

---

# Low Energy Electron Induced Reactions in Gas Phase Biomolecules

The Role of the Sugar and Phosphate Moiety  
in DNA Damage

---

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

**Ilko Bald**

aus Berlin

Oktober 2007

---

1. Gutachter: Prof. Dr. E. Illenberger

2. Gutachter: Prof. Dr. E. Rühl

Disputation am: 10.12.2007

---

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum März 2005 bis Oktober 2007 am Institut für Chemie und Biochemie - Physikalische und Theoretische Chemie - der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Prof. Dr. E. Illenberger angefertigt.

---

## Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Prof. Dr. Eugen Illenberger für die Bereitstellung eines herausfordernden und interessanten Themas und die exzellente Betreuung bedanken.

Herrn Prof. Dr. Eckart Rühl danke ich für die Übernahme der Zweitbegutachtung.

Der Studienstiftung des deutschen Volkes sei für die Bereitstellung eines Promotionsstipendiums und die unbürokratische Betreuung gedankt.

Einige Ergebnisse dieser Arbeit wurden durch Kooperation mit anderen Arbeitsgruppen erhalten. Für die gelungene Zusammenarbeit danke ich Prof. Dr. Paul Scheier von der Leopold-Franzens Universität Innsbruck, Prof. Dr. Robert Abouaf von der Université Paris Sud, Prof. Dr. Oddur Ingolfsson von der University of Iceland in Reykjavik und Prof. Dr. Michael A. Huels von der Université de Sherbrooke, Kanada. Diese Kooperationen wären nicht erfolgreich gewesen ohne Dr. Sylwia Ptasinska, Philipp Sulzer, Helga D. Flosadottir und Dr. Zongwu Deng.

Ganz besonderer Dank gilt Dr. Janka Kopyra, die mit mir Freud und Leid geteilt hat und zu einer teuren Freundin geworden ist.

Dr. Iwona Dabkowska möchte ich für aufschlussreiche Diskussionen und ihre Hilfestellung bei quantenchemischen Berechnungen danken.

Außerdem danke ich meinen Kollegen Isabel Martin, Dr. Sascha Gohlke, Dr. Judith Langer, Constanze König, Mario Orzol und Dr. Tihomir Solomun für eine angenehme und entspannte Arbeitsatmosphäre.

Herrn Erwin Biller bin ich für seine große Hilfsbereitschaft und die wertvolle Unterstützung bei der Realisierung der LIAD-Apparatur dankbar.

Wilhelmine möchte ich meinen Dank für zahllose letzte Rettungen nicht nur bei Computerproblemen aussprechen. Schließlich bin ich Elena zu tiefstem Dank verpflichtet, die beim Verfassen dieser Arbeit immer in meiner Nähe war.

---

## Abbreviations

AD	autodetachment
AEA	adiabatic electron affinity
amu	atomic mass units
ATP	adenosine-triphosphate
BrU	5-bromouracil
DBP	dibutylphosphate
DEA	dissociative electron attachment
DFT	density functional theory
DNA	deoxyribonucleic acid
DSB	double strand break
EA	electron affinity
EELS	electron energy loss spectroscopy
ESD	electron stimulated desorption
ESI	electrospray ionisation
ETS	electron transmission spectroscopy
F	D-fructose
FWHM	full-width at half maximum
HF	Hartree-Fock
HFAA	hexafluoroacetone azine
HOMO	highest occupied molecular orbital
HV	high vacuum
ISD	in-source decay
LET	linear energy transfer
LIAD	laser induced acoustic desorption
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
MALDI	matrix assisted laser desorption/ionisation

---

MCP	micro-channel plate
MP2	Møller-Plesset perturbation theory of 2nd order
NADH	nicotinamide-adenine-dinucleotide
NB	nucleobase
PSD	post-source decay
QMS	quadrupole mass spectrometer
R	D-ribose
RNA	ribonucleic acid
RP	D-ribose-5-phosphate
SAM	self-assembled monolayer
SEM	secondary electron multiplier
SSB	single strand break
SOMO	singly occupied molecular orbital
T	thymine
TAR	tetraacetyl-D-ribose
Td	thymidine
TEM	trochoidal electron monochromator
TEP	triethylphosphate
THF	tetrahydrofuran
TNI	temporary negative ion
TOF	time-of-flight
VAE	vertical attachment energy
VDE	vertical detachment energy
VFR	vibrational Feshbach resonance
ZPE	zero-point energy



