電子が緩衝ガスとの衝突により失活して熱電子となり、その熱電子と対象物質との相互作用によりプロダクトイオンが形成される。その初期段階として、次の 3 つの過程が知られている[4]:



ここで、 e_{th} は熱電子、AB は任意の多原子分子を示す。

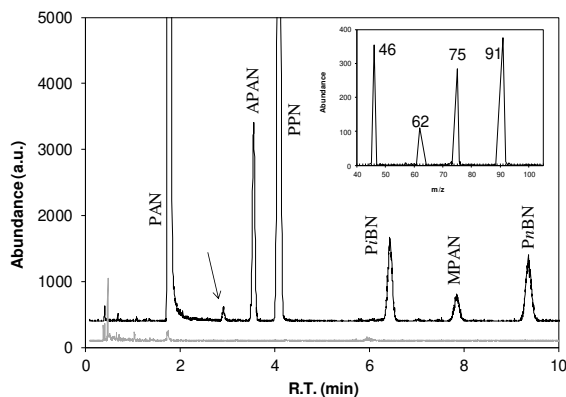


Fig.1 Example GC-NCI/MS chromatograms for PANs analysis of ambient air in Osaka City. Extracted ion chromatograms ($m/z = 62$) for ambient air (black) and ambient air heated at 150 deg. C before injection (gray), shifted by 300 and 100 counts from the raw signals, respectively, are shown. Major peaks attributed to known PANs were disappeared by heat, showing the thermally unstable feature of PANs. The NCI/MS spectrum for the unidentified peak at R.T. = 2.9 min (indicated by an arrow), also disappeared by heat, is superimposed. Analytical conditions are described elsewhere [5].

これまでに数種の PANs の NCI/MS スペクトルについて、①分子イオンは検出されないこと、②主要なプロダクトイオンとして、 $m/z = 46, 62, M - 46$ および $M - 62$ (M は分子イオンの質量数) が検出され、それぞれ NO_2 、 NO_3 およびそれらが引き抜かれたイオンと考えられること、などが共通の特徴として報告されているが、その詳細な機構は不明である[3]。著者らが GC-NCI/MS により大阪市の大気試料を調べたところ[5]、これまでに報告例がある PAN、ペルオキシプロピオニルナイトレート (PPN, $R = \text{CH}_3\text{CH}_2$)、ペルオキシイソブチルナイトレート (PiBN, $R = \text{CH}_3(\text{CH}_3)\text{CH}$)、ペルオキシノルマルブチルナイトレート (PnBN, $R = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$)、ペルオキシアクリロイルナイトレート (APAN, $R = \text{CH}_2=\text{CH}$)、ペルオキシメタクリロイルナイトレート (MPAN, $R = \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$) を検出することができた。更に、 $m/z = 46, 62, 75$ および 91 のスペクトルを示す未同定ピークが得られた (Fig. 1)。このスペクトルが他の PANs 同じく上記①、②に従い観察されたものであるとすれば、分子数 137 のペルオキシグリコロイルナイトレート (GPAN, $R = \text{HOCH}_2$) が候補として考えられた。一方、ベンズアルデヒド ($R = \text{C}_6\text{H}_5$) は大気中に比較的高濃度で存在するとされているが[6]、それを前駆体とするペルオキシベンゾイルナイトレート (PBzN) は PAN よりも安定と予想されているが[7]、その質量スペクトルとして予想される $m/z = 46, 62, 121$ および 137 を示すピークは検出できなかった。

PANs は、その分子内に前駆 VOCs の構造が保存されている重要な光化学オキシダントであり、GC-NCI/MS

により未知の PANs や PBzN を検出・測定できれば、光化学反応機構の解明において極めて有用な情報が得られる[8]。しかしながら、PANs は標準試料の取扱い時における爆発事例が報告される[9]など調製や取扱いが難しく、GPAN や PBzN の質量スペクトルを直接調べるのが困難である。

