

**DNA-Schädigung**

DOI: 10.1002/ange.200600303

**Selektive Abspaltung von C5 aus d-Ribose in der Gasphase durch niederenergetische Elektronen (0–1 eV): Implikationen für den Mechanismus von DNA-Schädigungen\*\***

Ilko Bald, Janina Kopyra und Eugen Illenberger\*

Zucker ist die zentrale Einheit innerhalb eines Nucleotids, die die DNA-Basen mit der Phosphatgruppe verknüpft, die wiederum selbst an das benachbarte Nucleotid innerhalb eines DNA-Einzelstrangs bindet. Das Studium der Anregung, Ionisierung und Fragmentierung von biomolekularen Systemen ist essenziell für das Verständnis vieler Aspekte der Lebenswissenschaften, etwa der Mechanismen von Strahlenschäden in zellulären Systemen oder des Verhaltens von Radiosensibilisatoren, die in der Tumortherapie verwendet werden.

Durchquert hochenergetische Strahlung dichte Medien wie Wasser oder eine lebende Zelle, hinterlässt dies eine Spur von freien Elektronen. Diese sekundären Elektronen entstehen in großen Mengen von  $5 \times 10^4$  pro MeV eingestrahlte Energie,<sup>[1]</sup> was sie zur häufigsten radiolytischen Spezies macht. Während der Thermalisierung können sie weitere Ionisierungs- oder Anregungsprozesse auslösen, sich aber auch bei bestimmten Energien (Resonanzen) an die DNA anlagern und dabei kurzlebige negative Ionen erzeugen, die schließlich dissoziieren (dissoziative Elektronenlagerung, DEA).<sup>[2]</sup>

Es gibt zahlreiche Hinweise, dass die DEA mit ihren charakteristischen Merkmalen eine wichtige Rolle bei den ersten Schritten von zellulärer DNA-Radiolyse spielt.<sup>[2]</sup> Diese Phänomene wurden bislang an zwei Beispielen mit gegensätzlicher Komplexität untersucht, nämlich an Plasmid-DNA einerseits und isolierten Nucleobasen in der Gasphase andererseits. Experimente an Plasmid-DNA demonstrierten, dass niederenergetische Elektronen effizient sowohl Einzelstrangbrüche (ESBs) als auch Doppelstrangbrüche (DSBs) induzieren können.<sup>[3]</sup> Im Bereich sehr niedriger Energien (0–3 eV), unterhalb der Schwelle von elektronischer Anregung,

wurden ausschließlich ESBs beobachtet.<sup>[4]</sup> Den Experimenten zufolge zeigt die Effizienz von ESBs und DSBs in Abhängigkeit von der Primärelektronen-Energie ein resonantes Verhalten, was belegt, dass die Bildung von Anionen-Resonanzen der einleitende Schritt bei Strangbrüchen ist.

An isolierten Nucleobasen (NBs) in der Gasphase<sup>[5–11]</sup> wurde gezeigt, dass NBs eine dissoziative Elektronenlagerung sowohl im Bereich von ca. 6 bis 9 eV als auch bei weniger als 3 eV (in einem Bereich, in dem auch ESBs beobachtet wurden) durchlaufen.<sup>[5]</sup> Während bei höherer Energie der Verlust von H<sup>+</sup> und weiteren, auf die Spaltung der NB-Ringstrukturen zurückzuführenden Fragment-Ionen beobachtet wird,<sup>[5–7]</sup> führen die niederenergetischen Resonanzen ausschließlich zum Verlust von neutralem Wasserstoff, wobei die Überschussladung auf der Nucleobase verbleibt.

In einer 2004 veröffentlichten theoretischen Studie,<sup>[12]</sup> in der ein Teil der DNA, bestehend aus Cytosin, Zucker und Phosphat, als Modell fungierte, wurde ein interessanter Mechanismus für elektroneninduzierte Strangbrüche vorgeschlagen. Die Rechnungen sagten eine niedrig liegende anionische Potentialfläche voraus, die den anfänglichen π\*-Anionen-Zustand der Base mit einem σ\*-Zustand im DNA-Gerüst verbindet. Ein von einer DNA-Base eingefangenes Elektron könnte demnach zum Rückgrat transportiert werden und dort einen Bruch der C-O-Bindung zwischen Phosphat und Zucker verursachen. Aktuelle Experimente mit Thymidin<sup>[13]</sup> lassen allerdings darauf schließen, dass ein solcher Elektronentransfer *nicht* stattfindet: Vielmehr hat die Zucker-Einheit selbst eine ausgeprägte Fähigkeit, niederenergetische Elektronen einzufangen und anschließend zu fragmentieren. Für die detaillierte Untersuchung der Reaktion des Zuckers nach Elektronenlagerung nutzen wir d-Ribose (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>) und einige isotopenmarkierte Analoga (1-<sup>13</sup>C, 5-<sup>13</sup>C, C,1-D). Der Einfachheit halber werden wir in der Folge den Begriff Ribose statt d-Ribose verwenden.

