

INSTITUT FÜR KERNCHEMIE  
UNIVERSITÄT MAINZ

**JAHRESBERICHT  
2006**



September 2007

## **Kernchemie im Internet**

Das Institut für Kernchemie der Universität Mainz ist mit einer Homepage im World Wide Web vertreten. Unter der Adresse

<http://www.kernchemie.uni-mainz.de>

finden Sie aktuelle Informationen zum Institut, seinen Mitarbeitern, den Lehrveranstaltungen und den Forschungsaktivitäten.

Die in diesem Bericht vorgelegten Ergebnisse stammen zum Teil aus noch nicht abgeschlossenen Arbeiten und sind daher als vorläufige Mitteilung zu bewerten.



INSTITUT FÜR KERNCHEMIE  
UNIVERSITÄT MAINZ

**JAHRESBERICHT  
2006**

Herausgeber: Frank Rösch  
Mainz, im September 2007





## Vorwort

Der vorliegende Jahresbericht 2006 gibt einen Überblick über die wissenschaftlichen Aktivitäten des Instituts für Kernchemie. Er legt damit gleichzeitig all denen, die uns in ideeller und finanzieller Weise gefördert haben, Rechenschaft ab über die Verwendung nicht unerheblicher öffentlicher Mittel. Außerdem beschreibt er den Status der technischen Einrichtungen des Instituts und technische Neuentwicklungen. Schließlich stellt er die Ergebnisse des Instituts in Form von Publikationen, Konferenzbeiträgen, Dissertationen, Diplom- und Staatsexamensarbeiten sowie die Beiträge seiner Hochschullehrer in der Lehre und Weiterbildung dar.

Der wissenschaftliche Bericht umfasst die drei Forschungsschwerpunkte:

- Kernchemie im Sinne grundlegender Fragestellungen,
- Radiopharmazeutische Chemie und Anwendung radiochemischer Methoden mit medizinischer Zielsetzung,
- Hochempfindliche und –selektive Analytik für umweltrelevante, technische und biologische Probleme.

UCN: Im Jahr 2006 wurden am Forschungsreaktor TRIGA Mainz systematische Forschungen zur Herstellung und Untersuchung ultrakalter Neutronen initiiert. Diese konnten erstmals am 11.01.2006 nachgewiesen werden.

Nachdem die Vereinbarung zwischen der Johannes Gutenberg-Universität Mainz und der Gesellschaft für Schwerionenforschung über gemeinsame Berufungen von beiden Vertragspartnern unterschrieben war, konnte der Ausschreibungstext für die gemeinsame Professur für die Physik der schwersten Elemente im Oktober 2006 veröffentlicht werden. Bewerbungsfrist war der 15. November. Die Probevorlesungen und wissenschaftlichen Vorträge von sechs Bewerbern fanden im Dezember statt. Der Ruf auf die W2-Professur ist im Juni 2007 ergangen.

J.V. Kratz wurde zum Vorsitzenden des Executive Committee (UEC) der GSI Users Group gewählt.

T. Reich ist seit März 2006 für zunächst drei Jahre Mitglied des Proposal Review Committee der Swiss Light Source.

F. Rösch wurde 2006 Koordinator einer Arbeitsgruppe der von der Europäischen Kommission neu eingesetzten COST action D38 „Metal-based systems for molecular imaging applications“.

G. Hampel wurde zum Mitglied des Direktoriums im Fachverband für Strahlenschutz wiedergewählt.

Die Arbeiten wurden wiederum vielfältig finanziell gefördert. Förderungen kamen vor allem vom Land Rheinland-Pfalz über die Johannes Gutenberg-Universität, vom Bundesministerium für Bildung und Forschung, vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Deutschen Akademischen Austauschdienst, von der Gesellschaft für Schwerionenforschung in Darmstadt und durch die Helmholtz-Gemeinschaft-Nachwuchsgruppe von W. Nörtershäuser und das Virtuelle Institut „Struktur der Kerne und nukleare Astrophysik“ VISTARS. Förderungen durch die Europäische Gemeinschaft erfolgten im Rahmen der Vorhaben EMIL und ACTINET.

Mehrere Doktoranden erhielten wieder langfristige Förderstipendien renommierter Stiftungen wie der Naumann-Stiftung und des Fonds der Chemischen Industrie.

Den Fördernden sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Dieser Bericht wird vollständig im Internet unter der „Homepage“ des Instituts (<http://www.kernchemie.uni-mainz.de>) bereitgestellt. Gedruckte Versionen gehen unaufgefordert nur an Bibliotheken und fördernde Institutionen. Interessenten können, falls der Wunsch besteht, eine gedruckte Version anfordern.

Mainz, den 30.07.2007

Prof. Dr. Frank Rösch



**Zusammenfassung**

- A. Kernchemie**
- B. Radiopharmazeutische Chemie / Kernchemie in den Lebenswissenschaften**
- C. Radiochemische Analytik für umweltrelevante und technische Probleme**
- D. Technische Einrichtungen**
- E. Veröffentlichungen, Vorträge, Lehrveranstaltungen**

**Summary**

- A. Nuclear- and Radiochemistry**
- B. Radiopharmaceutical Chemistry / Nuclear Chemistry for Life Sciences**
- C. Radiochemical Analytics for Environment and Technology**
- D. Technical Facilities**
- E. Publications, Conference Contributions, Teaching Activities**

### III

#### Wissenschaftliche Mitarbeiter

Amayri	S.	Herrmann	G.	Neugart	R.
Buda	R. A.	(emeritiert)		Nörtershäuser	W.
Denschlag (pensioniert)	J.O.	Hummrich	H.	Pfeiffer	B.
Eberhardt	K.	Jahn	M.	Piel	M.
Erdmann	N.	Keller	H.	Reich	T.
Geppert	Chr.	Kiselev	O.	Rösch	F.
Hampel	G.	Kratz	J. V.	Trautmann	N.
		Kratz	K.-L.	Wiehl	N.

#### Diplomanden, Doktoranden und Staatsexamenskandidaten

Andjelkovic	Z.	Henrich	S.	Reich	Ta.
Arndt	O.	Herth	M.	Riß	P.
Banik	N.	Heß	T.	Rossi	D.
Bauman	A.	Jost	C.	Rubert de la Rosa	S.
Betzel	T.	Jermolajev	A.	Schertz	F.
Burchhardt	C.	Kessler	R.	Stark	D.
Capito	T.	Kölzer	M.	Tiedemann	D.
Cerurra-Rocha	N.	Krämer	J.	Vicente Vilas	V.
Conejos Sanchez	I.	Kutscher	D.	Wunderlich	T.
Engelberger	F.	Lauer	T.	Zakova	M.
Dierking	S.	Lizon Aguilar	A.	Zhernosekov	A.
Falahat	S.	Loktionova	N.		
Farouqi	K.	Miski-Oglu	N.		
Fellner	M.	Nothhelfer	M.		
Griesel	T.	Ölcer	A.		

#### Angestellte

Breuel	J.	Keim	H. J.	Sach	P.
Donart	S.	Keller	O.	Schmidt	A.
Drebert	J.	Kling	H. O.	Schmidt	H.-M.
Gerhardt	T.	Krille	U.	Tharun	U.
Handwerker	C.	Lehr	G.	Thörle-Pospiech	P.
Heimann	R.	Liebe	D.	Widera	R.
Heiser	A.	Mendel	M.	Zauner	S.
Höhnemann	S.	Nähler	A.		
Hubrath	J.	Onasch	I.		
Janzen	V.	Peil	A.		
Jera	R.	Praast	B.		

## IV

### Gäste

Angerer, H.	Technische Universität München
Auer, D.	Framatome ANP, Erlangen
Baeßler, St.	Institut für Physik, Mainz
Bethig, A.	Framatome ANP, Erlangen
Borg, M.	Institut für Physik, Mainz
Bouziotis, P.	National Center of Scientific Research, Athen (Griechenland)
Debus, F.	Psychiatr. Klinik und Poliklinik, Mainz
Dillmann, I.	Forschungszentrum Karlsruhe
Eger, P.	Technische Universität München
Erker, E.	Framatome ANP, Erlangen
Frei, A.	Technische Universität München
Filossofov, D. V.	Joint Institute of Nuclear Research Dubna (Russland)
Gutsmiedl, E.	Technische Universität München
Günther, F.	Framatome ANP, Erlangen
Habst, M.	Framatome ANP, Erlangen
Hartmann, J.	Technische Universität München
Heil, W.	Institut für Physik, Mainz
Hummerich, R.	ZI Mannheim
Jennewein, M.	Procter & Gamble, Brüssel (Belgien)
Konrad, G.	Institut für Physik, Mainz
Krauss, T.	Siemens AG, Forchheim
Krey, C.	Forschungszentrum Karlsruhe
Kuczewski, B.	Universität Graz (Österreich)
Lindner, R.	EZAG, Berlin
Mahotra, A.	All Indian Institute of Medicine, New Delhi (Indien)
Mansel, A.	IIF Leipzig
Martens, R.	Framatome ANP, Erlangen
Montforts, F.P.	Institut für Organische Chemie, Universität Bremen
Naidu, G.R.	Sri Venkateswara University Tirupati (Indien)
Nielsson, M.	Chalmers University of Technology Göteborg (Schweden)
Nikisch, G.	Klinik für Psychiatrie und Psychotherapie, Klinikum Fulda
Novgorodov, A.F.	Joint Institute of Nuclear Research Dubna (Russland)
Nucifora, S.	Technische Universität München
Papapetrou, P.	University of Western Ontario (Kanada)
Paul, S.	Technische Universität München
Peters, J.	Institut für Organische Chemie, TU Delft
Petzold, G.	Technische Universität München
Pirozhkov, A.	Institut für Physik (Mainz)
Pohle, K.	Institut für Organische Chemie, TU Delft
Pokotilovsky, Yu.	Joint Institute of Nuclear Research Dubna (Russland)
Räder, S.	Institut für Physik, Mainz
Rödel, M.	Framatome ANP, Erlangen
Sasse, N.	CZM GmbH, Castrop-Rauxel
Säuering, A.	Framatome ANP, Erlangen
Schlop, P.	ZI Mannheim
Schmied, W.	Technische Universität München
Schmitt, U.	Psychiatr. Klinik und Poliklinik, Mainz
Schwellnus, F.	Institut für Physik, Mainz
Skarnemark, G.	Chalmers University of Technology Göteborg (Schweden)
Sobolev, I.	Institut für Physik Mainz
Sturm, P.	Framatome ANP, Erlangen
Thews, O.	Institut für Pathophysiologie, Mainz
Tillmanns, J.	Institut für Pathophysiologie, Mainz
Urban, M.	TU München
Walther, C.	Forschungszentrum Karlsruhe
Weidmann, P.	Framatome ANP, Erlangen
Wies, K.	Institut für Physik Mainz

## Inhaltsverzeichnis\*

### A. Kernchemie

- A1 Search for the “Missing”  $\alpha$ -Decay Branch in  $^{239}\text{Cm}$  <sup>1</sup>  
 Z. Quin, D. Ackermann, W. Bröchle, F. P. Hessberger, E. Jäger, P. Kuusiniemi, G. Münzenberg, D. Nayak, E. Schimpf, M. Schädel, B. Schausten, A. Semchenkov, B. Sulignano, X. L. Wu, K. Eberhardt, J. V. Kratz, D. Liebe, P. Thörle, Yu. N. Novikov
- A2 Detection of fast neutrons for  $\text{R}^3\text{B}$  at FAIR <sup>21</sup>  
 D. Rossi, K. Mahata, K. Boretzky, U. Datta Pramanik, K. D. Hildenbrand, N. Kalantar-Nayestanaki, M. Kis, L. Popescu, C. Rigollet du Toit, A. Schüttauf, H. Simon, M. Vencelj, and H. Wörtsche for the  $\text{R}^3\text{B}$  Collaboration
- A3 CALIF a calorimeter for in-flight detection of  $\gamma$ -rays and light charged particles for the  $\text{R}^3\text{B@FAIR}$  experiment <sup>21</sup>  
 D. Cortina-Gil, H. Alvarez-Pol, T. Aumann, J. Benlliure, E. Casarejos, I. Duran, S. Espana, J. Gerl, M. Gascón, O. Kiselev, I. Kojouharov, R. Lemmon, A. Maira-Vidal, N. Montes, S. Tashenov, O. Tengblad, M. Turrión, J. M. Udias and R. Wolski for the  $\text{R}^3\text{B}$  collaboration
- A4 Simulation of EXL silicon particle array response <sup>21</sup>  
 A. Zalite, A. Bracco, G. Colo, P. Egelhof, O. Kiselev, J. P. Meyer, Yu. Zalite, and the EXL collaboration
- A5 Fragment tracking with Si microstrip detectors <sup>21</sup>  
 M. Stanoiu, O. A. Kiselev, E. Cortina Gil, J. Hoffmann, N. Kurz, W. Ott, A. Chatillon, M. Heil, and K. Sümmerer for the  $\text{R}^3\text{B}$  Collaboration
- A6 Two-proton fragmentation of  $^{20}\text{Mg}$  and  $^{17}\text{Ne}$  studied by fragment tracking with micro-strip detectors at FRS <sup>21</sup>  
 I. Mukha, K. Sümmerer, L. Acosta, M.A.G. Alvarez, E. Cacarejos, A. Chatillon, D. Cortina Gil, J. Espino, A. Fomichev, J. E. Garcia-Ramos, H. Geissel, J. Gomez-Camacho, L. Grigorenko, J. Hoffmann, O. Kiselev, A. Korshennikov, N. Kurz, Yu. Litvinov, I. Martel, C. Nociforo, W. Ott, M. Pfützner, C. Rodriguez, M. Stanoiu, H. Weick, P. Woods
- A7 Eine Penningfalle für die Laserspektroskopie an kalten, gespeicherten, hochgeladenen Ionen <sup>24</sup>  
 M. Vogel, Z. Andjelkovic, Ch. Geppert, J. Krämer, D.F.A. Winters, W. Nörtershäuser <sup>24</sup>
- A8 Ionenfallen für die Bestimmung der Kernladungsradien von  $^{7,9,10,11}\text{Be}$  <sup>4,24,25</sup>  
 D. Tiedemann, C. Geppert, W. Nörtershäuser, M. Nothhelfer, F. Schmidt-Kaler, M. Zakova, C. Zimmermann und die BeTINa Kollaboration

---

\* Auf eine Förderung durch Drittmittel wird durch Indizes an den Titeln der einzelnen Arbeiten hingewiesen, deren Bedeutung am Ende des Inhaltsverzeichnisses erläutert ist.

- A9 TASCAs Recoil Transfer Chamber Commissioning. 1. Small Image Mode<sup>22</sup>  
Ch. E. Düllmann, D. Ackermann, W. Bröchle, F.P. Heßberger, E. Jäger, J. Khuyagbaatar, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, H.-J. Schött, A. Semchenkov, J. Dvorak, A. Gorshkov, R. Schuber, A. Türlers, A. Yakushev, K. Eberhardt, H. Hummrich, J. V. Kratz, J. P. Omtvedt, K. Opel, J.M. Gates, K.E. Gregorich, R. Dressler, R. Eichler, Z. Gan
- A10 TASCAs Recoil Transfer Chamber Commissioning. 2. High Transmission Mode<sup>22</sup>  
Ch. E. Düllmann, D. Ackermann, W. Bröchle, F.P. Heßberger, E. Jäger, J. Khuyagbaatar, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, H.-J. Schött, A. Semchenkov, J. Dvorak, A. Gorshkov, R. Schuber, A. Türlers, A. Yakushev, K. Eberhardt, H. Hummrich, J. V. Kratz, J. P. Omtvedt, K. Opel, J.M. Gates, K.E. Gregorich, R. Dressler, R. Eichler, Z. Gan
- A11 Window Design for the TASCAs Recoil Transfer Chamber (RTC)<sup>22</sup>  
A. Yakushev, A. Semchenkov, J. Dvorak, A. Türlers, D. Ackermann, W. Bröchle, Ch. E. Düllmann, E. Jäger, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, H. Hummrich, J. V. Kratz, K.E. Gregorich, J.P. Omtvedt, K. Opel, R. Eichler
- A12 Target Development for TASCAs<sup>2</sup>  
K. Eberhardt, J.V. Kratz, D. Liebe, P. Thörle, W. Bröchle, Ch. E. Düllmann, W. Hartmann, A. Hübner, E. Jäger, B. Kindler, B. Lommel, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, A. Semchenkov, J. Steiner, K.E. Gregorich, H.-J. Maier, J. Szerypo, R. Sudowe, A. Türlers, A. Yakushev
- A13 Improvements at the radiographic analysis of radioactive targets<sup>2</sup>  
D. Liebe, K. Eberhardt, J.V. Kratz, W. Hartmann, A. Huebner, B. Kindler, B. Lommel, J. Steiner
- A14 Fast electrochemical deposition of Bismuth<sup>1,22</sup>  
H. Hummrich, J.V. Kratz
- A15 Die UCN-Quelle am Forschungsreaktor TRIGA Mainz<sup>23</sup>  
Th. Lauer, K. Eberhardt, G. Hampel, J.V. Kratz, N. Trautmann, N. Wiehl, W. Heil, Y. Sobolev, I. Altarev, A. Frei, E. Gutmiedl, F.J. Hartmann, S. Paul, M. Urban, Yu. N. Pokotilovski
- A16 Indications for a second r-process from Halo stars  
B. Pfeiffer and K.-L. Kratz
- B. Radiopharmazeutische Chemie**
- B1 Synthesis and direct fluorination of LBT-999 and new conformationally restricted analogues<sup>5,6,10</sup>  
P. J. Riss, F. Rösch
- B2 Synthese von Dehydroaripiprazol  
M. Piel, C. Burchardt, Ch. Hiemke, F. Rösch
- B3 Radiosynthese des 5-HT<sub>2A</sub> Antagonisten [<sup>18</sup>F]Altanserin<sup>5,10</sup>  
M. Herth, M. Piel, S. Höhnemann, F. Rösch



## VII

- B4 Synthese des Markierungsvorläufers und der Referenzverbindung für(R)-[<sup>18</sup>F]MDL 100907<sup>5,10</sup>  
M. Herth, M. Piel, V. Kramer, F. Rösch
- B5 Synthese des Markierungsvorläufers und der Referenzverbindung für(R)-[<sup>18</sup>F]FE1-MDL 100907<sup>5,10</sup>  
M. Herth, M. Piel, V. Kramer, F. Rösch
- B6 Novel synthesis of [<sup>18</sup>F]FE1-MDL 100907, a potential 5-HT<sub>2A</sub> antagonist<sup>5,10</sup>  
M. Herth, M. Piel, P. Riss, F. Rösch
- B7 Synthesis and radiolabelling of N<sup>5</sup>-[<sup>18</sup>F]fluoroethyl-pirenzepine and its metabolite N<sup>5</sup>-[<sup>18</sup>F]fluoroethyl-LS 75<sup>5,10</sup>  
P. J. Riss, F. Debus, V. Soskic, A. Schrottenholz, H. Lüddens, F. Rösch
- B8 Radiolabelling of a new group of tracers for PET imaging of CB1 cannabinoid receptors<sup>13</sup>  
P. Christ, A. Reid, A. Makriyannis, A. Zvonok, S. J. Gatley, J. S. Fowler
- B9 Labelling of stilbene derivatives for PET studies of amyloid plaque<sup>13</sup>  
J. S. Fowler, S. Wessmann, A. Reid
- B10 Labelling of (DOTA)<sub>n</sub>-octreotide derivatives with <sup>68</sup>Ga<sup>8</sup>  
N. Loktionova, D. Storch, K.P. Zhernosekov, H. Mäcke, F. Rösch
- B11 Synthese eines bifunktionellen Chelators mit universell konjugierbaren Funktionen für die Markierung mit <sup>68</sup>Ga<sup>8</sup>  
P.J. Riß, J. Peters, F. Rösch
- B12 Radioaktive Markierung von Protoporphyrin IX, Haematoporphyrin und Meso-Tetraphenylporphyrin mit [<sup>68</sup>Ga]GaCl<sub>3</sub>  
P.J. Riß, F.-P. Montforts, F. Rösch
- B13 Markierung phosphonathaltiger Komplexliganden mit <sup>68</sup>Ga<sup>8</sup>  
M. Fellner, P. Riß, N. Loktionova, K. Zhernosekov, F. Rösch
- B14 Labelling of an anti-VEGF monoclonal antibody with radioactive arsenic isotopes<sup>7</sup>  
M. Jahn, P. Bouziotis, M. Jennewein, A.L. Harris, A.D. Varvarigou, F. Rösch
- B15 Synthese von *closo*-Boran-konjugierten Tyr<sup>3</sup>-Octreotat-Derivaten<sup>8</sup>  
T. Betzel, T. Heß, F. Rösch
- B16 Autoradiographische Experimente an Rattenhirnschnitten mit dem Radioliganden [<sup>18</sup>F]DDIC1<sup>11</sup>  
A. Baumann, F. Debus, M. Piel, S. Höhnemann, M. Jansen, G. Dannhardt, H. Lüddens, F. Rösch
- B17 Synthesis, <sup>18</sup>F-labelling and evaluation of α<sub>5</sub>-subtype-selective GABA<sub>A</sub>-receptor-ligands<sup>5,10</sup>  
T. Capito, F. Debus, M. Piel, H. Lüddens, F. Rösch
- B18 Potentielle PET-Liganden für α<sub>5</sub>-Untereinheiten enthaltende GABA<sub>A</sub>-Rezeptoren: *in vitro* Bindung an heterolog Experimente GABA<sub>A</sub> Rezeptorsubtypen<sup>5,10</sup>  
F. Debus, T. Capito, M. Piel, F. Rösch, H. Lüddens

## VIII

- B19 Potentielle PET-Liganden für  $\alpha_5$ -Untereinheiten enthaltende GABA<sub>A</sub>-Rezeptoren: Hirnregionspezifische Konkurrenz der [<sup>3</sup>H]Ro15-4513 Bindung <sup>5,10</sup>  
F. Debus, T. Capito, M. Piel, F. Rösch, H. Lüddens
- B20 Potentielle PET-Liganden für  $\alpha_5$ -Untereinheiten enthaltende GABA<sub>A</sub>-Rezeptoren: Effekt auf GABA-induzierte Ströme von GABA<sub>A</sub> Rezeptorsubtypen <sup>5,10</sup>  
F. Debus, T. Capito, M. Piel, F. Rösch, H. Lüddens
- B21 *Ex vivo*-Untersuchung phosphonathaltiger <sup>68</sup>Ga-Komplexe an APATIT <sup>8</sup>  
M. Fellner, P. Reiß, N. Loktionova, K. Zhernosekov, F. Rösch
- B22 Erste *in vivo*-Experimente mit [<sup>18</sup>F]DDIC1 zur bildlichen Darstellung des NMDA-Rezeptors mittels PET <sup>11</sup>  
A. Baumann, M. Piel, S. Höhnemann, M. Jansen, U. Schmitt, G. Dannhardt, F. Rösch
- B23 Untersuchungen zur bildlichen Darstellung des NMDA-Rezeptors mittels PET und dem Radioliganden [<sup>11</sup>C]DDIC5 <sup>11</sup>  
A. Baumann, C. Solbach, S. Höhnemann, M. Jansen, B. Pichler, G. Dannhardt, H.-J. Machulla, F. Rösch
- B24 *In vivo*-Untersuchung phosphonathaltiger <sup>68</sup>Ga-Komplexe an Kleinnagern <sup>8</sup>  
M. Fellner, P. Reiß, N. Loktionova, K. Zhernosekov, F. Rösch
- B25 [<sup>11</sup>C]PET-imaging of histamine-3-receptor antagonists <sup>13</sup>  
F. Zoller, A. Reid, J.S. Fowler
- B26 The temporal and extrastriatal D2/D3 receptor binding profile of aripiprazole in patients with schizophrenia <sup>5,10</sup>  
G. Gründer, I. Vernaleken, Ch. Boy, A. Bröcheler, Ch. Fellows, H. Janouschek, S. Hellmann, Ch. Hiemke, P. Bartenstein, F. Rösch, U. Büll
- B27 Das striatale und extrastriatale D2/D3 Rezeptor-Bindungsprofil von Ziprasidon bei Patienten mit schizophrener Störung <sup>5,10</sup>  
A. Bröcheler, I. Vernaleken, H. Janouschek, Ch. Boy, Ch. Fellows, H.-G. Buchholz, Ch. Hiemke, F. Rösch, P. Bartenstein, U. Büll, G. Gründer
- B28 Das striatale und extrastriatale D2/D3 Rezeptor-Bindungsprofil von Quetiapin bei Patienten mit schizophrener Störung <sup>5,10</sup>  
T. Veselinovic, I. Vernaleken, Ch. Boy, A. Bröcheler, H. Janouschel, Ch. Fellows, Ch. Landvogt, H.-G. Buchholz, T. Siessmeier, Ch. Hiemke, F. Rösch, P. Bartenstein, G. Gründer

**C. Analytik für umweltrelevante und technische Probleme**

- C1 Investigation of the sorption of Pu(III) onto kaolinite in the presence of Aldrich humic Acid<sup>3</sup>  
R.A. Buda, J.V. Kratz, N. Trautmann
- C2 Influence of humic Acid on the sorption of Pu(III) onto kaolinite<sup>3</sup>  
R.A. Buda, J. V. Kratz, N. Trautmann
- C3 Sorption of tetravalent plutonium onto kaolinite in the presence of humic substances  
N.L. Banik, R.A. Buda, J.V. Kratz, N. Trautmann
- C4 Study of humic acid like substances synthesis in the presence of montmorillonite (STx-1)<sup>15</sup>  
V. Vicente Vilas, S. Rubert de la Rosa, J.V. Kratz, N. Trautmann
- C5 Neptunium(V) sorption onto gibbsite<sup>3,15</sup>  
V. Vicente Vilas, S. Amayri, C. Blum, S. Dierking, J.V. Kratz, T. Reich
- C6 Sorption und direkte Speziation von Neptunium an  $\gamma$ -Aluminiumoxid<sup>2,15</sup>  
S. Dierking, V. Vicente Vilas, S. Amayri, T. Reich
- C7 Sorptionsversuche mit Neptunium an konditioniertem Na-Montmorillonit<sup>15,17</sup>  
S. Dierking, V. Vicente Vilas, B. Baeyens, T. Reich
- C8 Np(V) sorption onto hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in the presence and absence of CO<sub>2</sub><sup>3,4</sup>  
S. Amayri, M. Breckheimer, J. Drebert, T. Reich
- C9 EXAFS study of Np(V) sorption onto hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>3,4</sup>  
S. Amayri, M. Breckheimer, J. Drebert, T. Reich
- C10 Neutronenaktivierungsanalyse von Glasproben in Zusammenarbeit mit dem BKA  
N. Scheid, G. Hampel, S. Zauner, S. Becker, M. Dücking, P. Weis
- C11 Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) von mineralogischen Proben  
J. Hampel, S. Zauner, G. Hampel
- C12 Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) von Weinen aus der Region Rheinhessen  
M. Feige, S. Zauner, G. Hampel
- C13 Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) of Glass Paintings (Hinterglasmalereien)  
I. Conejos Sánchez, G. Hampel, S. Zauner, J. Riederer
- C14 Chemical composition of molecular plated depositions of lanthanides and actinides investigated by Energy X-ray Spectrometry (EDS)<sup>2</sup>  
D. Liebe, K. Eberhardt, J.V. Kratz, T. Häger
- C15 Dreifach-resonante Laserionisation von Uran für den isotopenselektiven Spurennachweis von <sup>236</sup>U  
S. Raeder, P.G. Schumann, B.A. Bushaw, G. Passler, N. Trautmann, K. Wendt

- C16 Abtrennung und Ultrapurenanalyse von Plutonium mittels RIMS aus Uran des Haigerloch-Reaktors  
Th. Wunderlich, N. Erdmann, J.V. Kratz, N. Trautmann
- C17 CE-DAD-ICP-MS-Kopplung als Werkzeug zur Bestimmung von Komplexbildungskonstanten für die Komplexierung von Lanthaniden mit Huminstoffen  
D. Kutscher, R.A. Buda, J. V. Kratz, J. Bettmer
- C18 Spurenanalyse von gammastrahlenden Radionukliden in der bodennahen Luft  
H. Keller, R. Heimann, B. Praast

#### **D. Technische Einrichtungen**

- D1 Betrieb des Forschungsreaktors TRIGA Mainz im Jahre 2006  
G. Hampel
- D2 Abgabe radioaktiver Stoffe  
R. Heimann, A. Heiser, B. Praast, H. Keller
- D3 Personendosisüberwachung  
B. Praast, I. Onasch

#### **E. Veröffentlichungen, Vorträge und Lehrveranstaltungen**

- E1 Diplomarbeiten und Dissertationen
- E2 Veröffentlichungen und Vorträge der Mitarbeiter der berichterstattenden Arbeitsgruppen
- E3 Vorträge im Seminar für Kern- und Radiochemie und im Seminar über aktuelle Themen aus Kosmochemie und Astrophysik
- E4 Beiträge der Dozenten des Instituts zu den Lehrveranstaltungen des Fachbereichs Chemie und Pharmazie (SS 06 und WS 06/07) sowie zur Weiterbildung

- (1) Gefördert durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen des Vorhabens „Kernchemische Untersuchungen schwerster Elemente und Kernstruktur“
- (2) Gefördert durch die Gesellschaft für Schwerionenforschung, Darmstadt, im Rahmen der Zusammenarbeitsvereinbarungen zwischen Wissenschaftlern von Hochschulen und der GSI
- (3) Gefördert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie im Rahmen des Vorhabens „Migration von Actiniden im System Ton, Huminstoff, Aquifer – Wechselwirkung von Neptunium und Plutonium mit Huminstoffen und Kaolinit“
- (4) Gefördert durch den Forschungsfonds der Johannes Gutenberg-Universität Mainz
- (5) Gefördert durch das Medizinisch-Naturwissenschaftliche Forschungszentrum der Johannes Gutenberg-Universität Mainz
- (6) Gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Vorhabens „Synthese, Radiosynthese und Evaluierung von selektiven Dopamintransporterliganden zur Untersuchung des Dopamintransporter-Status in vivo“
- (7) Gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Vorhabens „Entwicklung einer neuen Klasse von Radiopharmaka für die Positronen-Emissions-Tomographie: <sup>70,72</sup>As-markierte Verbindungen“
- (8) Gefördert durch die Europäische Gemeinschaft im Rahmen des Vorhabens „European Molecular Imaging Laboratories“
- (9) Gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Vorhabens „Wissenschaftler-austausch mit Russland – Metall-Chelat-Peptid-Systeme“
- (10) Gefördert durch das Kompetenzzentrum „Neuro-PET“ des Landes Rheinland-Pfalz
- (11) Gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Vorhabens „Synthese von hochaffinen <sup>18</sup>F-markierten Liganden zur Untersuchung von NMDA-Rezeptoren mittels Positronen-Emissions-Tomographie (PET)
- (12) Gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Vorhabens „Entwicklung eines <sup>44</sup>Ti/<sup>44</sup>Sc-Radionuklidgenerators für den potentiellen nuklearmedizinischen Einsatz von <sup>44</sup>Sc-markierten PET-Radiopharmaka“
- (13) Gefördert durch den DAAD im Rahmen des Internationalen Studentenaustausch-Programms zwischen der „Johannes Gutenberg-Universität Mainz und der State University of New York at Stony Brooks/dem Brookhaven National Laboratory“
- (14) Gefördert durch die Boehringer-Ingelheim-Stiftung
- (15) Gefördert durch das Graduiertenkolleg „Spurenanalytik von Elementspezies: Methodenentwicklungen und Anwendungen“
- (16) Gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Vorhabens „Installation und Optimierung eines Systems zur Erzeugung von ultrakalten Neutronen (UCN) am TRIGA-Reaktor sowie Studien mit UCN“
- (17) Gefördert durch die Europäische Gemeinschaft im Rahmen des Network of Excellence „ACTINET“
- (18) Gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Vorhabens „Determination of the isotopic composition of trace amounts of actinides in environmental micro-particles by Resonance Ionisation Mass Spectrometry (RIMS) of Sputtered Neutrals (SN)
- (19) Gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Vorhabens „Determination of <sup>236</sup>U in Environmental Samples by High Resolution Resonance Ionization Mass Spectrometry“
- (20) Gefördert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie im Rahmen des Vorhabens „Migration und Transport von Actiniden im natürlichen Tongestein unter Berücksichtigung von Huminstoffen und Plutonium mit natürlichem Tongestein“
- (21) Gefördert durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen des Vorhabens R<sup>3</sup>B: Reactions with Relativistic Radioactive Beams: Target-Recoil Detector and NeuLAND
- (22) Gefördert durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen des Vorhabens Schwerste Elemente: Chemische Mikroapparaturen und TASCA

## XII

- (23) Gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen der Förderung eines Gastaufenthaltes
- (24) Gefördert durch die Helmholtz-Gemeinschaft deutscher Forschungszentren über die Helmholtz-Hochschul-Nachwuchsgruppe VH-NG-148 „Laserspektroskopie an exotischen Atomen und hochgeladenen Ionen“
- (25) Gefördert durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen des Vorhabens „Kernstrukturuntersuchungen mit atomphysikalischen Methoden bei ISOLDE“

## **A. Kernchemie**

### **Nuclear- and Radiochemistry**





# Search for the "Missing" $\alpha$ -Decay Branch in $^{239}\text{Cm}$

Z. Qin<sup>1,3</sup>, D. Ackermann<sup>1</sup>, W. Bröchle<sup>1</sup>, F.P. Hessberger<sup>1</sup>, E. Jäger<sup>1</sup>, P. Kuusiniemi<sup>1</sup>,  
G. Münzenberg<sup>1</sup>, D. Nayak<sup>1</sup>, E. Schimpf<sup>1</sup>, M. Schädel<sup>1</sup>, B. Schausten<sup>1</sup>, A. Semchenkov<sup>1</sup>  
B. Sulignano<sup>1,2</sup>, X.L. Wu<sup>1,3</sup>, K. Eberhardt<sup>2</sup>, J.V. Kratz<sup>2</sup>, D. Liebe<sup>2</sup>, P. Thörle<sup>2</sup>, Yu. N. Novikov<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>GSI, Darmstadt, Germany, <sup>2</sup>Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, Germany,  
<sup>3</sup>IMP, Lanzhou, P.R. China, <sup>4</sup>Petersburg Nuclear Physics Institute, Gatchina, Russia

Our first series of experiments yielded an upper limit of  $3 \times 10^{-5}$  for the  $\alpha$ -decay branch of  $^{239}\text{Cm}$  [1,2] produced in the  $^{12}\text{C} + ^{232}\text{Th}$  reaction. In these experiments only  $\alpha$ -spectra were evaluated as the  $\gamma$ -spectra were not clean enough to identify  $\gamma$ -lines from the decay of  $^{239}\text{Cm}$  or its daughter  $^{239}\text{Am}$ . Due to the use of 3.9  $\mu\text{m}$  thick Cu catcher foils in a rotating catcher wheel behind a rotating target setup  $\gamma$ -spectra dominantly showed lines from the decay of  $^{153}\text{Sm}$ ,  $^{150,151}\text{Pm}$ , and  $^{147,149}\text{Nd}$ . Those homologous rare earth elements, produced in fission with cross sections of about 5 mb, were stopped in the Cu catcher but were only partly separated in the chemical procedure.  $^{71,72}\text{As}$  and  $^{69}\text{Ge}$ , produced in reactions of  $^{12}\text{C}$  with the Cu catcher, created an additional background.

In recent experiments 1  $\mu\text{m}$  thick Cu foils produced by the GSI target laboratory were used in 120-150 mbar He in stationary target-catcher setups. These foils are sufficiently thick to stop all fusion products (0.3  $\mu\text{m}$  range) but thin enough to let most fission products pass (3-6  $\mu\text{m}$  range) and to minimize interaction of the  $^{12}\text{C}$  beam with the Cu catcher. This provided a breakthrough and allowed identifying the 188 keV  $\gamma$ -line assigned to  $^{239}\text{Cm}$  [3] as well as  $\gamma$ -lines of the EC-decay daughter  $^{239}\text{Am}$ .  $^{239}\text{Cm}$  was produced in ( $\leq 0.4 \mu\text{A}_{\text{part}}$ )  $^{12}\text{C} + ^{232}\text{Th}$  reactions. A faster and more efficient chemical separation procedure was applied [4]. Instead of two different elution media with 0.25M and 0.30M  $\alpha$ -HIB the whole separation was conducted with 0.40M  $\alpha$ -HIB at pH=4.6. Figure 1 shows improved elution curves from a cation exchange resin. Since this time all samples contained only small amounts of Sm and Pm, we added  $^{244}\text{Cm}$  as a tracer making the yield determination even more reliable. Overall yields varied between 75% and 90%.

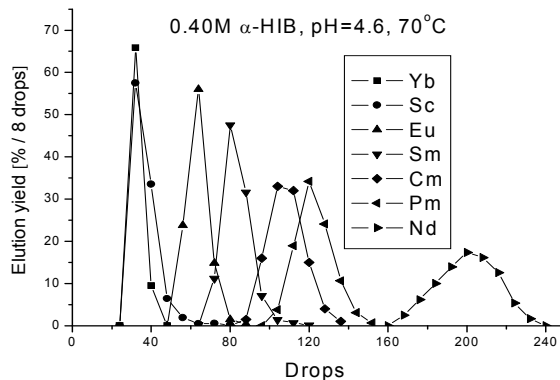


Figure 1: Chromatogram with tracer elements. Drops 80 to 150 were selected as the Cm fraction.

We performed irradiations at 74, 70 and 66 MeV  $^{12}\text{C}$  energies in the middle of the 360  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  Th targets. 74 MeV was selected because at this energy HIVAP calculations predict the highest  $^{239}\text{Cm}$  cross section. However, as we cannot exclude that  $\alpha$ -events observed around 6.4 MeV stem from tailing of the 6.52 MeV  $\alpha$ -lines of  $^{238}\text{Cm}$ , which is abundantly produced at this energy and which has a similar half-life, no attempt was made to determine an  $\alpha$ -decay branch in  $^{239}\text{Cm}$  from this experiment.

70 MeV was selected because interfering  $^{238}\text{Cm}$  should be produced less by a factor of 80, whereas production of  $^{239}\text{Cm}$  should drop by a factor of 1.7 only. Finally, 66 MeV was chosen because  $^{240}\text{Cm}$  has its production maximum there. This allowed to check if events around 6.4 MeV can be produced by  $\alpha$ - $\beta$ -pileup. Though the  $^{240}\text{Cm}$  activity was higher than in the other experiments, not a single  $\alpha$  could be detected between 6.35 and 7.0 MeV during the first day of measuring time. The 188 keV  $\gamma$ -line, assigned to  $^{239}\text{Cm}$  [3], was measured in experiments at 70 and 74 MeV irradiation energy. In addition, the 229 and 278 keV  $\gamma$ -lines of the daughter product  $^{239}\text{Am}$  were detected. Since at 70 MeV irradiation energy HIVAP predicts a factor of 2000 lower cross section for  $^{239}\text{Am}$  as compared to  $^{239}\text{Cm}$ , we feel safe to attribute all measured  $^{239}\text{Am}$  to  $^{239}\text{Cm}$  daughters. As the absolute intensity of the  $^{239}\text{Cm}$  188 keV  $\gamma$ -line is not known, we started our analysis with the assumption of 100% abundance. Based on this we calculated how much  $^{239}\text{Am}$  is produced in the  $^{239}\text{Cm}$  EC-decay. As the experimentally observed amount of  $^{239}\text{Am}$  at 70 MeV is a factor of  $2.8 \pm 0.8$  higher, we concluded that the 188 keV  $\gamma$ -line has an intensity of about 36%. The error (90% c.i.) includes uncertainties in the half-life of  $^{239}\text{Cm}$  between 2 and 4 h and in the Cm-Am separation yield between 30% and 70%. The 70 MeV experiments yielded five  $\alpha$ -decays between 6.36 and 6.45 MeV within the first 10 h of measurement. An average background of 0.625 events, determined in a long background measurement without a sample, was subtracted (note that the background with a sample could be somewhat higher). This yields a ratio of  $\alpha$ -decay to EC decay of  $\leq 1.9 \times 10^{-5}$  (90% c.i.) and  $\leq 1.4 \times 10^{-5}$  (68.3% c.i.) for the decay of  $^{239}\text{Cm}$ .

## References

- [1] Z. Qin et al., GSI Scientific Report 2004, p.190
- [2] Z. Qin et al., GSI Scientific Report 2005, p.197
- [3] E. Browne, Nucl. Data Sheets 98, 665 (2003).
- [4] Z. Qin et al., GSI Scientific Report 2004, p.191.

# Detection of Fast Neutrons for R<sup>3</sup>B at FAIR\*

D. Rossi<sup>1</sup>, K. Mahata<sup>2</sup>, K. Boretzky<sup>2</sup>, U. Datta Pramanik<sup>3</sup>, K. D. Hildenbrand<sup>2</sup>,  
N. Kalantar-Nayestanaki<sup>4</sup>, M. Kis<sup>2</sup>, L. Popescu<sup>4</sup>, C. Rigollet du Toit<sup>4</sup>, A. Schüttauf<sup>2</sup>, H. Simon<sup>2</sup>,  
M. Vencelj<sup>4</sup>, and H. Wörtche<sup>4</sup> for the R<sup>3</sup>B Collaboration

<sup>1</sup>Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55128 Mainz; <sup>2</sup>GSI, D-64291 Darmstadt; <sup>3</sup>SINP, I-700067 Kolkata;  
<sup>4</sup>KVI, University of Groningen, NL-9747 AA Groningen

The R<sup>3</sup>B project at the FAIR facility at GSI aims for investigations of unstable nuclei by means of reactions with high-energy radioactive beams in inverse kinematics [1]. The physics program of this project includes studies of reactions involving the emission of neutrons with projectile-like velocities. In order to perform kinematically complete measurements, a high energy neutron detector is required. For this purpose, the high resolution neutron time-of-flight spectrometer NeuLAND is being developed.

The desired neutron momentum resolution of NeuLAND is  $\Delta p/p = 10^{-3}$ , which is similar to that for the measurement of charged particles. Since the neutron flight path will range from 10 to 35 m, this momentum resolution can be reached at a time-of-flight resolution of  $\sigma_t < 100$  ps and a position resolution of  $\sigma_{x,y,z} \simeq 1$  cm. For measurements involving the maximum flight length of 35 m, an invariant-mass resolution of about  $\Delta E = 30$  keV at 1 MeV above the neutron threshold can be achieved for medium-mass nuclei at beam energies of about 500 MeV per nucleon. The design parameters also ask for a neutron detection efficiency of more than 90%.

The existing neutron detector LAND [2] uses organic scintillator as detection medium and iron as passive converter. With this configuration, a time resolution of about  $\sigma_t \leq 250$  ps and a position resolution of  $\sigma_{x,y,z} \simeq 3$  cm is observed. For NeuLAND, the feasibility of using multigap Resistive Plate Chambers (RPC) is being investigated, since they offer time resolutions down to 50 ps for minimum ionizing particles. Neutrons that interact with the iron converter will produce hadronic showers, dominated by protons at various energies. Since up to now, the response of RPCs to non-minimum ionizing particles is not well known, a test experiment with proton beams has been carried out at KVI in Groningen (Netherlands).

Two different RPC types have been investigated during this experiment with proton beams at 190 MeV, 120 MeV, and at several energies between 80 and 30 MeV. The first RPC, built by the FOPI collaboration [3], was a  $90 \times 4.6$  cm<sup>2</sup>,  $2 \times 4$  gap RPC (220  $\mu$ m gaps), with a 16-strip anode. The second RPC was a shielded  $2 \times 2$  gap RPC [4], a technology also foreseen for the HADES RPC TOF wall, provided by LIP-Coimbra and composed of five  $60 \times 2$  cm<sup>2</sup> structureless electrodes that define 300  $\mu$ m gaps. The standard RPC gas mixture was used for both RPCs with a

total gas flow of approximately 3.6 l/h. Typical high voltage values were -9.5 kV for the FOPI RPC and +6.25 kV for the LIP-Coimbra RPC. A 5 mm round collimator was placed in front of the setup, and the beam rate was kept at 100-200 counts per second. Furthermore, two plastic-scintillator counters were used for the trigger logic and time reference.

Figure 1 shows the time spectrum of strip 4 of the FOPI RPC for 120 MeV protons and an operating voltage of -9.5 kV. A time resolution of  $\sigma_t \simeq 45$  ps was observed. The time resolution stays at reasonable values ( $\sigma_t \simeq 60$  ps) down to the lowest possible energy for the given setup ( $E_{prot} \simeq 30$  MeV). In case of the FOPI RPC efficiency, we could determine a lower limit of 90% for all proton energies used.

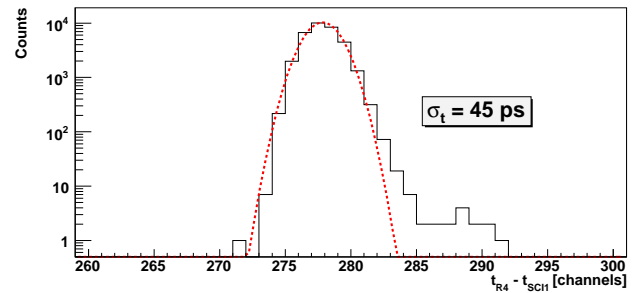


Figure 1: Time resolution of a FOPI RPC strip with 120 MeV protons. TDC conversion factor  $\simeq 40$  ps/channel.

Although the electronic readout was optimized for the FOPI RPC, the measurement with the LIP-Coimbra RPC yielded time resolutions of  $\sigma_t \simeq 80$ -100 ps and efficiencies of nearly 100%.

These results demonstrate the feasibility of the neutron detection concept using converter plus RPCs for charged-particle detection. A dedicated prototype adapted to the NeuLAND concept and geometry will be developed and tested in the near future.

## References

- [1] R<sup>3</sup>B technical proposal; <http://www-land.gsi.de/r3b>
- [2] Th. Blaich *et al.*, NIM A314 (1992) 136-154
- [3] A. Schuettauf, NIM A533 (2004) 65-68
- [4] H. Alvarez-Pol *et al.*, NIM A533 (2004) 79-85

\* Work supported by BMBF (contract no. 06MZ222I) and EU, EURONS (contract no. 506065).

# CALIF a Calorimeter for in-flight detection of $\gamma$ -rays and light charged particles for the R<sup>3</sup>B@FAIR experiment

D. Cortina-Gil, H. Alvarez-Pol, T. Aumann, J. Benlliure, E. Casarejos, I. Durán, S. España, J. Gerl, M. Gascón, O. Kiselev, I. Kojouharov, R. Lemmon, A. Maira-Vidal, N. Montes, S. Tashenov, O. Tengblad, M. Turrión, J.M. Udias and R. Wolski for the R<sup>3</sup>B collaboration

A calorimeter for in-flight detection of  $\gamma$ -rays and light charged particles is one of the main detection systems of the R<sup>3</sup>B experiment at FAIR. This detector will be used in most of the physical cases presented in the R<sup>3</sup>B Technical proposal [1], though the requirements differ significantly from one case to the other. In some cases it is the  $\gamma$ -ray sum energy that is required ( $\sigma(E_{sum})/\langle E_{sum} \rangle < 10\%$ ), while in others the detector has to be able to provide  $\gamma$ -ray multiplicities ( $\sigma(N_\gamma)/\langle N_\gamma \rangle < 10\%$ ) and individual  $\gamma$ -ray energies (2-3 %  $\Delta E/E$ ) for spectroscopic purposes. As a key requirement the detector has also to act as the calorimeter for the target Silicon recoil detector described in [1, 2]. Hence, the detector has to stop and measure the total energy of high-energy light charged particles, i.e. protons up to 300 MeV, with good energy resolution (2-3 %  $\Delta E/E$ ). The main properties of this device, high total absorption efficiency ( $\geq 80\%$  for  $\gamma$ 's at 15 MeV in the laboratory frame) and good angular resolution ( $\approx 1$  deg for  $\Theta \approx 35$  deg), are imposed by the very particular kinematics of energetic  $\gamma$ -rays (up to 30 MeV in the CM system) emitted by sources moving with relativistic velocities and by the typically low intensities of the secondary beams involved. In order to ensure these nominal values in all the angular domain, the polar angular segmentation and the thickness of the scintillation material will be optimised for separate angular regions. All these considerations determine the choice of the device geometry.

Several options are under study to guarantee the polar segmentation. In a first design, we propose a detector divided into small frustum-like crystals. The dimensions and type of scintillator used would depend on the  $\gamma$ -ray emission angle (finger-like solution). Each crystal will be coupled to an individual readout device, being the final angular resolution determined by the crystal entrance area. Another possible solution is based on larger area crystals coupled to several readout devices and where the final angular resolution will be deduced from the combined information from the different sensors. Finally, a third solution would consider two detection stages, the first one made of thin detectors with very high granularity, providing the angular resolution, and the second one with larger area and thick crystals ensuring the total absorption function.

Extensive simulations using the GEANT4 package and based on the first geometrical approach have been performed. In the present design (Figure 1), around 5000 crystals will surround the reaction target with a total length of 130 cm, 35 cm of internal radius and external variable radius ranging between 46-77 cm. We distinguish a central part or BARREL, with cylindrical shape, covering po-

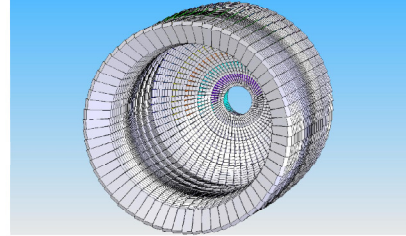


Figure 1: Graphical representation of a preliminary geometrical design of the R<sup>3</sup>B calorimeter.

lar angles between 40 and 130 degrees, and an ENDCAP, with semi-spherical shape, for polar angles between 7 and 40 degrees. The crystals have the form of pyramidal frustum with rectangular base, with the axis orientated approximately towards a fixed point (the target, in coincidence with the center of coordinates of the system from which the polar angles are measured). The amount, size and form of the crystals are fixed to ensure the angular segmentation needed and to get a complete circle (ring). There are 5 different types of crystals in the BARREL and up to 24 in the zone of the ENDCAP, where at low polar angles, it is complicated to close a volume without gaps.

The selection of the appropriate scintillation material and readout device is another critical parameter that would determine the nominal energy resolution of the detector. Presently, several inorganic scintillators are under study, namely LaCl<sub>3</sub>(Ce), LaBr<sub>3</sub>(Ce), CsI(pure) and CsI(Tl). The first three materials have a rather good intrinsic resolution (in the order of 3% for 662 keV  $\gamma$ 's) what coupled with an appropriated readout device will match the detector requirements. However, they present some disadvantages: the first two are at present rather expensive and highly hygroscopic and the third one needs to be cooled down to LN2 temperatures to achieve this value. Those factors justify the study of CsI(Tl) crystals coupled to adequate sensors (APD or PM) that with a moderate energy resolution (lower than 5% for 662 keV  $\gamma$ 's) could be a plausible solution, at least for backward angles (BARREL).

This work is partially supported through EURONS (EU contract No 506065) and the Spanish Research and Science Ministry (FPA2005-00732 and FPA2005-02379).

## References

- [1] <http://www-land-gsi.de/r3b/docu/R3B-TP-Dec05.pdf>.
- [2] <http://www.gsi.de/informationen/wti/library/scientificreport2005/FAIR-NUSTAR-R3B-01.pdf>

# Simulation of EXL Silicon Particle Array Response\*

A. Zalite<sup>1,4</sup>, A. Bracco<sup>1</sup>, G. Colo<sup>1</sup>, P. Egelhof<sup>2</sup>, O. Kiselev<sup>2,3</sup>, J.P. Meyer<sup>2</sup>, Yu. Zalite<sup>4</sup>, and the EXL collaboration<sup>†</sup>

<sup>1</sup>INFN, Milano, Italy; <sup>2</sup>GSI, Darmstadt, Germany; <sup>3</sup>Mainz University, Germany; <sup>4</sup>PNPI, Gatchina, Russia

The silicon target-recoil detector - EXL Silicon Particle Array (ESPA)- is designed to detect charged particles and light ions in experiments measuring elastic and inelastic scattering, charge-exchange and transfer reactions, quasi-free scattering. The EXL project objective is to study the structure of exotic nuclei in light-ion scattering experiments in inverse kinematics at the NESR storage ring. The ESPA will be a part of the setup which also includes gamma-ray and slow-neutron detectors, forward detectors for fast ejectiles and an in-ring heavy-ion spectrometer.

The ESPA surrounds the internal gas-jet target and is divided into 6 regions: D, C, B, A, E', E [1]. It consists of arrays of thin double-sided silicon strip detectors (DSSD) and thick lithium drifted silicon detectors (Si(Li)). Regions D and C (tracking section,  $10^\circ < \theta < 75^\circ$ ) include two layers of thin DSSDs, regions B and A (non-tracking section,  $75^\circ < \theta < 89^\circ$ ) - only one layer.

A simulation program was developed for modelling the ESPA response to the tracks of particles in the regions D, C, B, A using the Geant4 framework (Figure 1). The common framework of the program makes it possible to add silicon detectors from other regions (E', E) in the same way and to include an interface to external event generators.

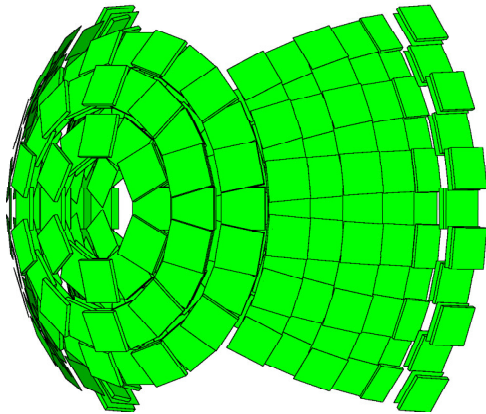


Figure 1: Part of ESPA geometry (regions A, B, C and D) in Geant4.

Geometry parameters are not "hard-coded" inside the program code. The set of basic geometry parameters, material properties and parameters that control the initialization stage, geometry building and the run of the program are read in from ASCII files and stored in a multimap container. All necessary internal geometry parameters are derived from the basic set. This structure permits to change input to any database.

\* Work supported by EU, EURONS contract No. 506065.

† <http://ns.ph.liv.ac.uk/~mc/EXL/ns-instrum-ex1.html>

The program is very flexible and permits to make different changes in geometry building and run conditions without recompilation. Setup geometry may be built without thick silicon detectors and without some regions. There is also possibility to build geometry without the first layers of thin DSSDs in the regions D and C. There are options for primary vertex displacement and smearing using the Gaussian distributions. The simulation program writes event headers and hits to the binary file. There is possibility to write output to the ROOT file.

The simulation output file is read in by the digitization program. All hits which belong to the same silicon detector are grouped and energy deposits are summed. For thin DSSDs local coordinates of the primary particle entry point are corrected taking into account the strip pitch. Obtained values of energy losses and time-of-flight are folded with resolutions taken from the known test results.

The simulation and digitization programs are designed to simulate events for investigation of angular and energy resolution and particle identification. The aim is to optimize the detector geometry. In particular, it was shown that for expected value of vertex spread ( $\sigma = 0.5$  mm) the increase of strip pitch to 0.5 mm does not worsen considerably the angular resolution in the non-tracking section (Figure 2). Obtained angular resolution (about  $0.06^\circ$ ) meets the physics requirements [1]. For the tracking section the angular resolution depends very crucially on the thickness of the first DSSD layers and particle energy because of the multiple Coulomb scattering. Detailed investigation demands use of external event generators for the reactions of interest.

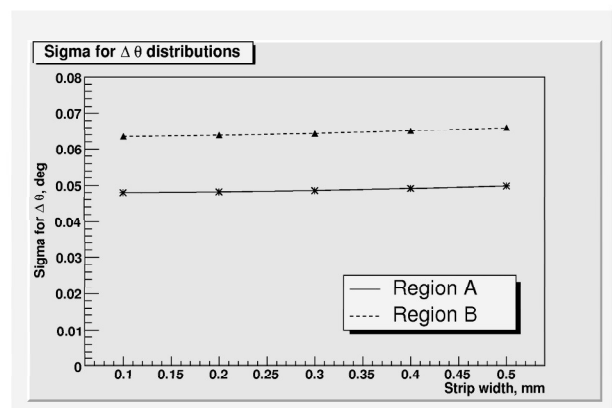


Figure 2: Angular resolution in regions A and B as function of silicon strip width for expected vertex spread.