近年、計算機を用いた量子化学計算が化学物質の構造や物性の解析に広く活用されるようになった。中でも半経験的分子軌道法 (SEMO, semi-empirical molecular orbital method) は、参照とする分子群の物性に関する実験値を再現するようあらかじめ決定されたパラメータを用いることで計算コストが大幅に軽減されている[10]。本研究では SEMO を用いて NCI/MS イオン源におけるこれら PANs のイオン化機構を解析することで、GPAN および PBzN のイオン化が上記①、②の特徴に従うかを検討し、それらの NCI 質量スペクトルを予想する一助にすることを考えた。

II 方法

SEMO を用い、中性および一価の負電荷を与えた状態で PAN、GPAN、PBzN の最適構造とその標準生成エンタルピー (ΔH_f°) を計算した。最適構造については、より高次の計算機科学手法である密度半関数法 (DFT, density functional theory method) による計算も実施し、SEMO の結果と比較した。SEMO については半経験的分子軌道計算ソフトウェア MOPAC7[11]、DFT については分子軌道法計算プログラム Gaussian 03W Revision B.05[12]を用いて計算を行い、統合環境として分子軌道計算支援システム Winmostar V3.803[13]を用いた。PAN、GPAN および PBzN に共通の $-\text{CC}(\text{O})\text{OONO}_2$ 部の各原子に Fig. 2 のような番号を割り当て、初期構造の指定や計算後の結合距離、結合角および二面角を評価した。

PAN には複数の配座異性体が存在するが、その中でも C(1)、O(2)、O(3)、O(7) および C(8) がほぼ同一面上に配置し、その面に対し O(3)、N(4)、O(5) および O(6) が形成する面がほぼ垂直に配置するものが最も安定であることが報告されている [14, 15]。本研究では DFT による最安定構造[15]を初期構造として中性種の PAN の最適構

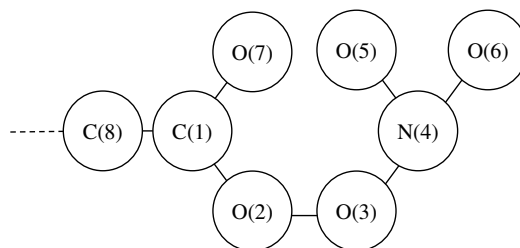


Fig. 2 Identification of atoms in PANs molecule for SEMO and DFT calculations in this study.

Table 1 Selected bond length, bond angle and dihedral angle in optimized structure of neutral and negatively ionized PAN, GPAN and PBzN

	PAN		PAN ⁻		GPAN		GPAN ⁻		PBzN		PBzN ⁻	
	SEMO	DFT	SEMO	DFT	SEMO	DFT	SEMO	DFT	SEMO	DFT	SEMO	DFT
<i>bond length (Å)</i>												
C(1)-O(7)	1.209	1.197	1.229	1.231	1.210	1.199	1.231	1.239	1.210	1.202	1.228	1.234
C(1)-O(2)	1.376	1.407	1.303	1.293	1.370	1.389	1.297	1.276	1.377	1.412	1.302	1.291
O(2)-O(3)	1.486	1.411	1.855	2.235	1.484	1.414	1.848	2.237	1.485	1.405	1.850	2.225
O(3)-N(4)	1.543	1.512	1.272	1.294	1.560	1.518	1.276	1.297	1.542	1.516	1.274	1.298
N(4)-O(5)	1.189	1.197	1.226	1.237	1.187	1.196	1.224	1.233	1.189	1.196	1.226	1.234
N(4)-O(6)	1.186	1.198	1.231	1.252	1.184	1.196	1.230	1.249	1.186	1.198	1.229	1.249
<i>bond angle (degree)</i>												
O(7)-C(1)-O(2)	119.26	123.34	122.93	129.66	119.84	124.90	123.80	130.83	119.11	122.33	123.42	128.90
C(1)-O(2)-O(3)	111.70	111.55	117.96	112.36	111.71	111.95	116.91	111.73	111.43	111.16	117.46	110.46
O(2)-O(3)-N(4)	110.28	109.58	116.98	115.11	110.21	109.39	116.71	115.03	110.11	109.56	116.42	111.86
O(3)-N(4)-O(5)	118.62	116.98	122.25	120.93	118.45	116.77	122.33	120.89	118.50	116.92	121.89	121.05
O(3)-N(4)-O(6)	134.99	133.59	121.46	123.23	135.59	133.91	121.77	123.81	135.01	133.68	121.77	123.66
<i>dihedral angle (degree)</i>												
O(7)C(1)-O(2)O(3)	-11.02	-4.96	-3.68	2.02	-12.06	-1.05	-8.38	3.81	-11.02	-6.40	1.70	0.00
C(1)O(2)-O(3)N(4)	105.29	86.59	107.19	109.40	104.93	86.33	110.96	101.76	104.62	86.79	100.75	-180.00
C(8)C(1)-O(2)O(3)	169.88	175.22	175.97	-178.14	168.08	-178.64	170.75	-175.91	169.63	174.05	-178.67	180.00
O(2)O(3)-N(4)O(5)	-10.97	-1.98	-6.68	-10.42	-7.49	-3.49	-6.52	-9.89	-6.35	-1.24	-4.94	0.00