Eine vorhergehende Studie über Desoxyribose (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>) deckte auf, dass Elektroneneinfang bereits bei Energien nahe 0 eV vielfältige Fragmentierungsreaktionen auslöst.<sup>[14]</sup> Wie wir zeigen werden, können die zugrunde liegenden Zersetzungreaktionen und die betroffene Position im Molekül durch Isotopenmarkierung identifiziert werden. Dies liefert wesentliche Informationen über die molekularen Prozesse von DNA-Schädigung durch niederenergetische Elektronen.

Die Experimente wurden in einer Anordnung mit gekreuzten Elektronen- und Molekularstrahlen durchgeführt, die aus einer Elektronenquelle, einem Ofen und einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) besteht.<sup>[15]</sup> Die Komponenten sind in einer UHV-Kammer mit einem Basisdruck von 10<sup>-8</sup> mbar untergebracht. Ein wohldefinierter, von einem Trochoidal-Elektronenmonochromator<sup>[16]</sup> erzeugter Elektronenstrahl (Auflösung 90–120 meV Halbwertsbreite) wird orthogonal mit einem effusiven Molekularstrahl aus Ribose-Molekülen gekreuzt. Diese treten aus einem geheizten Ofen aus, der direkt über eine Kapillare mit der Reaktionskammer verbunden ist. Bei einer Temperatur von etwa 370 K (gemessen mit einem Platin-Widerstand) ist die Dichte intakter Ribose-Moleküle hoch genug, um ein ausreichendes Anionen-Signal zu erhalten. Die erzeugten Ionen werden von einem schwachen elektrischen Feld in Richtung des QMS

[\*] Dipl.-Chem. I. Bald, Dr. J. Kopyra, [+] Prof. Dr. E. Illenberger  
Institut für Chemie und Biochemie  
Physikalische und Theoretische Chemie  
Freie Universität Berlin  
Takustraße 3, 14195 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+ 49) 30-838-55378  
E-Mail: iln@chemie.fu-berlin.de

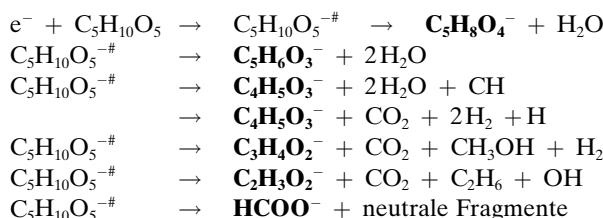
[+] ständige Anschrift:  
Chemistry Department  
University of Podlasie  
08-110 Siedlce (Polen)

[\*\*] Diese Arbeit wurde gefördert durch die DFG, die EU (über das Netzwerk EPIC) und die FU Berlin. I.B. ist Mitglied der Studienstiftung des Deutschen Volkes, und J.K. dankt für Unterstützung durch das EIPAM-Programm der European Science Foundation.

abgezogen, wo sie analysiert und mittels Einzelpulszähltechnik detektiert werden. Die Energieskala wurde mit der bekannten Resonanz von SF<sub>6</sub> nahe 0 eV kalibriert, bei der metastabiles SF<sub>6</sub><sup>-</sup> erzeugt wird. Um Ionen-Molekül-Reaktionen mit SF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Ionen zu verhindern, wurde der Fluss des Kalibriergases vor jeder Messung unterbrochen. Ribose und das 5-<sup>13</sup>C-markierte Analogon wurden von Sigma Aldrich bezogen (angegebene Reinheit 98 bzw. 99%), [1-<sup>13</sup>C]Ribose und [C,1-D]Ribose wurden von Cambridge Isotope Laboratories, Inc., erhalten (angegebene Reinheit 99 bzw. 98%). Alle Proben wurden verwendet wie erhalten.