## References

- [1] EXL Technical Proposal. [http://www-linux.gsi.de/~wwwnusta/tech\\_report/05-ex1.pdf](http://www-linux.gsi.de/~wwwnusta/tech_report/05-ex1.pdf)



## Fragment tracking with Si microstrip detectors\*

M. Stanoiu<sup>1,2,#</sup>, O.A. Kiselev<sup>1,3</sup>, E. Cortina Gil<sup>4</sup>, J. Hoffmann<sup>1</sup>, N. Kurz<sup>1</sup>, W. Ott<sup>1</sup>, A. Chatillon<sup>1</sup>,  
M.Heil<sup>1</sup>, and K. Sümmerer<sup>1</sup> for the R3B Collaboration

<sup>1</sup>GSI, Darmstadt, Germany; <sup>2</sup>IFIN-HH, Bucharest, Romania; <sup>3</sup>Inst. f. Kernchemie, Univ. Mainz;  
<sup>4</sup>CIEMAT, Madrid, Spain

The performance of a new set-up of double-sided silicon micro-strip detectors (DSSD) developed for the R3B project [1] has been investigated in a production run aimed at measuring two-proton fragmentation of <sup>20</sup>Mg and <sup>17</sup>Ne [2].

To record simultaneously protons and the residual nuclei in micro-strip detectors requires both low-noise and wide-range integrated-circuit amplifiers. The present front-end electronics [3] uses VA64\_hdr9 chips from IDE AS, Norway. The serialized differential linear output signals are fed into newly developed NIM modules (SIDEREM [4]) that digitize the signals, perform pedestal and common-noise subtraction and send the data via the GSI serial data bus (GTB) to a universal VME interface (SAM5) for integration into the standard GSI data-acquisition system, MBS.

Our experimental results show that both protons and heavy ions can be identified with good signal-to-noise ratio and high resolution. In Fig. 1 we show the energy-deposition spectra of ions ranging from protons to Mg corrected for variations in the gain of the individual channels and in the charge-collection efficiency dependent on the inter-strip hit position. The correction is different for the junction (S) side and the ohmic (K) side.

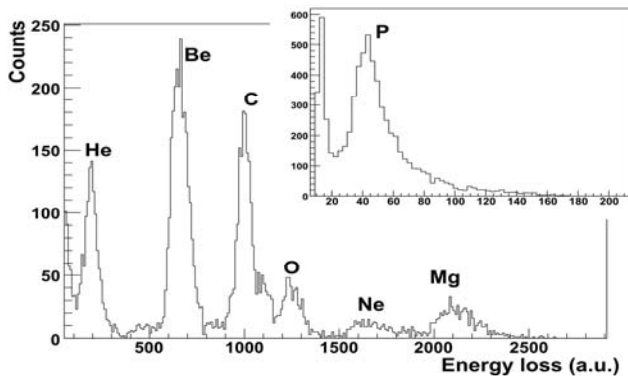


Figure 1: DSSD energy-loss spectrum, S-side. In the insert we show the proton spectrum detected in coincidence with <sup>17</sup>Ne fragments obtained from <sup>20</sup>Mg break-up.

Due to capacitive coupling between neighbouring strips the width of a hit cluster (defined as the number of adjacent strips showing a charge collection above  $2\sigma$  of the noise level) depends on the total energy deposited in a cluster, i.e., on the atomic number  $Z$  of the ion. In Fig. 2 we plot the observed cluster widths as a function of  $Z$ . It

is obvious that protons (which mostly fire a single strip) can be detected together with heavy ions only if they are well separated from the heavy-ion-peak centroid. The energy window for which the detectors show linear energy response is from minimum ionising particles up to 16 MeV for the K-side and 23 MeV for the S-side.

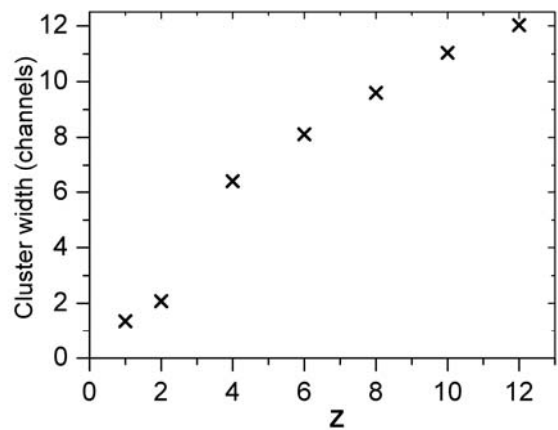


Figure 2: Cluster width as a function of  $Z$ .

The DSSD setup will be used in 2007 for astrophysical experiments (Coulomb breakup on Pb targets as time-reversed p-capture) and for quasi-free-scattering experiments on CH<sub>2</sub> targets. In the latter case, four detectors form a box around the beam axis covering an angular range of 15 to 75 degrees to detect protons from both target and projectile in (p,2p) reactions. This detection system serves as a prototype for the R3B recoil detector, which will be composed of a two-layer Si-strip tracker enabling the use of extended, thick liquid-H targets for quasi-free-scattering experiments with low-intensity radioactive beams.

### References

- [1] O.A. Kiselev *et al.*, GSI Scientific Report 2005, FAIR-NUSTAR-R3B-01.
- [2] I. Mukha *et al.*, contribution to this report.
- [3] <http://dpnc.unige.ch/ams/GSItracker/www>.
- [4] J.Hoffmann *et al.*, contribution to this report.

\* Work supported by EU, EURONS contract No. 506065.  
# m.stanoiu@gsi.de

# Two-proton fragmentation of $^{20}\text{Mg}$ and $^{17}\text{Ne}$ studied by fragment tracking with micro-strip detectors at FRS\*

I. Mukha<sup>1,2,#</sup>, K. Sümmerer<sup>3</sup>, L. Acosta<sup>4</sup>, M.A.G. Alvarez<sup>1</sup>; E. Casarejos<sup>5</sup>; A. Chatillon<sup>3</sup>; D. Cortina Gil<sup>5</sup>; J. Espino<sup>1</sup>; A. Fomichev<sup>6</sup>; J.E. Garcia-Ramos<sup>4</sup>; H. Geissel<sup>3</sup>; J. Gomez-Camacho<sup>1</sup>; L. Grigorenko<sup>6</sup>; J. Hoffmann<sup>3</sup>; O. Kiselev<sup>3,7</sup>; A. Korshennikov<sup>2</sup>; N. Kurz<sup>3</sup>; Yu. Litvinov<sup>3</sup>; I. Martel<sup>4</sup>; C. Nociforo<sup>3</sup>; W. Ott<sup>3</sup>; M. Pfützner<sup>8</sup>; C. Rodriguez<sup>5</sup>; E. Roeckl<sup>3</sup>; M. Stanoiu<sup>3</sup>; H. Weick<sup>3</sup>; P. Woods<sup>9</sup>  
<sup>1</sup>University of Sevilla, Spain; <sup>2</sup>Kurchatov Institute, Moscow, Russia; <sup>3</sup>GSI, Darmstadt, Germany; <sup>4</sup>University of Huelva, Spain; <sup>5</sup>University of Santiago de Compostela, Spain; <sup>6</sup>JINR, Dubna, Russia; <sup>7</sup>University of Mainz, Germany; <sup>8</sup>University of Warsaw, Poland; <sup>9</sup>University of Edinburgh, UK.

We report preliminary results for the fragmentation reactions  $^{20}\text{Mg} \rightarrow ^{18}\text{Ne} + 2\text{p}$  and  $^{17}\text{Ne} \rightarrow ^{15}\text{O} + 2\text{p}$ . The secondary  $^{20}\text{Mg}$  and  $^{17}\text{Ne}$  beams were produced by impinging a 591 A MeV  $^{24}\text{Mg}$  primary beam with  $5 \cdot 10^9$  ions/spill on a 4 g/cm<sup>2</sup>  $^9\text{Be}$  target at the fragment separator FRS. The average intensities of the resulting 400 A MeV  $^{20}\text{Mg}$  and  $^{17}\text{Ne}$  secondary beams at the mid-plane of the FRS amounted to 400 and 800 ions/spill, respectively. Special ion-optical settings were applied: the first half of the FRS was tuned to an achromatic mode using a wedge-shaped degrader, while its second half was set for high acceptance in angle and momentum. A 6x6 cm<sup>2</sup> DSSD detector with 32x32 strips was used to track the secondary ions onto a 2 g/cm<sup>2</sup>  $^9\text{Be}$  secondary target positioned at the mid-plane of the FRS.

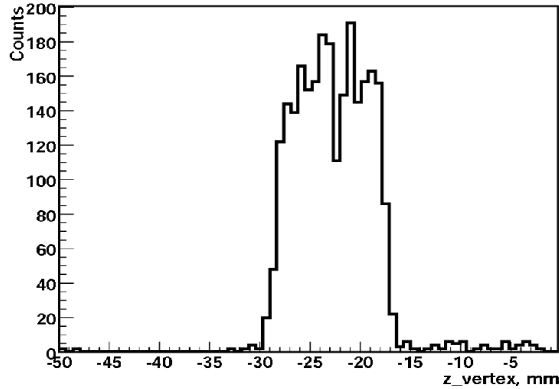


Figure 1: Profile of the  $^{17}\text{Ne} \rightarrow ^{15}\text{O} + \text{p} + \text{p}$  fragmentation-vertex distribution along the beam direction as measured by the micro-strip detectors. The width of the intense bump matches the thickness of the secondary target.

Downstream from the reaction target, the break-up products of  $^{20}\text{Mg}$  and  $^{17}\text{Ne}$  were tracked by a newly developed detector array [1] consisting of four large-area (7x4 cm<sup>2</sup>), 0.3 mm thick silicon micro-strip detectors with a pitch of 0.1 mm. The detector performance is reported in [2]. The detectors were used to measure energy loss and position of hits corresponding to the ejection of two protons and a heavy-ion residue, allowing the reconstruction of all fragment trajectories, their reaction vertices, angular distributions of the reaction products or proton-proton (p-p) correlations. This required careful relative alignment of the detectors with the help of reconstructed tracks; the achieved accuracy was 100  $\mu\text{m}$  for protons and 15  $\mu\text{m}$  for  $^{15}\text{O}$  or  $^{18}\text{Ne}$ .

The reaction vertices were reconstructed with an RMS uncertainty of 0.2 mm along the beam direction. Fig. 1 shows the profile obtained by demanding triple  $\text{p} + \text{p} + ^{15}\text{O}$  events that correspond to fragmentation of  $^{17}\text{Ne}$  in the 11 mm thick secondary target. Events outside this area are due to a background caused by events with delta electrons which mock up protons and thus lead to false triple-coincidence events.

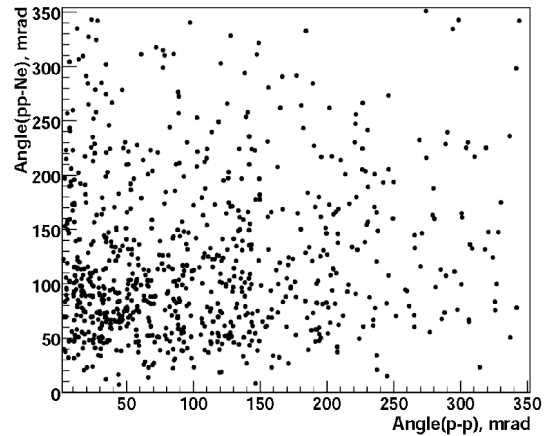


Figure 2: Proton-proton correlations observed for the  $^{20}\text{Mg} \rightarrow ^{18}\text{Ne} + \text{p} + \text{p}$  reaction. The cluster of events at low p-p and intermediate pp-Ne relative angles reflects a strong p-p final-state interaction.

Fig. 2 displays the angular p-p correlations derived from the analysis of  $^{20}\text{Mg} \rightarrow ^{18}\text{Ne} + \text{p} + \text{p}$  events. A strong p-p interaction corresponding to a 'di-proton' where two protons are emitted together with a relative orbital angular momentum of zero should manifest itself by small p-p and intermediate pp-Ne relative angles; the clustering of events in Fig. 2 indicates such an attraction. Similar behaviour is observed in the fragmentation  $^{17}\text{Ne} \rightarrow ^{15}\text{O} + \text{p} + \text{p}$  which is in-line with the previous works [3,4].

## References

- [1] <http://dpnc.unige.ch/ams/GSItracker/www>.
- [2] M. Stanoiu *et al.*, contribution to this report.
- [3] T. Zerguerras *et al.*, Eur. Phys. J. A **20** (2004) 389.
- [4] L. Grigorenko *et al.*, Phys. Rev. C **71** (2005) 051604.

\* Work supported by EU, EURONS, contract No. 506065, and FPA-05958 (MEC, Spain).

#mukha@us.es

# Eine Penningfalle für die Laserspektroskopie an kalten, gespeicherten, hochgeladenen Ionen

M. Vogel<sup>1</sup>, Z. Andjelkovic<sup>2</sup>, Ch. Geppert<sup>1</sup>, J. Krämer<sup>2</sup>, D.F.A. Winters<sup>1</sup>, and W. Nörtershäuser<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Gesellschaft für Schwerionenforschung mbH, Atomphysik, Planckstrasse 1, D-64291 Darmstadt, Germany; <sup>2</sup>Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Fritz-Strassmann-Weg 2, D-55128 Mainz, Germany

An der GSI werden in naher Zukunft hochgeladene Ionen bei sehr niedrigen Energien und kryogenen Temperaturen zur Verfügung stehen. Das HITRAP-Experiment dient dazu, hochgeladene Ionen auf Energien von wenigen keV pro Ladung abzubremesen, in einer Penningfalle einzufangen und zu kühlen [1]. Dies bietet erstmals die Möglichkeit, Laserspektroskopie an kalten wasserstoff- und lithiumähnlichen Ionen zu betreiben. Damit lässt sich die Quantenelektrodynamik (QED) im Bereich sehr starker elektrischer und magnetischer Felder testen. Auf dem magnetischen Sektor erwartet man die besten Tests aus dem Vergleich der Grundzustands-Hyperfeinstruktur in wasserstoff- und lithiumähnlichen Ionen, da die Beiträge der Kernstruktur zur Hyperfeinaufspaltung auf diese Weise effektiv eliminiert werden können. Umgekehrt lassen sich aber Details der Kernstruktur aus solchen Experimenten entnehmen, wenn die Korrektheit der QED-Berechnungen bestätigt ist. Hier bietet HITRAP auch Zugang zu radioaktiven Isotopen mit Lebensdauern in der Größenordnung von einigen zehn Sekunden.

Wir entwickeln zur Zeit in Zusammenarbeit mit dem Imperial College in London und der GSI eine Penningfalle, die für die laserspektroskopische Messung der Hyperfeinstruktur verwendet werden soll. Die Falle soll später im vormaligen "RETrap"-Magneten des Lawrence Livermore National Laboratory (derzeit am Lawrence Berkeley National Laboratory) eingesetzt werden. Es handelt es sich um einen supraleitenden Magneten (6 T), der radialen und axialen Zugriff in die kalte Bohrung (4 K) erlaubt und damit beste Bedingungen für unser Experiment liefert. Im März 2007 erfolgt der Transport und voraussichtlich im Juni 2007 soll der Aufbau an der GSI beginnen.

Der Aufbau wird dann mit der speziell für die Laserspektroskopie entworfenen Penning-Falle [2, 3] ausgerüstet. In diese Falle werden die niederenergetischen, hochgeladenen Ionen aus HITRAP transferiert, um dann eine präzise laserspektroskopische Messung der Energie der Grundzustands-Hyperfeinaufspaltung durchzuführen. Die  $M1$ -Hyperfein-Übergänge werden entlang der Fallennachse durch Laserlicht angeregt, und die zugehörige Fluoreszenz wird senkrecht dazu detektiert. Hierfür ist die "split coil"-Konfiguration des supraleitenden Magneten wichtig, die erst einen radialen optischen Zugang ermöglicht. Die erwartete energetische Auflösung  $\Delta E/E$  ist von der Größenordnung  $10^{-7}$  und erlaubt, angewendet auf H- und Li-artige Bismut-Ionen ( $\text{Bi}^{82+}$  und  $\text{Bi}^{80+}$ ), einen Test der QED gebundener Zustände auf dem Prozent-Niveau [4, 5].

Die Penningfalle wurde an der GSI vergoldet und zusammengebaut. Ein Photo der Falle ist in Abb. 1 zu sehen. Die Ringelektrode ist als Gitter realisiert, um den Photonnachweis in radialer Richtung zu ermöglichen. Um die Energie der Ionen durch Widerstandskühlen zu reduzieren, wird ein resonanter LC-Kreis an die Endelektroden in der kalten Bohrung angebracht. Wir erwarten daher Iontemperaturen von ungefähr 4 K, was einer Dopplerbreite des Hyperfein-Übergangs von nur 10 MHz entspricht. Desweiteren wurde eine Vakuumkammer für die Falle aufgebaut, die mit Fenstern entsprechend der Anordnung im RETrap-Magneten ausgestattet ist. Tests dieser Falle konnten wir am Institut für Kernchemie beginnen, wobei wir in Ermangelung eines geeigneten Magneten die Ionenfalle als reine Paulfalle betreiben. Ziel dieser Experimente ist die Speicherung und Spektroskopie von Kalziumionen um den Betrieb der Falle zunächst an einfachen Systemen zu testen.

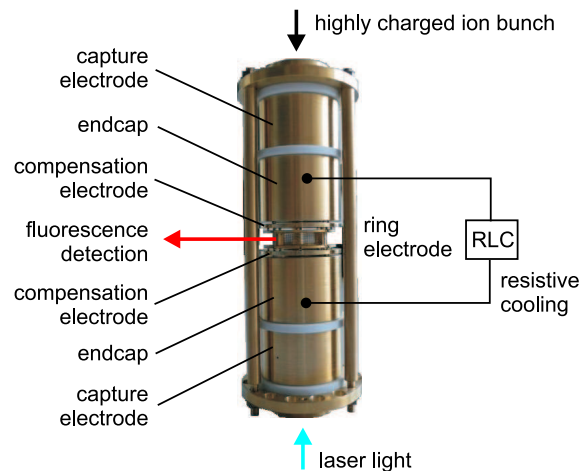


Figure 1: Photo der Penningfalle für die Laserspektroskopie.

## References

- [1] T. Beier *et al.*, Nucl. Instr. Meth. B **235**, 473 (2005).
- [2] D.F.A. Winters *et al.*, Nucl. Instr. Meth. B **235**, (2005) 201.
- [3] M. Vogel *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **76**, 103102 (2005).
- [4] V.M. Shabaev *et al.*, Phys. Rev. Lett. **86**, 3959 (2001).
- [5] D.F.A. Winters *et al.*, Can. J. Phys. (2006) *in press*.

# Ionenfallen für die Bestimmung der Kernladungsradien von $^{7,9,10,11}\text{Be}$

D. Tiedemann<sup>1</sup>, C. Geppert<sup>2</sup>, W. Nörtershäuser<sup>1,2</sup>, M. Nothhelfer<sup>1</sup>,  
F. Schmidt-Kaler<sup>3</sup>, M. Zakova<sup>1</sup>, C. Zimmermann<sup>4</sup> und die BeTINa Kollaboration  
<sup>1</sup>Universität Mainz, <sup>2</sup>GSI Darmstadt, <sup>3</sup>Universität Ulm, <sup>4</sup>Universität Tübingen

1985 führten Tanihata *et al.* Streuexperimente mit radioaktiven Strahlen der leichten Elemente He, Li und Be [1,2] durch. Sie fanden für einige Isotope nahe der Neutronenabbruchkante völlig unerwartet einen sprunghaften Anstieg des Masseradius. Besonders ausgeprägt war dieser Effekt für die Isotope  $^6,8\text{He}$ ,  $^{11}\text{Li}$  und  $^{11}\text{Be}$ . Durch nachfolgende Messungen des magnetischen Dipol- und des elektrischen Quadrupolmomentes [3,4] konnte eine starke Deformation dieser Kerne ausgeschlossen werden und das Bild des „Halokerns“ etablierte sich. Ein solcher Halokern besteht aus einem kompakten Rumpfkern, an den ein oder mehrere Neutronen sehr schwach gebunden sind. Diese haben typische Separationsenergien von weniger als 1 MeV und besitzen eine große Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb des klassisch erlaubten Bereiches.

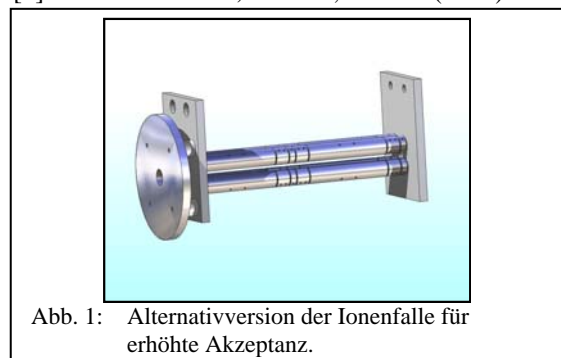
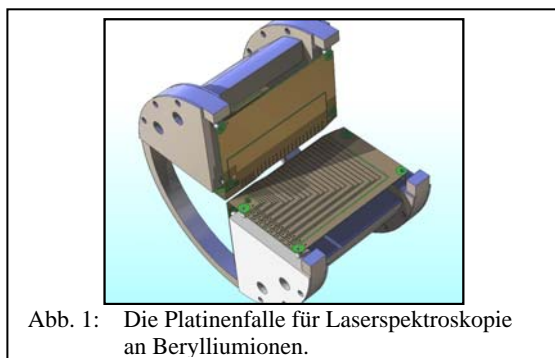
Die Bestimmung der Kernladungsradien solcher Atomkerne mit laserspektroskopischen Mitteln ist von besonderem Interesse, da sie einen wichtigen Test für Kernmodelle darstellt. Dies wurde jüngst erstmals für Halokerne mit Messungen der Ladungsradien von  $^6\text{He}$  [5] und  $^{11}\text{Li}$  [6] demonstriert. Solche Experimente stellen im Hinblick auf die benötigte Empfindlichkeit und Genauigkeit hohe Anforderungen an Experiment und Theorie. Der Kernladungsradius wird aus der Messung der Isotopieverschiebung in einem elektronischen Übergang extrahiert, die sich aus dem Massen- und Feldeffekt zusammensetzt. Für leichte Elemente ist der Feldeffekt, der die Änderung des Kernladungsradius beinhaltet, 10.000-mal kleiner als der Masseneffekt. Die Isotopieverschiebung muss also mit einer Genauigkeit von wenigen 100 kHz bestimmt werden. Für die theoretischen Berechnungen muss eine vergleichbare Genauigkeit erreicht werden. Dies ist bislang nur für Systeme mit bis zu drei Elektronen möglich. Deshalb muss die Bestimmung der Isotopieverschiebung für die Berylliumisotope am  $\text{Be}^+$  Ion erfolgen. Ionen der kurzlebigen Isotope werden on-line an der ISOLDE Anlage am CERN erzeugt und können dann in einer puffergasgefüllten Radiofrequenzfalle des ISOL-

TRAP-Experiments, dem so genannten RFQ, gekühlt und zu kurzen Pulsen akkumuliert werden. Diese werden schließlich in unsere Apparatur, eine lineare, segmentierte Paulfalle, transferiert. In dieser Falle werden die Ionen mittels Laserkühlung auf weniger als 7 mK gekühlt, um die benötigte Genauigkeit zu erreichen. Zu diesem Zweck wurden zwei verschiedene lineare Paulfallen entworfen. Der erste Typ (Abb.1) wurde in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von F. Schmidt-Kaler entwickelt. Er besteht aus 4 Platinen mit einer Dicke von 410  $\mu\text{m}$  die in einem Winkel von  $90^\circ$  angeordnet sind. Die Elektroden für Gleich- und Wechselspannung sind auf gegenüberliegenden Platinen angeordnet. Die Potentialtrennung zwischen zwei Elektroden kann mit einer Genauigkeit von 100  $\mu\text{m}$  erfolgen, wodurch eine extreme Flexibilität in der Gestaltung verschiedener Fallenpotentiale erreicht wird. Dieser Fallentyp hat zwei Fallenbereiche. Einen mit einem freien Feldradius von 2 mm und einen mit 1 mm. Eingang- und Transferbereich sind abgeschragt, um Transfer- und Einfangeffizienz zu maximieren. Der zweite Typ (Abb. 2) besteht aus zylindrischen Elektroden mit Längen von 2, 5, 10, 15 und 30 mm. Diese können individuell, je nach experimentellen Anforderungen, kombiniert werden. Dieser Fallentyp vereint Flexibilität und ein sehr gutes Quadrupolfeld in einem großen Bereich um die Fallenachse.

Darüber hinaus wurden eine Vakuumkammer und die Ionenoptik konstruiert und aufgebaut, um die Ionenfalle in Betrieb zu nehmen. Der Einfang von Ionen aus einer Laserdesorptionsquelle und die Kühlung und Spektroskopie sollen als nächstes demonstriert werden. Erste Tests der Falle sind in Vorbereitung.

## References

- [1] I. Tanihata *et al.*, PRL **55**, 2676 (1985)
- [2] I. Tanihata *et al.*, Phys.Lett. B **206**, 592 (1988)
- [3] E. Arnold *et al.*, Phys. Lett. B **197**, 311 (1987)
- [4] E. Arnold *et al.*, Phys. Lett. B **281**, 16 (1992)
- [5] L.-B. Wang *et al.*, PRL **93**, 142501 (2004)
- [6] R. Sanchez *et al.*, PRL **96**, 033002 (2006)





## TASCA Recoil Transfer Chamber Commissioning. 1. Small Image Mode

Ch.E. Düllmann<sup>1,\*</sup>, D. Ackermann<sup>1</sup>, W. Bröchle<sup>1</sup>, F.P. Heßberger<sup>1</sup>, E. Jäger<sup>1</sup>, J. Khuyagbaatar<sup>1</sup>, M. Schädel<sup>1</sup>, B. Schausten<sup>1</sup>, E. Schimpf<sup>1</sup>, H.-J. Schött<sup>1</sup>, A. Semchenkov<sup>1,2</sup>, J. Dvorak<sup>2</sup>, A. Gorshkov<sup>2</sup>, R. Schuber<sup>2</sup>, A. Türler<sup>2</sup>, A. Yakushev<sup>2</sup>, K. Eberhardt<sup>3</sup>, H. Hummrich<sup>3</sup>, J.V. Kratz<sup>3</sup>, J.P. Omtvedt<sup>4</sup>, K. Opel<sup>4</sup>, J.M. Gates<sup>5,6</sup>, K.E. Gregorich<sup>5</sup>, R. Dressler<sup>7</sup>, R. Eichler<sup>7,8</sup>, Z. Gan<sup>9</sup>

<sup>1</sup>GSI, Darmstadt, Germany; <sup>2</sup>TU Munich, Garching, Germany; <sup>3</sup>U Mainz, Germany; <sup>4</sup>U Oslo, Norway; <sup>5</sup>LBL, Berkeley, CA, USA; <sup>6</sup>UC Berkeley, CA, USA; <sup>7</sup>PSI, Villigen, Switzerland; <sup>8</sup>U Berne, Switzerland; <sup>9</sup>IMP Lanzhou, P.R. China.

One of the main foreseen applications of the gas-filled TransActinide Separator and Chemistry Apparatus (TASCA) [1] recently installed at GSI is its use as a physical preseparator for chemistry experiments [2,3] see configuration shown in Figure 1. As has been described before [4,5] two different ion optical modes are available at TASCA. For both TASCA modes, the Small Image Mode (SIM) as well as the High Transmission Mode (HTM), Recoil Transfer Chambers (RTC) that match the focal plane images and corresponding flanges accommodating the RTC windows [5] have been built. In this report, commissioning of the SIM RTC built at the University of Oslo is described while the commissioning experiments with the HTM RTC can be found in [6].

The SIM leads to an image size of  $\sim(30 \times 40)$  mm<sup>2</sup> in the focal plane. Correspondingly, an RTC attached to TASCA in this mode can be constructed with a very small volume. This is advantageous for studies of relatively short-lived species with half-lives of only a few seconds or even less, as decay losses occurring during flushing out of the RTC are minimal.

Construction of the interface between TASCA and the RTC, the RTC window and its support structure is described in [5]. The inner diameter of the SIM RTC is only 30 mm, leading to a very small volume compared to RTCs in operation at BGS/LBNL [2], GARIS/RIKEN [8] or the TASCA HTM RTC [6]. The SIM RTC is built in a modular way. Thus, its depth and the gas flow configuration can be changed. Using different spacers allows adopting depths between 10 and 57 mm with the gas entry position to be chosen freely between 5 mm and 22 mm behind the RTC window.

The SIM RTC was commissioned with short-lived Hg isotopes produced in the  $^{144}\text{Sm}(^{40}\text{Ar},\text{xn})^{184-\text{x}}\text{Hg}$  reaction. Preseparated Hg atoms were thermalized in a 30 mm deep RTC and transported with a pure He gas flow (2.0 l/min) through a  $\sim 13$  m long PTFE capillary (i.d. 2.0 mm) to the detection system. The Cryo On-line Multidetector for Physics And Chemistry of Transactinides (COMPACT) [8] was used. It consisted of an array of 32 pairs of Au covered PIPS detectors forming a narrow channel. Hg is known to adsorb on Au surfaces [9]. COMPACT was operated in the isothermal regime at room temperature. The obtained  $\alpha$ -spectrum (Figure 2) clearly shows the high separation quality of TASCA in combination with the employed chemical separation system consisting of a pure He jet and COMPACT. Only lines of Hg isotopes and their daughters are visible.

\*c.e.duellmann@gsi.de

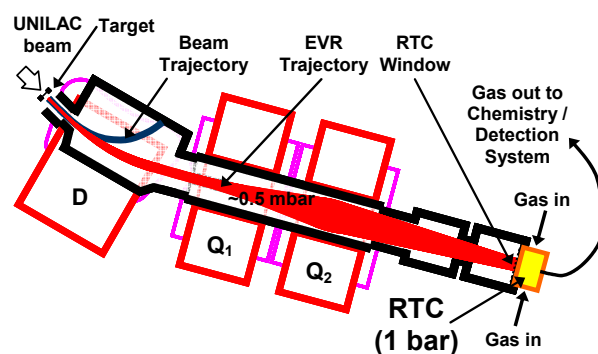


Figure 1: TASCA in the preseparator configuration

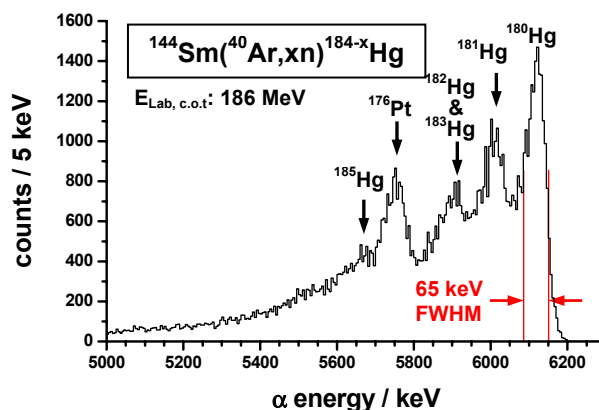


Figure 2:  $\alpha$ -spectrum measured with COMPACT [8].

## References

- [1] M. Schädel *et al.*, GSI Sci. Rep. 2005, Report 2006-1, 2006, p. 262; see also <http://www.gsi.de/TASCA>.
- [2] Ch.E. Düllmann *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. **A551** (2005) 528.
- [3] J.P. Omtvedt *et al.*, J. Nucl. Radiochem. Sci. **3** (2002) 121.
- [4] A. Semchenkov *et al.*, GSI Sci. Rep. 2004, Report 2005-1, p. 332.
- [5] A. Yakushev *et al.*, contribution to this report.
- [6] Ch.E. Düllmann *et al.*, contribution to this report.
- [7] H. Haba, private communication.
- [8] J. Dvorak *et al.*, GSI Sci. Rep. 2004, Report 2005-1, p. 183.
- [9] S. Soverna *et al.*, Radiochim. Acta **93** (2005) 1.

Acknowledgements: Thanks to Inge Mikalsen at the University of Oslo who built the SIM RTC in record time.

## TASCA Recoil Transfer Chamber Commissioning. 2. High Transmission Mode

Ch.E. Düllmann<sup>1,\*</sup>, D. Ackermann<sup>1</sup>, W. Bröchle<sup>1</sup>, F.P. Heßberger<sup>1</sup>, E. Jäger<sup>1</sup>, J. Khuyagbaatar<sup>1</sup>, M. Schädel<sup>1</sup>, B. Schausten<sup>1</sup>, E. Schimpf<sup>1</sup>, H.-J. Schött<sup>1</sup>, A. Semchenkov<sup>1,2</sup>, J. Dvorak<sup>2</sup>, A. Gorshkov<sup>2</sup>, R. Schuber<sup>2</sup>, A. Türler<sup>2</sup>, A. Yakushev<sup>2</sup>, K. Eberhardt<sup>3</sup>, H. Hummrich<sup>3</sup>, J.V. Kratz<sup>3</sup>, J.P. Omtvedt<sup>4</sup>, K. Opel<sup>4</sup>, J.M. Gates<sup>5,6</sup>, K.E. Gregorich<sup>5</sup>, R. Dressler<sup>7</sup>, R. Eichler<sup>7,8</sup>, Z. Gan<sup>9</sup>

<sup>1</sup>GSI, Darmstadt, Germany; <sup>2</sup>TU Munich, Garching, Germany; <sup>3</sup>U Mainz, Germany; <sup>4</sup>U Oslo, Norway; <sup>5</sup>LBL, Berkeley, CA, USA; <sup>6</sup>UC Berkeley, CA, USA; <sup>7</sup>PSI, Villigen, Switzerland; <sup>8</sup>U Berne, Switzerland; <sup>9</sup>IMP Lanzhou, P.R. China.

The TASCA separator [1] has entered the phase where the different components are commissioned in dedicated experiments. In 2006, two of those components were the Recoil Transfer Chambers (RTCs) [2] that transfer the species separated in TASCA to a chemistry setup. While the RTC designed for the Small Image Mode (SIM) [3] of TASCA is described in [4], the one constructed for the High Transmission Mode (HTM) [3] is described here.

In the highly efficient HTM configuration, EVaporation Residues (EVRs) are guided into an area of  $\sim(140 \times 40)$  mm<sup>2</sup> in the focal plane. The HTM RTC (Figure 1) was built at the University of Mainz. It features a modular arrangement that allows easy change of its depth and gas flow pattern. Eight connections are located around the RTC, allowing the investigation of the flushing-out efficiency for different gas flow modes. A catcher foil can be mounted in a position close to the RTC window, thus allowing to measure the activity entering the RTC. The RTC window (140x40 mm<sup>2</sup> area) that separates TASCA's low pressure regime from the high pressure in the RTC was designed and built at the TU Munich, Garching [5].

In the reaction  ${}^{\text{nat}}\text{Gd}({}^{40}\text{Ar}, \text{xn}) \sim {}^{194}\text{Pb}$ , relatively long-lived Pb isotopes were produced and thermalized in a 35-mm deep RTC. A He/KCl gas-jet (1.1 l/min) was used to transport pre-separated EVRs through a  $\sim 13$  m long PTFE capillary (i.d. 1.5 mm) to a radiochemical laboratory. Two different configurations were used: in the first one (configuration as displayed by black arrows in Figure 1), the gas entered the RTC through six gas inlets located around the RTC and left the RTC through the center of the cover. In the second one (Figure 1, light arrows), the gas was swept across the RTC window by entering through three inlets on the left side and leaving through three exits on the right side. Aerosol particles were collected on a glass fiber filter that was placed in front of a low energy photon counter for  $\gamma$  counting.

An unexpectedly low gas-jet yield of only  $\sim 15\%$  was measured for both gas flow modes. This could be due to a low particle density or indicate that Teflon is not a suitable tubing material for use with particle gas-jets. Figure 2 shows a  $\gamma$  spectrum taken in these studies. It was obtained by measuring a filter containing pre-separated EVRs from a 10 min long irradiation. Acquisition was started five min after the end of bombardment; the counting time was five min. Only  $\gamma$  lines of Pb isotopes and their daughters are visible, proving that all unwanted reaction products are strongly suppressed. This is in contrast

to studies with non-pre-separated Pb isotopes [6] where dominating  $\gamma$  lines originated from unwanted isotopes such as  ${}^{49}\text{Cr}$  or  ${}^{43\text{m},44}\text{Sc}$  produced in reactions of the beam with various parts of the target setup.

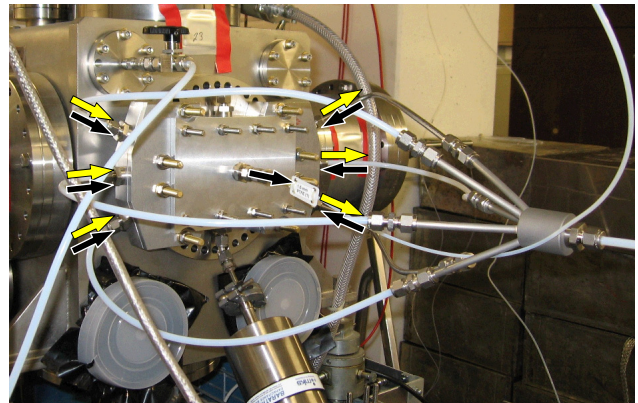


Figure 1: The HTM RTC mounted at TASCA. The two gas flow regimes are indicated by light and dark arrows.

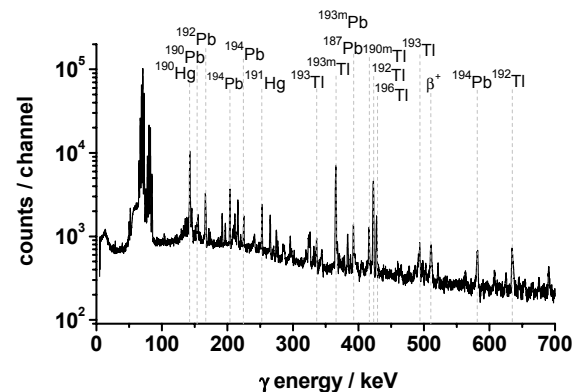


Figure 2:  $\gamma$  spectrum obtained in the commissioning run.

### References

- [1] M. Schädel *et al.*, GSI Sci. Rep. 2005, Report 2006-1, 2006, p. 262; see also <http://www.gsi.de/TASCA>.
- [2] Ch.E. Düllmann *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. **A551** (2005) 528.
- [3] A. Semchenkov *et al.*, GSI Sci. Rep. 2004, Report 2005-1, p. 332.
- [4] Ch.E. Düllmann *et al.*, contribution to this report.
- [5] A. Yakushev *et al.*, contribution to this report.
- [6] H. Hummrich, Doctoral thesis, U Mainz, 2006.

Acknowledgements: Thanks to the mechanical workshop staff at Mainz University for the fast building of the RTC.

\* c.e.duellmann@gsi.de

## Window Design for the TASCA Recoil Transfer Chamber (RTC)

A. Yakushev<sup>1,\*</sup>, J. Dvorak<sup>1</sup>, A. Semchenkov<sup>1,2</sup>, A. Türler<sup>1</sup>, D. Ackermann<sup>2</sup>, W. Bröchle<sup>2</sup>, Ch.E. Düllmann<sup>2</sup>, E. Jäger<sup>2</sup>, M. Schädel<sup>2</sup>, B. Schausten<sup>2</sup>, E. Schimpf<sup>2</sup>, H. Hummrich<sup>3</sup>, J.V. Kratz<sup>3</sup>, K.E. Gregorich<sup>4</sup>, J.P. Omtvedt<sup>5</sup>, K. Opel<sup>5</sup>, R. Eichler<sup>6,7</sup>

<sup>1</sup>TU Munich, Garching, Germany; <sup>2</sup>GSI, Darmstadt, Germany; <sup>3</sup>U Mainz, Germany; <sup>4</sup>LBNL, Berkeley, CA, USA; <sup>5</sup>U Oslo, Norway; <sup>6</sup>PSI, Villigen, Switzerland; <sup>7</sup>U Berne, Switzerland

In 2006, commissioning of the TransActinide Separator and Chemistry Apparatus TASCA [1], dedicated to investigate the chemical and physical properties of the heaviest elements, has started. One of TASCA's main foreseen applications is the use as a physical preseparator for chemical studies [2]. In this technique, EVaporation Residues (EVRs) are separated from the heavy-ion beam and from a significant fraction of unwanted byproducts of the nuclear reaction used to synthesize the element of interest. EVRs are extracted from the separator through a thin window. This separates TASCA's low-pressure region from the Recoil Transfer Chamber (RTC) in which EVRs are thermalized and made available for transport to a chemistry setup. This approach promises to allow significant progress in the chemical investigation of the heaviest elements as new techniques and new chemical compound classes become accessible for experimental study [2-4].

The RTC window that separates two different gas pressure regimes (~0.1-2 mbar inside TASCA, up to 2 bar in the RTC) has to meet the following requirements: i) He gas tightness at a pressure difference up to 2 bars, ii) small window thickness down to 100 µg/cm<sup>2</sup>. The first RTC prototype has been built in Berkeley [5] for chemical studies of Rf [3] produced in cold fusion reactions. The high Rf recoil energy has allowed using a 6-µm or a 3.3-µm thick Mylar foil on an aluminum support grid with 90% or 80% transparency, respectively. An RTC with a thinner Mylar window (2 µm) has been successfully tested at the gas filled separator GARIS (RIKEN, Japan) [6]. However, production of longer-lived, more neutron-rich transactinides requires using hot fusion reactions with actinide targets. The products of such reactions are so slow that their recoil ranges are very short. Therefore, more advanced, even thinner windows as well as appropriate support structures need to be developed.

TASCA features two ion-optical modes leading to different EVR images in the focal plane [7]: the High Transmission Mode (HTM) has maximum transmission but a relatively large image in the focal plane. About 80% of the transmitted EVRs of the "design reaction" <sup>48</sup>Ca+<sup>238</sup>U are deposited inside an area of ~(140x40) mm<sup>2</sup>. Reversing the polarity of the TASCA quadrupole magnets leads to the Small Image Mode (SIM) with a small image of ~(30x40) mm<sup>2</sup> at the cost of a somewhat reduced transmission. For reactions leading to relatively short-lived isotopes (T<sub>1/2</sub> ~s), the benefit of a small image size is expected to outweigh the loss in transmission.

The RTC window design is based on a standard Stainless Steel (SS) Conflat® flange with a nominal dia-

meter of 150 mm. The maximum size that can be accommodated by this flange has been chosen for the HTM and is (140x40) mm<sup>2</sup>. The window size for the SIM is only (30x40) mm<sup>2</sup>. The RTC window is supported by a honeycomb structure with 0.3 mm wide spokes and a hole pitch of 2.9 mm. It was made from hard SS by laser cutting. The outer grid dimensions are (144x44) mm<sup>2</sup> for the HTM and (34x44) mm<sup>2</sup> for SIM. The geometrical transmission is 80% (Figure 1a). To minimize losses due to non-parallel EVR trajectories, the grid has a thickness of only 1 mm. Because of the large working load on the large HTM window (up to ~100 kg), two bars were implemented in the flange to support the grid (Figure 1c). For ultra thin windows, a 20-µm thick Ni mesh with square (0.3x0.3) mm<sup>2</sup> holes and 20 µm wide spokes (Figure 1b) can be put on top of the metal grid. It has a transparency of 90% and was made by electro-etching. For aluminized Mylar foils with thicknesses of 1.5 µm or more, using the coarse grid only should be sufficient.

The windows for both, the HTM and the SIM, were successfully tested with Hg and Pb isotopes produced in <sup>40</sup>Ar induced reactions [8].

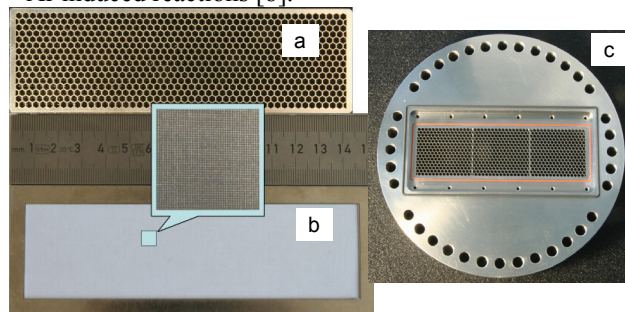


Figure 1: The honeycomb structure grid (a), the ultra fine Ni mesh (b) and the flange for the HTM (c).

### References

- [1] M. Schädel *et al.*, GSI Sci. Rep. 2005, Report 2006-1, 2006, p. 262; see also <http://www.gsi.de/TASCA>.
- [2] Ch.E. Düllmann *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. A **551** (2005) 528.
- [3] J.P. Omtvedt *et al.*, J. Nucl. Radiochem. Sci. **3** (2002) 121.
- [4] R. Sudowe *et al.*, Radiochim. Acta **94** (2006) 123.
- [5] U.W. Kirbach *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. A **484** (2002) 587.
- [6] H. Haba, contributions to TASCA workshops.
- [7] A. Semchenkov *et al.*, GSI Sci. Rep. 2004, Report 2005-1, p. 332.
- [8] Ch.E. Düllmann *et al.* contributions to this report.

\* alexander.yakushev@radiochemie.de



## Target Development for TASCA

K. Eberhardt<sup>1</sup>, J. V. Kratz<sup>1</sup>, D. Liebe<sup>1</sup>, P. Thörle<sup>1</sup>, W. Bröchle<sup>2</sup>, Ch. E. Düllmann<sup>2</sup>, W. Hartmann<sup>2</sup>, A. Hübner<sup>2</sup>, E. Jäger<sup>2</sup>, B. Kindler<sup>2</sup>, B. Lommel<sup>2</sup>, M. Schädel<sup>2</sup>, B. Schausten<sup>2</sup>, E. Schimpf<sup>2</sup>, A. Semchenkov<sup>2,6</sup>, J. Steiner<sup>2</sup>, K. E. Gregorich<sup>3</sup>, H.-J. Maier<sup>4</sup>, J. Szerypo<sup>4</sup>, R. Sudowe<sup>5</sup>, A. Türler<sup>6</sup>, A. Yakushev<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Germany (UMZ); <sup>2</sup>GSI, Darmstadt, Germany; <sup>3</sup>Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, USA (LBNL); <sup>4</sup>Ludwigs-Maximilians-Universität München, Germany (LMU); <sup>5</sup>University of Nevada, Las Vegas, USA (UNLV); <sup>6</sup>Technische Universität München, Germany (TUM)

The main components of the TransActinide Separator and Chemistry Apparatus TASCA are already installed and the separator is now in the commissioning phase. A first beam time took place in April 2006 and further commissioning experiments were performed in May and November 2006. An overview of the current status is given in separate contributions [1-3].

In previous target tests, thin C- and Ti-foils proved to be more stable when irradiated with intense <sup>12</sup>C- and <sup>26</sup>Mg-beams compared to Al as a backing material. For the beam time in May a number of different targets materials have been applied, among them a set of <sup>nat</sup>Gd-targets produced by Molecular Plating at UMZ on a 5 µm Ti-backing foil. These targets have been irradiated with a 1.43 µA<sub>part</sub> Cr<sup>7+</sup>-beam. The targets withstood the irradiation without damage although the use of a relatively thick Ti-backing resulted in an increased background signal in the focal plane detectors. One main goal of the experiment in November was the test of different <sup>238</sup>U-targets with an intense <sup>40</sup>Ar-beam. Two target wheels have been irradiated – TN4 and TN8 – both consisting of three different kinds of targets. Table 1 comprises the target specifications. The number on the left indicate a particular segment.

Table 1: <sup>238</sup>U test-targets for TASCA

Target wheel TN4			
No.	Backing	Target	Cover
1	C, 40 µg/cm <sup>2</sup>	539 µg/cm <sup>2</sup>	C, 10 µg/cm <sup>2</sup>
2	Ti, 1.9 µm	521 µg/cm <sup>2</sup>	C, 10 µg/cm <sup>2</sup>
3	Ti, 1.9 µm	532 µg/cm <sup>2</sup>	not covered

Target wheel TN8			
No.	Backing	Target	Cover
1	C, 37 µg/cm <sup>2</sup>	539 µg/cm <sup>2</sup>	C, 10 µg/cm <sup>2</sup>
2	Ti, 2.2 µm	511 µg/cm <sup>2</sup>	C, 10 µg/cm <sup>2</sup>
3	Ti, 2.2 µm	491 µg/cm <sup>2</sup>	not covered

All targets have been delivered by the GSI target laboratory. Here, the U-layer has been produced by sputtering of depleted uranium in its metallic form with a <sup>235</sup>U content less than 0.2%. In some cases the target material has been covered with a thin C layer in order to prevent losses of the target material during irradiation with the <sup>40</sup>Ar<sup>7+</sup>-beam of successively increasing intensity. After a certain beam integral was applied, the targets have been inspected to

check for damage. Target wheel TN4 has first been irradiated for a total of 52'29" with increasing beam intensity up to 2 µA<sub>part</sub>. The target segments showed severe damage with holes and cracks. TN4 was then replaced by TN8 which was irradiated for 1h27'38" with increasing beam intensities up to 1 µA<sub>part</sub>. Figures 1 shows TN8 before and after irradiation, respectively. After irradiation segment 1 (C-backing) showed a visible whole, whereas segments 2 and 3 (Ti-backing) remained mechanically stable but show intense colour changes in the central part (see fig.1).

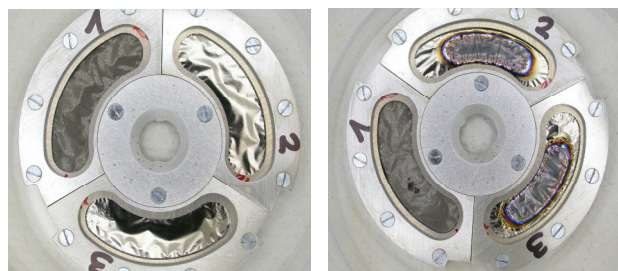


Figure 1: Target TN8 before (left) and after irradiation (right) with a <sup>40</sup>Ar-beam of 1 µA<sub>part</sub> maximum intensity.

Currently, the targets are further inspected by α-particle counting of the U-layer in order to check for material losses. Furthermore, the targets will be inspected by electron beam diagnostics and – if the activation products have decayed – by autoradiographic imaging [4] to check for losses and target homogeneity.

At UMZ work is currently under way to find optimum conditions for the deposition of <sup>244</sup>Pu (up to 500 µg/cm<sup>2</sup>) on 2 µm thin Ti backing foils by Molecular Plating from isobutanolic solution. <sup>244</sup>Pu is of special interest as a target material for chemical investigations of the heaviest elements, since relatively long lived isotopes of Rf to Hs – with half-lives in the order of a few seconds – can be produced in the bombardment of a <sup>244</sup>Pu-target with beams ranging from <sup>22</sup>Ne up to <sup>30</sup>Si. <sup>244</sup>Pu is also the optimum target for production of Z=114 with a <sup>48</sup>Ca beam.

## References

- [1] M. Schädel et al., contributions to this report
- [2] Ch. E. Düllmann et al., contributions to this report
- [3] A. Yakushev et al., contribution to this report
- [4] D. Liebe et al., contribution to this report

See also <http://www.gsi.de/TASCA>

## Improvements at the radiographic analysis of radioactive targets

D. Liebe<sup>1</sup>, K. Eberhardt<sup>1</sup>, J.V. Kratz<sup>1</sup>, W. Hartmann<sup>2</sup>, A. Huebner<sup>2</sup>, B. Kindler<sup>2</sup>, B. Lommel<sup>2</sup>, J. Steiner<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut für Kernchemie, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz (UMZ), Germany

<sup>2</sup>Gesellschaft für Schwerionenforschung, GSI, Darmstadt, Germany

Radiographic imaging (RI) is commonly used in life sciences to characterize radio labeled thin films, tissue sections, and electrophoresis gels. It can also provide information about the homogeneity and the thickness of radioactive targets on thin backings.

The newly available equipment at the institute for nuclear chemistry at UMZ is a FLA 7000 by FUJIFILM Corporation\*. This system is originally built as a multipurpose bio-imaging system for fluorescence dyes and medically relevant radioisotopes using reusable imaging plates (IP). The imaging plates are available for  $\beta$ - and  $\gamma$ -emitters, for weak  $\beta$ - and  $\alpha$ -emitters as well as for neutron detection.

The imaging plates consist of crystallites with sizes of 25  $\mu\text{m}$  or 50  $\mu\text{m}$ , depending on the IP. Each of the crystallites can be brought into an excited state by radiation and then analyzed by a 650 nm laser beam in the system. The experimental spatial resolution of the equipment has been determined by measuring a neutron activated gold wire with a thickness of 2.5  $\mu\text{m}$ . The achieved resolution for  $^{198}\text{Au}$  ( $E_{\beta} = 1.0$  MeV,  $E_{\gamma} = 412$  keV) was  $< 200$   $\mu\text{m}$ . With this, the resolution is improved by a factor of 10 compared to the formerly used autoradiographic imaging system [1]. The experimental resolution for uranium of the new equipment has not yet been determined. The imager is suitable for the direct determination of target thicknesses of actinide targets and for the investigation of their homogeneity.

In first investigations, the target thicknesses of thermally evaporated  $\text{UF}_4$  targets (made at GSI) have been verified by the imaging system and were compared to the thicknesses determined by a microbalance at GSI. Figure 1 shows the radiographic image of these targets.

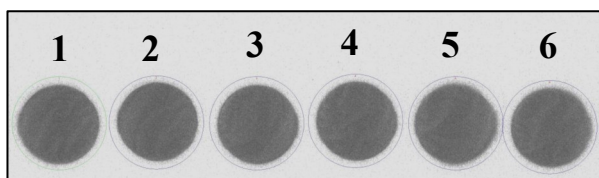


Figure 1: RI of the  $\text{UF}_4$  targets

The uranium contents in targets # 2-6 were determined relative to target # 1, which was used as "standard". The deviations range from 0.16 to 4.6 %, which is considered as good agreement, as listed in Table 1. From this, one can also conclude that there is no significant difference in the detection efficiency for the area covered by these six targets.

These results are in good agreement with an additional experiment investigating  $\alpha$ -decaying

\* in property of GSI

plutonium targets. Here, the content of two  $^{240}\text{Pu}$  samples with a known activity of 1.01 kBq and 0.087 kBq were determined and compared to each another.

Table 1: Thicknesses of the  $\text{UF}_4$ -targets determined by GSI and the FLA 7000 system

Target No	FLA 7000 [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]	GSI [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]	Deviation
1	„Standard“	389	0.00 %
2	376,4	377	0.16 %
3	360,3	364	1.02 %
4	363,4	369	1.53 %
5	363,3	381	4.64 %
6	364,9	372	1.90 %

In-depth studies with regard to the target thickness determination by the imaging system are still in progress. Especially, the preparation of standard actinide samples for a frequent use is under way.

Other investigations with the imaging system focus on its usability to survey the target layer homogeneity of uranium layers made by molecular plating. Here, the new system offers an improved resolution and better functional software compared to the formerly used equipment. Figure 2 shows the radiographic image of an uranium layer deposited on a tantalum backing.

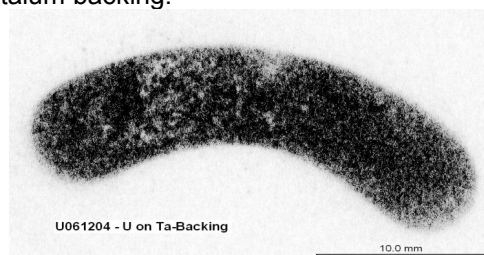


Figure 2: RI of an U-Target on Ta-Backing

The thickness of the U-layer is 410  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  as determined by neutron activation analysis. The deposition seems rather homogeneous in the right part of the target. Beginning from the middle towards the left, the layer in the image looks more inhomogeneous. The radiographic image confirms the inhomogeneity of the deposition of the target in reality. The central and the left part of the target have lost material and look furrowed, because the deposition layer was stressed when the target was dismantled from the deposition cell.

