

6 Zusammenfassung

Um die molekularen Mechanismen von DNA-Strangbrüchen aufzuklären, die durch niederenergetische Elektronen induziert werden, wurde die dissoziative Elektronenanlagerung (DEA) an Modellsustanzen für das DNA- (und RNA-) Rückgrat untersucht. Das beinhaltet sowohl die Zucker- als auch die Phosphateinheit.

Es wurde herausgefunden, dass der isolierte Zucker D-Ribose effektiv Elektronen nahe 0 eV einfängt und danach durch Verlust von neutralen Wasser- und Formaldehydmolekülen in verschiedene Fragment-Anionen zerfällt. Die Verwendung der isotoopenmarkierten Analoga 5-¹³C-D-ribose, 1-¹³C-D-ribose und C-1-D-D-ribose ermöglichte eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Fragmentionen. Außerdem konnte gezeigt werden, dass das Kohlenstoffatom C5 des Zuckers selektiv in Form eines Formaldehydmoleküls bei Elektronenenergien nahe 0 eV abgespalten wird. In der DNA ist das Kohlenstoffatom C5 direkt an die benachbarte Phosphatgruppe gebunden. Die beobachteten 0 eV-Signale können durch die anfängliche Bildung eines dipolgebundenen Zustands erklärt werden, der dann zur Dissoziation führt.

Eine zentrale Fragestellung betrifft die Übertragbarkeit von Ergebnissen, die von einer einzelnen Untereinheit der DNA erhalten wurden, auf die Situation, wenn die entsprechende Einheit im molekularen Netzwerk der DNA/RNA eingebunden ist. Um diesem Problem nachzugehen, wurde Tetraacetyl-D-Ribose untersucht, die als wesentlich besseres Modell für den Zuckerbaustein in DNA dient als der isolierte Zucker. Es konnte gezeigt werden, dass die Signale bei 0 eV erhalten

bleiben und in diesem Molekül nach Elektroneneinfang sogar zur Abspaltung aller Acetylgruppen führen. Zusätzlich zu den Signalen, die auf den Zuckerring zurückzuführen sind, wurden π^* *shape*-Resonanzen bei 1-3 eV nachgewiesen, die auf den Acetylgruppen lokalisiert sind und weitere Fragmentierungen zur Folge haben.

Die Wechselwirkung von niederenergetischen Elektronen mit der Phosphatgruppe wurde mit Hilfe der organischen Phosphatester Dibutylphosphat und Triethylphosphat untersucht. Es wurde ein Elektroneneinfang vom π^* -Orbital der Phosphatgruppe unterhalb von 3 eV beobachtet, der zu verschiedenen C-O und P-O-Bindungsbrüchen führt. Zusätzlich wurde eine *core excited*-Resonanz bei Energien von 7-10 eV nachgewiesen. Die Abspaltung einer gesamten Butylgruppe aus Dibutylphosphat bei 2-4 eV und 7-10 eV kommt durch einen C-O-Bindungsbruch zustande, der im Falle einer in der DNA gebundenen Phosphatgruppe einem Strangbruch entspricht.

Um zu beurteilen, welche Resonanzen und Reaktionsmechanismen der einzelnen DNA-Bausteine auch in größeren Systemen erhalten bleiben, ist die Untersuchung von Molekülen wie Zucker-Phosphaten, Nukleosiden und Nukleotiden dringend erforderlich. Aufgrund der thermischen Empfindlichkeit dieser Substanzen wurde ein neues Experiment konstruiert, das die Untersuchung von DEA an thermisch labile Biomoleküle durch Anwendung von Laser-induzierter akustischer Desorption (LIAD) erlaubt. Um die Leistungsfähigkeit des neuen Experiments zu testen, wurde DEA an 5-Bromuracil und Thymidin gemessen. Schließlich wurde die Elektronenanlagerung an D-Ribose-5-Phosphat studiert, bei der ein Einfang von Elektronen nahe 0 eV sowohl von der Phosphatgruppe als auch von der Zuckereinheit festgestellt wurde, der zur Bildung der Fragmentionen H_2PO_4^- beziehungsweise $[\text{Ribosephosphat-H}_2\text{PO}_3]^-$ führt.

Es konnte gezeigt werden, dass alle Untereinheiten des DNA-Gerüsts Elektronen im Energiebereich von 0 bis 12 eV einfangen und dann vielfältige Dissoziationsreaktionen eingehen. Die grten Ionenausbeuten wurden bei Energien unterhalb

von elektronischer Anregung, also unter 4 eV, erhalten. Es wurden verschiedene Reaktionsmechanismen für die Entstehung von Strangbrüchen in Plasmid-DNA durch niederenergetische Elektronen vorgeschlagen, die die von Sanche *et al.* (*Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**, 068101) gemessenen Ausbeutekurven erklären können.