Die Desoxyribose-Einheit liegt in der DNA als Furanose-Fünfring vor, dessen C1-Position über eine glycosidische C-N-Bindung an die DNA-Base und dessen C5-Position durch die C-O-Bindung an die Phosphatgruppe gebunden ist. Das Nucleotid wird aus seinen Bauelementen (Base, Zucker und Phosphat) durch eine Kondensationsreaktion erzeugt, bei der zwei H<sub>2</sub>O-Moleküle abgespalten werden. In Gasphasenexperimenten wurde demonstriert, dass Ribose und Desoxyribose als Sechsring (Pyranose) vorliegen.<sup>[17]</sup> Weiterhin wurde gezeigt, dass die Kristallstruktur von pyranosidischen Pentose-Zuckern während der thermischen Sublimation tatsächlich erhalten bleibt, weshalb wir davon ausgehen können, dass in den vorliegenden Experimenten die Ribose-Moleküle als Sechsringe auftreten. Wegen der Verfügbarkeit entsprechender isotopenmarkierter Moleküle verwenden wir Ribose statt Desoxyribose. Dies sollte allerdings keine Auswirkungen auf die allgemeinen Schlussfolgerungen haben, da Ribose, Desoxyribose<sup>[14]</sup> und Fructose<sup>[18]</sup> alle ein recht ähnliches Fragmentierungsverhalten aufweisen, bei dem Elektronen sehr niedriger Energie das entsprechende Molekül durch Verlust sowohl eines oder mehrerer Wasser-Moleküle als auch kohlenstoffhaltiger neutraler Einheiten zersetzen.

Die ausgewählten DEA-Spektren der Abbildungen 1–3 machen deutlich, dass Ribose (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, 150 amu) und seine isotopenmarkierten Analoga ein einzigartiges und überraschend reiches Fragmentierungsverhalten bei der Wechselwirkung mit Elektronen sehr niedriger Energie (weniger als 1 eV) zeigen. In einem vorläufigen Reaktionsschema listen wir die beobachteten, dominierenden negativen Fragment-Ionen aus nichtmarkierter Ribose nach abnehmender Massenzahl auf [Gl. (1)–(6)].



C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub><sup>-#</sup> ist das kurzlebige Anion, das durch Elektroneinfang gebildet wird. Die Produkte entstehen durch den Verlust von einem oder mehreren Wasser-Molekülen oder durch Abspaltung von mindestens einer kohlenstoffhaltigen Einheit aus Ribose. Eine Temperaturerhöhung auf bis zu 410 K ergab keinen messbaren Unterschied der relativen Intensitäten zwischen leichten und schweren Fragment-Ionen,

weshalb wir davon ausgehen, dass die gasförmige Probe ausschließlich aus intakten Ribose-Molekülen besteht.

Das hier vorgestellte Experiment liefert nur Informationen über die ionischen Produkte, die neutralen Reaktionspfade in den Reaktionen (3)–(5) sind daher provisorisch und beruhen auf plausiblen, energetisch günstigen Dissoziationsgrenzen. Ebenso kann die stöchiometrische Zuordnung der Ionen zweideutig sein, wie im Fall des Anions mit 101 amu (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup>), dessen Masse z.B. auch C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> zugeordnet werden kann. Wie wir weiter unten ausführen werden, zeigen die Experimente mit isotopenmarkierter Ribose jedoch, dass in der Tat nur C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup> entsteht. Wichtiger ist aber, dass die Isotopenmarkierung eine genaue Lokalisierung des Ortes ermöglicht, der an der jeweiligen Reaktion beteiligt ist.

Dass freie Elektronen, die praktisch keine (oder nur sehr wenig) Energie enthalten, solche Reaktionen auslösen können, ist ein bemerkenswertes Resultat. Wasserabspaltung ist z.B. mit einem mehrfachen Bindungsbruch und der Bildung neuer Bindungen verbunden. Andererseits sind Zucker-Moleküle (thermodynamisch) relativ instabile Substanzen und spalten leicht Wasser ab, was anhand der thermodynamischen Daten nachvollzogen werden kann<sup>[19]</sup> (Tabelle 1).

**Tabelle 1:** Einige für die gezeigten Reaktionen relevante Bildungsenthalpien ( $\Delta H_f^\circ$ ).<sup>[a]</sup>

	$\Delta H_f^\circ$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> (D-Ribose, fest)	-1050
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> (Glutarsäure, fest)	-960
H <sub>2</sub> O (flüssig)	-242
H <sub>2</sub> O (gasförmig)	-286
C (gasförmig)	717
CH (gasförmig)	594
CO <sub>2</sub> (gasförmig)	-394
CH <sub>3</sub> OH (flüssig)	-239
CH <sub>3</sub> OH (gasförmig)	-201
H	218

[a] Entnommen aus Lit. [19].