造を SEMO により計算し、次にその最適構造を初期構造として一価の負電荷を与えた PAN (すなわち PAN⁻) の計算を行った。DFT による計算は、SEMO により決定された各 PAN および PAN⁻ の最適構造をそれぞれ初期構造として実施した。GPAN および PBzN については、上で述べた PAN の最安定構造 [15] の CH₃ 基をそれぞれ OHCH₂ 基および C₆H₅ 基に置換したものを初期構造とし、以下、同様の手順で計算した。

SEMO による中性 PANs の最適構造計算のキーワードとして、PM3 (PM3 ハミルトニアンを指定する)、PRECISE (収束条件を厳しくする)、GNORM=0.05 (計算終了条件)、SINGLET (対象分子が一重項状態であることを指定する) を用いた。負イオン種の最適構造計算の際は、PM3、PRECISE、GNORM=0.05 に加え、DOUBLET (対象分子が二重項状態であることを指定する)、UHF (α スピンと β スピンの電子を個別に扱う)、更に、CHARGE = -1 (全体の電荷が -1 であることを指定する) を用いた。DFT による中性種の最適構造計算のキーワードには、B3LYP (B3LYP 汎関数を用いることを指定する)、6-31+G* (基底関数として 6-31+G(d) を指定する)、OPT (最適構造計算を行うことを指定する)、MULTI = 1 (多重度が 1 であることを指定する) を用いた。一価の負電荷を与えた計算の際には、OPT、6-31+G* に加え、MULTI = 2 (多重度が 2 であることを指定する)、UB3LYP (B3LYP 汎関数で α スピンと β スピンの電子を個別に扱う)、CHARGE = -1 (全体の電荷が -1 であることを指定する) を用い、それぞれの

最適構造を求めた。

PANs と PANs⁻ の最適構造の比較から負イオン化に伴う結合長の変化を調べ、開裂の可能性がある部位を特定し、該当部位の結合ポテンシャルを調べた。最適化された構造を初期構造とし、開裂が予想された結合部位の原子間距離が結合軸方向に沿って変化するように二面角を固定し、該当する原子間距離を 1.1–5.0 Å の間で変化させながら他のパラメータを SEMO で最適化して ΔH_f^0 を求めた。計算のキーワードは最適構造計算と同じものをを用いたが、遷移状態の存在が予想された際には TS (遷移状態を計算する) を追加してその構造および ΔH_f^0 を求めた。このような計算で得られた結合距離と ΔH_f^0 の関係から結合ポテンシャル曲線を得た。