### References

[1] Liebe, D. et al, "The use of autoradiographic imaging for monitoring target thickness and homogeneity", Annual report, GSI, 2005

# Fast electrochemical deposition of Bismuth

H. Hummrich, J.V. Kratz

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Germany

Fast electrochemical deposition is a promising method for the aqueous chemistry of the superheavy elements [1]. To perform electrodeposition experiments, the knowledge of basic electrochemical parameters like deposition potentials and the deposition velocity is necessary. To prepare experiments with element 115, its homolog Bi was investigated.

Experiments were performed with carrier free  $^{212}\text{Bi}$  ( $t_{1/2} = 60$  min,  $E_{\gamma} = 727$  keV). 1 ml of a solution of  $^{212}\text{Pb}$  in 0.5 M HCl was obtained via the emanation method [2]. The solution was passed through a column ( $d = 8$  mm,  $l = 15$  mm) filled with the cation exchanger Dowex 50x8 (100 - 200 mesh). Under the given conditions  $^{212}\text{Pb}$  is retained, whereas  $^{212}\text{Bi}$  forms an anionic chloro complex and passes the column. A total elution volume of 2 ml was sufficient to elute 90 % of the activity. The eluate was evaporated to dryness and dissolved in 1 ml 0.1 M HCl.

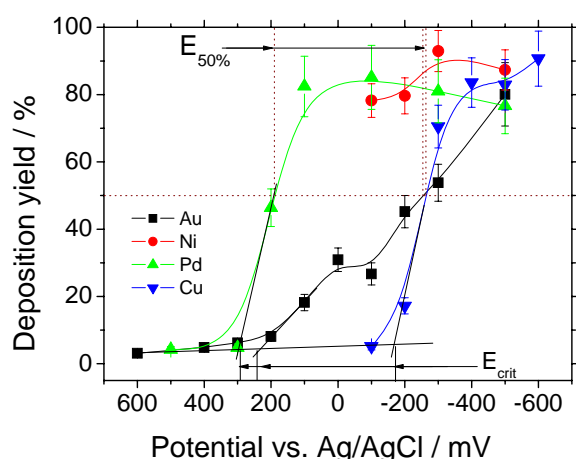


Figure 1: Potential curve for the electrochemical deposition of  $^{212}\text{Bi}$  on various electrodes from 0.1 M HCl.

Electrochemical deposition experiments were performed using a potentiostatic setup with an electrochemical cell for fast electrochemical depositions [3]. The electrolyte was 0.1 M HCl, the working electrode material was varied. 1 ml electrolyte containing  $^{212}\text{Bi}$  was electrolysed for 10 min, starting at the electrode rest potential which is obtained without applying external current. The deposited activity was measured for 1 min by  $\gamma$ -spectrometry and then electrolysis was resumed at a more negative potential etc.

Table 1:  $E_{\text{crit}}$  and  $E_{50\%}$  values for the deposition of Bi from 0.1 M HCl on various electrode materials

Electrode	$E_{\text{crit}}$	$E_{50\%}$
Au	+250	-240
Pd	+290	+180
Cu	-180	-260
Ni	spontaneous deposition	

Potential curves for the deposition of Bi on Au, Ni, Pd, and Cu are shown in Fig. 1. The critical potential ( $E_{\text{crit}}$ ), at which a significant deposition sets in, and the potential for the deposition of 50 % of the atoms in solution ( $E_{50\%}$ ), are indicated. Numbers are given in Table 1. In agreement with literature [4], a nearly complete deposition of Bi on Ni is already observed at the rest potential (spontaneous deposition). For the deposition on Cu and Pd, s-shaped curves are obtained. The corresponding  $E_{\text{crit}}$  and  $E_{50\%}$  values for the deposition on Pd and Cu differ more than 400 mV, meaning that the interaction of Bi with Cu and Pd is much stronger than the interaction of Bi with Au. The deposition yield for the deposition on Au increases only slowly with decreasing potentials, resulting in a big difference in  $E_{\text{crit}}$  and  $E_{50\%}$ . This can be taken as a sign for a hindrance in the electrodeposition process.

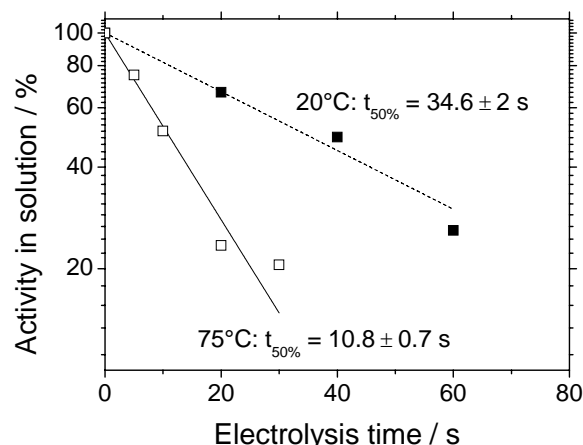


Figure 2: Electrodeposition velocity for the spontaneous electrodeposition of  $^{212}\text{Bi}$  on Ni from 0.1 M HCl at room temperature (filled squares) and at 75 °C (open squares).

The electrodeposition velocity was determined for the spontaneous deposition of  $^{212}\text{Bi}$  on Ni. Electrolysis was performed for a certain time and the deposited activity was measured. The time for the deposition of 50 % of the atoms in solution ( $t_{50\%}$ ) was 35 s at room temperature. This value could be lowered to 11 s by increasing the electrolyte temperature to 75 °C.

If isotopes of element 115 with a half-live in the range of 10 s were available, electrodeposition experiments should be performed with Ni or Pd electrodes.

## References

- [1] H. Hummrich et al., GSI Sci. Rep. 2005, p. 205
- [2] H. Hummrich et al., Jahresbericht des Instituts für Kernchemie, Uni Mainz 2002, A10
- [3] H. Hummrich et al., GSI Sci. Rep. 2004, p. 188
- [4] S.C. Ehinger, R.A. Pacer, F.L. Romines, J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles 98, 39 (1986)

# Die UCN-Quelle am Forschungsreaktor TRIGA Mainz

Th.Lauer<sup>1</sup>, K.Eberhardt<sup>1</sup>, G.Hampel<sup>1</sup>, J.V.Kratz<sup>1</sup>, N.Trautmann<sup>1</sup>, N.Wiehl<sup>1</sup>, W.Heil<sup>2</sup>, Y.Sobolev<sup>2</sup>,  
I.Altarev<sup>3</sup>, A.Frei<sup>3</sup>, E.Gutsmiedl<sup>3</sup>, F.J.Hartmann<sup>3</sup>, S.Paul<sup>3</sup>, M.Urban<sup>3</sup>, Yu.N.Pokotilovski<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz, <sup>2</sup>Institut für Physik, Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany; <sup>3</sup>Physik Department E18, Technische Universität München, D-85748 Garching, Germany <sup>4</sup>Joint Institute of Nuclear Research, Dubna, Russia

Nachdem im Januar 2006 erfolgreich die modifizierte UCN Quelle [1] an Strahlrohr C (tangenciales Strahlrohr) des Reaktors in Betrieb genommen werden konnte, wurden in drei weiteren Strahlzeiten gegen Ende 2006 die Parameter für eine höhere UCN Produktion optimiert.

Wie sich aus Gasanalysen ergab war das im Januar verwendete Deuterium erheblich mit Kohlenwasserstoffen verschmutzt. Durch den Einsatz des eingebauten Zeolit-Filters konnten diese Verunreinigungen jedoch in mehreren Spülvorgängen entfernt werden.

Da bei diesem Vorgang das für die Erzeugung von UCNs wichtige Verhältnis zwischen para (<2%) und ortho (>98%) Deuterium auf Grund wiederholter thermischer Behandlung zerstört wurde und der im System eingebaute Silberkonverter zu langsam für eine vollständige Konversion gewesen wäre, wurde ein neues Konvertersystem installiert.

Das neue System basiert auf dem paramagnetischen Material Oxysorb [2]. Durch die größere aktive Oberfläche wird die Konversionszeit für para zu ortho Deuterium, welche knapp oberhalb des Tripelpunktes im Oxysorb erfolgt, auf zwanzig Stunden reduziert.

Durch diese weiteren Verbesserungen konnte die UCN Ausbeute pro Puls um einen Faktor 2 bis 2.5 gesteigert werden.

Wie bereits in [1] angedeutet, konnte auch ein deutlicher Einfluß der Kristallqualität auf die UCN-Ausbeute festgestellt werden.

Ab 1.5mol ausgefrorenem Deuterium konnte durch Tempern bei ca 14K eine höhere UCN-Produktion erreicht werden. Dies ist womöglich auf die polykristalline Struktur des aufgefrorenen Deuteriums und die damit verbundene kürzere Lebensdauer der Neutronen im Kristall zurück zu führen.

Durch den Einsatz von 350ml Mesitylen, die in einen neu konstruierten Vormoderatorbehälter (Aluminium) abgefüllt sind, wurde eine weitere Steigerung um fast einen Faktor 2 erzielt.

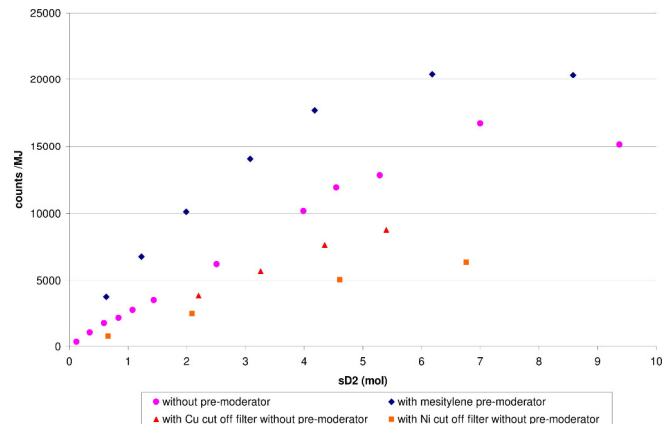


Abb.1: Detektierte UCN als Funktion der ausgefrorenen Deuteriummenge mit und ohne Vormoderator

Mit diesen Änderungen konnten  $2 \cdot 10^5$  UCNs pro 2\$ Puls (10MJ) erzielt werden. Des weiteren konnte auch ein viel versprechender Einsatz des Reaktors als kontinuierliche UCN-Quelle bei einer thermischen Leistung von 100 kW demonstriert werden. Die so erreichbare UCN Rate liegt immerhin bei  $1,5 \cdot 10^3$  counts/s, was für viele Materialtests und Speichertests ausreichend ist.

Um einen ersten Hinweis auf das Energiespektrum der erzeugten Neutronen zu erhalten, wurden zwei verschiedenen beschichtete Geschwindigkeits-Filterfolien (500nm Nickel, 500nm Kupfer) in den Strahlgang gebracht. Diese Filterfolien zeigten, daß 35% der erzeugten Neutronen eine Geschwindigkeit >6m/s besitzen.

Neben der hauptsächlichen Aufgabe, dem geplanten Aufbau einer neuen optimierten Quelle für Strahlrohr D, wird es das Ziel weiterer Messungen im Jahr 2007 sein, das Energiespektrum der Neutronen mittels eines U-Spektrometers, eines Time-of-Flight Spektrometers und einer Speicherfalle besser zu charakterisieren.

## Literatur

- [1] N.Wiehl et.al. Jahresbericht Inst.f.Kernchemie 2005
- [2] K.Bodek et.al., NIM A 533 (2004) 491-504



# Indications for a second r-process from Halo stars

B. Pfeiffer and K.-L. Kratz, Institut für Kernchemie, Universität Mainz, Germany, HGF VISTARS

All elements heavier than Fe are synthesized by neutron-capture and subsequent  $\beta$ -decay, either by the s- or the r-process. Whereas the s-process is fairly understood, the r-process lacks a common consensus on the astrophysical conditions. Nevertheless, applying the model-independent "waiting-point approximation", the isotopic Solar system r-process abundances could be described by a superposition of components with weighting factors following power laws for  $A = 63$  to 240 [1].

The recent discovery of the rare class of ultra-metal-poor (UMP) r-process element enriched Halo stars yielded a major step forward in the understanding of the r-process. These ancient stars were formed from the collaps of interstellar gas clouds which had been "contaminated" with heavy elements by only a few explosive events. The earlier determinations of elemental abundances in UMP stars as CS22892-052 or CS31082-001 seemed to demonstrate a unique pattern of r-process abundances from the very metal-poor, old stars up to the much younger Solar system over the whole range of elements from  $^{32}\text{Ge}$  up to  $^{92}\text{U}$ .

Extending the range of observed elements (by applying the Hubble Space telescope for UV spectroscopy) and studying more Halo stars spanning a wider range of metallicities, a more diverse picture emerged. The unique abundance pattern is confirmed for elements above the second r-process maximum. But elements in the range  $^{32}\text{Ge}$  to  $^{50}\text{Sn}$  exhibit a different behavior. They show underabundances of odd-Z elements compared to even-Z ones (see, e.g., [2]).

In order to see, if there is a scatter of the abundance patterns from star to star, in Fig. 1 ratios of elemental abundances normalised to  $^{63}\text{Eu}$  are displayed compared to the UMP star CS22892-052 with metallicity  $[\text{Fe}/\text{H}]=-3.1$ . CS31082-001 with the slightly higher metallicity of  $-2.9$  shows the same pattern for light and heavy elements. In the less metal-poor stars BD+17°3248 and HD122563 with metallicities of  $-2.1$  and  $-1.7$ , respectively, the lower-Z region is overabundant. And it seems that even the elements  $^{56}\text{Ba}$  to  $^{60}\text{Nd}$  above the second maximum are affected.

The total r-process abundance from just above the Fe-group elements up to the heaviest ones can be obtained by the operation of two processes: 1) the classical "main" process with high neutron densities / entropies acting already in the UMP stars and 2) a new nucleosynthesis process with low neutron densities operating in less metal-poor stars producing low-Z elements. The LEPP (light element primary process) proposed in [6] is a possible candidate. Network calculations for low entropies are promising [7].

## References

- [1] K.-L. Kratz et al., Ap. J. 403 (1993) 216.
- [2] C. Sneden et al., ApJ 591 (2003) 936.

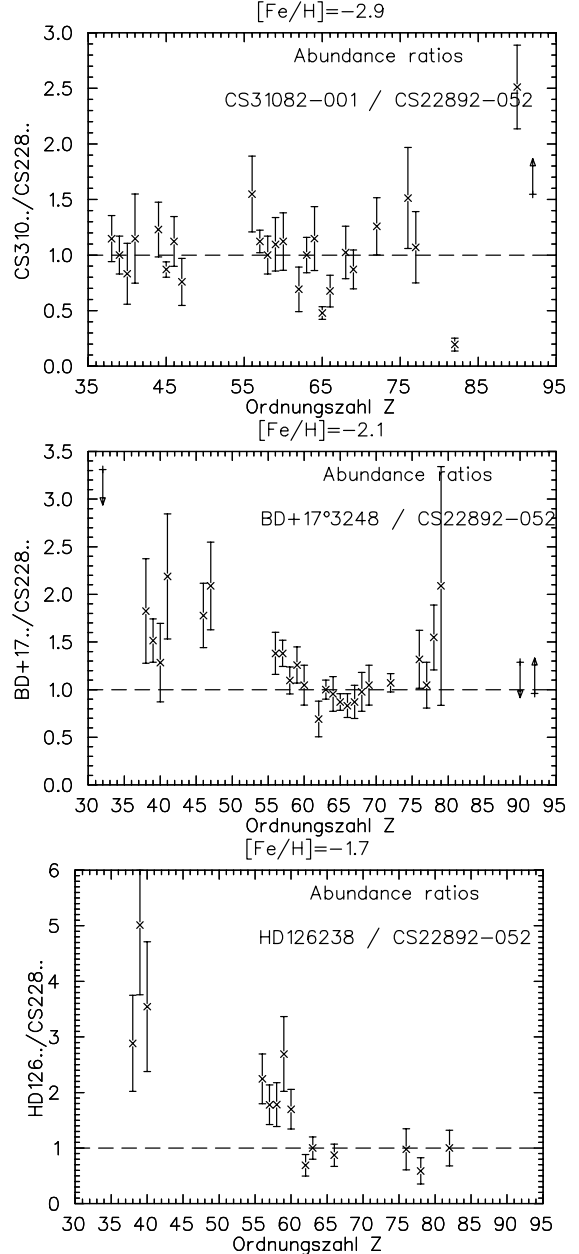


Figure 1: Elemental abundances in halo stars compared to CS22892-052. The ratios are normalized at  $^{63}\text{Eu}$ . The data are from [2] for CS22892-052, [3] for CS31082-001, [4] for BD+17°3248, and [5] for HD126238.

- [3] V. Hill et al., A & A 387 (2002) 560.
- [4] J.J. Cowan et al., Ap.J. 572 (2002) 861.
- [5] J. Westin et al., Ap.J. 530 (2000) 783.
- [6] F. Montes et al., submitted to Ap.J.
- [7] K. Farouqi et al., in preparation



**B. Radiopharmazeutische  
Chemie / Kernchemie in den  
Lebenswissenschaften**

**Radiopharmaceutical  
Chemistry / Nuclear Chemistry  
for Life Sciences**



# SYNTHESIS AND DIRECT FLUORINATION OF LBT-999 AND NEW CONFORMATIONALLY RESTRICTED ANALOGUES

P J Riß<sup>1</sup>, F Rösch<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Kernchemie, Universität Mainz, 55128 Mainz, Germany

## Introduction:

The dopamine transporter (DAT) plays a key role in the regulation of dopaminergic signal transduction. Several neurodegenerative disorders like Parkinson's disease (PD) are characterised by an altered DAT availability. In the case of PD, a diminished DA biosynthesis effects a significant increase of available DAT binding sites. Radioligands for quantification of DAT availability are of high clinical relevance for early diagnosis of PD. 3-exo-phenyl tropane serves as lead structure for selective DAT ligands. LBT-999 **5a**, a N-4-fluorobut-2-en-1-ylated tropane derivative, exhibits excellent affinity to the DAT ( $K_i = 9.4$  nM) together with high selectivity (SERT/DAT >100 and NET/DAT >100)<sup>[1-4]</sup>. This may be due to its conformational restricted moiety at the bridge nitrogen. We intended a systematic variation of conformational restricted LBT-999 analogues to be prepared and evaluated for DAT affinity and selectivity. In addition we decided to prepare a new labelling precursor **5b** for efficient direct nucleophilic fluorination.

## Experimental:

**2** was prepared from cocaine **1** as published elsewhere. Addition of toluene magnesium bromide and subsequent N-demethylation afforded compound **3**. **3** was alkylated with appropriate  $\omega$ -fluoro-halides to yield **5** as references. Labelling precursors were obtained via tosylation of  $\omega$ -hydroxy analogues. <sup>18</sup>F was introduced via the common <sup>18</sup>F-cryptate procedure in moderate to high yields.

## Results and Discussion:

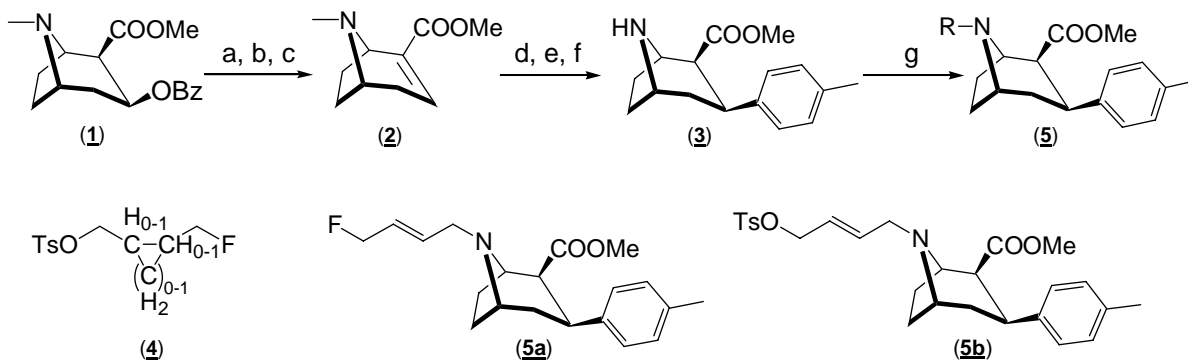
**5a** and **5b** have been prepared as reference and labelling precursor, respectively. Instead of the established two-step synthesis via 4-[<sup>18</sup>F]fluorobut-2-en-1-yl tosylate<sup>[1,3]</sup>, a labelling precursor for direct nucleophilic radio-fluorination provides [<sup>18</sup>F]LBT-999 in an easy and efficient reaction. In addition, we have prepared new conformational restricted N-substituted analogues of LBT-999. All new compounds are well suited for direct radio-fluorination and fluoroalkylation.

## Conclusion:

A promising set of new tropane derivatives containing a conformational restricted C<sub>4</sub>-chain has been prepared to be evaluated as DAT ligands. In addition, an improved labelling precursor for efficient synthesis of [<sup>18</sup>F]LBT-999 is now available for comparative small animal PET studies of dopaminergic signal pathways, involving 6-L-[<sup>18</sup>F]FDOPA and [<sup>18</sup>F]FP.

## References

- (1) Dollé F. et al.; Bioorg. Med. Chem. 14; (2006); 4; 1115 ff
- (2) Chalon S. et al, J Pharmacol Exp Ther. 317; (2006); 1; 147 ff
- (3) Dollé F. et al.; J Labelled Comp Radiopharm 49; (2006) 687 ff
- (4) Wadad, S. et al; Synapse 61; (2007); 17 ff



a) HCl, reflux; b) POCl<sub>3</sub>, reflux; c) MeOH, -78°C to RT; d) 4-MePheMgBr, -40°C, Et<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>;  
e) -78°C, TFA; f) ACE-Cl, MeOH; g) **4**, dioxane, MW

# SYNTHESE VON DEHYDROARIPIPRAZOL

M. Piel<sup>1</sup>, C. Burchardt<sup>1</sup>, Ch. Hiemke<sup>2</sup>, F. Rösch<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Kernchemie, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz

<sup>2</sup> Psychiatrische Klinik der Universität Mainz

**Einführung:** Zur Behandlung schizophrener Störungen werden heute Antipsychotika erfolgreich eingesetzt. Die Therapie beruht auf der Blockade der postsynaptischen D<sub>2</sub>-Dopaminrezeptoren. Ein kürzlich eingeführtes Antipsychotikum ist das Aripiprazol (1), welches wegen seiner gemischt antagonistisch und agonoistischen Eigenschaften zu den Antipsychotika der dritten Generation gezählt wird. Neben seinem guten Nebenwirkungsprofil scheint es insbesondere zur Behandlung der Negativsymptome der Schizophrenie gut geeignet zu sein, welche sich im Allgemeinen nur schwer therapieren lassen.

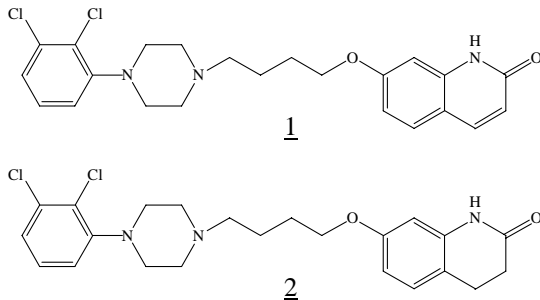


Abb.1: Aripiprazol (1) und Dehydroaripiprazol (2)

**Motivation:** Der Hauptmetabolit des Aripiprazols ist das sogenannte Dehydroaripiprazol (2). Während dieser Metabolit *in vitro* antidopaminerge Eigenschaften besitzt, sind seine biologischen Wirkungen noch nicht näher untersucht worden. Hierbei sind insbesondere therapeutische Eigenschaften der Verbindung, als auch seine Anreicherungsmuster im Gehirn von besonderem Interesse.

Um diese Fragestellungen eingehend untersuchen zu können, ist es notwendig, Dehydropiperazol in quantitativen Mengen zu synthetisieren, um Verhaltens-effekte in Tierversuchen und die Besetzung der dopaminergen Rezeptoren durch das Dehydroaripiprazol mittels der PET bestimmen zu können. Für die Durchführung der PET-Untersuchungen soll hierbei der hochaffine und selektive D<sub>2</sub>-Ligand [<sup>18</sup>F]Fallypride eingesetzt werden.

**Experimentelles:** Aus m-Anisidin und trans-Zimtsäurechlorid wurden unter Eiskühlung und mit Kaliumcarbonat als Base zum 3-Methoxyzimtanilid (3) umgesetzt, das anschließend in guten Ausbeuten mit Aluminiumtrichlorid zum 7-Hydroxy-2(1H)-chinolinon (4) cyclisiert wurde<sup>1</sup>.

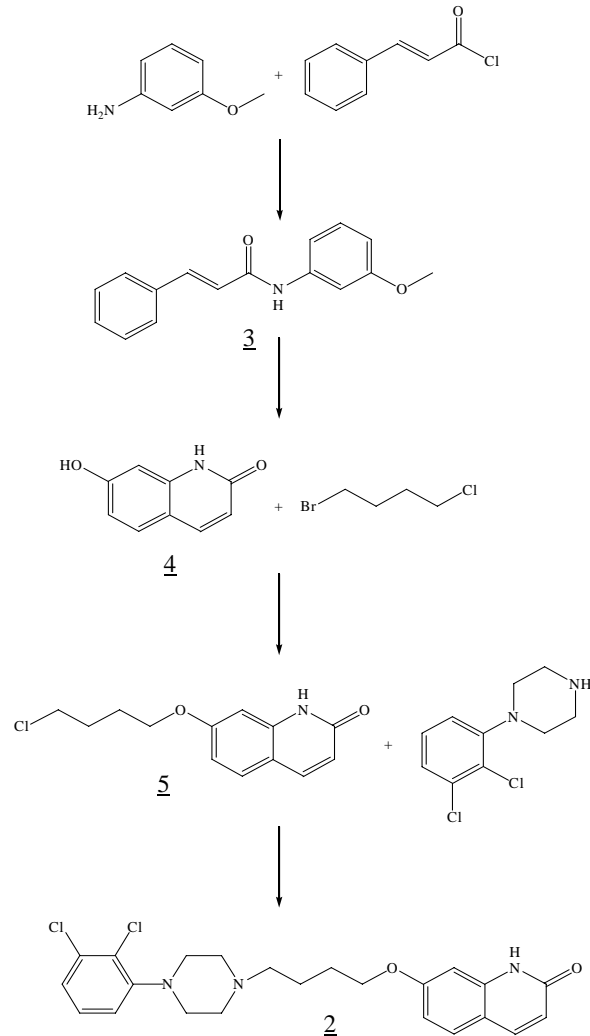


Abb.2: Syntheschema von Dehydroaripiperazol

Die Synthese des 7-(3-Chlorpropoxy)-chinolin-2-on (5) erfolgte durch eine Alkylierung von 2 mit 1-Brom-4-chlorbutan in Isopropanol. Die Synthese von Dehydroaripiperazol (2) erfolgte nach einem *in-situ*-Finkelsteinaustausch in einer weiteren nukleophilen Substitution mit 1-(2,3-Dichlorphenyl)-piperazin<sup>2</sup>. Die Ausbeute bei der Herstellung von Dehydroaripiperazol betrug vier Prozent über vier Stufen. Da die letzten beiden Stufen mittels Analogvorschriften aus der Literaturvorschrift durchgeführt wurden, bieten diese noch ein gewisses Optimierungspotential.

## Literatur:

[1] Fujioka et al., J.Med.Chem. 35, 1992, 3607

[2] Banno et al., Chem. Pharm. Bull. 36 (11), 1988, 4377

# RADIOSYNTHESE DES 5-HT<sub>2A</sub> ANTAGONISTEN [<sup>18</sup>F]ALTANSERIN

M Herth, M Piel, S Höhnemann, F Rösch

Institute of Nuclear Chemistry, Johannes Gutenberg-University Mainz, D-55128 Mainz, Germany

**Einleitung:** Das serotonerge System spielt nicht nur bei Depressionen, sondern auch bei anderen psychiatrischen Störungen wie zum Beispiel bei der Schizophrenie eine wichtige Rolle. Ebenso regulieren die serotonergen Rezeptoren einige Verhaltensweisen wie Stimmung, Appetit, sexuelles Verhalten, Erinnerung oder auch Lernvermögen.

[<sup>18</sup>F]Altanserin und [<sup>11</sup>C]MDL 100907 können dabei als selektive Antagonisten des Serotoninrezeptors 5-HT<sub>2A</sub> eingesetzt werden, um via PET physiologische und biochemische Vorgänge gezielt im serotonergen System zu untersuchen.

Ziel dieser Arbeit ist es, mit [<sup>18</sup>F]Altanserin einen bekannten [<sup>18</sup>F]Antagonisten des 5HT<sub>2A</sub>-Subtyps zu synthetisieren, um neben Liganden des dopaminergen, GABAergen und NMDA-Systems, die in Mainz zugänglich sind, auch einen für das wichtige serotonerge System verfügbar zu machen. Auch eine Vergleichsstudie zwischen dieser etablierten Verbindung und einem neu synthetisierten 5-HT<sub>2A</sub> Antagonisten [<sup>18</sup>F]FE1-MDL100907 soll dadurch ermöglicht werden.

**Experimentelles:** Der Markierungsvorläufer Nitroaltanserin für eine <sup>18</sup>F-Direktfluorierung (Abb. 1) wurde kommerziell von ABX erworben.

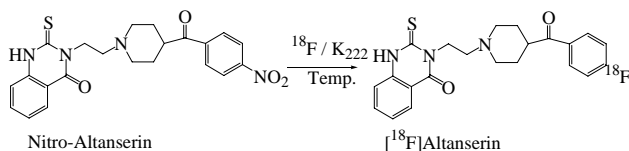


Abb.1:  
Radiochemische Herstellung des [<sup>18</sup>F]Altanserin

Um eine hohe radiochemische Ausbeute zu gewährleisten, wurde eine Untersuchung der Lösungsmittel-, Temperatur- und Reaktionszeit-Abhängigkeit der <sup>18</sup>F-Direktfluorierung durchgeführt. Dabei wurden Reaktionskinetiken aufgenommen, um die Zeit-, Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der Markierungsreaktion zu bestimmen (Abb. 2).

Zur Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit wurden drei Lösungsmittelsysteme getestet. 5 mg Markierungsvorläufer löste man in 0,7 mL Lösungsmittel. Anschließend wurde das Gemisch auf 80°C für MeCN und 150°C für DMF und DMSO temperiert und dann 300 µL der getrockneten <sup>18</sup>F-

Lösung zu der Stammlösung gegeben. Schließlich wurden Reaktionskinetiken aufgenommen.

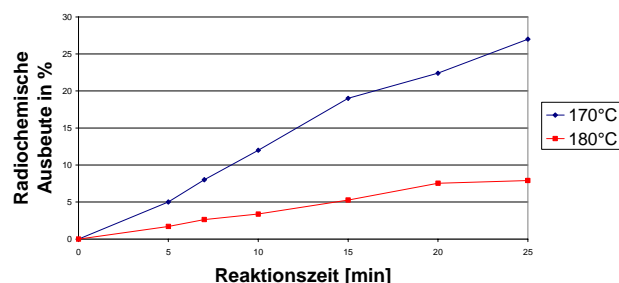


Abb.2:  
Markierungskinetik für [<sup>18</sup>F]Altanserin in DMSO

Die Temperaturabhängigkeit der radiochemischen Ausbeute wurde danach in DMSO untersucht. Dazu wurden obige Reaktionsbedingungen konstant gehalten und nur die Reaktionstemperatur zwischen 170° C und 180° C variiert.

**Ergebnisse und Diskussion:** [<sup>18</sup>F]Altanserin konnte thermisch nur in DMSO in niedriger Ausbeute von ~ 20% bei 180°C dargestellt werden. Die Reaktion stellte sich jedoch als außerordentlich empfindlich dar. Selbst diese Ergebnisse stellten sich jedoch aber als sehr schwer reproduzierbar dar. Auch zeigten die Reaktionskinetiken, dass selbst nach 30 min nicht die maximale Ausbeute erreicht wurde, so dass eine Mikrowellenreaktion aufgrund der höheren Heizleistung wohl die vernünftigste Alternative darstellen sollte.

- 1 Naughton M, Mulrooney JB, Leonard BE (2000); A review of the role of serotonin receptors in psychiatric disorders. *Hum Psychopharmacol* 15:397-415
- 2 Schmidt JC, Kehne JH, and Carr AA (1997); MDL 100,907: A Selective 5HT<sub>2A</sub> Receptor Antagonist for the Treatment of Schizophrenia. *CNS Drug Reviews* 3,1: 49-67
- 3 Glennon R, Dukat M (1997); Novel serotonergic agents. *ID Res. Alert* 1997, 2, 107-113
- 4 Kennett GA, Wood MD, Bright F, Cilia J, Piper DC, Gager T, Thomas D, Baxter GS, Forbes IT, Ham P, Blackburn TP. (1996); In vitro and in vivo profile of SB 206553, a potent 5HT<sub>2C</sub>/5HT<sub>2B</sub> receptor antagonist with anxiolytic-like properties. *Br. J. Pharmacol.* 117:427-434
- 5 Leysen JE (1990); Gaps and peculiarities in 5HT<sub>2</sub> receptor studies. *Neuropsychopharmacology* 3:361-369
- 6 Johnson MP, Siegel BW, Carr AA. (1996); [<sup>3</sup>H]MDL 100907: a novel selective 5HT<sub>2A</sub> receptor ligand. *Naunyn Schmiedeberg's Arch. Pharmacol.* 354:205-209

# SYNTHESE DES MARKIERUNGSVORLÄUFERS UND DER REFERENZVERBINDUNG FÜR (R)-[<sup>18</sup>F]MDL 100907

M Herth, M Piel, V Kramer, F Rösch  
Institute of Nuclear Chemistry, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, Germany

**Einleitung:** [<sup>11</sup>C]MDL 100907 kann als selektiver Antagonist des Serotoninrezeptors 5-HT<sub>2A</sub> eingesetzt werden, um via PET physiologische und biochemische Vorgänge gezielt im serotonergen System zu untersuchen. Hierbei sind vor allem Depressionen, Schizophrenie und andere psychiatrische Störungen zu nennen, welche vom 5-HT<sub>2A</sub> Rezeptorsystem mit beeinflusst. Ziel dieser Arbeit ist es einen Nitromarkierungs-vorläufer des (R)-[<sup>18</sup>F]MDL 100907 sowie die dazugehörige Referenzverbindung zu synthetisieren, um eine <sup>18</sup>F-Markierung zu ermöglichen.

**Motivation:** [<sup>11</sup>C]MDL 100907 ist neben [<sup>18</sup>F]Altanserin der wohl weit verbreitetste PET-Ligand für das 5-HT<sub>2A</sub> Rezeptorsystem. Die <sup>11</sup>C-markierte Verbindung hat zwar die bessere Subtypaffinität, ist jedoch aufgrund der Halbwertszeit von <sup>11</sup>C gegenüber [<sup>18</sup>F]Altanserin im Nachteil. Allerdings besitzt MDL 100907 ein Fluoridatom in seiner Struktur, dass potentiell mit <sup>18</sup>F in einer nukleophilen Reaktion markiert werden könnte. Leider befindet sich dieses an einem elektronenreichen Aromaten, so dass die nukleophile Substitution stark gehindert sein sollte. Jedoch wird in der Literatur berichtet<sup>3</sup>, dass in Mikrowellenreaktionen auch gehinderte Reaktionen stattfinden können. Mit Hilfe der in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen soll der Versuch unternommen, MDL 100907 in einer Mikrowellenreaktion zu [<sup>18</sup>F]fluorieren.

**Experimentelles:** Das benötigte Edukt p-Fluorphenylethylbromid wurde nach Suter et al.<sup>1</sup> synthetisiert. Die eigentliche Synthese nach Ullrich et al.<sup>2</sup> startet mittels der Überführung eines Esters in ein Keton. Dabei wird zunächst ein Weinrebamid gebildet, das mit dem aromatischen Anion des Veratrols, das mittelst n-Butyllithium hergestellt wird, zum gewünschten Keton reagiert. Anschließend wird mit NaBH<sub>4</sub> zum sekundären Alkohol reduziert, der in einer fraktionierenden Kristallisation in die gebildeten Enantiomere aufgespalten werden kann. Durch eine Kondensationsreaktion wird das Endprodukt (R)-MDL 100907 bzw. sein Nitrovorläufer synthetisiert (siehe Abb.1).

**Ergebnisse und Diskussion:** Die enantioselektive Synthese der Referenzverbindung (R)-MDL 100907 verlief in einer Gesamtausbeute von >

18%. Der Nitrovorläufer wird in einer einstufigen Synthese aus dem synthetisierten, α-(2,3-Dimethoxyphenyl)-4-piperidinmethanol (1) gewonnen und konnte mit einer Ausbeute von 98 % hergestellt werden. Die Auftrennung der Enantiomere erfolgte über eine diastereomere Salzbildung mit (R)- bzw. (S)- Weinsäurederivaten. Der dabei gewonnene sekundäre Alkohol ermöglicht es, durch Kondensationsreaktionen verschiedene Reste einzuführen und somit Struktur-Wirkungsbeziehungen zu untersuchen.

**Ausblick:** In naher Zukunft soll eine [<sup>18</sup>F]Direktfluorierung des Nitrovorläufers durchgeführt werden. Dabei werden Lösungsmittel, Reaktionszeit und Vorläuferkonzentration getestet, um die radiochemische Ausbeute zu maximieren. Anschließend soll eine Evaluierung sowie eine Vergleichsstudie mit [<sup>18</sup>F]Altanserin durchgeführt werden.

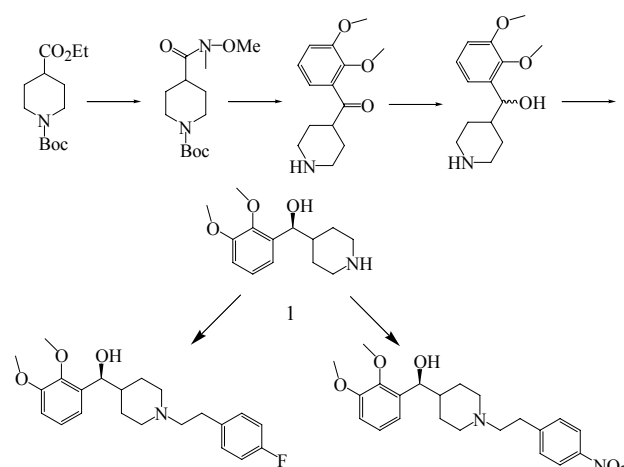


Abb.1:  
Synthese des (R)-MDL 100907 und seines Nitroderivates

## Literatur:

- <sup>1</sup> Suter CM, Weston AW (1941); Some fluorinated amine of the pressor type. J. Am. Chem. Soc., 63: 602-605
- <sup>2</sup> Ullrich T, Rice K (2000); A practical synthesis of the serotonin 5HT<sub>2A</sub> receptor antagonist MDL 100907, its enantiomer and their 3-phenolic derivatives as precursors for [<sup>11</sup>C]labeled PET ligands. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 8: 2427-2432
- <sup>3</sup> Rodriguez JR, Agejas J, Bueno A (2006), Practical synthesis of aromatic ethers by S<sub>N</sub>Ar of fluorobenzenes with alkoxides. Tetrahedron Letters, 47: 5661-5663

# SYNTHESE DES MARKIERUNGSVORLÄUFERS UND DER REFERENZVERBINDUNG FÜR (R)-[<sup>18</sup>F]FE1-MDL 100907

M Herth, M Piel, V Kramer, F Rösch

Institute of Nuclear Chemistry, Johannes Gutenberg-University Mainz, D-55128 Mainz, Germany

**Einleitung:** [<sup>11</sup>C]MDL 100907 kann als selektiver Antagonist des Serotoninrezeptors 5-HT<sub>2A</sub> eingesetzt werden, um via PET physiologische und biochemische Vorgänge gezielt im serotonergen System zu untersuchen. Hierbei sind vor allem Depressionen, Schizophrenie und andere psychiatrische Störungen zu nennen, welche vom 5-HT<sub>2A</sub> Rezeptorsystem mitbeeinflusst.

**Motivation:** Racemisches [<sup>18</sup>F]FE1-MDL 100907 konnte in jüngster Zeit in unserem Arbeitskreis in hoher radiochemischer Ausbeute (~ 80%) synthetisiert werden. Erste autoradiographische Versuche zeigten viel versprechende Ergebnisse. Aus der Literatur ist jedoch bekannt, dass die Affinitäten der R-Derivate ungefähr um den Faktor 100 besser sind als die der S-Enantiomere. Daher war es ein Ziel dieser Arbeit einen Nitro-markierungsvorläufer des (R)-[<sup>18</sup>F]FE1-MDL 1009078 sowie die dazugehörige Referenzverbindung zu synthetisieren, um eine [<sup>18</sup>F]Fluorethylierung zu ermöglichen.

**Experimentelles:** Das benötigte Edukt p-Fluorphenylethylbromid wurde nach Suter et al.<sup>1</sup> synthetisiert. Die eigentliche Synthesestrategie für den Vorläufer nach Ullrich et al.<sup>2</sup> startet mittels der Überführung eines Esters in ein Keton. Dabei wird zunächst ein Weinrebamid gebildet, das mit dem aromatischen Anion des TBDPS-Guajacols das mittelst n-Butyllithium hergestellt wird, zum gewünschten Keton reagiert. Anschließend wird mit NaBH<sub>4</sub> zum sekundären Alkohol reduziert, der in einer fraktionierenden Kristallisation in die gebildeten Enantiomere aufgespalten werden können. Durch eine Kondensationsreaktion wird (R)-MDL 105725 hergestellt. Die abschließende Fluorethylierung mit Bromfluorethan wird in DMF durchgeführt, um das Endprodukt (R)-FE1-MDL 1009078 zu erhalten (siehe Abb.1).

**Ergebnisse und Diskussionen:** Die enantioselektive Synthese des (R)-MDL 105725 verlief in einer Gesamtausbeute von > 13%. Das Endprodukt (R)-FE1-MDL 100907 konnte in einer Ausbeute von 27% dargestellt werden. Die Auftrennung der Enantiomere erfolgte über eine diastereomere Salzbildung mit (R)- bzw. (S)-Weinsäurederivaten. Dabei konnte einer guten

optischen Reinheit hergestellt werden. Hingegen schlug die Synthese des S-Derivates fehl.

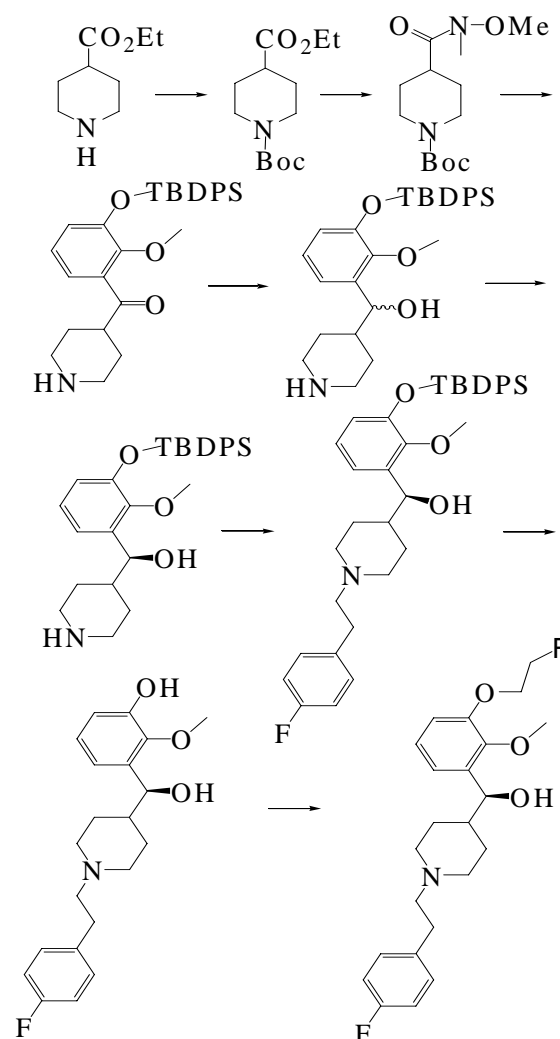


Abb.1: Synthese des (R)-FE1-MDL 100907 und seines Vorläufers (R)-MDL 105725

**Ausblick:** In naher Zukunft soll eine [<sup>18</sup>F]Fluorethylierung mit Hilfe von [<sup>18</sup>F]FETos durchgeführt werden.

## Literatur:

- <sup>1</sup> Suter CM, Weston AW (1941); Some fluorinated amine of the pressor type. J. Am. Chem. Soc., 63: 602-605
- <sup>2</sup> Ullrich T, Rice K (2000); A practical synthesis of the serotonin 5HT<sub>2A</sub> receptor antagonist MDL 100907, its enantiomer and their 3-phenolic derivatives as precursors for [<sup>11</sup>C]labeled PET ligands. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 8: 2427-243

# NOVEL SYNTHESIS OF [<sup>18</sup>F]FE1-MDL 100907, A POTENTIAL 5-HT<sub>2A</sub> ANTAGONIST

M Herth, M Piel, P Riß, F Rösch

Institute of Nuclear Chemistry, Johannes Gutenberg-University Mainz, D-55128 Mainz, Germany

**Introduction:** Serotonergic 5-HT<sub>2A</sub> receptors are of central interest in the pathophysiology of schizophrenia and other diseases<sup>1</sup>. The serotonergic receptor antagonist [<sup>11</sup>C]MDL 100907 shows high affinity and selectivity for 5-HT<sub>2A</sub> receptors *in vitro* and *in vivo*<sup>2</sup>. The K<sub>i</sub> values are more than 100 fold higher for other receptors such as 5-HT<sub>2C</sub>, α<sub>1</sub>, D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>. It has also been proposed that the selectivity of [<sup>11</sup>C]MDL 100907 is better than the selectivity of [<sup>18</sup>F]altanserin<sup>3</sup>. Nevertheless, up to now any <sup>18</sup>F-derivatives of MDL 100907 exist. The aim of this study was to develop <sup>18</sup>F-analogs of MDL 100907.

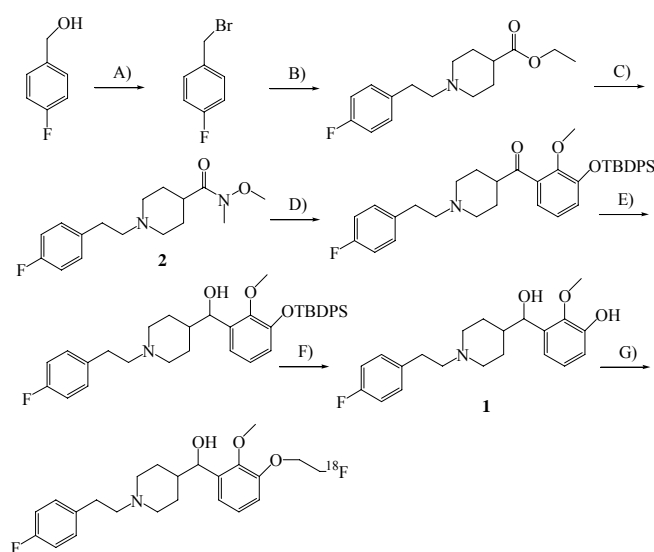
**Experimental:** The synthetic route for the <sup>18</sup>F-labelling precursor MDL 105725 (**1**) via a key transformation of an ester to a keton via a Weinreb-amide intermediate (**2**) was carried out as published by Huang et al. (1999)<sup>2</sup> with some modifications. The fluoroalkylation of the precursor was conducted in dry DMF by addition of sodium hydride and 1-bromo-2-fluoroethane (Fig. 1). The [<sup>18</sup>F]fluoroalkylation of MDL 105725 was carried out with [<sup>18</sup>F]FETos, produced in a self-made module, in dry DMF at 100°C and in less than 15 minutes (Fig. 2). The final compound **4** [<sup>18</sup>F]FE1-MDL 100907 ([3-(2-[<sup>18</sup>F]fluoro-ethoxy)-

2-methoxy-phenyl]-{1-[2-(4-fluoro-phenyl)-ethyl]-piperidin-4-yl}-methanol) was purified by HPLC (ET 250/8/4 Nucleosil ® 5 C<sub>18</sub>; MeCN / H<sub>2</sub>O 40:60, R<sub>f</sub>= 8.68 min).

**Results and Discussion:** Synthesis of the precursor MDL 105725 was carried out in yields of > 15%, whereas the final product FE1-MDL 100907 (**3**) was obtained in 40% yield. The labelled compound [<sup>18</sup>F]FE1-MDL 100907 (**4**) could be obtained in > 80% yield. Separation of the compounds, i.e. MDL 105725 (R<sub>f</sub>= 4.6 min), [<sup>18</sup>F]FETos (R<sub>f</sub>= 19.2 min) and [<sup>18</sup>F]FE1-MDL100907 (R<sub>f</sub>= 8.7 min ) via HPLC was very efficient.

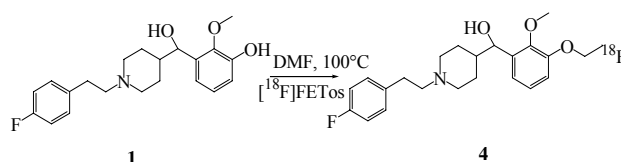
**Conclusion:** The new labelled compound [<sup>18</sup>F]FE1-MDL 100907 was synthesized in high radiochemical yields of about 80% and high purity. In addition, an enantioselective synthesis is underway as in the case of MDL 100907 the R-enantiomer shows a 100-fold higher affinity to the 5-HT<sub>2A</sub> receptor subtype<sup>4</sup>. Autoradiographic experiments and evaluation of FE1-MDL 100907 and [<sup>18</sup>F]FE1-MDL 100907 are planned.

Figure 1: Syntheses of FE1-MDL 100907 and MDL 105725



A) PBr<sub>3</sub>, Toluene B) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMF C) Me(MeO)NH HCl, EtMgBr, THF D) n-BuLi, THF, TBDPS-guajacol E) NaBH<sub>4</sub>, MeOH F) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MeOH, H<sub>2</sub>O G) [<sup>18</sup>F]FETos, DMF, 100°C

Figure 2: Radiosynthesis of [<sup>18</sup>F]FE1-MDL 100907



<sup>1</sup> Kristiansen et al. (2005), Binding Characteristics of the 5-HT<sub>2A</sub> Receptor Antagonists Altanserin and MDL 100907, *Synapse* 58: 249 - 257

<sup>2</sup> Huang et al. (1999), An Efficient Synthesis of the Precursors of [<sup>11</sup>C]MDL 100907 Labeled in Two Specific Positions, *J. Labelled Cpd.* 42: 949 - 957

<sup>3</sup> Meltzer et al. (1998), Serotonin in Aging, Late-Life Depression, and Alzheimer's Disease, *Neuro-psychopharmacology* 18: 407 - 430

<sup>4</sup> Heinrich et al. (2006), 1-(1-Phenethylpiperidin-4-yl)-1-phenylethanols as Potent and Highly Selective 5HT<sub>2A</sub> Antagonists, *Chem. Med. Chem.* 1: 245-255



# SYNTHESIS AND RADIOLABELLING OF N<sup>5</sup>-[<sup>18</sup>F]FLUOROETHYL-PIRENZEPINE AND ITS METABOLITE N<sup>5</sup>-[<sup>18</sup>F]FLUOROETHYL-LS 75

P J Riß<sup>1</sup>, F Debus<sup>2</sup>, V Soskic<sup>3</sup>, A Schrattenholz<sup>3</sup>, H Lüddens<sup>2</sup>, F Rösch<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Kernchemie, Universität Mainz, 55128 Mainz, Germany;

<sup>2</sup>Psychiatrische Klinik und Poliklinik, Universität Mainz, 55131 Mainz, Germany;

<sup>3</sup>ProteoSys AG, 55129 Mainz, Germany

## Introduction:

Pirenzepine **3**, namely 11-[2-(4-methyl-piperazin-1-yl)-acetyl]-5,11-dihydro-benzo[e]pyrido[3,2-b][1,4]diazepin-6-one has originally been developed as M<sub>1</sub> selective muscarinic antagonist. In vivo, **3** is metabolised to LS-75 **4** 5,11-dihydro-benzo[e]pyrido[3,2-b][1,4]diazepin-6-one. The latter compound was found to be a moderate inhibitor of PARP, an enzyme directly related to e.g. neuronal signal transduction and in particular to the regulation of key events in apoptotic cascades. Moreover we were interested to investigate this second Pirenzepine-related mode of action on a physiological level<sup>[2]</sup>. Our aim was to synthesise appropriate <sup>18</sup>F-fluorinated analogues of **3** and **4** in order to provide the tools for an in vivo PET-study in healthy Sprague-Dawley rats of these potentially beneficial side effects of **3**, which are beyond pure M<sub>1</sub> antagonism.

## Experimental:

**3** and **4** were prepared via a modified procedure published elsewhere<sup>[1]</sup>. Alkylation with 2-fluoroethyl bromide afforded reference compounds **1** and **2**. **3** and **4** were labeled with 2-[<sup>18</sup>F]fluoroethyl tosylate. [<sup>18</sup>F]-**1** and [<sup>18</sup>F]-**2** were isolated, purified by HPLC and formulated in PBS prior to application.

For autoradiography, brain sections from adult, male Sprague-Dawley rats were used. Sections were preincubated in assay buffer (50 mM Tris/HCl buffer, pH 7.5, containing 120 mM NaCl). Nonspecific binding was determined using 100 µM of pirenzepine.

## Results and Discussion:

**3** and **4** were synthesised and labeled with 2-[<sup>18</sup>F]fluoroethyltosylate in radiochemical yields of 30 ± 5 % after 20 min. Autoradiographic studies on rat brain sections showed high unspecific binding. Assay conditions therefore need further refinement. Nonetheless, specific uptake in the thalamus could be detected. Displacement of [<sup>18</sup>F]-**1** by 100 µM pirenzepine hints on no significant deviation in binding by fluoroalkyl-derivatives compared to the parent compound.

## Conclusion:

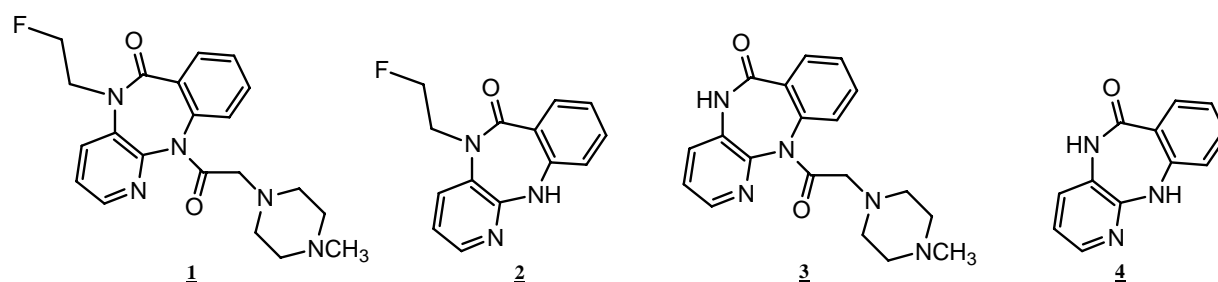
After autoradiographic evaluation, [<sup>18</sup>F]-**1** and [<sup>18</sup>F]-**2** can now be utilised in small animal PET studies using Sprague-Dawley rats.

## Acknowledgement:

The authors wish to thank Dr. Kurt Hamacher for his advice regarding separation of [<sup>18</sup>F]-**1** and [<sup>18</sup>F]-**2** from DMSO on cation exchange resins.

## References

- 1 Holzgrabe U. et al. Tetrahedron 59 (2003) 781 ff
- 2 Schrattenholz A. et al. Current Topics in Medicinal Chemistry 6 (2006), 663 ff



# RADIOLABELLING OF A NEW GROUP OF TRACERS FOR PET IMAGING OF CB1 CANNABINOID RECEPTORS

P. Christ<sup>2</sup>, A. Reid<sup>1</sup>, A. Makriyannis<sup>3</sup>, A. Zvonok<sup>3</sup>, S. J. Gatley<sup>3</sup>, J. S. Fowler<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Brookhaven National Laboratory, Department of Chemistry, Upton, NY, USA

<sup>2</sup>Johannes Gutenberg-Universität, Fachbereich Chemie, Mainz

<sup>3</sup>Northeastern University, Boston, MA, USA

**Introduction:** Two different cannabinoid receptors have been characterized: CB1 which is mainly located in the neural tissue and in the peripheral tissues and CB2 which is mainly found in the peripheral tissues. Many papers have been published stating that endocannabinoids and cannabinoids play an essential role in many central and peripheral disorders, for example in neuropsychiatric or in mood and anxiety disorders.