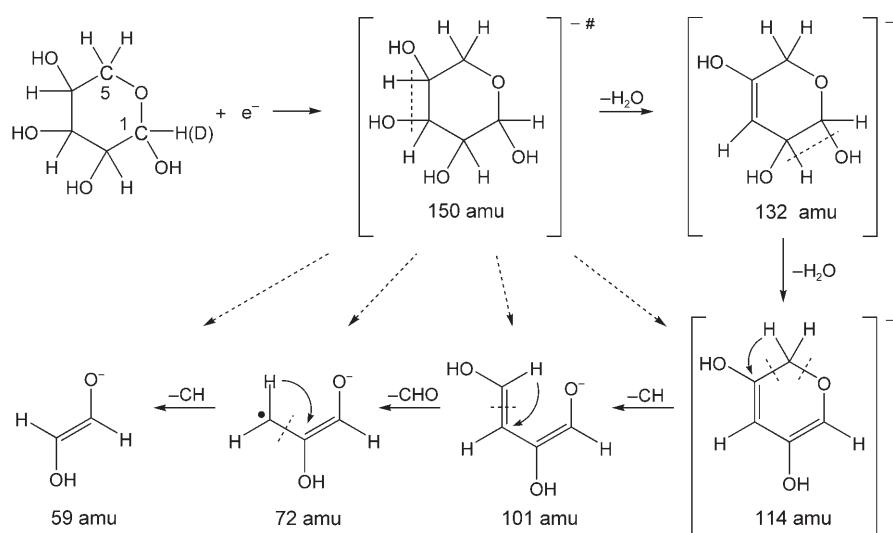
Natürlich weist eine solche Reaktion im neutralen System hohe Aktivierungsbarrieren auf, weshalb Zucker-Moleküle auch über lange Zeiträume stabil sind. Bei Aufnahme eines Elektrons zerfällt das entstehende, instabile Anion dagegen

schnell in die zahlreichen oben genannten Fragment-Anionen. In diesem Fall wird die Elektronenaffinität (die für die größeren der hier beobachteten Anionen unbekannt ist) die Reaktion energetisch weiter antreiben. Alle anionischen Fragmente werden simultan innerhalb des Zeitfensters des Experiments detektiert, das von 0 (Bildung des transienten Ions) bis 8–20 µs reicht [(massenabhängige) Flugzeit eines Ions vom Reaktionsbereich bis zum Eingang des Massenspektrometers].<sup>[15]</sup> Ionen, die innerhalb des QMS zerfallen, prallen gegen die Stäbe und werden nicht detektiert.

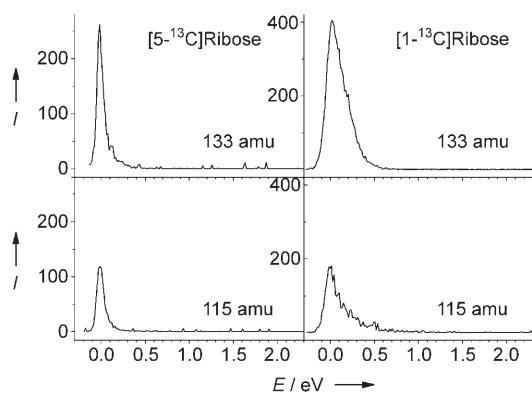
Wir haben keine direkte Information über die neutralen Produkte. Auch geben die Experimente keine Auskunft, in

welchem Ausmaß die zugrunde liegenden Reaktionen sequenziell oder konzertiert ablaufen. Ein weiterer Punkt betrifft den Mechanismus des Elektroneneinfangs: Im üblichen Bild der Resonanzen wird die Elektronenanlagerung als eine Besetzung virtueller Orbitale durch das zusätzliche Elektron darstellt. In Ribose sind diese Orbitale  $\sigma^*$ -MOs, die jedoch bei deutlich höherer Energie innerhalb des Franck-Condon-Bereichs erwartet werden. Es ist daher zu vermuten, dass für das hier betrachtete System die Beschreibung nach dem üblichen Resonanzmechanismus nicht länger möglich ist (siehe unten).

In Ribose wurde der Verlust eines und zweier neutraler Wasser-Moleküle anhand der Ionensignale bei 132 bzw. 114 amu beobachtet (nicht gezeigt). Bei  $[5\text{-}^{13}\text{C}]$ Ribose und  $[1\text{-}^{13}\text{C}]$ Ribose (Abbildung 1) sind diese Ionensignale erwartungsgemäß vollständig zu 133 und 115 amu verschoben. Abbildung 1 zeigt