III 結果と考察

1) 最適構造とイオン化による構造変化

SEMO および DFT で計算された PAN、GPAN、PBzN およびそれらの負イオンの最適構造について、共通する部位の結合距離、結合角および二面角をまとめて Table 1 に示した。SEMO による最適構造の結合距離は DFT による結果とよく一致し、PANs⁻ における O(2)-O(3) 結合距離が約 0.4 Å 過少となった以外は ± 0.1 Å 未満の差であった。また、結合角については $\pm 5^\circ$ 、二面角については $\pm 20^\circ$ の範囲で概ね一致したが、PBzN⁻ の C(1)-O(2)-O(3)-N(4) 二面角については大きく異なり、SEMO では他の PANs および PANs⁻ と同程度の 100.75° となっ

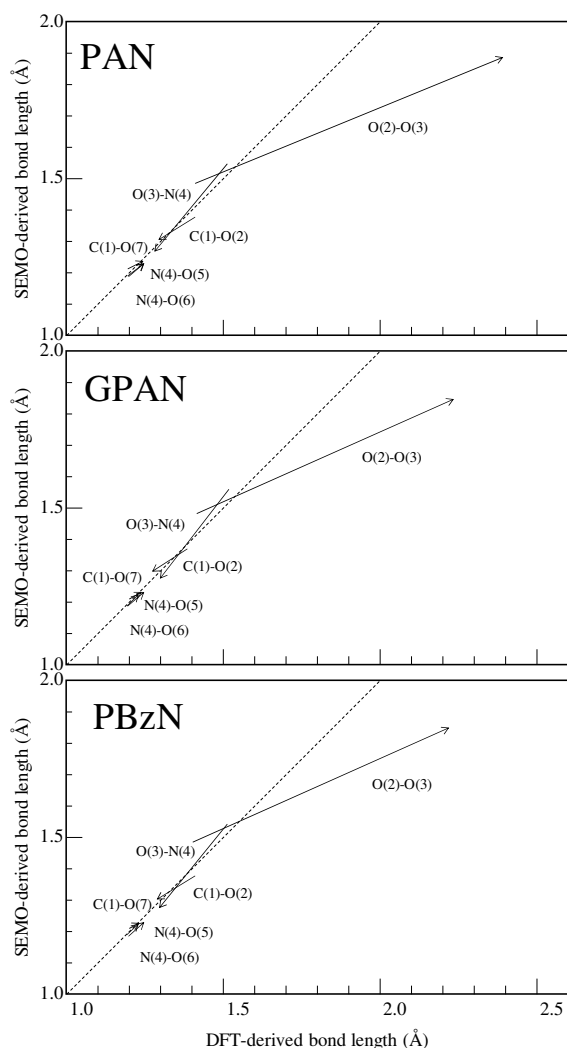


Fig. 3 Variation of inter-atomic bond lengths in PAN (top), GPAN (middle) and PBzN (bottom) on their ionization. Horizontal axis represents the bond lengths calculated by DFT at B3YLP/6-31+G(d) level, while vertical axis represents those by SEMO calculations with PM3 Hamiltonian. Starting points of each vector shows the bond lengths of neutral PANs, while the arrowhead shows those of negatively ionized PANs. Broken line shows one-to-one correlation.

たのに対し、DFT では -180.00° となった。SEMOにより最適化された PAN、GMAN、PBzN およびそれらの負イオンの ΔH_f^0 はそれぞれ -227.3 、 -388.3 、 -77.5 、 -624.5 、 -803.7 および -482.3 kJ/mol と計算され、いずれの PANs も 400 kJ/mol 程度の電子親和力 (ここでは負イオン種と中性種の ΔH_f^0 の差) があることから、容易に熱電子を捕獲しイオン化することがわかった。

Fig. 3 に、SEMOとDFTで計算された各 PANs の結合距離が、イオン化によりどのように変化したかを示した。一部の結合長について SEMO が DFT を過少評価していたが、PAN、GPAN および PBzN いずれもイオン化に伴う各結合距離の変化の傾向は両計算手法で一致して