The best known agonist for CB receptors is the  $\Delta^9$ -tetrahydrocannabinol ( $\Delta^9$ -THC) which originates from the hemp plant, *cannabis sativa*. This compound has been used for medicinal and intoxicating purposes since very early times. The plant and its extracts are best known as cannabis, hashish or marijuana. The pleasurable subjective effects of marijuana smoking include euphoria, feelings of tranquillity and altered perceptions.

Some early attempts to localize the CB receptors using radiolabelled agonists and antagonists were carried out by S. John Gatley at Brookhaven National Laboratory, NY in the mid-90s. Baboon SPECT studies, mouse brain dissection studies and *ex vivo* autoradiography in rat brain demonstrated rapid passage of [<sup>123</sup>I]AM281 into the brain after intravenous injection, appropriate regional brain specificity of binding and reduction of binding after treatment with SR141716A.

From these early compounds many other new ones were developed. Instead of a pyrazole system like in AM281, AM4975 employs an indole system as its main functional group.

**Methods:** <sup>11</sup>CH<sub>3</sub>I was produced in the 6" grid target at the EBCO cyclotron with the GE Box in line. The <sup>11</sup>CH<sub>3</sub>I was condensed using dry ice/acetonitrile cooling into the reaction vessel containing 1 mg precursor AM4964 in 0.3 ml DMF/DMSO 3:1 v/v. The mixture was then heated for 5 min at 100°C in an oil bath.

The mixture was diluted with 1 ml of the HPLC solvent and then injected onto the column. After having collected the product, the solvent was evaporated under vacuum. The specific activity of the product was determined by comparing the mass of the product (obtained from the standard curve) and the total radioactivity collected in the product peak.

[<sup>11</sup>C]AM4975 was injected intravenously into an adult female baboon (*papio anubis*). The baboon was anaesthetized with ketamine and isoflurane prior to examination and was put on a respirator for the length of the scans. Right before the injection of the radiotracer, a transmission scan of the baboon's brain was performed.

**Results:** The overall synthesis time was 80 min including a 20 min cyclotron irradiation. Beam time for the baboon runs was always 20 min and yielded into an average activity of 2.8 mCi of final product in MIV. The average total mass was around 9.9 nmol and the specific activity at EOB was 6.2 mCi. The average radiochemical yield was 40.7%. [<sup>11</sup>C]AM4975 shows a fast uptake into the brain. Several brain structures show a high uptake of AM4975. Only 2.04% of the labelled compound stayed unbound from plasma proteins. Besides the normal baboon study, a blocking study using AM281 injected 5 min prior to injection of the radiotracer was performed. Figure 1 shows an overview with the different axes. Figure 2 shows the time/activity curve for [<sup>11</sup>C]AM4975.

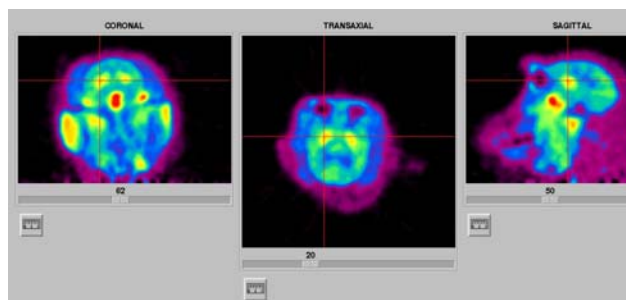


Fig. 1: PET scan of [<sup>11</sup>C]AM4975 in a female baboon showing specific uptake.

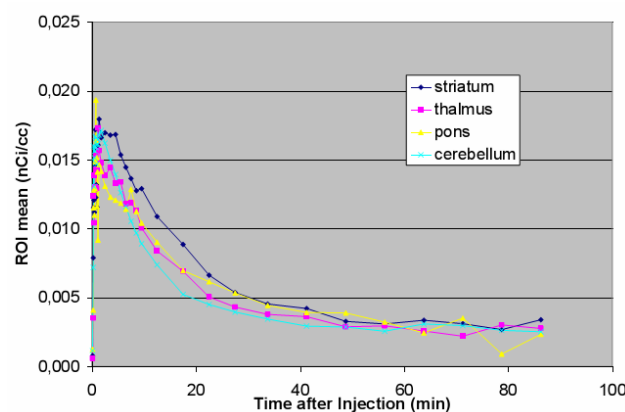


Fig. 2: Uptake kinetics of [<sup>11</sup>C]AM4975.

**Conclusions:** AM4975 is easily methylated according to the developed procedure. Although more than half of the activity stuck to the Millipore in the beginning, this problem could be solved by using some ethanol in the end to rinse the Millipore. The yield was always enough to perform a baboon study. PET images show a rapid uptake and clearance from the baboon brain including the cerebellum, pons, putamen and the thalamus.

Supported by DOE and DAAD

# LABELLING OF STILBENE DERIVATIVES FOR PET STUDIES OF AMYLOID PLAQUE

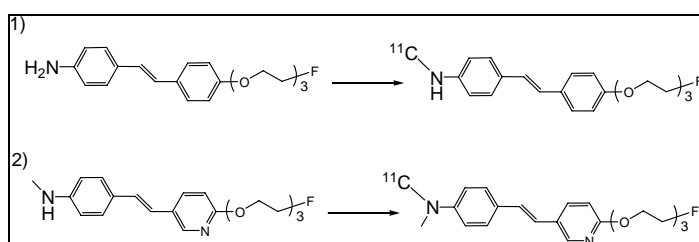
J.S. Fowler<sup>1</sup>, S.Wessmann<sup>2</sup>, A. Reid<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Brookhaven National Laboratory, Chemistry Department, Upton, NY, USA

<sup>2</sup>Johannes-Gutenberg-Universität, Fachbereich Biomedizinische Chemie, Mainz

**Introduction:** The <sup>11</sup>C-methylation of two stilbene derivatives as potential diagnostic imaging agents binding to amyloid plaques in Alzheimer's disease (AD) was studied.

Different methylation pathways were applied in order to produce the labelled 4'-fluoroethoxy-stilbene precursor (1 and 2).



To determine the stilbene binding character towards A $\beta$ -plaque, Positron Emission Tomography (PET) imaging was planned.

**Methods:** The precursors were provided by Hank Kung. The standard curves were performed successfully by HPLC in order to determine yields. For methylation, [<sup>11</sup>C]methyl iodide and [<sup>11</sup>C]methyl triflate were used. The cold and hot synthesis were made with a precursor excess of 5:1 over methyl triflate. In addition, a methyl iodide carrier-added hot run was performed. The radioactivity was measured by the well counter (Picker) directly after reaction and after HPLC, when the hot fraction was eluted from the column.

**Results:** The hot reaction with <sup>11</sup>C-methyl iodide failed at 100°C without using a base with 2 and 3 min beam time. Because the aromatic amine is relatively non-basic, both TBAF and NaH were also used without success. Even when the amount of NaH was increased and the temperature raised to 120°C, no labelled product was detected. Thus, the methylation was modified and [<sup>11</sup>C]-methyl triflate instead of methyl iodide was used as methylation agent. In the cold reactions, [1] seems to be more reactive than [2] which needs to be verified. Cold product of [1] with MeI and [2] with methyl triflate were obtained although no NaH was added. The base-added cold reactions show a high yield of [1] and [2] when using methyl iodide in excess. The same reaction conditions were applied with [<sup>11</sup>C] methyl iodide but no labelling occurred. According to the fact that product synthesized under cold reaction but the same reaction conditions did not work to receive hot product, a carrier-

added reaction with methyl iodide and [2] was performed.

The second carrier-added hot run was successful but only a small amount of labelled product was detected.

**Conclusion:** Different methylation pathways were applied in order to produce the labelled 4'-fluoroethoxystilbene, but although successful in the cold reaction, neither methyl iodide nor methyl triflate as methylation agents were successful to synthesize the labelled product. Because it was just working in the cold reaction, this could indicate a competing reaction in the hot runs (possibly an impurity produced in the cyclotron target) that prevents synthesizing product in the non-carrier-added reaction. Although methyl triflate shows very high reactivity to form product in shorter reaction time, with a smaller amount of precursor and lower reaction temperature, the stilbene compounds did not react as expected.

Future studies are needed to systematically investigate the methylation of these precursors as well to determine what is really suppressing the labelling reaction.

## References:

- Chandra R, Kung M, Kung H. Design, synthesis, and structure-activity relationship of novel thiophene derivatives for  $\beta$ -amyloid plaques imaging. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2001;16: 1350-1352
- Zhang W F-18 Stilbenes as PET Imaging Agents for Detecting  $\beta$ - Amyloid Plaques in the Brain *J. Med. Chem.* 2005; 48: 5980-88
- Kung H Novel Stilbenes as Probes for Amyloid Plaques. *J. Am. Chem. Soc.* 2001; 123: 12740-41
- Ono M C-11-labeled stilbene derivatives as A $\beta$ -aggregate-specific PET imaging agents for Alzheimer's disease *Nuc. Med. Biol.* 2003; 30: 565-71

Supported by US Department of Energy and the DAAD.

# LABELLING OF (DOTA)<sub>n</sub>-OCTROETIDE DERIVATIVES WITH <sup>68</sup>Ga

N. Loktionova<sup>1</sup>, D. Storch<sup>2</sup>, K.P. Zhernosekov<sup>1</sup>, H. Mäcke<sup>2</sup>, F. Rösch<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Institute of Nuclear Chemistry, University of Mainz, Mainz, Germany  
<sup>2</sup>Radiological Chemistry University Hospital Basel, Switzerland

**Introduction:** Radiometal(III)labelled peptidic derivatives of somatostatin provide substantial impact in nuclear medicine diagnosis and therapy. Recently, <sup>68</sup>Ga has contributed to the molecular imaging of endocrine tumors mainly using DOTA-octreotide derivatives. An important characteristic of positron emitting <sup>68</sup>Ga is its availability via the <sup>68</sup>Ge/<sup>68</sup>Ga radionuclide generator system. However, the specific activities achieved both by conventional or microwave-supported heating are limited. Further increase in specific activities might be achieved by introducing (DOTA)<sub>n</sub>-octreotide derivatives with n=2 or 4. In this study, the labelling yields, kinetics and specific activities of DOTA-octreotide, (DOTA)<sub>2</sub>-Lys-Sar<sub>5</sub>-octreotate (DS94), (DOTA)<sub>4</sub>-ap<sub>3</sub>-octreotate (DS72) and (DOTA)<sub>4</sub>-ap<sub>3</sub>-sar<sub>5</sub>-octreotate (DS112) with <sup>68</sup>Ga have been investigated.

**Experimental:** The peptides were synthesised on solid phase using the Fmoc strategy. pentasarcosine was used as primary spacer and aminopropylglycine(apg) to introduce divalency and tetravalency. DOTA was coupled as the tris(tBu) ester. After full assembly the peptide was cyclised on the resin, cleaved and deprotected followed by HPLC-purification.

Pre-concentration and purification of the initial <sup>68</sup>Ge/<sup>68</sup>Ge generator eluate was performed utilizing a miniaturized column with organic cation exchanger resin (50 W-X8 200-400 mesh) and HCl / acetone media. The purified fraction was used for labelling of DOTA-octreotate derivatives.

First, various amounts of 3.5, 7.0, 10.5, 14.0 nmol of DOTA-Tyr<sup>3</sup>-octreotide (DOTATOC) were used. Next, 3.5 nmol of (DOTA)<sub>n</sub> (n=2, 4) peptides, 3.5 nmol each were compared. Labelling was performed at 100 °C for up to 15 min using pure water / aqueous HCl solution and pH 2.3. Reaction yields were determined using TLC.

**Results and Discussion:** SPPS gave < 10% overall yield of n=2 and n=4 DOTA derivatives. Reproducible and high yields for <sup>68</sup>Ga-labelling of DOTATOC are obtained using 15 µg and 20 µg after 3 to 10 min reaction time, for example. At amounts of 5 µg (3.5 nmol), yields are significantly lower even at 15 min reaction time. For (DOTA)<sub>n</sub> derivatives at 3.5 nmol, both yields and kinetics of <sup>68</sup>Ga labelling improve according to the number of chelators. Specific activities increase by factors of about 2 (n=2) and 3 (n=4) at 3, 10 and 15 min reaction time, and of about 2-3 (n=2) and 5-6 (n=4) at 1 min, respectively.

**Conclusions:** Labelling of DOTATOC is defined by its amount and its kinetics. At low peptide amounts, <sup>68</sup>Ga labelling yields are low due to the amounts of metallic impurities present [Fig. 1].

This is compensated by an increasing number of DOTA chelators per peptide. Labelling yields, kinetics and specific activities are higher if compared to n=1 analogs. Provided that binding affinities and pharmacokinetics of the (DOTA)<sub>n</sub>-octreotide derivatives (n=2 or 4) are adequate, these derivatives are superior [Fig. 2].

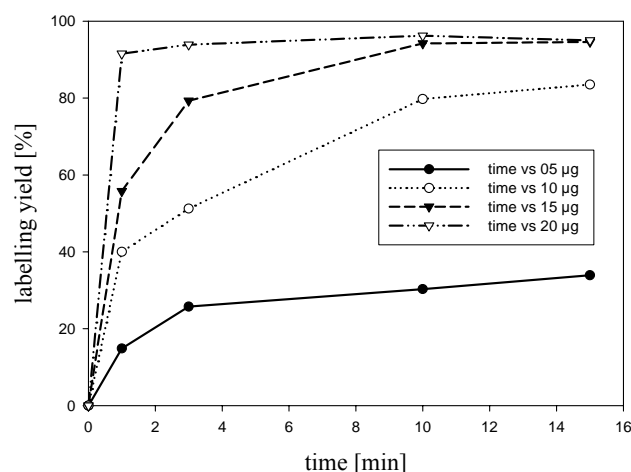


Fig 1: <sup>68</sup>Ga-labelling yields depending on the mass of DOTA-TOC (1 µg / µl volume concentrations)

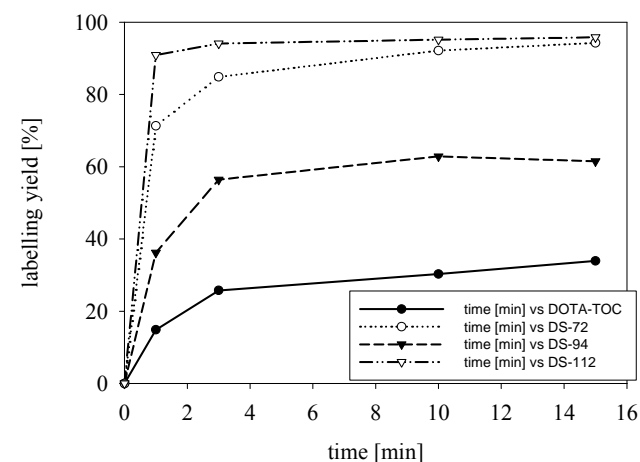


Fig 2: <sup>68</sup>Ga-labelling yields for (DOTA)<sub>n</sub> derivatives at constant 3.5 nmol, depending on the number n of DOTA chelators per peptide

# SYNTHESE EINES BIFUNKTIONELLEN CHELATORS MIT UNIVERSELL KONJUGIERBAREN FUNKTIONEN FÜR DIE MARKIERUNG MIT $^{68}\text{Ga}$

P J Riß<sup>1</sup>, J Peters<sup>2</sup>, F Rösch<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Kernchemie, Universität Mainz, 55128 Mainz;

<sup>2</sup>Institut für Organische Chemie und Katalyse, TU Delft, Julianalaan 136, 2628 BL Delft, Niederlande

## Einführung und Ziele:

$^{68}\text{Ga}$  besitzt durch seine leichte Verfügbarkeit als Generatorkern ein bemerkenswertes Potential für die klinischen Anwendungen der PET. Für die verstärkte Anwendung  $^{68}\text{Ga}$ -markierter Verbindungen in der klinischen Diagnostik wäre es wünschenswert, eine möglichst universelle Markierungschemie mit einer großen Zahl wichtiger Targetingvektoren (TV) zu kombinieren. Für die Markierung mit  $^{68}\text{Ga}$  haben sich bislang die Chelatkomplexe NOTA und DOTA etabliert, die die Konjugation mit einem TV ermöglichen. Aufgrund Affinitäts-steigernder Effekte sollen nun mehrere TV in einem Molekül vereint werden.

## Experimenteller Teil:

Cyclen **1** wurde bei pH 2-3 selektiv in den Positionen 1 und 7 mit Benzoyloxycarbonylchlorid geschützt. Durch Alkylierung der freien Stickstoffe mit tert-Butyl Bromacetat und die anschließende Hydrierung an Pd/C wurde 1,7-tBu-DO2A **4** in 86% Ausbeute erhalten. Anschließend wurde **4** mit 4-Nitrobenzylbromid alkyliert und zum Anilin **6** reduziert. Durch Reaktion von **6** mit 2 eq. Thiophosgen konnte **7** in einer Ausbeute von 65% über 6 Stufen erhalten werden.

## Ergebnisse und Diskussion:

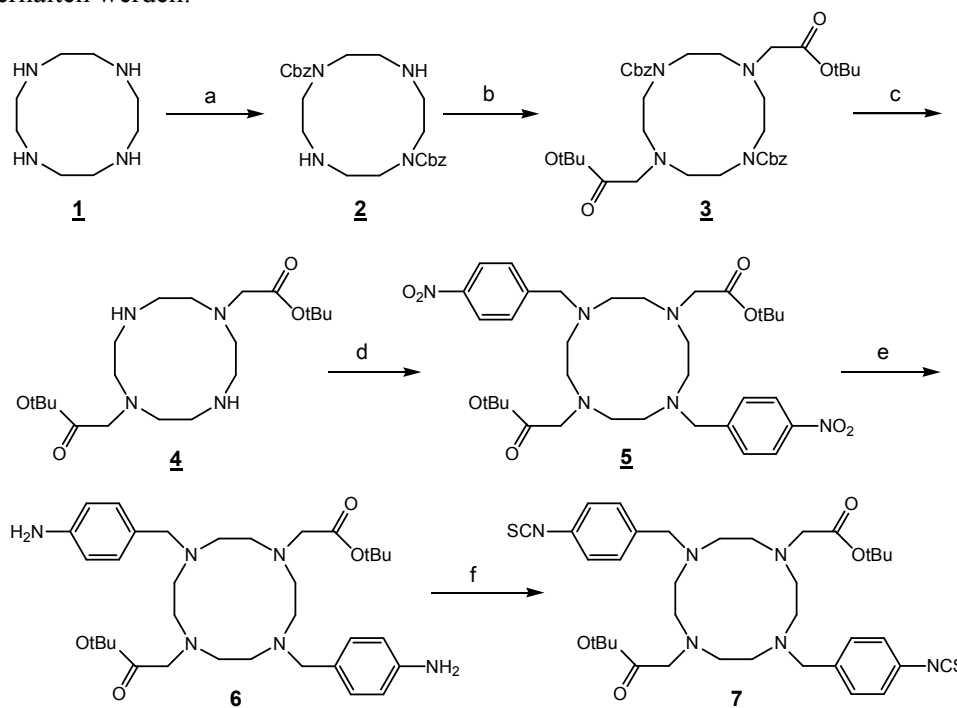
Mit 1,7-bis-tert-Butoxycarbonylmethyl-4,10-bis-(4-isothiocyanato-benzyl)-1,4,7,10-tetraaza-cyclododecan **7** wurde ein bifunktionaler Chelator in guter Ausbeute synthetisiert, der zwei reaktive Isothiocyanatfunktionen enthält. Diese lassen sich unter milden Bedingungen mit Hydroxyl-, Amino- oder Mercaptogruppen umsetzen. Somit wurde ein Chelator erhalten, der sich mit geringem Aufwand mit einem breiten Spektrum verschiedener Biomoleküle konjugieren lässt.

## Fazit:

Die hier erstmalig synthetisierte Verbindung **7** kann in weiterführenden Arbeiten mit verschiedenen interessanten Biomolekülen gekoppelt, mit  $^{68}\text{Ga}$  markiert und evaluiert werden, ohne für jeden TV einen eigenen bifunktionalen Chelator darstellen zu müssen.

## Referenzen:

- [1] Kovacs, Zoltan; Sherry, A. Dean; J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1995), (2), 185 f.



# RADIOAKTIVE MARKIERUNG VON PROTOPORPHYRIN IX, HAEMATOPORPHYRIN UND MESO-TETRAPHENYLPORPHYRIN MIT [<sup>68</sup>Ga]GaCl<sub>3</sub>

P J Riß<sup>1</sup>, F-P Montforts<sup>2</sup>, F Rösch<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut fuer Kernchemie, Universitaet Mainz, Mainz, Germany, 55128;

<sup>2</sup>Institut für Organische Chemie, Universität Bremen

## Einführung:

Polypyrrrol-Makrozyklen besetzen eine essentielle Funktionen in der Biochemie des Lebens. So sind beispielsweise Magnesiumkomplexe der Bakteriochlorine (Chlorophyll) Grundlage der Photosynthese und somit Grundlage für natürliche Kohlehydrate. Vitamin B12 enthält Cobalamin, dessen Hauptbestandteil der Cobaltkomplex des Corrins darstellt. Im menschlichen Körper erfüllen Polypyrrrole verschiedenste Aufgaben, z.B. Cytochrom P 450, als Metall(Kupfer-)komplexe in den aktiven Zentren wichtiger Oxidoreduktasen oder als Sauerstoff-tragende Funktion des Haemoglobins.<sup>[2]</sup>

Aufgrund ihrer sehr selektiven Aufnahme in Tumorgewebe erscheinen Radiogallium-markierte Polypyrrrole als geeignete Radiotracer für die Tumordiagnostik. In Zusammenarbeit mit Prof. Montforts vom Organisch Chemischen Institut der Universität Bremen sollen eine Reihe asymmetrischer Polypyrrrole, die bereits eine hohe selektive Aufnahme in Tumorgewebe gezeigt haben<sup>[1,3]</sup>, markiert und am Kleintier-PET-Scanner im Tiermodell untersucht werden.

## Experimenteller Teil:

400 µl des Generatoreluats wurden in einem offenen PTFE-Reaktor unter Rühren zum Sieden erhitzt und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in 500 µl trockenem MeOH/Chloroform aufgenommen und auf 60°C

temperiert. Anschließend wurden 100 µl einer molaren Lösung der Verbindungen **1-3** in MeOH/Chloroform zugegeben. Mit Hilfe einer DC-Kapillare wurden in Abständen von 1, 3, 5, 7 und 10 Minuten Aliquote aus der Reaktionslösung entnommen und Dünnschicht-chromatographisch auf Kieselgel, Cellulose und Aluminiumoxid ausgewertet.

## Ergebnisse und Diskussion:

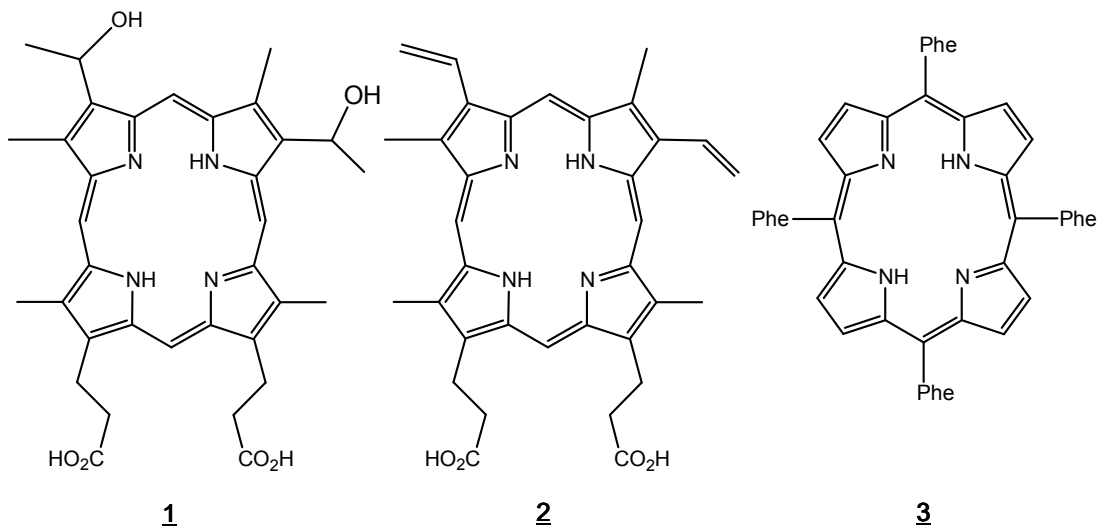
**1**, **2** und **3** wurden als Vorarbeit für weiterführende Untersuchungen mit [<sup>68</sup>Ga]GaCl<sub>3</sub> markiert. Dabei wurden sowohl geeignete Markierungsbedingungen als auch eine Radioanalytik mittels RadioDC etabliert.

## Schlussfolgerung:

Die am Beispiel der Modellverbindungen entwickelten Bedingungen können nun auf komplexere Analogverbindungen übertragen werden. Dadurch können die neuen Polypyrrrole im Tiermodell evaluiert und auf ihre Eignung als Tumortracer untersucht werden.

## Referenzen:

- [1] Kusch, Kirk; Toellner, Elke; Linche, Anngret; Montforts, Franz-Peter *Angewandte Chemie, International Edition* (1995), 34(7), 784-7
- [2] *Porphyrin Handbook* (2000)
- [3] Montforts, Franz-Peter; Glasenapp-Breiling, Martina *Progress in Heterocyclic Chemistry* (1998), 10, 1 ff.



# MARKIERUNG PHOSPHONATHALTIGER KOMPLEXLIGANDEN MIT $^{68}\text{Ga}$

M. Fellner, P. Riß, N. Loktionova, K. Zhernosekov, F. Rösch  
 Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Zur molekularen Diagnostik bei Knochenmetastasen gibt es verschiedene Ansätze.  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Phosphonat für SPECT wird bereits eingesetzt. Interessant wäre ein Ansatz für die PET, wobei der  $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ -Generator neu diskutiert werden kann. Phosphonathaltige Moleküle bieten einen idealen Angriffspunkt an die Apatitstruktur und gleichermaßen die Möglichkeit, Gallium-68 bei geeigneter Ligandstruktur zu komplexieren. Somit eröffnet sich ein Weg zur Darstellung geeigneter Generator-basierter PET-Tracer zur Skelettdiagnostik. Des Weiteren sollen Eigenschaften der Komplexbildung von offenkettigen und makrozyklischen Liganden, sowie Unterschiede der Komplexbildung von im Molekül Inneren gegenüber freien Phosphonatgruppen untersucht werden.

**Methodik:** Gallium-68 ( $T_{1/2} = 68$  min) bietet als Tochternuclid von Germanium-68 mit 270 Tagen Halbwertszeit eine kosteneffiziente und gut verfügbare Quelle zur Markierung biochemisch interessanter Moleküle.

$^{68}\text{Ge}$  wird auf einer Titandioxid-Phase fixiert. Mittels 0,1 M HCl wird  $^{68}\text{Ga}$  eluiert und auf einem sauren Kationenaustauscher immobilisiert. Fremdionen wie Zink, Eisen und Titan sowie eventueller Germaniumdurchbruch werden mit einer HCl-sauren Acetonlösung (N1) abgetrennt, um anschließend Gallium-68 mit 400  $\mu\text{L}$  einer zweiten salzsauren Acetonlösung (N2) vom Kationenaustauscher zu eluieren.

Zur Markierung werden die Liganden EDTMP, DOTP und DO3AP-ABn in 400  $\mu\text{L}$  Na-HEPES-Puffer unter Zusatz der Generatorlösung N2 mittels Variation von Reaktionszeit, Temperatur, pH-Wert und eingesetzter Ligandstoffmenge eingesetzt.

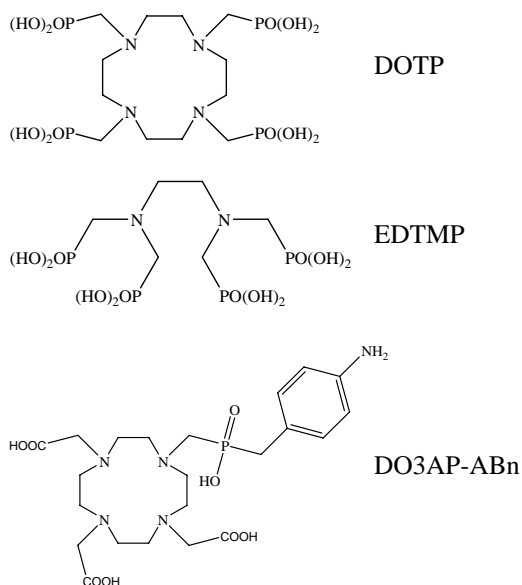


Abb.1: verwendete Liganden für  $^{68}\text{Ga}$ -Markierung

**Ergebnisse:** Die Elution des Gallium-68 vom Generator mit anschließender Aufreinigung und Aufkonzentration des Eluats ist innerhalb von 5 min durchführbar. Die Markierung findet bei Temperaturen von 25 bis 60  $^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 2 bis 10 min in einem Gesamtvolumen von 800  $\mu\text{L}$  statt. Dabei werden die Liganden in nanomolaren Stoffmengen eingesetzt. Die radiochemische Ausbeuten betragen 50 % für  $^{68}\text{Ga}$ -DOTP und 95 % für  $^{68}\text{Ga}$ -EDTMP und  $^{68}\text{Ga}$ -DO3AP-ABn.

Die Analytik erfolgt durch Radio-DC auf Cellulosepapier (Schleicher & Schüll 589/5) mit 2 unterschiedlichen Laufmitteln (A: Wasser : Ethanol : Pyridin – 4:2:1; B: isotonische Natriumchloridlösung). Eine Variation des pH-Werts erbrachte für  $^{68}\text{Ga}$ -DOTP keine höheren Ausbeuten.

Für weitere Untersuchungen ist eine Abtrennung des  $^{68}\text{Ga}$ -DOTP-Komplexes vom nicht komplexierten  $^{68}\text{Ga}$  notwendig. Hierzu kann der bereits bei der Aufreinigung des Eluats verwendete Kationenaustauscher benutzt werden, der nahezu quantitativ das freie Gallium aus der Reaktionslösung zurückhält, während der Komplex passieren kann.

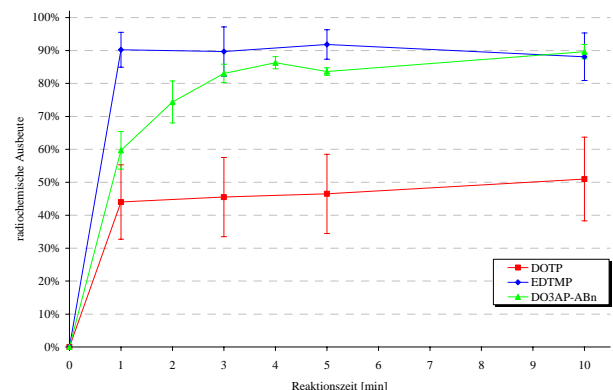


Abb.2: Radiomarkierung der Liganden DOTP (rot), EDTMP (blau) und DO3AP-ABn (grün) bei Raumtemperatur in Na-HEPES-Puffer.

**Schlussfolgerung:** Die Darstellung der Komplexe geschieht innerhalb von 20 min nach ab Generatorelution mit einer ligandspezifischen radiochemischen Ausbeute zwischen 50 und 95 %. Die Abtrennung des  $^{68}\text{Ga}$ -DOTP-Komplexes vom nicht komplexierten Gallium kann innerhalb 1 min durchgeführt werden.

## Literatur:

[1] M. Fellner, Diplomarbeit, Institut für Kernchemie, 2007

# LABELING OF AN ANTI-VEGF MONOCLONAL ANTIBODY WITH RADIOACTIVE ARSENIC ISOTOPES

M. Jahn<sup>1</sup>, P. Bouziotis<sup>2</sup>, M. Jennewein<sup>1</sup>, A. L. Harris<sup>3</sup>, A. D. Varvarigou<sup>2</sup>, F. Rösch<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Nuclear Chemistry, Johannes Gutenberg-University Mainz, Germany

<sup>2</sup>Institute of Radioisotopes and Radiodiagnostics, N.C.S.R. Demokritos, Athens, Greece

<sup>3</sup>Molecular Oncology Laboratory, University of Oxford, Oxford, United Kingdom

**Introduction:** The inhibition of tumor-induced angiogenesis is an emerging therapeutic strategy in clinical oncology aiming at halting cancer progression by suppressing tumor blood supply. One of the better-defined factors, involved in the angiogenesis process, is vascular endothelial growth factor (VEGF). Tumor-derived VEGF is a new target in the design of anticancer medicines, since blocking VEGF with the adequate monoclonal antibody may block tumor development. VG76e, an anti-VEGF monoclonal antibody, has been labeled with <sup>124</sup>I, <sup>99m</sup>Tc, <sup>153</sup>Sm and <sup>177</sup>Lu for tumor detection using SPECT/PET imaging [1], with encouraging results which warrant the need for further investigation using other radionuclides. Since the enrichment of antibodies in tumor tissue is a slow process, covering several days, radionuclides with a long physical half-life are necessary to assess their pharmacokinetics. Recently, <sup>72</sup>As and <sup>74</sup>As have been identified as positron emitting radionuclides with long physical half-lives of 26 h and 17.4 d, respectively [2].

**Experimental:** The labeling of proteins with radioactive arsenic isotopes is based on their high affinity to free -SH groups. As a direct method, the reduction of disulfides of the antibody was performed via TCEP\*HCl (tris(2-carboxyethyl)phosphine hydrochloride). The number of created -SH groups was estimated before each labeling experiment. The modified antibody VG76e was directly incubated with an ethanolic solution of nca [<sup>72/74/77</sup>As]AsI<sub>3</sub> at 37°C for 30 minutes.

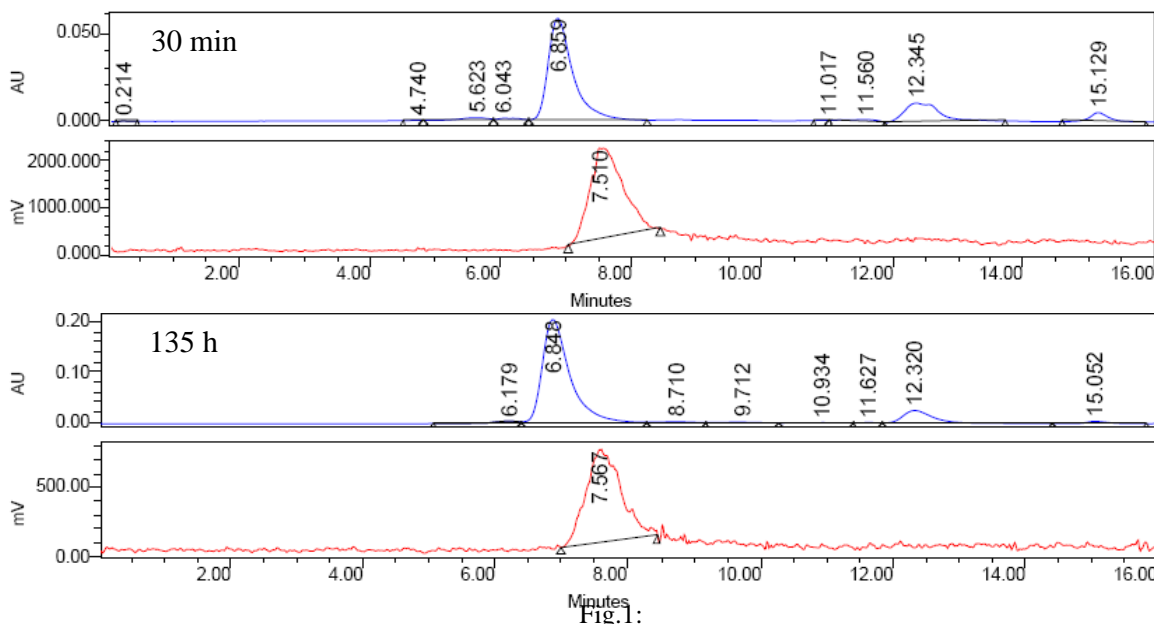
The labeling of VG76e was optimized with reactor produced nca <sup>77</sup>As. The labeling yields were determined by SEC-HPLC. Purification of VG76e was performed by gel-filtration.

**Results and Discussion:** The direct method of endogenous disulfide reduction with TCEP\*HCl was optimized. The resulting number of -SH groups was 4 per antibody for the direct method. Labeling was quantitative at 37°C and 30 min. The stability of a purified antibody fraction was monitored over 100 h in PBS buffer and BSA containing solution and showed no loss of activity. The immunoreactivity has not yet been tested.

**Conclusion:** A method for the labeling of VG76e with arsenic isotopes has been optimized with nca <sup>77</sup>As to give quantitative yields after 30 minutes reaction time at 37°C. The label is stable in vitro for more than 100 h. The in vivo evaluation of VG76e will be performed with <sup>72</sup>As or <sup>74</sup>As labeled antibody via small animal PET.

## References:

1. Collingridge D.R., Carroll V.A., et al., Cancer Research, 62, pp 5912-5919 (2002).
2. Bouziotis, P., Fani, M., et al., Anticancer Research, 23/3A, pp 2167-2171 (2003).
3. Jennewein M., et al., Applied Radiation and Isotopes, 63(3), p 343-351 (2005).



SEC-HPLC (1 ml PBS / min) after 30 min and 135 h. VG76e detection at 6.8 min (UV) and 7.5 min



# SYNTHESE VON *CLOSO*-BORAN-KONJUGIERTEN TYR<sup>3</sup>-OCTREOTAT-DERIVATEN

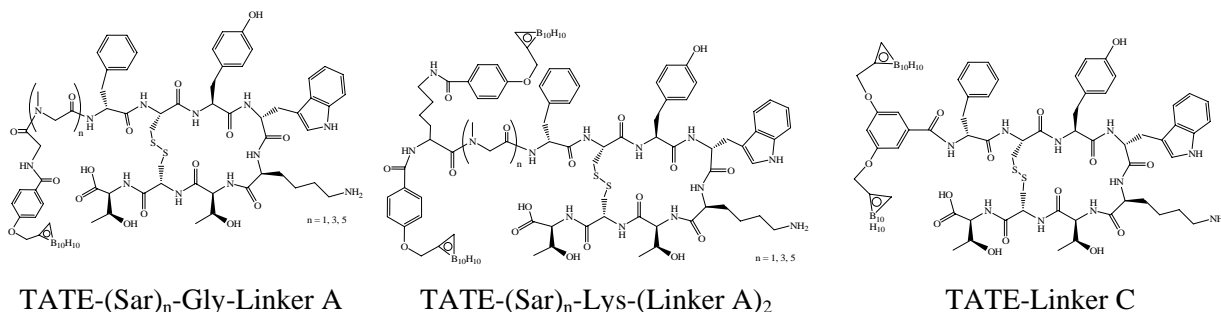
T. Betzel, T. Heß, F. Rösch

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg–Universität, Fritz Strassmann-Weg 2, 55128 Mainz

**Einleitung:** In der Bor-Neutronen-Einfang-Therapie (BNCT) wird ein mit <sup>10</sup>B angereichertes Pharmakon in der betreffenden Tumorzelle angereichert und anschließend mit Neutronen bestrahlt. Durch die einsetzende Kernreaktion des <sup>10</sup>B wird durch die entstehenden ionisierenden Strahlen die selektive zellschädigende Wirkung ausgelöst<sup>1</sup>. Da bei vielen Tumoren bestimmte Rezeptoren überexprimiert werden, kann man geeignete, hochaffine Verbindungen als Tumor-Targeting-Vektoren (TTV) für den entsprechenden Rezeptor nutzen. Durch Kopplung der TTV mit einem Borcluster kann eine Anreicherung des <sup>10</sup>B im erkrankten Gewebe erreicht werden.

Es wurden verschiedene *closo*-Boran-konjugierte Tyr<sup>3</sup>-Octreotat-Derivate synthetisiert, wobei das *closo*-Borancluster über ein geeignetes Linkermolekül an das Tyr<sup>3</sup>-Octreotat (TATE) als TTV gekoppelt wurde. Desweiteren wurde durch die Einführung eines Spacers verschiedener Länge der Abstand von dem carboranylierten Linker und dem TATE variiert, um so eine Erhöhung der Affinität zum Rezeptor zu erzielen<sup>2</sup>.

**Experimentelles:** Zunächst wurde das TATE mit Hilfe der Merrifield-Festphasensynthese aus den Aminosäuren aufgebaut. Parallel dazu wurden zwei verschiedene carboranylierte Linkermoleküle, die 4-O-Methylencarboranyl-benzoesäure (Linker A) und die 3,5-Bis-(O-methylencarboranyl)-benzoesäure (Linker C), synthetisiert. Schließlich wurden die dargestellten Linkermoleküle mit dem TATE auf der festen Phase umgesetzt, abgespalten und mit Hilfe semipräparativer HPLC aufgereinigt. Das synthetisierte TATE wurde zudem mit einem Spacer variabler Länge weiter umgesetzt. So wurden Derivate mit n = 1, 3 und 5 Sarcosineinheiten sukzessive an dem TATE gekoppelt und jeweils im finalen Reaktionsschritt mit Glycin verknüpft. An die freie Aminogruppe des Glycins erfolgte die Kopplung mit dem Linker A. In einer zweiten Versuchsreihe wurde die letzte Aminosäure des Spacers durch Lysin ersetzt, welche zwei freie Aminogruppen trägt. So konnten jeweils zwei Äquivalente des Linkers pro TATE-Derivat eingeführt werden. Alle Verbindungen wurden auch hier mittels semipräparativer HPLC aufgereinigt.



**Ergebnisse:** Die Gesamtausbeuten der Linkermoleküle betragen 43 % (Linker A) bzw. 28 % (Linker C). Die Gesamtausbeute für die Kopplung von Linker A an das TATE betrug 36 %, wobei die Umsetzung mit dem Linker C mit 9 % Ausbeute verlief. Die Verbindungen der Struktur TATE-(Sar)<sub>n</sub>-Gly-Linker A (mit n = 1, 3, 5) wurden mit 21 %, (n = 1), 22 % (n = 3) und 18 % (n = 5) Ausbeute erhalten. Auf Grund der anspruchsvollen Sterik sanken die Ausbeuten für die TATE-(Sar)<sub>n</sub>-Lys-(Linker A)<sub>2</sub>-Struktur (mit n = 1, 3, 5) auf 4 % (n = 1) und 3 % (n = 3), wobei die Darstellung der Verbindung mit n = 5 nicht mehr rein in entsprechender Ausbeute gelang.

Im Anschluss an diese Arbeit wurden durch externe Partner (Prof. J.C. Reubi, Division of Cell Biology and Experimental Cancer Research Institute of Pathology, University of Bern) die Affinitäten der

erhaltenen Verbindungen zu diversen hsstr-Subtypen *in vitro* bestimmt. Besonders die Verbindung der Struktur TATE-(Sar)<sub>5</sub>-Gly-Linker A erwies sich mit einer Affinität im niedrigen nanomolaren Bereich als äußerst viel versprechend. Desweiteren konnte die Affinitätsstudie das Spacerkonzept bestätigen, da die Affinität mit steigender Spacerlänge zunahm. Im Idealfall können diese Verbindungen die Eignung für die BNCT bestätigen.

## Referenzen

- <sup>1</sup> C.H. Hsieh, H.M.Liu, J.J. Hwang, H.E. Wang, J.J. Kai; Appl Rad Isot, **2006**, *64* (3), p. 306 – 314
- <sup>2</sup> D. Storch, J.S. Schmitt, C. Waldherr, J. Chen, E. Tóth, A.E. Merbach, J.C. Reubi, H.R. Mäcke; COST D18 workshop, Athens, **2004**

# AUTORADIOGRAPHISCHE EXPERIMENTE AN RATTENHIRNSCHNITTEN MIT DEM RADIOLIGANDEN [<sup>18</sup>F]DDIC1

A. Bauman<sup>1</sup>, F. Debus<sup>3</sup>, M. Piel<sup>1</sup>, S. Höhnemann<sup>1</sup>, M. Jansen<sup>5</sup>, G. Dannhardt<sup>2</sup>, H. Lüddens<sup>3</sup>, F. Rösch<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, Fritz-Strassmann-Weg 2, 55128 Mainz

<sup>2</sup>Institut für Pharmazie, Johannes Gutenberg-Universität, Staudingerweg 5, 55128 Mainz

<sup>3</sup>Psychiatrische Klinik und Poliklinik, Johannes Gutenberg-Universität, Untere Zahlbacher Str. 8, 55131 Mainz

<sup>5</sup>Department of Physiology & Biophysics, Albert Einstein College of Medicine, Yeshiva University, New York, USA

Um den Einfluss der Blut-Hirn-Schranke auszuschließen und um die Verteilung des NMDA-Rezeptors in diskreten Hirnarealen nachzuweisen, wurden autoradiographische Versuche mit dem Radioliganden [<sup>18</sup>F]DDIC1 (IC<sub>50</sub>= 81 nm, logP= 2,07) an Hirnschnitten ausgewachsener, gesunder, männlicher Sprague-Dawley Ratten durchgeführt. Die gesunden Tiere wurden dekapitiert, die Gehirne sofort entnommen, in gekörntem Trockeneis eingefroren und bis zur Bearbeitung bei -80°C gelagert. Die Gehirne wurden seriell koronar (10 µm) mit einem Kryostat (Leica, Jung CM3000) bei -15°C geschnitten, direkt auf Objektträger aufgezogen und bei -80°C aufbewahrt.

Die Schnitte, welche zuvor mit einer hydrophoben Markierung (PAP Pen) umrandet worden sind, wurden auf einer mit Eis gefüllten Kristallierschale in Inkubationspuffer Tris-HCl + 120 mM NaCl (pH 7,5) für 20 min vorinkubiert. 125 µL des Radioliganden (680 kBq / 0,8 mL Puffer) wurden mit 125 µL Puffer verdünnt, auf die Hirnschnitte pipettiert und bei +4°C für 60 min inkubiert. Für die Verdrängungsexperimente wurden die endogenen Liganden Glycin und Kynurensäure verwendet, welche als 200 µM Glycin- bzw. 20 µM Kynurensäurelösung (125 µL) an Stelle der Pufferlösung zum Verdünnen der Radioligandlösung verwendet wurden. Die Schnitte wurden jeweils für 15 sec mit eiskaltem Inkubationspuffer gespült und kurz in destilliertes Wasser getaucht. Die Schnitte wurden für 20 sec vorsichtig trocken gefönt und anschließend auf einem Amersham General Purpose Phosphor Screen (Storm) bei RT für 17,5 h exponiert und ausgelesen. Die Auswertung der Bilddaten erfolgte mit ImageQuant (Molecular Dynamics, Version 5,2)

Die in Abbildung 1 dargestellte Gesamtbindung des Radioliganden zeigt Areale hoher Anreicherung im Cortex, den Thalamuskernen und im Cerebellum. Im NMDA-reichen Hippocampus wurden allerdings nur geringe Bindungsanteile vorgefunden.

Zur Deutung des Resultats gilt zu bedenken, dass der NMDA-Rezeptor einen heteromeren Komplex, zusammengesetzt aus NR1- und NR2-Untereinheiten, darstellt und die synthetisierte Verbindung zur Klasse der Liganden der Glycin-Bindungsstelle zählt. Durch das ubiquitäre Vorhandensein der NR1-Untereinheit, welche die Glycin-Bindungsstelle trägt und für einen funktionstüchtigen Rezeptor notwendig ist, kann man damit sehr schwer eine definierte Aussage über Subtypspezifische Verteilungen treffen.

Man kann jedoch erkennen, dass die Areale verstärkter Anreicherung (Cortex und Cerebellum) jene sind, die eine hohe Dichte der häufig vorkommenden Untereinheiten NR2 A bzw. NR2 B aufweisen, was im Einklang mit

Literaturdaten zur Rezeptorverteilung der einzelnen Untereinheiten im Gehirn von Nagetieren steht [1].

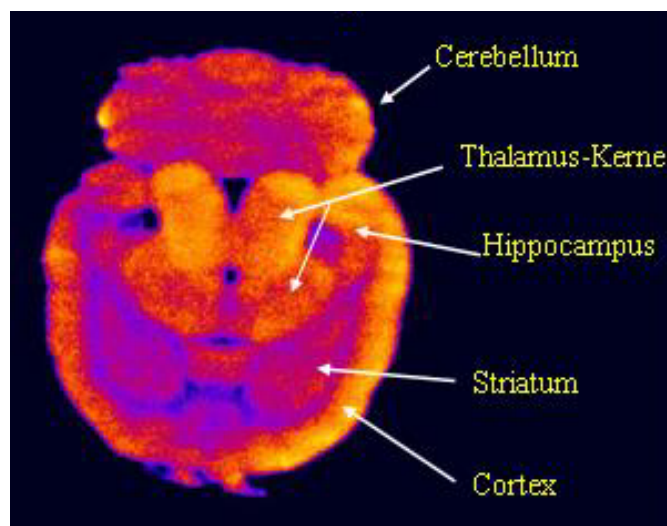


Abb. 1: Anreicherung von [<sup>18</sup>F]DDIC1 im Rattenhirn (Gesamtbindung)

Um den Anteil der spezifischen Bindung zu bestimmen, wurden Verdrängungsexperimente mit den endogenen Liganden Glycin und Glutamat durchgeführt. Diese resultierten in einer nur geringen spezifischen Bindung des Radioliganden [<sup>18</sup>F]DDIC1, trotz sehr guter *in vitro*-Daten [2,3].

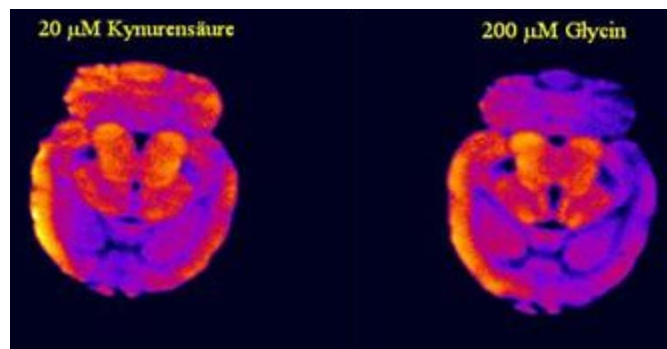


Abb. 2: Verdrängungsexperiment mit den endogenen Liganden Kynurensäure (20 µM) und Glycin (200 µM)

1. D. J. Goebbel, M. S. Poesch, Mol. Brain. Res. 69, 164-170 (1999)
2. Bauman, A. et al.; Statusreport IAk PET, 2004
3. Bauman, A. et al.; Statusreport IAk PET, 2005

# SYNTHESIS, $^{18}\text{F}$ -LABELING AND EVALUATION OF $\alpha_5$ -SUBTYPE-SELECTIVE GABA<sub>A</sub>-RECEPTOR-LIGANDS

T. Capito<sup>1</sup>, F. Debus<sup>2</sup>, M. Piel<sup>1</sup>, H. Lüddens<sup>2</sup>, F. Rösch<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Nuclear Chemistry, University of Mainz and <sup>2</sup>Department of Psychiatry, University of Mainz

**Introduction:** The visualization and quantification of the  $\alpha_5$ -subunit of the GABA<sub>A</sub>-receptor by PET may allow a better diagnosis and therapy control of miscellaneous neurological disorders, e.g. Alzheimer's disease (AD) and posttraumatic stress disorder (PTSD).  $\alpha_5$ -Subtype-selective GABA<sub>A</sub>-receptor ligands also provide an opportunity to give a deeper understanding of the important processes of learning and memory. 7,8,9,10-tetrahydro-(7,10-ethano)-1,2,4-triazolo[3,4-a]phthalazine<sup>[1]</sup> seems to be a promising lead structure for those new ligands, especially for PET tracers, which allow non-invasive measurement of ligand biodistribution and accumulation kinetics related to GABA<sub>A</sub>-receptor studies in the living brain.

**Experimental:** A novel series of 6-(6-fluoropyridine-2-yl)methoxy-7,8,9,10-tetrahydro-(7,10-ethano)-1,2,4-triazolo[3,4-a]phthalazine derivatives TC 07-TC12 were synthesized in a multi-step organic synthesis [Fig.1].

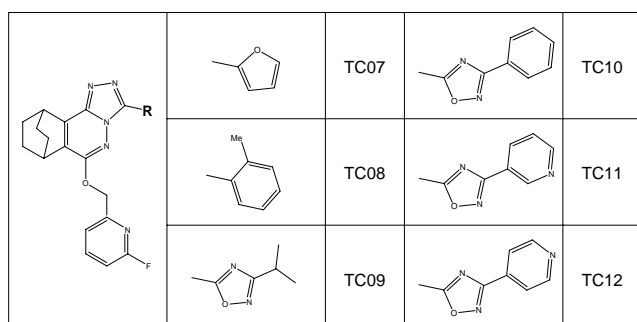


Fig.1: Synthesized derivatives TC07-TC12

The reference substances were evaluated in receptor binding assays and by autoradiography of [ $^3\text{H}$ ]Ro15-4513 binding against increasing concentrations of the synthesized derivatives.

The corresponding precursors for  $^{18}\text{F}$ -syntheses were built in a multi-step-synthesis. The subsequent  $^{18}\text{F}$ -labeling was achieved by direct  $^{18}\text{F}$ -fluorination via nucleophilic substitution using [ $^{18}\text{F}$ ]fluoride.

**Results and Discussion:** For the fluoro-reference compounds, both binding assays and autoradiographic data showed nanomolar affinities ( $K_i$ ) and a very high selectivity for the  $\alpha_5$ -subunit of the GABA<sub>A</sub>-receptor. Autoradiographic data indicate a dose dependent selective displacement of the radioligand from  $\alpha_5$ -subunit containing GABA<sub>A</sub>-Receptors. Figure 2 shows the displacement of [ $^3\text{H}$ ]Ro15-4513 with increasing concentrations of compound TC12. For the most relevant compounds, the  $^{18}\text{F}$ -labeling reactions were optimized in terms of temperature, time of reaction and precursor concentration.

**Conclusion:** The experiments identified the synthesized substances to be potent substrates concerning the  $\alpha_5$ -subtype of the GABA<sub>A</sub>-receptor. Based on the obtained results so far, *ex vivo* and *in vivo* small-animal-studies using PET will be carried out next. Thus, new and highly selective PET-ligands for imaging the  $\alpha_5$ -subunit in cell studies and in *ex vivo* and *in vivo* small-animal-studies using PET might soon be available.

