



**KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH**

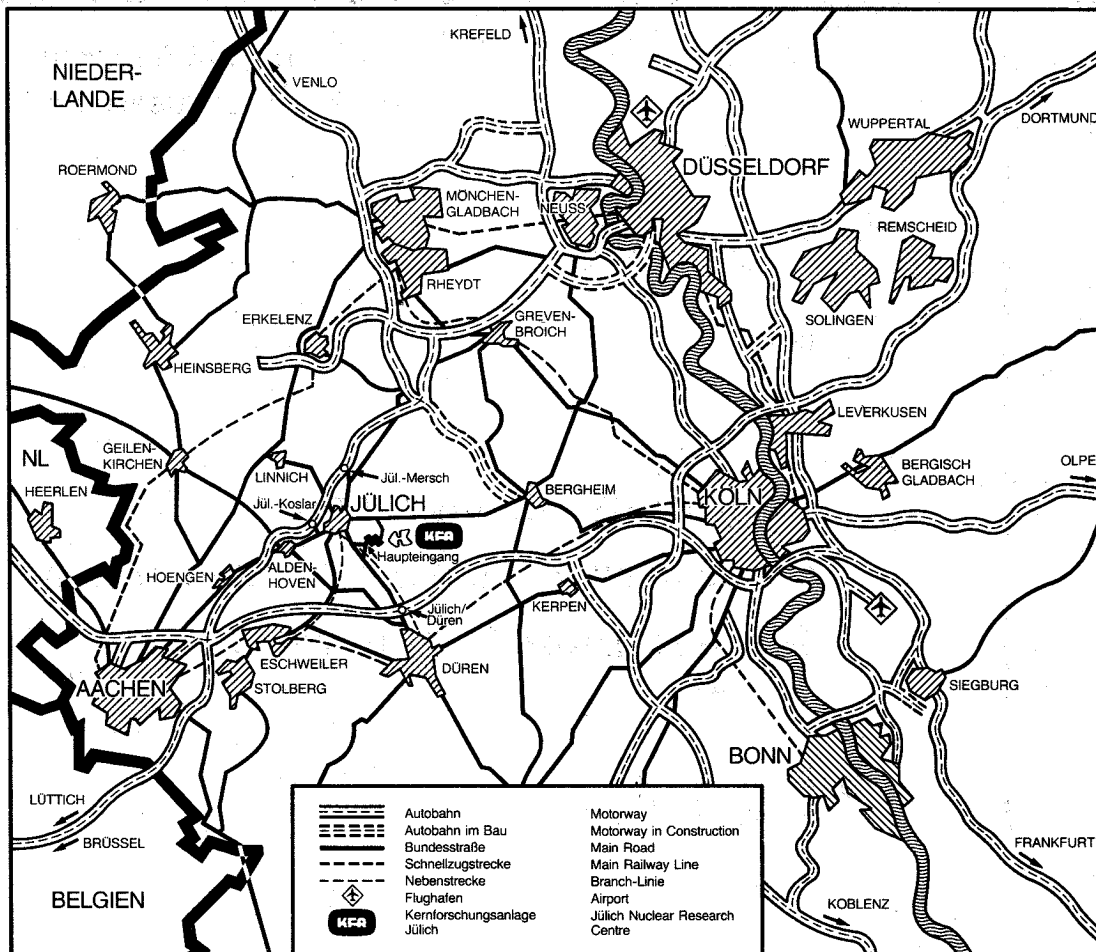
**Institut für Chemie  
Institut 1 : Nuklearchemie**

**Festkörperreaktionen von  
energetischen Kohlenstoffatomen aus  
dem Kernprozeß  $^{14}\text{N} (p, \alpha)^{11}\text{C}$**

von

M. Vogt

**Jül-1855  
Juni 1983  
ISSN 0366-0885**



Als Manuskript gedruckt

## Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1855

Institut für Chemie    Institut 1: Nuklearchemie    Jül - 1855

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

**Festkörperreaktionen von  
energetischen Kohlenstoffatomen aus  
dem Kernprozeß  $^{14}\text{N} (p, \alpha)^{11}\text{C}$**

von

M. Vogt

D 38 (Diss. Uni. Köln)

SOLID STATE REACTIONS OF ENERGETIC CARBON ATOMS FROM THE  
NUCLEAR PROCESS  $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$

Abstract

The chemical reactions of recoil  $^{11}\text{C}$  ( $T_{1/2} = 20.38$  min) from the nuclear reaction  $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$  were tested in simple inorganic solids such as alkali halides, LiH,  $\text{LiNH}_2$ , solid  $\text{NH}_3$ , ammonium halides and methyl substituted ammonium chlorides. The aim was to obtain information on reaction mechanisms of hot carbon atoms in solids as well as to optimize the production of precursors for the syntheses of  $^{11}\text{C}$ -labelled compounds for nuclear medical application.

The salts were irradiated with 13 MeV protons at 298 K and 77 K, and ammonia in the frozen state at 77 K. The nitrogen free alkali halides and LiH were doped with  $^{11}\text{C}$  by nuclear recoil implantation in a mixture with BN. The dependence of the  $^{11}\text{C}$  product formation on proton dose ( $10^{-3}$  to  $10^2$  eV/molecule), beam intensity (0.01 to 30  $\mu\text{A}$ ) and irradiation temperature was studied.  $^{11}\text{C}$  products were identified after outgasing or dissolution of the samples using radio-GC and radio-HPLC.

The following products were observed (maximum radiochemical yields in brackets):  $^{11}\text{CH}_4$  (60 %),  $^{11}\text{C}$ -halomethanes (40 %),  $^{11}\text{C}$ -methylamine (84 %),  $^{11}\text{C}$ -formamidine (30 %),  $^{11}\text{C}$ -cyanamide (80 %),  $^{11}\text{C}$ -guanidine (65 %) and, in addition, the side products  $^{11}\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^{11}\text{C}$ -formiate,  $^{11}\text{CO}$  and  $^{11}\text{CO}_2$  (< 10 %). In methyl substituted ammonium chlorides, products with increased methyl substitution at the nitrogen atom and chain prolongation (ethyl group) were formed.

Two characteristic groups of  $^{11}\text{C}$  products are primarily formed at low doses in systems containing hydrogen, nitrogen and halogen: methane, halomethanes and methylamine and compounds with two nitrogens attached to the  $^{11}\text{C}$  (cyanamide and formamidine). The first group of products can be explained by classical H-abstraction and insertion reactions via  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_3$  radicals. The product formation is partially determined by thermody-

namic factors, in particular bond energies. In methylammonium chlorides the carbon atoms can undergo competitive reactions with C-H and N-H bonds. In contrast to the C-H bonds, the N-H bonds are attacked statistically. The second group of products can be explained by an energetic collision-complex formed by the recoil atom and two  $\text{NH}_n$  units. The fact that this complex must eliminate two or four hydrogen atoms leads to the assumption of a hot reaction. The yield of this complex depends on the collision dynamics, the lattice structure and energy.

The yield of the first group of products decreases or remains constant under the influence of radiolysis at higher dose, whereas the yield of the second group increases.  $^{11}\text{C}$ -Guanidine is formed as a pure radiolysis product, especially in  $\text{NH}_4\text{Br}$  and  $\text{NH}_4\text{I}$ , dynamical recombination of the radiolytic fragments results in a high radiation stability of some of the  $^{11}\text{C}$ -products. This allows the production of  $^{11}\text{C}$ -methylamine and  $^{11}\text{C}$ -guanidine with radioactivities in the Ci-region from solid ammonium halides.  $\text{LiNH}_2$  in particular is suitable as target material for  $^{11}\text{C}$ -cyanamide formation.

These  $^{11}\text{C}$  precursors can be used for the fast synthesis of  $^{11}\text{C}$ -radiopharmaceuticals, particularly pyrimidine derivatives.



## INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG	1
1.1. Bedeutung des Kohlenstoff-11	1
1.2. Kernreaktionen zur Erzeugung von Kohlenstoff-11	4
1.3. Energieverlust, Ladungs- und Spinzustand der Rückstoßkerne	5
1.4. Chemie heißer Kohlenstoffatome im Festkörper	6
1.5. Ionen- und Kernrückstoßimplantation	18
1.6. Problemstellung	20
2. EXPERIMENTELLES	24
2.1. Verwendete Target- und Trägersubstanzen	24
2.2. Konstruktion der Zyklotrontargets	26
2.2.1. Wassergekühltes Target	26
2.2.2. Kryostat zur Bestrahlung fester Proben	28
2.2.3. Kryostat zur Bestrahlung von festem Ammoniak	29
2.3. Bestrahlungsbedingungen	33
2.3.1. Strahlstrommessung und Dosisberechnung	33
2.3.2. Abschätzung der Probentemperatur	36
2.3.3. Theoretische und gemessene $^{11}\text{C}$ -Gesamtaktivität	37
2.4. Aufarbeitung der bestrahlten Proben	39
2.5. Radiohochdruckflüssigkeits- und Gaschromatographie	41
2.6. Messung der Radioaktivität und Störaktivität	44

	Seite
3. VERSUCHSERGEBNISSE	46
3.1. Kernrückstoßimplantation im System Bornitrid-Alkalihalogenide	47
3.1.1. Dosisabhängigkeit der $^{11}\text{C}$ -Produkte im System BN-NaF	48
3.1.2. Dosisabhängigkeit der $^{11}\text{C}$ -Produkte im System BN-KCl und BN-NaCl	51
3.1.3. $^{11}\text{C}$ -Produkte im System BN-KBr und BN-KI	54
3.2. Kernrückstoßimplantation im System BN-LiH	55
3.3. Das System $\text{LiNH}_2$	56
3.4. Das System $\text{NH}_3$ fest (77 K)	58
3.5. Das System $\text{NH}_4\text{X}$ (X = F, Cl, Br, I)	61
3.5.1. Abhängigkeit der $^{11}\text{C}$ -Produkte von den Auflösbedingungen und der Bestrahlungstemperatur	61
3.5.2. Dosisabhängigkeit der $^{11}\text{C}$ -Produkte im System $\text{NH}_4\text{F}$	64
3.5.3. Dosisabhängigkeit der $^{11}\text{C}$ -Produkte im System $\text{NH}_4\text{Cl}$	66
3.5.4. Dosisabhängigkeit der $^{11}\text{C}$ -Produkte im System $\text{NH}_4\text{Br}$	66
3.5.5. Dosisabhängigkeit der $^{11}\text{C}$ -Produkte im System $\text{NH}_4\text{I}$	69
3.5.6. Einfluß einer Vorbestrahlung auf die $^{11}\text{C}$ -Produktbildung in den Ammoniumhalogeniden	71
3.6. $^{11}\text{C}$ -Produkte in Methylammoniumchloriden $(\text{CH}_3)_n\text{N}_{4-n}\text{Cl}$ (n = 1, 2, 3, 4)	72

	Seite
4. DISKUSSION	75
4.1. Primär- und Radiolyseprodukte des $^{11}\text{C}$ in Systemen mit einem Reaktionspartner (Alkalihalogenide und Lithiumhydrid)	76
4.2. Primärprodukte der Reaktionen des $^{11}\text{C}$ in Systemen mit zwei verschiedenen Reaktionspartnern ( $\text{LiNH}_2$ und $\text{NH}_3$ )	80
4.3. Primärprodukte der Reaktionen des $^{11}\text{C}$ in Systemen mit drei verschiedenen Reaktionspartnern (Ammoniumhalogenide)	89
4.4. Dosisabhängigkeit der $^{11}\text{C}$ -Produkte in den Systemen $\text{LiNH}_2$ , $\text{NH}_3$ (77 K) und $\text{NH}_4\text{X}$	100
4.5. Reaktionen des $^{11}\text{C}$ in Systemen mit vier verschiedenen Reaktionspartnern (Methylammoniumchloride)	100
4.6. Schlußfolgerungen	106
5. ANWENDBARKEIT DER UNTERSUCHTEN SYSTEME ZUR ERZEUGUNG VON EINFACHEN VORLÄUFERN HOHER AKTIVITÄT	109
6. ZUSAMMENFASSUNG	111
7. LITERATURVERZEICHNIS	115
8. ANHANG	124



## 1. EINLEITUNG

### 1.1. Bedeutung des Kohlenstoff-11

Kurzlebige Radioisotope erlangen seit Mitte der 60er Jahre immer größere Bedeutung für die Anwendung in den Lebenswissenschaften. Im Gegensatz zu langlebigen Isotopen wie z.B. dem  $^{14}\text{C}$  ( $T_{1/2} = 5730 \text{ a}$ ), das in weiten Bereichen der organischen Chemie, Biochemie und in der in-vitro Pharmakologie eingesetzt wird, dient das  $^{11}\text{C}$  ( $T_{1/2} = 20,38 \text{ min}$ ,  $\beta^+$ -Strahler) zur Lösung spezieller Probleme in der Nuklearmedizin und Biologie. Nach Markierung physiologisch interessanter Verbindungen mit diesen Isotopen ist es mit Hilfe von Positronentomographen in der Nuklearmedizin möglich, nicht nur spezifisch Organe darzustellen, sondern auch schnelle, regionale Stoffwechselfvorgänge und andere Funktionen zu erfassen (s. z.B. [1]).  $^{11}\text{C}$  wurde unter anderem in Form von 1- $^{11}\text{C}$ -2-Deoxyglukose [2] und 3- $^{11}\text{C}$ -Methyl-D-glukose [3] zum Studium des Glukosestoffwechsels bzw. Transportes im Gehirn und 3- $^{11}\text{C}$ -Methyl-D-glukose und 1- $^{11}\text{C}$ -Palmitat [4] zur Untersuchung des Stoffwechsels im Herzen angewandt. Zahlreiche andere Beispiele (zur Übersicht siehe [5]) belegen die Bedeutung kurzlebiger Positronenstrahler zu Erfassung physiologischer Vorgänge in-vivo.

Die vorteilhaften Eigenschaften dieser kurzlebigen Positronenemitter für die Nuklearmedizin lassen sich in vier Punkten zusammenfassen:

- 1) Durch die 511 keV  $\gamma$ -Quanten der Positronenvernichtung, die unter  $180^\circ$  ausgesandt werden ist mit Hilfe von  $\gamma$ ,  $\gamma$ -Koinzidenzmessungen ein ortsabhängiger Nachweis über elektronische Kollimierung möglich.
- 2) Die kurze Halbwertszeit hat eine geringe Strahlenbelastung des Patienten zur Folge, wodurch hohe Aktivitäten (gute Zählstatistik) eingesetzt werden können. Ferner ist es möglich, die Untersuchung in kurzen Zeitabständen zu wiederholen.

- 3) Die isotope Markierung beeinflusst die biologische Wirksamkeit der markierten Verbindung nicht.
- 4) Es können, wenn kein Träger bei der Synthese zugesetzt wurde, auch toxische und zentralwirksame Substanzen in-vivo eingesetzt werden.

Nachteilig für die breite Anwendung dieser Radiopharmaka ist die Tatsache, daß sie nur am Ort der Herstellung appliziert werden können. Für die Syntheseverfahren, bei denen Anfangsaktivitäten im Bereich von einigen 100 mCi verarbeitet werden müssen, ist ein großer Aufwand zur Abschirmung und Automatisierung notwendig, vgl. [6-10].

Ausgangsverbindungen bei diesen Synthesen sind Reaktionsprodukte der durch Kernreaktion gebildeten Rückstoßatome mit den vorgegebenen Targetsubstanzen.  $^{11}\text{C}$  wird im Target eines Teilchenbeschleunigers (meistens ein Zyklotron) erzeugt. Die dabei entstehenden Rückstoßkerne besitzen eine hohe kinetische Energie und elektronische Anregung. Sie durchlaufen beim Energieverlust einen Bereich, in dem sie zu sogenannten heißen chemischen Reaktionen befähigt sind, zur Übersicht vgl. [11]. Über die Chemie heißer Kohlenstoffatome berichten als erste zusammenfassend Wolf [12,13] und Wolfgang [14].

Einige der durch heiße Reaktionen direkt erzeugten Synthesevorläufer bei der Darstellung von Radiopharmaka sind in Tabelle 1 mit den verwendeten Targetsubstanzen und Kernreaktionen aufgelistet.

Vielfach ist versucht worden, durch eine direkte Rückstoßmarkierung von organischen Substanzen die Synthese zu umgehen (zur Übersicht siehe [13]). Die radiochemischen Ausbeuten der markierten Ausgangsverbindungen liegen jedoch nur zwischen 0,1 und 5 %. Dies ist auf die komplizierte Chemie des Rückstoßkohlenstoffs in solchen Systemen (vgl. [29]) und den Einfluß der Radiolyse zurückzuführen. In neuerer Zeit wurde über eine Kernrückstoßmarkierung von Aminosäuren mit hohen Ausbeuten

Tabelle 1: Einige  $^{11}\text{C}$ -Vorläufer zur Markierung

$^{11}\text{C}$ -Produkt	Targetmaterial	Kernreaktion	Literatur
$^{11}\text{CO}/^{11}\text{CO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$^{10}\text{B}(\text{d},\text{n})^{11}\text{C}$	[15,16]
		$^{11}\text{B}(\text{d},2\text{n})^{11}\text{C}$	
$^{11}\text{CO}/^{11}\text{CO}_2$	$\text{N}_2(\text{O}_2)$	$^{14}\text{N}(\text{p},\alpha)^{11}\text{C}$	[17]
$^{11}\text{CH}_4$	$\text{N}_2(5\% \text{H}_2)$	"	[17,18]
$\text{H}^{11}\text{CN}$	$\text{N}_2(1\% \text{H}_2)$	"	[19]
"	$\text{NaCN}$	"	[19]
"	$\text{LiNH}_2$	"	[20]
$^{11}\text{CH}\equiv\text{CH},$ $^{11}\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_4$	"	[21,49]
$^{11}\text{CH}_3\text{I}$	$\text{N}_2/\text{HI}$	"	[22]
$^{11}\text{C}$ -Methylamin	$\text{NH}_4\text{Cl}$	"	[23-26]
$^{11}\text{C}$ -Formamidin	$\text{NH}_4\text{Br}$	"	"
$^{11}\text{C}$ -Cyanamid	"	"	"
$^{11}\text{C}$ -Guanidin	$\text{NH}_4\text{I}$	"	"
"	$\text{NH}_3$ flüssig	"	[27,28]

berichtet [20-38]. Erste Untersuchungen der Kernreaktion  $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$  in Valin und Methionin ergaben Werte für die "Retention" (markierte Ausgangssubstanz) zwischen 34 und 49 % [39, 40]. Eine genauere Analyse des umfangreichen Produktspektrums berichtete dann die Ausbeute an markierter Aminosäure auf etwa 10 % [41]. Eine andere Arbeit [42] berichtet über die Markierung von verschiedenen Aminosäuren mit  $^{11}\text{C}$  über die  $^{12}\text{C}(n, 2n)^{11}\text{C}$  Kernreaktion, die eine Retentionsausbeute von 3 % (Valin), 1,8 % (Phenylalanin) und 7 % (Methionin) liefert. Wenn auch die Direktmarkierung keine universelle Methode darstellt, so erlaubt sie in speziellen Fällen ein neues Produkt mit genügend hohen radiochemischen Ausbeuten zu bilden. Wenn eine effektive und schnelle Trennmethode zur Verfügung steht und eine hohe spezifische Aktivität nicht erforderlich ist, kann deshalb eine praktische Anwendung für weitere Markierungssynthesen von Radiopharmaka nicht ausgeschlossen werden. In den meisten Fällen ist man allerdings auf Synthesen der markierten Verbindung angewiesen. Da lange Reaktionszeiten und geringe Ausbeuten nicht hingenommen werden können, besteht jedoch ein Interesse an neuen markierten Vorläufern für weitere Synthesen.

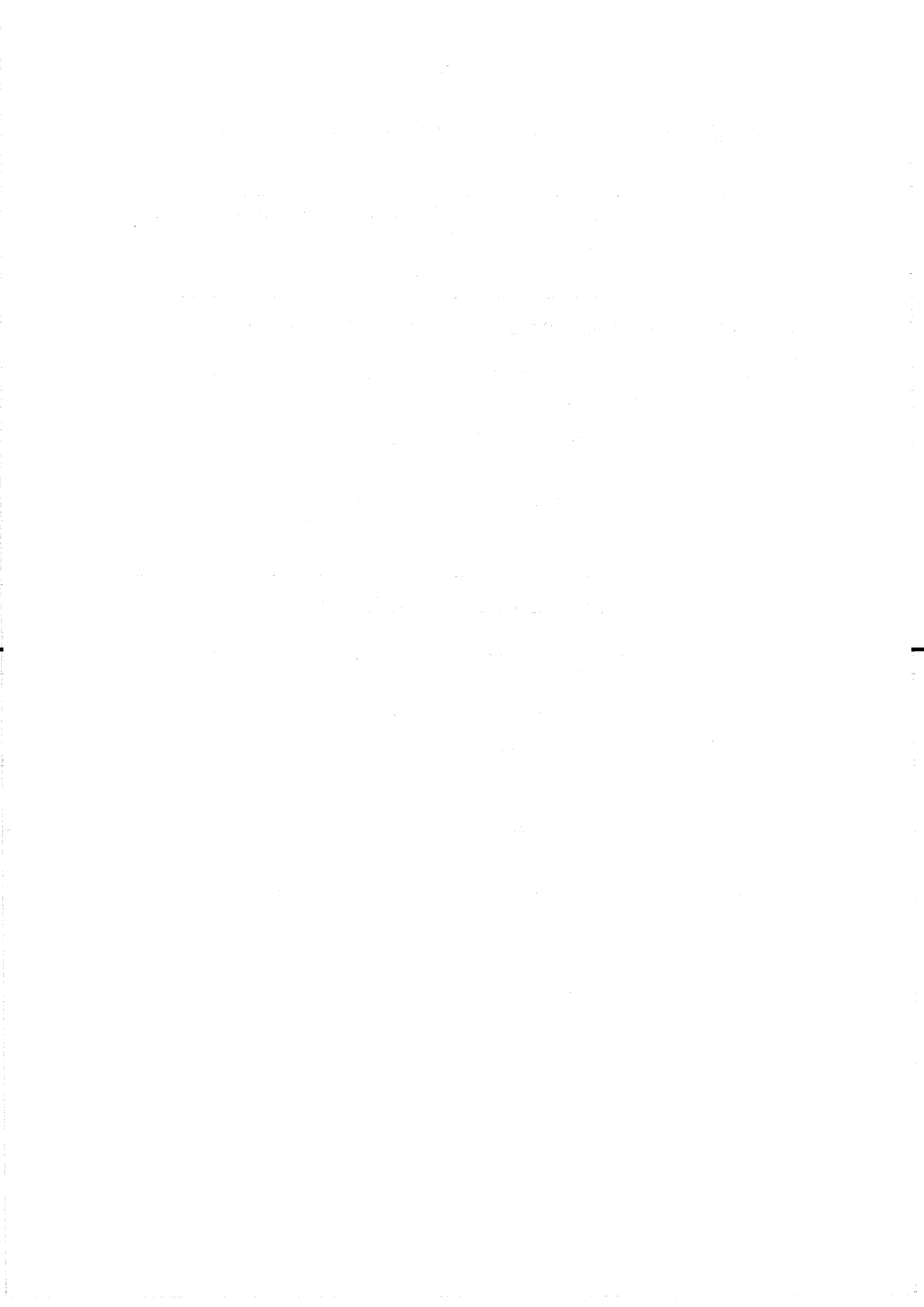
## 1.2. Kernreaktionen zur Erzeugung von Kohlenstoff-11

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die Kernprozesse zur Erzeugung von  $^{11}\text{C}$  in Systemen, die Kohlenstoff enthalten (a), und solchen mit anderen Elementen (b). In letzteren kann man wegen der geringen Anzahl der gebildeten neuen  $^{11}\text{C}$ -Atome ( $1\text{Ci } ^{11}\text{C} \hat{=} 6,5 \cdot 10^{13}$  Atome) davon ausgehen, daß nur Produkte mit einem Radiokohlenstoff entstehen. Im allgemeinen vereinfacht sich hier das Produktspektrum, wodurch die Analyse und die Abtrennung der gewünschten Produkte erleichtert wird.

Die in dieser Arbeit verwendete Kernreaktion  $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$  soll nun näher beschrieben werden. In Abbildung 1 ist der Wirkungsquerschnitt der  $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$  Reaktion in Abhängigkeit von der Protonenenergie dargestellt. Diese Kurve von Jacobs et al. [43] wird durch die Arbeit von Bida et al. [44] bestätigt.

Tabelle 2: Kernreaktionen zur Erzeugung von  $^{11}\text{C}$ , nach [1,11]

Kernprozeß	Energie des Geschoßteil- chens (MeV)	Wirkungs- querschnitt (mb)	Rückstoßenergie (MeV)
a) <u>Kernreaktion am Kohlenstoff</u> ( $^{11}\text{C}$ -Produkte oft geträgert)			
$^{12}\text{C}(n, 2n)^{11}\text{C}$	20,2 (Schwelle) 33,5 (max.)	17,6 (max.)	ca. 1,1
$^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$	18,7 (Schwelle) 22	10	ca. 0,5
$^{12}\text{C}(p, pn)^{11}\text{C}$	45 (max.)	100 (max.)	ca. 1,8
$^{12}\text{C}(^3\text{He}, ^4\text{He})^{11}\text{C}$	-	-	-
b) <u>Kernreaktionen zu trägerfreien <math>^{11}\text{C}</math>-Produkten</u>			
$^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$	3,3 (Schwelle) 7,5 (max.)	290 (max.)	ca. 3,1
$^{10}\text{B}(d, n)^{11}\text{C}$	0 (Schwelle)	~ 200	-
$^{11}\text{B}(p, n)^{11}\text{C}$	3,2 (Schwelle)	~ 360	-
$^{14}\text{N}(\gamma, t)^{11}\text{C}$	22,7 (Schwelle)	-	-
$^{16}\text{O}(\gamma, \alpha n)^{11}\text{C}$	26,2 (Schwelle)	-	-
$^{16}\text{O}(p, pn\alpha)^{11}\text{C}$	420 bis 980	ca. 8-10	-



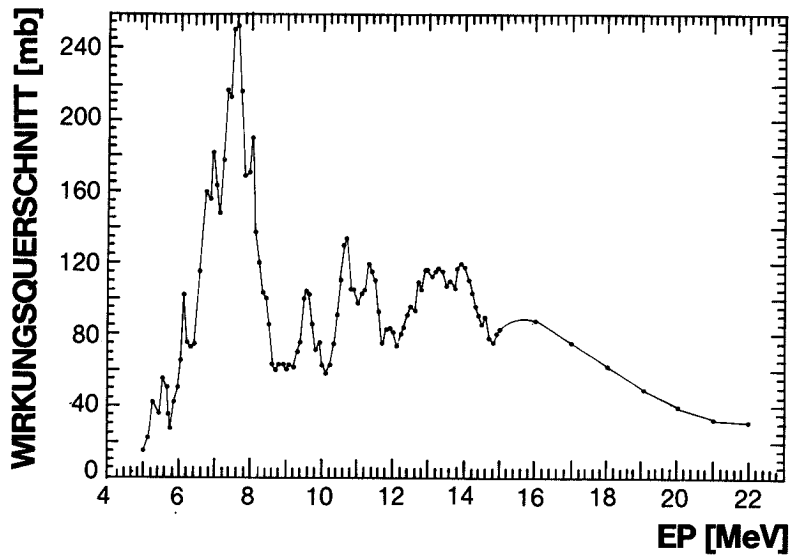


Abb. 1: Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes der Reaktion  $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$  von der Protonenenergie, nach [43]

Die Schwellenenergie  $E_s$  dieser Kernreaktion errechnet sich nach [45] zu 3,1 MeV und die Wärmetönung  $Q$  zu -2,9 MeV. Die Produktkerne erhalten damit eine mittlere Rückstoßenergie  $E_r$  von etwa 3,1 MeV [46].