# Contents

<b>Abbreviations</b>	<b>vii</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretical considerations</b>	<b>5</b>
2.1 Electron-molecule interactions . . . . .	5
2.1.1 Classification of scattering processes . . . . .	5
2.1.2 Dissociative electron attachment (DEA) . . . . .	7
2.1.3 Cross sections . . . . .	9
2.1.4 Dynamics of anion formation . . . . .	12
2.2 Fundamental processes in radiation damage . . . . .	17
2.2.1 Radiation damage . . . . .	17
2.2.2 The role of electrons . . . . .	19
2.2.3 Theoretical models . . . . .	22
2.3 Laser desorption techniques . . . . .	24
2.3.1 Laser induced acoustic desorption (LIAD) . . . . .	24
2.3.2 Matrix assisted laser desorption/ionisation (MALDI) . . . . .	27
<b>3 Experiments and Methods</b>	<b>29</b>
3.1 Dissociative Electron Attachment Spectroscopy in the gas phase . . . . .	29
3.1.1 Generation of the monoenergetic electron beam . . . . .	30

3.1.2	Calibration of the energy scale . . . . .	32
3.1.3	Ion detection . . . . .	33
3.2	DEA Spectroscopy using Laser Induced Acoustic Desorption (LIAD)	34
3.2.1	The experimental setup . . . . .	34
3.2.2	The sample holder . . . . .	36
3.2.3	Laser desorption . . . . .	37
3.2.4	Sample preparation . . . . .	38
3.3	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation (MALDI) . . . . .	39
3.4	Calculations . . . . .	41
<b>4</b>	<b>Results and discussion</b>	<b>43</b>
4.1	Site selective fragmentation of D-ribose anions . . . . .	43
4.1.1	Isomers and conformers of D-ribose and D-fructose . . . . .	43
4.1.2	DEA to D-ribose . . . . .	45
4.1.3	Negative ion formation in D-ribose probed by MALDI . . . . .	58
4.1.4	Origin of site selectivity . . . . .	63
4.1.5	DEA to D-fructose . . . . .	64
4.1.6	MALDI of D-fructose . . . . .	68
4.1.7	Conclusions . . . . .	70
4.2	Improving the model of sugar in DNA: DEA to peracetylated D-ribose . . . . .	72
4.2.1	Transient negative ions and ion yields . . . . .	73
4.2.2	Decomposition pathways . . . . .	77
4.2.3	Comparison with THF . . . . .	78
4.2.4	Conclusions . . . . .	80
4.3	The phosphate moiety: DEA to phosphate esters . . . . .	81
4.3.1	Previous investigations . . . . .	81
4.3.2	Fragmentation pathways in DBP . . . . .	82
4.3.3	Fragmentation pathways in TEP . . . . .	85

---

4.3.4	Conclusions . . . . .	87
4.4	DEA to labile biomolecules using LIAD . . . . .	88
4.4.1	Optimisation with 5-bromouracil . . . . .	88
4.4.2	Thymidine . . . . .	90
4.4.3	D-ribose-5-phosphate . . . . .	92
4.4.4	Future prospects . . . . .	97
4.4.5	Conclusions . . . . .	97
4.5	DEA to hexafluoroacetone azine: Selective $\text{CN}^-$ formation . . . .	99
4.5.1	Outline of fragmentation reactions . . . . .	99
4.5.2	Negative ion states of HFAA . . . . .	102
4.5.3	Fragment ions . . . . .	104
4.5.4	Conclusions . . . . .	109
<b>5</b>	<b>Summary</b>	<b>111</b>
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>113</b>
	<b>Bibliography</b>	<b>117</b>
<b>A</b>	<b>Heats of formation</b>	<b>127</b>
<b>B</b>	<b>Structures of 72 and 101 amu anions</b>	<b>129</b>
<b>C</b>	<b>Electron energy loss spectroscopy (EELS) of furan</b>	<b>131</b>
<b>D</b>	<b>Publications</b>	<b>139</b>
<b>E</b>	<b>Conference contributions</b>	<b>143</b>