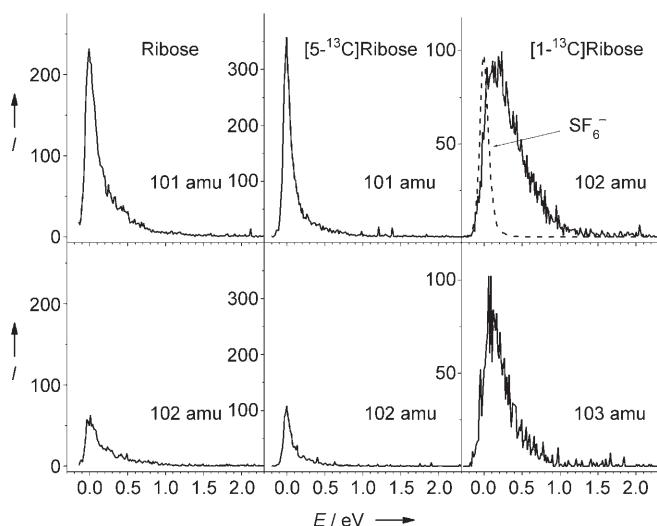
**Schema 1.** Sequenzieller Zerfall des kurzlebigen Ribose-Anions (und seiner markierten Analoga), das durch den Einfang niederenergetischer Elektronen entsteht. Alternative, konzertierte Reaktionspfade sind mit gepunkteten Pfeilen gezeigt (siehe Text).



**Abbildung 1.** Ionenausbeutekurven für  $[5\text{-}^{13}\text{C}]$ Ribose und  $[1\text{-}^{13}\text{C}]$ Ribose bei 133 amu ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4^-$ ) und 115 amu ( $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3^-$ ), zurückzuführen auf den Verlust eines bzw. zweier Wasser-Moleküle.

jedoch einen deutlichen Unterschied zwischen beiden Isotopen in der Breite der entsprechenden Ausbeutekurve, was wahrscheinlich mit dem Mechanismus der Anionenbildung zusammenhängt (siehe unten). Interessanterweise sind die entsprechenden Signale beim C1-D-Isotop (hier nicht gezeigt) ebenfalls zu 133 und 115 amu verschoben, was darauf hindeutet, dass die C1-D-Bindung nicht an der Abspaltung der neutralen Wasser-Moleküle beteiligt ist. Wir nehmen daher an, dass eine sequenzielle und/oder konzertierte Abspaltung der zwei Wasser-Moleküle gemäß Schema 1 erfolgt, bei der sich das überschüssige Elektron schließlich in einem  $\pi^*$ -artigen Orbital der cyclischen Struktur befindet.

Abbildung 2 zeigt die Ausbeutekurven im Bereich von 101 amu [Reaktion (3)] für Ribose und dessen  $^{13}\text{C}$ -markierte Isotope. Offensichtlich erzeugt die nichtmarkierte Ribose (links) ein zusätzliches, schwächeres Signal (ca. 25 %) bei 102 amu, das zum Teil auf den natürlichen Gehalt an  $^{13}\text{C}$  (4 %) in  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3^-$  zurückgeführt werden kann. Der größte Teil der Intensität kann aber  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3^-$  zugeschrieben werden,



**Abbildung 2.** Ionenausbeutekurven für Ribose (links) bei 101 amu ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3^-$ ) und 102 amu ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3^-$ ), die durch die Abspaltung einer kohlenstoffhaltigen Einheit entstehen. In  $[1\text{-}^{13}\text{C}]$ Ribose (rechts) ist das Signal um eine Masseneinheit verschoben, nicht dagegen in  $[5\text{-}^{13}\text{C}]$ Ribose (Mitte).

dessen neutraler Reaktionspfad der Entstehung von entweder  $2\text{H}_2\text{O} + \text{C}$  oder  $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$  zugeordnet wird. Im Falle von  $[5\text{-}^{13}\text{C}]$ Ribose (Mitte) bleibt die relative Intensität zwischen 101 und 102 amu unverändert. Dies zeigt, dass a) die Reaktion ausschließlich über die Abspaltung von  $5\text{-}^{13}\text{C}$  verläuft und b) die alternative stöchiometrische Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2^-$  ausgeschlossen werden kann. Dementsprechend ist bei Verwendung von  $[1\text{-}^{13}\text{C}]$ Ribose (rechts) das Signal bei 101 amu vollständig zugunsten von 102 amu (und 103 amu) verschwunden (innerhalb der Detektionsgrenzen), was die obige Schlussfolgerung bestätigt, dass ausschließlich das C5-Atom abgespalten wird, während das 1- $^{13}\text{C}$ -Atom im Fragment-Anion verbleibt. Es gibt zwei bemerkenswerte