### 1.3. Energieverlust, Ladungs- und Spinzustand der $^{11}\text{C}$ -Rückstoßkerne

Die kinetische Energie des Rückstoßatoms wird zunächst durch elastische und inelastische Stöße an umgebende Atome übertragen. Dabei werden am Anfang der Bahn alle Elektronen abgegeben, deren Umlaufgeschwindigkeit kleiner als die Geschwindigkeit des Rückstoßatoms ist. Bei allmählicher Abbremsung setzen Ladungsaustauschprozesse ein, die zu einer Neutralisation des Rückstoßatoms führen können. Der Ladungszustand dieses Atoms im Energiebereich der heißen chemischen Reaktionen läßt sich nach der Resonanzregel [11] abschätzen.

Es zeigt sich, daß das Kohlenstoffatom die erste Bindung im neutralen Zustand eingehen sollte. Wolfgang [14] will jedoch auch den einfach ionisierten Zustand nicht ausschließen. Der Spin-zustand des Kohlenstoffatoms zum Zeitpunkt der beginnenden chemischen Reaktionen läßt sich nicht festlegen, beschränkt sich aber auf den Grundzustand  $^3P$  und die beiden niedrigsten angeregten Zustände  $^1D$  (1,2 eV) und  $^1S$  (2,7 eV) [47,48,147].

#### 1.4. Chemie heißer Kohlenstoffatome im Festkörper

Heiße chemische Reaktionen können von thermischen durch vier experimentelle Kriterien unterschieden werden (siehe Übersicht [13]).

- a) Die Reaktion soll temperaturunabhängig sein,
- b) sie soll phasenunabhängig sein,
- c) durch Zusatz von Radikalfängern nicht beeinflusst werden,
- d) und bei Gegenwart eines Moderators zurückgedrängt werden.

Diese Punkte haben für Untersuchungen in der Gasphase ihre Gültigkeit; jedoch bei Betrachtung fester Systeme müssen sie neu überdacht werden. So ist es z.B. nicht möglich einen Radikalfänger oder einen inerten Moderator in ein Salzgitter homogen einzubauen. Im Festkörper können allerdings solche Gitterbausteine als Moderator wirken, die keine Bindungen mit dem Rückstoßatom eingehen können. Die Ausbildung einer primären Bindung kann z.B. phasenunabhängig verlaufen. Das Produkt oder der Komplex kann aber eine hohe Vibrationsenergie oder elektronische Anregung besitzen, so daß in der Gasphase (ohne dritten Stoßpartner) wieder Fragmentation eintritt, während im festen Zustand Stabilisierung überwiegt. Ein Beispiel für die Fragmentierung ist die Bildung von  $^{11}C$ -Acetylen und  $^{11}C$ -Äthylen bei der Reaktion von  $^{11}C$  mit Alkanen [49]. In der festen Phase kann die Anregungsenergie an das Gitter abgegeben werden und es findet keine Fragmentierung statt. Somit wird eine scheinbare Phasenabhängigkeit der heißen Reaktion beobachtet. Ein weiteres Beispiel ist die Bildung von  $^{13}N$ -Produkten in Benzol, Cyclohexan und Diäthyläther, die infolge

von Phasenübergängen (flüssig/fest) und geänderter Viskosität eine markante Temperaturabhängigkeit zeigen [50,51].

Im Hinblick auf die oben erwähnten vier Kriterien kann die Fragestellung bei Kernrückstoßreaktionen im Festkörper also nicht lauten: "ist das beobachtete Produkt durch eine heiße Reaktion entstanden?". Vielmehr muß man unter Einbeziehung bekannter thermischer Reaktionen auf den primären Reaktionsschritt zurückschließen. Dabei sind folgende Fragen zu klären (vgl. auch [11]):

- a) In welchem chemischen Zustand liegt das Rückstoßatom im Kristallgitter vor, wenn es zur Ruhe kommt?
- b) Welche Schäden oder Veränderungen hat es beim Verlust seiner kinetischen und elektronischen Energie in seiner Umgebung geschaffen, und wie groß ist der Störbereich im Gitter?
- c) Welche Festkörperreaktionen kann das Rückstoßatom eingehen?
- d) Auf welche Weise ist das schließlich bei der Analyse, d.h. nach dem Auflösen, gefundene Endprodukt entstanden?

Interessant sind die Untersuchungen von Rückstoßreaktionen des  $^{11}\text{C}$  im Festkörper nicht nur im Hinblick auf grundlegende Fragen, sondern auch für die Darstellung neuer Vorläufer für die Synthese von Radiopharmaka.

Zum Beispiel kann  $^{11}\text{C}$ -Methylamin, das sich in gasförmigem Ammoniak bildet, aber schon bei Bestrahlungsdosen über  $10^{-2}$  eV/Molekül der Radiolyse unterliegt [52], im festen Ammoniumchlorid bei einer Dosisbelastung von etwa 50 eV/Molekül noch mit 70 %iger radiochemischer Ausbeute erhalten werden [23].

Es existieren eine Reihe von Arbeiten, die sich mit energetischen Kohlenstoffatomen in Festkörpern befassen. In Tabelle 3

wird ein Überblick über die untersuchten anorganischen Targetmaterialien, die gefundenen Hauptprodukte und die verwendete Methode der Aufarbeitung gegeben. Um die Richtigkeit der gefundenen Produktspektren bezüglich Identifizierung und Ausbeute der  $^{11}\text{C}$ -Verbindungen beurteilen zu können, ist die Kenntnis der Analysenmethode wichtig. Vier verschiedene Verfahren wurden angewendet und in der Tabelle 3 mit dem entsprechenden Buchstaben vermerkt.

- A. Nach Lösen der Proben in wässrigem Medium wurden die bekannten oder vermuteten Träger zugesetzt und dieses Gemisch durch Fällung und Kristallisation getrennt. Hierbei können unbekannte trägerfreie  $^{11}\text{C}$ -Produkte mitgerissen werden und das Ergebnis verfälschen.
- B. Nach Lösen der Proben in wässrigem Medium wurden ebenfalls Trägersubstanzen zugesetzt, die jedoch durch Destillation d.h. nach Siedeintervallen getrennt werden. Hierbei ist die Identifizierung der Produkte, insbesondere der höheren Amine, sehr zweifelhaft.
- C. Die Proben werden in einem Ofen, der kontinuierlich aufgeheizt wurde, im Sauerstoffstrom zersetzt und die freigesetzte Aktivität gemessen. Dieses Verfahren läßt sich mit bekannten Verbindungen eichen und gestattet so eine Zuordnung der  $^{11}\text{C}$ -Produkte in den untersuchten einfachen Verbindungen.
- D. Nach dem Lösen oder thermischen Zersetzen der Probe in einem geschlossenen System oder nach dem Verdampfen von gefrorenen Gasen lassen sich die  $^{11}\text{C}$ -Produkte mit Hilfe der Gaschromatographie und der Hochdruckflüssigkeitschromatographie eindeutig identifizieren durch Vergleich des Retentionsverhaltens mit Trägersubstanzen. Hier können auch trägerfrei vorliegende Produkte sicher abgetrennt werden.

Eine in-situ Erfassung von Produkten und auch ev. instabilen

Tabelle 3: Rückstoßkohlenstoff in anorganischen Festkörpern

System	Hauptprodukte und radiochemische Ausbeute in %	Summe %	Lit.	Analysenmethode																								
$^{14}\text{C}/\text{MgN}_2$	<table border="1"> <thead> <tr> <th><math>\text{CH}_4</math></th> <th><math>\text{CN}^-</math></th> <th><math>\text{CN}_2^-</math></th> <th><math>\text{H}_2\text{C}=\text{NH}</math></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>11,6</td> <td>41,3</td> <td>18,1</td> <td>8,6</td> </tr> </tbody> </table>	$\text{CH}_4$	$\text{CN}^-$	$\text{CN}_2^-$	$\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$	11,6	41,3	18,1	8,6	80	[55]	D																
$\text{CH}_4$	$\text{CN}^-$	$\text{CN}_2^-$	$\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$																									
11,6	41,3	18,1	8,6																									
$^{14}\text{C}/\text{Be}_3\text{N}_2$ $^{14}\text{C}/\text{Mg}_3\text{N}_2$ $^{14}\text{C}/\text{Ca}_3\text{N}_2$ $^{14}\text{C}/\text{ZrN}$ $^{14}\text{C}/\text{AlN}$	<table border="1"> <thead> <tr> <th><math>\text{CH}_4</math></th> <th>HCN</th> <th><math>\text{C}(\text{NH})_2</math></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>89</td> <td>2,5</td> <td>4,5</td> </tr> <tr> <td>48</td> <td>20</td> <td>28</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>7</td> <td>82</td> </tr> <tr> <td>96</td> <td>-</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>60</td> <td>8</td> <td>25</td> </tr> </tbody> </table> <p>(keine Bildung von: Harnstoff, Guanidin, Methylhydrazin, Methanol, Formaldehyd u. Formiat)</p>	$\text{CH}_4$	HCN	$\text{C}(\text{NH})_2$	89	2,5	4,5	48	20	28	5	7	82	96	-	-	60	8	25	97 98 101 96 99	[56]	D+A						
$\text{CH}_4$	HCN	$\text{C}(\text{NH})_2$																										
89	2,5	4,5																										
48	20	28																										
5	7	82																										
96	-	-																										
60	8	25																										
$^{14}\text{C}/\text{Mg}_3\text{N}_2$ $^{14}\text{C}/\text{Mg}_3\text{N}_2$ $^{14}\text{C}/\text{Ca}_3\text{N}_2$ $^{14}\text{C}/\text{Ca}_3\text{N}_2$	<table border="1"> <thead> <tr> <th><math>\text{C}^{4-}</math></th> <th><math>\text{CH}^-</math></th> <th><math>\text{CN}_2^-</math></th> <th><math>\text{OCN}^-</math></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>43</td> <td>51</td> <td>6,2</td> <td>0,3 1)</td> </tr> <tr> <td>47</td> <td>21</td> <td>29</td> <td>3 2)</td> </tr> <tr> <td>20</td> <td>50</td> <td>29</td> <td>1 1)</td> </tr> <tr> <td>15</td> <td>7</td> <td>72</td> <td>6 2)</td> </tr> </tbody> </table> <p>1) Dosis <math>3 \cdot 10^{10}</math> rad            2) Dosis <math>26 \cdot 10^{10}</math> rad</p>	$\text{C}^{4-}$	$\text{CH}^-$	$\text{CN}_2^-$	$\text{OCN}^-$	43	51	6,2	0,3 1)	47	21	29	3 2)	20	50	29	1 1)	15	7	72	6 2)	100 100 100 100	[57]	A				
$\text{C}^{4-}$	$\text{CH}^-$	$\text{CN}_2^-$	$\text{OCN}^-$																									
43	51	6,2	0,3 1)																									
47	21	29	3 2)																									
20	50	29	1 1)																									
15	7	72	6 2)																									
$^{14}\text{C}/\text{TiN}$ $^{14}\text{C}/\text{VN}$ $^{14}\text{C}/\text{ZrN}$ $^{14}\text{C}/\text{NbN}$ $^{14}\text{C}/\text{MoN}$ $^{14}\text{C}/\text{GaN}$ $^{14}\text{C}/\text{Ba}_3\text{N}_2$	<table border="1"> <thead> <tr> <th><math>\text{C}^{4-}</math></th> <th><math>\text{CN}^-</math></th> <th><math>\text{CN}_2^-</math></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>7,5</td> <td>14,5</td> <td>77</td> </tr> <tr> <td>32,5</td> <td>4,8</td> <td>63</td> </tr> <tr> <td>96</td> <td>0,5</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>6,5</td> <td>40</td> <td>48</td> </tr> <tr> <td>16,5</td> <td>52,5</td> <td>28,5</td> </tr> <tr> <td>21</td> <td>3</td> <td>69</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>40</td> <td>45</td> </tr> </tbody> </table>	$\text{C}^{4-}$	$\text{CN}^-$	$\text{CN}_2^-$	7,5	14,5	77	32,5	4,8	63	96	0,5	4	6,5	40	48	16,5	52,5	28,5	21	3	69	3	40	45	100 100 100 100 100 100 100	[58]	C
$\text{C}^{4-}$	$\text{CN}^-$	$\text{CN}_2^-$																										
7,5	14,5	77																										
32,5	4,8	63																										
96	0,5	4																										
6,5	40	48																										
16,5	52,5	28,5																										
21	3	69																										
3	40	45																										

Tabelle 3: Fortsetzung

System	Hauptprodukte und radiochemische Ausbeute in %	Summe %	Lit.	Analysenmethode																		
$^{14}\text{C}/\text{Be}_3\text{N}_2$	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%;">CO<sub>2</sub></td> <td style="width: 50%;">14,4</td> </tr> <tr> <td>CH<sub>4</sub></td> <td>25,8</td> </tr> <tr> <td>HCOOH</td> <td>8,3</td> </tr> <tr> <td>HCN</td> <td>6,5</td> </tr> <tr> <td>HCHO</td> <td>2,4</td> </tr> <tr> <td>Harnstoff</td> <td>6,2</td> </tr> <tr> <td>C(NH)<sub>2</sub></td> <td>4,6</td> </tr> <tr> <td>Guanidin</td> <td>18,7</td> </tr> <tr> <td>Methylamin</td> <td>4,1</td> </tr> </table>	CO <sub>2</sub>	14,4	CH <sub>4</sub>	25,8	HCOOH	8,3	HCN	6,5	HCHO	2,4	Harnstoff	6,2	C(NH) <sub>2</sub>	4,6	Guanidin	18,7	Methylamin	4,1	102	[59]	A+B
CO <sub>2</sub>	14,4																					
CH <sub>4</sub>	25,8																					
HCOOH	8,3																					
HCN	6,5																					
HCHO	2,4																					
Harnstoff	6,2																					
C(NH) <sub>2</sub>	4,6																					
Guanidin	18,7																					
Methylamin	4,1																					
$^{14}\text{C}/\text{Cu}_3\text{N}$	In Gegenwart eines Fängers (CH <sub>3</sub> I) thermisch zersetzt (500°C), im Festkörper $^{14}\text{CN}^-$	80-100	[60]	D																		
$^{14}\text{C}/\text{NaN}_3$	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">HCN</td> <td style="width: 33%;">Methylamin</td> <td style="width: 33%;"><math>\text{CN}_2^-</math></td> </tr> <tr> <td>74,8</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	HCN	Methylamin	$\text{CN}_2^-$	74,8			75	[61]	D+A												
HCN	Methylamin	$\text{CN}_2^-$																				
74,8																						
$^{14}\text{C}/\text{NaN}_3$	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">69</td> <td style="width: 33%;">19</td> <td style="width: 33%;">14,5</td> </tr> </table>	69	19	14,5	102	[62]	A															
69	19	14,5																				
$^{14}\text{C}/\text{KN}_3$	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">45,7</td> <td style="width: 33%;">24,8</td> <td style="width: 33%;">17</td> </tr> </table>	45,7	24,8	17	101	[62]																
45,7	24,8	17																				
$^{14}\text{C}/\text{KCN}$	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 25%;"><math>\text{CN}^-</math></td> <td style="width: 25%;">Graphit</td> <td style="width: 25%;">C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></td> <td style="width: 25%;"><math>\text{CN}_2^-</math></td> </tr> <tr> <td>44</td> <td>36</td> <td>-</td> <td>8</td> </tr> </table> <p>(Makroskopische Radiolyseprodukte: HCN 64 %, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 10 %, Graphit 18 %)</p>	$\text{CN}^-$	Graphit	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$\text{CN}_2^-$	44	36	-	8	88	[63]	C										
$\text{CN}^-$	Graphit	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$\text{CN}_2^-$																			
44	36	-	8																			
$^{14}\text{C}/\text{KCN}$	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 25%;">59</td> <td style="width: 25%;">29</td> <td style="width: 25%;">5</td> <td style="width: 25%;">4</td> </tr> </table>	59	29	5	4	97	[64]	C														
59	29	5	4																			
$^{14}\text{C}/\text{NaCN}$	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 25%;">56</td> <td style="width: 25%;">37</td> <td style="width: 25%;">3</td> <td style="width: 25%;">3</td> </tr> </table>	56	37	3	3	99	[64]															
56	37	3	3																			
$^{11}\text{C}/\text{NaCN}$	54,2			[19]	A																	
$^{11}\text{C}/\text{KCN}$	45,5			[19]																		
$^{11}\text{C}/\text{Hg}(\text{CN})_2$	48,9			[19]																		

Tabelle 3: Fortsetzung

System	Hauptprodukte und radiochemische Ausbeute in %		Summe %	Lit.	Analysenmethode	
$^{11}\text{C}/\text{LiNH}_2$	$\text{CN}^-$			[20]	A	
$^{14}\text{C}/\text{NH}_4\text{Cl}$	CO -	CO <sub>2</sub> 9,3	andere Prod. CH <sub>3</sub> OH 4,2 CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> 74,3	94	[66]	D
$^{14}\text{C}/\text{NH}_4\text{Br}$	1,3	1,7	CH <sub>4</sub> 7,5 HCHO 5,1 Methylamin 79	101	[65,67]	A
$^{14}\text{C}/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	5	6	Oxalat 11	23	[68]	A
$^{14}\text{C}/(\text{NH}_4)\text{NO}_3$	19	81		100	[69]	A
$^{14}\text{C}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2	41	HCN 4 HCHO 13 HCOO <sup>-</sup> 15 Methylamin 16 Harnstoff 7	102	[70,71]	A
$^{14}\text{C}/(\text{N}_2\text{H}_6)\text{Cl}$	8	18	CH <sub>4</sub> 4 HCN 71	101	[72]	A
$^{14}\text{C}/(\text{N}_2\text{H}_6)\text{Cl}$	5	8	CH <sub>4</sub> 5 nicht gasförmig 30	47	[73]	A
$^{14}\text{C}/(\text{N}_2\text{H}_6)_2\text{C}_2\text{O}_4$	3	5	HCN 2 HCHO 6 HCOO <sup>-</sup> 12 Methylamin 10 Oxalat 10	48	[74]	A

Tabelle 3: Fortsetzung

System	Hauptprodukte und radiochemische Ausbeute in %			Summe %	Lit.	Analyse-methode
	CO	CO <sub>2</sub>	andere Prod.			
<sup>14</sup> C/(N <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	4	HCHO 4 HCOO <sup>-</sup> 6 Methylamin 15 C(NH) <sub>2</sub> 35 CH <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 7 Guanidin 12 OCN <sup>-</sup> 5	103	[75]	A
<sup>14</sup> C/NaNO <sub>3</sub>	-	98		98	[58]	A
<sup>11</sup> C/NaCO <sub>3</sub>	1	22	Oxalat 39 HCOO <sup>-</sup> 3 HOOCCHO 24 HOCH <sub>2</sub> COOH 10	99	[76]	A
<sup>11</sup> C/NaHCO <sub>3</sub>	1	22	HCOO <sup>-</sup> 4 HOOCCHO 24 Oxalat 40 HOHC <sub>2</sub> COOH 10	101	[77]	A
<sup>11</sup> C/CHOONa •	5	4	Oxalat 5 HCOO <sup>-</sup> 15 HOOCCHO 11 HOCH <sub>2</sub> COOH 31 HOH <sub>2</sub> CCHO 14 OHCCHO 15	102	[77]	A
<sup>11</sup> C/CaCO <sub>3</sub>	1	21	HCOO <sup>-</sup> 2 Oxalat 36 HOOCCHO 29 HOCH <sub>2</sub> COOH 12	101	[78]	A

Tabelle 3: Fortsetzung

System	Hauptprodukte und radiochemische Ausbeute in %		Summe %	Lit.	Analysenmethode	
$^{11}\text{C}/\text{NaF}$	CO	CO <sub>2</sub>	andere Prod.	92	[79]	D
	25	5	CH <sub>4</sub> 15			
			CH <sub>3</sub> F 21			
			CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 9			
			CHF <sub>3</sub> 3,4			
			CF <sub>4</sub> 14			
$^{11}\text{C}/\text{NaCl}$	35	23	CH <sub>4</sub> -	99	[79]	D
			CH <sub>3</sub> Cl 15,5			
			CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 6,2			
			CHCl <sub>3</sub> 4,4			
			CCl <sub>4</sub> 15,2			
$^{11}\text{C}/\text{NaBr}$	3,5	3	CH <sub>4</sub> 88	98	[79]	D
			Methanbromide 3			
$^{11}\text{C}/\text{NH}_3$ (fest)			CH <sub>4</sub> 9,1 1)	84	[52]	D
			Methylamin 74,8 1)			
			CH <sub>4</sub> 50,4 2)	83		
			Methylamin 32,2 2)			
			1) Dosis $3 \times 10^{-3}$ eV/Molekül			
		2) Dosis $7,5 \times 10^{-1}$ eV/Molekül				

Vorläufern mittels spektroskopischer Methoden (Mößbauer, NQR, ESR etc.) scheitert an dem Fehlen geeigneter Isotope und der geringen Konzentration der Rückstoßatome. In der "Summe" sind alle von den Autoren angegebenen Produktausbeuten enthalten. Beim Vergleich dieser Ergebnisse muß beachtet werden, daß die begleitende Strahlendosis bei der Erzeugung von  $^{14}\text{C}$  über die Kernreaktion  $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$  im Kernreaktor zwischen  $10^7$  und  $10^9$  rad liegt, bei Kernreaktionen mit beschleunigten Teilchen im Zyklotrontarget zum  $^{11}\text{C}$  (vgl. Tab. 2) etwa  $10^6$  rad beträgt. Beim Beschuß des Festkörpers mit  $^{14}\text{C}$  [53] oder  $^{11}\text{C}$  [54] Ionen ist sie noch geringer.

Die Dosisleistung ist allerdings bei Zyklotronbestrahlungen um den Faktor  $10^1$ - $10^2$  größer als bei Reaktorbestrahlungen.

Detaillierte Aussagen über primäre Reaktionsschritte des Kohlenstoffs sind aus den vorliegenden Arbeiten nicht zu entnehmen. Einerseits hat das Rückstoßatom in einfachen Verbindungen wie Metallnitriden nur wenig Reaktionsmöglichkeiten, andererseits gehen die Autoren älterer Arbeiten von der Bildung einer heißen, geschmolzenen Zone aus (hot spot), die durch Energieverlust des Rückstoßatoms entsteht und in der die Produkte gebildet werden [80,81]. Heute wird angenommen, daß die Rückstoßenergie entlang der Bahn des Atoms an einen weiten Gitterbereich abgegeben wird [88], und die chemischen Reaktionen bei kinetischen Energien unter 20 eV mit relativ ungestörten Targetmolekülen stattfinden [83-86].

Ausführliche Informationen über Primärreaktionen des Kohlenstoffs sind aus den Arbeiten über organische Festkörper zu entnehmen. Eine Reihe von Substanzen sind im Hinblick auf eine Direktmarkierung untersucht worden [13,87], wobei meist Wert auf die Ausbeute an markiertem Ausgangsprodukt gelegt wurde. Einige Experimente in organischen Festkörpern, die für diese Arbeit relevante mechanistische Aussagen beinhalten, sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Rückstoßkohlenstoff in einigen organischen Festkörpern

System	Hauptprodukte und radiochemische Ausbeute in %	Summe %	Lit.	Analysenmethode
$^{14}\text{C}$ /Guanidinchlorid	Guanidin 6,4 Acetamid 11,1 Cyanoguanidin 12,1 Biguanid 16,3 Melamin 21,8	71,8	[89]	A
$^{11}\text{C}/\text{CH}_4$ (fest)	$\text{CH}_4$ 4,5 $\text{C}_2\text{H}_2$ 28,1 $\text{C}_2\text{H}_4$ 27,2 $\text{C}_2\text{H}_6$ 11,3 $\text{C}_3\text{H}_8$ 4,5 Höher siedende Prod. 24,4	100	[49]	D
$^{11}\text{C}/\text{C}_2\text{H}_4$ ( $^{11}\text{C}$ -Strahl)	$\text{C}_2\text{H}_4$ 2,4 $\text{C}_2\text{H}_2$ 19,5 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3$ 4,3 Cyclopropan 2,6 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ 11,2 $\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{CH}$ 4,0 $\text{C}_4$ Verbindungen 7,8 1-Penten 12,0 1,2 Pentadien 6,5 1,4 Pentadien 3,0 1-Pentin 7,5 Vinylcyclopropan 3,3	67,2	[54]	D
$^{14}\text{C}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{F}$	Gasaktivität 18,5 $\text{CH}_3\text{NH}_2$ 15,8 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ 16,0 n-Propylamin 10,0 n-Butylamin 2,2 n-Amylamin 10,0 n-Hexylamin 1,8 3-Isopropylamin 4,0 Tributylamin 21,7	100	[90]	B

Tabelle 4: Fortsetzung

System	Hauptprodukte und radiochemische Ausbeute in %					Summe %	Lit.	Analysenmethode
$^{14}\text{C}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{F}$	Gasaktivität	7,1			100	[90]	B	
	Ethylamin	16,1						
	n-Propylamin	14,7						
	n-Butylamin	7,0						
	Di-n-Propylamin	5,1						
	n-Hexylamin	3,1						
	3-Isopropylamin	9,8						
	Tributylamin	9,8						
	Di-2-ethylhexylamin	9,0						
	Methyldiphenylamin	14,8						
$^{11}\text{C}/\text{Propan}$	Methan	4,7			100	[91]	D	
	Acetylen	11,2						
	Äthylen	8,9						
	Propen	5,1						
	1-Buten	7,4						
	andere Butene	4,0						
	i-Butan	3,1						
	n-Butan	9,0						
	höher siedende Verbindungen	43,3						
$^{14}\text{C}/\text{Benzol}$	Reaktionen mit beschleunigten $^{14}\text{C}$ -Ionen					[53,92-101]	D	
	Produkt	$\text{C}^+$		$\text{CH}^+$				$\text{CH}_2^+$
	5eV	10eV	10eV	5eV	10eV	10eV		
Benzol	4	4	7,6	1,5	3,3	1,5		
Toluol	0,2	0,2	1,4	18	21	35		
Cht*	0,5	0,5	4,2	51	36	5		
PhCHO**		14	19	5	10	2		
$\text{Ph}_2^*$	1,5	1,5	5	1		0,1		
$\text{Ph}_2\text{CH}_2$	3	2	3	1	6	6		
PhCht	11	10	6	1		0,1		
Gesamt-ausbeute	20,5	18,7	27,2	73,5	66,3	47,5		
* Cht = Cycloheptatrien; Ph = Phenyl								
** Produkt mit Sauerstoffverunreinigungen im Beschleuniger, das nicht in die Gesamtausbeute mit einbezogen wurde.								

Die Reaktionen des Rückstoßkohlenstoffs in organischen Festkörpern sind bisher vorwiegend anhand der Mechanismen gedeutet worden, die für die Gasphase aufgestellt wurden, vgl. [11]. Es wird von einer Beteiligung von C, CH, CH<sub>2</sub> Spezies ausgegangen. Es bestehen deutliche Parallelen zur Chemie der Carbene (Übersicht, siehe z.B. [88,147]).

Wie die Ergebnisse der Implantation von <sup>14</sup>CH<sup>+</sup>, <sup>14</sup>CH<sub>2</sub><sup>+</sup> und <sup>14</sup>CH<sub>3</sub><sup>+</sup> in festem Benzol zeigen [53], findet im Energiebereich von 5-10 eV wenig Wasserstoffaufnahme oder -abgabe statt. Die implantierten Ionen reagieren überwiegend unverändert. Das nackte C-Atom kann jedoch fast ebensogut eine Wasserstoffabstraktion (Herausreißen eines H und Bildung von CH, CH<sub>2</sub> etc.) durchführen, wie direkt mit festem Benzol reagieren. C und CH können sich in eine C-C Bindung des Benzols einschieben (Insertion) und Cycloheptatrien oder über eine bicyclische Zwischenstufe markiertes Benzol bilden. Einschubreaktionen in die C-H Bindung werden fast ausschließlich durch CH<sub>2</sub> durchgeführt und liefern in der Methylgruppe markiertes Toluol [53]. Diese Aussagen leiden jedoch unter der nicht vollständigen Radioaktivitätsbilanz der <sup>14</sup>C-Produkte.