## References:

<sup>[1]</sup> L.J. Street et al., J Med Chem 47 (2004), 3642-57

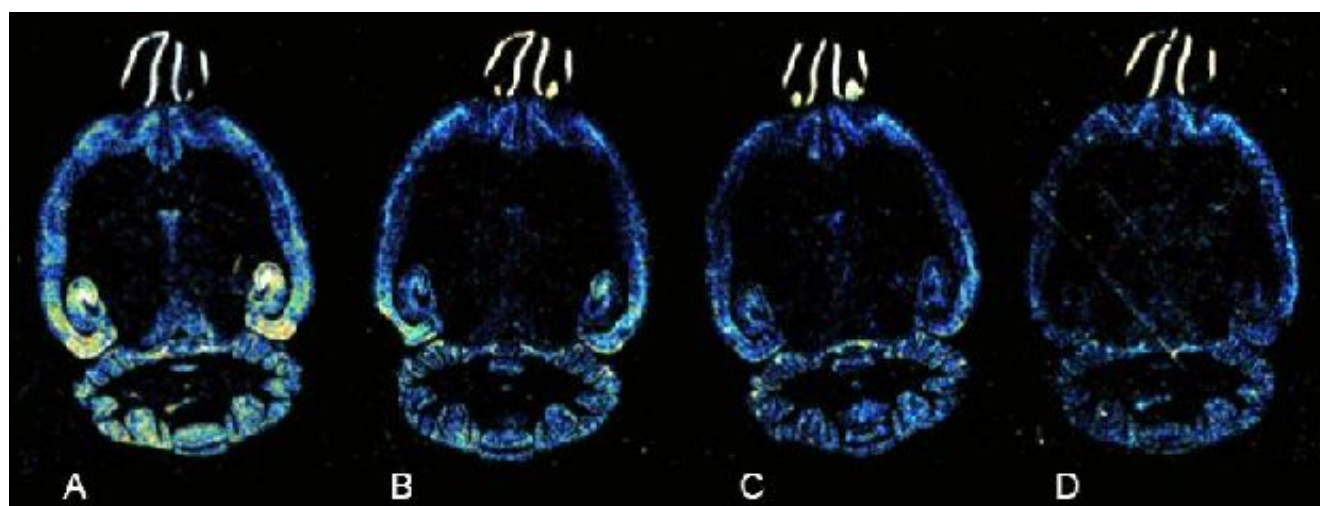


Fig.2: Autoradiography of [ $^3\text{H}$ ]Ro 15-4513

A: total binding of radioligand, B: 20 nM TC12, C: 200 nM TC12, D: 2000 nM TC12

**POTENTIELLE PET-LIGANDEN FÜR  $\alpha$ 5-UNTEREINHEITEN  
ENTHALTENDE GABA<sub>A</sub> REZEPTOREN:  
*in vitro* BINDUNG AN HETEROLOG EXPRIMIERTE GABA<sub>A</sub>  
REZEPTORSUBTYPEN**

Fabian Debus<sup>1</sup>, Tanja Capito<sup>2</sup>, Markus Piel<sup>2</sup>, Frank Rösch<sup>2</sup> und Hartmut Lüddens<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Klinik für Psychiatrie, <sup>2</sup>Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Die Eigenschaften von fünf Substanzen mit einer potentiellen Selektivität für den  $\alpha$ 5-Rezeptorsubtyp der GABA<sub>A</sub>/Benzodiazepinrezeptoren (GBR) wurden *in vitro* auf ihre Verdrängungseigenschaften gegenüber [<sup>3</sup>H]Ro15-4513 als markiertem Liganden getestet. Dafür wurden  $\alpha$ i $\beta$ 3 $\gamma$ 2 (i= 1-6) Untereinheitenkombinationen eingesetzt, die in HEK 293 Zellen heterolog exprimiert wurden. Alle Substanzen leiten sich von publizierten Substanzen ab (van Niel et al., 2005), die derart modifiziert wurden, dass sie für eine schnelle Einführung einer [<sup>18</sup>F]ethyl-Gruppe geeignet sind.

	<b>K<sub>i</sub>[nM]</b>		
	<b>TC07</b>	<b>TC08</b>	<b>TC10</b>
$\alpha$ 1 $\beta$ 3 $\gamma$ 2	>1000	>1000	>1000
$\alpha$ 2 $\beta$ 3 $\gamma$ 2	198	>1000	>1000
$\alpha$ 3 $\beta$ 3 $\gamma$ 2	131	>1000	>1000
$\alpha$ 4 $\beta$ 3 $\gamma$ 2	334	506	>1000
$\alpha$ 5 $\beta$ 3 $\gamma$ 2	10	>1000	>1000
$\alpha$ 6 $\beta$ 3 $\gamma$ 2	>1000	>1000	>1000

Tabelle 1: K<sub>i</sub>-Werte für TC07, TC08 und TC10 gegenüber [<sup>3</sup>H]Ro15-4513 an GBR der Untereinheitenkombinationen  $\alpha$ i $\beta$ 3 $\gamma$ 2 (i= 1-6). Die K<sub>i</sub>-Werte wurden aus den IC<sub>50</sub>-Werten mit Hilfe der Cheng-Prusoff-Gleichung (Cheng and Prusoff, 1973) berechnet.

	<b>K<sub>i</sub>[nM]</b>	
	<b>TC11</b>	<b>TC12</b>
$\alpha$ 1 $\beta$ 3 $\gamma$ 2	>1000	>1000
$\alpha$ 2 $\beta$ 3 $\gamma$ 2	112	31
$\alpha$ 3 $\beta$ 3 $\gamma$ 2	335	56
$\alpha$ 4 $\beta$ 3 $\gamma$ 2	188	38
$\alpha$ 5 $\beta$ 3 $\gamma$ 2	17	3,9
$\alpha$ 6 $\beta$ 3 $\gamma$ 2	>1000	>1000

Tabelle 2: K<sub>i</sub>-Werte für TC11 und TC12 gegenüber [<sup>3</sup>H]Ro15-4513 an GBR der Untereinheitenkombinationen  $\alpha$ i $\beta$ 3 $\gamma$ 2 (i= 1-6). Die K<sub>i</sub>-Werte wurden aus den IC<sub>50</sub>-Werten mit Hilfe der Cheng-Prusoff-Gleichung (Cheng and Prusoff, 1973) berechnet.

Die Substanzen TC08 und TC10 sind offensichtlich auf Grund ihrer geringen Affinität für den weiteren Einsatz uninteressant. TC12 weist zwar die höchste Affinität gegenüber  $\alpha$ 5 $\beta$ 3 $\gamma$ 2-Rezeptoren auf, hat aber zu  $\alpha$ 2 $\beta$ 3 $\gamma$ 2-Rezeptoren nur eine um den Faktor 8 verringerte Affinität, während TC07 das größte Differential zu allen anderen Rezeptorsubtypen aufzeigt. Diese Daten würden eine Präferenz für weitere Analysen in der Reihenfolge TC07-TC12-TC11 unterstützen.

**Experimentelles:**

Human Embryonic Kidney (HEK) 293-Zellen werden mit der Calciumphosphat-Methode (Chen and Okayama, 1987) transfiziert. Die eingesetzte DNA-Konzentration ist für jede Untereinheit optimiert (Lüddens and Korpi, 1997). Die Zellen werden abgerntet und eine grobe Membranfraktion hergestellt (Lüddens et al., 1994). Die Bestimmung der IC<sub>50</sub>-Werte erfolgte mit > 7 Konzentrationen der TC-Substanzen in Gegenwart von 6 nM [<sup>3</sup>H]Ro15-4513 nach Inkubation für 60 min auf Eis mit nachfolgender Trennung von gebundenem und freiem Liganden über eine Glasfasermembran. Die verbleibende Radioaktivität wurde in einem Szintillationszähler bestimmt.

Literatur:

- Chen C, Okayama H (1987) High-efficiency transformation of mammalian cells by plasmid DNA. *Mol Cell Biol* 7:2745-2752.
- Cheng YC, Prusoff WH (1973) Relationship between the inhibitory constant (K<sub>i</sub>) and the concentration of inhibitor which causes 50 per cent inhibition (IC<sub>50</sub>) of an enzymatic reaction. *Biochem Pharmacol* 22:3099-3108.
- Lüddens H, Korpi ER (1997) Methods for Transient Expression of Hetero-Oligomeric Ligand-Gated Ion Channels. In: *Methods in Molecular Biology* (Challiss RAJ, ed), pp 55-63. Totowa, NJ, USA: Humana Press Inc.
- Lüddens H, Seeburg PH, Korpi ER (1994) Impact of  $\beta$  and  $\gamma$  variants on ligand-binding properties of  $\gamma$ -aminobutyric acid type A receptors. *Mol Pharmacol* 45:810-814.
- van Niel MB, Wilson K, Adkins CH, Atack JR, Castro JL, Clarke DE, Fletcher S, Gerhard U, Mackey MM, Malpas S, Maubach K, Newman R, O'Connor D, Pillai GV, Simpson PB, Thomas SR, MacLeod AM (2005) A New Pyridazine Series of GABA<sub>A</sub>  $\alpha$ 5 Ligands. *J Med Chem* 48:6004-6011.



# POTENTIELLE PET-LIGANDEN FÜR $\alpha 5$ -UNTEREINHEITEN ENTHALTENDE GABA<sub>A</sub> REZEPTOREN: HIRNREGIONSPEZIFISCHE KOMPETITION DER [<sup>3</sup>H]Ro15-4513 BINDUNG

Fabian Debus<sup>1</sup>, Tanja Capito<sup>2</sup>, Markus Piel<sup>2</sup>, Frank Rösch<sup>2</sup> und Hartmut Lüddens<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Klinik für Psychiatrie, <sup>2</sup>Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Die Eigenschaften der Substanz TC07 (Debus et al., 2007) mit Selektivität für den  $\alpha 5$ -Rezeptorsubtyp der GABA<sub>A</sub>/Benzodiazepinrezeptoren (GBR) wurden *in situ* auf ihre Eigenschaft als Kompetitor von [<sup>3</sup>H]Ro15-4513 an Rattenhirnschnitten eingesetzt, um die differentielle Effektivität des Liganden auf verschiedene GBR-Subtypen unter nativen Bedingungen zu evaluieren.

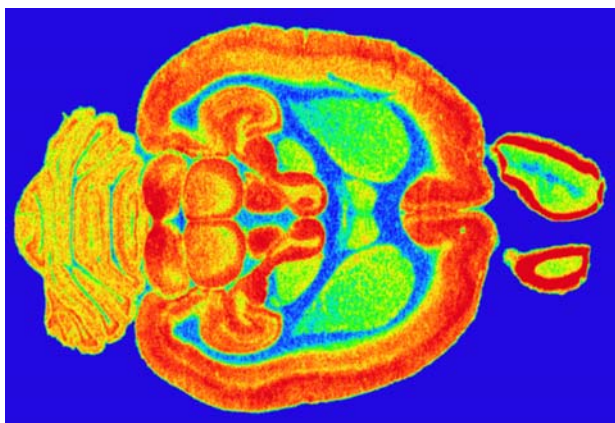


Abbildung 1: Falschfarbendarstellung der Bindung von 6 nM [<sup>3</sup>H]Ro15-4513 an einen Rattenhirnschnitt. Blau ist die geringste Bindung, rot die höchste. Deutlich erkennbar ist die hohe Dichte der GBR im Cortex und im Cortex des Bulbus olfactorius (dunkelrot), während der Thalamus relativ arm an diesen Rezeptoren ist (gelblichgrün).

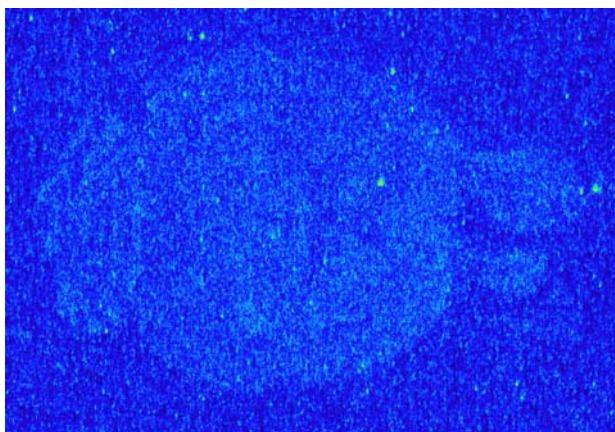


Abbildung 2: Falschfarbendarstellung der Bindung von 6 nM [<sup>3</sup>H]Ro15-4513 in Anwesenheit von 10 µM Flumazenil an einen Rattenhirnschnitt. Blau ist die geringste Bindung, rot wäre die höchste. Zwar ist der Schnitt noch schemenhaft erkennbar, aber nur ein Bruchteil der Gesamtbindung (Abb. 1).

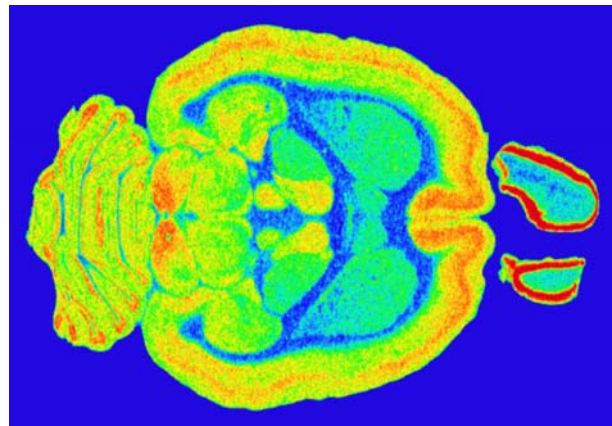


Abbildung 3: Falschfarbendarstellung der Bindung von 6 nM [<sup>3</sup>H]Ro15-4513 in Gegenwart von 3 µM TC07 an einen Rattenhirnschnitt. Blau ist die geringste Bindung, rot die höchste. Die hohe Dichte der GBR im Cortex ist im Vergleich zu Abb. 1 deutlich reduziert, aber nicht so stark wie im Hippocampus. Der Cortex des Bulbus olfactorius ist immer noch stark gefärbt, während die Bindung im Thalamus sich nicht wesentlich geändert zu haben scheint (grünlich).

Unsere Ergebnisse deuten darauf hin, dass TC07 auch unter nativen Bedingungen zwischen verschiedenen GBR-Subtypen zu differenzieren vermag und die Quotienten der  $K_i$ -Werte ausreichen, um insbesondere  $\alpha 5$ -enthaltende Rezeptoren im Hippocampus darzustellen.

## Experimentelles:

Sprague-Dawley-Ratten wurden durch Dekapitation getötet, ihre Hirne schnell entnommen und bei -80°C eingefroren. Es wurden 15 µm dicke sagittale Schnitte in einem Kryostaten hergestellt, luftgetrocknet und bei -80°C bis zur Benutzung aufbewahrt. Zur Ligandenautoradiographie wurden die Schnitte aufgetaut und nach Präinkubation mit einem Puffer der 6 nM [<sup>3</sup>H]Ro15-4513 mit oder ohne eines Kompetitors (s. Bildunterschriften) für 60 min auf Eis inkubiert. Danach wurden die Schnitte dreimal 60 sek in Puffer gewaschen und kurz in H<sub>2</sub>O getaucht. Eine tritiumsensitive Folie wurde 60 h mit den Schnitten exponiert und in einem Phosphoscanner (Fuji) ausgelesen. Die digitalen Intensitätsdaten wurden falschfarbencodiert.

## Literatur:

Debus F, Capito T, Piel M, Rösch F, Lüddens H (2007) Potentielle PET-Liganden für  $\alpha 5$ -Untereinheiten enthaltende GABA<sub>A</sub> Rezeptoren: *in vitro* Binding an heterolog exprimierte GABA<sub>A</sub> Rezeptorsubtypen. Statusreport 2005/2006 des IAK-PET.

# POTENTIELLE PET-LIGANDEN FÜR $\alpha 5$ -UNTEREINHEITEN ENTHALTENDE GABA<sub>A</sub>-REZEPTOREN: EFFEKT AUF GABA-INDUZIERTE STRÖME VON GABA<sub>A</sub>-REZEPTORSUBTYPEN

Fabian Debus<sup>1</sup>, Tanja Capito<sup>2</sup>, Markus Piel<sup>2</sup>, Frank Rösch<sup>2</sup> und Hartmut Lüddens<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Klinik für Psychiatrie, <sup>2</sup>Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Die Eigenschaften der Substanz TC07 (Debus et al., 2007) mit Selektivität für den  $\alpha 5$ -Rezeptorsubtyp der GABA<sub>A</sub>/Benzodiazepinrezeptoren (GBR) wurden *in vitro* auf ihre Eigenschaft als Benzodiazepinrezeptorligand (BZRL) im Ganzzellmodus der patch-clamp Technik an transient mit den  $\alpha 5$ ,  $\beta 3$  und  $\gamma 2$  Untereinheiten transfizierten Zellen getestet. BZRL modifizieren positiv oder negativ allosterisch den GABA-induzierten Strom bis zum maximalen bzw. minimalen des GABA-Stroms und das in allen Zwischenschritten (Korpi et al., 2002). Das bedeutet auch, dass die Effizienz eines BZLR bei möglichst niedrigen GABA-Konzentrationen gemessen werden sollten (Rabe et al., 2006). Für diesen Ansatz wurde der EC<sub>20</sub> für GABA gewählt, d.h., die Konzentration des Neurotransmitters, der 20 % des maximalen GABA-Stromes induziert.

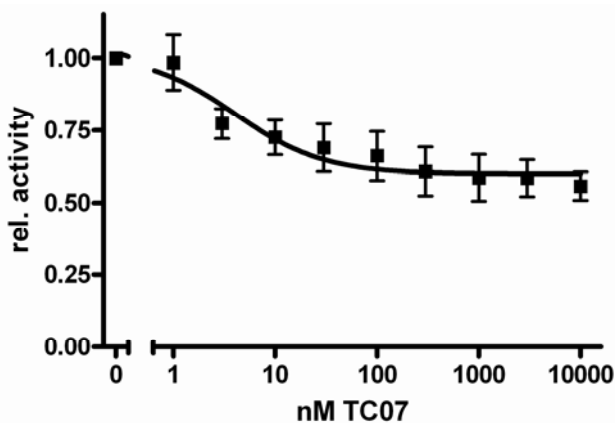


Abbildung 1: Dosis-Antwort-Kurve von  $\alpha 5\beta 3\gamma 2$ -exprimierenden HEK293-Zellen gegenüber steigenden Konzentrationen von TC07 in Gegenwart des EC<sub>20</sub> von GABA

Der errechnete IC<sub>50</sub>-Wert für TC07 liegt bei 4 nM und steht damit im guten Einklang mit dem K<sub>i</sub>-Wert für diesen Liganden bei der Verdrängung von [<sup>3</sup>H]Ro15-4513 von Membranen  $\alpha 5\beta 3\gamma 2$ -exprimierenden HEK293-Zellen (10 nM Debus et al., 2007). Da der GABA-induzierte Strom verringert wird, ist TC07 eindeutig ein negativer Modulator der GBR des  $\alpha 5$ -Typs und wäre theoretisch unter den bisher bekannten Gesichtspunkten als ein sogenannter ‚cognitiv enhancer‘ einsetzbar.

## Experimentelles:

Human Embryonic Kidney (HEK) 293-Zellen wurden auf Deckgläschen ausplattiert und mit der Calciumphosphat-Methode (Chen and Okayama, 1987) transfiziert. Die eingesetzte DNA-Konzentration ist für jede Untereinheit optimiert (Lüddens and Korpi, 1997). Zur Identifikation transfizierter Zellen werden sie zusätzlich mit Enhanced Green Fluorescent Protein transfiziert. Grün fluoreszierende Zellen werden gepatched (Hamill et al., 1981) Die Bestimmung des IC<sub>50</sub>-Wertes erfolgte mit neun Konzentrationen von TC07 in Gegenwart vom EC<sub>20</sub> für GABA, ihre Berechnung erfolgte mit nicht-linearer Regression.

## Literatur:

- Chen C, Okayama H (1987) High-efficiency transformation of mammalian cells by plasmid DNA. *Mol Cell Biol* 7:2745-2752.
- Debus F, Capito T, Piel M, Rösch F, Lüddens H (2007) Potentielle PET-Liganden für  $\alpha 5$ -Untereinheiten enthaltende GABA<sub>A</sub> Rezeptoren: *in vitro* Bindung an heterolog exprimierte GABA<sub>A</sub> Rezeptorsubtypen. Statusreport 2005/2006 des IAK-PET.
- Hamill OP, Marty A, Neher E, Sakmann B, Sigworth FJ (1981) Improved patch-clamp techniques for high-resolution current recording from cells and cell-free membrane patches. *Pflugers Arch* 391:85-100.
- Korpi ER, Gründer G, Lüddens H (2002) Drug Interactions in GABA<sub>A</sub> Receptors. *Prog Neurobiol* 67:113-159.
- Lüddens H, Korpi ER (1997) Methods for Transient Expression of Hetero-Oligomeric Ligand-Gated Ion Channels. In: *Methods in Molecular Biology* (Challiss RAJ, ed), pp 55-63. Totowa, NJ, USA: Humana Press Inc.
- Rabe H, Kronbach C, Rundfeldt C, Lüddens H (2006) The novel anxiolytic ELB139 displays selectivity to recombinant GABA<sub>A</sub> receptors different from diazepam. *Neuropharmacology*, in press.

# EX VIVO-UNTERSUCHUNG PHOSPHONATHALTIGER $^{68}\text{Ga}$ -KOMPLEXE AN APATIT

M. Fellner, P. Riß, N. Loktionova, K. Zhernosekov, F. Rösch  
 Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Zur molekularen Diagnostik von Knochenmetastasen wird bisher hauptsächlich  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Phosphonat für die SPECT eingesetzt. Durch vorangegangene Untersuchungen zur Komplexbildung von phosphonathaltigen Liganden mit  $^{68}\text{Ga}$  ist hier ein analoger Ansatz für die PET möglich.

**Methodik:** Zur Untersuchung der Bindung phosphonathaltiger  $^{68}\text{Ga}$ -Komplexe an Hydroxylapatit werden verschiedene Liganden ausgewählt. Darunter fallen ein offenkettiger Ligand, mehrere makrozyklische 9- und 12-Ring-Liganden mit endständigen Phosphonatgruppen sowie ein zyklischer Ligand mit im Molekülinneren liegender Phosphonatgruppe. Zur Untersuchung der unspezifischen Bindung aufgrund von Ladungseigenschaften werden auch Liganden ohne Phosphonatgruppen eingesetzt.

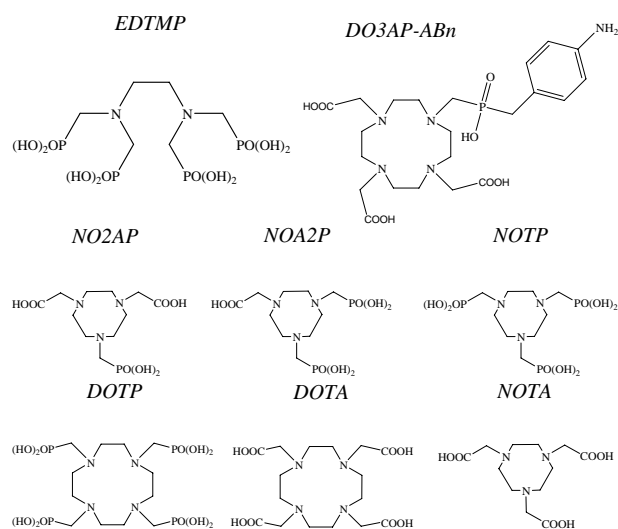


Abb.1: eingesetzte Liganden zur Bindung an Hydroxylapatit

Die eigentliche Untersuchung der Bindung wird mit 20 mg Hydroxylapatit, das mindestens 24 h in isotoni-scher Natriumchloridlösung inkubiert wurde, durchge-führt. Für nicht-quantitative Komplexbildung wird eine Abtrennung des Komplexes von freiem  $^{68}\text{Ga}$  über einen Kationenaustauscher vorgenommen. Aliquots der gereinigten Komplexlösungen werden zum Hydroxylapatit gegeben, für 10 min inkubiert und anschließend mittels Zentrifuge getrennt. Die Auswertung erfolgt über Akti-vitätsmessungen mit einem Curiemeter.

Die Liganden mit der größten Bindung werden weiterhin in Abhängigkeit der eingesetzten Menge an Hydroxyla-patit und der eingesetzten Stoffmenge des betreffenden Liganden untersucht.

**Ergebnisse:** Die Komplexbildung erfolgt in allen Fällen außer  $^{68}\text{Ga}$ -DOTP nahezu quantitativ (>90 %). Dieser

wird mittels Kationenaustauscher aufgereinigt. Nach In-kubation, Zentrifugation und Vermessung der Proben wird deutlich, dass, neben freiem  $^{68}\text{Ga}$ , vor allem die Komplexe  $^{68}\text{Ga}$ -EDTMP und  $^{68}\text{Ga}$ -DOTP an das synthe-tische Knochenmaterial binden. Die Triazaderviate bin-den nur zu maximal 50 %, der Komplex mit im Mole-külinneren liegender Phosphonatgruppe lediglich im Rahmen der unspezifischen Bindung von  $^{68}\text{Ga}$ -DOTA und  $^{68}\text{Ga}$ -NOTA.

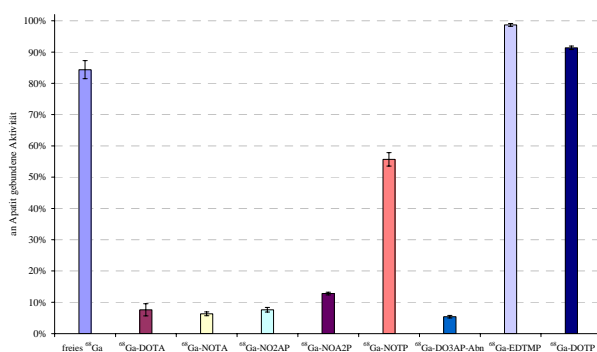


Abb.2: Bindung der verschiedenen Komplexe an 20 mg Hydroxylapatit nach 10 min Inkubation

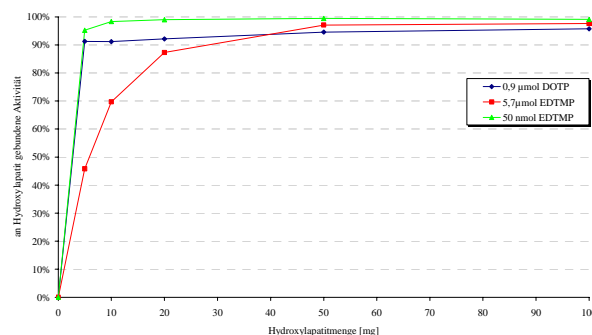


Abb.3: Bindung von  $^{68}\text{Ga}$ -EDTMP und -DOTP in Ab-hängigkeit der Hydroxylapatitmenge und der eingesetz-ten Ligandmenge

**Schlussfolgerung:** Nach dieser Untersuchung kann als Fazit daraus gezogen werden, dass freie Phospho-natgruppen zur Bindung an Hydroxylapatit benötigt werden. Sie dürfen daher weder im Molekülinneren lie-gen noch zur Komplexbildung des 6-fach koordinierten Gallium benötigt werden. Aus den getesteten Liganden können daher EDTMP und DOTP für folgende *in vivo*-Untersuchungen in Betracht gezogen werden aufgrund ihrer schnellen und hohen Bindung (> 90 %).

## Literatur:

[1] M. Fellner, Diplomarbeit, Institut für Kernchemie, 2007



# ERSTE *IN VIVO*-EXPERIMENTE MIT [<sup>18</sup>F]DDIC1 ZUR BILDLICHEN DARSTELLUNG DES NMDA-REZEPTORS MITTELS PET

A. Bauman<sup>1</sup>, M. Piel<sup>1</sup>, S. Höhnemann<sup>1</sup>, M. Jansen<sup>4</sup>, U. Schmitt<sup>3</sup>, G. Dannhardt<sup>2</sup>, F. Rösch<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, Fritz-Strassmann-Weg 2, 55128 Mainz

<sup>2</sup>Institut für Pharmazie, Johannes Gutenberg-Universität, Staudingerweg 5, 55128 Mainz

<sup>3</sup>Psychiatrische Klinik und Poliklinik, Johannes Gutenberg-Universität, Untere Zahlbacher Str. 8, 55131 Mainz

<sup>4</sup>Department of Physiology & Biophysics, Albert Einstein College of Medicine, Yeshiva University, New York, USA

In der Vergangenheit [1] konnten Reaktionsbedingungen für die [<sup>18</sup>F]Fluorethylierung von 4,6-Dichlor-3-((3-(4-hydroxyphenyl)-2,4-dioxoimidazolidin-1-yl)methyl)-indol-2-carbonsäureethylester (MVDDIC-1) erarbeitet werden, durch die eine für  $\mu$ -PET-Studien ausreichende Menge an radioaktiv markiertem [<sup>18</sup>F]DDIC-1 zugänglich wurde (Abb. 1).

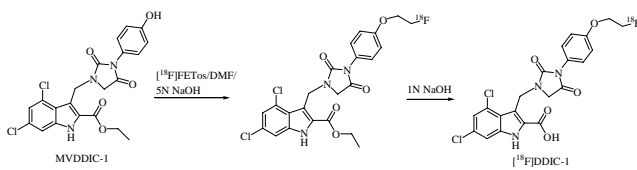


Abb. 1: Radioaktive Markierung von MVDDIC-1 im System FETos/DMSO, 100 °C

Zur Darstellung der dynamischen Aktivitätsanreicherung im lebenden Versuchstier wurde in einem ersten Versuch ein *in vivo*-Experiment am I.S.E YAP-(S)PET-Scanner durchgeführt (Abb. 2). Der Scanner besteht aus 4 Detektorblöcken, welche auf einer 4x4 cm<sup>2</sup> großen Fläche aus 20x20 Kristallen (YAlO<sub>3</sub>:Ce), mit den Maßen 2x2x25 mm<sup>3</sup> aufgebaut sind. Die Oberfläche der Detektorblöcke ist an einen ortsabhängigen SEV R2486 PS-PMT der Firma Hamamatsu gekoppelt, womit Ortsauflösungen von ca. 2 mm erreicht werden können.

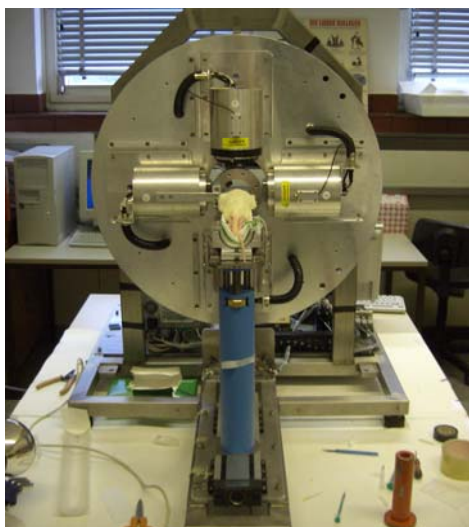


Abb.2: YAP(S)PET-Scanner mit fixiertem Versuchstier

Für die Durchführung des Experiments wurde eine gesunde männliche Sprague-Dawley-Ratte (400 g) mit 1,8 mL Chloralhydrate anästhesiert. 54,2 MBq [<sup>18</sup>F]DDIC-1 in 300  $\mu$ L isotonischer Kochsalzlösung wurden i.v. über die Schwanzvene injiziert. Anschließend wurden

Koinzidenzdaten für die 511 keV-Gammastrahlung in einem Energiefenster von 50-850 keV für einen Zeitraum von 25 min gesammelt. Die Rekonstruktion der Bilder erfolgte im EM-Algorithmus. Die Voxel-Größe der in Abb. 3 dargestellten Bilder beträgt 250x250  $\mu$ m in transaxialer Richtung und 2 mm in axialer Richtung.

Folgende Fragestellungen waren von besonderer Relevanz:

- Permeiert der Ligand die Blut-Hirn Schranke?
- Interagiert der Ligand mit NMDA-reichen Hirnarealen?

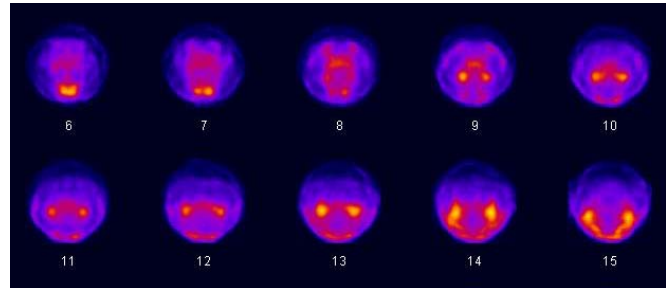


Abb. 3: rekonstruierte Schnittbilder der [<sup>18</sup>F]DDIC-1-Aufnahmen

Die erste Fragestellung kann bejaht werden. Um neben der biochemischen Verteilung des Liganden im Rattenhirn auch eine Aussage über die genaue Morphologie treffen zu können, wurden mit demselben Versuchstier MRT-Aufnahmen durchgeführt. Durch graphische Überlagerung geeigneter Schnittbilder gelangt man zu der in Abb. 4 dargestellten PET/MRT-Überlagerung, welche auf eine Anreicherung des Liganden im Hippocampus, bzw. Nucleus Accumbens hindeuten. Detaillierte *in vivo*- und *ex vivo*-Experimente sind für die Zukunft geplant.

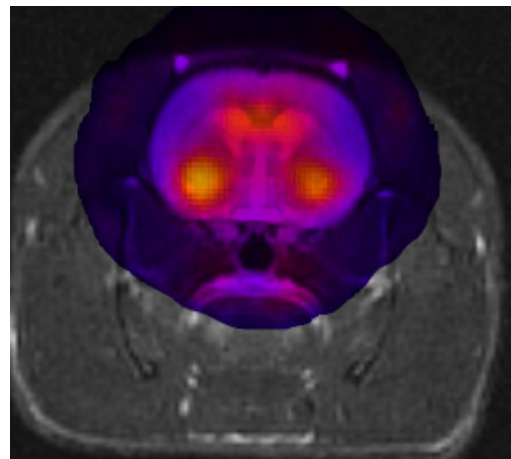


Abb. 4: PET/MRT-Überlagerung der [<sup>18</sup>F]DDIC-1-Aufnahmen

1. Bauman, A. et al.; Statusreport IAK PET 2004



# UNTERSUCHUNGEN ZUR BILDLICHEN DARSTELLUNG DES NMDA-REZEPTORS MITTELS PET UND DEM RADIOLIGANDEN [<sup>11</sup>C]DDIC5

A. Bauman<sup>1</sup>, C. Solbach<sup>3</sup>, S. Höhnemann<sup>1</sup>, M. Jansen<sup>5</sup>, B. Pichler<sup>4</sup>, G. Dannhardt<sup>2</sup>, H.-J. Machulla<sup>3</sup>, F. Rösch<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, Fritz-Strassmann-Weg 2, 55128 Mainz  
<sup>2</sup>Institut für Pharmazie, Johannes Gutenberg-Universität, Staudingerweg 5, 55128 Mainz  
<sup>3</sup>Universitätsklinikum Tübingen, Sektion Radiopharmazie, Röntgenweg 15, 72076 Tübingen  
<sup>4</sup>Universitätsklinikum Tübingen, Labor für klinische und präklinische Bildgebung, Röntgenweg 15, 72076 Tübingen  
<sup>5</sup>Department of Physiology & Biophysics, Albert Einstein College of Medicine, Yeshiva University, New York, USA

Erste  $\mu$ -PET-Experimente mit dem Radioliganden [<sup>18</sup>F]DDIC1 deuteten auf eine Hirngängigkeit der radioaktiven Verbindung und eine Anreicherung in diskreten Arealen des Gehirns hin [1]. Wegen des Fehlens einer ausgereiften Auswertesoftware und da nur Daten aus der Kopffregion des Versuchstieres gesammelt werden konnten, sind die erhaltenen Bilder jedoch nur bedingt geeignet, um anatomische Strukturen zuzuordnen und eine Aussage über Metabolisierungspfade zu treffen.

Die Klärung dieser offenen Fragen sollte daher eine Durchführung des Experiments an einem  $\mu$ -PET-Scanner der Firma Siemens ( $\mu$ -PET Focus 120) erbringen. Der Scanner besteht aus 4 Ringen, die jeweils 42 Detektorblöcke beherbergen und Ganzkörperaufnahmen mit einer Ortsauflösungen von ca. 1,5 mm ermöglichen.

Die Darstellung des Radioliganden [<sup>11</sup>C]DDIC5 wurde unter den analogen Synthesebedingungen, wie im Fall der <sup>18</sup>F-fluorierten Verbindung [<sup>18</sup>F]DDIC1 realisiert [2]. Allerdings wurde unter Verwendung von NaOH als Base neben einem unbekanntem Nebenprodukt nur eine geringe Menge des gewünschten Produktes identifiziert. Wurde stattdessen NaOEt als Base verwendet, konnte dieses Nebenprodukt nahezu vollständig unterdrückt werden. Unter optimierten Bedingungen ([<sup>11</sup>C]CH<sub>3</sub>I, 3 mg/mL MV-DDIC1, DMSO, 100 °C, 1,9 Äquiv. NaOEt, 2,5 min Reaktionsdauer, 30 min Verseifung) wurden auf diese Weise für tierexperimentelle Studien 134 MBq [<sup>11</sup>C]DDIC5 in einer radiochemischen Ausbeute von 6 %, nach einer Gesamtsynthesezeit von ca. 85 min, erhalten.

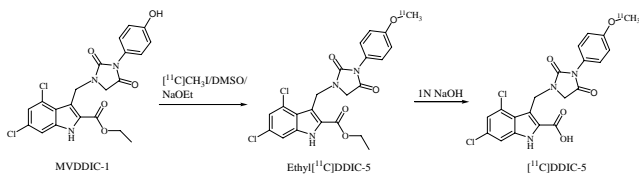


Abb. 1: Radioaktive Markierung von MVDDIC-1 im System <sup>11</sup>CH<sub>3</sub>I/DMSO, 100 °C

Für die Durchführung des Experiments wurde eine gesunde männliche Maus (30 g) mit Isofluran über ein Beatmungsgerät anästhesiert und 31 MBq [<sup>11</sup>C]DDIC5 in 50  $\mu$ L isotonischer Kochsalzlösung i.v. über die Schwanzvene injiziert.

Aus den erhaltenen Bilddaten (Abb. 2) kann geschlossen werden, dass trotz sehr guter *in vitro*-Parameter [2, 3], keine ausreichende *in vivo*-Akkumulation des markierten Liganden vorliegt. Die Ursache dafür kann in einer unzureichenden Penetration der Blut-Hirn-Schranke begründet sein.

Dafür verantwortlich könnte die polare Carbonsäurefunktion der Leitstruktur sein, welche für eine Wechselwirkung am Rezeptor notwendig, jedoch für eine optimale Hirngängigkeit ungünstig ist. Nahezu die gesamte Radioaktivität wurde in der Leber, dem Metabolisierungsorgan für lipophile Verbindungen, vorgefunden. Ein Teil der Aktivität wurde unter anderem in den Hader'schen Drüsen festgestellt, die sich hinter den Augen befinden und in die auch andere radioaktiv markierte Verbindungen anreichern (z.B. [<sup>18</sup>F]FDG).

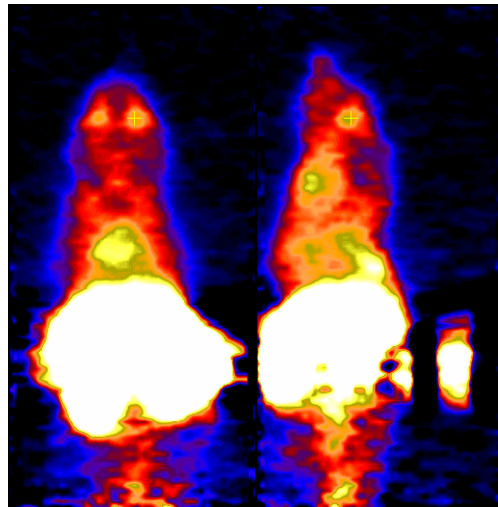


Abb. 2: Koronare und sagittale Darstellung der rekonstruierten Schnittbilder von [<sup>11</sup>C]DDIC5

Eine Verbesserung der Passage der Blut-Hirn-Schranke könnte eventuell durch Verwendung der ethylestergeschützten Vorstufe Ethyl[<sup>11</sup>C]DDIC5 bzw. Ethyl[<sup>18</sup>F]DDIC1 als „Pro Drug“ erzielt werden. Zur Umwandlung in die aktive, verseifte Form ist dann jedoch eine ausreichend hohe Konzentration an Ethylester-spaltenden Enzymen im Gehirn notwendig..

1. Bauman, A. et al.; Statusreport IAK PET, 2005
2. Bauman, A. et al.; Statusreport IAK PET, 2004
3. Bauman, A. et al.; Statusreport IAK PET, 2003

# IN VIVO-UNTERSUCHUNG PHOSPONATHALTIGER $^{68}\text{Ga}$ -KOMPLEXE AN KLEINNAGERN

M. Fellner, P. Riß, N. Loktionova, K. Zhernosekov, F. Rösch  
 Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Der  $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ -Generator bietet mit seinem  $\beta^+$ -emittierenden Tochternuklid einen interessanten Ansatz für die Markierung biochemisch interessanter Moleküle für die PET-Diagnostik. Durch vorangegangene Untersuchungen zur Komplexbildung und Bindung an Hydroxylapatit phosphonathaltiger Liganden mit  $^{68}\text{Ga}$  ist ein analoger Ansatz für die PET möglich.

**Methodik:** Komplexe, die in der *ex vivo*-Evaluierung eine schnelle und hohe Bindung (>90 %) zeigten, werden für *in vivo*-Untersuchungen ausgewählt. Dies sind  $^{68}\text{Ga}$ -EDTMP und  $^{68}\text{Ga}$ -DOTP.

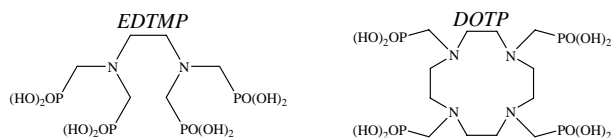


Abb.1: eingesetzte Liganden für die *in vivo*-Untersuchung an Ratten

Die Synthese der Komplexe erfolgt nach der beschriebenen Methode in Na-HEPES Puffer. Zur Abtrennung des nicht komplexierten  $^{68}\text{Ga}$  wird ein Kationenaustauscher verwendet, über den die Reaktionslösung gegeben wird. Die Überführung der Komplexe in isotonische Natriumchloridlösung wird mit dem Größenausschlussgel Sephadex G-25 durchgeführt.

Die eigentliche *in vivo*-Untersuchung erfolgt an männlichen Wistar-Ratten mit einem Gewicht von 550-700 g, die mit Chloralhydrat narkotisiert werden. Die Komplexe werden in die Schwanzvene injiziert und die Messung an einem Siemens Focus 120 Kleintier-PET vorgenommen. Für 0 – 60 min p.i. wird eine dynamische Messung des Brustkorbs des Tieres mit anschließender Ganzkörperaufnahme (60 – 75 min p.i.) durchgeführt.

**Ergebnisse:**  $^{68}\text{Ga}$ -EDTMP kann innerhalb von 20 min ab Generatorelution in quantitativer radiochemischer Ausbeute synthetisiert werden. Mit dem Größenausschlussgel wird der Komplex in 3 min in lediglich 700  $\mu\text{L}$  isotonische Natriumchloridlösung überführt.

Für die  $^{68}\text{Ga}$ -DOTP-Synthese ist die Abtrennung des freien  $^{68}\text{Ga}$  nach der Reaktion wichtig und erfolgt mittels Kationenaustauscher quantitativ. Eine Überführung in isotonische Natriumchloridlösung nach dem zuvor beschriebenen Weg für  $^{68}\text{Ga}$ -EDTMP ist hier nicht durchführbar, daher wird lediglich der pH-Wert ausgeglichen. In einem ersten PET-Versuch mit 50 nmol EDTMP war keine Anreicherung der Aktivität an den Knochen zu verzeichnen - hier ist eine größere Menge des Liganden notwendig, um den Komplex *in vivo* stabil zu halten. Mit 1,7 mg des Liganden ist das Skelett gut erkennbar.  $^{68}\text{Ga}$ -DOTP zeigt eine schlechtere Bindung, diese ist nur

leicht im Bereich der Hüfte und der Wirbelsäule erkennbar.

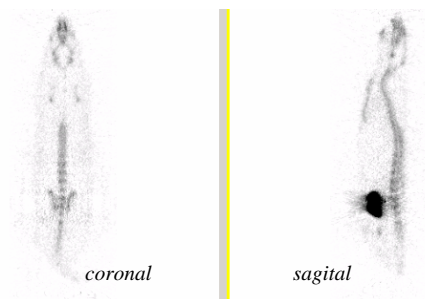


Abb.2: 73 MBq  $^{68}\text{Ga}$ -EDTMP, 1,7 mg Ligand, 0,7 mL injiziertes Volumen, 60 – 75 min p.i.

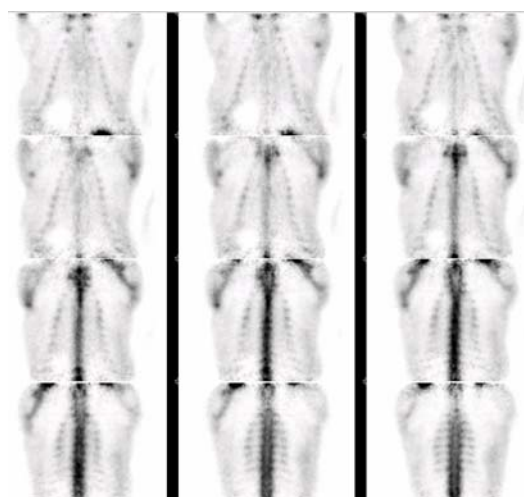


Abb.3: coronale Schnittebenen, 30 – 60 min p.i.

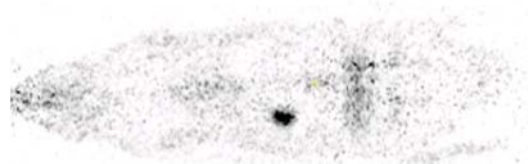


Abb.4: 38 MBq  $^{68}\text{Ga}$ -DOTP, 1,5 mg Ligand, 0,6 mL injiziertes Volumen, 60 – 75 min p.i.

**Schlussfolgerung:** Die *in vivo*-Versuche bestätigen prinzipiell die *ex vivo*-Untersuchungen. Die Komplexe binden an das Apatit der Knochenstruktur und sind damit potentielle Tracer für die Diagnose von Knochenmetastasen mittels PET. Weitere Untersuchungen an entsprechenden Mausmodellen müssen nun den Kontrast zwischen Tumor und Knochen zeigen.

## Literatur:

[1] M. Fellner, Diplomarbeit, Institut für Kernchemie, 2007

# [<sup>11</sup>C]PET-IMAGING OF HISTAMINE-3-RECEPTOR ANTAGONISTS

F. Zoller<sup>1</sup>, A. Reid<sup>2</sup>, J. S. Fowler<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Johannes Gutenberg-Universität, Fachbereich Chemie, Mainz

<sup>2</sup>Brookhaven National Laboratory, Chemistry Department, Upton, NY, USA

**Introduction:** In this study the evaluation of the radiolabeling of a histamine-3-receptor (H3R) ligand was performed and PET images of the baboon brain were generated. H3R regulates the synthesis and release of histamine and other neurotransmitters. Histamine is been implicated in the regulation of several physiological processes in the human body such as body temperature, cardiovascular control, and food take. Due to the substantial physiological function of histamine, H3R is a current target of drug design. Several therapeutic applications such as ADHD, Alzheimer's disease, and epilepsy are proposed for the receptor antagonists. The first <sup>11</sup>C-labeled H3R PET tracer was tested in *in vivo* baboon studies.

**Methods:** N.c.a. [<sup>11</sup>C]CH<sub>3</sub>I was prepared from [<sup>11</sup>C]CO<sub>2</sub>. [<sup>11</sup>C]CO<sub>2</sub> was produced by the BNL EBCO cyclotron via the <sup>14</sup>N(p,α)<sup>11</sup>C nuclear reaction. [<sup>11</sup>C]Methylation of the amino group of the precursor was achieved using TBAF as catalyst in DMSO within 5 min. Separation of the product was performed by reverse phase HPLC, followed by sterile filtration. For PET imaging, anesthized baboon (ketamine and isoflurane) were injected with 2 - 4 mCi of the PET tracer. Imaging of H3R in brain, torso and blocking studies were achieved by scanning for 90 min.

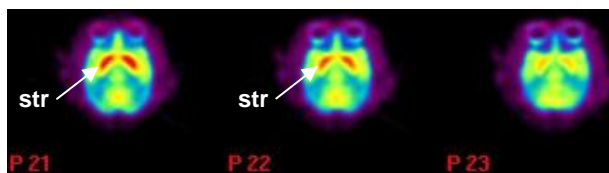


Fig. 1: Summed PET images (global normalization) of baboon brain shows uptake in striatum (str).

**Results:** The n.c.a. C11-labeled H3R antagonist were synthesized with a RCY of 77%±4 in 63 min from EOB. A specific activity was 1.6 – 4.8 Ci/μmol (EOB) were achieved with a 5 min beam time to yield 4.4±1 mCi at EOS for PET studies. The H3R tracer (fig. 1) shows high accumulation in striatum and in frontal region of the cortex. Time activity curves (fig. 2) demonstrate a rapid decrease of the regional concentration of radioactivity in the thalamus (thl) and cerebellum (cb) (clearance half-life: str 365 min, cb 107 min, thl 205 min). Blockade of H3R binding sites in the cerebellum, caudate, striatum, and hypothalamus were achieved in blocking studies. A low regional concentration of radioactivity (fig. 3) was detected in these brain areas. The effect of drug treatment is clearly seen in the summed PET images (fig. 4).

**Conclusions:** The regional brain distribution of the <sup>11</sup>C-labeled histamine-3-receptor reflected a high uptake in the striatum with useful clearance properties and pharmacological blockade for H3R PET imaging. The high uptake in the striatum and frontal cortex as region of interest and nonspecific binding clearance properties of this PET-tracer offers a good *in vivo* imaging of the H3R.

Pharmacodynamics and specific binding are possessed by blocking studies.

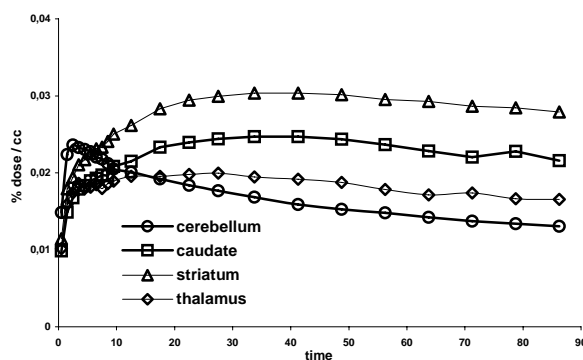


Fig. 2: PET time-activity curve of regional concentration of radioactivity in regions of interest in baboon brain.

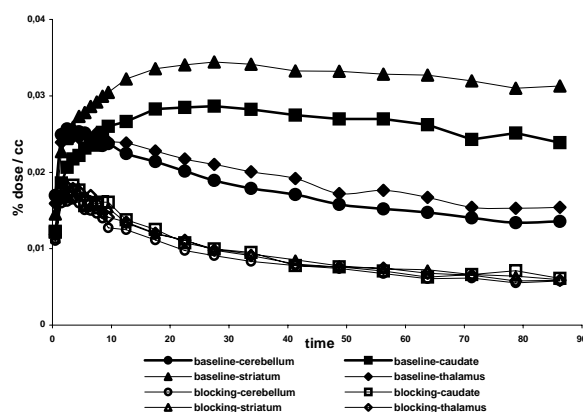


Fig. 3: PET time-activity curve of regional distribution of H3R tracer at baseline (closed symbols) and after blocking (1 mg/kg iv, 10 min prior to tracer dose) (open symbols).

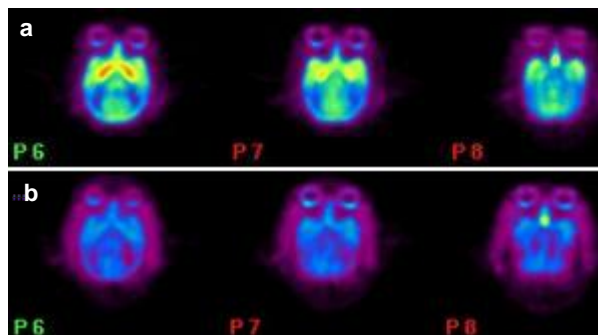


Fig. 4: Summed PET images of blocking study at baseline (a) and after drug treatment (b) (1 mg/kg iv, 10 min prior to tracer dose).

## References:

Plisson, C.; Bender, D.; Ashworth, S. PET Imaging of the CNS histamine H3 receptor using [<sup>11</sup>C]GSK189254A Poster Presentation/ NeuroImage 2006, 31, T44 – T186

Supported by US Department of Energy and the DAAD.

# THE TEMPORAL AND EXTRASTRIATAL D2/D3 RECEPTOR BINDING PROFILE OF ARIPIPRAZOLE IN PATIENTS WITH SCHIZOPHRENIA

G Gründer<sup>1</sup>, I Vernaleken<sup>1</sup>, Ch Boy<sup>2</sup>, A Bröcheler<sup>1</sup>, Ch Fellows<sup>2</sup>, H Janouschek<sup>1</sup>, S Hellmann<sup>1</sup>,  
Ch Hiemke<sup>4</sup>, P Bartenstein<sup>3</sup>, F Rösch<sup>5</sup>, U Büll<sup>2</sup>

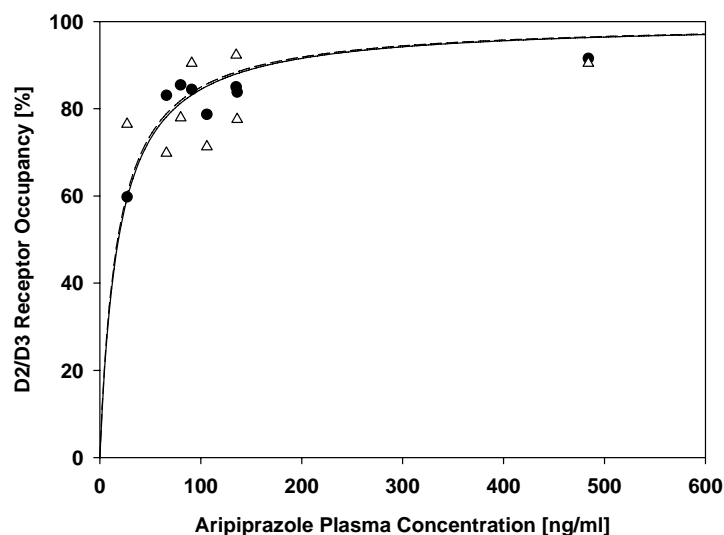
<sup>1</sup>Department of Psychiatry and Psychotherapy, RWTH Aachen University, 52074 Aachen, Germany; <sup>2</sup>Department of Nuclear Medicine, RWTH Aachen University, <sup>3</sup>Department of Nuclear Medicine, University of Mainz, <sup>4</sup>Department of Psychiatry and Psychotherapy, University of Mainz, <sup>5</sup>Institute of Nuclear Chemistry, University of Mainz

**Introduction:** It is now widely accepted that the antipsychotic effects of dopamine receptor antagonists occur within a “therapeutic window” between 60 and 80% D2 receptor occupancy. The incidence of extrapyramidal side effects increases above the 80% threshold (Farde et al., Arch Gen Psychiatry 1992, 49: 538-544). Although clozapine and quetiapine seem to be exceptions, this rule does also apply for most of the “atypical” antipsychotics. However, our [<sup>11</sup>C]raclopride PET study in normal volunteers to determine the optimal dose of aripiprazole for clinical trials in schizophrenia demonstrated that these rules apply to antagonists only. Here we showed that aripiprazole occupies more than 90% of striatal D2 receptors at clinically effective doses without extrapyramidal side-effects (Yokoi et al., Neuropsychopharmacology 2002, 27: 248-259; Gründer et al., Arch Gen Psychiatry 2003, 60: 974-977). In order to further characterize aripiprazole’s extrastriatal and temporal binding characteristics, we performed PET studies with [<sup>18</sup>F]fallypride ([<sup>18</sup>F]FP) in patients with schizophrenia at varying time points after the last drug administration.

**Methods:** D2-like dopamine receptors were quantified with positron emission tomography and [<sup>18</sup>F]FP in 12 patients suffering from schizophrenia (DSM-IV). The PET scans were performed at varying time points after the last drug administration (range 5-78 h). Time activity curves were generated after normalization using a template for cerebellum, caudate nucleus, putamen, temporal and frontal cortices, thalamus, amygdala, pituitary, colliculi, and substantia nigra. Binding potentials were calculated by means of the simplified reference tissue model. Receptor occupancy was calculated as percent reduction in binding potential, with unblocked values taken from a sample of 12 age-matched normal volunteers. Aripiprazole plasma concentrations were determined immediately before injection of the radiotracer. Plasma concentrations and percent binding data were fit to a simple one-site ligand binding model by nonlinear regression.

**Results:** Analysis of the data of six of the patients revealed very high mean D2/D3 receptor occupancies in

all brain regions (mean ± standard deviation, putamen 80 ± 11%, range 60-92%; caudate 83 ± 9%, range 66-93%; thalamus 80 ± 9%, range 68-90%; superior temporal cortex 79 ± 9%, range 70-90%), with slightly higher values in extrastriatal regions at very low plasma concentrations only. D2/D3 receptor occupancy was still in the range between 71 and 83% in a patient who had received his last dose 78 h prior to the PET scan. Aripiprazole plasma concentrations ranged from 27 ng/ml to 484 ng/ml. Nonlinear regression analysis revealed E<sub>max</sub> (maximum attainable receptor occupancy) values close to saturation in all brain regions. EC<sub>50</sub> (plasma concentration predicted to provide 50% of the maximum attainable occupancy) values ranged from 4 ng/ml in the superior temporal cortex to 14 ng/ml in the putamen.