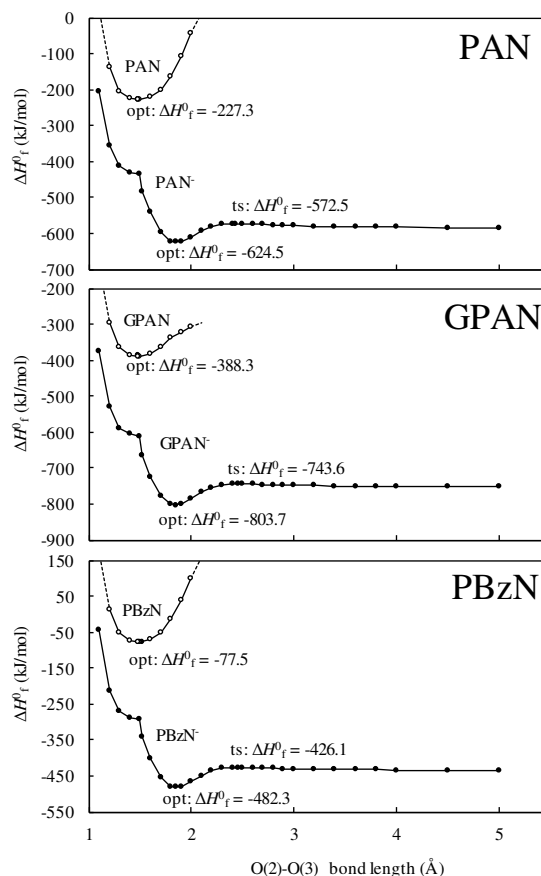


Fig. 4 Potential energy curve for O(2)-O(3) bond dissociation in neutral (open circles) and negatively charged (filled circles) PAN (top), GPAN (middle) and PBzN (bottom). ΔH_f^0 for optimized structure (opt) and for transition state (ts) are overlaid on each graph.

いた。Bolton ら[16]はカーボンナノチューブの結合力やその電荷を与えた際の変化について計算手法による違いを比較し、絶対 SEMO が DFT をよく再現することを示している。このことから、PAN、GPAN および PBzN はいずれも負イオン化に伴い O(2)-O(3) 結合が伸長し O(3)-N(4) 結合が収縮することが顕著な特徴であることがわかった。

2) 結合ポテンシャル曲線

PAN、GPAN および PBzN に共通して、負電荷を与えることで顕著な伸長が認められた O(2)-O(3) 結合について、その結合ポテンシャルを調べた。Fig. 4 に示すように、PAN、GPAN および PBzN はいずれも 1.5 Å 付近に不連続な点を持ち、1.8 Å 付近で極小、2.4 Å 付近で遷移状態となるポテンシャル曲線を示した。PAN について 1.5 Å 付近の構造変化を詳しく調べたところ、O(2)-O(3) 結合が 1.5 Å よりも短くなると O(3)-N(4) 結合距離が 1.3 Å から 1.8 Å 程度にまで急激に伸長しており (Fig. 5)、このような変化が Fig. 4 にみられる不連続点の原因になっていると

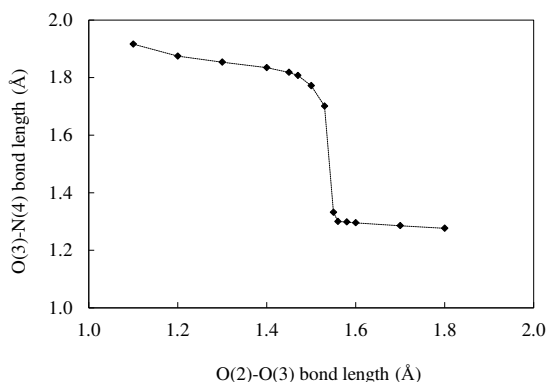


Fig. 5 Variation of O(3)-N(4) bond length according to those O(2)-O(3) bond in PAN⁻ ion.