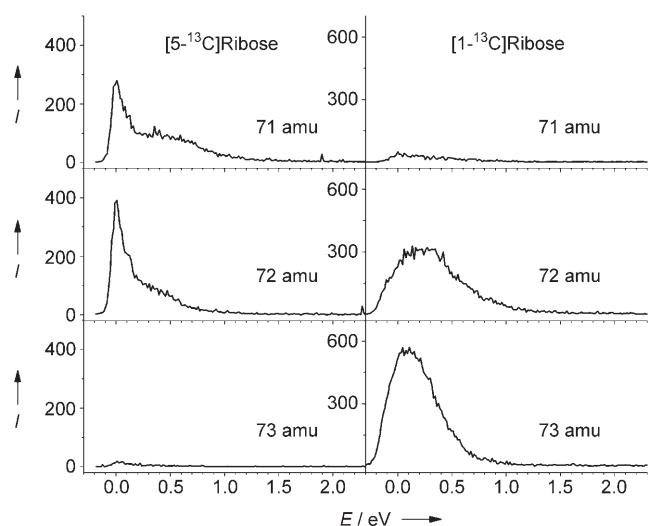
Effekte: a) die deutlich breitere Resonanzstruktur im Signal des  $1\text{-}^{13}\text{C}$ -Isotopologs (ähnlich zu Abbildung 1) und b) die unterschiedlichen relativen Intensitäten zwischen benachbarten Massen. Die breitere Ionenausbeutekurve kann nicht der etwas schlechteren Energieauflösung zugeschrieben werden (120 meV bei  $[1\text{-}^{13}\text{C}]$ Ribose gegenüber 90 meV bei  $[5\text{-}^{13}\text{C}]$ Ribose, siehe auch die  $\text{SF}_6^-$ -Kalibrierkurve); der Ursprung dieses Effektes ist noch nicht geklärt. Bei  $[\text{C},\text{1-D}]$ Ribose erscheinen die Signale bei 102 und 103 amu (mit dem gleichen Intensitätsverhältnis wie bei Ribose und  $[5\text{-}^{13}\text{C}]$ Ribose). Bei 101 amu tritt dagegen kein detektierbares Signal auf.

Aus diesen Befunden können wir schließen, dass  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3^-$  aus einer Reaktion entsteht, bei der das C5-Atom des Ausgangsmoleküls abgespalten wird, während das C1-Atom und das C1-H(D)-Atom im Anion verbleiben. Innerhalb der Detektionsgrenzen dieses Experiments verläuft der Zerfall vollständig selektiv. Für die deuterierte Verbindung ist eine solche Selektivität bemerkenswert, da man einen Wasserstofftransfer, wie man ihn oft in der Massenspektrometrie beobachtet, erwarten könnte. Auf der anderen Seite muss beachtet werden, dass das transiente Anion von Ameisensäure, das bei niedriger Energie generiert wird, keinem Wasserstoffs austausch unterworfen ist, wie kürzlich für den Fall der DEA der Isotopologe HCOOD und DCOOH gezeigt wurde.<sup>[20]</sup>

Aus thermodynamischer Sicht ist eine sequentielle Reaktion, die zum  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3^-$ -Fragment bei 101 amu (mit der vorläufigen Struktur in Schema 1) und dem neutralen Reaktionspfad unter Entstehung von  $2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}$  führt, recht ungünstig; eine konzertierte Reaktion, verbunden mit der Produktion von  $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 + \text{H}$ , kann hingegen bei deutlich niedrigerer Energie ablaufen (Tabelle 1). Für das Fragment mit 102 amu wird der neutrale Bestandteil zu  $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ , der mehrere hundert kJ unter den alternativen Produkten  $2\text{H}_2\text{O} + \text{C}$  liegt. Zu untersuchen ist weiterhin der Isotopeneffekt im  $1\text{-}^{13}\text{C}$ -Isotopolog, der für das Intensitätsverhältnis von 102 und 103 amu verantwortlich ist.

Abbildung 3 zeigt eine Auswahl der Ausbeutekurven um 71 und 72 amu [Reaktion (4)], die durch Abspaltung zweier Kohlenstoffatome entstehen. Die  $[5\text{-}^{13}\text{C}]$ Ribose (links) zeigt das gleiche Verhalten wie nichtmarkierte Ribose (nicht gezeigt), nämlich Signale bei 71 und 72 amu mit etwa der gleichen Intensität, während die Signale bei  $[1\text{-}^{13}\text{C}]$ Ribose (Abbildung 3, rechts) und  $[\text{C},\text{1-D}]$ Ribose (nicht gezeigt) fast vollständig zu 72 und 73 amu verschoben sind. Die Produkt-Fragmente  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$  und  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2^-$  müssen also das ursprüngliche  $1\text{-}^{13}\text{C}$ -Atom bzw. das D-Atom der ursprünglichen C1-Position enthalten. Darüber hinaus ist auch hier für  $[1\text{-}^{13}\text{C}]$ Ribose die Resonanzkurve verbreitert. Zudem tritt beim  $1\text{-}^{13}\text{C}$ -Isotopolog jetzt auch ein schwaches Signal bei 71 amu auf, was darauf schließen lässt, dass die Selektivität nicht länger vollständig ist, sondern ein geringer Prozentsatz der Reaktion auch über die Abspaltung des  $1\text{-}^{13}\text{C}$ -Atoms verläuft.