Relationship between aripiprazole plasma concentration and D<sub>2</sub>/D<sub>3</sub> dopamine receptor occupancy in the putamen (black circles) and in the inferior temporal cortex (white triangles) in eight patients with schizophrenia (daily doses 5 - 30 mg)

**Discussion:** Our preliminary analyses suggest that aripiprazole due to its high affinity to D<sub>2</sub>/D<sub>3</sub> receptors and its very long elimination half-life of about 72 hours at clinically used doses occupies very high amounts of its target receptor homogeneously throughout the brain and that dissociation from those receptors is very slow. It can be calculated from our results that in patients with plasma concentrations above approximately 400 ng/ml D<sub>2</sub>/D<sub>3</sub> receptors are still almost saturated for nearly one week after the last dose.



# DAS STRIATALE UND EXTRASTRIATALE D<sub>2</sub>/D<sub>3</sub> REZEPTOR-BINDUNGSPROFIL VON ZIPRASIDON BEI PATIENTEN MIT SCHIZOPHRENER STÖRUNG

Anno Bröcheler<sup>1</sup>, Ingo Vernaleken<sup>1</sup>, Hildegard Janouschek<sup>1</sup>, Christian Boy<sup>2</sup>, Christine Fellows<sup>2</sup>, Hans-Georg Buchholz<sup>3</sup>, Christoph Hiemke<sup>4</sup>, Frank Rösch<sup>5</sup>, Peter Bartenstein<sup>3</sup>, Ulrich Büll<sup>2</sup>, Gerhard Gründer<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Psychiatry and Psychotherapy, RWTH Aachen University, 52074 Aachen, Germany;

<sup>2</sup>Department of Nuclear Medicine, RWTH Aachen University

<sup>3</sup>Department of Nuclear Medicine, University of Mainz

<sup>4</sup>Department of Psychiatry, University of Mainz

<sup>5</sup>Institute of Nuclear Chemistry, University of Mainz

**Einleitung:** Ziprasidon, ein Benzisothiazolylpiperazin-Derivat, ist ein „atypisches“ Antipsychotikum, welches mit hoher Affinität an 5HT<sub>2A</sub>- und D<sub>2</sub>-Rezeptoren bindet. Bisher wurde mit der Positronen-Emissions-Tomographie (PET) lediglich die Bindung von Ziprasidon an striatalen D<sub>2</sub>-Rezeptoren charakterisiert. Aufgrund seiner hohen Affinität eignet sich [<sup>18</sup>F]Fallypride auch zur Quantifizierung extrastriataler D<sub>2</sub>/D<sub>3</sub> Rezeptoren. In dieser Studie wurde die Besetzung von D<sub>2</sub>/D<sub>3</sub>-Dopamin-Rezeptoren durch Ziprasidon bei Patienten mit einer schizophrenen Störung quantifiziert, um die Hypothese zu überprüfen, dass Ziprasidon präferentiell extrastriatal bindet.

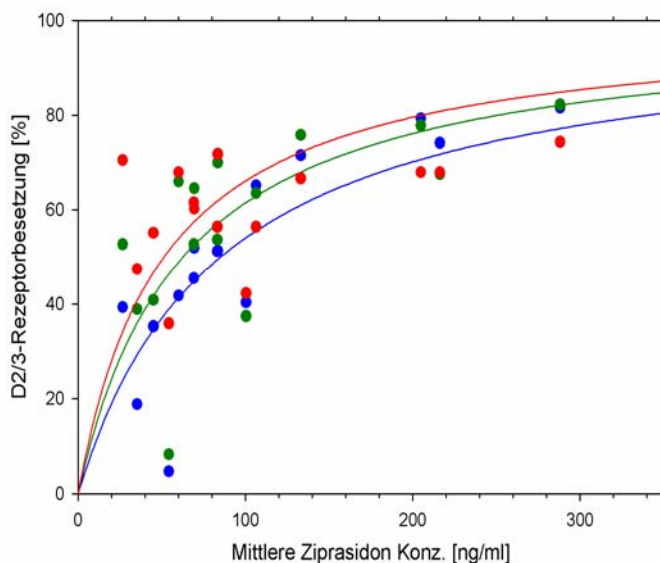
## Methode:

Bei 16 stationären mit Ziprasidon behandelten Patienten mit einer schizophrenen Störung wurde ein [<sup>18</sup>F]Fallypride-PET-Scan durchgeführt. Im Rahmen ihrer Behandlung nahmen sie eine konstante Dosis zwischen 80 und 160 mg/die ein. Die Rezeptorbesetzung wurde berechnet als prozentuale Reduktion des Bindungspotentials relativ zu Werten von zwölf gesunden Kontrollprobanden.

im N. caudatus von 61 ± 22% (19-83%), im Thalamus von 58 ± 20% (10-83%) und im superioren temporalen Kortex von 61 ± 21% (38-86%). Bei niedrigeren Plasmakonzentrationen fanden sich tendenziell höhere Rezeptorbesetzungen in extrastriatalen Hirnregionen als im Striatum. Diese präferentiell extrastriatale Bindung scheint bei höheren Plasmakonzentrationen verloren zu gehen.

## Diskussion:

Zunächst bestätigen unsere Befunde, dass Ziprasidon plasmakonzentrationsabhängig zu hohen striatalen D<sub>2</sub>-Rezeptorbesetzungen führen kann. Bei hohen Plasmakonzentrationen wird auch die 80%-Schwelle überschritten, oberhalb derer das Risiko für extrapyramidal-motorische Nebenwirkungen steigt. Über einen weiten Plasmaspiegelbereich scheint die Bindung an extrastriatale D<sub>2</sub>/D<sub>3</sub>-Rezeptoren jedoch höher zu sein als die striatale Bindung. Diese extrastriatale Präferenz geht bei höheren Plasmakonzentrationen verloren. Diese Charakteristik teilt Ziprasidon mit anderen „atypischen“ Antipsychotika.



## Abbildung:

Beziehung zwischen D<sub>2</sub>/D<sub>3</sub> Rezeptorbesetzung und Ziprasidon-Plasmakonzentration im Putamen (blau), Thalamus (grün) und Inferiorem Temporalem Cortex (rot).

# DAS STRIATALE UND EXTRASTRIATALE D2/D3 REZEPTOR-BINDUNGSPROFIL VON QUETIAPIN BEI PATIENTEN MIT SCHIZOPHRENER STÖRUNG

Tanja Veselinovic<sup>1</sup>, Ingo Vernaleken<sup>1</sup>, Christian Boy<sup>2</sup>, Anno Bröcheler<sup>1</sup>, Hildegard Janouschek<sup>1</sup>, Christine Fellows<sup>2</sup>, Christian Landvogt<sup>3</sup>, Hans-Georg Buchholz<sup>3</sup>, Thomas Siessmeier<sup>3</sup>, Christoph Hiemke<sup>4</sup>, Frank Rösch<sup>5</sup>, Peter Bartenstein<sup>3</sup>, Ulrich Büll<sup>2</sup>, Gerhard Gründer<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Psychiatry and Psychotherapy, RWTH Aachen University, 52074 Aachen, Germany;

<sup>2</sup>Department of Nuclear Medicine, RWTH Aachen University

<sup>3</sup>Department of Nuclear Medicine, University of Mainz

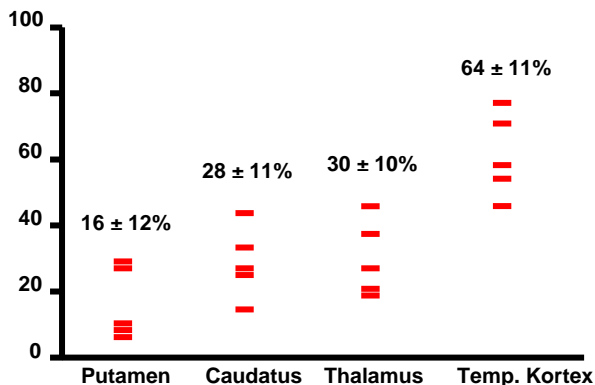
<sup>4</sup>Department of Psychiatry and Psychotherapy, University of Mainz

<sup>5</sup>Institute of Nuclear Chemistry, University of Mainz

**Einleitung:** Quetiapin bindet mit hoher Affinität an zerebrale Serotonin- (5-HT<sub>2</sub>)- und Dopamin-D<sub>1</sub>- und D<sub>2</sub>-Rezeptoren, darüber hinaus auch an 5-HT<sub>1</sub>-, D<sub>3</sub>-, H<sub>1</sub>- und alpha-1-adrenerge Rezeptoren. Es besteht keine Affinität zu D<sub>4</sub> und mACh Rezeptoren. Studien mit der Positronen-Emissions-Tomographie (PET) zeigen, dass Quetiapin in klinisch üblichen Dosierungen lediglich maximal 30-50% der D<sub>2</sub>/D<sub>3</sub> Dopamin-Rezeptoren im menschlichen Striatum besetzt. In dieser Studie wurde die Besetzung von D<sub>2</sub>/D<sub>3</sub> Dopamin-Rezeptoren durch Quetiapin bei Patienten mit einer schizophrenen Störung quantifiziert, um unsere Hypothese zu prüfen, dass Quetiapin vor allem extrastriatale Dopamin-Rezeptoren besetzt.

**Methode:** Bei 8 stationären, mit Quetiapin behandelten Patienten mit einer schizophrenen Störung wurde ein [<sup>18</sup>F]Fallypride-PET-Scan durchgeführt. Die Rezeptorbesetzung wurde berechnet als prozentuale Reduktion des Bindungspotentials relativ zu an einem Kollektiv von zwölf gesunden Kontrollprobanden gemessenen Werten.

**Ergebnisse/Diskussion:** Die mittlere D<sub>2</sub>/D<sub>3</sub> Rezeptorbesetzung war statistisch hoch signifikant größer in kortikalen Regionen (superiorer temporaler Kortex: 53% ± 27%, MW ± SD, Werte zwischen 49% und 78%) als im Putamen (Besetzung 15% ± 12%, 7% -29%, p = 0,007), Nucleus caudatus (Besetzung 24% ± 15%, 22% -44%, p = 0,016) und im Thalamus (Besetzung 25% ± 15%, 22% - 45%, p = 0,005). Die gemessenen Quetiapin-Plasmakonzentrationen lagen zwischen 15 und 814 ng/ml. Diese Daten zeigen, dass selbst bei extrem hohen Quetiapin-Plasmakonzentrationen die striatale D<sub>2</sub>/D<sub>3</sub>-Rezeptorbesetzung niemals ein Niveau erreicht, bei dem das Risiko für extrapyramidalmotorische Nebenwirkungen besteht. Unsere Beobachtung, dass Quetiapin zu relativ hohen temporolimbischen D<sub>2</sub>/D<sub>3</sub>-Besetzungen führt, legt die Vermutung nahe, dass die extrastriatale Bindung von Quetiapin für die antipsychotische Wirksamkeit relevanter ist als die striatale Bindung. Damit ist das D<sub>2</sub>/D<sub>3</sub>-Rezeptorbindungsprofil von Quetiapin dem von Clozapin sehr ähnlich.



**Abbildung:**

Darstellung der individuellen D<sub>2</sub>/D<sub>3</sub>-Rezeptorbesetzung durch Quetiapin in verschiedenen Hirnregionen.

**C. Radiochemische Analytik für  
umweltrelevante und  
technische Probleme**

**Radiochemical Analytics for  
Environment and Technology**





# Investigation of the Sorption of Pu(III) onto Kaolinite in the Presence of Aldrich Humic Acid

R.A. Buda, J.V. Kratz, N. Trautmann

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Germany

It was demonstrated that Aldrich humic acid (AHA) has a strong influence on the sorption of Pu(III) onto kaolinite (K) [1]. The question whether the metal ion (M) is directly sorbed onto kaolinite or a humate complex sorption takes place is difficult to answer. The following possibilities were considered:

- the sorption of metal ion (M) and humic substances are independent of each other
- a K-AHA-M bridge is formed
- a K-M-AHA bridge is formed

Several authors have concluded that the metal complex with humic substances already sorbed on mineral surfaces is stronger than humate complexation in solution [2, 3], so the first possibility is less likely.

Attempts to determine chemically the form of binding to the solid surface were performed. It was proven in previous experiments that at pH ~ 1 Pu(III) is almost completely desorbed from kaolinite, while at pH > 10 it remains strongly fixed. On the other hand, humic acid is strongly sorbed onto kaolinite at lower pH values, but desorbed at pH > 10. Assuming that no other interactions take part, if a K-AHA-M bridge is formed, the AHA-M complex should be desorbed from the kaolinite when the pH of the solution is > 10. On the contrary, when a K-M-AHA bridge is formed, M-AHA will remain fixed at pH > 10 and will only be desorbed when the pH is lowered.

In a first experiment (I), plutonium was sorbed onto kaolinite, and AHA was added after 48 hours, and in the second one (II), AHA was mixed with Pu(III) and subsequently K was added following a contact period of 28 days. After determining the sorption of AHA and Pu(III) onto kaolinite in the pH range 2-10, the pH of the solutions was first increased to pH ~ 11.5 by adding NaOH. The reaction vials were agitated for 48 hours, the suspension centrifuged and the activity of the supernatant determined ("basic desorption"). Afterwards, the supernatant was ultrafiltered to determine whether the desorbed plutonium is complexed by AHA or not. A fresh solution of 0.1 M NaClO<sub>4</sub> with pH < 1 was mixed with the separated solid phase from the earlier experiment. After another 48 hours of agitating, the solution was again centrifuged, and the activity of the liquid phase was determined by LSC providing information on

the desorption in acidic conditions ("acid desorption"). The supernatant was also ultrafiltered and the free plutonium ion content was determined by LSC in the filtrate. It was found that the sorption takes place differently in the two cases, as shown in Fig. 1.

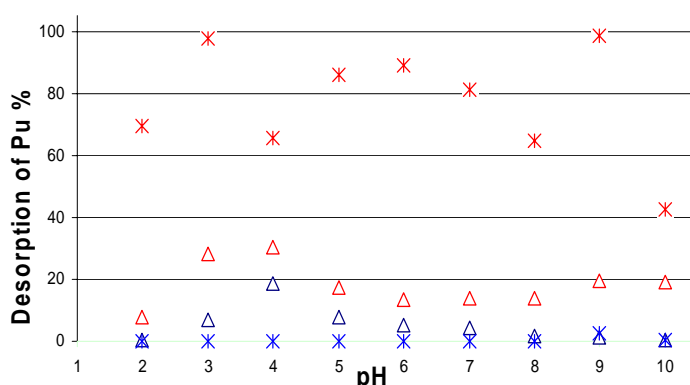


Figure 1: Influence of the adding sequence of the components on the desorption of Pu(III) and Pu(III)-AHA complexes from kaolinite; blue crosses - "basic desorption" exp. I, red crosses - "acid desorption" exp. I, blue triangles "basic desorption" exp. II, red triangles - "acid desorption" exp. II

From the obtained data it can be concluded that plutonium is sorbed onto kaolinite in case II not as a complex but as a metal ion, as the sorption was appreciably lower compared to case I [1], thus it is easily desorbed at pH < 1. This was also sustained by the fact that the entire amount of plutonium desorbed was found in the filtrate after ultrafiltration. Only a small part of plutonium sorbed as a humate complex is desorbed at either basic or acidic pH.

So far, it was not possible to determine in which form plutonium and the humic acid are sorbed onto kaolinite in the ternary system. This answer could be given by EXAFS/XANES, and therefore future experiments are planned with the XAS technique.

#### References:

- [1] R. A. Buda et al.: Annual Report, Institut für Kernchemie, Universität Mainz, **This issue**, (2006)
- [2] E. Tipping: *Radiochimica Acta*, **62**, 141, (1993).
- [3] Laxen, DPH Water Research WATRAG, **19**, 1229, (1985)

# Influence of Humic Acid on the Sorption of Pu(III) onto Kaolinite

R. A. Buda, J. V. Kratz, N. Trautmann

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Germany

The interaction of plutonium with humic substances and with kaolinite [Ka-1 Gb] as a model clay mineral was studied in the corresponding binary systems [1, 2, 3] including the sorption of Aldrich humic acid onto kaolinite as a function of pH [4].

In order to get closer to natural conditions, the ternary system Aldrich humic acid (AHA), kaolinite (K), and  $^{239}\text{Pu(III)}$  was investigated..

The experiments were conducted using a fixed concentration for each component ([AHA] = 25 mg/L, [K] = 4 g/L, [Pu(III)] =  $1 \times 10^{-6}$  M, at room temperature, under inert gas atmosphere, and at an ionic strength of 0.1 M  $\text{NaClO}_4$ . All experiments were performed in the presence of 0.025 M  $\text{NH}_2\text{OHHCl}$  in order to prevent the oxidation of Pu(III) to higher oxidation states. The question whether the sequence of metal ion and humic acid addition to the solid phase influences the sorption of plutonium is discussed controversially [5, 6].

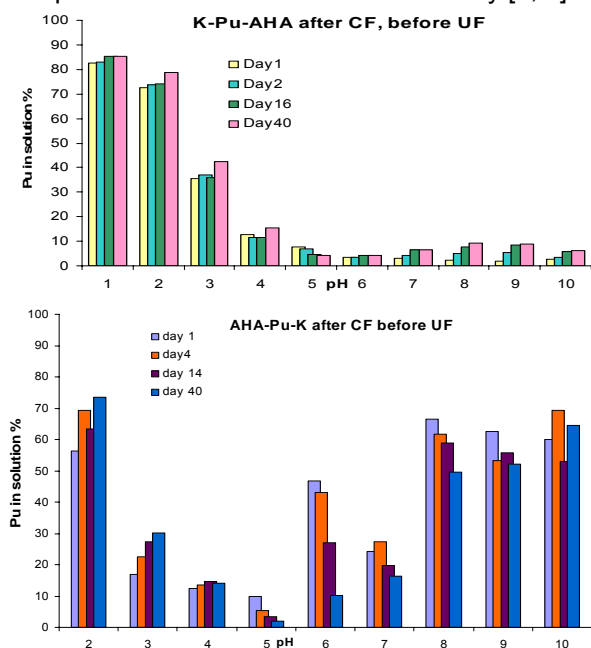


Figure 1: Sorption of Pu(III) onto kaolinite in the presence of AHA, as a function of pH and sequence of addition (A) – top, (C) – bottom (see text)

Therefore, the following four different approaches have been investigated: (A) – K mixed with Pu(III) and AHA added after 48 h, (B) – K + AHA and Pu(III) added after 48 h, (C) – AHA + Pu(III) and K after 28 days, and (D) all reactants added at the same time. The mixtures were continuously agitated, and after certain periods were centrifuged (CF) for 45

minutes at 2500 rpm. The concentration of Pu and/or AHA in the supernatant was determined by LSC and UV/VIS spectroscopy, respectively, and afterwards this fraction was ultrafiltrated (UF) through filters with pore size 1 kDalton. The content of free plutonium in the filtrate was also measured. In this way, it was possible to determine the amount of plutonium fixed on kaolinite, complexed with AHA, and of free plutonium. It was also possible to find out the amount of AHA sorbed onto kaolinite.

A significant difference was observed between the cases (A) and (C) as illustrated in Fig. 1. It is obvious that e.g., at  $\text{pH} \geq 6$ , the amount of Pu(III) in solution increases as a function of time in A, while it decreases in C. Within 40 days, equilibrium is obviously not attained. Furthermore, the influence of the humic acid on the sorption constant  $K_d$  of Pu(III) onto kaolinite as a function of pH and sequence of addition was studied. As illustrated in Fig.2, AHA enhances the sorption of Pu(III) onto kaolinite below pH 6 and decreases it above pH 7, depending in detail on the sequence in which the components are added.

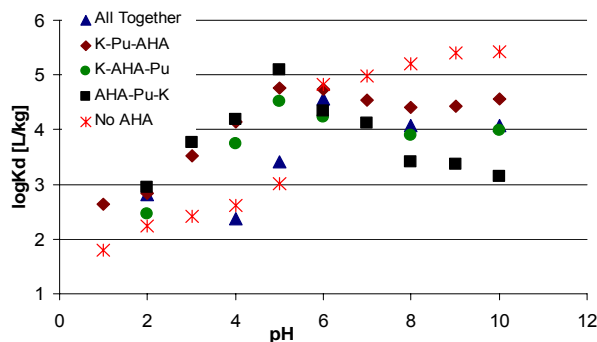


Figure 2:  $K_d$  values for the sorption of plutonium (III) onto kaolinite as a function of pH; comparison between different sequences of addition of humic acid (AHA), kaolinite (K), and plutonium

## References:

- [1] R. A Buda et al.: Annual Report, Institut für Kernchemie, Universität Mainz, **C10**, (2005)
- [2] R. A Buda et al.: Annual Report, Institut für Kernchemie, Universität Mainz, **C 11**, (2005)
- [3] R. A Buda et al.: Annual Report, Institut für Kernchemie, Universität Mainz, **C 12**, (2005)
- [4] N. L. Banik et al.: Annual Report, Institut für Kernchemie, Universität Mainz, **C 14** (2005)
- [5] X. K. Wang, et al.: *Radiochimica Acta*, **92**, 691, (2004)
- [6] P. J. Panak, Habilitations-Schrift, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, (2006)

# Sorption of Tetravalent Plutonium onto Kaolinite in the Presence of Humic Substances

N. L. Banik\*, R. A. Buda, J. V. Kratz, N. Trautmann

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, Germany

\*Institut für Nukleare Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, Germany

Humic substances (HS), a mixture of organic macromolecules, are distributed ubiquitously in the ecosphere and play an important role in the interaction processes with actinide ions and clay minerals. The ternary system plutonium-kaolinite-humic substance is studied here in order to understand and predict the speciation and migration behavior of plutonium in a geogenic aquatic system.

The influence of HS on the sorption of Pu(IV) onto kaolinite was investigated as a function of pH, contact time, concentration of HS, and adding sequences of the reactants. The sorption studies were performed by batch experiments under aerobic conditions. A pH range of 1-9 was studied with Pu(IV) concentrations of  $7.1 \times 10^{-8}$  M, 0-100 mg/L of HS, and a solid phase concentration of 4 g/L kaolinite.

The ternary experiments were performed by using three adding sequences. In sequence 1, all reactants were mixed at the same time; in sequence 2, a pre-equilibrium of metal ion and kaolinite was achieved and then the HS solution was added; in sequence 3, a pre-equilibrium of kaolinite and HS was achieved; then the Pu(IV) solution was added. They all indicated that the systems reach a sorption equilibrium within a few hours after addition of Pu(IV) and fulvic acid (FA) to the pre-equilibrated kaolinite suspension. Comparing the different adding sequences of the reactants, no significant difference in the Pu(IV) sorption behavior was found.

The presence of FA influences significantly the sorption of Pu(IV) onto kaolinite. This was studied at the pH 1, 3, 6, and 9. The pH dependence of sorption onto kaolinite in varying adding sequences (1, 2, 3) was studied at a FA concentration range of 10-100 mg/L, see Figure 1. In general, Pu sorption onto kaolinite decreases when FA concentration increases regardless of the pH and adding sequence of the reactants [1]. This can be explained by the increased number of binding sites with increasing FA concentration in the solution. Particularly striking is the strong decrease of sorption at pH 1.

It is interesting that the adding sequence of the reactants in the ternary system has almost no influence on the sorption of Pu(IV) onto kaolinite whereas a significant influence on the sorption of Pu(III) onto kaolinite has been found [2].

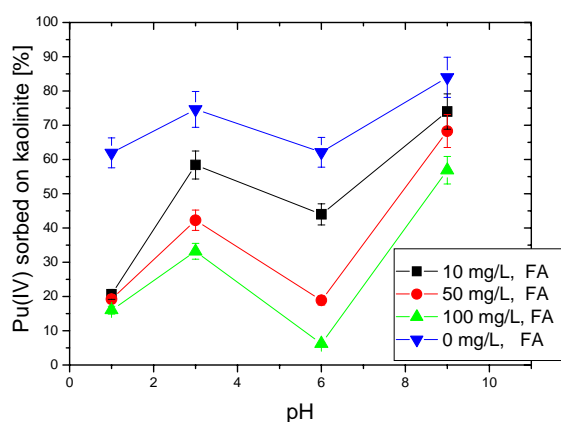


Figure 1: Influence of FA on the sorption of Pu(IV) onto kaolinite as a function of pH; adding sequence 3.

The minimum in the sorption of Pu(IV) onto kaolinite around pH 6 that had already been found in the binary system Pu(IV)-kaolinite and had been shown to be due to oxidation of Pu(IV) to Pu(V) is also present in the ternary system with FA. A similar behavior is also found in the case of humic acid.

## References

- [1] Banik. N. L., Doctoral thesis, Institut für Kernchemie, Universität Mainz, (2006)
- [2] Buda. R. A., Doctoral thesis, Institut für Kernchemie, Universität Mainz, (2006)

# Study of humic acid like substances synthesis in the presence of montmorillonite (STx-1)

V. Vicente Vilas, S. Rubert de la Rosa, J.V. Kratz, N. Trautmann

*Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany*

Clay-humic complexes are formed preferentially in statu nascendi of the humic substances [1], therefore, studies are needed in order to understand the role of the clay minerals. The formation of humic acid like substances (HALS) in the presence of montmorillonite STx-1 (Clay Mineral Society) was studied. An interesting pathway for the formation of humic acids in soils is the condensation of sugars and amino compounds [2,3], as initially proposed by Maillard in 1912 [4]. It is well known that humic substances may affect the mobilization or immobilization of actinides in the environment. First studies were performed in order to determine the impact of montmorillonite STx-1 on the formation of HALS, using L-tyrosine or glutamic acid, and xylose as reactants.

HALS were synthesized in a batch experiment starting from 16.5 g xylose, 13.5 g L-tyrosine or 11 g glutamic acid, 3.2 g montmorillonite STx-1 and 150 mL water. After reflux boiling (100°C, 90 h) for L-tyrosine and (80°C, 90h) for glutamic acid [5], HALS products were isolated from the batch. The humic substance-like sorbate on montmorillonite was also isolated and studied. In the same way, pure montmorillonite STx-1 was treated and studied (Treated STx-1).

We isolated three phases for the synthesis starting from L-Tyrosine, the sorbate on montmorillonite (THS), a light organic compound (THL) and a dark organic compound (THD). Two phases for the synthesis starting from Glutamic acid the sorbate (GHS) and a dark compound (GHD) were isolated. Table 1 shows the yields, and carbon content mean value for the syntheses. Figure 1 shows the IR spectra for the GHS in comparison with that of treated montmorillonite. The strong line at about 1040  $\text{cm}^{-1}$  and the shoulder at about 1120  $\text{cm}^{-1}$  correspond to the asymmetric stretching Si-O-Si and Al-O-Si band in the IR spectrum [6], and points to the occurrence of montmorillonite residues in HALS. This could also explain the yield of the reaction, and the fact that the C content is low. These results indicate that the presence of montmorillonite during the synthesis starting from glutamic acid mainly influences the HALS yield and its elemental

composition. This is not observed for the synthesis starting from L-tyrosine

Sample	Yield (g)	mg C/g
GHD	0.2584	285.1
GHS	1.6260	17.1
THL	8.5763	590.45
THD	0.0187	530.115
THS	1.8994	11.8

Table 1: Yields and carbon content for the synthesis.

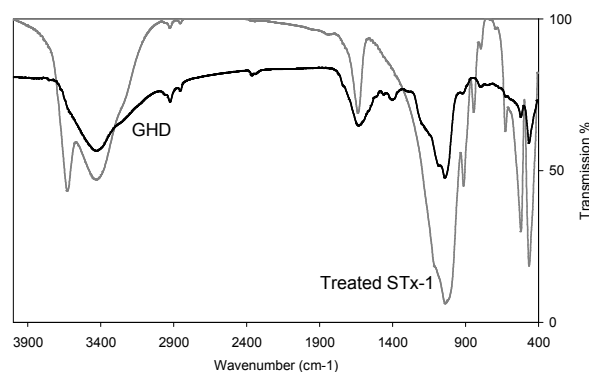


Fig. 1: Infrared spectra of Treated STx-1 and the dark organic compound GHD, synthesized in the presence of montmorillonite starting from glutamic acid.

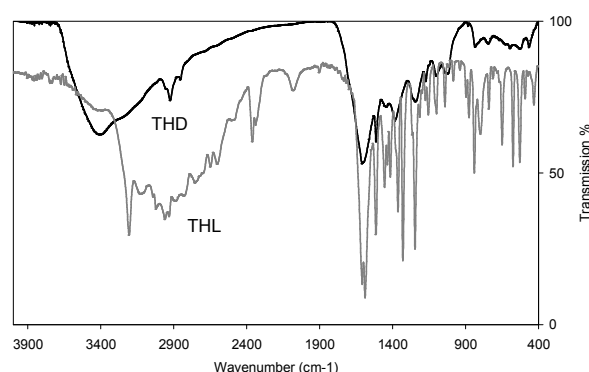


Fig. 2: Infrared spectra of the light organic compound THL and the dark organic compound THD, synthesized in the presence of montmorillonite starting from L-Tyrosine.

## References

- [1] Ziechmann, W. (1993) Humic Substances, Wissenschaftsverlag, Mannheim.
- [2] Stevenson, F.J. (1982) Humus Chemistry, A Wiley-Interscience publication
- [3] Jokic, A. et al. (2004) Org. Geochem. 35, 747-762.
- [4] Maillard L.C. (1912) C. R. Acad. Sci. 154, 66-68.
- [5] Pompe, S. et al. (1998) Radiochimica Acta, 82, 89-95.
- [6] Lee, W.K.W. (2003) Langmuir. 19, 8726-8734.

## Neptunium(V) sorption onto gibbsite

V. Vicente Vilas, S. Amayri, C. Blum, S. Dierking, J. V. Kratz, T. Reich

*Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany*

Neptunium will become a major contributor to the radiation inventory in nuclear waste due to the long half-life of its isotope  $^{237}\text{Np}$  ( $2.14 \cdot 10^6$  years). It can exist in the oxidation states III – VII, but the cation  $\text{NpO}_2^+$  dominates the aqueous speciation under a wide range of environmental conditions. Montmorillonite and other clay minerals like kaolinite contain Al-OH groups as reactive surface sites. To better understand the role of these aluminum hydroxide groups for the sorption of Np(V) onto clays, we are investigating Np(V) sorption onto the reference mineral gibbsite ( $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ ). For montmorillonite and kaolinite, different experimental data for the sorption of Np(V) are available [1–4], but regarding gibbsite there are only data for the sorption behaviour of uranium (VI) [5].

The sorption of 7.0 pM Np(V) onto gibbsite (Merck,  $1.22 \text{ m}^2/\text{g}$ ) was studied in the pH range 6.5–9.5. The batch experiments shown in Fig. 1 were performed in air at two different background electrolyte concentrations, i.e., 0.01 and 0.1 M  $\text{NaClO}_4$ . The solid to liquid ratio was 22 g/L to obtain a high Np uptake. In the presence of air, the sorption of Np(V) was independent from ionic strength, indicating inner-sphere sorption. This should be confirmed by EXAFS measurements.

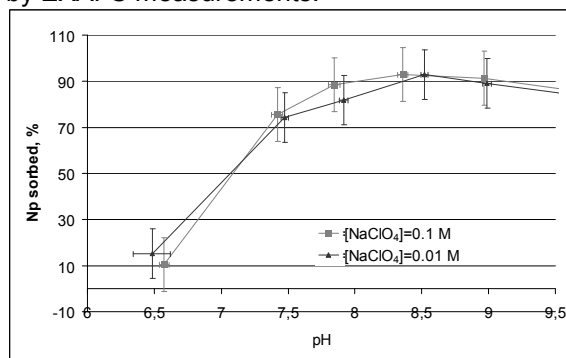


Fig. 1: Sorption of 7.0 pM Np(V) in equilibrium with air as function of pH at two electrolyte concentrations.

Figure 2 demonstrates the influence of  $\text{CO}_2$  on the sorption of 7.0 pM Np(V). The gibbsite concentration here was 4 g/L. In the air-equilibrated system, the formation of neptunium-carbonato complexes above pH 8.5 reduces the amount of Np sorbed onto the mineral surface. In the  $\text{CO}_2$ -free system, the Np uptake by gibbsite increases continuously from pH 6.5 to 9.5.

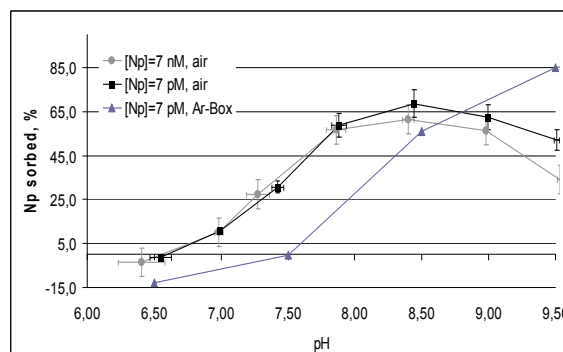


Fig. 2: Influence of  $\text{CO}_2$  on the sorption of Np(V) in 0.1 M  $\text{NaClO}_4$ .

The sorption of Np(V) in the presence of air at pH 8.5, 0.1 M  $\text{NaClO}_4$ , and 4 g/L was studied in the range of  $10^{-13}$ – $10^{-4}$  M Np(V). According to the sorption isotherm shown in Fig. 3, the Freundlich plot of the Np(V) sorption onto gibbsite is nearly linear up to  $2.8 \cdot 10^{-5}$  M Np. At this concentration precipitation of Np(V) carbonates starts. In the linear range of the sorption isotherm, two zones with slightly different slopes have been observed, indicating the existence of weak and strong sorption sites of gibbsite.

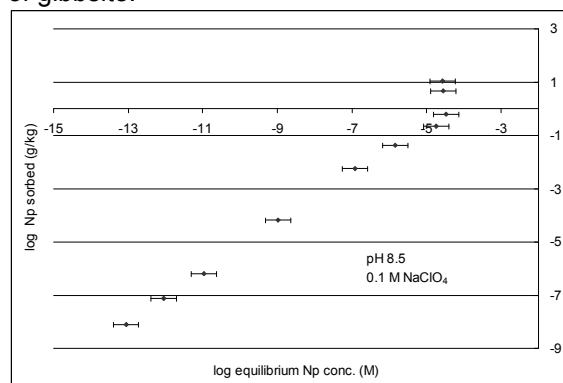


Fig. 3: Sorption isotherm of Np(V) onto gibbsite.

V.V.V and S.D. have been supported by the DFG Interdisciplinary Research Training Group “Trance Analysis of Elemental Species: Development of Methods and Applications” (GRK 826)..

### References

- [1] Jermolajev, A. et al. Annual Report, Institute of Nuclear Chemistry, Mainz (Germany) 2005, C5.
- [2] Weijuan, L. et al. J. Colloid Interface Sci., **267**, 25 (2003).
- [3] Turner, D. R. et al. Clays Clay Miner., **46**, 3, 256 (1998).
- [4] Bertetti, F. P. et al. In Adsorption of Metals by Geomedia Ed. Jenne E. A., Academic Press, San Diego, California, 132 (1998).
- [5] Baumann, N. et al. J. Colloid Interface Sci., **290**, 318 (2005).

# Sorption und direkte Speziation von Neptunium an $\gamma$ -Aluminiumoxid

Sonja Dierking, Víctor Vicente Vilas, Samer Amayri, Tobias Reich

Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz

Neptunium wird aufgrund seiner langen Halbwertszeit ( $^{237}\text{Np}$ : 2,14 Mio. Jahre) einen wesentlichen Beitrag zum radioaktiven Inventar nuklearer Endlager leisten. Als technische Barriere werden u.a. Tonminerale wie Kaolinit oder Montmorillonit diskutiert. Da Aluminol- und Silanolstrukturen deren Hauptbindungsplätze darstellen [1], können Silicium- und Aluminiumoxide als Referenzsubstrate herangezogen werden. Mit Batchexperimenten bei umweltrelevanten Spurenkonzentrationen von Np(V) (pM) wurden Kenntnisse über die pH-Abhängigkeit der Sorption an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (AlfaAesar, BET: 68,4 m<sup>2</sup>/g) gewonnen (Abb. 1). Im hohen pH-Bereich sinkt die Sorption unter atmosphärischem CO<sub>2</sub>-Partialdruck, was die Bildung löslicher Neptunyl-Carbonato-Komplexe vermuten lässt, wie sie auch für andere Aktinide wie z.B. U(VI) und für Np(V) an Kaolinit nachgewiesen wurden [2, 3, 4].

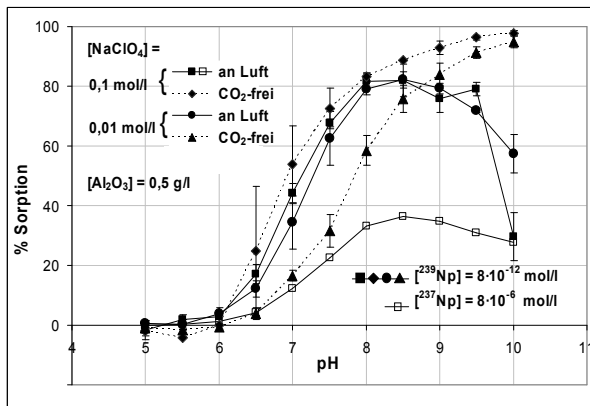


Abb. 1: Relative Sorption von piko- und mikromolarem Np(V) an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei unterschiedlicher Ionenstärke in An- und Abwesenheit von CO<sub>2</sub>.

Zur Auswahl geeigneter Proben für die EXAFS-Messungen wurde ein Batchexperiment mit höherem Neptuniumangebot ( $\mu\text{M}$ ) durchgeführt. Dieses ergab prozentual niedrigere Sorptionswerte (Abb. 1) aufgrund der limitierten Anzahl von Bindungsplätzen. Die Lage von Sorptionskante und -maximum ist jedoch mit den vorhergehenden Ergebnissen identisch.

Da die EXAFS-Analysen eine größere Menge an Feststoff mit sorbiertem Neptunium erfordern, wurden Proben mit  $8 \cdot 10^{-6}$  mol/l Np und einem höheren  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt (4 g/l) bei pH 8,5 sowohl unter atmosphärischem CO<sub>2</sub>-Partialdruck als auch unter Argonatmosphäre als feuchte Paste präpariert und an der ANKA/INE-Beamline gemessen. Erste Ergebnisse (Abb. 2 und 3) bestätigten die Existenz eines Neptunyls mit je zwei axialen und vier bis fünf (4,8 bzw. 4,5) äquatorialen Sauerstoffatomen, deren Bindungsabstände für beide Proben ähnlich waren (Luft/Ar): Np-O<sub>ax</sub> 1,81/1,83 und Np-O<sub>eq</sub> 2,42/2,45 Å. Somit schei-

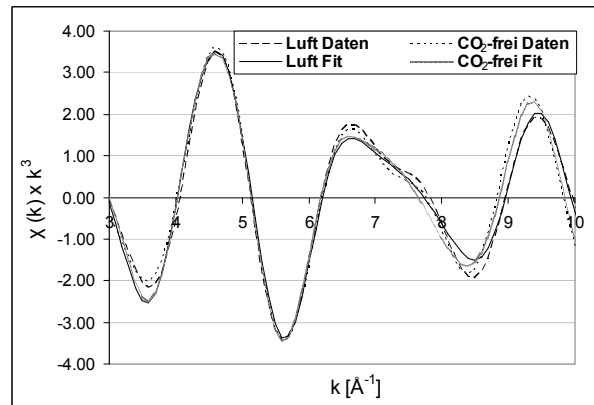


Abb. 2: EXAFS der Np L<sub>III</sub>-Kante von acht bzw. neun gemittelten Scans der Np(V)-Sorptionsproben, k<sup>3</sup>-gewichtet. Fourier-Filterung  $\Delta R = 0,9 - 3,0$  Å.

nen Carbonatkomplexe die sorbierte Spezies nicht zu beeinflussen; ternäre Carbonat-Oberflächenkomplexe konnten nicht identifiziert werden. Sowohl der Verlauf der Sorptionskurven an Luft, d.h. die Unabhängigkeit der Sorption von der Ionenstärke bei 0,01 und 0,1 M NaClO<sub>4</sub>, als auch die EXAFS-Messdaten weisen auf die Bildung innersphärischer NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Komplexe hin.

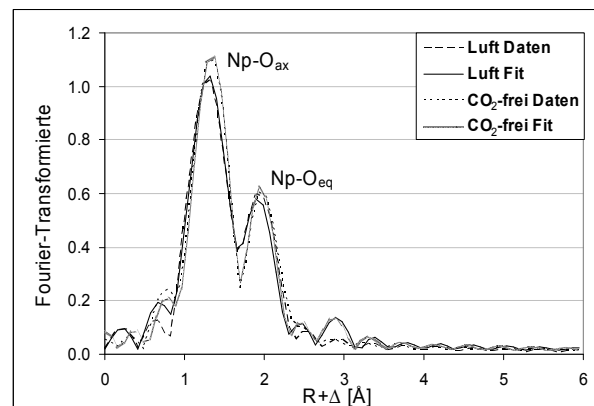


Abb. 3: Fourier-Transformierte der in Abb. 1 gezeigten EXAFS-Funktionen.

## Literatur

- [1] W. Stumm 1992. Chemistry of the Solid-Water Interface.
- [2] G. Bernhard et al. Radiochim. Acta 89: 511, 2001.
- [3] S. Amayri et al. Jahresbericht 2004, Institut für Kernchemie: C1, 2005.
- [4] A. Jermolajev et al. Jahresbericht 2005, Institut für Kernchemie: C5, 2006.

Diese Arbeit wird finanziert durch das interdisziplinäre Graduiertenkolleg 826 „Spurenanalytik von Elementspezies: Methodenentwicklungen und Anwendungen“ der DFG.



# Sorptionsversuche mit Neptunium an konditioniertem Na-Montmorillonit

Sonja Dierking<sup>1</sup>, Víctor Vicente Vilas<sup>1</sup>, Bart Baeyens<sup>2</sup>, Tobias Reich<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz

<sup>2</sup>Paul Scherrer Institut (PSI), CH-5232 Villigen PSI

Zur Risikoabschätzung und bei der Bewertung verschiedener Verfüllmaterialien hinsichtlich ihrer Eignung für nukleare Endlager muss das Sorptions- und Migrationsverhalten der Radionuklide darin sowie im potenziellen Wirtsgestein und im Aquifer bekannt sein. Nach ca. 1000 Jahren Lagerzeit wird die Radiotoxizität der aktiven Abfälle besonders von den Actiniden Pu, Am, Th und auch Np dominiert [1]. Als Teil der technischen Barriere wird u.a. Bentonit wegen seiner Plastizität, Quellfähigkeit, geringen Permeabilität und großen spezifischen Oberfläche in vielen europäischen Endlagerkonzepten berücksichtigt. Dessen Hauptbestandteil ist Montmorillonit, ein Phyllosilikat, das aus je einer oktaedrischen  $\text{AlO}_6$ -Schicht besteht, die zwischen zwei tetraedrischen  $\text{SiO}_4$ -Lagen eingebettet ist. Die effektive Sorption für die o.g. Radionuklide wird primär durch den pH-Wert der umgebenden Lösung bestimmt [2].

In Kooperation mit dem PSI wurde der STx-1 Montmorillonit gereinigt und konditioniert [3]. Nach Isolation der Fraktion  $<0.5 \mu\text{m}$  wurde der STx-1 in die homoionische Na-Form überführt und mit  $0,1 \text{ M NaClO}_4$ -Lösung ins Gleichgewicht gebracht. Die Kationenaustauschkapazität wurde mittels der  $^{134}\text{Cs}$  Isotopenverdünnungsmethode bestimmt [4]. Mit dieser Messung konnte eine Veränderung der Sorptionseigenschaften des Montmorillonits durch die Reinigungsprozedur ausgeschlossen werden.

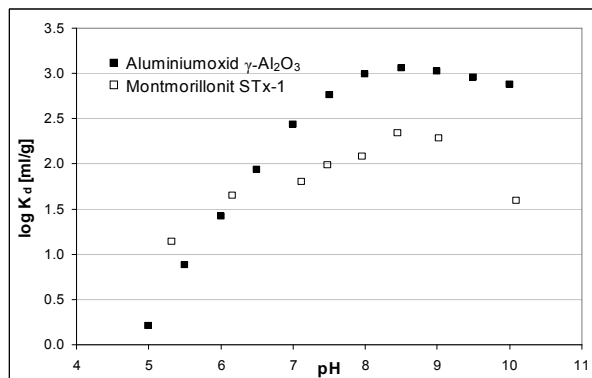


Abb. 1: Sorptionskoeffizienten an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Np(V)} = 9,4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ) und Montmorillonit STx-1 ( $\text{Np(V)} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ). Vergleich der Experimente an Luft bei Ionenstärke  $0,1 \text{ M NaClO}_4$ .

Erste Batchexperimente mit Np(V) im mikromolaren Konzentrationsbereich zeigten die pH-Abhängigkeit der Sorption; die ermittelten Sorptionskoeffizienten sind deutlich niedriger als beim  $\gamma$ -Aluminiumoxid (Abb. 1), was auf eine selektive Sorption des Neptuniums an den  $\text{AlOH}$ -Bindungsplätzen hinweist. Die Abnahme der Sorption im hohen pH-Bereich unter atmo-

sphärischem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck deutet auf eine Komplexierung des Neptuniums in der Lösung durch Carbonate hin, wie sie z.B. für Np(V) und U(VI) bei anderen Tonmineralen [5-7] und auch bei der Referenzsubstanz  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  beobachtet wurde [8]. Insgesamt stimmen die gemessenen Werte gut mit Literaturdaten für Montmorillonit überein [9, 10].

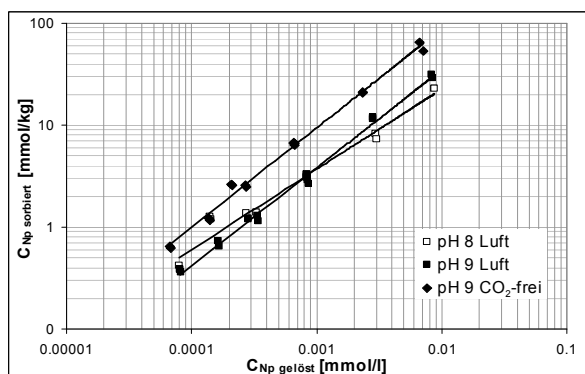


Abb. 2: Sorptionsisothermen von Np(V) am Montmorillonit STx-1 bei pH 8 und 9 an Luft sowie  $\text{CO}_2$ -frei bei Ionenstärke  $0,1 \text{ M NaClO}_4$ .

Im Weiteren wurden Informationen über den Verlauf der konzentrationsabhängigen Sorption (Isothermen) bei konstantem pH-Wert gewonnen (Abb. 2). Beim Vergleich mit dem in Abwesenheit von  $\text{CO}_2$  durchgeführten Versuchen ist eine Verschiebung der Geraden zu niedrigen Sorptionswerten hin zu beobachten, die den Einfluss der Komplexierung von Np(V) durch Carbonate in der Lösung in diesem pH-Bereich belegt.

## Literatur

- [1] Nagra. Project Opalinus Clay: Safety Report. NTB 02-05, 2002.
- [2] F. Scheffer, P. Schachtschabel. Lehrbuch der Bodenkunde, 1992.
- [3] B. Baeyens, M.H. Bradbury. J. Cont. Hydr. 27: 199, 1997.
- [4] B. Baeyens, M.H. Bradbury. Clays & Clay Min. 52: 421, 2004.
- [5] G. Bernhard et al. Radiochim. Acta 89: 511, 2001.
- [6] S. Amayri et al. Jahresbericht 2003, Institut für Kernchemie: C2, 2004.
- [7] A. Jermolajev et al. Jahresbericht 2005, Institut für Kernchemie: C5, 2006.
- [8] S. Dierking et al., dieser Bericht.
- [9] D. Turner et al. Clays & Clay Min. 46(3): 256, 1998.
- [10] F.P. Bertetti et al. in: E.A. Jenne (ed.). Adsorption of Metals by Geomedia: 131, 1998.

Diese Arbeit wird finanziert durch das interdisziplinäre Graduiertenkolleg 826 der DFG sowie das Joint Research Project JRP 05-22 des Network of Excellence ACTINET.

# Np(V) sorption onto hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) in the presence and absence of $\text{CO}_2$

S. Amayri, M. Breckheimer, J. Drebert, T. Reich

*Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany*

The fate and transport of neptunium from nuclear waste repositories in rock systems may be affected by adsorption onto mineral surfaces such as the iron mineral hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Therefore, detailed studies of important interaction processes of actinides released from a repository into the aquifer with the engineered barriers and the host rock formation of a nuclear waste repository are needed for its performance assessment. Our aim is to study the sorption of Np(V) on hematite using batch experiments as a function of pH in the presence and absence of ambient  $\text{CO}_2$ . These macroscopic studies were combined with extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy to determine the speciation of Np(V) at the hematite surface [1].

Hematite powders used in batch experiments were synthesized from 0.2 M  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  solution at 98 °C for 7 days following the method of Schwertmann and Cornell [2]. The synthesized hematite was purified by repeated intensive washing with Milli-Q water. Separation of the phases was achieved by centrifugation. With this procedure clean hematite was produced. Hematite surfaces have only Fe, O, and a trace amount of adventitious carbon, as measured by XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) (Fig. 1). Photoelectron spectra were collected under UHV conditions ( $<10^{-9}$  mbar) on SPECS X-ray photoelectron spectrometer using Al  $K\alpha$  radiation.  $\text{N}_2$  BET surface areas of the dried powders were  $41.1 \pm 0.4$   $\text{m}^2/\text{g}$ . The Powder XRD (X-ray diffraction) pattern agreed with the structural data of Maslen et al. [3] for crystalline  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . There was no evidence for goethite or other impurity phases.

The sorption of Np(V) on synthetic hematite was examined by batch experiments carried out in the presence and in the absence of ambient  $\text{CO}_2$  at an ionic strength of 0.1 M  $\text{NaClO}_4$  in the pH range 4.0 to 10.0. The batch experiments were done with a Np(V) concentration of  $8.0 \cdot 10^{-6}$  mol/L. The solid to liquid ratio was 0.5 g/L, and the equilibration time was 60 h. The neptunium uptake by hematite was determined by liquid scintillation counting (LSC) and  $\gamma$ -spectrometry of the supernatant. All experimental conditions are summarized in the [4]. The results of the sorption experiments on hematite are summarized in Fig. 2.

In the air-equilibrated system, the uptake of Np(V) by hematite increases from pH 6.5 to 8.5 (83 % sorption) and decreases, due to the formation of strong carbonato complexes in aqueous solution, above pH 8.5 to 0 % at pH 10.0. No decrease in uptake is observed in the absence of  $\text{CO}_2$ . The sorption maximum is 100 % in the pH range 9.5 to 10.5. The adsorption edge occurs at pH 7.0 and 7.5 in both atmospheres, respectively (see Fig 2.). As a next step the nature of Np(V) surface species was studied by EXAFS spectroscopy [1].

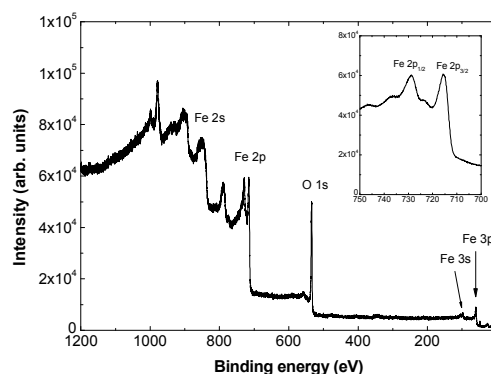


FIGURE 1. XPS spectra of synthetic hematite.

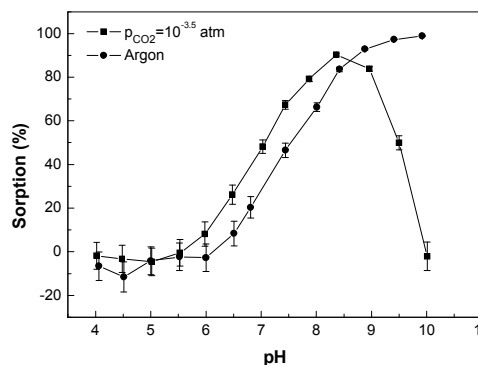


FIGURE 2. Sorption of 8.0  $\mu\text{M}$  Np(V) on hematite.

## Acknowledgment

This work was supported by the BMWi grant No. 02E9653.

## References

- [1] S. Amayri et al., Institut für Kernchemie, Annual Report (2006).
- [2] U. Schwertmann and R.M. Cornell, Wiley-VCH, Weinheim, 121-122 (2000).
- [3] E.N. Maslen et al., Acta Cryst. B50, 435-441 (1994).
- [4] S. Amayri et al., Proc. of Actinide-XAS-2006 Workshop, NEA-OECD (in press).



# EXAFS study of Np(V) sorption onto hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

S. Amayri, M. Breckheimer, J. Drebert, T. Reich

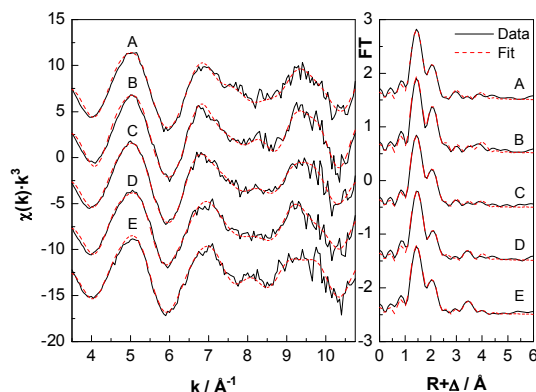
*Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany*

In rock systems, iron oxides are expected to play an important role in regulating the migration of radionuclides because of their widespread existence, high surface area and common occurrence as grain coatings. The aim of this study is to understand the sorption mechanism of neptunium(V) on hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) at a molecular level and to obtain spectroscopic evidence using EXAFS for the postulated ternary carbonate complexes (e.g.  $\equiv\text{FeONpO}_2(\text{O}_2\text{COH})_2^{2-}$ ) by Kohler et al. [1]. In previous study the sorption of Np(V) on synthetic hematite has been investigated as a function of pH in the absence and presence of ambient  $\text{CO}_2$  [2].

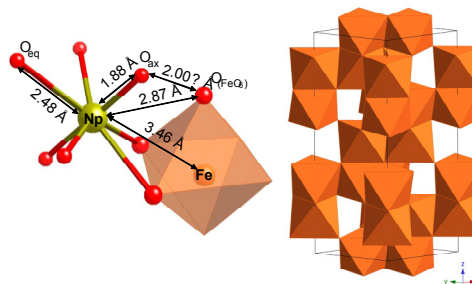
In this work five EXAFS samples with different amounts of Np(V) sorbed were prepared from a 4.6 mM Np(V) stock solution of  $^{237}\text{Np}$ . The stock solution had been purified from traces of  $^{239}\text{Pu}$  and  $^{233}\text{Pa}$ . The total Np(V) concentration in each sample was 8  $\mu\text{M}$ . The neptunium loading of the samples was between 422-474 ppm. Three EXAFS samples labeled A, B, and C were prepared in the presence of ambient  $\text{CO}_2$  at pH 7.0, 9.0, and 10.0, respectively. Samples D and E were prepared in a glove box under Ar atmosphere at pH 8.5 and 9.0, respectively. These samples can be compared to samples which were prepared in equilibrium with air. A detailed description of the EXAFS experiments can be found elsewhere [2].