Durch Insertion von C, CH oder CH<sub>2</sub> in C-H oder C=C Bindungen werden auch die Produkte der Festkörperreaktionen mit Kohlenwasserstoffen erklärt [49,54,91]. Je nachdem, ob die Anregungsenergie des Übergangszustandes abgegeben werden kann oder nicht, sollen Fragmentierungsprodukte oder größere Moleküle durch Kettenverlängerung oder -verzweigung (Syntheseprodukte) entstehen.

In diesem Zusammenhang sollen einige Arbeiten erwähnt werden, die Rückstoßkohlenstoffreaktionen in flüssigen Systemen beschreiben. Bei Untersuchungen von gasförmigem Äthan und Propan [91] sowie Methylamin [102] ist auch ein Vergleich mit den Reaktionen in der kondensierten Phase durchgeführt worden. Es zeigt sich, wie erwartet, die Abnahme an Fragmentierungsprodukten durch die Stabilisierung angeregter Primär-

komplexe und eine Zunahme an Syntheseprodukten.

In flüssigem  $\text{NH}_3$  wurden als Hauptprodukte Methan und Methylamin [52], sowie Guanidin und Cyanamid [27,28] gefunden. Iwata et al. [27] führen die Bildung von Methylamin auf eine Reduktion der primären Spezies durch radiolytisch gebildete Elektronen zurück. Diese werden durch Zusatz von  $\text{N}_2\text{O}$  eliminiert, wodurch der beobachtete Anstieg der Guanidinausbeute verursacht werden soll.

### 1.5. Ionen- und Kernrückstoßimplantation

Bei der Untersuchung von heißen Reaktionen in solchen Festkörpern, die das Mutternuklid für die gewünschten Rückstoßkerne nicht enthalten, müssen diese Kerne mit ausreichender kinetischer Energie implantiert werden. Im Falle des  $^{14}\text{C}$  besteht wegen der langen Halbwertszeit dieses Isotopes und der dadurch bedingten Verfügbarkeit in makroskopischen Mengen, die Möglichkeit, einen Teilchenstrahl in einem Beschleuniger (Massenseparator) zu erzeugen. Frühe Arbeiten berichten über die Markierung mit Radiokohlenstoff als Folge des Einschusses von 30 keV  $^{14}\text{C}^+$ -Ionen in Cholesterin, Na-benzoat und andere feste organische Verbindungen [103-107]. Spätere Arbeiten zur Implantation von  $^{14}\text{C}^+$  und den Molekülionen  $^{14}\text{CH}^+$ ,  $^{14}\text{CH}_2^+$  und  $^{14}\text{CH}_3^+$  mit Energien von 2 keV bis herunter zu 5 eV in festes Benzol [53,92-101] wurden bereits im vorhergehenden Kapitel beschrieben. Ein Nachteil dieser Technik ist die starke Kontamination des Beschleunigers. Eine andere Technik benutzt die Glimmentladung in einer  $^{14}\text{CO}_2$  enthaltenden Diode, um  $^{14}\text{C}$ -Ionen zu beschleunigen [108]. Ein Verfahren, um einen  $^{11}\text{C}$ -Strahl herzustellen, hat MacKay [109,110] beschrieben. Hier wird ein 120 MeV  $^{12}\text{C}$ -Strahl auf eine Platinfolie gelenkt, wobei durch eine Stripping-Reaktion  $^{11}\text{C}$ -Ionen entstehen, die vom Hauptstrahl weggestreut werden und dort auf das eigentliche Target treffen. Die direkte Beschleunigung von  $^{11}\text{C}$ -Ionen (mit  $^{12}\text{C}$ -Träger) wurde u.a. zur Markierung von Malonsäure angewandt [111,112].

Eine einfache Methode zur Implantation kurzlebiger Kerne mit Hilfe eines Zyklotrons ist die Kernrückstoßimplantation [113-123], die im Folgenden beschrieben werden soll.

Als Target wird ein Gemisch aus zwei Festkörpern vorgelegt, "Quelle" und "Fänger". Die Quellkörner enthalten das Mutternuklid, das über die Kernreaktion das gewünschte Rückstoßatom liefert, sind aber gegenüber dem bei der Aufarbeitung verwendeten Lösungsmittel inert. Die Größe dieser Körner muß so gewählt werden, daß die Rückstoßreichweite der neuen Kerne ausreicht, diese zu verlassen und in die Fängerkörper einzudringen. Dort können die Projektile heiße chemische Reaktionen ausführen. Der Anteil  $Y$  der Rückstoßkerne, der bei einer mittleren Rückstoßreichweite  $R$  und einem Radius  $r$  des kugelförmigen Quellkorns den umgebenden Fänger erreichen kann, läßt sich wie folgt berechnen [124,125]:

$$Y = \frac{3}{4} \frac{R}{r} \left[ 1 - \frac{1}{12} \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \cdot 100 [\%] \quad (1)$$

Zur Zeit stehen nur einige theoretische Berechnungen der Rückstoßreichweiten des  $^{11}\text{C}$  zur Verfügung. Mit Hilfe des Computerprogramms MARLOWE [126,127] konnten Rückstoßreichweiten in einigen Ionenkristallen bei zwei Rückstoßenergien bestimmt werden [128] (Tabelle 5).

Man kann nun unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Dichte des in dieser Arbeit als Quelle verwendeten BN abschätzen, daß die mittlere Reichweite für  $^{11}\text{C}$  (3,1 MeV Rückstoßenergie) bei  $R = 5,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$  liegt. Damit erhält man aus Gleichung (1) mit einem Radius der Quellkörner von  $r \leq 3 \mu\text{m}$  eine mittlere theoretische Fängerausbeute von  $Y = \geq 99 \%$ .

Tabelle 5: Mittlere Rückstoßreichweiten von  $^{11}\text{C}$  in Ionenkristallen (polykristallin) [128]

Systeme	mittlere Rückstoßreichweite bei 1 MeV Rückstoßenergie $\mu\text{m}$	mittlere Rückstoßreichweite bei 3 MeV Rückstoßenergie $\mu\text{m}$	Dichte der Targets $\text{g cm}^{-3}$
KCl	2,8	5,7	1,98
KBr	2,7	5,8	2,75
$\text{NH}_4\text{Cl}$	2,3	4,4	1,53
$\text{NH}_4\text{Br}$	2,2	4,3	2,43

Die praktische Fängerausbeute wird noch durch diejenigen Rückstoßatome herabgesetzt, die wieder auf ein Quellkorn treffen. Andererseits wird sie durch die nicht kugelförmige Gestalt der Körner erhöht. So ergibt sich bei dem eingesetzten Gewichtsverhältnis Quelle/Fänger von 1:10 die Abschätzung der Fängerausbeute zu ca. 70 %.

### 1.6. Problemstellung

Im Vordergrund der geplanten Untersuchung über die Chemie von  $^{11}\text{C}$ -Rückstoßatomen ( $T_{1/2} = 20,38 \text{ min}$ ) sollte die Klärung der Reaktionsmechanismen stehen, die zur Ausbildung kovalenter Bindungen in den einfachen ionogenen und molekularen Festkörpertargets führen. Diese Chemie kann u.a. bei der Darstellung von Synthesevorläufern für  $^{11}\text{C}$ -Radiopharmaka Anwendung finden.

Am besten verstanden werden bisher die Reaktionen in gasförmigen Systemen. Bei der Aufklärung der Mechanismen half die Tatsache, daß die Chemie heißer Kohlenstoffatome in engem

Zusammenhang mit der Chemie der Carbene steht. In einigen Fällen konnten einfache molekulare Systeme in allen drei Aggregatzuständen untersucht werden, wobei die Gasphasenmechanismen auf die flüssige und feste Phase übertragen wurden.

Der kristalline Festkörper weist grundsätzlich einige Besonderheiten auf. Er bietet dem energetischen Kohlenstoffatom Reaktionspartner in großer Dichte, die zudem in einem Gitter eingebaut und somit in ihrer geometrischen Anordnung fixiert sind. Außerdem ist hier ein schneller Abtransport der Anregungsenergie von Zwischenprodukten über Stöße mit der Umgebung und Phononen möglich. Damit können im Festkörper Reaktionskomplexe zu Produkten stabilisiert werden, deren Bildung in der Gas- und Flüssigphase weniger wahrscheinlich ist. Systematische Untersuchungen über Reaktionsmechanismen des Kohlenstoffs, die diese besonderen Eigenschaften des festen Zustandes berücksichtigen, liegen bisher nur in Ansätzen vor.

In dieser Arbeit sollten Festkörper untersucht werden, die dem  $^{11}\text{C}$ -Rückstoßatom Möglichkeiten zur Ausbildung kovalenter Bindungen in zunehmender Komplexität anbieten. Im Rahmen der vorliegenden Fragestellung interessierten vor allem die Reaktionen mit Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und den Halogenen. Als Systeme mit nur einem Reaktionspartner können Nitride oder Azide, Carbide oder Graphit, Hydride und Halogenide dienen. Amide, Cyanide und festes Ammoniak stellen Systeme mit zwei und Ammoniumhalogenide solche mit drei Reaktionspartnern dar. Bis auf die kohlenstoffhaltigen Systeme konnte ein einfaches Produktspektrum erwartet werden, d.h. nur Produkte mit einem Kohlenstoff, nämlich dem  $^{11}\text{C}$ . Die Reaktionen in Nitriden, Aziden, Carbiden und Cyaniden sind in der Literatur ausreichend beschrieben worden. Diese Arbeit sollte sich deshalb auf die Untersuchung der Reaktionen der  $^{11}\text{C}$ -Rückstoßatome in  $\text{LiH}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{LiNH}_2$ ,

festem  $\text{NH}_3$  (77K) und  $\text{NH}_4\text{X}$  (X=F, Cl, Br, I) beziehen.

Die Reaktion mit N-H Bindungen sollte durch ein stufenweises Ersetzen der Wasserstoffatome im  $\text{NH}_4\text{Cl}$  durch Methylgruppen untersucht werden, d.h. in  $(\text{CH}_3)_n\text{NH}_{4-n}\text{Cl}$  (n = 1, 2, 3, 4).

Anhand der  $^{11}\text{C}$ -Produkte in diesen Systemen sollte geklärt werden, ob der Mechanismus für Reaktionen des Rückstoßkohlenstoffs in der Gasphase auf den Festkörper übertragbar ist oder ob daneben für den Festkörper typische Reaktionen auftreten. Insbesondere war die Frage zu klären, ob das Ausmaß von Wasserstoffabstraktions- und -insertionsreaktionen von  $\text{CH}_x$  Spezies dem in der Gasphase entspricht.

Außerdem sollte versucht werden, eine Aussage über die Energie des Rückstoßatoms bei den ersten Reaktionsschritten zu machen, d.h. ob sie heiß oder thermisch eingeleitet werden.

Die Experimente gingen von  $^{11}\text{C}$  aus, daß durch die Kernreaktion  $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$  entweder in stickstoffhaltigen Systemen in-situ hergestellt wird, oder bei stickstofffreien Systemen über die Kernrückstoßimplantation. Hier wurde BN zugemischt und über die Kernreaktion  $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$  der Radiokohlenstoff in die Targetsubstanz geschossen. Die  $^{11}\text{C}$  markierten Produkte und deren radiochemischen Ausbeuten sollten in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis und -dosisleistung bestimmt werden, um den Einfluß der Radiolyse zu erfassen. Versuche bei kleinsten Dosen ( $\leq 10^{-2}$  eV/Molekül) sollten Aussagen zu den primär, d.h. ohne Mitwirkung der Radiolyse gebildeten Produkten ergeben. Bestrahlungen bei tiefer Temperatur sollten durchgeführt werden, da eine Veränderung des Produktspektrums durch Phasenumwandlungen des Gitters und Beeinflussung von thermischen Reaktionen, Diffusions- und Rekombinationsprozessen zu erwarten war.

Als Analysetechnik sollte die Radiohochdruckflüssigkeits- und Radiogaschromatographie eingesetzt werden. Vorhandene

Targetsysteme zur Bestrahlung fester Proben bei Raumtemperatur und 77K sollten verbessert, sowie ein Target zum Bestrahlen gefrorener Gase neu entwickelt werden.

Schließlich sollten die optimalen Ausbeuten an stickstoffhaltigen,  $^{11}\text{C}$  markierten Produkten, die für eine nuklearmedizinische Anwendung in Frage kommen, zusammengestellt und Vorschläge für die Auswahl fester Targets zur Bestrahlung mit den für die Produktion von  $^{11}\text{C}$ -Synthesevorläufern notwendigen hohen Dosen gemacht werden.

2. EXPERIMENTELLES

2.1. Verwendete Target- und Trägersubstanzen

$\text{NH}_4\text{F}$	pro Analysis, Merck Darmstadt (5% $\text{H}_2\text{O}$ )
$\text{NH}_4\text{Cl}$	Suprapur, Merck, Darmstadt
$\text{NH}_4\text{Br}$	"
$\text{NH}_4\text{I}$	"
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$	pro Analysis, Merck Darmstadt
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$	"
$(\text{CH}_3)_3\text{NHCl}$	"
$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$	"
$\text{NH}_3$	Messer Griesheim (99,8 %)
$(\text{NH}_2)\text{CO}$	pro Analysis, Merck Darmstadt
$(\text{NH}_2)_2\text{C}$	"
$\text{NaCN}$	"
$\text{CH}_3\text{X}$ (X=F, Cl, Br, I)	zur Synthese, Merck Darmstadt
$\text{CH}_2\text{X}_2$	"
$\text{CHX}_3$	"
$\text{CX}_4$	"
$(\text{NH}_2)_2\text{CH}^+\text{CH}_3\text{COO}^-$	Fluka AG Schweiz
$(\text{NH}_2)_3\text{C}^+\text{Cl}^-$	reinst, Merck Darmstadt
$(\text{NH}_2)_2\text{N}_2\text{H}_3\text{C}^+\text{Cl}^-$	"
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$	Fluka AG Schweiz
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Cl}$	"
$\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{NHCl}$	"
$\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{NCl}$	"
$\text{HCOONa}$	pro Analysis, Merck Darmstadt
$\text{BN}$	" "
	(gepulvert, Korngröße $\leq 3 \mu\text{m}$ )
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	pro Analysis, Merck Darmstadt
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	"
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	Uvasol, Merck Darmstadt
$\text{LiNH}_2$	rein
$\text{LiH}$	"

HCl konz.	pro Analysis, Merck Darmstadt
NaOH	"
NaCl	"
NaF	"
KBr	"
KI	"
He	5,9 Messer Griesheim (99,9999 Vol%)
H <sub>2</sub> O	über Ionenaustauscher und zweifache Destillation in Quarzapparatur gereinigt.

Die Targetmaterialien  $\text{NH}_4\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) sowie  $(\text{CH}_3)_n\text{NH}_{4-n}\text{Cl}$  wurden im Vakuum sublimiert, um den Anteil an eingeschlossenem Sauerstoff zu entfernen, und anschließend in einer Inertgas-Glove-Box gemörstert, gewogen und in die Targets gepreßt. Die Glove-Box wurde mit Argon 5,0 (99,999 Vol%) der Firma Messer Griesheim betrieben. Ein Umwälzsystem enthielt zur Entfernung von Wasser ein Molekularsieb sowie einen Cu-Kontakt zur Beseitigung von Sauerstoffspuren.

Die Alkalihalogenide,  $\text{LiH}$  und  $\text{LiNH}_2$  wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt und nach 2 h Trocknen bei  $120^\circ\text{C}$  in der Glove-Box in einer Achatschale gemörstert.  $\text{NH}_4\text{F}$  wurde bei Raumtemperatur einige Tage über  $\text{KOH}$  getrocknet. Ein Erwärmen war wegen der ev. Zersetzung zu  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  nicht möglich. Das Ammoniak wurde zum Trocknen in eine Kühlfalle, die mit  $\text{Na}$  gefüllt war destilliert (195K). Nach Destillieren in eine Vorratskühlfalle wurde das Ammoniak von dort in das Target übergefroren. Die Testsubstanzen wurden ohne weitere Reinigung verwendet, da sich bei den chromatographischen Trennverfahren keine Verunreinigungen zeigten.

## 2.2. Konstruktion der Zyklotrontargets

### 2.2.1. Wassergekühltes Target

Bei der Konstruktion von Zyklotrontargets muß als erstes beachtet werden, daß die beim Energieverlust des Protonenstrahls auftretende Wärme abzuführen ist. Bei dem hier beschriebenen Target ist eine Wasserkühlung vorgesehen, die es ermöglicht, Strahlströme bis 5  $\mu\text{A}$  anzuwenden, wenn bei einer Protoneneingangsenergie von 13 MeV und völligem Energieverlust (dickes Target) eine Wärmeleistung von 65W aufgefangen werden muß. Das Target sollte außerdem eine ausreichende mechanische Stabilität beim Hineinpressen der Proben aufweisen. Ferner mußte darauf geachtet werden, daß entstehende gasförmige, radioaktive wie auch inaktive Radiolyseprodukte nicht entweichen konnten. Dazu wurde ein Becher aus Edelstahl (V4A) mit 13 mm Innendurchmesser entworfen, der durch eine mit O-Ringen gedichtete 16  $\mu\text{m}$  Aluminiumfolie verschlossen werden konnte und ein Volumen von 2,6 ml besaß. Dieser Becher konnte an eine Vakuumapparatur angeschlossen werden, so daß die Gase nach der Bestrahlung gesammelt und analysiert werden konnten. Außerdem war es möglich, das bestrahlte Salz ohne Verluste im Target selbst aufzulösen. Die gesamte Targetanordnung (Abb. 2) bestand aus einem Flansch, der an das Bestrahlungsrohr montiert wurde und das Strahlrohrvakuum gegen die Außenatmosphäre mit einer 20  $\mu\text{m}$  Ti-Folie abdichtete.

Dahinter konnte ein Degradier (3,309  $\text{g}/\text{cm}^2$  Aluminium [129]) zur Abbremsung des Protonenstrahls von 20 auf 13 MeV eingesetzt werden (siehe Abschnitt 2.3.). Der eigentliche Targetbecher wurde durch einen Haltering mit Bajonettverschluß auf den Flansch gedrückt. Der Kühler wurde dann auf das Target geschoben und ermöglichte eine 2  $\Pi$ -Wasserkühlung. Die Entnahme des bestrahlten Targets aus der Halterung dauerte nur ca. 10 s, so daß die Strahlenbelastung für den Operateur gering blieb.

## Wassergekühltes Target

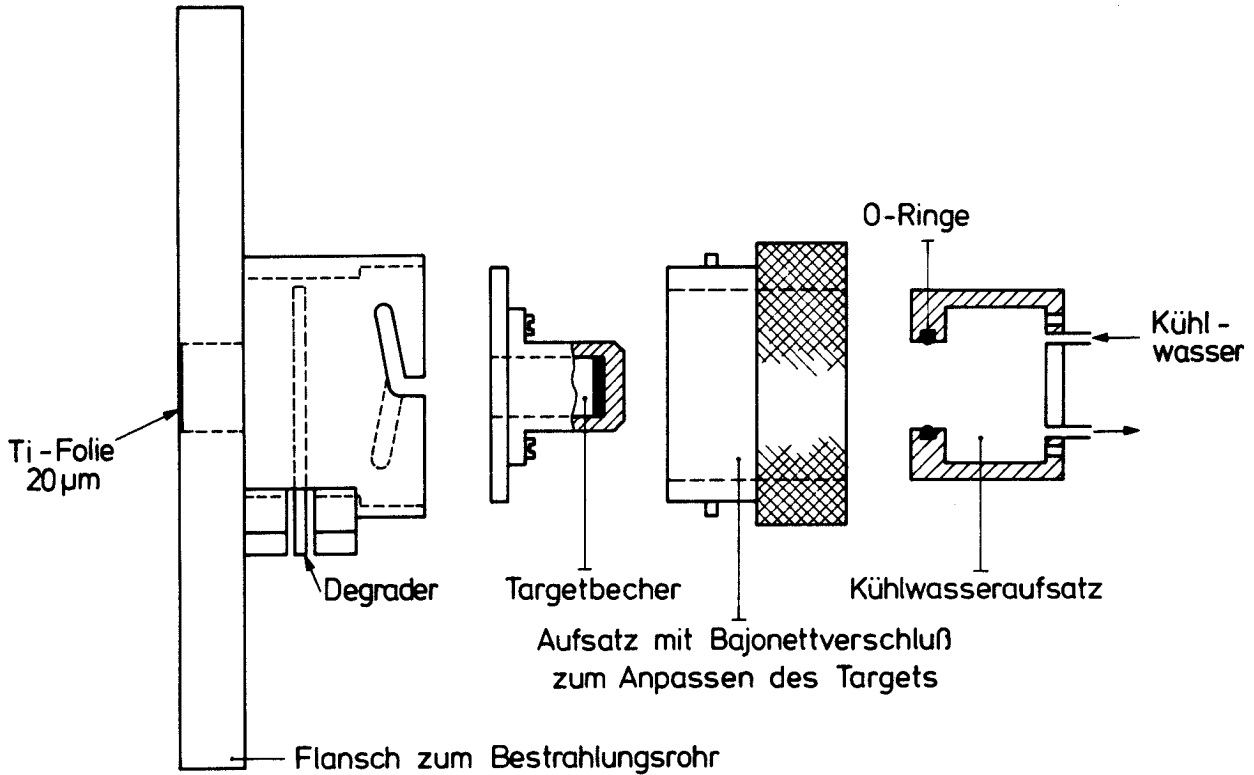


Abb. 2: Explosionszeichnung des wassergekühlten Targets

Die Füllung des Targets erfolgte in der oben beschriebenen Argon-Glove-Box, in der jeweils 200 mg der Salze mit Hilfe eines Stahlstempels in die Targetbecher gepreßt wurden. Dadurch entstanden Pillen, die einen guten Wärmekontakt zum Targetboden hatten. Für die Experimente der Kernrückstoßimplantation wurden Pulver-Mischungen aus BN/Alkalihalogenid oder BN/LiH mit Korngrößen von 1-3 µm im Gewichtsverhältnis 1:10 (200 mg) ebenso in die Targets gepreßt. Trotz der Härte dieser Materialien sinterte das Gemisch soweit zusammen, daß die mechanische Festigkeit während der Bestrahlung gewährleistet war.

### 2.2.2. Kryostat zur Bestrahlung fester Proben

Diese Targetanordnung (vgl. [23,130,130]), die auf eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff ausgelegt ist, zeigt Abb. 4. Der eigentliche Targethalter ist im Detail in Abb. 3 zu sehen.

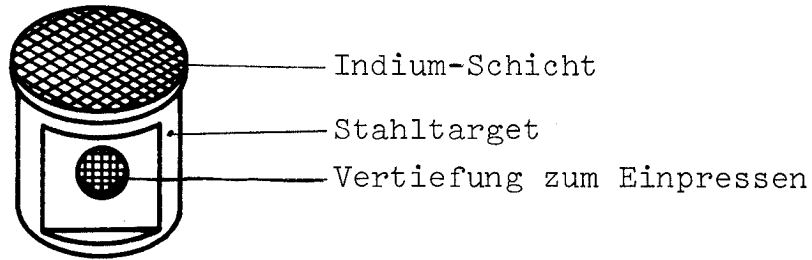


Abb. 3: Tieftemperatur-Targethalter [23,130]

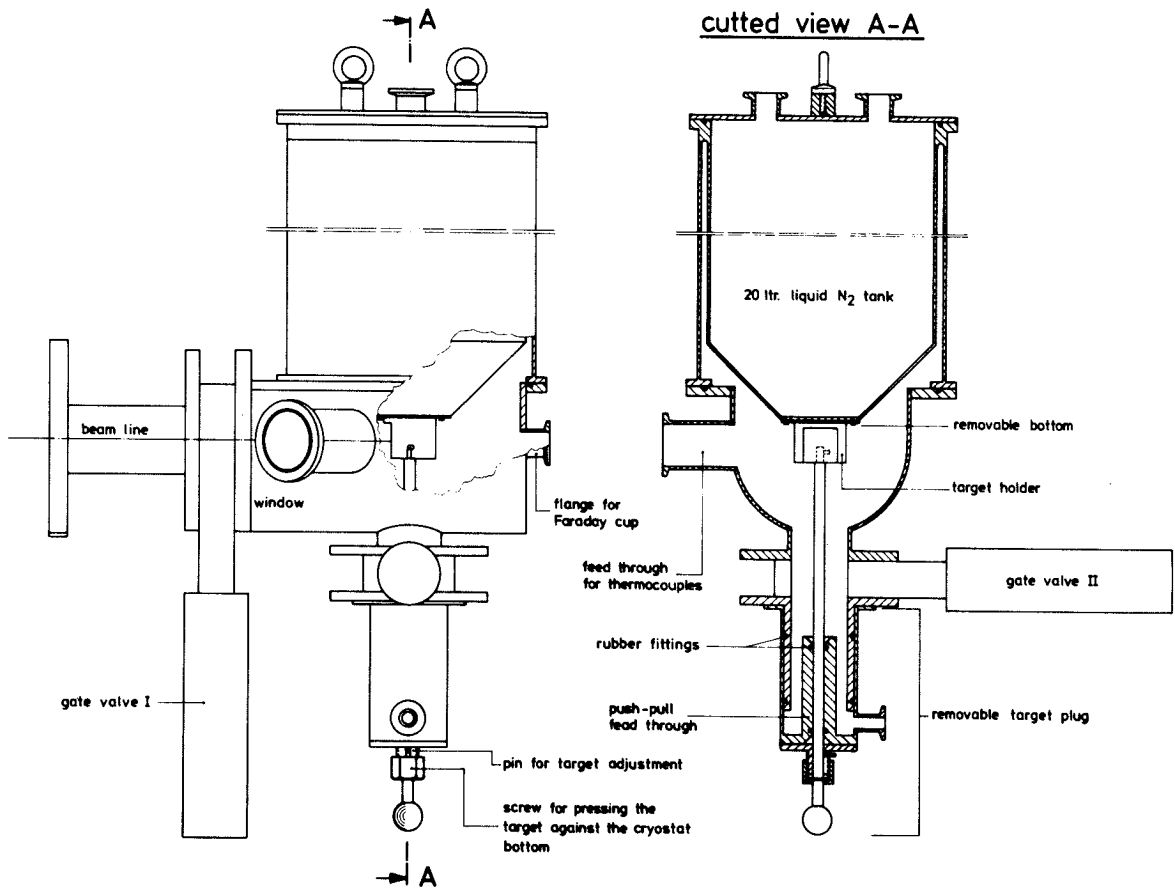


Abb. 4: Schemazeichnung des Kryostaten zur Bestrahlung fester Proben, vgl. [23,130,131]

Das zu bestrahlende Salz wurde in der Glove-Box in die runde Vertiefung von 13 mm Durchmesser eingepreßt. Darüber wurde eine 16  $\mu\text{m}$  Aluminium-Folie festgeklebt, wobei sich der Klebstoff außerhalb der rechteckigen Ausfräsung befand und nicht vom Protonenstrahl getroffen wurde. Der Targethalter wurde dann im Kryostaten mit einer Schraubvorrichtung an den Boden des Flüssig-Stickstoff-Tanks gepreßt. Eine aufgelötete Indiumschicht sorgte dabei für einen guten Wärmekontakt. Durch ein Schleusensystem konnte der Targethalter in den Kryostaten ein- und ausgeführt werden, ohne daß das Vakuum der Bestrahlungskammer unterbrochen werden mußte. Dies hatte den Vorteil, daß sich alle kalten Teile immer im Vakuum befanden und nicht beschlagen bzw. Eis ansetzen konnten. Diese Konstruktion ermöglichte außerdem eine schnell aufeinanderfolgende Bestrahlung mehrerer Proben.