Verfolgt man die Reaktionen in Richtung kleinerer Massen weiter, findet man ein analoges Verhalten: Sowohl das  $1\text{-}^{13}\text{C}$ -Isotop als auch das ursprünglich mit C1 verknüpfte D-Atom werden im ionischen Endprodukt gefunden. Die



**Abbildung 3.** Ionenausbeutekurven bei 71 amu ( $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$ ) und 72 amu ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2^-$ ), die durch Abspaltung zweier C-Atome entstehen. Bei  $[5\text{-}^{13}\text{C}]$ Ribose (links) entspricht die Situation der in nichtmarkierter Ribose (nicht gezeigt), während das Signal bei  $[1\text{-}^{13}\text{C}]$ Ribose (rechts) um eine Masseneinheit verschoben ist.

anfänglich vollständige Selektivität verringert sich jedoch zu kleineren Masseneinheiten etwas. Schema 1 zeigt ein Reaktionsschema (das bei 59 amu endet), das auf einem sequentiellen Reaktionsmechanismus beruht. Wie oben dargelegt, wird der Zerfallsprozess in Richtung kleinerer Massen eher entlang energetisch günstigerer, konzenterter Reaktionspfade ablaufen. Außer dem 59-amu-Fragment ist auch  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  als stabiles Anion bekannt.<sup>[21]</sup>

Die Elektronenanlagerung an Ribose erzeugt noch eine Reihe weiterer ionischer Produkte, und zwar bei 107 amu ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_4^-/\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_5^-$ ), 46 amu ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^-/\text{CH}_2\text{O}_2^-$ ) und 17 amu ( $\text{OH}^-$ ). Auch  $\text{O}^-$  (16 amu) wurde beobachtet, aber nur mit resonanten Strukturen bei Energien über 6.5 eV. Ionen bei 46 amu wurden ebenfalls in Essigsäure<sup>[21]</sup> und Propansäure<sup>[22]</sup> detektiert; die räumliche und elektronische Struktur dieser Ionen wurde allerdings noch nicht aufgeklärt. Ribose weist (außer für  $\text{O}^-$ ) noch eine weitere Resonanz im Bereich um 7 eV auf, bei der eine Zersetzung in größere Fragment-Ionen stattfindet. Der Zerfall dieses angeregten transienten Anions erfolgt jedoch anscheinend nicht so selektiv wie der des transienten Anions, das bei Energien unter 1 eV beobachtet wurde. Dieser Effekt wird in einer folgenden Publikation besprochen.<sup>[23]</sup>

Der hier diskutierte Prozess bei sehr niedrigen Energien verläuft über Shape-Resonanzen, d.h., das zusätzliche Elektron besetzt ein virtuelles Orbital und lässt die ursprüngliche Elektronenkonfiguration unverändert. Die Energien der relevanten  $\sigma^*$ -MOs werden aber bei höheren Energien erwartet und können vermutlich nicht durch einen direkten Franck-Condon-Übergang erreicht werden. Es bleibt offen, ob Vibrations-Feshbach-Resonanzen (VFRs), die als Eingangstor für eine DEA fungieren können, oder andere Mechanismen für den Elektroneneinfang von Zuckern verantwortlich sind. Für Thymin und Uracil wurde für den Mechanismus der DEA bei 1 eV eine VFR vorgeschlagen (gestützt durch das große

Dipolmoment des Moleküls), die mit einem  $\sigma^*$ -Valenzzustand koppelt.<sup>[11]</sup> In jedem Fall scheint die ionische Vorstufe eine starke Tendenz zur Lokalisierung der zusätzlichen Ladung in der Umgebung des C1-Atoms aufzuweisen.

Den hier präsentierten Daten zufolge reagiert Ribose äußerst empfindlich auf den Angriff von Elektronen sehr niedriger Energie, und das Molekül zerfällt sowohl über den Verlust von Wasser-Molekülen als auch über die Abspaltung von C5 (und weiteren kohlenstoffhaltigen Einheiten). Letzteres geht mit der Zerstörung des Ringsystems einher. Die Zersetzung ist außergewöhnlich regioselektiv: C5 wird abgespalten, während die Überschussladung an der C1-Position verbleibt. Unter der Annahme, dass sich der Gasdruck, der an der Ionisierungsmessröhre an einem der Flansche gemessen wurde, für SF<sub>6</sub> und die sublimierten Ribose-Moleküle (in Bezug auf den Druck im Reaktionsbereich) ähnlich verhält, können wir den absoluten Wirkungsquerschnitt für eine bestimmte DEA-Reaktion abschätzen, indem wir den bekannten absoluten Wirkungsquerschnitt für thermischen Elektroneneinfang von SF<sub>6</sub> zur Bildung von SF<sub>6</sub><sup>-</sup> ( $2.5 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ )<sup>[24,25]</sup> nutzen. Dies ergibt absolute Wirkungsquerschnitte der Reaktionen (1)–(6) im Bereich  $10^{-21}$ – $10^{-20} \text{ m}^2$ , was in der Größenordnung des geometrischen Querschnitts eines Ribose-Moleküls liegt.