The Np  $L_{III}$ -edge EXAFS spectra (Fig. 1) were recorded in fluorescence mode at room temperature at the Rossendorf Beamline ROBL at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). For each sample eight scans were averaged and corrected for detector dead time. The software package EXAFSPAK was used for the analysis of the EXAFS data. Theoretical scattering phases and amplitudes were calculated using the ab initio code FEFF 8.20 and an atomic cluster based on the crystal structure of iron(III) uranium oxide [3], where U was replaced by Np to model a possible Np-Fe interaction with the hematite surface. From this study the distances of the coordination shells  $\text{Np-O}_{\text{ax}}$ ,  $\text{Np-O}_{\text{eq}}$ , and  $\text{Np-Fe}$  measured by EXAFS (see Tab. 1) suggest that Np(V) was bonded in an inner-sphere fashion. This is based on the presence of a Np-Fe interaction near 3.46 Å (samples A-C) and 3.74 Å (samples D and E). This distance is in accord with an edge-sharing, bidentate surface complex (Fig. 2). In the presence/absence of atmospheric  $\text{CO}_2$ , the average  $\text{Np-O}_{\text{eq}}$  distances are the same in all samples and much shorter than in  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$  [4].

There is no evidence of the formation of Np(V) carbonate species at the hematite surface, that means there is no finding regarding the ternary carbonate complexes postulated by Kohler et al. [1]. There was no evidence for Np neighbors in the EXAFS spectra, suggesting that the sorbed Np(V) complexes were predominantly monomeric.



**FIGURE 1.** Np  $L_{III}$ -edge  $k^3$ -weighted EXAFS spectra (left) and their Fourier transforms (right).



**FIGURE 2.** Np(V) coordination environment on the hematite surface.

**TABLE 1.** EXAFS fit results ( $\Delta R = \pm 0.02$  Å,  $\Delta\sigma^2 = 0.001$  Å $^2$ ).

Sample	2x(Np-O <sub>ax</sub> )		4x(Np-O <sub>eq</sub> )		2x(Np-O)		0.5x(Np-Fe)		$\Delta E_i$ /eV
	R/Å	$\sigma^2/\text{Å}^2$	R/Å	$\sigma^2/\text{Å}^2$	R/Å	$\sigma^2/\text{Å}^2$	R/Å	$\sigma^2/\text{Å}^2$	
A	1.87	0.003	2.48	0.010	2.86	0.016	3.43	0.006	5.7
B	1.88	0.002	2.48	0.006	2.84	0.010	3.44	0.011	7.0
C	1.87	0.003	2.46	0.009	2.86	0.013	3.46	0.014	4.2
D	1.88	0.003	2.49	0.013	2.87	0.010	3.74	0.003	7.2
E	1.87	0.003	2.46	0.010	2.84	0.015	3.73	0.002	5.1
[4]	1.86	0.001	2.53	0.013	-	-	-	-	-

## Acknowledgment

This work was supported by BMWi under contract No. 02E9653. We acknowledge ESRF and the ROBL team for the help during the EXAFS measurements.

## References

- [1] M. Kohler et al., *Radiochim. Acta* 85, 33-48 (1999).
- [2] S. Amayri et al., *Proc. of Actinide-XAS-2006 Workshop, NEA-OECD* (in press).
- [3] M. Bacmann and E.F. Bertaut, *Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist. B* 90, 257-258 (1967).
- [4] D.L. Clark et al., *J. Am. Chem. Soc.* 118, 2089-2090 (1996).

# Neutronenaktivierungsanalyse von Glasproben in Zusammenarbeit mit dem BKA

N. Scheid<sup>1</sup>, G. Hampel<sup>1</sup>, S. Zauner<sup>1</sup>, S. Becker<sup>2</sup>, M. Dücking<sup>2</sup>, P. Weis<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany; <sup>2</sup> Bundeskriminalamt, KT 13 - Materialuntersuchungen Anorganik ; D-65193 Wiesbaden, Germany

Im Rahmen eines kernchemischen Praktikums wurden mittels der instrumentellen Neutronen-Aktivierungs-Analyse (INAA) verschiedene Glasproben einer qualitativen und quantitativen Elementanalytik unterzogen. Diese insgesamt sechs verschiedenen Gläser wurden uns vom Bundeskriminalamt Wiesbaden zur Verfügung gestellt. Dabei handelt es sich um vier Standardgläser und um zwei Glasproben aus der Glassammlung des Bundeskriminalamts. Die Standards werden vom BKA bei der quantitativen Elementanalytik an Glasproben mittels Laser Ablation- ICP-Massenspektrometrie (LA-ICP-MS) in der Fallarbeit eingesetzt. Zwei dieser Glasreferenzstandards (float glass standards FGS 1 und FGS 2), wurden 2002 von KT 13 in Zusammenarbeit mit der SCHOTT AG entwickelt [1]. Bei den anderen Standards handelt es sich um den NIST SRM 612 vom *National Institute of Standards and Technology* und um das Standardglas 1 der *Deutschen Glastechnischen Gesellschaft* (DGG).

Ziel unserer Analyse war es, einerseits mit einem unabhängigen Verfahren neue Konzentrationswerte für bestimmte Elemente zu ermitteln. Andererseits sollte geprüft werden, in wie weit die erhaltenen Analysenergebnisse mit denen des BKA übereinstimmen.

Zunächst wurden die Glasproben mit einem Hammer zerkleinert und durch Behandlung mit Wasser, halbkonzentrierter Salpetersäure, Isopropanol und Aceton gereinigt. Danach wurden Proben für die jeweilige Bestrahlungsart eingewogen (ca. 10 mg für kurze Bestrahlung, ca. 100 mg für lange Bestrahlung; pro Glas je 3 Proben).

In der kurzen einminütigen Bestrahlung an der Rohrpostanlage (thermischer Neutronenfluss von  $\Phi_{th} = 1,7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) können die leicht aktivierbaren Elemente wie beispielsweise Al, Mg, Mn, V und Ti nachgewiesen werden. Die anschließende Messung der Zerfallsstrahlung erfolgte nach ca. 2 min Abklingzeit für eine Dauer von zunächst 10 und dann nochmals 30 Minuten. Für die Elemente mit größeren Halbwertszeiten (Tage bis Jahre) wurde eine sechsstündige Bestrahlung im Karussell des TRIGA – Reaktors durchgeführt. Dort beträgt der thermische Neutronenfluss  $\Phi_{th} = 7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Die Messungen der  $\gamma$ -Spektren wurden mit HPGe-Halbleiterdetektoren aufgenommen und mittels des Programms „Genie 2000 V 2.1 A“ der Firma Canberra Eurisys GmbH ausgewertet. Bei diesen langzeitaktivierten

Proben betrug die Messzeit nach einer Abklingzeit von ungefähr 2 Tagen zunächst 1 h und anschließend 8 Stunden.

Die zuerst erhaltenen Ergebnisse der Kurzzeitbestrahlung waren viel versprechend, da für die Elemente Magnesium und Mangan Konzentrationswerte in guter Übereinstimmung mit den Angaben des BKA erzielt wurden. Der viel zu hoch ermittelte Gehalt an Aluminium wird durch die Silicium- Matrix des Glases erklärt, da Si eine (n,p)- Reaktion zum Al- 28 eingeht und damit einen höheren Konzentrationswert vortäuscht.

Auch bei der Auswertung der Langzeitbestrahlung gibt es erste Hinweise darauf, dass die ermittelten Konzentrationen der Elemente Eisen, Rubidium, Barium, Cer, Neodym, Hafnium, Antimon, Silber, Cobalt und Europium recht gute Übereinstimmung mit den zertifizierten Werten bzw. Informationswerten der Standards zeigen.

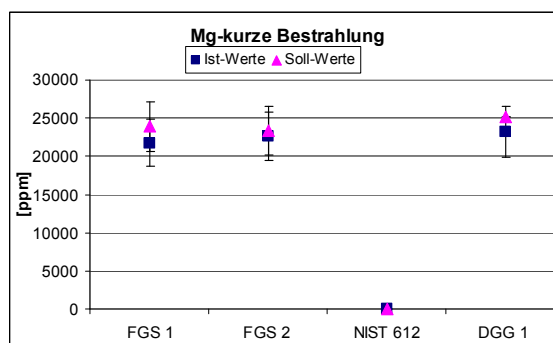


Abbildung 1: Graphische Darstellung der Mg Zusammensetzung der einzelnen Proben bei kurzer Bestrahlung

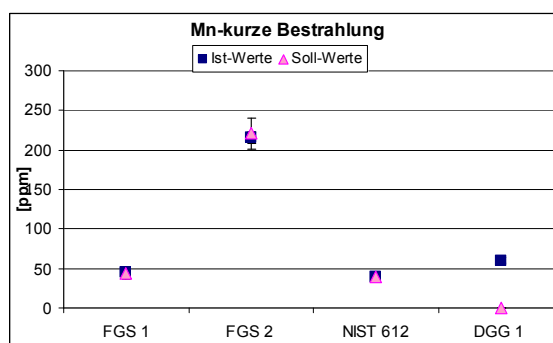


Abbildung 2: Graphische Darstellung der Mn Zusammensetzung der einzelnen Proben bei kurzer Bestrahlung

## References

- [1] C. Latkoczy, S. Becker et al., J. Forensic Sci, **50**, (2005).

# Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) von mineralogischen Proben

J. Hampel, S. Zauner, G. Hampel

*Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany;*

Um Informationen über ihre Zusammensetzung zu erhalten, wurden verschiedene mineralogische Proben mittels INAA untersucht. Die Zielsetzung bestand in einer qualitativen Analyse von Elfenbein, Korund und Topas. Darüber hinaus wurde, soweit die jeweiligen Standards vorhanden waren, eine quantitative Analyse angestrebt. Es sollte die Frage geklärt werden, ob es möglich ist, die Proben anhand der hier gezeigten Analysen den entsprechenden Fundorten bzw. Lagerstätten zuzuordnen. Speziell für Elfenbein sollte untersucht werden, ob mit Hilfe der INAA eine Unterscheidung zwischen Elefant- und Mammutelfenbein möglich ist.

Es wurden 7 Elefanten- und 7 Mammutelfenbeinproben untersucht. Außerdem standen 11 Korundproben aus Vietnam und Thailand und 7 Topase aus Fundorten in Brasilien, Chile, Nigeria und Pakistan zur Verfügung.

Für Elfenbein wurden folgende drei Messprogramme verwendet:

Bestrahlungsposition	Bestrahlungsdauer	Abklingzeit	Messzeit
Rohrpostsystem	10 min	ca. 10 min	10 min
Karussell (1 h - Messung)	6 h	ca. 15 h	1 h
Karussell (15 h - Messung)	6 h	ca. 8 d	15 h

Für Korund und Topas konnte die Kurzzeitbestrahlung nicht verwendet werden, da beide Mineralien große Mengen Aluminium enthalten, das bei einer 10min-Bestrahlung große Aktivitäten verursacht und die Analyse anderer Elemente deutlich erschwert hätte.

Die Bestrahlungen wurden im Mainzer TRIGA -Reaktor mit einem thermischen Neutronenfluss von  $\Phi_{th} = 1,7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  im Rohrpostsystem und einem Fluss von  $\Phi_{th} = 7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  im Karussell durchgeführt. Die Messungen wurden in HPGe-Halbleiterdetektoren der Firmen Ortec und Canberra gemessen und mithilfe des Programms „Genie 2000 V 2.1“ ausgewertet.

Als Hauptbestandteil wurde Calcium neben seinem Homologen Strontium, das in Spuren zu finden war, in allen Elfenbein-Proben erwartungsgemäß nachgewiesen. Auch Natrium, Magnesium und Aluminium wurden in Konzentrationen von ca. 2000-18000 ppm, 200-1200 ppm bzw. 60-290 ppm in allen Proben gemessen. Cobalt, Zink, Brom und Tantal konnten in den meisten Elfenbein-

proben nachgewiesen werden, wobei Eisen nur in zwei Elefant- und drei Mammutproben analysiert werden konnte. Der Zinkgehalt lag mit 10-55 ppm etwas tiefer. Die Cobalt- und Strontiumkonzentrationen betragen zwischen 0,1 und 1,4 ppm. Bei Mangan und Eisen schwankten die Werte zwischen 3 und 430 bzw. 390 und 13200 ppm. Der einzige Anhaltspunkt auf Unterschiede zwischen Elefant- und Mammutelfenbein lag bei Mangan. Dieses wurde in vier Mammut-, aber nur in einer Elefantenprobe gefunden, woraus sich schließen lässt, dass sich Mangan durch das Lagern in der Erde im Mammutelfenbein angereichert haben könnte.

In allen Korundproben wurden Natrium, Eisen, Zink, Cer sowie Cadmium und Tantal nachgewiesen. Chrom, Cobalt, Lanthan und Protactinium wurden im Spurenelementbereich in den meisten, Mangan und Europium in zwei Proben gemessen. Die höchsten Konzentrationen zeigte Eisen mit bis zu 10000 ppm (1%). Für Natrium wurden weitaus geringere, aber im Vergleich zu anderen Elementen relativ konstante Werte gemessen. Auffällig waren zwei Proben aus Vietnam, die sehr viel höhere Konzentrationen von Chrom, Lanthan, Cer, Hafnium und Protactinium aufwiesen als die übrigen Korundproben, was auf Einschlüsse hinweist.

Bei der Analyse der Topase wurde Natrium in allen Proben im gleichen Konzentrationsbereich von ca. 120 ppm gemessen. Daneben war Eisen in relativ großen Konzentrationen und Cobalt, Lanthan, Neodym, sowie Samarium in geringen Konzentrationen in den meisten Proben vorhanden. Kalium, Chrom und Mangan wurden nur in einer Probe aus Brasilien und Wolfram in einer Probe aus Nigeria nachgewiesen.

Die Zuordnung zu den jeweiligen Fundorten der Proben aufgrund der hier vorgestellten Ergebnisse war sowohl bei Korund als auch bei Topas nicht möglich, da keine Elementzusammensetzungen bzw. Elementkonzentrationen ausgemacht werden konnten, die signifikant für bestimmte Lagerstätten wären. Für die Unterscheidung von Elefant- und Mammutelfenbein könnte das Element Mangan herangezogen werden. Um zuverlässige Aussagen machen zu können, sollten allerdings weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

# Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) von Weinen aus der Region Rheinhessen

M. Feige, S.Zauner, G. Hampel

Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany;

Es wurden jeweils zwei Jahrgänge von drei Weißweinen und einem Rotwein mittels instrumenteller Neutronenaktivierungsanalyse auf die darin enthaltenen Kationen hin analysiert, um sowohl Aussagen zu Beziehungen der Elementkonzentrationen zwischen den Jahrgängen eines Weines zu treffen, als auch eventuelle Unterschiede zwischen Rotweinen und Weißweinen herauszufinden.

Die untersuchten Weißweine waren ein Spätburgunder, ein Riesling und ein Silvaner in den Jahrgängen 2004 und 2005. Der Rotwein war ein Merlot Cuvée in den Jahrgängen 2002 und 2004. Alle vier Weine wurden von demselben Hersteller produziert.

Da in Weinen i.a. keine hohen Konzentrationen, also auch keine allzu hohen Aktivitäten zu erwarten sind, bedurfte es keiner vorherigen chemischen Trennung.

Es wurden Kurzzeit- und Langzeitbestrahlungen der Proben durchgeführt, um einen Überblick über die nachweisbaren Elemente zu erhalten. Dazu wurden drei Proben mit jeweils 3 ml eines jeden Jahrgangs für 5 min bestrahlt, für 2 min abklingen gelassen und dann je 2 ml für 10 min gemessen. So war es möglich, die Elemente Natrium, Magnesium, Kalium, Aluminium, Calcium, Mangan und Strontium durch die Nuklide  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Mg}$ ,  $^{28}\text{Al}$ ,  $^{42}\text{K}$ ,  $^{47}\text{Ca}$ ,  $^{56}\text{Mn}$  und  $^{87\text{m}}\text{Sr}$  nachzuweisen, deren Halbwertszeiten im Bereich von wenigen Minuten, bis wenigen Stunden liegen. Dann wurden analog je 3 Proben mit je 3 ml der beiden Jahrgänge aller Weine für 6 h bestrahlt. Nach einer Abklingzeit von zwei Tagen wurden alle Proben nacheinander für 8 h gemessen. So war es möglich, die Elemente Eisen, Kobalt, Zink und Rubidium durch die Nuklide  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{65}\text{Zn}$  und  $^{86}\text{Rb}$ , deren Halbwertszeit im Bereich von mehreren Stunden bis hin zu einigen Jahren liegen, nachzuweisen.

Die Kurzzeitbestrahlungen wurden im Rohrpostsystem, die Langzeitbestrahlungen im Karussell des TRIGA – Reaktors in Mainz durchgeführt. Dabei hat das Rohrpostsystem einen Fluss thermischer Neutronen von  $\Phi_{\text{th}} = 1,7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , das Karussell einen Neutronenfluss von  $\Phi_{\text{th}} = 7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Die Messungen wurden in HPGe-Halbleiterdetektoren der Firmen Ortec und Canberra gemessen und mithilfe des Programms „Genie 2000 V 2.1 A“ ausgewertet.

Die Inhaltsstoffe der Weine lassen sich eindeutig in Hauptbestandteile und Spurenelemente unterteilen, wobei die Hauptbestandteile im Konzentrationsbereich von 1500 ppm

bis zu 10 ppm liegen, die Spurenelemente unter 10 ppm. Die Hauptbestandteile aller Weine sind Natrium mit 10 ppm beim Rot- und 13 ppm bei den Weißweinen, Magnesium mit 80 ppm bei den Weißweinen und 100 ppm beim Rotwein, Kalium mit 500 - 700 ppm bei den Weißweinen und 1300 ppm beim Rotwein, sowie Calcium mit 120 ppm beim Rot- und 200-250 ppm bei den Weißweinen. Zu den Spurenelementen gehören Aluminium mit 1 ppm beim Rot- und ca. 1,5 ppm bei den Weißweinen, Mangan mit 0,7 - 1,5 ppm bei den Weißweinen und 2,3 - 3,3 ppm beim Rotwein, Zink mit 1,5 - 2,5 bei den Weißweinen und 1 bis 3 ppm beim Rotwein, Rubidium mit 0,2 bis 0,6 ppm bei allen Weinen, Kobalt mit weniger als 0,01 ppm nur bei den Weißweinen und Eisen mit ca. 1,5 ppm und Strontium mit ca. 0,8 ppm nur beim Rotwein.

Unterschiede zwischen dem Rotwein und den Weißweinen kann man an erhöhten Werten für Kalium und Mangan feststellen, sowie daran, dass einige Elemente wie Eisen und Strontium nur im Rotwein festgestellt wurden. Die Konzentrationen der Weißweine waren insgesamt alle ähnlich.

Zwischen den Jahrgängen eines Weines konnten einige nicht gravierende Konzentrationsunterschiede festgestellt werden, deren Ursache mit diesen Ergebnissen nicht zurückverfolgt werden kann. Um Unterschiede zwischen den Weinen und Jahrgängen richtig untersuchen zu können, bedarf es einer intensiven Untersuchung des Bodens sowie des Weines im gesamten Verarbeitungsprozess.

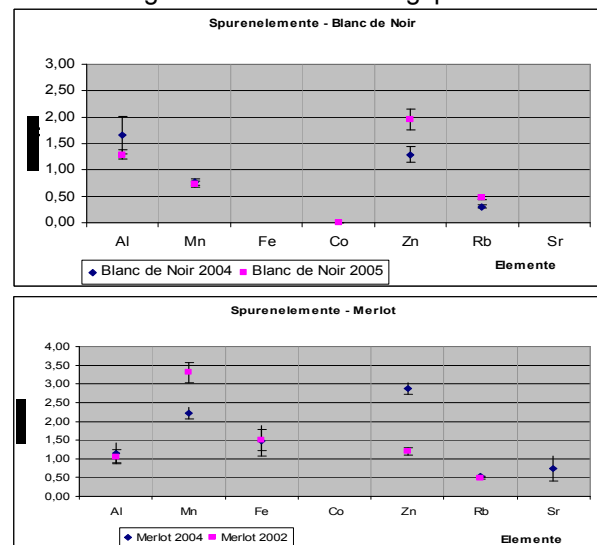


Diagramm 1: Spurenelemente des Spätburgunders „Blanc de Noir“ (s. oben) und des Rotweines „Merlot Cuvée“ (s. unten) incl. der Jahrgänge

## Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) of Glass Paintings (Hinterglasmalereien)

*I. Conejos Sánchez, G. Hampel, S. Zauner, J. Riederer*

The purpose of this study is to analyze glass paintings which were produced between 1700 and 1900 in Austria, Bavaria, Bohemia and neighbouring areas, and distributed in Upper Bavaria, East of Bavaria/Austria, Augsburg and South Tyrol. Specifically, there have been analyzed samples from Oberammergau, Seehausen and Murnau in Southern Bavaria, Sandl in Austria, Raimundsreut in Eastern Bavaria, Buchers in Bohemia and from Silesia.

The samples were collected by Prof. Dr. Josef Riederer who suggested that the glasses should be analyzed using INAA because neither the origin area nor the date could be determined by the type of pictures, due to the fact that often glass painters went from one region to another. To receive these information, it is necessary to determine the content of a large number of elements with good accuracy and precision. This study is focused on examination of the composition of the samples. The analysis of glasses is a possible way to find out the origin by local producers. A total of thirty-two samples were collected and ten of them have been analyzed until now using the INAA at the Institute für Kernchemie in Mainz to determine the parts per million of each element in samples. The results show many different compositions and also different concentrations.

### Sample Collection and Preparation

One sample of each glass painting - each with a mass of 20-100 mg - was taken carefully to prevent damage of the samples. As they were painted, first of all the paint should be removed due to the fact that paint elements could interfere in the analysis, i.e. Hg of cinnabar, Cu of azurite. To remove the paint and also surface contaminations, the glass samples were carefully washed with Isopropanol during 1h and then washed with Millipore water. After that, the samples were treated with HNO<sub>3</sub> for 50 min and washed with Millipore water. Finally they were washed with acetone during 1h and dried overnight. Before irradiation, the surface of the samples was checked again using the microscope. Ten samples without paint were taken for the analysis.

Irradiation of the samples with short and long irradiation times was executed to receive

an overview about the main and trace elements of the samples. The short irradiation is carried out in the rabbit system with a neutron flux of  $1,7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  and the long irradiation in the Rotary specimen rack with a neutron flux of  $7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , in the research reactor TRIGA Mainz.

After the irradiations gamma-spectrometric measurements were carried out with HPGe semiconductor detectors using the program "Genie 200 V 2.1 A" of the company Canberra Eurisys GmbH. For short irradiation times 3 samples of every glass were taken, each one with a mass of approx. 10 mg, irradiated for 1min and measured immediately after that 10 and 30min. Hence it was possible to analyze the elements Na, K, Mg, Mn, Ti and V, (by the nuclide <sup>24</sup>Na, <sup>42</sup>K, <sup>27</sup>Mg, <sup>56</sup>Mn, <sup>51</sup>Ti, <sup>52</sup>V) which have half life times of few minutes or hours. Aluminium can not be used for the analysis since the Silicon amount in the samples (Al is produced by a (n,p)-reaction from Si). For long irradiation time 3 samples of every glass, each one with a mass of approx. 100 mg, were irradiated for 6h and measured 1h and 8h after waiting ~3 days / 15-20 days respectively. The elements with longer half life time as Sc, La, Sm, Cr, Zr, Zn, Fe, Co, Rb, Sb, Ba, Cs, Ce, Eu, Ta, Tb, Lu, Hf, Pa, and Yb (by the nuclide <sup>46</sup>Sc, <sup>140</sup>La, <sup>153</sup>Sm, <sup>47</sup>Ca, <sup>51</sup>Cr, <sup>95</sup>Zr, <sup>65</sup>Zn, <sup>59</sup>Fe, <sup>60</sup>Co, <sup>86</sup>Rb, <sup>124</sup>Sb, <sup>130</sup>Ba, <sup>134</sup>Cs, <sup>141</sup>Ce, <sup>152</sup>Eu, <sup>182</sup>Ta, <sup>160</sup>Tb, <sup>177</sup>Lu, <sup>181</sup>Hf, <sup>233</sup>Pa, <sup>169</sup>Yb) are determined.

### Results

To define the real concentration in each sample, a comparison with reference standard liquids of the detected elements were done. The following main and trace elements in the samples were found, considering main element when its concentration is higher than 1000 ppm. In short irradiation time the main elements were Mg, Mn, K and Na, and the trace elements were Ti, V. In long irradiation time the main element was only Fe, and the trace elements were Sc, Cr, Co, Zn, Sb, Ba, Sm, La, Eu, Ce, Yb, Hf and Ta.

The most interesting elements for the interpretation of the results are specifically Mg, Ti, Zn, Rb, Sb or Yb, because of they are not present in all samples or their concentration is so different in each one.



# Chemical composition of molecular plated depositions of lanthanides and actinides investigated by Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS)

D.Liebe<sup>1</sup>, K.Eberhardt<sup>1</sup>, J.V. Kratz<sup>1</sup>, T.Häger<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany;

<sup>2</sup> Institut für Geowissenschaften, Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany

Scanning Electron Microscopy (SEM) is used to investigate the morphology of lanthanide and actinide depositions made by molecular plating, as shown in Figure 1 [1]. Here, uranium deposited on a titanium backing by molecular plating is displayed after drying.

In addition, Energy Dispersive X-Ray Spectrometry (EDS) gives information about the chemical composition of the deposited layer. The equipment used at the Institute of Geosciences at UMZ is the electron microscope DSM 962 by Zeiss®; the EDS-detector is an OXFORD –Instruments® Pentafet 6901. Investigations in SEM-BSE mode (Back Scattered Electrons) and the EDS microanalyses were performed at 20 kV.

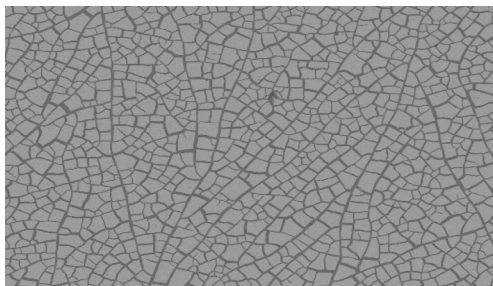


Figure 1: SEM-BSE micrograph of uranium on a titanium backing in a 200 x magnification.

Until now, it was still open, whether the lanthanide/actinide species is deposited in their nitrate form or as an oxide. A nitrate deposition seemed possible since the respective element is dissolved from its solid nitrate form prior to the molecular plating procedure.

As shown in the energy dispersive x-ray spectrum of the uranium layer on titanium backing in Figure 2, there might be a hint for a nitrogen transition (edge energy K-shell = 0.4016 keV [2]).

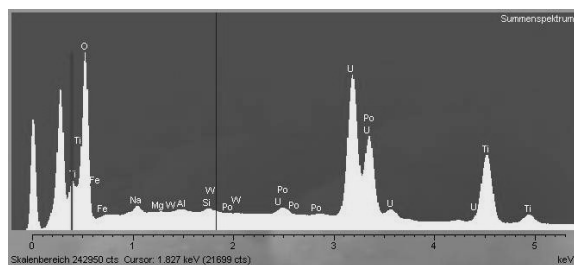


Figure 2: Energy dispersive x-ray spectrum of a uranium target on a titanium backing.

However, in the 400 – 500 eV range, there are also several LM-transition lines of titanium, which is predominantly present due to the backing material. Also, the edge energy of the oxygen K-shell is located nearby at 526 eV. All these lines may overlap a potential nitrogen line.

To exclude the influence of titanium, an uranium target on a tantalum backing (Ta LM transitions within 700 – 1000 eV) has been investigated as well. The parameters of the molecular plating procedure on the tantalum backing were the same as on the titanium backing. A close up of the region of interest is displayed in Figure 3. A conclusive nitrogen transition line is absent, although the oxygen line at 526 eV is still predominant. Therefore, we assume the lanthanide/actinide compound might be deposited in its oxide or hydroxide form rather than as nitrate.

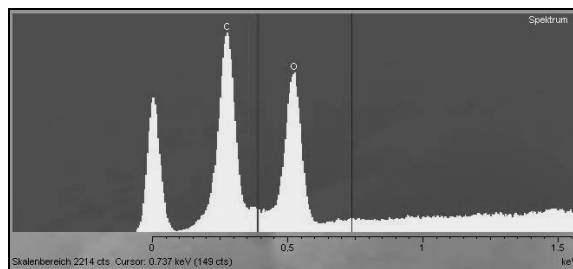


Figure 3: Close up of an energy dispersive x-ray spectrum of uranium on a tantalum backing

Ongoing investigations with alternative analytic methods such as XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) will potentially verify this assumption.

## References

- [1] D. Liebe et al., "The Application of Neutron Activation Analysis, Scanning Electron Microscope, and Radiographic Imaging for the Characterization of Electrochemically Deposited Layers of Lanthanide and Actinide Elements", Proceedings of the 23<sup>rd</sup> INTDS Conference, Tsukuba, Japan (15<sup>th</sup>-20<sup>th</sup> October 2006), submitted to Nucl. Instr. Meth.
- [2] R.D. Deslattes et al., X-ray Transition Energies (version 1.2).  
Online: [http://physics.nist.gov/XrayTrans\[2007, Jan 12\]](http://physics.nist.gov/XrayTrans[2007, Jan 12]). National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.

# Dreifach-resonante Laserionisation von Uran für den isotopenselektiven Spurennachweis von $^{236}\text{U}$

S. Raeder, P.G. Schumann, B.A. Bushaw<sup>#</sup>, G. Passler, N. Trautmann\*, K. Wendt  
Institut für Physik, \*Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz  
<sup>#</sup>Pacific Northwest National Laboratory, Richland (WA), USA

Das Isotop  $^{236}\text{U}$  kommt in der Natur nur mit einer extrem geringen relativen Häufigkeit von  $<10^{-12}$  im Vergleich zu  $^{238}\text{U}$  vor. In Kernreaktoren wird  $^{236}\text{U}$  durch Neutroneneinfang von  $^{235}\text{U}$ -Atomen gebildet, weshalb im Kernbrennstoff das Isotopenverhältnis  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  um viele Größenordnungen erhöht sein kann.

Die Bestimmung geringster Mengen von  $^{236}\text{U}$  und vor allem des Isotopenverhältnissen  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  ermöglicht es, eine anthropogene Uran-Kontamination aus dem Kernbrennstoff-Kreislauf eindeutig von Natururan zu unterscheiden. Studien der Migration von Kernbrennstoff in der Umwelt lassen sich somit über den Nachweis von  $^{236}\text{U}$  realisieren. Insbesondere kann die Dynamik der Entstehung von löslichen und damit für lebende Organismen zugänglichen U(VI)-Spezies aus anthropogenen Uran-Quellen untersucht werden, wie z.B. in der Umgebung des Tschernobyl-Unfallreaktors.

Für diese Untersuchungen soll das Verfahren der hochauflösenden Resonanzionisations-Massenspektrometrie (HR-RIMS) zur selektiven Bestimmung von  $^{236}\text{U}$  eingesetzt werden. Dafür waren laserspektroskopische Untersuchungen zum Auffinden eines geeigneten Anregungspfad für Uran-Isotope, der einerseits zur effizienten Ionisation führen, andererseits aber selektiv nur ein Isotop ansprechen soll, erforderlich. Hier konnte in Zusammenarbeit mit B. Bushaw vom Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) durch aufwändige spektroskopische Untersuchungen an verschiedenen atomaren Zwischenzuständen ein Anregungsschema entwickelt werden welches die erforderlichen Spezifikationen für optische Selektivität und effiziente Ionisation gewährleistet [1,2]. Die Laserionisation geschieht dabei über drei resonante Schritte, welche Laserlicht der Wellenlängen 415 nm, 829 nm und 722 nm benötigen. Der letzte resonante Anregungsschritt führt zu einer atomaren Resonanz oberhalb des Ionisationspotentials, einem so genannten auto-ionisierenden Zustand, der in ein Ion-Elektronpaar zerfällt und damit zur effizienten Ionisation führt.

Erste Messungen an der in Mainz entwickelten Apparatur ergaben eine Effizienz von  $10^{-7}$ , wobei eine Probe mit  $10^{17}$  Atomen Uran eingesetzt wurde. Eine Reihe synthetischer Proben mit Isotopenverhältnissen  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  von  $10^{-3}$  bis  $10^{-8}$  konnte ebenfalls vermessen werden und demonstriert die Linearität des Systems bis zu Isotopenverhältnissen von  $10^{-8}$  [2].

Dabei rührt die Limitierung von  $10^{-8}$  momentan aus dem neutralen spezifischen Untergrund, der

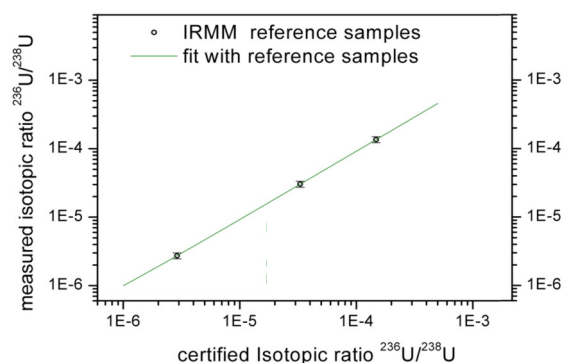


Abbildung 1: Vorläufiges Ergebnis der Messungen von zertifizierten Proben des IRMM

bei den notwendigerweise hohen Ausheiztemperaturen auftritt.

Weitere laserspektroskopische Untersuchungen wurden am PNNL durchgeführt, mit dem Ziel bisher unbekannte zweite Anregungsschritte im Bereich von  $36\,862\text{ cm}^{-1}$  –  $37\,166\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Die Anregungsschritte eines derartigen Anregungsschemas liegen in einem für Diodenlaser zugänglichen Wellenlängenbereich. Unter 13 gefundenen Zuständen ungerader Parität konnte ein Zustand bei  $37\,015\text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden, durch welchen eine hohe Effizienz für die Laserionisation mit Diodenlasern gewährleistet ist [3,4].

Zur Reduktion des spezifischen Untergrundes wurde begonnen, die Apparatur um eine Quadrupolenkeineinheit zu erweitern, um so eine höhere Selektivität gegenüber dem Neutraluntergrund zu erreichen. Außerdem wurde mit der Vermessung von zertifizierten Proben des IRMM begonnen. Erste Resultate sind in Abbildung 1 dargestellt, die Arbeiten sind aber noch nicht abgeschlossen.

Weiterhin ist die Verbesserung des Messsystems hinsichtlich Effizienz und Isotopenverhältnisbestimmung vorgesehen, um Messungen von  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnissen in Umweltproben aus der fernerer Umgebung von Tschernobyl durchführen zu können.

## Literatur:

- [1] P.G. Schumann, B.A. Bushaw, K.D.A. Wendt, Spectrochimica Acta Part B 60 (11) 1402-1411 (2005)
- [2] P.G. Schumann, Dissertation Institut für Physik, Universität Mainz (2006)
- [3] S.Raeder, Diplomarbeit Institut für Physik, Universität Mainz (2006)
- [4] B.A. Bushaw, S. Raeder, S.L. Ziegler, K.D.A. Wendt, Spectrochimica Acta, submitted

# Abtrennung und Ultrapurenanalyse von Plutonium mittels RIMS aus Uran des Haigerloch-Reaktors

Th. Wunderlich, N. Erdmann, J.V. Kratz, N. Trautmann

Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55128 Mainz

Es wurde ein Verfahren zur Abtrennung von Plutonium aus einer festen Uranmatrix [1] mit dem Ziel entwickelt, den Gehalt des Plutoniums und seine Isotopenzusammensetzung sehr empfindlich durch Resonanz-Ionisations-Massenspektroskopie (RIMS) zu bestimmen. Diese Methode wurde erfolgreich auf eine Probe eines Uranwürfels des Haigerloch-Reaktors [2] angewendet.

Das vom Institut für Transurane, Karlsruhe zur Verfügung gestellte Uran mit einer Masse von 2,65 g wurde in 3 Fraktionen aufgeteilt und jeweils aufgearbeitet. Die durchschnittliche Ausbeute der Trennungsgänge betrug ca. 52%.

Das Uran wurde mit 8 M HNO<sub>3</sub> unter Kochen vollständig gelöst (~20 Minuten), die Lösung auf ein definiertes Volumen aufgefüllt und gedrittelt. Jedem Drittel wurde <sup>236</sup>Pu- und <sup>244</sup>Pu-Tracer zugegeben und der beschriebene Trennungsgang angewendet [1].

Die chemische Ausbeute wurde mittels  $\alpha$ -Spektroskopie (Abb. 1) bestimmt.

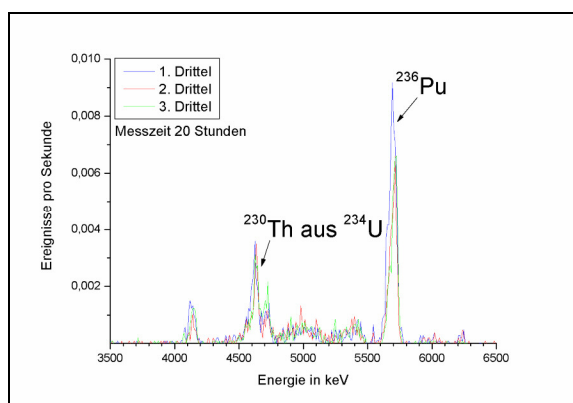


Abb.1:  $\alpha$ -Spektren nach der Aufarbeitung der Uranfraktionen und der Elektrolyse des Plutoniums

Die isotopenselektive Bestimmung des <sup>239</sup>Pu erfolgte durch RIMS.

Zum Einsatz kam dabei ein Nd:YAG / Titan-Saphir-Lasersystem für die Resonanzionisation und ein Flugzeitmassenspektrometer zur Trennung und zum Nachweis der erzeugten Ionen [3]. Die Nachweisgrenze der Methode beträgt  $10^6 - 10^7$  Atome Plutonium [3].

Das Massenspektrum der dritten Fraktion ist als Beispiel in Abbildung 2 dargestellt.

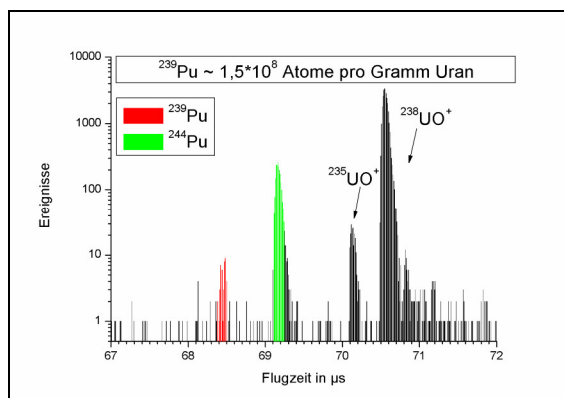


Abb. 2: RIMS-Spektrum der 3. Pu-Fraktion nach der chemischen Aufarbeitung

Für die drei aufgearbeiteten Proben ergaben sich folgende Werte:

1. Fraktion:  $\sim 1,3 \cdot 10^8$  Atome <sup>239</sup>Pu pro Gramm U
2. Fraktion:  $\sim 1,7 \cdot 10^8$  Atome <sup>239</sup>Pu pro Gramm U
3. Fraktion:  $\sim 1,5 \cdot 10^8$  Atome <sup>239</sup>Pu pro Gramm U

Im Durchschnitt enthält eine Probe des Haigerloch-Urans also  $1,5 \cdot 10^8$  Atome <sup>239</sup>Pu pro Gramm Uran. Das entspricht einem Gehalt von  $\sim 6 \cdot 10^{-14}$  g Pu/g U. Die RIMS-Apparatur und der verwendete Tracer enthielten keine <sup>239</sup>Pu-Kontamination.

Im Vorfeld durchgeführte Berechnungen über die zu erwartende Plutoniumkonzentration durch Neutroneneinfang im Uran des Reaktors oder Untergrundreaktionen liegen mit  $10^{-16}$  bis  $10^{-15}$  g Pu/g U deutlich unter dem ermittelten Wert. Der Gehalt von Plutonium in natürlichem Uranerz liegt bei  $10^{-12}$  bis  $10^{-11}$  g Pu/g U [4]; sollte aber durch die damalige Herstellung des metallischen Urans noch kleiner sein, da das Plutonium - auf Grund der chemisch ähnlichen Eigenschaften wie Thorium - bei der vorherigen Abtrennung von Thorium aus dem Uran entfernt worden ist.

## Literatur:

- [1] Wunderlich, Th. (2005): Entwicklung eines Trennungsg. zur Abtrennung von Plutonium aus einer festen Uranmatrix und nachfolgender Ultrapurenanalyse mittels RIMS, Jahresbericht 2005, Universität Mainz
- [2] [www.haigerloch.de/stadt/atomkeller/b8.html](http://www.haigerloch.de/stadt/atomkeller/b8.html)
- [3] C. Grüning et al., Resonance ionization mass spectrometry for ultratrace analysis of plutonium with a new solid state laser system, Int. J. Mass Spectrom. 235, 2004
- [4] Wunderlich, Th. (2006): Abtrennung von Plutonium aus Umweltproben, Diplomarbeit, Universität Mainz



# CE-DAD-ICP-MS-Kopplung als Werkzeug zur Bestimmung von Komplexbildungskonstanten für die Komplexierung von Lanthaniden mit Huminstoffen

Daniel Kutscher<sup>1,2</sup>, R.A. Buda<sup>1</sup>, J.V. Kratz<sup>1</sup>, J. Bettmer<sup>2</sup>

1: Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz

2: Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz

Durch die Kopplung von Kapillarelektrophorese (CE) mit einem Diodenarray-Detektor (DAD) und der ICP-MS wurde eine Methode entwickelt, freie Metallkationen von Humatkomplexen zu trennen und zu identifizieren. Am Anfang wurden nur Lanthanide untersucht, da ihre Chemie einfacher als die des Plutoniums ist, und die Elemente nicht radioaktiv sind, was die Handhabung erleichtert.

Da zwischen beiden Detektoren bauartbedingt eine Strecke von 15 cm liegt, muss die dadurch entstehende Zeitdifferenz in einem eigenständigen Experiment ermittelt werden, um Koinzidenz der Signale zu gewährleisten. Dies geschah durch eine Messung von Iodid und Iod. Das Ziel der Arbeit war die Bestimmung von  $\log \beta$ -Werten für die Komplexierung von Lanthaniden mit Huminsäure.

Die Auswertung erfolgte nach dem von Kim und Czerwinski entwickelten Metal-Ion-charge-neutralization-model. Im Rahmen dieses Modells wird durch einen Korrekturfaktor, die sogenannte loading capacity, der pH-Wert, die Ionenstärke, und die Herkunft und Struktur der Huminsäure berücksichtigt, so dass die Ergebnisse unabhängig von der Art der Messung und auch des pH-Wertes sein sollten. Diese loading capacity wurde auf zwei Arten bestimmt, durch Ultrafiltration (UF) und ICP-MS, und durch die CE-DAD-ICP-MS-Kopplung. Die Bestimmung mit UF lieferte Werte, die mit bisher publizierten Werten gut übereinstimmen, während die Bestimmung mit der CE-Kopplung die loading capacity systematisch zu niedrig bestimmt. Der Grund dafür ist, dass zur Bestimmung der loading capacity die Huminsäure mit Metall „überladen“ werden muss. Dadurch kommt es zur Kolloidbildung und zur Ausfällung der Huminsäure. Abbildung 1 zeigt die prozentualen Anteile der beiden Spezies bestimmt mit Ultrafiltration.

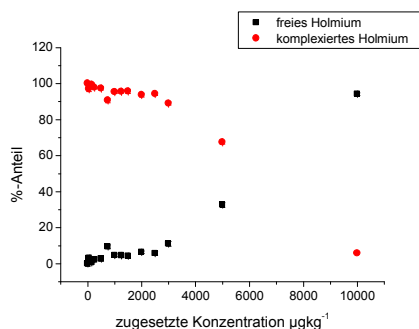


Abb.1: %-Anteile des komplexierten und des freien Metalls bestimmt mit Ultrafiltration

Die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten ( $\log \beta$ -Werten) kann mit der CE-DAD-ICP-MS-Kopplung durchgeführt werden, da hier ein anderes Konzentrationsverhältnis zwischen Metall und Huminsäure vorliegt. Es sind aber ebenfalls Effekte zu beobachten die auf die Beladung von Huminsäure mit dem Metallion zurückzuführen sind, wie z. B. starke Dissoziation des Komplexes während der Trennung. Infolge der hohen Beladung werden sowohl die „starken“ als auch die „schwachen“ Bindungsstellen der Huminsäure belegt.

Im elektrischen Feld der CE werden die schwach gebundenen Metallkationen dissoziiert, und finden sich als eigenständiger Peak im Elektropherogramm wieder (Peak 3 in Abb. 2). Dieser Effekt wird mit zunehmender Konzentration an Metall immer größer. Abbildung 2 zeigt verschiedene Trennungen von Europium und Eu-Humat-Komplexen. Peak 1 stellt dabei den Komplex dar, Peak 2 ist mit dem EOF bewegtes Metall, das sich von starken Bindungsstellen gelöst hat, und Peak 4 ist das eigentliche freie Metallion.

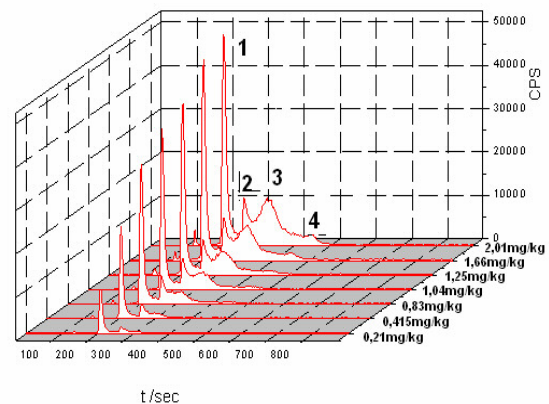


Abb.2: Trennung von  $\text{Eu}^{3+}$  und Eu-Humat bei verschiedenen Konzentrationen von Eu

Die daraus bestimmten  $\log \beta$ -Werte liegen bei  $5,2 \pm 0,06$ . Sie sind leider etwas kleiner als bisher publizierte Werte, liegen aber in einem viel versprechendem Bereich. Für andere Elemente (Sm, Gd) steht die Bestimmung noch aus.

## Literatur:

- [1] Buda, R. A. (2006): Speciation of Pu (III) in the Environmental System Humic substances-Groundwater-Kaolinite Doktorarbeit, Universität Mainz
- [2] Franz, C. (1995): Wechselwirkung von Americium (III) und Samarium in sehr geringen Konzentrationen mit Huminsäure Doktorarbeit, Universität Mainz

# Spurenanalyse von gammastrahlenden Radionukliden in der bodennahen Luft

H. Keller, R. Heimann, B. Praast

Seit Beginn des Jahres 1994 werden die aerosol-partikelgetragenen Radionuklide aus der bodennahen Luft mittels einer großvolumigen Sammelapparatur (~100.000 m<sup>3</sup>/Woche) auf Filtern abgeschieden, die wöchentlich gewechselt werden.

Nach dem Pressen der Filter können die gammastrahlenden Nuklide ohne weitere Probenvorbereitung direkt gemessen werden.

Nach einer Abklingzeit von etwa einer Stunde wurde zunächst eine Kurzzeitmessung mit einer Messzeit von 10 Stunden durchgeführt, um eventuell vorhandene kurzlebige Radionuklide nachweisen zu können. Aufgrund der hohen Aktivitäten der natürlichen Radionuklide lagen die Erkennungsgrenzen je nach Nuklid bei 1 µBq/m<sup>3</sup> für Co-57 bis 350 µBq/m<sup>3</sup> für Ce-143.

Bei der Langzeitmessung mit einer Messzeit von 60 Stunden wurden nach dem Zerfall der kurzlebigen natürlichen Radionuklide, abhängig von der Gesamtaktivität, die auf dem Filter abgeschieden wurde, folgende Erkennungsgrenzen erreicht:

Cs-137 :	0,3 – 0,8 µBq/m <sup>3</sup>
I-131 :	0,7 – 1,7 µBq/m <sup>3</sup>
Zr-95 :	0,4 – 0,7 µBq/m <sup>3</sup>

Der Grundpegel der Cs-137-Aktivitätskonzentration war im Vergleich zu den vergangenen Jahren unverändert. Die natürlichen Radionuklide Be-7 und Na-22

werden durch Kernreaktionen (Spallation) in der Stratosphäre gebildet und gelangen durch Luftmassenaustausch in die bodennahe Luft. Die Werte der Be-7-Aktivitätskonzentrationen liegen wie schon in den vergangenen Jahren bei einigen mBq/m<sup>3</sup>, die des Na-22 bei maximal 1 µBq/m<sup>3</sup> (siehe Abb. 1).

Als mögliche Quellen der Cs-137-Kontamination in der bodennahen Luft kommen Resuspension, großräumiger Transport von Luftmassen aus Gebieten mit höherer Bodenkontamination und Austausch stratosphärischer Luftmassen in Frage [1,2]. Die Beiträge der einzelnen Quellen sind von den örtlichen meteorologischen Gegebenheiten und der Menge der infolge des Reaktorunfalls in Tschernobyl lokal deponierten Aktivität [3] abhängig.

- [1] Hötzl H., Rosner G. und Winkler R.: Sources of Present Chernobyl-derived Caesium Concentrations in Surface Air and Deposition Samples, The Science of the Total Environment 119, 231-242, 1992
- [2] Kulan, A: Seasonal Be-7 and Cs-137 activities in surface air before and after the Chernobyl event, Journal of Environmental Radioactivity 90-2, 140-150, 2006
- [3] Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.): Veröffentlichungen der Strahlenschutzkommission Band 7, Auswirkungen des Reaktorunfalls in Tschernobyl auf die Bundesrepublik Deutschland, 47, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, New York, 1987

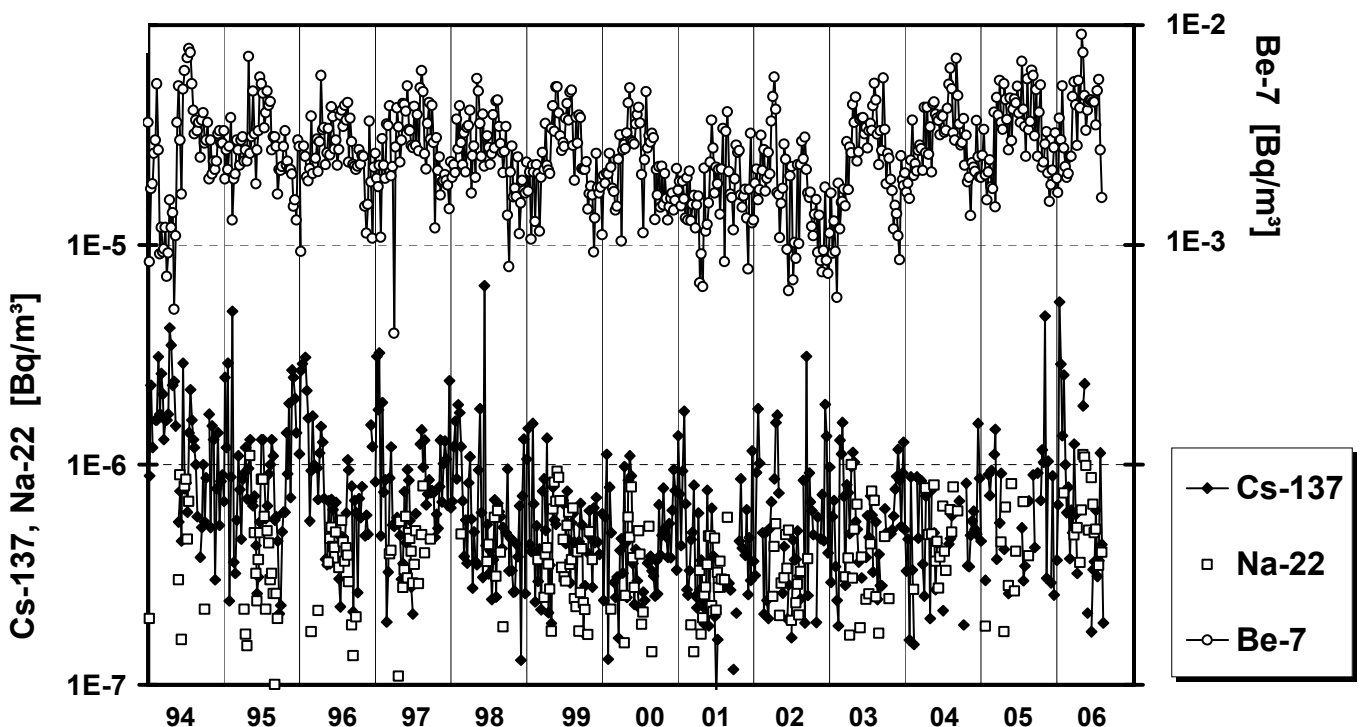


Abb.1 : Zeitlicher Verlauf der Wochenmittelwerte der Aktivitätskonzentrationen von Cs-137, Be-7 und Na-22 an der Messstation des Instituts für Kernchemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz in den Jahren 1994 bis 2006. Wegen Bauarbeiten musste der Betrieb der Sammeleinrichtung ab 14.08.2006 bis Ende des Jahres eingestellt werden.

## **D. Technische Einrichtungen**

### **Technical Facilities**



# Betrieb des Forschungsreaktors TRIGA Mainz im Jahre 2006

G. Hampel  
Institut für Kernchemie, Universität Mainz

Der Forschungsreaktor TRIGA Mark II wurde im Jahre 2006 schwerpunktmäßig im Dauerbetrieb mit 100 kW Leistung gefahren. Die Betriebsdaten des Reaktors sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Gegenüber 2005 ist die Zahl der Betriebstage etwa konstant geblieben. Die Impulsbestrahlungen haben weiter zugenommen. Bei der freigesetzten Energie und dem Spaltstoffverbrauch, der 2006 bei 3,5 g U-235 lag, sind keine signifikanten Änderungen im Vergleich zu den letzten Jahren aufgetreten. Seit Inbetriebnahme des TRIGA Mainz im August 1965 sind 169 g U-235 abgebrannt worden. Der Kern des Mainzer Reaktors ist seit Februar 2007 mit 76 Brennelementen beladen.

In Tabelle 2 ist die Zahl der Bestrahlungen in den verschiedenen Bestrahlungspositionen aufgeführt. Am häufigsten wurde das Bestrahlungskarussell und Strahlrohre A und C genutzt, was hauptsächlich mit den neutronenaktivierungsanalytischen Untersuchungen bzw. Bestrahlungen von Spaltionskammern zusammenhängt. Am Strahlrohr C ist zudem eine Apparatur zur Erzeugung von ultrakalten Neutronen (UCN) aufgebaut. Die UCN-Quelle wird überwiegend gepulst betrieben was in der starken Zunahme der

Zahl der Pulse zum Ausdruck kommt. Im Zentralen Bestrahlungsrohr wurden auch 2006 wieder zahlreiche Proben bestrahlt. Auch in der thermischen Säule wurden Bestrahlungen durchgeführt, hauptsächlich im Hinblick auf Dosisleistungsmessungen und Flussbestimmungen.

In Zusammenarbeit mit der TU München (Physik Department E18) und dem Institut für Physik der Universität Mainz wird am Strahlrohr C die Apparatur zur Erzeugung ultrakalter Neutronen (UCN) erfolgreich betrieben. Am 11.01.2006 wurden weltweit erstmals mit einer Quelle dieser Art UCN im Pulsbetrieb am TRIGA Mainz erzeugt.

Das Spektrum der Reaktornutzer (Tabelle 3) ist bei den externen Bestrahler gegenüber 2005 kaum verändert.

Im Jahre 2006 besichtigten 759 Personen den Reaktor (Tabelle 4), wobei etwa 105 Stunden für Führungen und Erläuterungen der Forschungsarbeiten am hiesigen Institut aufgewandt wurden.