### 2.2.3. Kryostat zur Bestrahlung von festem Ammoniak

In Abb. 5 ist eine Targetanordnung gezeigt, die es erlaubt,

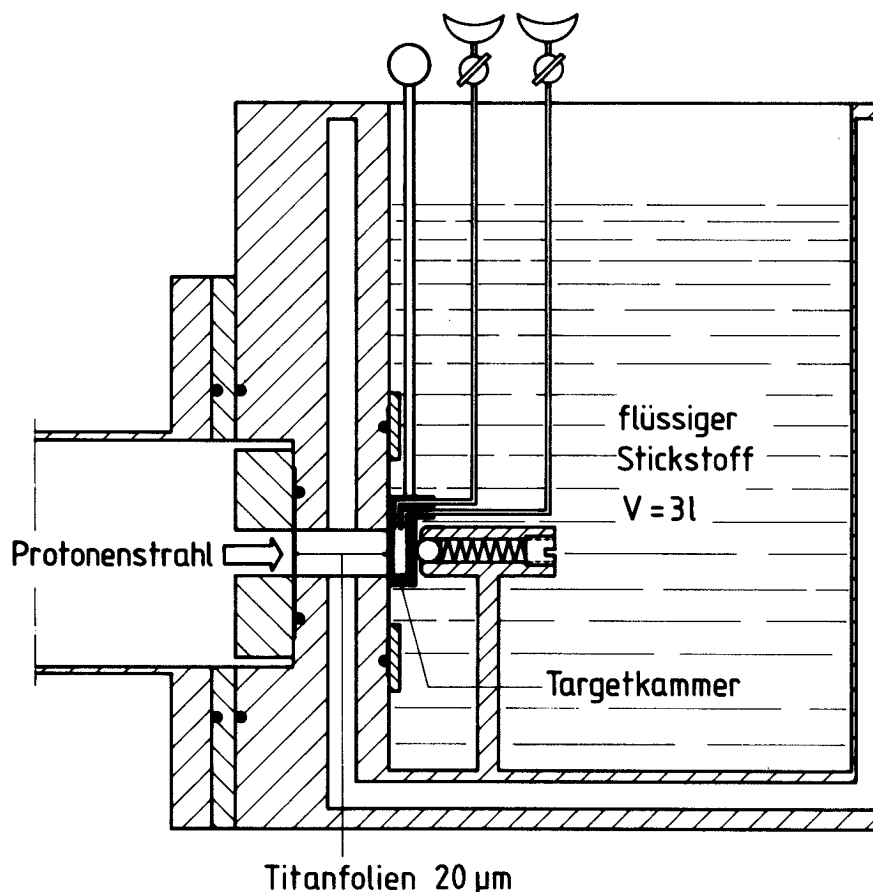


Abb. 5: Kryostat zur Bestrahlung gefrorener Gase

festen Gasen zu bestrahlen. Der Kryostat entspricht einem Dewargefäß aus Edelstahl, in das der Protonenstrahl durch zwei Titanfolien (je 20 µm) gelangen kann. Die innere Folie ist so angebracht, daß die Targetkammer direkt anschließen kann und der Zwischenraum, in dem sich Stickstoff befinden kann, sehr klein und damit die Aktivierung des Kühlmittels gering ist. Hinzu kommt, daß jede Wärmezufuhr an dieser Stelle den Stickstoff verdampft. Der aus dem Kryostaten abdampfende Stickstoff enthielt nur etwa die doppelte Untergrundaktivität, welche durch  $^{13}\text{N}$  verursacht wurde. Die eigentliche Targetkammer (Abb. 6), in der sich das feste Ammoniak befindet, besitzt einen Durchmesser von 13 mm, eine Länge von 20 mm und ein Volumen von 2,65 ml. Sie kann in das Dewargefäß von oben hineingeschoben werden (vgl. Abb. 5). Der vordere Teil (dem Strahl zugewandt) besteht aus Aluminium mit 0,5 % Kupfer legiert. Dadurch ist die mechanische Festigkeit gewährleistet, um dem Druck, der sich während der Bestrahlung durch entstehende Radiolysegase ( $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$ ) aufbaut, standzuhalten. Auf der anderen Seite bleibt die unerwünschte Aktivierung des Targets gering. Die Stärke dieses Aluminiumfensters war so bemessen, daß die Protonenenergie von 20 auf 13 MeV degradiert wurde.

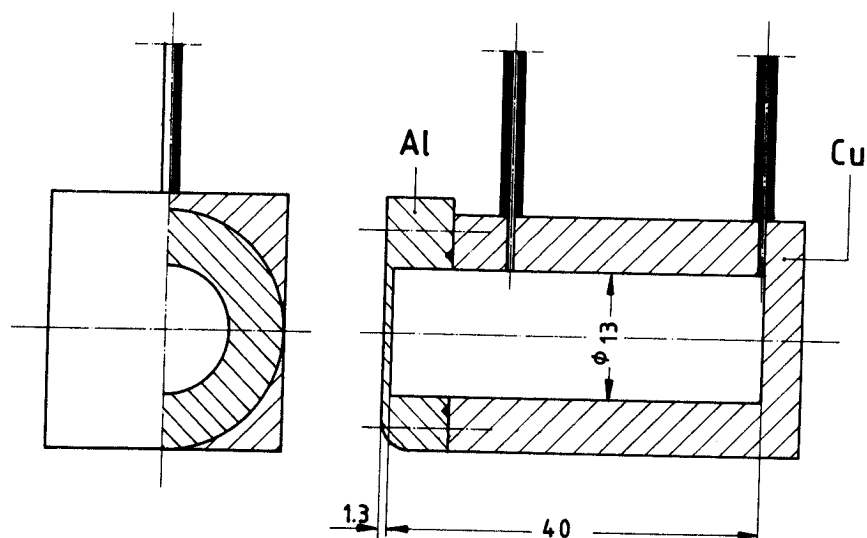


Abb. 6: Targetkammer für gefrorene Gase

Der hintere Teil der Targetkammer ist aus einer Cu-Be (2%) Legierung gefertigt, die eine gute Wärmeableitung gewährleistet. Hier können Zuleitungen aus Stahl (Innendurchmesser 1 mm, Länge ca. 150 mm) problemlos angelötet werden. Die mechanische Festigkeit (deshalb der Be-Anteil) ist erforderlich, um den Schrauben mit denen beide Teile verbunden werden, Halt zu geben. Die Dichtung besteht aus Indium.

Bei größeren Strahlströmen kann die Wärmeabgabe an den flüssigen Stickstoff durch Auftreten des Leidenfrost'schen Phänomens stark beeinträchtigt werden. Um dies zu verhindern, wurden am Cu-Teil des Targets Cu-Kühlbleche (ca. 500 cm<sup>2</sup>) angelötet.

Abb. 7 zeigt eine verbesserte Ausführung des Kryostaten

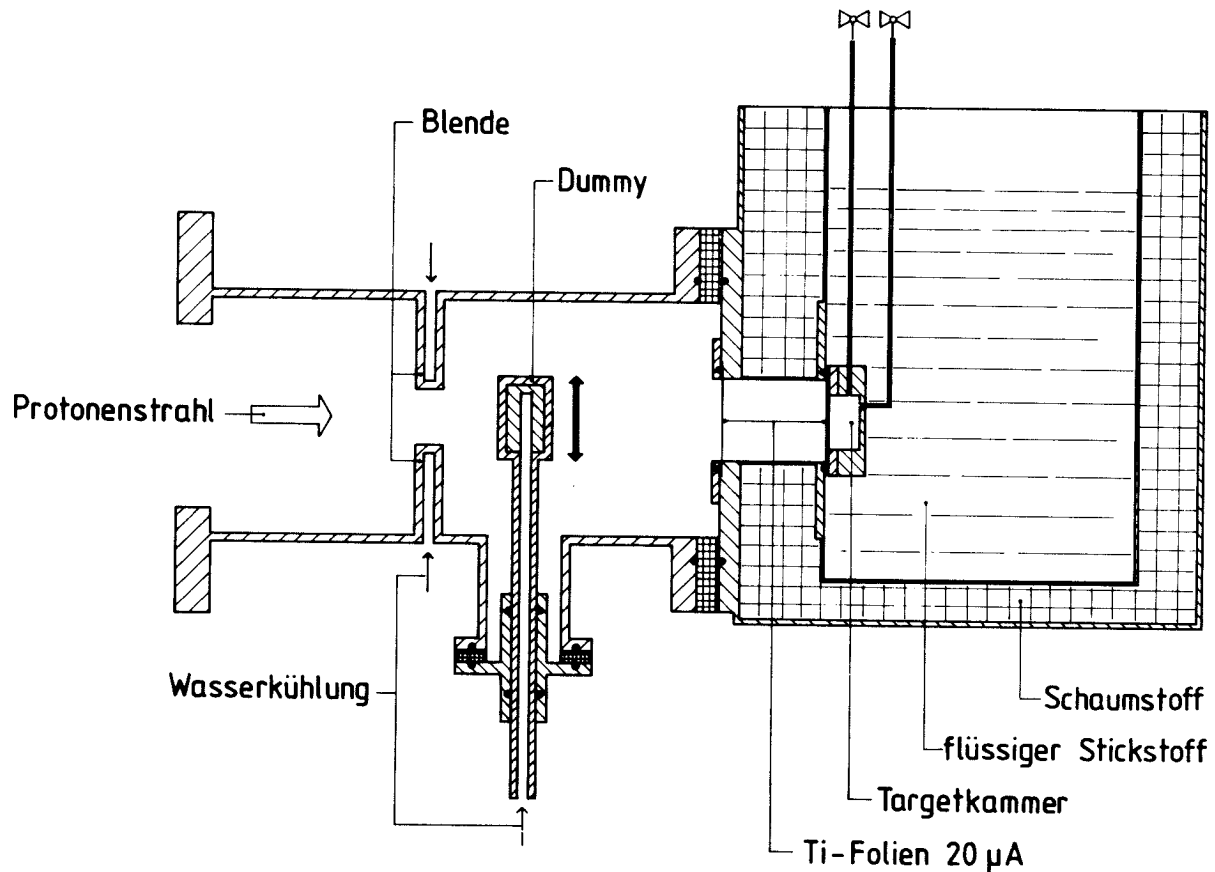


Abb. 7: Verbesserter Kryostat zur Bestrahlung gefrorener Gase

Der flüssig-N<sub>2</sub> Tank ist hier mit Schaumstoff isoliert, was eine größere Betriebssicherheit (keine Vakuump Probleme) und eine Gewichtsersparnis bedeutet. Die Targetkammer hat einen vergrößerten Durchmesser von 25 mm (Volumen: 4,91 ml), wodurch die Ausnutzung des Strahls (vgl. Abschnitt 2.3.3.) verbessert und die Wärmeleistungsdichte herabgesetzt wird. Außerdem ist zur einfacheren Justierung des Strahls, insbesondere bei kurzen Bestrahlungen, ein 'Dummy' vorgesehen, der automatisch aus dem Strahl bewegt werden kann.

Die Füllung dieser Targets mit NH<sub>3</sub> erfolgte mit Hilfe der in Abb. 8 gezeigten Apparatur aus Pyrex-Glas. Nach Trocknung

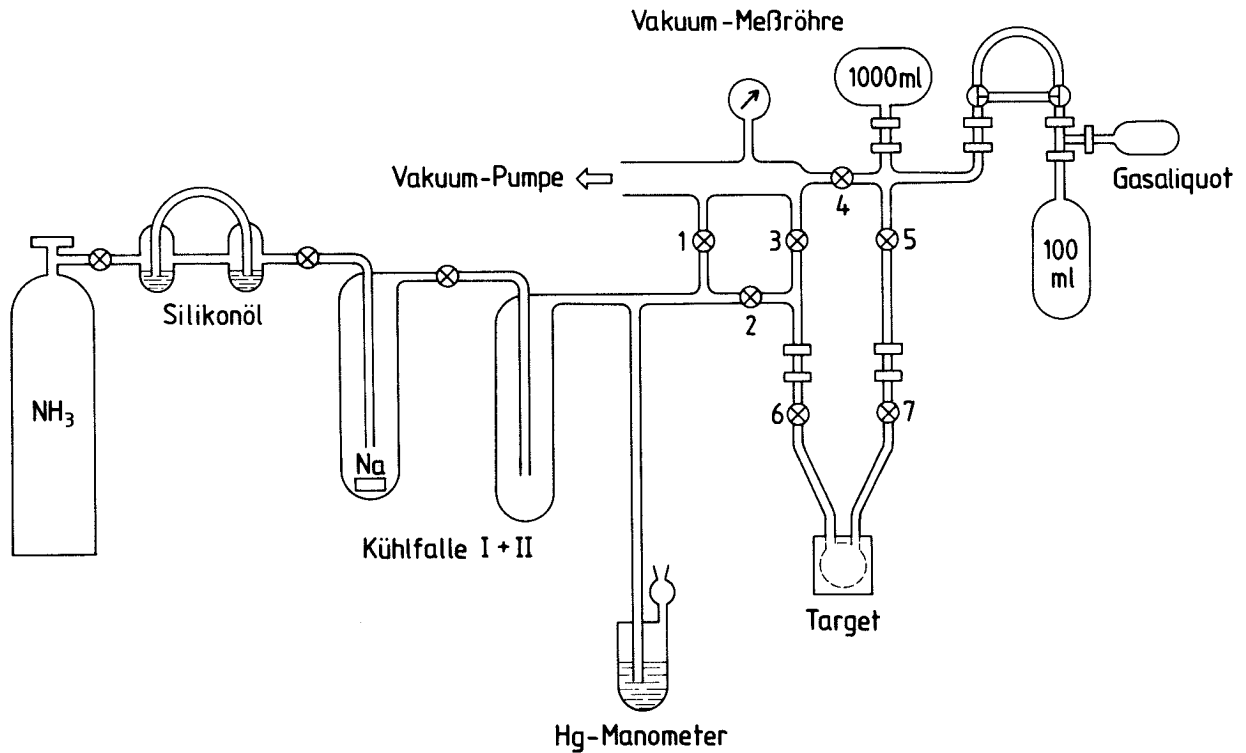


Abb. 8: Apparatur zur Füllung und Aufarbeitung der Targets mit festem NH<sub>3</sub>

in Kühlfalle I über Na und Überdestillieren in die Vorratskühlfalle II wurde das  $\text{NH}_3$  bei 195 K in das vorher evakuierte Target ( $10^{-3}$  bar) übergefroren. Dabei war die Hähne 1, 3 und 4 geschlossen, die übrigen geöffnet. Der Vorgang war beendet, wenn das Hg-Manometer einen Ausgleich mit dem Umgebungsdruck anzeigte. Dann wurde nach Schließen der Hähne 6 und 7 das Target abmontiert und das bis dahin noch flüssige  $\text{NH}_3$  mit flüssigem  $\text{N}_2$  auf 77 K gekühlt und verfestigt.

### 2.3. Bestrahlungsbedingungen

#### 2.3.1. Strahlstrommessung und Dosisberechnung

Die Bestrahlungen wurden am Kompakt-Zyklotron CV 28 der Kernforschungsanlage Jülich durchgeführt. Die Protonenenergie betrug 20 MeV und der Strahlstrom wurde von 10 nA bis 30  $\mu\text{A}$  variiert. Vor dem Target war eine verstellbare Vier-Sektorenblende angebracht, die es erlaubte, aus dem durch eine Wobbler-einheit defokussierten Strahl einen homogenen Teil herauszuschneiden. Die Blendenströme konnten einzeln gemessen werden.

Die maximale Strahlenenergie von 20 MeV liegt erheblich über dem Maximum des Wirkungsquerschnittes der  $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$  Reaktion (siehe Abb. 1). Ferner wäre bei 20 MeV ein Anteil  $^{13}\text{N}$  über die Reaktion  $^{14}\text{N}(p,d)^{13}\text{N}$  gebildet worden. Deshalb wurde mit Hilfe des oben beschriebenen Degradiers eine Strahlenergie von 13 MeV eingestellt. Die Umschaltung des energievariablen Zyklotrons von den häufig gelieferten 20 MeV Protonen auf 13 MeV hätte die Betriebszeiten jeweils erheblich verlängert.

Alle Targets waren isoliert aufgehängt und dienten als Faradaybecher; der Strahlstrom und die Ladungsmenge wurden über eine Amperemeter-Integratoreinheit bestimmt.

Die Energieabsorption in den Targetmaterialien wurde an Hand der Bethe-Formel (2) berechnet [129].

$$(2) \quad B_E = -\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi \cdot Z_i^2 \cdot e^4}{m_0 \cdot c^2 \cdot \beta^2} \cdot N \cdot Z \left[ \ln \frac{2m_0 \cdot c^2 \cdot \beta^2 \cdot Q_{\max}}{I^2 \cdot (1-\beta^2)} - 2 \cdot \beta^2 \right]$$

$B_E$  = Bremsvermögen

$Z_i$  = Kernladungszahl

$e$  = Elementarladung

$m_0$  = Ruhemasse eines Elektrons

$c$  = Lichtgeschwindigkeit

$\beta$  =  $v \cdot c^{-1}$

$E$  = Energie des Geschossteilchens

$N \cdot Z$  = Elektronendichte im Target

$Q_{\max}$  = auf eine Elektron maximal übertragbare Energie

$I$  = Ionisationspotential des Targetmaterials

Für die Durchführung der Rechnung stand das Computerprogramm GARY des Zentralinstituts für Mathematik der KFA Jülich zur Verfügung. Chemische Verbindungen wurden als Mischungen aus den Elementen angesehen und das Massenbremsvermögen  $dE/d(\rho x)$  nach Formel (3) berechnet.

$$(3) \quad \frac{dE}{d(\rho x)} \Big|_n = \frac{\sum_i^n N_i \frac{dE}{d(\rho x)}_i}{\sum_i^n N_i}$$

$N_i$  = relative Anzahl der Atome jedes Elements

$n$  = Anzahl der verschiedenen Elemente in der Mischung

Die Energieabsorption ebenso wie die daraus resultierende Dosisbelastung ist für die verschiedenen Targetmaterialien in Tabelle 6 zusammengestellt. Die Energieabsorption (Dosis) in [eV/Molekül] wurde wegen der Vergleichbarkeit mit früheren Arbeiten ebenfalls aufgeführt, wobei im Falle der Salze unter "Molekül" eine Formeleinheit zu verstehen ist. Zu beachten ist, daß hierbei rein rechnerisch größere Moleküle eine höhere Dosis

Tabelle 6: Bremsvermögen und Dosisbelastung pro sec. der verwendeten "dicken" Zyklotrontargets bei einem 13 MeV Protonenstrahl von  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Target	Anzahl Target-moleküle	Bremsvermögen ( $\text{MeV} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	im Target abgebremst (MeV)	Dosis (eV/Molekül)	Dosisbelastung (Gy)
$\text{NH}_4\text{F}$	$3,15 \cdot 10^{21}$	40	6,0	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,99 \cdot 10^4$
$\text{NH}_4\text{Cl}$	$2,23 \cdot 10^{21}$	50	5,0	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,47 \cdot 10^4$
$\text{NH}_4\text{Br}$	$1,23 \cdot 10^{21}$	66	4,1	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,05 \cdot 10^4$
$\text{NH}_4\text{I}$	$8,31 \cdot 10^{20}$	116	7,0	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$3,48 \cdot 10^4$
$\text{NH}_3$ (fest)	$8,16 \cdot 10^{21}$	35	8	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^4$
$\text{LiNH}_2$	$4,32 \cdot 10^{21}$	76	8	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$4,86 \cdot 10^4$
$\text{BN/LiH}^*$	$1,25 \cdot 10^{22}$	32	4,6	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,65 \cdot 10^4$
$\text{BN/NaF}^*$	$2,58 \cdot 10^{21}$	33	5,0	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,44 \cdot 10^4$
$\text{BN/NaCl}^*$	$1,86 \cdot 10^{21}$	42	4,2	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,06 \cdot 10^4$
$\text{BN/KCl}^*$	$1,45 \cdot 10^{21}$	75	7,5	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,67 \cdot 10^4$
$\text{BN/KBr}^*$	$9,11 \cdot 10^{20}$	99	6,1	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$3,03 \cdot 10^4$
$\text{BN/KI}^*$	$6,53 \cdot 10^{20}$	174	8	$7,6 \cdot 10^{-2}$	$3,93 \cdot 10^4$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$	$1,78 \cdot 10^{21}$	61	6,4	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$3,20 \cdot 10^4$
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$	$1,48 \cdot 10^{21}$	60	6,7	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,35 \cdot 10^4$
$(\text{CH}_3)_3\text{NHCl}$	$1,26 \cdot 10^{21}$	58	6,9	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$3,45 \cdot 10^4$
$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$	$1,10 \cdot 10^{21}$	55	7,1	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$3,55 \cdot 10^4$

\* Dosisbelastung des Fängers

mitgeteilt bekommen, obwohl der Effekt der Radiolyse vergleichbar mit denen durch niedrigere Dosiswerte in einem kleineren Molekül hervorgerufenen ist.

### 2.3.2. Abschätzung der Probentemperatur

Die möglichst genaue Kenntnis der Probentemperatur ist für die Untersuchung des Reaktionsgeschehens eine wichtige Voraussetzung. Dies gilt unter anderem für die Beurteilung der Produktspektren und deren Dosisabhängigkeit. Dieser Parameter kann nicht direkt gemessen werden, da der Temperaturfühler dem Protonenstrahl ausgesetzt wäre, was zu einer Fehlmessung führen würde. Deshalb muß man sich mit einer Abschätzung an Hand der Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten der untersuchten Materialien begnügen. Die verfügbaren Daten [132] sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7: Wärmeleitfähigkeiten einiger Targetmaterialien [132] und der Temperaturabfall ( $\Delta T$ ) in der Probe während einer Bestrahlung mit 13 MeV Protonen und  $1 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Substanz	Temperatur der Targetrückwand [K]	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient [ $\frac{\text{mW}}{\text{cm}} \text{K}$ ]	$\Delta T$ [K] **
KCl	273	88	9
	83	314	2,5
NH <sub>3</sub>	195,4*	8,6	408
NH <sub>4</sub> Cl	273	25	32
	83	109	7,3
NH <sub>4</sub> Br	273	25	32
	83	67	12

\* Tripelpunkt [133]

\*\* Fehler ca. 10 %

Man kann in erster Näherung annehmen, daß die Protonenenergie, die in der Probe vernichtet wird, an deren Oberfläche in Wärme umgewandelt wird. Die Dicke der Probe folgt bei Salzen aus der eingewogenen Menge (200 mg) und im Fall des  $\text{NH}_3$  aus der Targetgröße (20 mm lang). Wenn die Rückseite der Probe am Targetmetall anliegt, dessen Temperatursprung zum Kühlmittel klein ist, kann man die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  in der Probe entlang der Einfallsrichtung des Strahls berechnen. Die angegebenen Werte (Tabelle 7) liegen sicher zu hoch, da die Wärme in der ganzen Probe entwickelt wird und außerdem zu den Seiten ein zusätzlicher Wärmetransport stattfindet. Im Falle des  $\text{NH}_3$  ergeben sich ungünstige Werte, da das Target hier erheblich dicker ist. Andererseits sollte die Wärmeleitung des  $\text{NH}_3$  bei 77 K besser sein [133].

### 2.3.3. Theoretische und gemessene $^{11}\text{C}$ -Gesamtausbeuten

Zur Kontrolle der gemessenen Strahlströme und damit des Protonenflusses, wurde in einem Vorversuch die erzeugte  $^{11}\text{C}$ -Aktivität mit der theoretischen verglichen. Wenn man einen über den Energiebereich der Protonen integrierten Wirkungsquerschnitt verwendet, kann man nach der Aktivierungsgleichung (4) [45] näherungsweise die Aktivität der gebildeten  $^{11}\text{C}$ -Atome in den verwendeten dicken Targets berechnen:

$$A = \sigma \Phi N_a \left[ 1 - e^{-\frac{\ln 2 \cdot t}{T_{1/2}}} \right]$$

- A = Aktivität [Bq],  
 $\sigma$  = Wirkungsquerschnitt [ $\text{cm}^2$ ]  
 $\Phi$  = Protonenfluß [ $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ]  
t = Bestrahlungszeit [s]  
 $T_{1/2}$  = Halbwertszeit [s]  
 $N_a$  = Anzahl der Targetkerne [ $\text{cm}^{-2}$ ].

Für  $N_a$  setzt man die Anzahl der  $^{14}\text{N}$ -Atome pro Flächeneinheit ein, die von Protonen mit einer Energie größer als der Schwellenenergie getroffen werden können.

Aus den im Abschnitt 2.3.1. berechneten Daten geht hervor,

daß der Strahl in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nach 1,6 mm auf 5 MeV abgebremst wird, was praktisch der Schwellenenergie entspricht (s. Abb. 1). Der Wirkungsquerschnitt wurde aus den Angaben in [44] unter Einbeziehung der Daten von Jacobs et al. [43] ermittelt und ergab  $\sigma = 101 \text{ mb}$ .

Für einen Strahlstrom von  $0,1 \mu\text{A cm}^{-2}$  und eine Bestrahlungszeit von 120 s errechnet sich für ein  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Target ( $151 \text{ mg/cm}^2$ ) eine Aktivität von  $A = 1,16 \cdot 10^8 \text{ Bq}$ .

Die experimentelle Bestimmung erfolgte mit dem unter Abschnitt 2.2.1. beschriebenen Target, einer Probe von 0,5 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und einem 13 MeV Protonenstrahl von  $0,1 \mu\text{A}$  und 120 s Dauer. Die mit einem NaI-Szintillationszähler gemessene Aktivität betrug  $A_{\text{exp}} = 2,59 \pm 0,1 \cdot 10^7 \text{ Bq}$ . Dies entspricht 22 % der theoretischen Aktivität. Bida et al. [44] geben eine 80 %ige Übereinstimmung mit der Theorie an. Allerdings wurden kleine Strahlströme ( $< 300 \text{ nA}$ ) verwandt, bei denen erfahrungsgemäß die Ausbeuten günstig liegen. Die in dieser Arbeit beobachtete Abweichung kann u.a. durch eine Aufweitung des Strahls beim Durchgang durch den Degradier hervorgerufen werden. Durch Autoradiographie einer in derselben Anordnung bestrahlten Aluminiumplatte konnte die Größe des Strahlflecks abgeschätzt werden. Es zeigte sich, daß der Strahl vor Erreichen der eigentlichen Probe zum Teil auf die seitlichen Wände des Target trifft. Die Energiedegradation des Targets auf 13 MeV wurde durch die Bestrahlung von fünf hintereinander gelegten  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Pillen von je 0,1 g überprüft. Die gemessene Aktivitätsverteilung stimmte mit dem berechneten Bremsvermögen (Tab. 6) überein.

Im Falle des im Abschnitt 2.2.3. beschriebenen Targets für festes Ammoniak berechnet sich eine  $^{11}\text{C}$ -Aktivität für  $1 \mu\text{A}$  Strahlstrom und 300 s Dauer zu  $A = 6,29 \cdot 10^8 \text{ Bq}$ . Die gemessene Ausbeute für  $1 \mu\text{A}$  und 300 s betrug  $A_{\text{exp}} = 1,38 \pm 0,17 \cdot 10^8 \text{ Bq}$ , was 22 % des theoretischen Wertes entspricht.

Das verbesserte Target (Abb. 7) mit einem größeren Durchmesser

der Targetkammer erbrachte einen Wert von  $A_{\text{exp}} = 1,56 \cdot 10^8$  Bq bei 1  $\mu\text{A}$ , 300 s; das sind 25 % der theoretischen Aktivität. Bei diesem Versuch waren die Blenden auf denselben Durchmesser wie die Targetkammer (25 mm) eingestellt. Wenn nun die Blendenöffnung auf 13 mm verkleinert wurde, so betrug die gemessene Aktivität  $A_{\text{exp}} = 4,26 \cdot 10^8$  Bq (1  $\mu\text{A}$ , 300 s), was 68 % der Theorie ausmachte.

Dieses Ergebnis unterstützt die Annahme einer gewissen Aufweitung des Protonenstrahls beim Durchgang durch den Aluminiumdegrader. Daneben können noch andere Gründe, wie eine Fehlmessung des Strahlstroms durch Sekundärelektronenemission von der Oberfläche der Metallfolien des Targets und an den Blenden, für einen scheinbaren Ausbeuteverlust verantwortlich sein. Es ist daher zu berücksichtigen, daß die in dieser Arbeit angegebenen, aus den Bestrahlungsdaten berechneten Dosiswerte bis zu einem Faktor 2 bis 3 zu hoch sein können. Im allgemeinen werden aber bei Bestrahlungen mit höheren Strahlströmen, wie sie in dieser Arbeit zum Teil durchgeführt wurden, Ausbeuten in der Größenordnung von 30 % erwartet. Daher wurde auf eine generelle Korrektur der Dosiswerte verzichtet.