Beim Entstehen von DNA-Schäden scheint der Zucker selbst eine herausragende Rolle als Elektronenfänger für niederenergetische Elektronen zu spielen. Zwar wirken die DNA-Basen und die Phosphatgruppe<sup>[23]</sup> ebenfalls als Elektronenfänger, allerdings nur bei Energien über 0 eV. Es bleibt zu untersuchen, zu welchem Grad die hier studierten DEA-Reaktionen bestehen bleiben, wenn der Zucker an die Phosphatgruppe gebunden ist, und inwiefern die C5-O-Bindung beteiligt ist. Ein Bruch der C5-O-Zucker-Phosphat-Bindung würde einem Einzelstrangbruch entsprechen, und wie hier gezeigt wurde, wird das C5-Atom selektiv aus isolierter Ribose abgespalten.

Eingegangen am 24. Januar 2006

**Stichwörter:** Bioorganische Chemie · Dissoziative Elektronenanlagerung · DNA-Schäden · Gasphasenreaktionen · Negativ-Ionen-Massenspektrometrie

- [1] V. Cobut, Y. Fongillo, J. P. Patau, T. Goulet, M.-J. Fraser, J.-P. Jay-Gerin, *Radiat. Phys. Chem.* **1998**, *51*, 229.
- [2] Übersicht: L. Sanche, *Eur. Phys. J. D* **2005**, *35*, 367.
- [3] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, L. Sanche, *Science* **2000**, *287*, 1658.
- [4] F. Martin, P. D. Burrow, Z. Cai, P. Cloutier, D. J. Hunting, L. Sanche, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 068101.
- [5] G. Hanel, B. Gstir, P. S. Denifl, P. Scheier, B. Farizon, M. Farizon, E. Illenberger, T. D. Märk, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 188104.
- [6] S. Ptasińska, S. Denifl, V. Grill, P. Scheier, T. D. Märk, S. Gohlke, M. A. Huels, E. Illenberger, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1673; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1647.
- [7] S. Ptasińska, S. Denifl, E. Illenberger, P. Scheier, T. D. Märk, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 093201.
- [8] H. Abdoul-Carime, S. Gohlke, E. Illenberger, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 168103.

- [9] S. Ptasińska, S. Denifl, P. Scheier, E. Illenberger, T. D. Märk, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7101; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6941.
- [10] R. Abouaf, H. Dunet, *Eur. Phys. J. D* **2005**, *35*, 405.
- [11] A. M. Scheer, K. Aflatoonni, G. A. Gallup, P. D. Burrow, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 068102.
- [12] J. Berdys, I. Anusiewicz, P. Skurski, J. Simons, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6441.
- [13] S. Ptasińska, S. Denifl, P. Scheier, T. D. Märk, S. Gohlke, E. Illenberger, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1926; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1893.
- [14] S. Ptasińska, S. Denifl, P. Scheier, T. D. Märk, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8505.
- [15] R. Balog, J. Langer, S. Gohlke, M. Stano, H. Abdoul-Carime, E. Illenberger, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, *233*, 267.
- [16] A. Stamatovic, G. J. Schulz, *Rev. Sci. Instrum.* **1970**, *41*, 423.
- [17] L.-P. Guler, Y.-Q. Yu, H. I. Kenttämä, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6754.
- [18] P. Sulzer et al., *J. Chem. Phys.*, eingereicht.
- [19] NIST Chemistry webbook: <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
- [20] I. Martin, T. Skalicky, J. Langer, H. Abdoul-Carime, G. Karwasz, E. Illenberger, M. Stano, S. Matejcik, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 2212.
- [21] W. Sailer, A. Pelc, M. Probst, J. Limtrakul, P. Scheier, E. Illenberger, T. D. Märk, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *378*, 250.
- [22] A. Pelc, W. Sailer, P. Scheier, T. D. Märk, E. Illenberger, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *392*, 465.
- [23] C. König, J. Kopyra, I. Bald, E. Illenberger, *Phys. Rev. Lett.*, angenommen.
- [24] L. G. Christophorou, J. K. Olthoff, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2000**, *29*, 267.
- [25] L. G. Christophorou, J. K. Olthoff, *Fundamental Electron Interactions with Plasma Processing Gases*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2004**.