考えられた。PAN の負イオンの形成がフランク=コンドンの原理に従う場合、イオン化直後の PAN⁻ の O(2)-O(3) 結合距離は中性種の最適構造の結合距離である 1.4 Å 付近となるため、O(3)-N(4) 結合距離が 1.8 Å 程度まで伸長する可能性がある。そこで O(3)-N(4) についても結合ポテンシャルを調べたところ、PAN⁻、GPAN⁻ および PBzN⁻ いずれも 1.3 Å 付近で極小をとり 5 Å までの間では遷移状態をもたない結合型ポテンシャル曲線となった (Fig. 6)。

Fig. 4 から、PAN⁻ の O(2)-O(3) 結合は極めて小さいエネルギー (最適構造と遷移状態における ΔH_f^0 の差: 52.0 kJ/mol) で乖離することがわかる。一方、Fig. 6 に示す PAN⁻ の O(3)-N(4) 結合については結合型のポテンシャル曲線であり、その結合距離 5.0 Å における電荷分布から予想された生成物系 ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}^- + \text{NO}_2$; $\Delta H_f^0 = -336.5$ kJ/mol) に乖離するには 228.0 kJ/mol のエネルギーが必要となる。しかしながら、PAN はイオン化に伴い約 400 kJ/mol 安定化するため、この余剰エネルギーが速やかに緩和されない限り、いずれの結合も容易に乖離すると考えられた。特に O(2)-O(3) 結合については極めて弱い結合であること、低圧の NCI/MS イオン源では他分子との衝突による緩和は期待できないことから PAN⁻ が安定に存在することはなく、O(2)-O(3) または O(3)-N(4) いずれかの結合が速やかに乖離すると予想された。このことは、PAN の MCI/MS スペクトルにて分子イオンが確認できない原因の一つと考えられた。

GPAN および PBzN についても、負イオン化に伴い放出されるエネルギー、ポテンシャル曲線の形状、乖離に必要なエネルギーは PAN と酷似しており、イオン化に伴い O(2)-O(3) または O(3)-N(4) 結合が速やかに乖離すると考えられた。

3) プロダクトイオンの生成機構

前節で述べた通り、PAN、GPAN および PBzN はいずれも電子親和性が高く、容易に負イオンを形成し速やか

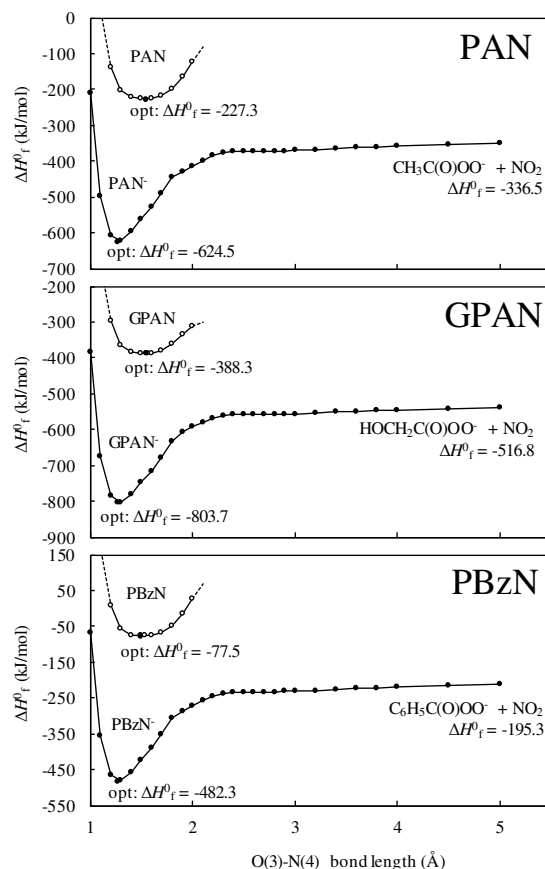
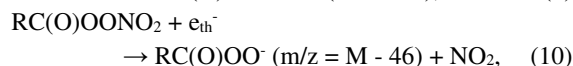
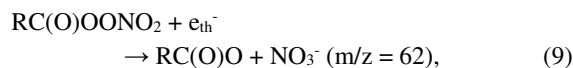


Fig. 6 Potential energy curve for O(3)-N(4) bond dissociation in neutral (open circles) and negatively charged (filled circles) PAN (top), GPAN (middle) and PBzN (bottom). ΔH_f^0 for optimized structure (opt) and for expected product system are overlaid on each graph.