Wichtiger für die radiochemische Aufarbeitung ist die Aktivitätsbilanz, d.h., die Summe der radiochemischen Ausbeute der einzelnen  $^{11}\text{C}$ -Produkte sollte der experimentell bestimmten Gesamtaktivität entsprechen. Hierbei spielt die Aufarbeitung der bestrahlten Proben eine zentrale Rolle.

#### 2.4. Aufarbeitung der bestrahlten Proben

Die Ammoniumhalogenide sowie die methylierten Ammoniumchloride wurden im Targetbecher mit je 1 ml Wasser, das Trägersubstanzen enthielt, aufgelöst. Von dieser Lösung wurden Aliquots zur chromatographischen Trennung und zur Bestimmung der Gesamtaktivität abgenommen. Zur Abtrennung der Gasaktivität wurde das Target an eine Vakuumapparatur (Abb. 9) angeschlossen, die auf  $10^{-3}$  bar evakuiert war. Danach wurde die das Target verschließende Folie durchstoßen.

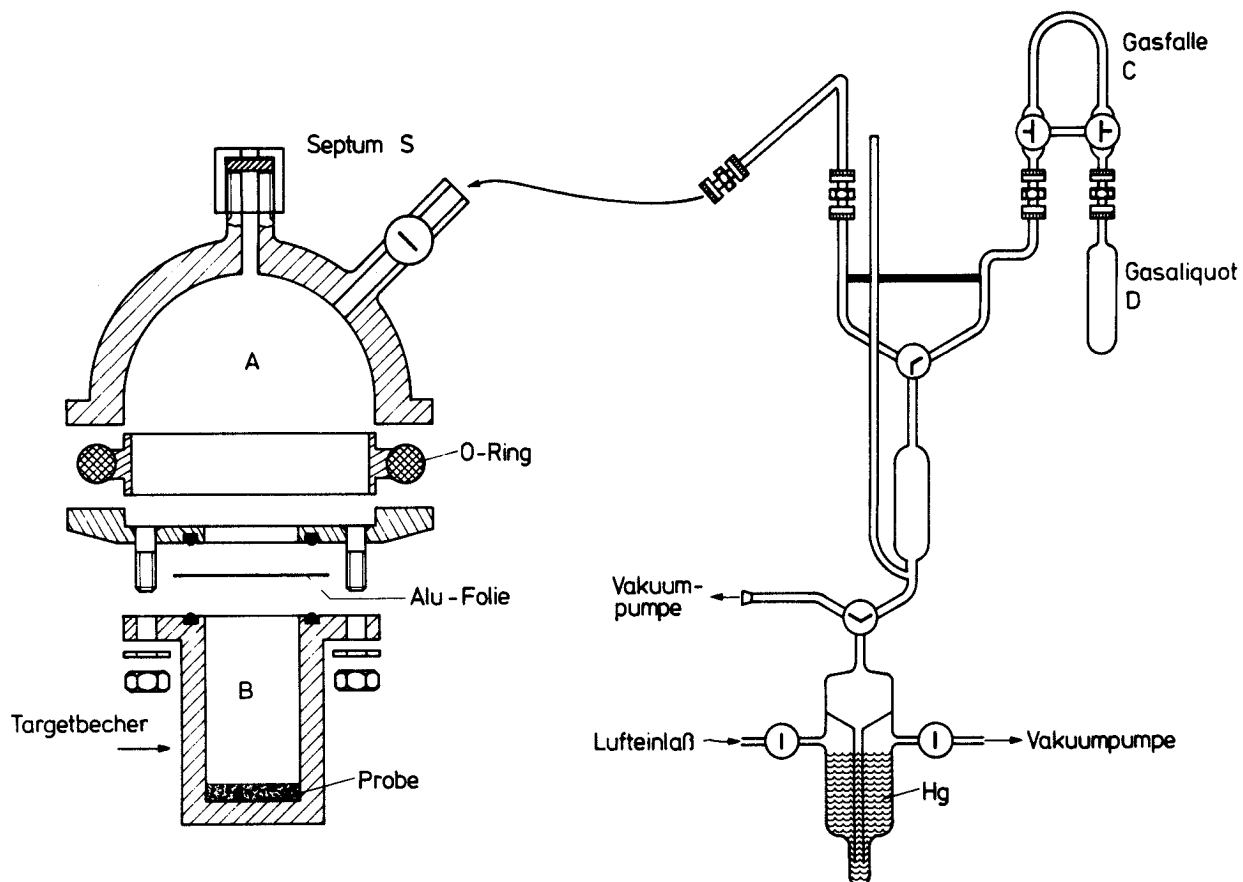


Abb. 9: Apparatur zur Aufarbeitung der bestrahlten Targets mit Töplerpumpe, vgl. [23].

$\text{LiNH}_2$  wurde ebenso aufgearbeitet; hier mußte jedoch mit einem Überschuß an Salzsäure (4 ml 6M HCl) aufgelöst werden. Die Targets für festes Ammoniak wurden an die bereits zur Füllung benutzte, in Abb. 8 gezeigte, Apparatur angeschlossen.

Nachdem bei geöffneten Hähnen 3 und 4 evakuiert war, wurde 4 geschlossen und 7 geöffnet. Dann wurde das Ammoniak aufgetaut und verdampft. Der Glaskolben (100 ml) auf der rechten Seite wurde mit Aceton/Trockeneis gekühlt, so daß sich das Ammoniak und kondensierbare Produkte dort sammelten. Der Anteil an Radiolysegasen ( $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$ ) befand sich im Ausgleichsvolumen (1000 ml). Nach Abtrennen wurde der Inhalt der Gasfalle

gaschromatographisch analysiert und das zugeschmolzene Aliquot zur Bestimmung der Gesamtgasaktivität ausgemessen (s. Abschnitt 2.6.). Der kondensierte Anteil wurde mit 50 ml 6M HCl unter Kühlung neutralisiert und die Lösung mit Hilfe der HPLC analysiert. Dann wurden die Targets dreimal mit Wasser ausgespült, um noch an der Wand haftende Aktivität zu entfernen. Diese Fraktion wurde ebenfalls über die HPLC getrennt.

## 2.5. Radiohochdruckflüssigkeits- und Gaschromatographie

Die Trennungen der  $^{11}\text{C}$ -Produkte wurden mit einem Hochdruckflüssigkeitschromatographen der Firma Hupe und Busch F 1010 durchgeführt. Dieses Gerät verfügte über zwei Pumpen mit automatischer Flow-Regulierung und war mit Einspritzblöcken der Firma Latek zur drucklosen Probenaufgabe umgerüstet. Zur Detektion der Massenpeaks war ein Differenzrefraktometer der Fa. Waters angeschlossen. Die Radioaktivität wurde in einer Stahlkapillare (100  $\mu\text{l}$ ), die sich in einem NaI Bohrlochkristall befand, im Durchfluß gemessen. Der Vergleich der Massen- und Radioaktivitäts-Peaks ermöglichte dann die Identifizierung der Produkte.

In Tabelle 8 sind die verwendeten Säulen und Eluentien zusammengefaßt. Die Ionenaustauscher wurden von der Firma Bio-Rad bezogen. Die gemessenen Retentionsvolumina der Trägersubstanzen sind in Tabelle 9 aufgeführt. Typische Durchflußraten lagen zwischen 0,8 und 2  $\text{ml}/\text{min}^{-1}$ .

Tabelle 10 gibt die Bedingungen für die radiogaschromatographischen Trennungen wieder. Der apparative Aufbau entspricht dem in [134] beschriebenen. Es stand ein Gaschromatograph L 350 der Firma Siemens zur Verfügung, der mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor ausgerüstet war und mit He-Trägergas betrieben wurde. Zur Vermeidung von Kondensationen in der hinter dem WLD angeordneten Aktivitätszählspirale (Stahlkapillare) im NaI-Bohrlochkristall wurde diese mit Hilfe eines elektrischen Stromes (ca. 10 A) direkt beheizt. Dies hat den Vorteil, daß nicht nur die Zählspirale selbst ohne zusätzliche Heizleitungen erwärmt werden kann, sondern auch

Tabelle 8: Verwendete HPLC-Säulen und Eluentien

Nr.	Dimension der Stahlsäulen		Ionen- Austauscher- harz  Aminex	Eluens
	Länge [mm]	Durchmesser [mm]		
1	153	3	A6	1M NH <sub>4</sub> Ac
2	158	4	A25	0,01M NH <sub>4</sub> Ac
3	158	4	A25	0,5M NH <sub>4</sub> Ac
4	102	4	A25	0,1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
5	300	2	A6	0,1M CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> Cl
6	300	3,8	A6	0,5M NH <sub>4</sub> Ac
7	250	3	A6	0,3M NaCl+Carbonat- -NaOH Puffer pH=10,5
8	300	2	A6	0,5M NH <sub>4</sub> Ac in DMSO

Tabelle 9: Nettoretentionsvolumina in [ml] der Trägersubstanzen  
auf den HPLC-Säulen der Tabelle 8

Substanz	Säulenummer							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Hydroxylamin	o							
Acetonitril	o							
CH <sub>3</sub> Cl	1,3							
Harnstoff	1,4	o		o				
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,9							
Methylamin	2,7				19,8	21,7	15,2	6,0
Dimethylamin	2,7				18,1	19,6	13,2	
Trimethylamin	2,7				17,4	18,1	9,2	
Tetramethylamin	2,7				12,9	18,1	15,9	
Ethylamin	3,2				20,0	26,4	16,7	
CHCl <sub>3</sub>	3,5							
Ethylmethylamin	3,6				21,7	27,4	17,1	
Ethyldimethylamin	3,6				17,7	27,9	11,4	
Ethyltrimethylamin	3,6				16,3	28,2	14,7	
Propylamin	4,4				19,4	24,7	17,4	
Foramindin	4,8				27,4	38,5	29,8	6,7
CCl <sub>4</sub>	7,6							
Aminoguanidin	9,4							
Guanidin	10,4					95	69	4,1
Cyanamid		2,6	2,6	3,4				
Cyanid		12,3	6,9					
Carbonat			6,5					
Formiat			8,6					
Cl <sup>-</sup>				5,5				
Diaminopropan					19,5			
CH <sub>3</sub> I	2,4							
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	15,0							

Tabelle 10: Verwendete GC-Säulen und Trennbedingungen

Nr.	Säule			Füllmaterial	Heizprogramm
	Material	Länge	Durchmesser		
1	Glas	4 m	3 mm	Porapack S	1 min 300 K 12K min <sup>-1</sup> auf 400K 40 min 400 K
2	Cu	3 m	3,5 mm	Pennwalt 223	1 min 300 K 25K min <sup>-1</sup> auf 400K 60 min 400 K

die Zuleitungen die gewünschte Temperatur aufweisen. Die Verwendung eines Thermoelementes und einer Regelschaltung ermöglichte die Temperaturüberwachung. Um den NaI-Bohrlochkristall nicht thermisch zu belasten, war die Zählspirale mit einem Wasserkühlmantel umgeben. Als Säulenfüllmaterial wurde Porapack S (Waters Assoc. Inc., Milford) und Pennwalt 223 (State College Applied Science Labs.) verwendet. Die Injektor- und Detektortemperaturen betragen in jedem Falle 400 K und die Flowraten lagen zwischen 25 und 30 ml/min. Die gemessenen Retentionsdaten sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

## 2.6. Messung der Radioaktivität und Störaktivität

Zur Messung der Zählraten stand ein Autogammazähler 5385 der Firma Packard Instruments zur Verfügung, dessen Diskriminator auf die 511-keV-Linie der Positronenvernichtungsstrahlung eingestellt wurde. Die Meßzeit betrug je Probe 30 s. Bei bekannter Zeitdifferenz zwischen den Messungen, sowie zwischen Bestrahlungsende und Beginn der Messung konnte mit Hilfe eines Kleincomputers (Apple II) eine Abklingkorrektur bezüglich des Zerfalls von <sup>11</sup>C durchgeführt werden. Einbezogen in diese Rechnung wurde auch die Totzeit des Autogrammazählers und dessen Nulleffekt.

Tabelle 11: Nettoretentionsvolumina  $V_N$  [ml] und Massenverteilungskoeffizienten  $k'$  der Trägersubstanzen in der Gaschromatographie

Substanz	Trennbedingung (siehe Tabelle 10)			
	1		2	
	$V_N$	$k'$	$V_N$	$k'$
$O_2/N_2$	0	-	0	-
CO	2,5	0,1	0	-
$CH_4$	15,0	0,5	0	-
$CO_2$	70,0	2,5	16,5	0,6
$CH_3Cl$	174	6,2	82,5	2,9
$CH_2Cl_2$	496	17,7	235	8,4
$CHCl_3$	646	23,1	340	12,1
$CCl_4$	757	27,0	417	14,9
$NH_3$	335	11,9	17,9	0,6
$CH_3NH_2$			93,0	3,3
$(CH_3)_2NH$			121	4,3
$(CH_3)_3N$			123	4,4
$CH_3F$	95	3,4		
$CH_2F_2$	121	4,3		
$CHF_3$	88	3,1		
$CF_4$	11	0,4		
$CH_3Br$	332	11,9		
$CH_2Br_2$	850	30,4		
$CHBr_3$	2020	72		
$CH_3I$	310	11,1		

Bei der Bestrahlung von Ammoniumhalogeniden mit Protonen können auch unerwünschte Kernreaktionen ablaufen. Solche, aufgrund ihrer Schwellenenergie grundsätzlich möglichen Reaktionen, sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Durch Aufnahme von Gammaskpektren und Messung von Halbwertszeiten konnten diese Störstrahler nicht nachgewiesen werden. Lediglich das  $^{13}\text{N}$  wurde zu 2 - 4 % der  $^{11}\text{C}$ -Gesamtaktivität gebildet [23].

Tabelle 12: Mögliche Positronen-emittierende Störstrahler bei Aktivierung von  $\text{NH}_4\text{X}$  mit 13 MeV Protonen

Kernreaktion	Halbwertszeit des Produktnuklids
$^{14}\text{N}(\text{p}, \text{pn})^{13}\text{N}$	9,96 min
$^{14}\text{N}(\text{p}, \gamma)^{15}\text{O}$	2,03 min
$^{14}\text{N}(\text{p}, \text{n})^{14}\text{O}$	70,95 s
$^{35}\text{Cl}(\text{p}, \text{pn})^{34\text{m}}\text{Cl}$	32,0 min
$^{79}\text{Br}(\text{p}, \text{pn})^{78}\text{Br}$	6,46 min
$^{81}\text{Br}(\text{p}, \text{pn})^{80}\text{Br}$	17,6 min

In den anderen Systemen konnten keine Verunreinigungen festgestellt werden.

### 3. VERSUCHSERGEBNISSE

#### Allgemeines

In den meisten Fällen wurden die Bestrahlungen im wassergekühlten Target (s. Abschnitt 2.2.1.) durchgeführt. Auf die Verwendung der einzelnen Kryostaten wird bei den jeweiligen Bestrahlungen hingewiesen. Das  $\text{NH}_3$  wurde ausschließ-

lich im Kryostaten (s. Abschnitt 2.2.3.) bestrahlt. Die Darstellung der Produktausbeuten wurde, um eine bessere Übersichtlichkeit zu erreichen, weitgehend graphisch vorgenommen. Die Fehlerangaben beziehen sich auf die Mittelwertbildung aus jeweils mindestens zwei Bestimmungen.

Die Radioaktivitätsbilanz ist vollständig, da in allen Fällen die Gasphasenaktivität und nach dem Lösen die Aktivität der flüssigen Phase gemessen wurde. Die chromatographische Säulenausbeute, d.h. die von der Säule eluierte Aktivität, betrug im Durchschnitt 100 % mit einem Fehler von  $\pm 7$  %. Eine Ausnahme bilden die Methylammoniumchloride, wo nicht alle Produkte von den Säulen eluiert werden konnten.

Einige Ergebnisse der Dosisabhängigkeit der  $^{11}\text{C}$ -Produkte in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{NH}_4\text{I}$  aus einer Vorarbeit [23] sind der Vollständigkeit halber mit aufgenommen und um die neuen Meßwerte bei niedrigster Bestrahlungsdosis ergänzt worden.

### 3.1. Kernrückstoßimplantation im System Bornitrid-Alkali-halogenide

Aus der Reihe der Alkalihalogenide wurden  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$  und  $\text{KI}$  ausgewählt, da diese Salze wenig hygroskopisch sind, und daher die Gefahr der Wasserverunreinigung gering ist. Außerdem war ein starker Einfluß des Kations auf die  $^{11}\text{C}$ -Reaktionsprodukte nicht zu erwarten. Dies wird durch den Vergleich einiger Kontrollmessungen in  $\text{NaCl}$  mit den Produktverteilungen in  $\text{KCl}$  bestätigt.

Als kovalente  $^{11}\text{C}$ -Produkte findet man in den Alkalihalogeniden die Methanhalogenide. Da deren Ausbeuten in Bromiden und Iodiden gering sind, wurden ausführliche Messungen der Dosisabhängigkeiten nur in Fluorid und Chlorid durchgeführt. Es wurde für alle Bestrahlungen das in Abschnitt 2.2.1. erwähnte wassergekühlte Target verwendet. Die Substanzmenge betrug 200 mg, worin 10 Gewichtsprozent Bornitrid enthalten waren (vgl. Abschnitt 2.2.1.). Die Auftrennung der Produkte erfolgte

gaschromatographisch (Trennbedingungen Tab. 10, Nr. 1). Da die Proben im geschlossenen System unter vermindertem Druck in Wasser gelöst wurden, konnte fast die gesamte  $^{11}\text{C}$ -Aktivität in die Gasphase überführt werden. Aus Tabelle 13 ist zunächst die Verteilung der Aktivität auf die verschiedenen Phasen, d.h. auf die Quellkörner (BN) und die Gas- und Flüssigphase, nach dem Lösen in Wasser angegeben. Zum Vergleich ist reines BN bestrahlt und in gleicher Weise analysiert worden.

Tabelle 13: Verteilung der  $^{11}\text{C}$ -Aktivitäten an die verschiedenen Phasen in den Systemen BN-AX und BN nach Lösen der Targets in Wasser unter vermindertem Druck (% der induzierten Gesamtaktivität)

System	$^{11}\text{C}$ in BN	$^{11}\text{C}$ in der Lösung	$^{11}\text{C}$ in der Gasphase
BN/AX	40 - 50	1 - 2	50 - 60
BN	90	-	10*

Bestrahlungsbedingungen: 5 min 1  $\mu\text{A}$  13 MeV p bei RT.

\* (7 %  $^{11}\text{CO}_2$ , 3 %  $^{11}\text{CO}$ )

Die Fängerausbeute, d.h. die in das jeweilige Alkalihalogenid eingeschossene Menge an  $^{11}\text{C}$ -Atomen in % der induzierten Gesamtaktivität, liegt nur 10 - 20 % unter dem in Abschnitt 1.5. theoretisch abgeschätzten Wert.

### 3.1.1.1. Dosisabhängigkeit der $^{11}\text{C}$ -Produkte im System BN-NaF

Als Produkte wurden  $^{11}\text{CO}$ ,  $^{11}\text{CO}_2$ ,  $^{11}\text{CH}_4$  und die  $^{11}\text{C}$ -Fluor-methane gefunden. Die radiochemischen Ausbeuten sind in Abb. 10 und 11 in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis wiedergegeben. Der Strahlstrom betrug meist 1  $\mu\text{A}$  und nur im Fall der niedrigsten Dosis 0,1  $\mu\text{A}$ . Die Ausbeuten des  $^{11}\text{CH}_3\text{F}$ ,  $^{11}\text{CH}_2\text{F}_2$  und  $^{11}\text{CHF}_3$  verändern sich mit kleiner werdender Dosis relativ wenig und er-

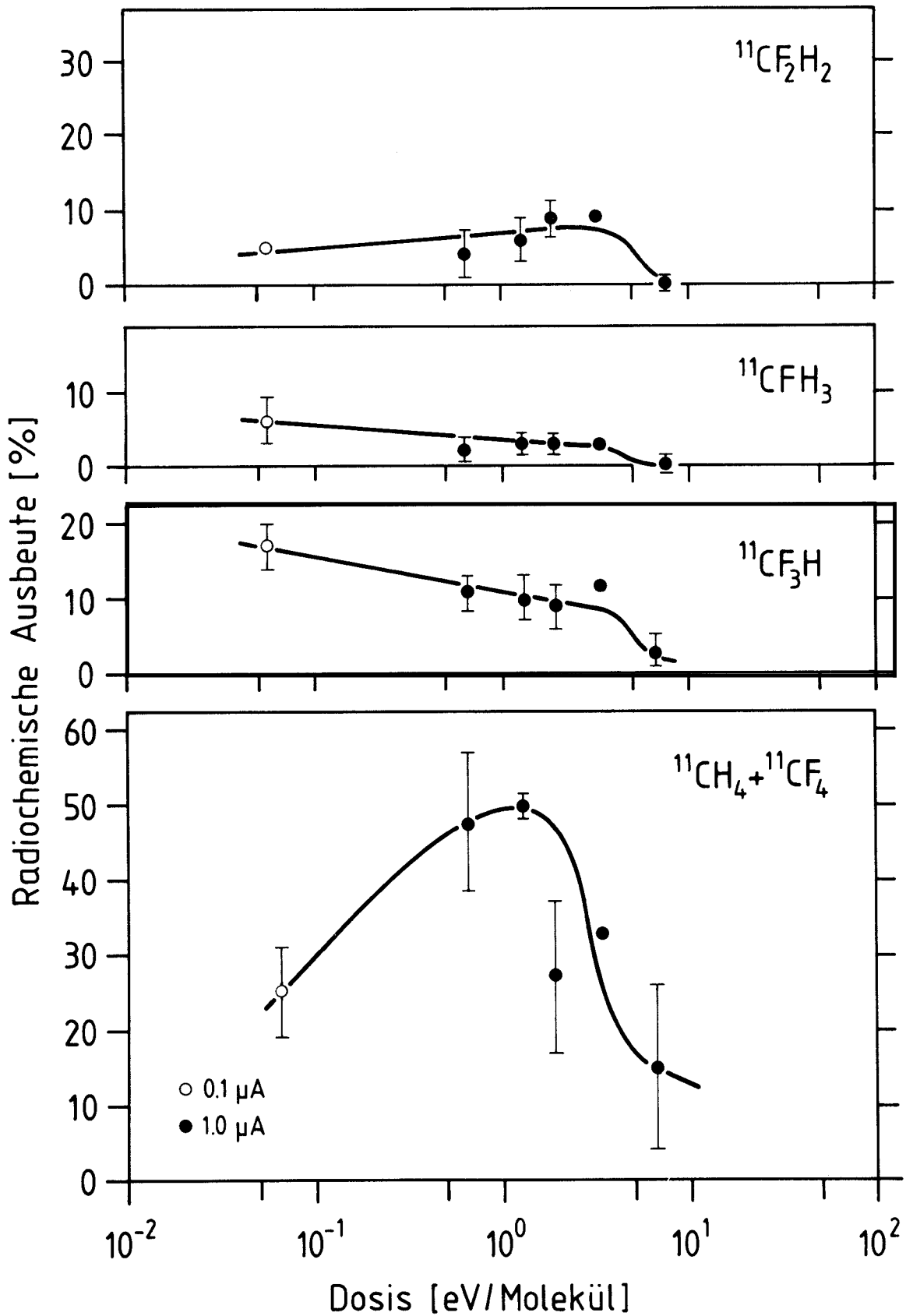


Abb. 10: Dosisabhängigkeit der  $^{11}\text{C}$ -Produkte im System BN-NaF bei einer Bestrahlung mit 13 MeV Protonen mit 0,1 und 1  $\mu\text{A}$  im wassergekühlten Target. Teil I.

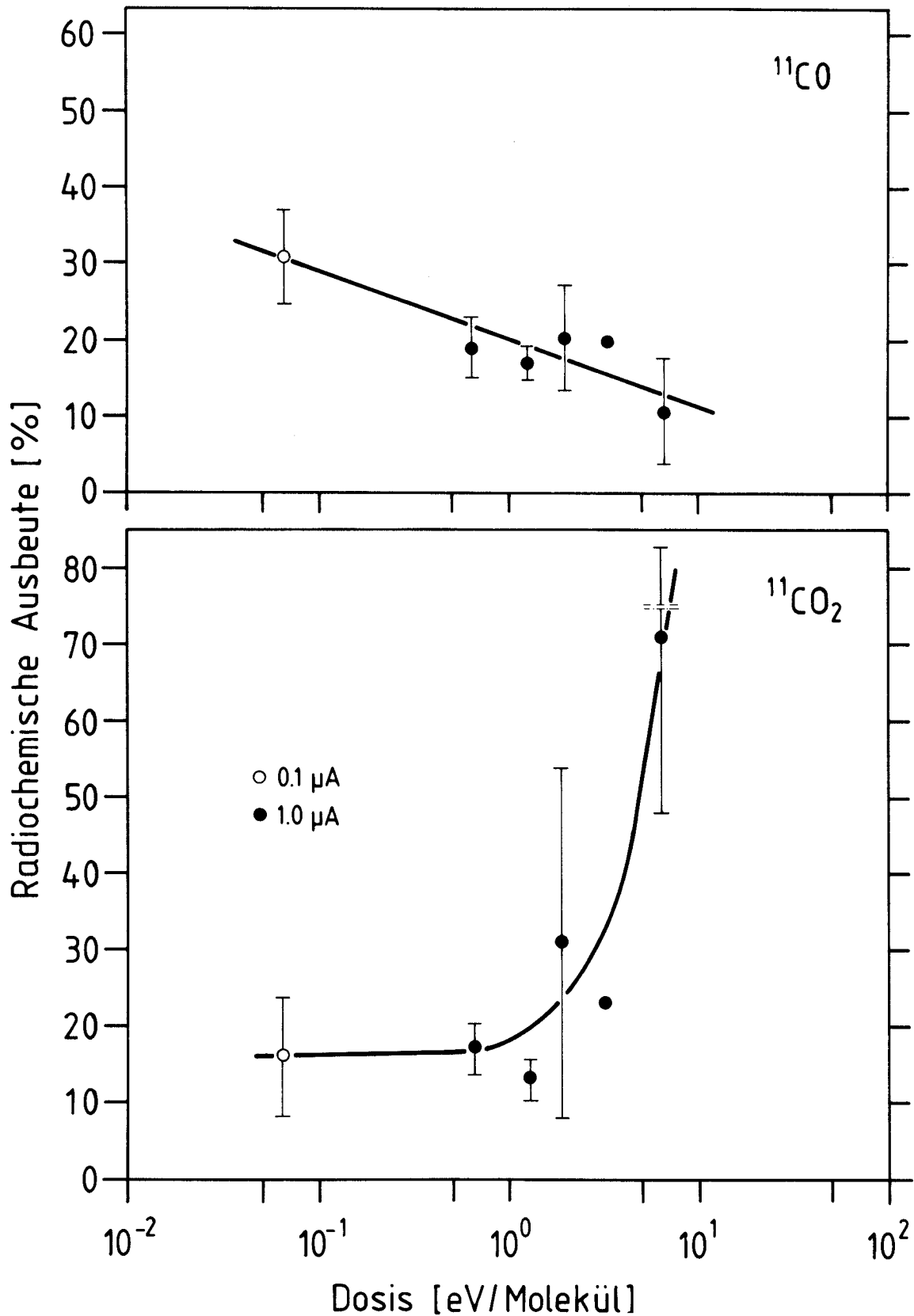


Abb. 11: Dosisabhängigkeit der  $^{11}\text{C}$ -Produkte im System BN-NaF bei einer Bestrahlung mit 13 MeV Protonen mit 0,1 und 1  $\mu\text{A}$  im wassergekühlten Target. Teil II.

reichen bei kleinster Dosis ( $6,5 \cdot 10^{-2}$  eV/Molekül) Werte von 6 % ( $^{11}\text{CHF}_3$ ), 5 % ( $^{11}\text{CH}_2\text{F}_2$ ) und 17 % ( $^{11}\text{CHF}_3$ ). Gemeinsam ist der starke Abfall der Ausbeuten oberhalb einer Dosis von etwa 5 eV/Molekül. Die radiochemische Ausbeuten des  $^{11}\text{CH}_4$  und  $^{11}\text{CF}_4$  sind in Abb. 10 als Summe aufgetragen, da diese Produkte bei den angewandten Säulenbedingungen nicht getrennt werden. Sie durchläuft bei etwa 1 eV/Molekül ein Maximum von ca. 50 % und fällt dann ebenfalls stark ab. Die Ausbeute von  $^{11}\text{CO}$  in Abb. 11 zeigt eine nahezu lineare Abnahme mit zunehmender Dosis, wogegen die Ausbeute des  $^{11}\text{CO}_2$  oberhalb etwa 5 eV/Molekül stark ansteigt und bei hoher Dosis mehr als 70 % der Gesamtaktivität ausmacht.