**Tabelle 1: Betriebsdaten des Reaktors**

Betriebsdaten	von 1965 bis 2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	insgesamt
Betriebstage	6826	169	185	192	188	202	205	7967
Betriebsstunden	34608	829	927	850	918	898	944	39974
Impulse	14602	45	79	94	112	266	746	15944
davon Reaktivität bis 1,25 \$	327	2	4	2	4	17	6	362
1,50 \$	11483	38	62	83	82	228	673	12649
1,75 \$	230	2	1	3	4	13	6	259
2,00 \$	2562	3	12	6	22	8	61	2674
Freigesetzte Energie (MWh)	2788,5	77,7	80,6	76,4	82,2	77,5	66,9	3249,8
davon im Dauerbetrieb	2753,8	77,6	80,5	76,2	82,0	77,1	65,7	3212,9
im Impulsbetrieb	34,7	0,1	0,1	0,2	0,2	0,4	1,2	36,9
Spaltstoffverbrauch [g U-235]	145,1	4,0	4,2	3,9	4,3	4,0	3,5	169

**Tabelle 2: Zahl der Bestrahlungen in den verschiedenen Bestrahlungspositionen des Reaktors**

Bestrahlungsposition	von 1965 bis 2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	insgesamt
Bestrahlungskarussell	50322	1233	1469	1946	1505	1618	1460	59553
Rohrpost 1, 2 und 3	61998	310	478	81	22	241	364	63494
Schnelle Rohrpostanlagen	134754	226	84	110	61	--	--	135235
Strahlrohre	9952	11	77	115	121	747	1139	12162
Zentrales Bestrahlungsrohr	2457	137	34	55	61	71	53	2868
Reaktortank (auf dem Kern)	1240	--	--	--	--	--	--	1240
Thermische Säule	563	--	--	--	--	63	53	679
alle Bestrahlungspositionen	261286	1917	2142	2307	1770	2740	3064	275226

**Tabelle 3: Benutzer des Reaktors im Jahre 2006**

## Universität Mainz

## Zahl der Bestrahlungen

Institut für Kernchemie	1890
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie	15
Institut für Physik	1
Institut für Geowissenschaften	65
MPI für Chemie Mainz	11
Universitätsklinik Mainz	12

**Externe Bestrahler****Zahl der Bestrahlungen**

BASF Ludwigshafen	5
Bergakademie Freiberg	571
Gesellschaft für Schwerionenforschung Darmstadt	25
Forschungszentrum Karlsruhe	6
AREVA NP GmbH Karlstein	453
Gabelmann und Lerch	3
Universität Marburg	7

---

**insgesamt: 3064**


---

**Vorjahr: 2740**
**Tabelle 4: Besucher des Reaktors im Jahre 2006**

<b>Datum</b>	<b>Besucher/Anlass</b>	<b>Anzahl</b>
11.01.2006	FH-Trier	9
19.01.2006	Gymnasium a. d. Stadtmauer	24
26.01.2006	Maria-Ward-Schule Mainz	8
07.02.2006	Tag der offenen Tür Mainz	86
09.02.2006	R.-Stephan-Gymnasium Worms	12
10.02.2006	Maria-Ward-Schule Mainz	13
21.02.2006	Gymnasium Marienstadt	38
22.02.2006	IGS Wörrstadt	12
23.02.2006	Stefan-George-Gymnasium Bingen	22
17.03.2006	Kernchemisches Praktikum I	16
03.04.2006	Nikolaus v. Weis-Gymnasium Speyer	18
07.04.2006	Kernchemisches Praktikum I	18
24.04.2006	Friedrich-Liszt-Gymnasium Wiesbaden	18
28.04.2006	Altertumsverein Worms	10
03.05.2006	RCDS-Hochschulgruppe Mainz	10
09.05.2006	Schule am Ried Frankfurt	10
09.05.2006	Krankenpflegeschule Uniklinik Mainz	15
11.05.2006	CDU-Ortsgruppe	23
29.05.2006	FH-Mannheim	27
14.06.2006	Finanzverwaltung Mainz	36
06.07.2006	Ketteler Kolleg Mainz	14
12.07.2006	Willigis Gymnasium Mainz	15
12.07.2006	Sebastian-Münster-Gymnasium	32
13.07.2006	Alb.-Schweitzer-Gymnasium Absfeld	31
26.07.2006	Institut für Physik Mainz	7
03.08.2006	Institut für Zoologie	33
18.08.2006	Kernchemisches Praktikum I	18
25.08.2006	NatLab	36
07.09.2006	Grundkurs Strahlenschutz	16
20.09.2006	SEACAVA-Programm	8
21.09.2006	Seminar GRK Elementspeziation	9
26.09.2006	LBB Mainz	13
16.10.2006	Matthias-Grünwald-Gymnasium Würzburg	43
20.10.2006	Kernchemisches Praktikum I	18
23.10.2006	Institut für Zoologie	19
12.12.2006	MTAR-Schule Uniklinik Mainz	15
13.12.2006	UNI Pavlodvar Kasachstan	7
<b>insgesamt:</b>		<b>759</b>

## Abgabe radioaktiver Stoffe

R. Heimann, A. Heiser, B. Praast, H. Keller

Über die Abluft wurden im Berichtsjahr 140 GBq Edelgase abgegeben (Tab.1). Dabei handelte es sich ausschließlich um das durch Neutronenaktivierung des in der Luft enthaltenen Argons gebildete kurzlebige Isotop Ar-41 ( $t_{1/2} = 1,83$  h). Dies entspricht 28 % des genehmigten Wertes. Die aerosolpartikelgebundene Aktivität lag unterhalb der geforderten Nachweisgrenzen. Die Abluftmenge betrug  $6,9 \text{ E}+07 \text{ m}^3$ .

	genehmigt	abgegeben
Edelgase	500 GBq	140 GBq
Aerosole	0,5 GBq	< NWG

Tabelle 1: Mit der Abluft im Jahr 2006 abgeleitete Aktivität

Die mit dem Abwasser abgeleiteten nuklid-spezifischen Aktivitäten sind in Tabelle 2 aufgelistet. In Tabelle 3 sind die Abgabewerte den genehmigten Werten gegenübergestellt. Die Abwassermenge betrug  $32,5 \text{ m}^3$ .

Nuklid	Aktivität in Bq	Nuklid	Aktivität in Bq
Co-60	3,1E+04	Cm-248	4,4E+02
Cs-137	2,0E+05	Cf-250	1,8E+04
Co-57	3,3E+02	Cf-251	6,0E+02
Se-75	1,9E+04	Cf-252	1,6E+03
Cf-249	1,4E+04	Pu-238	4,4E+03
H-3	2,6E+05	Pu-239/240	9,6E+04
U-234	1,2E+03	Th-227	1,1E+04
U-238	1,6E+03	Th-228	1,4E+03
Am-241	1,6E+03	Th-230	5,1E+02
Cm-246	1,0E+03	Th-232	3,9E+02

Tabelle 2: Mit dem Abwasser im Jahr 2006 abgeleitete Aktivität

	genehmigt	abgegeben
Gesamt- $\alpha$ -Aktivität	5,0 MBq	0,24 MBq
übrige Radionuklide	500 MBq	5,5 MBq

Tabelle 3: Vergleich der mit dem Abwasser abgegebenen Aktivitäten mit den genehmigten Werten



## Personendosisüberwachung

I. Onasch, B. Praast

Ergebnisse der amtlichen Personendosisüberwachung in den Jahren 1995 bis 2005 (Monatsdosen in mSv). Die untere Nachweisgrenze der Personendosis bei monatlicher Auswertung beträgt 0,1 mSv.

Anzahl der ausgewerteten Personendosimeter										
1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
1056	1000	1028	957	866	954	934	862	903	961	993

1996		1997		1998		1999		2000		2001		2002		2003		2004		2005		2006	
1	1,4	1	0,8	3	>0,8	5	>1,0	4	>1,0	4	>1,0	3	>1,0	2	>1,0	-	>1,0	-	>1,0	1	>1,0
7	0,2	9	0,6	4	0,8	4	1,0	2	1,0	21*	≤ 1,0	18*	≤ 1,0	33*	≤ 1,0	67*	≤ 1,0	55*	≤ 1,0	29*	≤ 1,0
		9	0,4	4	0,6	3	0,8	7	0,8	19*	≤ 0,8	18*	≤ 0,8	26*	≤ 0,8	66*	≤ 0,8	55*	≤ 0,8	29*	≤ 0,8
		24	0,2	13	0,4	2	0,6	6	0,6	15*	≤ 0,6	18*	≤ 0,6	24*	≤ 0,6	66*	≤ 0,6	54*	≤ 0,6	28*	≤ 0,6
				27	0,2	6	0,4	6	0,4	12*	≤ 0,4	16*	≤ 0,4	22*	≤ 0,4	64*	≤ 0,4	50*	≤ 0,4	27*	≤ 0,4
						17	0,2	11	0,2	8	0,2	10	0,2	16	0,1	51	0,1	40	0,1	17	0,1

\*: kumulative Angaben

Von im Mittel 80 überwachten Personen erhielten 62 Personen Jahresdosen, die sämtlich unterhalb der Nachweisgrenze (< 0,1 mSv / Monat) lagen. 18 Personen erhielten monatliche Dosen ≥ 0,1 mSv.

**E. Veröffentlichungen, Vorträge,  
Lehrveranstaltungen**

**Publications, Conference  
Contributions, Teaching  
Activities**



## Diplomarbeiten und Dissertationen

### Diplom

*Betzel, Thomas*

Synthese von closo-Boran-konjugierten Tyr<sup>3</sup> – Octreotat-Derivaten

*Engelberger, Florian Martin*

Adaption einer kommerziellen Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometer-Apparatur zur Lasernachionisierung der zerstäubten Neutralteilchen

*Herth, Matthias*

Synthese und <sup>18</sup>F-Markierung von Altanserin und MDL 100907-Derivaten für den 5HT<sub>2A</sub>-Rezeptor im serotonergen System

*Kessler, Ruben*

Nukleare Astrophysik: Identifizierung von r-Prozesskernen in der <sup>132</sup>Sn Gegend

*Kölzer, Michael*

<sup>68</sup>Ga-Markierung und Evaluierung von phosphonathaltigen Chelatoren zur nicht-invasiven Skelettdiagnostik mittels PET

*Wunderlich, Thomas*

Abtrennung von Plutonium aus Umweltproben

### Dissertationen

*Banik, Nidhu Lal*

Speciation of Tetravalent Plutonium in Contact with Humic Substances and Kaolinite under Environmental Conditions

*Bauman, Andreas*

Synthese, <sup>18</sup>F-Markierung, <sup>11</sup>C-Markierung und Evaluierung Hydantoin-substituierter Indolcarbonsäuren zur Visualisierung des NMDA-Rezeptorstatus mittels der Positronen-Emissions-Tomographie (PET)

*Buda, Razvan Aurel*

Speciation of Pu(III) in the Environmental System Humic Substances-Groundwater-Kaolinite

*Farouqi, Khalil*

Astrophysikalische Bedingungen für einen r-Prozess im Hoch-Entropie-Wind von Typ II Supernovae

*Hummrich, Holger*

Der Einsatz elektrochemischer Methoden für die Untersuchung superschwerer Elemente

*Zhernosekov, Konstantin*

Radichemical Aspects of Production and Processing of Radiometals for Preparation of Metalloradio-pharmaceuticals



## Veröffentlichungen und Vorträge der Mitarbeiter der berichterstattenden Arbeitsgruppen

### Veröffentlichungen

N.L. Banik, R.A. Buda, S. Bürger, J.V. Kratz, B. Kuczewski, N. Trautmann  
Speciation of the Oxidation States of Np and Pu in Aqueous Solutions by CE-ICP-MS and CE-RIMS

in: Recent Advances in Actinide Science (I. May, R. Alvares, N. Bryan, eds.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge 53 (2006)

N.L. Banik, R.A. Buda, S. Bürger, J.V. Kratz, N. Trautmann

Speciation of Plutonium in Aqueous Systems  
Proc. of the International Conference "Plutonium Futures – The Science 2006", Asilomar, USA, July 9-13, 2006, J. Alloys & Compounds, accepted

A. Bartoli, N. Belcari, D. Stark, S. Höhnemann, M. Piel, M. Jennewein, U. Schmitt, J. Tillmanns, O. Thews, Ch. Hiemke, F. Roesch, A. Del Guerra  
Preliminary assessment of the imaging capability of the YAP-(S)PET small animal scanner in neuroscience

Nucl. Instr. Methods A569, 488 (2006)

U. Baumgärtner, H.-G. Buchholz, A. Bellosevich, W. Magerl, T. Siessmeier, R. Rolke, S. Höhnemann, M. Piel, F. Rösch, H.-J. Wester, G. Henriksen, P. Stoeter, P. Bartenstein, R.-D. Treede, M. Schreckenberger

High opiate receptor binding potential in the human lateral pain system.

Neuroimage 30, 692 (2006)

B. Burgkhardt, P. Bilski, M. Budzanowski, R. Böttger, K. Eberhardt, G. Hampel, P. Olko, A. Straubing

Application of different TL detectors for the photon dosimetry in mixed radiation fields used for BNCT

Radiat. Prot. Dosimetry 120, 83 (2006)

St. Bürger, R.A. Buda, H. Geckeis, G. Huber, J.V. Kratz, P. Kunz, C. Lierse von Gostomski, G. Passler, A. Remmert, N. Trautmann

Isotope Selective Ultratrace Analysis of Plutonium for Environmental Studies by Laser Mass Spectrometry

in: Radioactivity in the Environment, Volume 8, (P.P. Povinec, J.A. Sanchez-Cabeza, eds.), Elsevier Ltd, 581 (2006)

J. Dvorak, W. Brüchle, M. Chelnokov, R. Dressler, Ch.E. Düllmann, K. Eberhardt, V. Gorshkov, E. Jäger, R. Krücken, A. Kuznetsov, Y. Nagame, F. Nebel, Z. Novackova, Z. Qin, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, A. Semchenkov, P. Thörle, A. Türler, M. Wegrzecki, B. Wierczinski, A. Yakushev, A. Yeregin

Doubly Magic Nucleus Hs-270

Phys. Rev. Lett. 97, 242501 (2006)

R. Eichler, W. Brüchle, R. Buda, S. Bürger, R. Dressler, Ch. E. Düllmann, J. Dvorak, K. Eberhardt, B. Eichler, C. M. Folden III, H. W. Gäggeler, K. E. Gregorich, F. Haenssler, H. Hummrich, E. Jäger, J. V. Kratz, B. Kuczewski, D. Liebe, D. Nayak, H. Nitsche, D. Piguet, Z. Qin, U. Rieth, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, A. Semchenkov, S. Soverna, R. Sudowe, N. Trautmann, P. Thörle, A. Türler, B. Wierczinski, N. Wiehl, P.A. Wilk, G. Wirth, A. B. Yakushev, A. von Zweidorf

Attempts to chemically investigate element 112

Radiochim. Acta 94, 181 (2006)

N. Erdmann, F.M. Engelberger, J.V. Kratz, N. Trautmann, G. Passler, M. Betti, P. Lievens, R.E. Silverans, E. Vandeweert

Resonance Ionisation Mass Spectrometry for Element- and Isotope-Selective Trace Analysis of Actinides in Environmental Micro-Particles

in: Recent Advances in Actinide Science (I. May, R. Alvares, N. Bryan, eds.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge 122 (2006)

G. Gründer, C. Landvogt, I. Vernaleken, H.-G. Buchholz, J. Ondracek, T. Siessmeier, S. Härter, M. Schreckenberger, P. Stoeter, C. Hiemke, F. Rösch, D.F. Wong, P. Bartenstein

The striatal and extrastriatal D2/D3 receptor-binding profile of clozapine in patients with schizophrenia.

Neuropsychopharmacology 31(5), 1027 (2006)

G. Hampel, K. Eberhardt, N. Trautmann

The Research Reactor TRIGA Mainz

atw 51, 328 (2006)

G. Herrmann

Rezension von L. Meitner: Erinnerungen an Otto Hahn (Hsg. D. Hahn), Stuttgart 2005

Nachrichten aus der Chemie 54, 1238 (2006)

- M. Jennewein, A. Hermanne, R.P. Mason, P.E. Thorpe, F. Rösch,  
A new method for the labelling of proteins with radioactive arsenic isotopes  
*Nucl. Instr. Methods A* **569**, 512 (2006)
- T. Kienast, T. Siessmeier, J. Wrase, D.F. Braus, M.N. Smolka, H.-G. Buchholz, M. Schreckenberger, F. Rösch, P. Cumming, K. Mann, P. Bartenstein, A. Heinz.  
Ratio of dopamine synthesis capacity to D2 receptor availability correlates with central processing of affective stimuli  
*Brain*, 2006, submitted
- K. Kirschbaum, M.J. Müller, J. Malevani, A. Mobascher, C. Burchardt, M. Piel, C. Hiemke  
Serum levels of aripiprazole and dehydroaripiprazole, clinical response and side effects  
*World J. Biol. Psych.*, 2007, in press
- J. Maul, I. Strachnov, K. Eberhardt, S. Karpuk, G. Passler, N. Trautmann, K. Wendt, G. Huber  
Spatially resolved ultra-trace analysis of elements combining resonance ionization with a MALDI-TOF spectrometer  
*Anal. Bioanal. Chem.* **386**, 109 (2006)
- W. Nörtershäuser, P. Campbell, and the LaSpec collaboration  
LaSpec at FAIR'S Low Energy Beamline: A New Perspective for Laser Spectroscopy of Radioactive Nuclei  
*Hyperfine Interactions* **171**, 149 (2006)
- A.F. Novgorodov, N.A. Korolev, F. Roesch  
A combined  $^{148}\text{Gd}$  /  $^{244}\text{Cm}$  source for energy calibration of  $\alpha$ -spectrometers  
*Appl. Radiat. Isot.* **64**, 540 (2006)
- C. Novotny, G. Huber, S. Karpuk, W. Nörtershäuser, G. Saathoff, S. Reinhardt, A. Wolf, D. Schwalm, G. Gwinner, G. Ewald, C. Geppert, H.-J. Kluge, T. Kühl, M. Steck, T.W. Hänsch, R. Holzwarth, T. Udem, B. Bernhard  
*Hyperfine Interactions* **171**, 57 (2006)
- T. Odenwald, K. Nakagawa, Ch. Hadstein, F. Roesch, P. Gohlke, F. Schaefer, E. Ritz, C.P. Schmitt  
Acute blood pressure effects and chronic hypotensive action of calcimimetics in uremic rats.  
*J. Am. Soc. Nephrology* **17**(3), 655 (2006)
- T. Reich, S. Amayri, J. Drebert, S. Boulyga  
EXAFS study of uranium(VI) sorption on kaolinite  
*NEA Proc. (Actinide-XAS-2004)*, 61 (2006)
- F. Rösch, G. Gründer, M. Schreckenberger, G. Dannhardt  
Radiopharmazeutische Entwicklungen für die Molekulare Bildgebung von Prozessen im Zentralen Nervensystem.  
*Healthy Academy* 01/2006, pp. 38-53. in: *Molecular Imaging. Innovationen und Visionen in der medizinischen Bildgebung*. Herausgeber: W. Niederlag, H U Lemke, W Semmler, C Bremer
- F. Rösch, K.P. Zherosekov, D.V. Filosofov, M. Jahn, M. Jennewein  
The status and the potential of new radionuclide generators providing positron emitters to synthesise new targeting vectors for PET  
IAEA-CN-130/068, 2006
- R. Sánchez, W. Nörtershäuser, G. Ewald, D. Albers, J. Behr, P. Bricault, B.A. Bushaw, A. Dax, J. Dilling, M. Dombisky, G.W.F. Drake, S. Götte, R. Kirchner, H.-J. Kluge, Th. Kühl, J. Lassen, C.D.P. Levy, M.R. Pearson, E.J. Prime, V. Ryjkov, A. Wojtaszek, Z.-C. Yan, and C. Zimmermann  
Nuclear Charge Radii of  $^{9,11}\text{Li}$ : The Influence of Halo Neutrons  
*Physical Review Letters* **96**, 033002 (2006)
- R. Sánchez, W. Nörtershäuser, A. Dax, G. Ewald, S. Götte, R. Kirchner, H.-J. Kluge, Th. Kühl, A. Wojtaszek, B.A. Bushaw, G.W.F. Drake, Z.-C. Yan, C. Zimmermann D. Albers, J. Behr, P. Bricault, J. Dilling, M. Dombisky, J. Lassen, C.D.P. Levy, M.R. Pearson, E.J. Prime, and V. Ryjkov  
Nuclear Charge Radius of  $^{11}\text{Li}$   
*Hyperfine Interactions* **171**, 181 (2006)
- K. Schmeide, T. Reich, S. Sachs, G. Bernhard  
Plutonium(III) complexation by humic substances studied by X-ray absorption fine structure spectroscopy  
*Inorg. Chim. Acta* **359**, 237 (2006)
- T. Siessmeier, T. Kienast, J. Wrase, J.L. Larsen, D.F. Braus, M.N. Smolka, H.-G. Buchholz, M. Schreckenberger, F. Rösch, P. Cumming, K. Mann, P. Bartenstein, A. Heinz  
Net influx of plasma 6-[ $^{18}\text{F}$ ]fluoro-L-DOPA (FDOPA) to the ventral striatum correlates with prefrontal processing of affective stimuli.  
*Eur. J. Neurosci.* **24**(1), 305 (2006)
- T. Siessmeier, T. Kienast, J. Wrase, J.L. Larsen, D.F. Braus, M.N. Smolka, H.G. Buchholz, M. Schreckenberger, F. Rösch, P. Cumming, K. Mann, P. Bartenstein, A. Heinz  
Antiamphiphysin-positive stiff-person syndrome associated with small cell lung cancer.  
*Mov. Disord.* **21**, 1285 (2006)



E.N. Tsyganov, J. Anderson, G. Arbique, A. Constantinescu, M. Jennewein, P.V. Kulkarni, R.P. Mason, R.W. McColl, O.K. Öz, R.W. Parkey, E. Richer, F. Rösch, S.Y. Seliounine, N.V. Slavine, S.C. Srivastava, P.E. Thorpe, A.I. Zinchenko, P.P. Antich

UTSW small animal positron emission imager.  
IEEE Transactions on Nuclear Science 53, 2591 (2006)

H. Uusijärvi, P. Bernhardt, H. Mäcke, F. Rösch, E. Forssell-Aronsson

Electron and positron-emitting radiolanthanides for therapy – A dosimetric and production evaluation

J. Nucl. Med. 47, 807 (2006)

I. Vernaleken, C. Weibrich, T. Siessmeier, H.-G. Buchholz, F. Rösch, A. Heinz, P. Cumming, P. Stoeter, P. Bartenstein, G. Gründer

Asymmetry in dopamine D2/3 receptors of NC is lost with age.

Neuroimage (2006), submitted

I. Vernaleken, T. Siessmeier, H.-G. Buchholz, S. Härtter, C. Hiemke, P. Stoeter, F. Rösch, P. Bartenstein, G. Gründer

High striatal occupancy of D2-like dopamine receptors by amisulpride in the brain of patients with schizophrenia.

Int. J. Neuropsychopharmacology 7, 421 (2006)

B. Wängler, C. Beck, U. Wagner-Utermann, E. Schirmacher, C. Bauer, F. Rösch, R. Schirmacher, M. Eisenhut

Application of tris-allyl-DOTA in the preparation of DOTA-peptide conjugates.

Tetrahedron Lett. 47, 5985 (2006)

K.J. Werhahn, Ch. Landvogt, S. Klimpe, H.-G. Buchholz, W. Müller-Forell, I. Yakushev, M. Piel, F. Rösch, M. Schreckenberger, P. Bartenstein

Decreased temporal dopamine D2/D3 receptor binding in temporal lobe epilepsy: an <sup>18</sup>F-Fallypride PET study.

Epilepsia, 47(8), 1392 (2006)

E.F. Worden, J. Blaise, M. Fred, N. Trautmann, J.-F. Wyart

Spectra and Electronic Structures of Free Actinide Atoms and Ions

in: The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements, 3<sup>rd</sup> Edition (L.R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger, J.J. Katz, eds.), Springer, Dordrecht, 2006, 1836-1892

M. Žáková, Ch. Geppert, A. Herbert, H.-J. Kluge, R. Sánchez, F. Schmidt-Kaler, D. Tiedemann, C. Zimmermann, W. Nörtershäuser

Towards a nuclear charge radius determination for beryllium isotopes

Hyperfine Interactions 171, 189 (2006)

## Vorträge<sup>+</sup>

Bad Gastein, Österreich: 27<sup>th</sup> Int. Symp., 11.-14.01.2006

F. Rösch  
Processing of <sup>68</sup>Ge/<sup>67</sup>Zn generator eluates for labelling molecular targeting vectors

Genf, Schweiz: ISOLDE Users Meeting and Workshop, 06.02.2006

W. Nörtershäuser  
A Proposal for a Nuclear Charge Radius Measurement of the Halo Isotope <sup>11</sup>Be with BeTINA

Berlin: DPG - Frühjahrstagung, AMOP, 04.-09.03.2006

R. Sanchez  
Precision Laser Spectroscopy of Short-Lived Lithium Isotopes: The Charge Radius of the Halo Nucleus <sup>11</sup>Li

Mainz: 39. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Massenspektrometrie, 05.-08.03.2006

R.A. Buda, S. Bürger, N.L. Banik, B. Kuczewski, J. V. Kratz, N. Trautmann  
Coupling of CE with ICP-MS and RIMS for the speciation of plutonium

F.M. Engelberger, Th. Wunderlich, N. Erdmann, J. V. Kratz, N. Trautmann  
Adaption einer kommerziellen TOF-SIMS Anlage zur resonanten Nachionisation gesputterter Neutralteilchen

N. Erdmann, G. Passler, K. Wendt  
Ortsaufgelöste direkte Verfahren mit SIMS und Laser-MS

B. Kuczewski, R.A. Buda, G. Knapp, J.V. Kratz, N. Trautmann  
CE-DAD-ICP-MS – Eine neue Technik für die Untersuchung von Redox- und Komplexbildungsprozessen

J. Maul, K. Eberhardt, S. Karpuk, G. Passler, I. Strachnov, N. Trautmann, K. Wendt, G. Huber  
Von Biomolekülen zu Spurenelementen im Kosmos – methodische Entwicklungen an einem MALDI-TOF-Spektrometer

Th. Wunderlich, F.M. Engelberger, N. Erdmann, J.V. Kratz, N. Trautmann  
Resonanz-Ionisations-Massenspektrometrie zur Ultraspurenanalyse von Plutonium aus einer festen Uranmatrix

Frankfurt: AMOP-Frühjahrstagung der DPG, 13.-17.03.2006

F. M. Engelberger, N. Erdmann, J. V. Kratz, N. Trautmann, Th. Wunderlich  
Adaption einer kommerziellen TOF-SIMS Anlage zur resonanten Nachionisation der gesputterten Neutralteilchen

N. Miski-Oglu  
All-Optical Determination of the Nuclear Charge Radius of Lithium Isotopes

Th. Wunderlich, F. M. Engelberger, N. Erdmann, J. V. Kratz, N. Trautmann  
Bestimmung von Plutonium in Umweltproben mit Resonanz- Ionisations- Massenspektrometrie

München: 70. Jahrestagung der DPG, Frühjahrstagung des Fachverbands Hadronen und Kerne, 20.- 24.03.2006

A. Frei, I. Altarev, K. Eberhardt, E. Gutschiedl, G. Hampel, F. J. Hartmann, W. Heil, S. Paul, W. Schmid, Y. Sobolev, D. Tortorella, N. Trautmann, N. Wiehl, O. Zimmer  
Ein Testaufbau zur Produktion ultrakalter Neutronen mit einem festen Deuteriumkonverter am TRIGA-Reaktor Mainz

A. Klimkiewicz for the LAND-FRS collaboration<sup>x)</sup>  
Dipole response of neutron-rich even-odd nuclei around <sup>132</sup>Sn

Atlanta, USA: 231st American Chemical Society Meeting, Division of Geochemistry, Adsorption of Metals to Geomedia II, 27.-29.03.2006

T. Reich, S. Amayri, A. Jermolajev, T. Ye. Reich  
Spectroscopic and batch studies of neptunium adsorption to kaolinite

Mainz: Abschlussworkshop des Verbundprojektes "Migration von Actiniden im System Ton, Huminstoff, Aquifer, 28.-29.03.2006

S. Amayri  
Wechselwirkung von Neptunium und Plutonium mit Huminstoffen und Kaolinit

<sup>+</sup> Vortragender unterstrichen, falls nicht an erster Stelle aufgeführt  
<sup>\*</sup> auf Einladung

Orléans, Frankreich: COST D18-Meeting „Lanthanide Chemistry for Diagnosis and Therapy“ 31.03.-01.04.2006

D.V. Filosofov, K.P. Zhernosekov, A.F. Novgorodov, A.I. Velichkov, F. Rösch  
Investigation of lanthanide complex formation in aqueous solutions by perturbed angular  $\gamma\gamma$ -correlation methods: Comparison of radiolanthanides decaying by electron capture or  $\beta^-$  decay

N.A. Lebedev, K.P. Zhernosekov, A.F. Novgorodov, D.V. Filosofov, F. Rösch  
Optimisation of the Radiochemical Separation of Lanthanide Radioisotopes Microquantities from Lanthanide Targets

F. Rösch, K.P. Zhernosekov, D.V. Filosofov, S.M. Qaim  
DOTA as a new tool in radiochemistry: production of radiolanthanides of high specific activity and effective separations of neighbored radiolanthanides or radiolanthanides

K.P. Zhernosekov, D.V. Filosofov, S.M. Qaim, F. Rösch  
A  $^{140}\text{Nd}/^{140}\text{Pr}$  radionuclide generator based on physical-chemical transitions in  $^{140}\text{Pr}$ -DOTA complexes after electron capture of  $^{140}\text{Nd}$

Bonn: BMU, 13. Fachgespräch „Überwachung der Umweltradioaktivität“, 04.-06.04.2006

J. V. Kratz, N. Erdmann, N. Trautmann, G. Huber, G. Passler, K. Wendt  
Ultraspurenanalyse von Plutonium mit Laser-Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS)

Berlin: Nuklearmedizin 2006, 44. Jahrestagung der deutschen Gesellschaft für Nuklearmedizin e. V., 05.- 08.04 2006

R. P. Baum, J. Leonhardi, A. Niesen, M. Kupfer, F. Rösch  
Rezeptor PET/CT mit dem Ga-68 markierten, hochaffinen Somatostatin Analog DOTA-NOC zur Therapieverlaufskontrolle neuroendokriner Karzinome: Ergebnisse nach 697 Untersuchungen

T. Capito, M. Piel, H. Lüddens, F. Rösch  
F 18 Flumazenil in der Epilepsie-Diagnostik mittels PET: ca- und nca-Synthesen

M. Piel, A. Bauman, R. P. Baum, S. Höhne-mann, I. Klette, R. Wortmann, F. Rösch  
Optimierte Synthese von F-18-Fluorethylcholin zur molekularen Bildgebung von Prostatakarzinomen

F. Rösch  
Processing of Ge-68/Ga-68 generator eluates for labeling of biomolecules via bifunctional chelators

I. Yakushev, U. Baumgärtner, H. Buchholz, M. Piel, G. Henriksen, P. Bartenstein, M. Schreckenberger

Verteilung von Opiatrezeptoren im zentralen nozizeptiven System des Menschen

Bacharach: Jahrestagung 2006 des Zentrums für Umweltforschung (ZfU) der Universität Mainz, 12.04.2006

S. Amayri, A. Jermolajev, Ta. Reich, T. Reich  
Batchversuche und EXAFS-Spektroskopie zur Sorption von Neptunium an Kaolinit

Hannover: Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie (ZSR), Herrenhäuser, 20.04.2006

S. Amayri \*  
Wechselwirkung von Aktiniden (Uran(VI), Neptunium(V), Plutonium(IV)) mit Kaolinit

Mariánské Lázně, Czech Republic, 15th Radiochemical Conference, 23.-28.04.2006

A. Krepelová, S. Sachs, T. Reich, A. Roßberg, V. Brendler, N. Baumann, G. Bernhard  
Influence of humic acid on U(VI) sorption onto kaolinite studied by TRLFS and EXAFS

Frankfurt/Main: Die Messe, Technologie und Innovation, 27.04.2006

F.Rösch  
In vivo veritas - Radiopharmazie und Nuklearmedizin zur molekularen Bildgebung biochemischer Prozesse

Karlsruhe: 7. Projektstatusgespräch, Forschungsförderung zur Entsorgung gefährlicher Abfälle in tiefen geologischen Formationen, 03.-04.05.2006

T. Reich\*  
Projektverbund: Migration von Actiniden im System Ton, Huminstoff, Aquifer

Aachen: Jahrestagung Kerntechnik, 16.-18.05.2006

K. Eberhardt, G. Hampel, N. Trautmann  
Operation and Utilization of the TRIGA Mainz

Poznan, Polen: VII Int. Workshop on Application of Lasers in Atomic Nuclei Research, 29.05.-01.06.2006

W. Nörtershäuser  
Progress Report on the Laser Ion Source Trap (LIST) Project

W. Nörtershäuser  
Perspectives for Laser-Spectroscopy of Radioactive Isotopes: LaSpec at FAIR's Low-Energy Beamline

Rodolfo Sanchez\*  
Nuclear Charge Radius of  $^{11}\text{Li}$

M. Zakova  
Towards a Nuclear Charge Radius Determination of Beryllium Isotopes

San Diego, USA: Annual Meeting of the Society of Nuclear Medicine, 03.-07.06.2006

A. Bauman, M. Piel, S. Höhnemann, M. Jennewein, M. Jansen, A. Krauss, U. Schmitt, G. Dannhardt, F. Rösch  
Synthesis, fluorine-18 labelling and evaluation of hydantoine-substituted indole carboxylic acids as radiotracers for imaging the NMDA-receptor status in vivo

M. Jahn, M. Jennewein, A. Hermanne, R.P. Mason, P.E. Thorpe, F. Rösch  
A new method for labeling proteins with radioactive arsenic isotopes

M. Piel, A. Bauman, R. Baum, S. Höhemann, I. Klette, R. Wortmann, F. Rösch  
Improved automated synthesis of [ $^{18}\text{F}$ ]fluoroethylcholine for prostate cancer imaging using PET/CT

F. Rösch, K. Zhernosekov, D.V. Filosofov, M. Jahn, M. Jennewein, R.P. Baum, R. Bihl  
Processing of  $^{68}\text{Ge}/\text{Ga}$  generator eluates for labelling of biomolecules via bifunctional chelator

D. Stark, M. Piel, U. Schmitt, H. Hübner, P. Gmeiner, H. Lüddens, F. Rösch  
Syntheses, in vitro evaluation and radioiodination of halogenated benzamide derivatives for the visualization of D<sub>2</sub>-like dopamine receptors

Ischia, Italien: Conference of the European Group for Atomic Spectroscopy (EGAS), 07.06.2006

W. Nörtershäuser\*  
Halo Nuclei in Laser Light

Venedig, Italien: International Workshop on Precision Physics of Simple Atomic Systems (PSAS 2006), 12.-16.06.2006

W. Nörtershäuser\*  
Halo Nuclei in Laser Light

Moscow, Russia: International Conference „Tikhonov and Contemporary Mathematics“, 19.-25.06.2006

A.L. Ageev, M.E. Korshunov, T.Ye. Reich, T. Reich  
Solution of EXAFS equation of the first kind with non-classical a priori information

DGMS Mainz: 13. Fachgespräch Bonn, DPG Frühjahrstagung, 09.-13.07.2006

O. A. Kiselev\*  
Pu Futures Asilomar

Asilomar: Plutonium Futures – The Science 2006, 09.-13.07.2006

N.L. Banik, R.A. Buda, S. Bürger, J.V. Kratz, N. Trautmann  
Speciation of Plutonium in Aqueous Systems

Stanford, USA: 13<sup>th</sup> International Conference on X-ray Absorption Fine Structure – XAFS13, 09.-14.07.2006

T. Reich\*, T.Ye. Reich, S. Amayri, J. Drebert, N.L. Banik, R.A. Buda, J.V. Kratz, N. Trautmann  
Application of XAFS spectroscopy to actinide environmental science

T. Ye. Reich, M. E. Korshunov, T. V. Antonova, A. L. Ageev, H. Moll, S. Amayri, T. Reich  
New regularization method for EXAFS analysis

Karlsruhe: 13<sup>th</sup> Meeting of the International Humic Substances Society, 30.07.-04.08.2006

A. Krepelová, S. Sachs, T. Reich, A. Roßberg, V. Brendler, N. Baumann, G. Bernhard  
Influence of humic acid on U(VI) sorption onto kaolinite: Studies using extended X-ray absorption fine structure measurements and time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy

Tours, Frankreich: 1. Symposium on Nuclear Physics VI (Tours 2006), 05.-08.09.2006

O. A. Kiselev\*  
“Studies on exotic nuclei by proton-induced direct reaction at GSI and FAIR”

Wien, Österreich: Laser Atom Probing (LAP), 14.09.2006

W. Nörtershäuser\*  
Halo Nuclei in Laser Light

Yalta, Crimea, Ukraine: New Trends in High-Energy Physics (Crimea 2006), 16.-23.09.2006

O. A. Kiselev\*  
“Studies on exotic nuclei by proton-induced direct reactions using external and internal targets”

Karlsruhe: 4<sup>th</sup> Workshop on Speciation, Techniques, and Facilities for Radioactive Materials at Synchrotron Light Sources, 18.-20.09.2006

S. Amayri, M. Breckheimer, T. Reich  
EXAFS study of neptunium(V) sorption onto hematite

S. Amayri, T.Ye. Reich, T. Reich  
EXAFS study of neptunium(V) sorption onto kaolinite

T.Ye. Reich, N.L. Banik, R. Buda, S. Amayri, J. Drebert, J.V. Kratz, N. Trautmann, T. Reich  
EXAFS study of plutonium sorption onto kaolinite

Mainz: 1<sup>st</sup> International Summer School of MAINZ-MATCOR-Photoemission, 25.-29.09.2006

T. Reich\*  
Photoemission in Nuclear Chemistry

Abtei Frauenwörth Chiemsee: Workshop on the Atomic Properties of the Heaviest Elements, , 25.-27.09.2006

K. Eberhardt, T. Häger, J.V. Kratz, D. Liebe, B. Lommel, M. Schädel, E. Schimpf, P. Thörle, N. Trautmann, T. Wunderlich  
Preparation of Actinide Targets by Electrodeposition for Heavy Element Studies and Laser-spectroscopic Investigations

H. Hummrich, J.V. Kratz  
Electrodepositing of superheavy elements from aqueous solution

J.V. Kratz\*  
Ultra trace analysis of long-lived radionuclides by resonance ionisation mass spectrometry (RIMS)

Garching: 5th Workshop on Recoil Separator for Superheavy Element Chemistry (TASCA 06), 29.09.2006

K. Eberhardt\*  
TASCA Target Group – Recent Developments

Delft, Niederlande: Workshop Molecular Recognition for Diagnosis and Therapy Delft University of Technology, 02.10.2006

F. Rösch  
The <sup>68</sup>Ge/<sup>68</sup>Ga radionuclide generator and its potential role for chemical, medical and technical applications

Marburg: 14. Arbeitsgruppentagung, 04.-05.10.2006

T. Capito, M. Piel, F. Debus, H. Lüddens, F. Rösch  
Synthesis, <sup>18</sup>F-Labeling and Evaluation of  $\alpha$ 5-subtype-selective GABA<sub>A</sub>-Receptor-Ligands

Marburg: Joint Meeting of the Czech, German and Hungarian Pharmaceutical Societies, 04.10.-07.10.2006

F. Rösch, P. Riss  
Synthesis and direct fluorination of LBT-999: A selective radioligand of the Dopamine Transporter

New Delhi, Indien: All India Medical Institute, 12.10.2006

F. Rösch  
Generator-derived radiopharmaceuticals for PET imaging

Mainz: Evaluierung des GRK "Spurenanalytik von Elementspezies: Methodenentwicklungen und Anwendungen", 16.10.2006

S. Dierking, S. Amayri, V. Vicente Vilas, T. Reich  
Sorption of neptunium(V) onto  $\gamma$ -aluminium oxide: Dependency on pH and ionic strength

T.Ye. Reich, N.L. Banik, R. Buda, S. Amayri, J. Drebert, J.V. Kratz, N. Trautmann, T. Reich  
EXAFS study of plutonium sorption onto kaolinite

V. Vicente Vilas  
Speziation von U, Np und Pu in umweltrelevanten Systemen

Darmstadt: 1<sup>st</sup> International Workshop on Advanced Laser and Mass Spectroscopy – ALMAS1, 19.10.2006

W. Nörtershäuser\*  
LaSpec at FAIR's Low-Energy Beamline (LEB)

Seoul, Korea: WCNMB 9<sup>th</sup> World Congress of Nuclear Medicine and Biology, 22.10.-27.10.2006

R. P. Baum\*, V. Prasad, J. Leonhardi, R. Kröger, R. Wortmann, D. Müller, F. Rösch  
GA-68 Dota-Noc for determining the Somatostatin receptor (SSTR) status of neuroendocrine tumors (NET) before and after peptide receptor radionuclide therapy (PRRT): Clinical experience after 1,027 receptor PET/CT studies

Tokai, Japan: ASR 2006, 6<sup>th</sup> International Symposium of Advanced Science Research, 26.-27.10.2006

J. V. Kratz\*  
Ultra trace analysis of long-lived radionuclides by laser mass spectrometry

Brookhaven, USA: ISAP-Programm Stony Brook, 02.11.2006

Fr. Rösch  
 $^{68}\text{Ga}$  radiopharmaceutical development and application

Dresden: Workshop des BMWi-Verbundprojektes "Wechselwirkung und Transport von Actiniden im natürlichen Tongestein unter Berücksichtigung von Huminstoffen und Tonorganika", 07.-08.11.2006

T. Reich  
Wechselwirkung von Neptunium und Plutonium mit natürlichem Tongestein

Dallas, USA: CIP Fall Seminar Series, 08.11.2006

F. Rösch  
The generator derived positron emitter  $^{68}\text{Ga}$ : A fascinating new option for PET

Karlsruhe: Außerordentliches Institutskolloquium des Instituts für Nukleare Entsorgung, 09.11.2006

T. Reich\*  
Untersuchungen zur Sorption von Actiniden an Kaolinit

Villingen; Schweiz: Exotic Radionuclides from Accelerator Waste for Science and Technologie (ERAWAST), 15.-17.11.2006

Ch. Geppert\*  
Laser Spectroscopy of  $^{10}\text{Be}$  on the Search of the Beryllium Halo Nuclei Charge Radi

Villigen, Schweiz: PSI, 15.11.-18.11.2006

F. Rösch  
New radionuclide generators based on long-lived parent radionuclides

Garching: Seminar am Forschungsreaktor FRM-II der TU München zur Ausbildung von Reaktoroperatoren, 21.11.2006

K. Eberhardt\*  
Aufbau und Betrieb des Forschungsreaktors TRIGA Mainz

Darmstadt: Low-Energy Beamline Workshop, GSI, 23.-24.11.2006

W. Nörteshäuser\*  
The Status of LaSpec

Basel, Schweiz, COST D38-Meeting, 08.12.2006

M. Fellner  
 $^{68}\text{Ga}$ -phosphonates for imaging disseminated bone metastases

P. Riss  
Ligand concept for  $^{68}\text{Ga}$ -radiopharmaceuticals

F. Rösch  
Radionuclide generators for PET:  $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ ,  $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ ,  $^{72}\text{Se}/^{72}\text{As}$

Heidelberg: Nachwuchsgruppensymposium, Universität Heidelberg, 12.-13.12.2006

W. Nörteshäuser\*  
Laserspektroskopie an hochgeladenen Ionen und exotischen Atomen

x) LAND-FRS-Kollaboration

P. Adrich<sup>1,4</sup>, t. Aumann<sup>1</sup>, K. Boretzky<sup>1</sup>, D. Cortina-Gil<sup>5</sup>, U. Datta Pramanik<sup>1</sup>, Th. W. Elze<sup>3</sup>, H. Emling<sup>1</sup>, M. Fallot<sup>1</sup>, H. Geissel<sup>1</sup>, M. Hellström<sup>1</sup>, K. L. Jones<sup>1</sup>, A. Klimkiewicz<sup>1,4</sup>, J.V. Kratz<sup>2</sup>, R. Kulesa<sup>4</sup>, Y. Leifels<sup>1</sup>, C. Nociford<sup>2</sup>, R. Palit<sup>3</sup>, H. Simon<sup>1</sup>, G. Surowka<sup>4</sup>, K. Sümmerer<sup>1</sup> und W. Walus<sup>4</sup>

**Vorträge**  
**im Seminar für Kern- und Radiochemie<sup>+</sup> und**  
**im Seminar über aktuelle Themen aus Kosmochemie und Astrophysik\***

<sup>+</sup>Gemeinsames Seminar mit dem  
Graduiertenkolleg“ Spurenanalytik von Elementspezies:  
Methodenentwicklung und Anwendungen“

\*Gemeinsames Seminar mit  
U. Ott, Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut)  
und G. Münzenberg, Institut für Physik, Mainz

D. Ackermann (GSI Darmstadt)  
*Kernstruktur schwerer exotischer Kerne*

R. Alberto (Universität Zürich, Schweiz)  
*Is the Chemistry of [<sup>99m</sup>Tc(OH)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub> relevant for radiopharmacy?*

A. Andreyev (TRIUMF, Vancouver)  
*Shape coexistence in nuclei in the Pb region*

C. Angulo (Univ. Catholique de Louvain)  
*Experimental tools for explosive astrophysical Environments: Exploring the Universe in the Laboratory*

A. Arcones (MPI für Astrophysik, Garching)  
*Nucleosynthesis relevant conditions in Neutrino-driven supernovae*

O. Arndt (Univ. Mainz)  
*Induzierte Metallizitätsänderungen des menschlichen Körpers bei Kontakt mit Schwermetallen*

N. Banik (Univ. Mainz)  
*Interaction of plutonium with humic substance-sand clay mineral in aqueous systems*

F. Beyerlein (Univ. Mainz)  
*KC II Praktikant (AK F. Rösch)*

C. Blum (Univ. Mainz)  
*KC II Praktikant (AK T. Reich)*

D. Bosbach (Forschungszentrum Karlsruhe, Institute for Nuclear Waste Disposal)  
*Structural incorporation of trivalent actinides in clay minerals: TRLFS and EXAFS studies*

M. Breckheimer (Univ. Mainz)  
*KC II Praktikant (AK J.V. Kratz)*

Doktorandenseminar: R. Buda (Univ. Mainz)  
*Speziation von Plutonium in Umweltproben und Untersuchung der Wechselwirkung von Pu(III) mit Huminstoff und Kaolinit im wässrigen System*

T. Capito (Univ. Mainz)  
*18F-Markierung von Benzodiazepinen und erste Evaluierungen*

J. Pereira Conca (NSCL Michigan State Univ., USA)  
*r-process studies with relativistic heavy ion reactions*

R. Dähn (Paul Scherrer Institut, Laboratory for Waste Management)  
*Uptake mechanisms of U(VI) by illite as determined by XAS*

W. Dedek (Leipzig)  
*Leben und Wirken von Otto Hahn (1879 – 1968)*

Ch. Düllmann (GSI, Darmstadt)  
*Auf dem Weg zu neuen Verbindungsklassen von Transaktinoiden: Vorexperimente mit flüchtigen Metallkomplexen von Hafnium und Zirkonium mit Hexafluoroacetylaceton*

R. Eichler (PSI / Schweiz)  
*Bestätigung für die Bildung von 283-112 und dessen Zerfallseigenschaften. Erste chemische Eigenschaften von Element 112*

N. Erdmann (Universität Mainz)  
*Resonanzionisationsmassenspektrometrie zur element- und isotopenselektiven Spurenanalyse von Actiniden in Umweltproben und Mikropartikeln*

A. Frei (TU München)  
*UCN – production at the TRIGA Mainz*

R. Gaupp (Univ. Jena)  
*Eisen in Verwitterung und Diagenese von Sedimenten*

P. Geltenbort (Institut Laue-Langevin, Grenoble)  
*Ultra-Cold Neutron Projects in the World*

K.E. Gregorich (LBNL Berkeley, USA)  
*Hot Fusion, Cold Fusion, Understanding the SHE in Between*



J. Hampel (KC II Praktikant)  
*NAA für mineralogische Proben*

Ch. Hennig (Forschungszentrum Rossendorf,  
Institute of Radiochemistry)  
*Study of U(VI), U(V), and U(IV) complexes using  
electrochemistry combined with XAFS spectroscopy*

G. Henriksen (TU München)  
*Bridging ligand and structure based procedures  
for opiate receptor ligand design*

F. Herfurth (GSI Darmstadt)  
*Penningfallenexperimente für Präzisionsmassen-  
messungen und ihr Bezug zur Kernphysik der  
Schwersten Elemente*

A. Holzheid (Univ. Münster)  
*Von der Proto-Erde zur heutigen Erde: die Ent-  
wicklung aus dem Blickwinkel der experimentel-  
len Petrologie*

J. Krämer (Univ. Mainz)  
*Eine Penningfalle für Laserspektroskopie an  
hochgeladenen Ionen*

Ch. Krey (Berufsakademie Karlsruhe)  
*Messung des Anteils der Energiedosis in Wasser  
durch Photonen mit TLD in Neutronen-Strahlung-  
feldern für die BNCT*

G. Martinez-Pinedo (GSI, Darmstadt)  
*Heavy elements nucleosynthesis*

K. Morris (University of Leeds, School of Earth  
and Environment)  
*Biogeochemistry of radionuclides – environmental  
and laboratory studies*

R. Moss (IE/JRC Petten)  
*BNCT at the HFR Petten*

V. Neck (Forschungszentrum Karlsruhe)  
*Löslichkeit und Redoxreaktionen von Pu(IV) in  
Gegenwart von Sauerstoff*

L. Niewisch (Univ. Mainz)  
*KC II Praktikant (AK J. V. Kratz)*

P. Panak (Forschungszentrum Karlsruhe)  
Strassmann-Preisträgerin 2005 der GDCh-  
Fachgruppe Nuklearchemie  
*Aquatische Chemie von Actiniden in natürlichen  
kolloidalen Systemen*

J. Peters (TU Delft)  
*Synthesis and evaluation of contrast agents for  
Molecular imaging*

B. Pfeiffer (Univ. Mainz)  
*Mit dem TRIGA zu den Sternennräumen?  
Bringt uns die Kernenergie in den Weltraum?*

B. Pichler (Univ. Tübingen)  
*Untersuchungen mit dem  $\mu$ -Imager Focus 120 M.*

Pignatari (Univ. Turin)  
*Xe and Kr in mainstream SiC grains and AGB  
models*

G. Quittè (ETH Zürich)  
*What do Ni and W isotopes tell us about the origin  
and the early evolution of the solar system?*

E. Rentschler (Univ. Mainz)  
*Zwischen Proteinen und Magneten: das Wechsel-  
spiel ungepaarter Elektronen*

J. Riederer (Rathgen Forschungslabor, Berlin)  
*Materialanalysen an kulturgeschichtlichen Objek-  
ten*

D. Rudolph (Lund, Schweden)  
*Teilchenemission aus dem zweiten, superdefor-  
mierten Minimum: Ein zweidimensionaler Tunnel-  
prozess*

N.G. Rudraswami (PRL Ahmedabad, Indien)  
*Al-26 in UOC chondrules: A chronometer and  
heat source*

H. Scheit (RIKEN, Tokyo)  
*Studies of light neutron-rich nuclei near the drip  
line: Exploring the Island of Inversion*

A. Schieck (Univ. Mainz)  
*KC II Praktikant (AK Rösch)*

M. Sewtz (TU München)  
*Optische Spektroskopie an Superschweren Ionen*

D. Shuh (Lawrence Berkeley National Laboratory,  
Glenn T. Seaborg Center)  
*Soft X-ray synchrotron radiation studies of acti-  
nide materials*

S. Stumpf (IReS/CNRS)  
Doktoranden-Preisträgerin 2005 der GDCh-  
Fachgruppe Nuklearchemie  
*Spektroskopische Untersuchungen zu Sorptions-  
mechanismen von dreiwertigen Actiniden an  
Feldspäten, Quarz und Ferrihydrit*

S. Tshushima (Forschungszentrum Rossendorf,  
Institute of Radiochemistry)  
*Quantum chemical calculations of U(VI) aquo and  
sulfato complexes*

M. Vespa (Paul Scherrer Institut, Laboratory for Waste Management)

*Speciation of Ni(II) and Co(II) in cement-stabilized waste forms: A micro-spectroscopic study*

B. Walters (Univ. of Maryland)

*Chemists and the creation of the elements: facts and fancy*

B. Wortmann (STEAG Energie- und Kerntechnik GmbH Essen)

*Monte-Carlo- und Transportberechnungen für den TRIGA-Reaktor in Mainz*



**Beiträge der Dozenten des Instituts zu den Lehrveranstaltungen des Fachbereichs Chemie  
und Pharmazie (SS 06 und WS 06/07)  
sowie zur Weiterbildung**

Vorlesungen, Seminare, Kurse und Praktika in Kernchemie:

Einführung in die Kernchemie (mit Übungen)	J.V. Kratz
Chemie und Kernchemie der schwersten Elemente	J.V. Kratz
Kernreaktionen	J.V. Kratz
Radiopharmazeutische Chemie	F. Rösch
Einführung in die Röntgenabsorptions- und Photoelektronen- Spektroskopie von Actiniden	T. Reich
Wechselwirkung von Actiniden und anderen Schwermetallen Mit Mineral- und Gesteinsoberflächen	T. Reich
Einführung in die Astrophysik	K.-L. Kratz
Radioaktive Ionenstrahlen in (astro-) physikalischer Anwendung	K.-L. Kratz
Atomphysikalische Methoden der Kernstrukturbestimmung	W. Nörtershäuser
Physik I: Ergänzungskurs für Chemiker im Grundkurs I	W. Nörtershäuser
Moderne instrumentelle Verfahren zur Partikelanalytik	N. Erdmann Th. Hoffmann J. Warnke
Einführung in die Kosmochemie II + III	U. Ott
Modul Kernchemie I	J.V. Kratz, F. Rösch, T. Reich, K.-L. Kratz, W. Nörtershäuser, G. Hampel, H. Keller K. Eberhardt, M. Piel N. Erdmann
Modul Kernchemie II	J.V. Kratz F. Rösch T. Reich K.-L. Kratz M. Piel
Modul Radiopharmazeutische Chemie I	F. Rösch G. Dannhardt M. Piel
Modul Radiopharmazeutische Chemie II	F. Rösch G. Dannhardt W. Kiefer M. Piel

Seminar über laufende Arbeiten im Institut für Kernchemie	J.V. Kratz F. Rösch T. Reich K.-L. Kratz W. Nörtershäuser
Seminar für Kern- und Radiochemie	J.V. Kratz F. Rösch T. Reich K.-L. Kratz W. Nörtershäuser
Seminar über aktuelle Themen aus der Kosmochemie und Astrophysik	K.-L. Kratz U. Ott
Kernchemisches Praktikum I (51 Teilnehmer)	J.V. Kratz F. Rösch T. Reich K.-L. Kratz
Kernchemisches Praktikum II (7 Teilnehmer)	J.V. Kratz F. Rösch T. Reich K.-L. Kratz
Grundkurs im Strahlenschutz zum Erwerb der Fachkunde nach § 29 Strahlenschutzverordnung (17 Teilnehmer)	H. Keller J.V. Kratz F. Rösch N. Trautmann sowie weitere Referenten
Kurs Fachkunde im Strahlenschutz für Lehramtskandidaten der Chemie und Physik (unter Mitwirkung des Ministeriums für Umwelt und Forsten, Mainz) (36 Teilnehmer)	G. Hampel K. Eberhardt H. Keller sowie weitere Referenten
Reaktorpraktikum (24 Teilnehmer)	G. Hampel K. Eberhardt N. Trautmann H. Keller
Internationaler Studienaustausch (3 Teilnehmer)	F. Rösch M. Piel J. Fowler
Mitwirkung an Diplomprüfungen, in denen Kernchemie als viertes Fach gewählt wurde: 14 Prüfungen	
Mitwirkung an Wiederholungsprüfungen Diplom Chemie 5 Prüfungen	
Mitwirkung an Promotionen, in denen Kernchemie als Haupt- oder Nebenfach gewählt wurde: 13 Prüfungen	

Lehrveranstaltungen in Chemie:

Vorlesung Chemie für Physiker, Geologen und Mineralogen I (mit Übungen)	T. Reich
Vorlesung Chemie für Physiker, Geologen und Mineralogen II (mit Übungen)	T. Reich
Allgemeines anorganisch-chemisches Praktikum für Geologen und Mineralogen (22 Teilnehmer)	T. Reich sowie weitere Assistenten
Allgemeines anorganisch-chemisches Praktikum für Physiker und Meteorologen (9 Teilnehmer)	T. Reich sowie weitere Assistenten
Vordiplom in Physik (Fach: Chemie):	47 Prüfungen
Vordiplom in Geologie-Paläontologie (Fach: Chemie):	9 Prüfungen