に O(2)-O(3) または O(3)-N(4) 結合が乖離すると考えられた。それぞれ結合距離が 5.0 Å の時の電荷分布を詳しく調べたところ、前者では NO_3^- 、後者では $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ に負電荷が偏在していた。これらのことから、NCI/MS イオン源における PAN、GPAN および PBzN のプロダクトイオンの形成は、次のような乖離性電子付加で開始すると推定された:

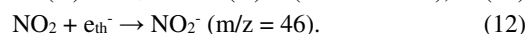


一方、PAN ($M = 121$) の NCI/MS スペクトルには $m/z = 62, 75$ に加え、反応 (9) および (10) では説明できない $m/z = 46$ および 59 のイオンが検出される。そこで、反応 (9) および (10) の中性生成物である $\text{RC}(\text{O})\text{O}$ と NO_2 について、中性および一価の電荷を与えた条件にて ΔH_f^0 を計算した。その結果、 $\text{RC}(\text{O})\text{O}$ について 180–200 kJ/mol 程度、 NO_2 については 170 kJ/mol 程度の電子親和力を

Table 2 Calculated standard heat of formation for PANs and their potential NCI/MS products (unit in kJ/mol).

	PAN	GPAN	PBzN
RC(O)OONO ₂	-227.3	-388.3	-77.5
RC(O)OONO ₂ ⁻	-624.5	-803.7	-482.3
RC(O)OO	-149.8	-304.2	1.2
RC(O)OO ⁻	-328.7	-509.0	-187.5
RC(O)O	-207.5	-367.3	-59.8
RC(O)O ⁻	-500.8	-707.6	-375.3
NO ₃	74.6	←	←
NO ₃ ⁻	-390.6	←	←
NO ₂	-7.8	←	←
NO ₂ ⁻	-179.7	←	←

有することがわかり (Table 2)、いずれの生成物も熱電子が豊富に存在する NCI/MS イオン源において、次のような電子付加反応によりイオン化すると考えられた:



これらの結果は、I 章にて述べた報告されている PAN の NCI/MS スペクトルにみられる①および②の特徴を説明するものであった。また、NCI/MS スペクトルの報告例がない GPAN および PBzN についても、分子イオンは検出されず、 $m/z = 46$ 、62、 $M - 46$ および $M - 62$ のイオンが検出されると予想された。このことから、スペクトルとして $m/z = 46$ 、62、75 および 91 のプロダクトイオンを示す Fig. 1 の未同定ピークは $M = 137$ の GPAN である可能性が強く示唆された。更に、GC-NCI/MS での検出例は報告されていないが変異原性が PAN よりも 100 倍程度強い[17]とされる PBzN ($M = 183$) についても、 $m/z = 46$ 、62、121 および 137 のイオンを追跡することで検知できる可能性があることがわかった。

IV まとめ

NCI/MS スペクトルの報告例がある PAN、報告例はないが存在が示唆されるスペクトルが得られている GPAN、および、存在が予想されるものの GC-NCI/MS による検出例がない PBzN について、SEMO を用いて NCI/MS イオン源におけるイオン化機構を検討した。その結果、PAN は乖離性電子付加反応により速やかに NO₃ または CH₃C(O)OO⁻ イオンを形成すること、これらイオンの対となる中性生成物も電子親和性が高く、電子付加反応により CH₃C(O)O⁻ および NO₂⁻ イオンを形成することがわかった。GPAN ($M = 131$) および PBzN ($M = 183$) について

も同様の機構でイオン化すると考えられ、いずれも NCI/MS スペクトルとして分子イオン ($m/z = M$) は検出されず、 $m/z = 46$ (NO₂⁻)、62 (NO₃⁻)、 $M - 46$ (RC(O)OO⁻) および $M - 62$ (RC(O)O⁻) のプロダクトイオンが検出されることがわかった。大阪市の大気試料から検出された $m/z = 46$ 、62、75 および 91 のスペクトルを示す未同定ピークは GPAN である可能性が高いこと、 $m/z = 46$ 、62、121 および 137 のイオンを追跡することにより PBzN を探索できることがわかった。