### 3.1.2. Dosisabhängigkeit der $^{11}\text{C}$ -Produkte im System BN-KCl und BN-NaCl

In diesen Systemen wurden als Produkte die vier  $^{11}\text{C}$ -Chlormethane sowie  $^{11}\text{CH}_4$ ,  $^{11}\text{CO}$  und  $^{11}\text{CO}_2$  gefunden. Abb. 12 zeigt die radiochemische Ausbeute der einzelnen Chlormethane als Funktion der Bestrahlungsdosis. Der Strahlstrom betrug 0,1 bzw. 1  $\mu\text{A}$ . Die Ausbeuten steigen mit Ausnahme der des  $^{11}\text{CH}_3\text{Cl}$  zu niedrigen Dosen an und erreichen bei 0,1 eV/Molekül Werte zwischen 5 und 13 %. Bei einer Dosis zwischen 2 und 4 eV/Molekül sinken die Ausbeuten unter 1 %. Abbildung 13 zeigt die radiochemischen Ausbeuten der vier Chlormethane als Summe zusammen mit denen der drei anderen  $^{11}\text{C}$ -Produkte. Die Ausbeuten an  $^{11}\text{CH}_4$  geht bei einer Dosis um 2 eV/Molekül durch ein Maximum und sinkt oberhalb dieser Dosis ebenfalls auf Werte unter 1 % ab. Offensichtlich stellen wie beim System BN-NaF Dosen um einige eV/Molekül einen "kritischen" Wert für die Radiolyse der Halogenmethane und des Methans dar.

Die Summe der Ausbeuten aller Chlormethane und des Methans beträgt bei niedriger Dosis etwa 50 %.  $^{11}\text{CO}$  zeigt einen linearen Verlauf der Ausbeute mit leicht abnehmender Tendenz zu höheren Dosen. Der  $^{11}\text{CO}_2$  Anteil steigt bei der kritischen

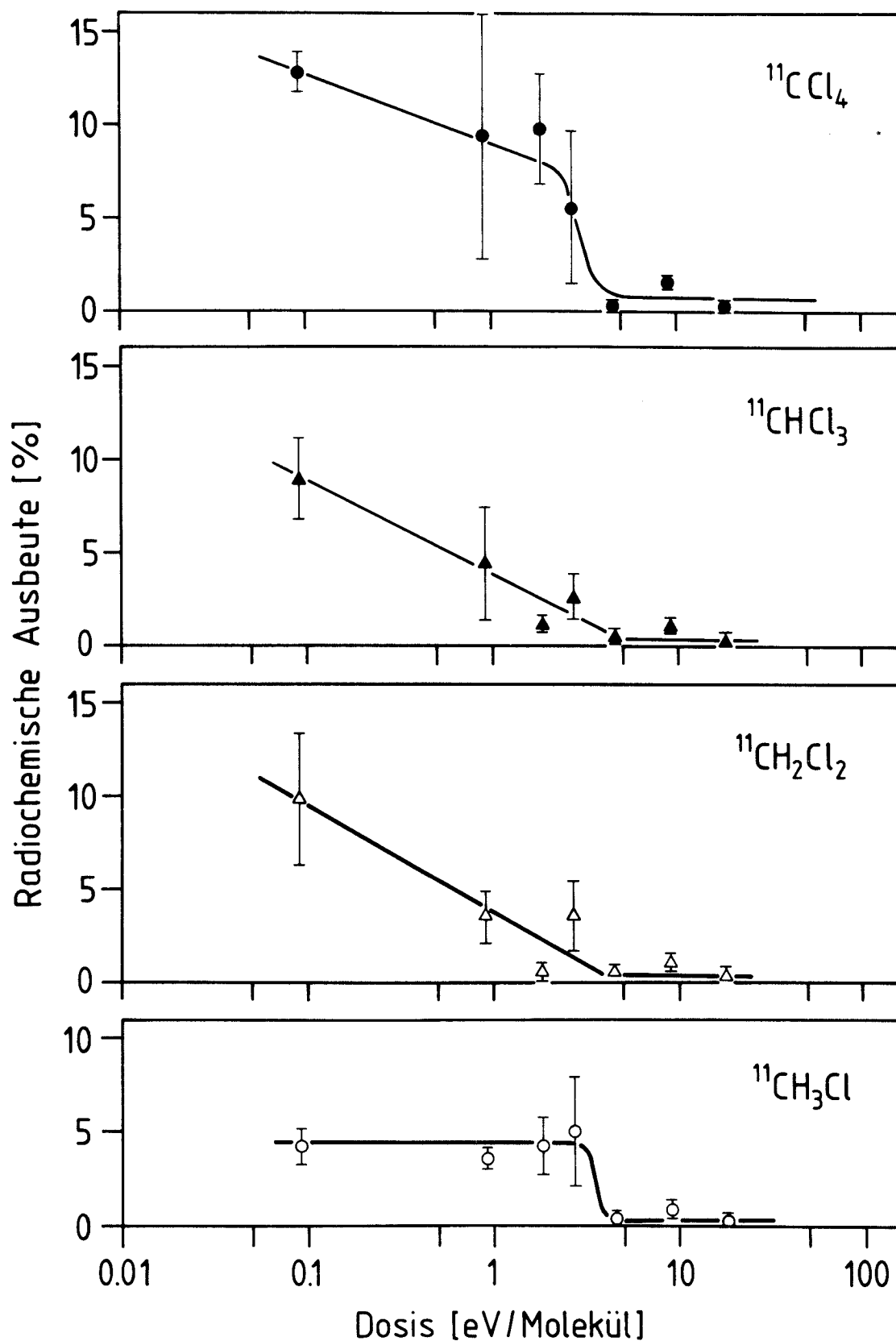


Abb. 12: Dosisabhängigkeit der  $^{11}\text{C}$ -Produkte im System BN-KCl, Teil I, bei einer Bestrahlung mit 13 MeV Protonen im wassergekühlten Target. Strahlstrom bei 0,09 eV/Molekül 0,1  $\mu\text{A}$ , sonst 1  $\mu\text{A}$ .

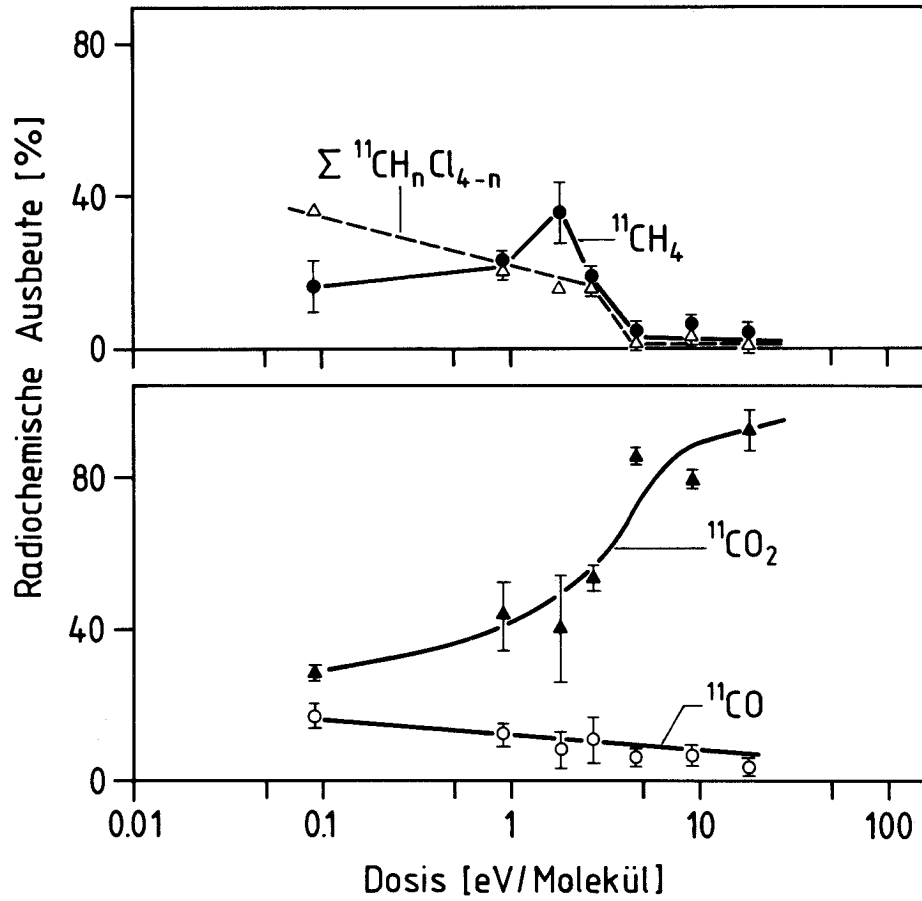


Abb. 13: Dosisabhängigkeit der  ${}^{11}\text{C}$ -Produkte im System BN-KCl, Teil II, bei einer Bestrahlung mit 13 MeV Protonen im wassergekühlten Target. Strahlstrom bei 0,09 eV/Molekül 0,1  $\mu\text{A}$ , sonst 1  $\mu\text{A}$ .

Dosis stark an und erreicht bei hoher Dosis etwa 90 % der gesamten  $^{11}\text{C}$ -Aktivität. Die Verteilung der  $^{11}\text{C}$ -Produkte in NaCl ist nur bei einer Dosis von 2 eV/Molekül untersucht worden. Es wurden  $^{11}\text{CO}$  (15+2 %),  $^{11}\text{CO}_2$  (31+9 %),  $^{11}\text{CH}_4$  (15+7 %),  $^{11}\text{CH}_3\text{Cl}$  (10+6 %),  $^{11}\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2+1 %),  $^{11}\text{CHCl}_3$  (5+3 %) und  $^{11}\text{CCl}_4$  (19+9 %) nachgewiesen. Dies stellt keine signifikante Abweichung von den Werten in KCl dar, so daß der Einfluß der Kationen auf die  $^{11}\text{C}$ -Produktbildung vernachlässigbar ist.

### 3.1.3. $^{11}\text{C}$ -Produkte im System BN-KBr und BN-KI

In Tabelle 14 sind die radiochemischen Ausbeuten der  $^{11}\text{C}$ -Produkte in KBr und KI angegeben. Hauptprodukt ist in allen Fällen  $^{11}\text{CO}_2$  neben einem kleineren Anteil  $^{11}\text{CO}$  und  $^{11}\text{CH}_4$ . Die  $^{11}\text{C}$ -Brommethane wurden maximal nur zu 5 % gebildet und die  $^{11}\text{C}$ -Iodmethane nur zu weniger als 1 %. Für die geringen Ausbeuten könnte unter Umständen eine Zersetzung der Produkte, insbesondere der Iodmethane im Einspritzblock und auf der GC-Säule verantwortlich sein. Allerdings waren die angewandten Bedingungen recht milde, so daß mit einiger Sicherheit geschlossen werden kann, daß diese Produkte sich nicht bilden oder einer radiolytischen Zersetzung im Target unterliegen. Im Gegensatz zu den Alkalichloriden und -fluoriden ist hier schon bei kleiner Dosis die radiochemische Ausbeute des  $^{11}\text{CO}_2$  sehr hoch. In KBr nimmt bei hoher Dosis überraschend die Ausbeute des  $^{11}\text{CH}_4$  zu.  $^{11}\text{CO}$  wird im untersuchten Dosisbereich relativ konstant gebildet.

Tabelle 14: Radiochemische Ausbeute [%] der  $^{11}\text{C}$ -Produkte in den Systemen BN-KBr und BN-KI im wassergekühlten Target

Strahlbe- dingungen $\mu\text{A}$ $\text{s}$	Dosis eV/Molekül	$^{11}\text{CO}$	$^{11}\text{CO}_2$	$^{11}\text{CH}_4$	$^{11}\text{C}$ -Halogen- methane
		%			
BN-KBr					
1    60	1,1	6 $\pm$ 1	83 $\pm$ 1	6 $\pm$ 1	$\leq$ 5
1    120	2,1	10	79	8	$\leq$ 3
1    600	10,7	8 $\pm$ 2	68 $\pm$ 5	22 $\pm$ 4	$\leq$ 2
BN-KI					
1    120	1,1	16 $\pm$ 2	76 $\pm$ 3	8 $\pm$ 2	$\leq$ 1
1    600	11,4	26	69	4	$\leq$ 1

### 3.2. Kernrückstoßimplantation im System BN-LiH

Mit Hilfe der Gaschromatographie (Trennbedingungen vgl. Tab. 10, Nr. 1) konnten im System BN-LiH als gasförmige Produkte  $^{11}\text{CH}_4$  und  $^{11}\text{CO}_2$  identifiziert werden. Die Trennung auf der Anionenaustauschersäule nach dem Lösen der Probe in Wasser und Abtrennen des BN (Tabelle 8, Nr. 3), erlaubte die Zuordnung von Cyanid, Cyanamid und Formiat.  $^{11}\text{C}$ -markierte Kationen wurden nicht gefunden. In Tab. 15 sind die radiochemischen Ausbeuten der  $^{11}\text{C}$ -Hauptprodukte bei verschiedenen Bestrahlungsdosen aufgezeigt. Die zum Teil sehr hohen Fehler sind eventuell in dem hohen Anteil an Verunreinigungen des nur technischen LiH begründet.

Der Vorpeak der Anionentrennung kann  $^{11}\text{C}$ -Produkte enthalten, die weder als Kation noch als Anion vorliegen. Hier kann es sich um Formaldehyd und Methanol handeln. Ihre Ausbeute, sowie

die des  $^{11}\text{CH}_4$  ist in dem untersuchten Dosisbereich relativ konstant. Der Anstieg der Ausbeute des  $^{11}\text{CO}_2$ , das aus der Reaktion mit Sauerstoffverunreinigungen stammen kann, ist oberhalb von 7 eV/Molekül deutlich.  $^{11}\text{CO}$  war nicht nachzuweisen. Die Nebenprodukte, die aus Reaktionen mit dem Stickstoff des BN erklärt werden können (Cyanamid  $7\pm 5$  % und Cyanid  $4\pm 3,5$  %) besitzen einen konstanten Anteil an der Gesamtaktivität. Als weiteres Nebenprodukt entsteht Formiat mit einer Ausbeute von ca. 1 %.

Tabelle 15: Radiochemische Ausbeuten der  $^{11}\text{C}$ -Produkte im System BN-LiH in [%] der Gesamtaktivität bei einer Bestrahlung mit 13 MeV Protonen im wassergekühlten Target.

Bestahlungsbedingungen		Dosis eV/Molekül	$^{11}\text{CH}_4$	$^{11}\text{CO}_2$	Vorpeak	Cyanamid	Cyanid	Formiat
$\mu\text{A}$	s		%					
1	600	1,3	62	-	31	2	2	2
5	600	6,5	$60\pm 30$	-	$26\pm 18$	$7\pm 5$	$7\pm 5$	$0,8\pm 0,3$
10	600	13,2	$55\pm 2$	4,5	$28\pm 4$	$6\pm 3$	$4\pm 3$	$1,3\pm 0,1$
10	1200	26,4	$50\pm 25$	$14\pm 9$	$19\pm 10$	$11\pm 3$	$3\pm 1$	$0,6\pm 0,2$

### 3.3. Das System $\text{LiNH}_2$

Die Gasphase wurde nicht näher untersucht, da deren Aktivitätsanteil weniger als 1 % betrug. Die auf Kationen- und Anionenaustauschersäulen (Tab. 8, Nr. 1 und 3) erhaltenen radiochemischen Ausbeuten der  $^{11}\text{C}$ -Produkte nach dem Auflösen der Probe sind in Abb. 14 gegen die Bestrahlungsdosis bei zwei verschiedenen Strahlströmen (1 und 5  $\mu\text{A}$ ) aufgetragen. Nicht aufgeführt ist die Guanidinausbeute, die in einigen Fällen lediglich 0,5 % betrug. Unter Vorpeak ist der Anteil aufgetragen, der auf beiden Chromatographiesäulen keine

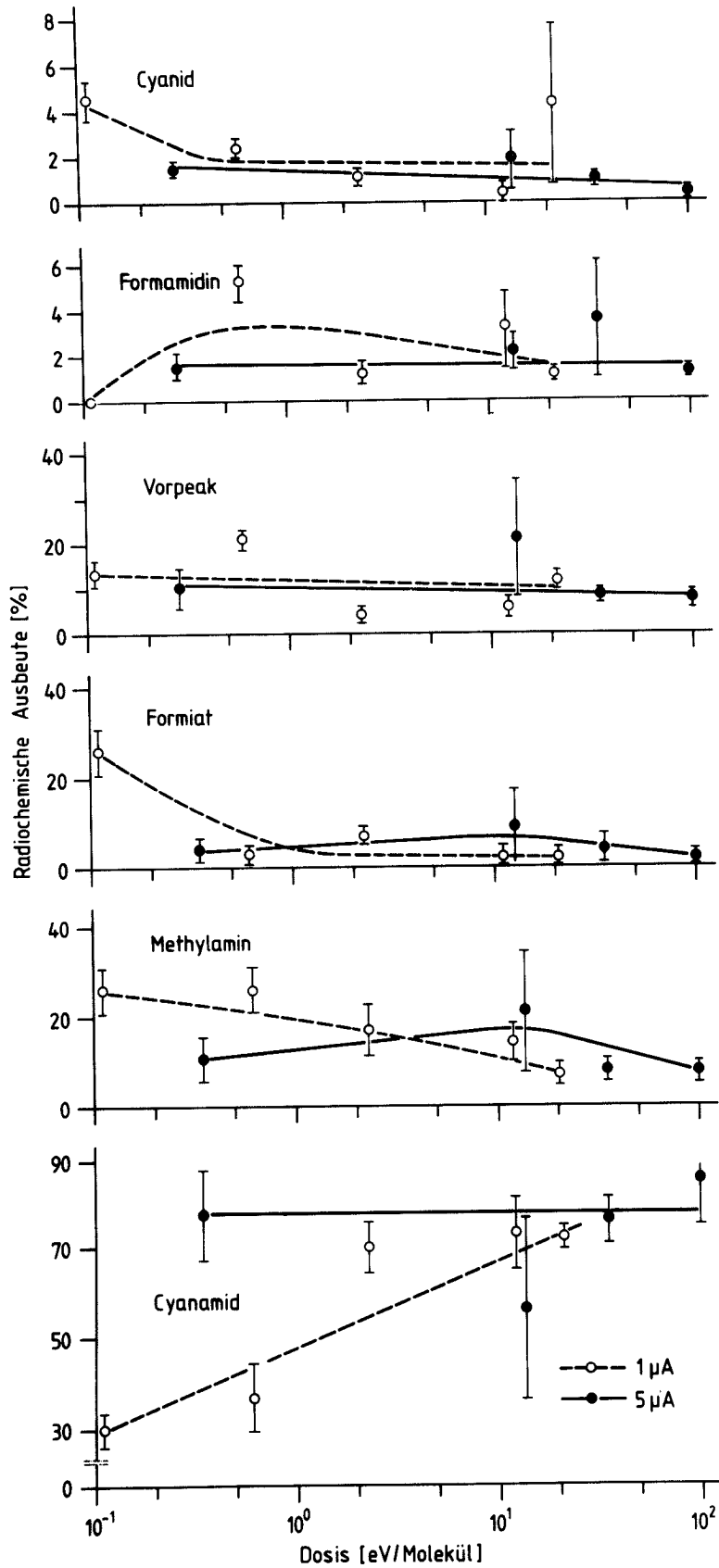


Abb. 14: Dosisabhängigkeit der  $^{11}\text{C}$ -Produkte im System  $\text{LiNH}_2$  bei einer Bestrahlung mit 13 MeV Protonen (Strahlstrom 1 und 5  $\mu\text{A}$ ) im wassergekühlten Target.

Retention besitzt, also Substanzen wie Formaldehyd, Formamid und Methanol zugeschrieben werden kann. Der prozentuale Anteil dieses Vorpeaks beträgt im Mittel 10 %. Eine Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis konnte nicht eindeutig festgestellt werden.  $^{11}\text{C}$ -Cyanid und  $^{11}\text{C}$ -Formamidin stellen mit Ausbeuten unter 5 % Nebenprodukte dar und zeigen bei beiden Dosisleistungen keine signifikante Abhängigkeit von der Dosis. Zu beachten ist hier die gespreizte Skaleneinteilung.

Bei der kleinsten Dosis (0,1 eV/Molekül) werden die Hauptprodukte  $^{11}\text{C}$ -Methylamin,  $^{11}\text{C}$ -Formiat und  $^{11}\text{C}$ -Cyanamid zu gleichen Anteilen (25 - 30 %) gebildet. Das Formiat wird wahrscheinlich durch Reaktionen mit dem Sauerstoffanteil des Targetmaterials, das nur technische Qualität besaß, hervorgerufen. Seine Ausbeute sinkt bei höherer Dosis und Dosisleistung auf ca. 3 % ab und bleibt dann konstant.

Die Ausbeute von  $^{11}\text{C}$ -Methylamin nimmt zu höheren Dosen nur leicht ab. Auch zeigt sich keine signifikante Abhängigkeit von der Dosisleistung.  $^{11}\text{C}$ -Cyanamid stellt das Hauptprodukt bei hoher Dosis und Dosisleistung dar. Es erreicht ab etwa 20 eV/Molekül einen Sättigungswert von 80 %. Der starke Anstieg der Ausbeute bei kleiner Dosisleistung (1  $\mu\text{A}$  Strahlstrom) korrespondiert mit der Abnahme der Ausbeuten von Cyanid, Formiat und Methylamin.

#### 3.4. Das System $\text{NH}_3$ fest (77 K)

In Abbildung 15 sind die radiochemischen Ausbeuten der  $^{11}\text{C}$ -Produkte: Methan, Formamidin, Guanidin, Methylamin und die im Vorpeak enthaltenen Substanzen (möglich sind u.a. Formaldehyd, Formamid, Harnstoff und Methanol) für zwei Bestrahlungsdosen (1 und 5  $\mu\text{A}$ ) dargestellt.

Die Trennung der Produkte erfolgte über Kationen- und Anionenaustauschersäulen (Tab. 8, Nr. 1 und Nr. 3). Die Gasphase wurde gaschromatographisch untersucht (Tab. 10, Nr. 1) und enthielt ausschließlich  $^{11}\text{CH}_4$ .

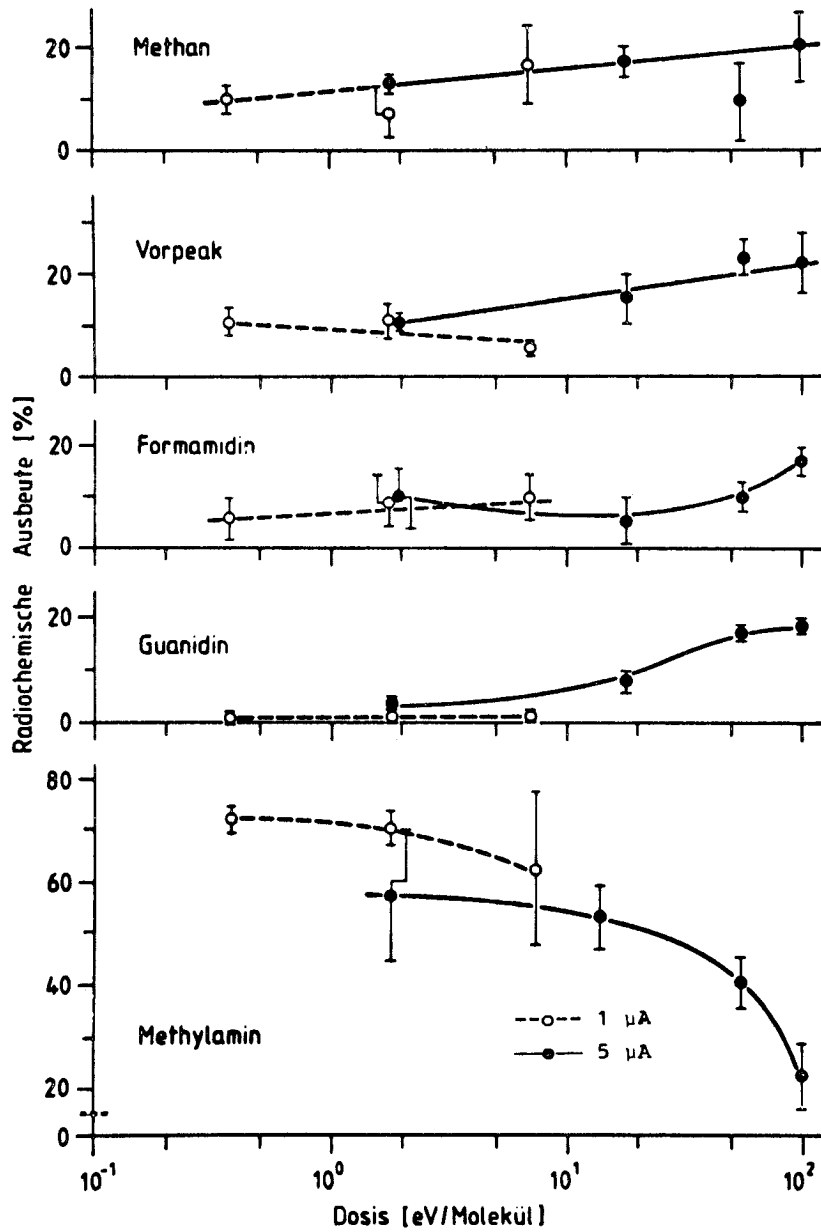


Abb. 15: Dosisabhängigkeit der  $^{11}\text{C}$ -Produkte im System  $\text{NH}_3$  fest (77 K) bei einer Bestrahlung mit 13 MeV Protonen mit 1 und 5  $\mu\text{A}$  im fl.  $\text{N}_2$  Kryostat.

Als Nebenprodukt wurde in diesem System Cyanamid bei niedrigster Dosis zu 0,9 % gebildet und stieg dann bei höheren Dosen auf  $3\pm 1,5$  % an. Auch  $^{11}\text{C}$ -Cyanid konnte in einigen Fällen nur mit einem Aktivitätsanteil unter 1 % nachgewiesen werden. Diese beiden Produkte sind in Abb. 15 nicht aufgeführt.

Bei niedriger Dosis und Dosisleistung ist  $^{11}\text{C}$ -Methylamin mit 72 % das Hauptprodukt. Bei gleichbleibender Dosisleistung (1  $\mu\text{A}$ ) und steigender Dosis nimmt die Methylaminausbeute ab. Dieser Trend setzt sich bei höherer Dosisleistung fort.  $^{11}\text{CH}_4$  wird bei kleiner Dosis zu etwa 10 % gebildet und nimmt über den Dosisbereich nur leicht zu. Eine stärker zunehmende Tendenz mit der Dosis zeigen Vorpeak,  $^{11}\text{C}$ -Formamidin und  $^{11}\text{C}$ -Guanidin.

Tabelle 16:  $^{11}\text{C}$ -Produktausbeuten im System  $\text{NH}_3$  fest, das im fl.  $\text{N}_2$  Kryostaten mit einer Protonendosis von 150 eV/Molekül und variierteter Dosisleistung bestrahlt wurde.

Strahlstrom	radiochemische Ausbeute %					
$\mu\text{A}$	Vorpeak	Methylamin	Formamidin	Guanidin	Cyanamid	Methan
5	$22\pm 6$	$22\pm 7$	$17\pm 6$	$18\pm 1$	-	20
10	$37\pm 4$	$26\pm 7$	$13\pm 1$	$20\pm 5$	-	$5\pm 2$
20	$18\pm 7$	$47\pm 10$	$15\pm 5$	$10\pm 6$	$4\pm 2$	$6\pm 2$
30	$15\pm 6$	$52\pm 2$	$8\pm 5$	$9\pm 3$	$3\pm 1$	$13\pm 1$

Tabelle 16 gibt die Ausbeuten bei höherer Dosisleistung (Strahlströme von 5 bis 30  $\mu\text{A}$ ) und einer Dosis von 150 eV/Molekül wieder.  $^{11}\text{C}$ -Methylamin zeigt dabei eine mit der Dosisleistung zunehmende Tendenz, während  $^{11}\text{C}$ -Methan und  $^{11}\text{C}$ -Formamidin relativ konstant bleiben und der Vorpeak und  $^{11}\text{C}$ -Guanidin abnehmen. Dieses kann unter anderem auf die bei hoher Dosisleistung erhebliche thermische Belastung des geforenen Gases zurückgeführt werden, die zu einem partiellen Schmelzen führen kann.

### 3.5. Das System $\text{NH}_4\text{X}$ (X=F, Cl, Br, I)

#### 3.5.1. Abhängigkeit der $^{11}\text{C}$ -Produkte von den Auflösebedingungen und der Bestrahlungstemperatur

Um feststellen zu können, ob die  $^{11}\text{C}$ -Produkte in kristallinen Ammoniumhalogeniden durch das Auflösen der Proben in Wasser verändert werden, wurden einige Versuche durchgeführt, die Proben wasserfrei, d.h. in einem aprotischen, polaren Lösungsmittel aufzuarbeiten. Die bestrahlten Salze wurden in Dimethylsulfoxid gelöst und über eine Kationenaustauschersäule, die mit 0,5 M  $\text{NH}_4\text{Ac}$  Lösung in DMSO eluiert wurde, getrennt (Tabelle 8, Nr. 8). In Tabelle 17 sind diese radiochemischen Ausbeuten für Bestrahlungen mit 1  $\mu\text{A}$  für 300 s (Dosen zwischen 3,5 und 9,2 eV/Molekül) mit denen verglichen, die beim Auflösen in Wasser gemessen wurden [23]. Man sieht, daß innerhalb der Fehlergrenzen die radiochemischen Ausbeuten der Hauptprodukte in  $\text{H}_2\text{O}$  und in DMSO gleich groß sind. Hieraus kann man schließen, daß die Hauptprodukte,  $^{11}\text{C}$ -Methylamin,  $^{11}\text{C}$ -Formamidin und  $^{11}\text{C}$ -Guanidin in allen Ammoniumhalogeniden schon im Festkörper gebildet werden und beim Auflösen nicht mehr weiter reagieren. Dies steht im Einklang mit den Untersuchungen über  $^{14}\text{C}$ -Rückstoßatome in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{Br}$  [66], wo keine wesentliche Veränderung der Produktspektren bei Variation der Auflösebedingungen (pH-Wert) gefunden wurde. Die Ausbeuten der Halogenmethane sowie der Anionen (Formiat, Cyanid, Cyanamid) sind in der Spalte "andere Produkte" zusammengefaßt. Diese Substanzen konnten mit dem DMSO-Eluens nicht aufgetrennt werden und wurden im Vorpeak eluiert. Der Vorpeak enthielt ebenfalls die Verbindungen, die bei der wässrigen Aufarbeitung nicht als Ionen vorlagen. Somit ist es nicht auszuschließen, daß ungeladene  $^{11}\text{C}$ -Produkte durch Reaktionen mit Wasser oder DMSO verändert werden. Insbesondere sei hier auf die Möglichkeit hingewiesen, daß Methylenimin und Methylendiamin zu Formaldehyd hydrolysiert werden können.

Bestrahlungen der Ammoniumhalogenide wurden bei zwei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, im wassergekühlten Target (s. Abschnitt 2.2.1.) und im Kryostaten (s. Abschnitt 2.2.2.)

Tabelle 17:  $^{11}\text{C}$ -Produktausbeuten in [%] der Gesamtaktivität bei Bestrahlung mit 13 MeV Protonen 1  $\mu\text{A}$  5 min, im wassergekühlten Target. Aufarbeitung in  $\text{H}_2\text{O}$  und DMSO.

Substanz	Dosis eV/Molekül	Lösungs- mittel	Methylamin	Formamidin	Guanidin	andere Prod.
$\text{NH}_4\text{F}$	3,5	DMSO	58	23	-	19
		$\text{H}_2\text{O}$	$57^{+1}$	$19^{+1}$	$0,7^{+0,2}$	$21^{+3}$
$\text{NH}_4\text{Cl}$	4,2	DMSO	$68^{+10}$	-	-	$32^{+10}$
		$\text{H}_2\text{O}$	$69^{+4}$	-	-	$25^{+4}$
$\text{NH}_4\text{Br}$	6,2	DMSO	$24^{+2}$	$26^{+3}$	-	$48^{+2}$
		$\text{H}_2\text{O}$	$20^{+4}$	$24^{+4}$	-	$45^{+4}$
$\text{NH}_4\text{I}$	9,2	DMSO	$16^{+2}$	$16^{+2}$	$18^{+8}$	$50^{+4}$
		$\text{H}_2\text{O}$	$17^{+3}$	$15^{+6}$	$10^{+2}$	$46^{+5}$

Tabelle 18: Abhängigkeit der <sup>11</sup>C-Produktausbeuten von der Bestrahlungstemperatur bei hoher und niedriger Dosisbelastung (RT: wassergekühltes Target, TT: flüssig N<sub>2</sub>-gekühltes Target)

Substanz	Dosis (eV/Molekül)	% radiochemische Ausbeute									
		Methylamin		Formamidin		Guanidin		Cyanamid		andere Produkte	
		RT	TT	RT	TT	RT	TT	RT	TT	RT	TT
NH <sub>4</sub> F	6,9 10 <sup>-3</sup>	24+1	22+13	39+1	19+13	-	-	-	-	37+5	59+11
NH <sub>4</sub> Cl	8,3 10 <sup>-3</sup>	73+3	63+8	-	2+2	-	-	-	-	22+1	34+9
	1,7 10 <sup>1</sup>	39+6	79+2	7+2	1+1	-	-	-	-	41+2	2+1
	5,0 10 <sup>1</sup>	36+2	84+1	8+1	2+1	-	-	-	-	34+5	2+1
NH <sub>4</sub> Br	1,2 10 <sup>-2</sup>	40+9	58+2	8+5	5+1	-	-	-	-	40+5	34+4
	2,5 10 <sup>1</sup>	10+1	22+2	14+2	30+3	19+4	7+4	43+1	25+1	3+1	3+1
	7,5 10 <sup>1</sup>	10+1	22+2	21+1	27+2	8+1	7+1	41+4	31+2	8+3	3+1
NH <sub>4</sub> I	3,1 10 <sup>-2</sup> *	17+2	39+9	10+2	7+7	-	-	11	6+3	28+5	30+13
	3,7 10 <sup>1</sup>	13+1	18+4	5+1	25+1	54+10	36+7	10+3	5+2	1+1	8+2
	1,1 10 <sup>2</sup>	6+1	30+3	1+1	29+3	64+3	21+1	7+1	5+1	2+1	3+1

\* Weitere Produkte CH<sub>3</sub>I bei RT: 14+4 %; Peak "X" (wahrscheinlich ein Jodstickstoffkation) bei RT: 20+5 %, bei TT: 18+3 %.

bei 77 K. Dabei wurden zum einen sehr kleine und zum anderen hohe Dosisbelastungen gewählt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 18 zusammengestellt. Für die niedrige Dosisbelastung gilt, daß die Ausbeuten des Vorpeaks im  $\text{NH}_4\text{F}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bei tiefer Temperatur zunehmen, während die der beiden anderen Halogenide gleich bleiben. Das Hauptprodukt  $^{11}\text{C}$ -Methylamin wird bei tiefer Temperatur zunehmend in  $\text{NH}_4\text{Br}$  und besonders im  $\text{NH}_4\text{I}$  gebildet. Cyanamid- und Formamidinausbeuten nehmen bei tiefer Temperatur in allen Systemen ab.

Bei hoher Dosisbelastung unterliegen alle Produkte einem starken Temperatureffekt. Dies muß mit dem Dosisleistungseffekt verglichen werden, der weiter unten für die einzelnen Systeme aus der graphischen Darstellung der Dosisabhängigkeiten ersichtlich ist. Dieser Temperatureffekt bewirkt, daß durch eine tiefere Bestrahlungstemperatur insbesondere die Ausbeuten des  $^{11}\text{C}$ -Methylamins im  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , des  $^{11}\text{C}$ -Cyanamids im  $\text{NH}_4\text{Br}$  und des  $^{11}\text{C}$ -Guanidins im  $\text{NH}_4\text{I}$  so verändert werden, daß die Auswirkungen einer höheren Dosisleistung wieder kompensiert werden. Das bedeutet, eine höhere Dosisleistung bewirkt eine Veränderung der  $^{11}\text{C}$ -Produkte durch thermische Reaktionen im Target.

### 3.5.2. Dosisabhängigkeit der $^{11}\text{C}$ -Produkte in System $\text{NH}_4\text{F}$

In Abb. 16 sind die radiochemischen Ausbeuten der  $^{11}\text{C}$ -Produkte in Prozent der Gesamtaktivität in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis für drei verschiedene Dosisleistungen (Strahlströme 0,01, 1 und 5  $\mu\text{A}$ ) angegeben. Der Anteil unter Vorpeak enthielt Substanzen, die auf den verwendeten Kationen- und Anionenaustauschersäulen (Tabelle 8, Nr. 1 und Nr. 2) keine Retention besitzen. Es kann sich hier um die Fluormethane, Methanol, Harnstoff, Formaldehyd und Formamid handeln. Die Gasaktivität betrug weniger als 1 % mit Ausnahme der Bestrahlung bei höchster Dosis und Dosisleistung, wo deren Anteil  $15 \pm 2$  % betrug. Hauptprodukte in diesem System sind bei niedrigster Dosis und Dosisleistung  $^{11}\text{C}$ -Methylamin (24 %) und  $^{11}\text{C}$ -Formamidin (39 %). Der Rest (38 %) entfällt auf die Produkte im Vorpeak. Als Nebenprodukt wurde  $^{11}\text{C}$ -Guanidin (< 1 %) nachgewiesen. Mit zu-

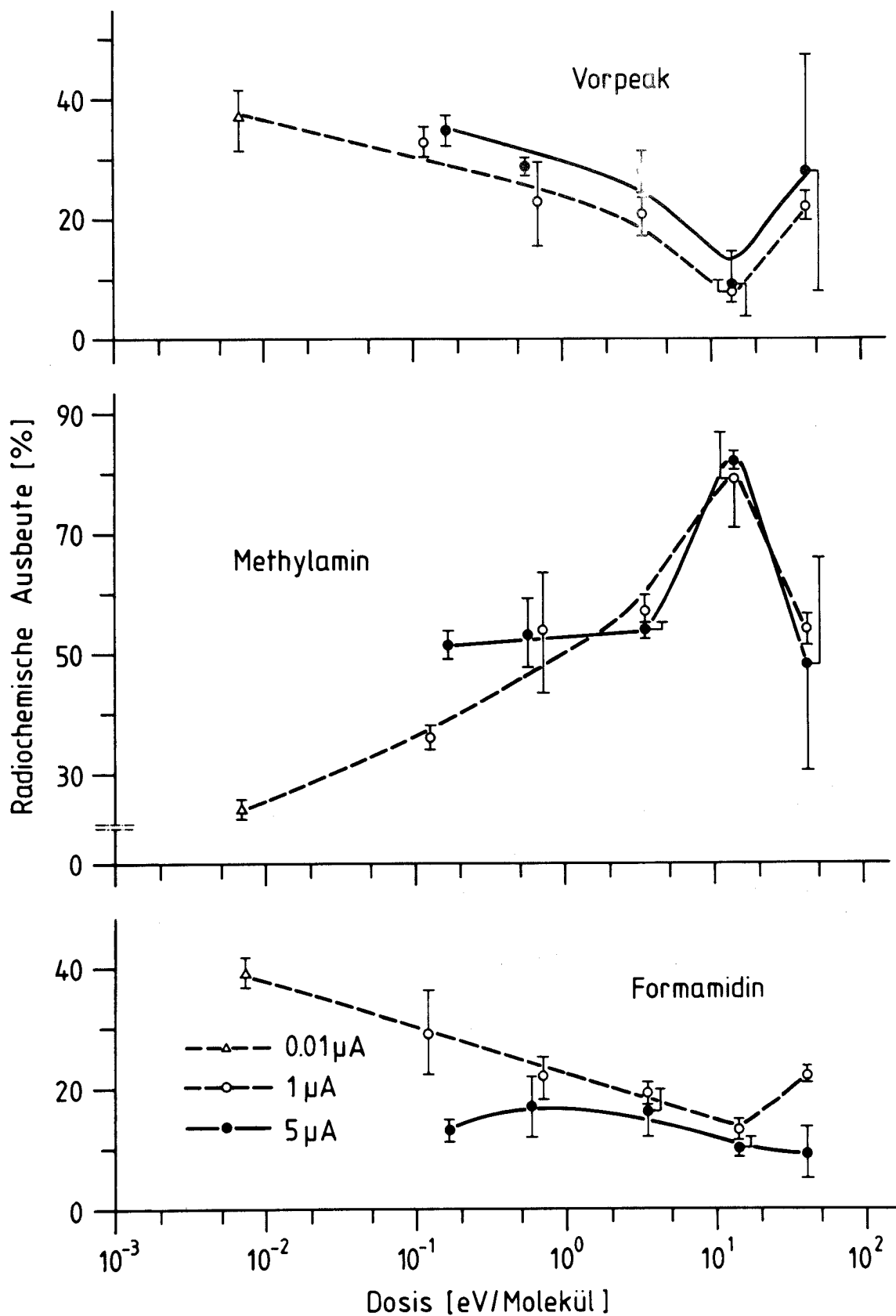


Abb. 16: Dosisabhängigkeit der  $^{11}\text{C}$ -Produkte im System  $\text{NH}_4\text{F}$  bei einer Bestrahlung mit 13 MeV Protonen mit 0,01 , 1 und 5  $\mu\text{A}$  im wassergekühlten Target.

nehmender Dosis wird die Methylaminausbeute stark erhöht, in dem Maße, wie Formamidin und der Vorpeak an Bedeutung verlieren. Bei ca. 15 eV/Molekül tritt ein Maximum der Methylaminausbeute auf. Im Zusammenhang mit der zum letzten Meßpunkt ansteigenden Gasaktivität, kann dieses Verhalten auf eine thermische Zersetzung des  $\text{NH}_4\text{F}$  bei noch höheren Dosen hindeuten.

### 3.5.3. Dosisabhängigkeit der $^{11}\text{C}$ -Produkte im System $\text{NH}_4\text{Cl}$

Die Ausbeuten der  $^{11}\text{C}$ -Produkte in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sind in Abb. 17 in Abhängigkeit von der Dosis für drei verschiedene Dosisleistungen (Strahlstrom 0,01, 1 und 5  $\mu\text{A}$ ) aufgetragen. Der Vorpeak kann wiederum Produkte enthalten, die auf dem verwendeten Kationen- und Anionenaustauscher (Tabelle 8, Nr. 1 und Nr. 3) keine Retention aufweisen. Dies können hier Formaldehyd, Formamid, Methanol, Harnstoff und die Chlormethane sein (vgl. auch [23]). Das Hauptprodukt ist hier  $^{11}\text{C}$ -Methylamin. Die Ausbeute ist für die niedrigen Dosisleistungen (Strahlstrom 0,01 und 1  $\mu\text{A}$ ) zwischen 70 und 80 % konstant über den ganzen Dosisbereich. Bei höherer Dosisleistung (5  $\mu\text{A}$ ) sinkt diese Ausbeute jedoch auf Werte um 40 % ab. Gleichzeitig nimmt die Gasaktivität für diese Meßpunkte (ansonsten < 1 %) auf etwa 10 % zu. Der deutliche Dosisleistungseffekt der Methylaminausbeute und der dazu spiegelbildliche Verlauf der Ausbeuten des Vorpeaks, wird durch eine Temperaturerniedrigung während der Bestrahlung unterdrückt (vgl. Tab. 18). Eine wahrscheinliche Erklärung ist, daß das  $\text{NH}_4\text{Cl}$  einer thermischen Zerstörung unterliegt. Als Nebenprodukt wurde  $^{11}\text{C}$ -Formamidin gefunden, das bei kleiner Dosisleistung weniger als 1 % ausmacht und bei hoher Dosisleistung und Dosis bis zu 7 % gebildet wird.

### 3.5.4. Dosisabhängigkeit der $^{11}\text{C}$ -Produkte im System $\text{NH}_4\text{Br}$

Die Produktausbeuten in  $\text{NH}_4\text{Br}$  sind in Abbildung 18 in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis für drei verschiedene Dosisleistungen dargestellt. Als  $^{11}\text{C}$ -Produkte wurden Guanidin, Cyanamid, Formamidin und Methylamin bei der Auftrennung über Kationen- und Anionenaustauscher (Tabelle 8, Nr. 1 und Nr. 3) gefunden. Der Vorpeak enthält  $^{11}\text{C}$ -Produkte wie Formaldehyd, Formamid und Methanol sowie die Brommethane, vgl. [23]. Die

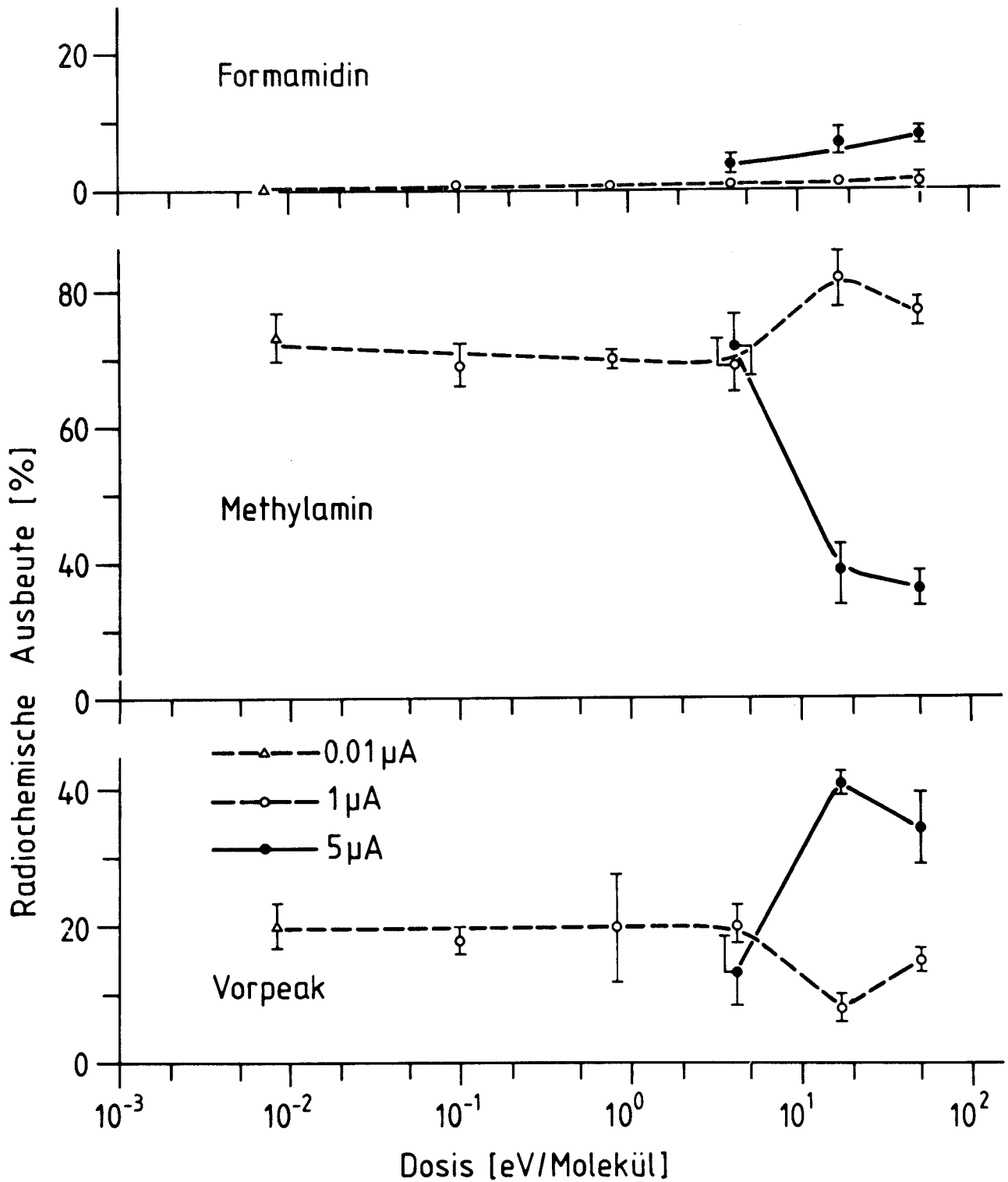


Abb. 17: Dosisabhängigkeit der  $^{11}\text{C}$ -Produkte im System  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bei einer Bestrahlung mit 13 MeV Protonen mit 0,01 , 1 und 5 µA im wassergekühlten Target.

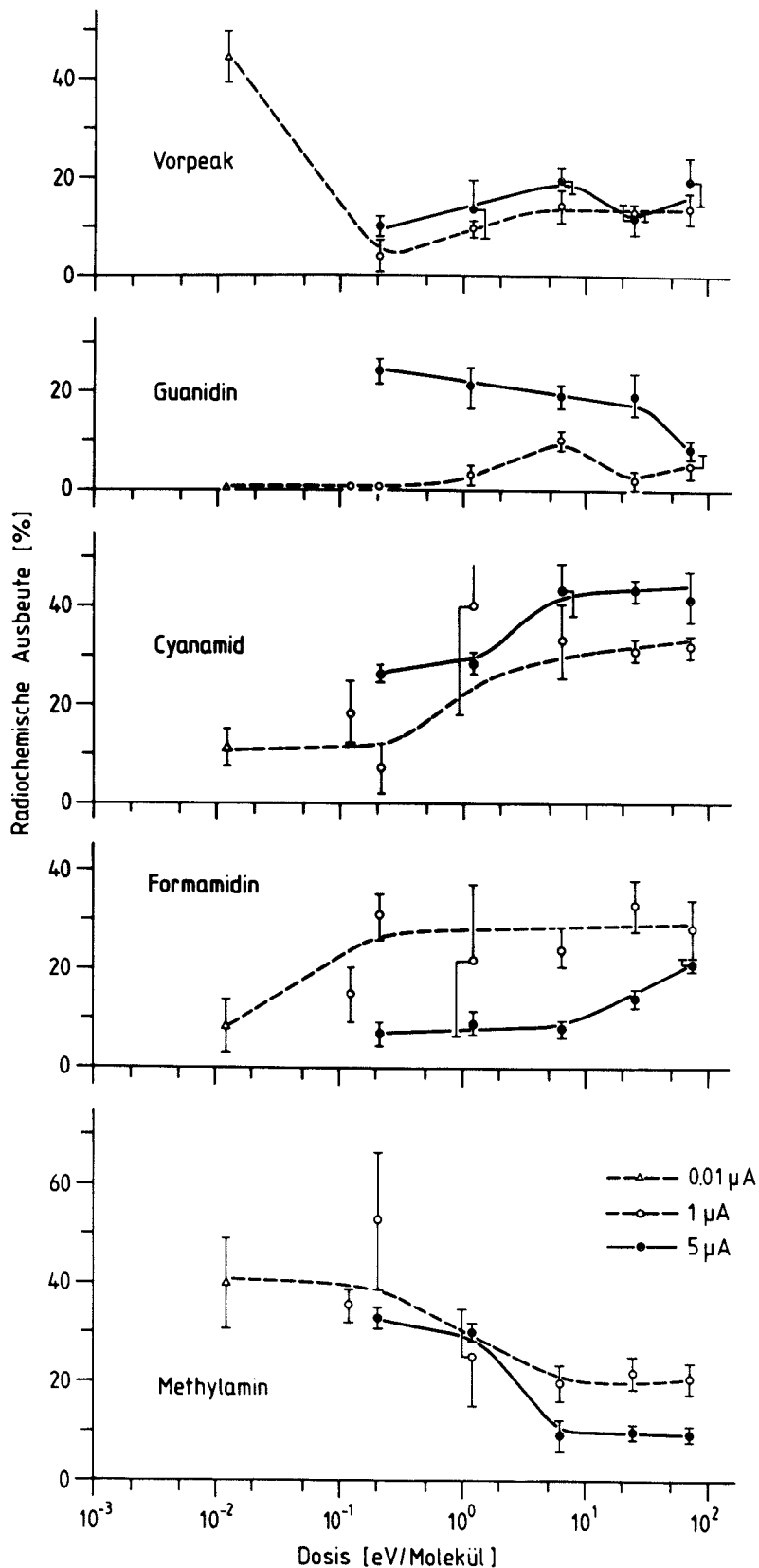


Abb. 18: Dosisabhängigkeit der  $^{11}\text{C}$ -Produkte im System  $\text{NH}_4\text{Br}$  bei einer Bestrahlung mit 13 MeV Protonen mit 0,01 , 1 und 5  $\mu\text{A}$  im wassergekühlten Target

Gasaktivität betrug in allen Fällen weniger als 1 % mit Ausnahme der höchsten Dosis und Dosisleistung wo ein Wert von  $5 \pm 2$  % bestimmt wurde. Bei kleiner Dosis sind die unter Vorpeak zusammengefaßten  $^{11}\text{C}$ -Produkte und das  $^{11}\text{C}$ -Methylamin die Hauptprodukte mit Ausbeuten von jeweils ca. 40 %. Auch  $^{11}\text{C}$ -Cyanamid und  $^{11}\text{C}$ -Formamidin treten bei kleiner Dosis mit etwa 10 % Ausbeute auf. Während die Methylaminausbeute mit steigender Dosis und Dosisleistung bis zu einem Wert von etwa 10 % stetig abnimmt, zeigt der Vorpeak nach einer schnellen Abnahme zu hohen Dosen hin wieder eine leichte Zunahme. Das Ausbeuteverhalten von Cyanamid bildet ein Spiegelbild zu dem von Methylamin.

Ähnliches ist für das Paar Guanidin und Formamidin im Falle der hohen Dosisleistung zu beobachten. Die Ausbeute des  $^{11}\text{C}$ -Guanidin nimmt bei kleiner Dosisleistung mit der Dosis zu, bei hoher Dosisleistung aber ab. Bemerkenswert ist, daß bei Guanidin und Cyanamid die höhere Dosisleistung eine höhere Ausbeute bewirkt, wogegen die Ausbeuten an Methylamin und Formamidin dadurch herabgesetzt werden. Das Hauptprodukt bei hoher Dosis und Dosisleistung im  $\text{NH}_4\text{I}$  ist Cyanamid mit etwa 40 %.