謝辞 SEMO および DFT を用いた計算やパラメータの選択について奈良女子大学の竹内孝江准教授に助言を頂いた。ここに謝意を表する。

参考文献

- Altshuller, A. P. PANs in the atmosphere, *Journal of Air and Waste Management Association* 1993; 43, 1221-1230.
- Gaffney, J. S., Marley, N. A., Prestbo, E. W. Peroxyacyl nitrates (PANS): Their physical and chemical properties. In "Air pollution". Springer; 1989. 1-38.
- Tanimoto, H., Hirokawa, J., Kajii, Y., Akimoto, H.. A new measurement technique of peroxyacetyl nitrate at parts per trillion by volume levels: Gas chromatography/negative ion chemical ionization mass spectrometry, *Journal of Geophysical Research* 1999; 104D, 21,343-21,354.
- Harrison, A. G. Fundamentals of gas-phase ion chemistry. in "Chemical Ionization Mass Spectrometry -2nd Edition.", CRC Press; 1992. 7-48.
- 板野泰之, 坂東博, 竹中規訓, 土屋敦裕, 山上仰, 古館肇, 低温濃縮-ガスクロマトグラフィ/負イオン化学イオン化質量分析法による PAN 類の分析 (第 2 報). 第 48 回大気環境学会年会講演要旨集 2007. P.419.
- 上堀 美知子, 今村 清, 服部 幸和, 坂東 博. 大阪市内大気環境におけるアクロレイン等アルデヒド類の挙動. 環境化学 2008; 18, 197-204.
- Feng, B., Sun, C., Zhao, W., Zhang, S. Theoretical investigation on the atmospheric degradation of C₆H₅C(O)O₂⁻ radical: reactions with NO, NO₂, HO₂⁻ and NO₃. *Environmental Science: Processes and Impacts* 2020 (in press).
- 板野泰之. 都市大気における光化学オキシダント問題の新展開. 生活衛生 2006; 50, 115-122.
- Stephens, E. R., Burleson, F. R., Holtzclaw, K. M. A Damaging explosion of peroxyacetyl nitrate, *Journal of Air Pollution Control Association* 1969; 19, 261-264.
- 平野恒夫, 田辺和俊, 分子軌道法 MOPAC ガイドブック (2 訂版). 海文堂出版; 1996.

- 11) Stewart, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method. *Journal of Computational Chemistry* 1989; 10, 209-220.
- 12) Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A. *et al.* Gaussian 03 Revision B.05; 2003, Gaussian Inc., Pittsburgh PA.
- 13) 千田範夫, 分子計算支援システム Winmostar の開発, 出光技報 2006; 49, 106-111.
- 14) Wei, W. M., Tan, W., Zheng, R. H., He, T. J., Chen, D. M., Liu, F. C. Ab initio studies of isomerization and dissociation reactions of peroxyacetyl nitrate (PAN). *Chemical physics* 2005; 312, 241-259.
- 15) Mhin, B. J., Chang, W. Y., Lee, J. Y. Ab initio study of peroxyacetic nitric anhydride and peroxyacetyl radical: Characteristic infrared band of peroxyacetyl radical. *Journal of Physical Chemistry. A*, 2000; 104, 2613-2617.
- 16) Bolton, K., Gustavsson, S., Rosen, A. A comparison of PM3 semiempirical and B3LYP density functional methods for calculating carbon nanotube-hydrocarbon bond strengths. *Third IEEE-NANO* 2003; 2, 615-618.
- 17) Kleindienst, T. E., Shepson, P. B., Smith, D. F., Hudgens, E. E., Nero, C. M., Cupitt, L. T., Nestman, F. R. Comparison of mutagenic activities of several peroxyacetyl nitrates. *Environmental and Molecular Mutagenesis* 1990; 16, 70-80.