### 3.5.5. Dosisabhängigkeit der $^{11}\text{C}$ -Produkte im System $\text{NH}_4\text{I}$

In Abbildung 19 sind die Ausbeuten der  $^{11}\text{C}$ -Produkte in  $\text{NH}_4\text{I}$  in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis für drei verschiedene Dosisleistungen aufgezeichnet. Die Auftrennung von  $^{11}\text{C}$ -Methylamin,  $^{11}\text{C}$ -Formamidin,  $^{11}\text{C}$ -Cyanamid und  $^{11}\text{C}$ -Guanidin erfolgte über Kationen- und Anionenaustauscher (Tabelle 8, Nr. 1 und Nr. 3). Unter "Vorpeak" sind hier  $^{11}\text{C}$ -Produkte wie Formaldehyd, Formamid, Harnstoff, Methanol und die Iodmethane zusammengefaßt. Hauptprodukte bei kleinster Dosis sind hier  $^{11}\text{C}$ -Methylamin (17 %),  $^{11}\text{C}$ -Formamidin (10 %), und die Produkte unter dem Vorpeak, wie  $^{11}\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^{11}\text{CH}_3\text{OH}$  und insbesondere Iodmethan (ca. 10-15 %), vgl. [23]. Der Kurvenverlauf der Ausbeute des Vorpeaks geht bei Erhöhung der Dosis durch ein Minimum, das bei derselben Dosis auftritt, bei der schwach ausgeprägte Maxima in der Methylamin-, Formamidin- und Guanidinausbeute zu erkennen sind. Ein deutlicher Dosisleistungseffekt ist nur bei

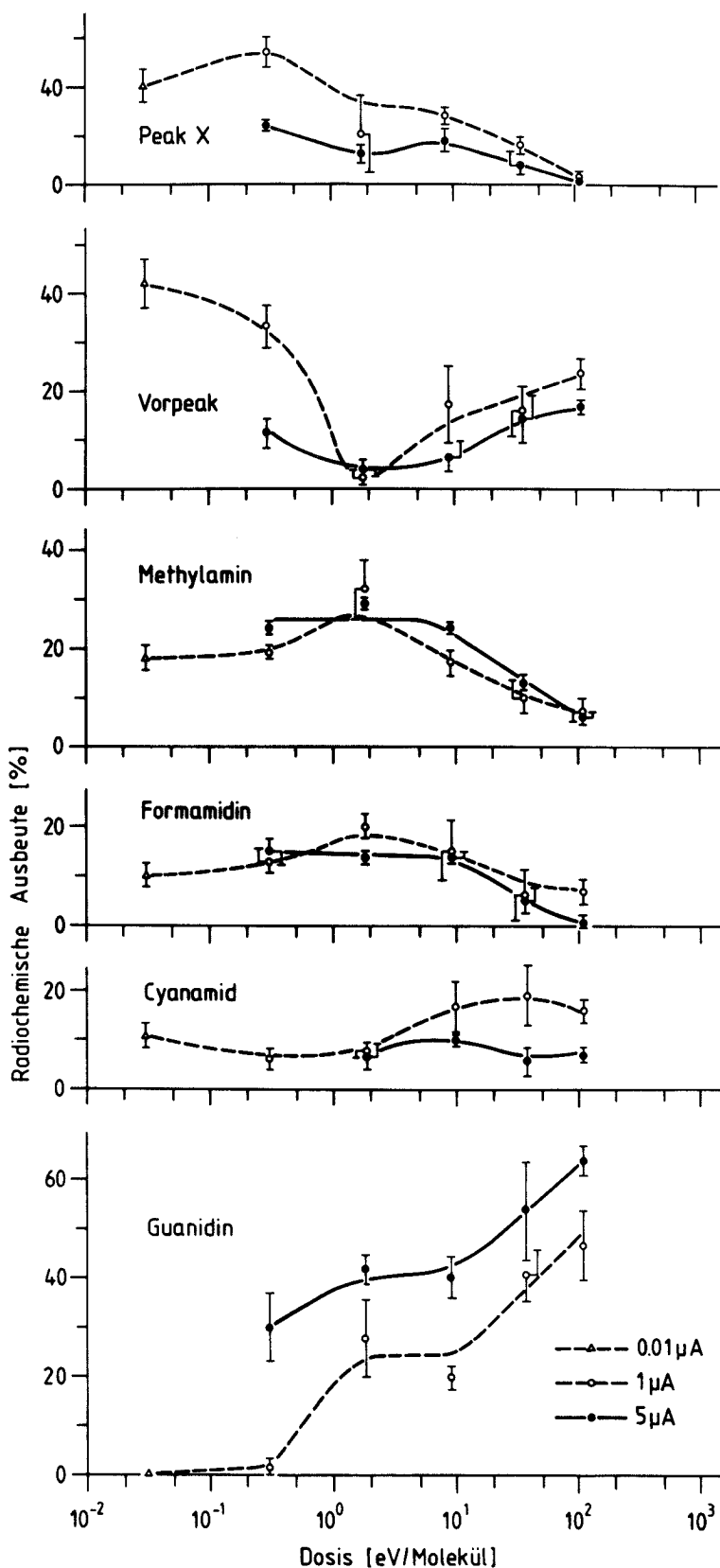


Abb. 19: Dosisabhängigkeit der  $^{11}\text{C}$ -Produkte im System  $\text{NH}_4\text{I}$  bei einer Bestrahlung mit 13 MeV Protonen mit 0,01, 1 und 5  $\mu\text{A}$  im wassergekühlten Target.

der  $^{11}\text{C}$ -Cyanamidausbeute - höhere Dosisleistung verringert die Ausbeute - und der Guanidinausbeute - höhere Dosisleistung erhöht die Ausbeute - festzustellen. Die  $^{11}\text{C}$ -Guanidinausbeute steigt von null bei kleiner Dosis bis zu 65 % bei hoher Dosis und Dosisleistung an. Es ist somit das hauptsächlichliche Radiolyseprodukt.

Weiterhin wurde ein Peak gefunden (Peak X in Abb. 19), der nicht zugeordnet werden konnte, bei dem es sich aber, da er nur im  $\text{NH}_4\text{I}$  auftritt und sich wie ein Kation mit etwas größerer Retention als das Formamidinium auf der Kationenaustauschersäule verhält, um eine Iod-Stickstoff-Kohlenstoffverbindung handeln sollte. Dies kann zum Beispiel Iodformamidin sein [135]. Diese Verbindung wird bei kleiner Dosis zu 40 % gebildet und nimmt dann mit höherer Dosis und Dosisleistung auf 1-2 % ab.

### 3.5.6. Einfluß einer Vorbestrahlung auf die $^{11}\text{C}$ -Produktbildung in den Ammoniumhalogenidsystemen.

Die Ammoniumhalogenide wurden bei Raumtemperatur mit der jeweils höchsten Dosis und Dosisleistung entsprechend einem Strahlstrom von 5  $\mu\text{A}$  und einer Bestrahlungsdauer von 720 s vorbestrahlt. Nach dem Abklingen der  $^{11}\text{C}$ -Aktivität wurden dieselben Proben mit 0,01  $\mu\text{A}$  für 60 s bestrahlt. Dies entspricht der niedrigsten Dosis und Dosisleistung, der die Proben bei der Untersuchung der Dosisabhängigkeit ausgesetzt waren. Durch die Vorbestrahlung wurden die Targetmaterialien makroskopisch verändert, wie die Analyse der Radiolyseprodukte in [23] zeigt.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wird bei dieser Dosis zu 2,6 % in  $\text{H}_2$ , 2,6 % in  $\text{N}_2$  und 0,5 % in  $\text{Cl}_2$  zerlegt. In  $\text{NH}_4\text{Br}$  wird 15,4 %  $\text{H}_2$ , 20,7 %  $\text{N}_2$  und 13,8 %  $\text{Br}_2$  gefunden und in  $\text{NH}_4\text{I}$  11,9 %  $\text{H}_2$ , 2,6 %  $\text{N}_2$  und 24,4 %  $\text{I}_2$ . Die Proben werden also während der Bestrahlung durch die Radiolyse in beachtlichem Umfang zersetzt. In Tabelle 19 sind nun die Ausbeuten der  $^{11}\text{C}$ -Produkte der vorbestrahlten Proben mit denen verglichen, die lediglich der kleinen Dosis ausgesetzt waren.

Tabelle 19: Radiochemische Ausbeuten der  $^{11}\text{C}$ -Produkte mit und ohne Vorbestrahlung

System	Dosis eV/Molekül	Methylamin	Formamidin	Vorpeak + Cyanamid
$\text{NH}_4\text{F}$	41*+0,007	28 $\pm$ 1	31 $\pm$ 1	40 $\pm$ 2
	0,007	24 $\pm$ 1	39 $\pm$ 2	37 $\pm$ 5
$\text{NH}_4\text{Cl}$	50*+0,008	60 $\pm$ 2	-	40 $\pm$ 2
	0,008	73 $\pm$ 3	-	27 $\pm$ 1
$\text{NH}_4\text{Br}$	72*+0,012	44 $\pm$ 5	3 $\pm$ 3	53 $\pm$ 8
	0,012	40 $\pm$ 9	8 $\pm$ 5	52 $\pm$ 5
$\text{NH}_4\text{I}$	111*+0,031	43 $\pm$ 5	2 $\pm$ 1	55 $\pm$ 6
	0,031	17 $\pm$ 2	10 $\pm$ 2	73 $\pm$ 7

\* durch separate Vorbestrahlung und Abklingen bei ca. 300 K.

Eine signifikante Ausbeuteänderung ist nur im  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{I}$  zu beobachten. Die Methylaminausbeute im  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wurde zugunsten der Produkte im Vorpeak herabgesetzt. Im  $\text{NH}_4\text{I}$  wird durch die vorangegangene Targetveränderung die Methylaminausbeute stark erhöht und die Formamidin- und Vorpeakausbeute entsprechend herabgesetzt. In keinem der Systeme wurde  $^{11}\text{C}$ -Guanidin gefunden, das bei hoher Dosis im  $\text{NH}_4\text{I}$  bis zu 60 % der Gesamtausbeute ausmacht.

### 3.6. $^{11}\text{C}$ -Produkte in Methylammoniumchloriden $(\text{CH}_3)_n\text{NH}_{4-n}\text{Cl}$ (n = 1, 2, 3, 4)

Mono-, Di-, Tri- und Tetramethylammoniumchlorid wurden bei Raumtemperatur (Target siehe Abschnitt 2.2.1.) mit jeweils 1  $\mu\text{A}$  13 MeV Protonen für 5 min. bestrahlt. Die daraus resultierende Dosisbelastung der Systeme von 6 bis 12 eV/Molekül stellt einen Kompromiß dar, einerseits primäre Produkte des  $^{11}\text{C}$ -Rückstoßatoms nicht vollständig durch Radiolyseeinflüsse zu zerstören und andererseits Informationen über den Aufbau

$^{11}\text{C}$ -markierter Verbindungen für eine eventuelle Anwendung zu erhalten. Da diese Systeme Stickstoff sowie Kohlenstoff enthalten ist eine große Anzahl von Produkten - überwiegend Amine - zu erwarten, was bei der chromatographischen Auftrennung zu Problemen führte. Es wurde davon abgesehen, die Produkte gaschromatographisch zu analysieren, da unbekannte, trägerfrei vorliegende Verbindungen nicht quantitativ in die Gasphase zu überführen sind und bei einer Aufarbeitung mit stark basischen Lösungen Hydrolysereaktionen nicht ausgeschlossen werden können. Die Proben wurden demnach in Wasser gelöst und über HPLC-Kationenaustauscher getrennt. Es wurden drei verschiedene Säulen und Eluentien verwendet (Tabelle 8, Nr. 5, 6 und 7). Aus dem Vergleich der drei Chromatogramme konnte ein Teil der Produkte identifiziert werden. In Tabelle 20 sind die radiochemischen Ausbeuten der Produkte und Produktgruppen aufgelistet. Die Spektren weisen bis zu 13 Peaks auf, von denen bis zu 9 bei kleinen Retentionsvolumina (vor den einwertigen Kationen) erscheinen. Sie sind im Vorpeak zusammengefaßt. Es kann sich hier um Methyl-, Äthyl-, und eventuell noch Propylchloride handeln. Ebenso können hier Substanzen wie Formaldehyd, Formamid, Harnstoff, Formiat, Cyanid, Cyanamid, Acetonitril, Karbonat, Methanol etc. enthalten sein sowie die Fragmentierungsprodukte Acetylen und Äthylen, vgl. [52]. Die erwähnten gasförmigen Produkte verbleiben, da sie trägerfrei vorliegen in der wässrigen Lösung, was durch die Messung der Gasaktivität ( $< 1\%$ ) abgesichert ist. Auszuschließen sind an dieser Stelle solche Verbindungen, die ein protoniertes Stickstoffatom enthalten. Als Kationen konnten die  $^{11}\text{C}$ -markierten Ausgangsverbindungen 2 und die um eine Methylgruppe am Stickstoff reichere Verbindung 3 nachgewiesen werden. Von der Säule wurden danach die Äthylamine 4, die durch Kettenverlängerung entstehen können, eluiert. Es war jedoch nicht eindeutig zu entscheiden, wieviel Methylgruppen sich außer der Äthylgruppe am Stickstoff befanden. Im Falle des letzten beobachteten Peaks 5, der Formamidinderivaten zugeordnet wurde, waren die vier verschiedenen, methylsubstituierten Formamide nicht zu unterscheiden. Die Säulenausbeute war nicht vollständig, woraus geschlossen werden kann, daß ein Anteil an  $^{11}\text{C}$ -Produkten nicht oder sehr

Tabelle 2o: <sup>11</sup>C-Produkte in methylsubstituierten Ammoniumchloriden nach einer Bestrahlung von 5 min 1 μA 13 MeV Protonen im wassergekühlten Target

Systeme C(CH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> N <sub>4-n</sub> Cl	Dosis ev/Molekül	1 a)		2		3		4 b)		5 c)		6
		Prepeak	(CH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> NH <sub>4-n</sub> <sup>+</sup> (Retention)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>n+1</sub> NH <sub>3-n</sub> <sup>+</sup> N-H Insertion	(CH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> NH <sub>4-n</sub> <sup>+</sup> Kettenverlängerung	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n-1</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>n-1</sub> NH <sub>4-n</sub> <sup>+</sup> Kettenverlängerung	R <sub>2</sub> N <sub>2</sub> + CR <sub>2</sub> NR <sub>2</sub> Formamidin- derivate	unident. Prod. mit hoher Retention				
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> Cl	6.7	16 ± 3	≤ 1	17 ± 1	20 ± 3	8 ± 1	39 ± 15					
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Cl	8.5	19 ± 3	≤ 1	9 ± 2	18 ± 1	6 ± 2	47 ± 10					
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NHCl	10.2	13 ± 3	≤ 1	4 ± 1	21 ± 2	9 ± 1	53 ± 8					
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl	12.0	6 ± 2	5 ± 1	-	12 ± 2	7 ± 1	70 ± 10					

a) kann neben CH<sub>2</sub>O, HCOOH, CO<sub>2</sub>, HCN, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> etc. auch CH<sub>4-n</sub>Cl, CH<sub>3</sub>OH und CH<sub>3</sub>CN enthalten.

b) Kettenverlängerung kann durch sekundären Angriff von CH<sub>3</sub> Radikalen in geringerem Umfang auch zu Propylderivaten und Produkten mit einer zusätzlichen CH<sub>3</sub>-Gruppe an N führen.

c) R = H, CH<sub>3</sub>, ev. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

spät eluiert wurde. Hinweise auf doppelt geladene Diaminoverbindungen wurden nicht gefunden, so daß es sich hier um höher geladene oder wesentlich größere Moleküle, Oligomere oder Polymere handeln muß. Die radiochemischen Ausbeuten in Tabelle 20 stellen jeweils Mittelwerte aus 4 bis 7 Versuchen dar. Die Bildung der markierten Ausgangsverbindung ist bis auf den Fall des Tetramethylammoniums vernachlässigbar. Die Ausbeuten der um eine Methylgruppe am Stickstoffatom erweiterten Produkte in den drei ersten Systemen ist offenbar mit der Anzahl der N-H Bindungen korreliert. Die Kettenverlängerungsprodukte und die Formamide zeigen dieselbe Ausbeute in diesen drei Systemen. Im Tetramethylammoniumchlorid wird eine geringere Ausbeute an Kettenverlängerungsprodukten beobachtet. Dies ist erstaunlich, da hier die meisten C-H Bindungen zur Verfügung stehen. Die Menge der unidentifizierten zum Teil auf der Säule verbleibenden  $^{11}\text{C}$ -Produkte nimmt mit der Methylsubstitution der Targetsubstanz stark zu. Dies kann auf eine verstärkte Zersetzung durch Radiolyse hinweisen.

#### 4. DISKUSSION

Ziel dieser Diskussion ist es aus den unterschiedlichen  $^{11}\text{C}$ -markierten Produkten in den verschiedenen untersuchten Substanzen allgemeine Schlüsse auf die Reaktionen des atomaren, energetischen Kohlenstoffs in Festkörpern zu ziehen. Primäre Produkte sollten im Bereich niedriger Bestrahlungsdosis beobachtet werden können, in dem eine radiolytische Veränderung einmal gebildeter  $^{11}\text{C}$ -Produkte unwahrscheinlich ist. Eine makroskopische Radiolyse des Targetmaterials ist bei kleiner Dosis ebenfalls auszuschließen. Eine hohe Dosisbelastung führt dagegen zu einer permanenten Umwandlung einiger Targetmaterialien, zum Auftreten höherer momentaner Radikalkonzentrationen und zur möglichen Zerstörung der primären Produkte.

Zur Diskussion werden thermodynamische Daten, wie Bindungsenergien der Produkt- und Targetmoleküle und Elektronenaffinitäten der Halogenide herangezogen. Da allerdings keine

freien Molekeln vorliegen, für die diese Daten eigentlich angegeben werden, ist ihre Anwendung auf Vorgänge im Festkörper sicher nur unter Vorbehalt möglich. Der Einfluß der Gitterionen auf die kovalenten Bindungen der Target- und Produktmoleküle sollte aber nicht zu verschieden sein, so daß ein qualitativer Vergleich, insbesondere in einer homologen Reihe der Halogene möglich ist. In der Tabelle A im Anhang sind die benötigten thermodynamischen Daten zusammengestellt.

#### 4.1. Primär- und Radiolyseprodukte des $^{11}\text{C}$ in Systemen mit einem Reaktionspartner (Alkalihalogenide und Lithiumhydrid)

In den Alkalihalogeniden wird das  $^{11}\text{C}$ -Rückstoßatom lediglich mit den Halogenen kovalente Bindungen ausbilden können, findet also nur einen Reaktionspartner. Außerdem besteht die Möglichkeit, daß sich der Kohlenstoff als nacktes Atom oder sogar in carbidischer Form stabilisiert. Diese anionische Form kann dann beim Lösen in Wasser zu Methan abreagieren. Auch in Metallnitriden (z.B.  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ) wird das Vorliegen von Carbide im Festkörper diskutiert [55]. Experimentell sind Hinweise auf das Vorhandensein von nackten, thermalisierten Kohlenstoffatomen in den Alkalihalogeniden bei der Implantation von  $^{12}\text{C}$ -Ionen gefunden worden [137]. Hier wurden bei ausreichender Kohlenstoffmenge im Gitter (1-10 %) bei Temperaturen unter 200 K die optischen Spektren von  $\text{C}_2$ -Spezies beobachtet. Diese können durch Kombination von C-Atomen gebildet werden.

Es wurden in der vorliegenden Arbeit in den Fällen, in denen mit relativ hohen Ausbeuten C-Halogen Bindungen gebildet wurden, nämlich in NaF, NaCl und KCl immer alle vier möglichen Halogenmethane gefunden. Die benötigten Wasserstoffatome können analog der Methanbildung aus einer Reaktion bei Auflösen stammen. Dies würde bedeuten, daß im Festkörper radikalische oder anionische  $\text{CCl}_n$  Spezies ( $n = 1, 2, 3$ ) vorliegen. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß die Wasserstoffatome aus Verunreinigungen stammen, die in solchen Salzen als  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{OH}^-$  vorhanden sind.

Die Fluormethane und Chlormethane werden bei kleiner Bestrahlungsdosis, bei der die Radiolyse noch keine Rolle spielt, offensichtlich als Primärprodukt gebildet, wogegen die Brommethane und Iodmethane nur in unbedeutenden Ausbeuten vorliegen. Übereinstimmend mit diesem Befund berichten Ache und Wolf [79] von der Bildung von 47 % Fluormethanen in NaF und 41 % Chlormethanen in NaCl, sowie geringerer Ausbeute (3 %) an Brommethanen in NaBr bei kleiner Bestrahlungsdosis. Der Einfluß der Radiolyse auf eventuell gebildete Brom- und Iodmethane kann bei der in dieser Arbeit und in [79] angewendeten Dosis noch nicht dominant sein. Da der Einfluß des Kations nicht signifikant ist (vgl. Abschnitt 3.1.2.), muß die unterschiedliche Ausbeute der Halogenmethane auf die Eigenschaften des Halogenids zurückzuführen sein. Die Gitterstruktur kann ebenfalls nicht zur Erklärung dieses Befundes herangezogen werden, da alle untersuchten Alkalihalogenide in der Kochsalzstruktur vorliegen. Somit erscheint es sinnvoll, die Energien der C-X Bindungen (Tab. A im Anhang) mit den Produktspektren in Zusammenhang zu bringen. Sie nehmen von Fluor zum Iod ab, was mit der Abnahme der  $^{11}\text{C}$ -Halogenmethan-Ausbeuten vom Fluorid zum Iodid korreliert. Wenn man weiter annimmt, daß die Halogene über einen radikalischen Zwischenzustand reagieren, kann man die Energiefreisetzung bei der Bindungsbildung zum Kohlenstoff gegen die für die Entfernung eines Elektrons vom Halogenid aufzubringende Elektronenaffinität aufrechnen.

Danach ist die Bildung einer C-F Bindung exotherm, einer C-Cl Bindung energetisch ausgeglichen oder leicht endotherm und die der C-Br und C-I Bindungen deutlich endotherm. Damit kann der Sprung in den Ausbeuten zwischen NaF, NaCl und KCl einerseits und KBr und KI andererseits gedeutet werden. Das  $^{11}\text{C}$ -Atom sollte also, da überwiegend exotherme Bindungen gebildet werden, als weitgehend thermalisiertes Atom reagieren.

Diese thermodynamische Betrachtungsweise läßt sich auch bei dem auf den von Ache und Wolf [79] gefundenen Effekt anwenden, bei dem im NaCl-System die C-Cl Produkte nach thermischen Ausheilen (20 min.  $250^{\circ}\text{C}$ ) zugunsten von Methan verschwinden.

Die C-Cl Bindung könnte thermisch leichter wieder gespalten werden, im Gegensatz zu den C-F Bindungen, die beim thermischen Ausheilen stabil bleiben.

Die sprunghafte Abnahme der Ausbeute der Fluor- und Chlormethane oberhalb einer kritischen Bestrahlungsdosis von ca. 3-5 eV/Molekül zeigt, daß eine radiolytische Spaltung der C-Halogenbindung bewirkt wird. Ein rein thermischer Effekt durch die Aufheizung der Probe während der Bestrahlung kann ausgeschlossen werden, da die thermisch stabile C-F Bindung ebenfalls gespalten wird. Die Bindungsspaltungen bei hoher Dosis verlaufen irreversibel, da offensichtlich die Sauerstoffverunreinigungen, die die CO<sub>2</sub>-Ausbeute verursachen, die freien Valenzen des Kohlenstoffs besetzen. Oberhalb einer kritischen Dosis wird die Beweglichkeit der Sauerstoffverunreinigungen vermutlich stark heraufgesetzt, so daß diese zum Kohlenstoff diffundieren können. Die <sup>11</sup>CO<sub>2</sub> Ausbeute sollte demnach schon im Festkörper entstehen, wie auch in anderen Systemen (z.B. Cu<sub>3</sub>N [66]) diskutiert wurde (vgl. auch Tab. 3). Der starke Anstieg des CO<sub>2</sub>-Anteils (auf 70-80 %) oberhalb der kritischen Dosis steht im Gegensatz zur kontinuierlichen Abnahme der <sup>11</sup>CO-Ausbeute mit steigender Dosis. Dies deutet darauf hin, daß CO primär durch Reaktion mit den H<sub>2</sub>O- bzw. OH<sup>-</sup>-Spuren im Gitter gebildet werden kann. Analog wird nämlich in der Gasphase bei der Reaktion heißer und thermischer Kohlenstoffatome mit O<sub>2</sub> primär CO und erst durch die Radiolyse CO<sub>2</sub> gebildet [11].

Die Ergebnisse legen die Folgerung nahe, daß in den Alkalihalogeniden der primäre Reaktionsschritt des Kohlenstoffs mit dem Halogenid stattfindet, abgesehen von den Nebenreaktionen mit Sauerstoffverunreinigungen. Die Frage, ob mehrere Halogene gleichzeitig oder sukzessiv an das <sup>11</sup>C gebunden werden, kann nicht beantwortet werden. Es ist jedoch erstaunlich, daß die vier Halogenmethane in ähnlichen Mengen, die halogenreicheren sogar etwas überwiegend vorliegen. Man kann daher vermuten, daß das Rückstoßatom einen Reaktionskomplex ausbildet, der zur Entstehung von ein bis vier Bindungen zu den Halogenen führt.

Dieser Komplex müßte aber so wenig Überschußenergie besitzen oder sie so schnell an das Gitter abgeben, daß die Bindungsenergien Einfluß auf die resultierenden Produkte nehmen können. Das Methan wäre dann als Kohlenstoffatom zu beschreiben, das aus diesem Reaktionskomplex ohne C-X Bindung hervorgegangen ist und im Festkörper als nacktes Atom oder in anionischer Form vorliegt. Die leichte Zunahme der Methan- ausbeute unterhalb der kritischen Dosis deutet auf die radiolytische Spaltung von C-X Bindungen hin. Die Sauerstoff- verunreinigungen reagieren bei diesen Dosen aber noch nicht zu  $^{11}\text{CO}_2$ , was auf die noch nicht ausreichende Beweglichkeit hinweist.

Im System BN-LiH ist das Hydridion der einzige Reaktionspartner für die Ausbildung kovalenter Bindungen. Die Bildung von  $^{11}\text{C}$ -Methan als Hauptprodukt kann im Festkörper stattfinden oder beim Lösen in Wasser, wie schon oben beschrieben wurde. Letzteres ist jedoch unwahrscheinlich, da die Bildung einer C-H Bindung exotherm verläuft und somit alle Valenzen des Kohlenstoffs im Festkörper abgesättigt werden sollten. Möglich ist auch eine Bildung von  $\text{LiCH}_3$ , das beim Lösen in Wasser  $\text{CH}_4$  ergeben sollte. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß die radiochemische Ausbeute an  $^{11}\text{C}$ -Methan im LiH der Summe der Ausbeuten an  $^{11}\text{C}$ -Halogenmethanen und  $^{11}\text{C}$ -Methan in den Alkalihalogeniden (ca. 60 %) entspricht. Das bedeutet, daß ein bestimmter Anteil der  $^{11}\text{C}$ -Atome mit den Anionen des Gitters (Hydrid- oder Halogenidion) reagiert und der andere Teil (ca. 30 %) mit Sauerstoffverunreinigungen in den Alkalihalogeniden zu  $^{11}\text{CO}$  und  $^{11}\text{CO}_2$  und im LiH zu Methanol und Formaldehyd führt. Die Bestrahlungsdosis hat im System BN-LiH bis ca. 20 eV/Molekül keinen Einfluß auf die Methan- ausbeute. Die Radiolyse setzt hier wahrscheinlich erst bei viel höheren Dosen als in den Alkalihalogeniden ein. Als Hinweis auf die beginnende Radiolyse kann die allmähliche Bildung von  $\text{CO}_2$  oberhalb von 10 eV/Molekül angesehen werden. Bei Vorhandensein einer geeigneten Konzentration an Wasserstoff verliert die in den Alkalihalogeniden stark bevorzugte Reaktion mit Sauerstoff zu  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  an Bedeutung gegenüber der zu  $^{11}\text{CH}_4$ .

Aus der Radiolysebeständigkeit des  $\text{CH}_4$  kann geschlossen werden, daß im LiH tatsächlich  $^{11}\text{CH}_4$  oder eventuell  $\text{LiCH}_3$  vorliegt und nicht erst beim Auflösen gebildet wird. Die Frage, ob die Kohlenstoffrückstoßatome mit mehreren Hydridionen gleichzeitig reagieren, oder wie in der Gasphase ein sukzessiver Aufbau über  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  und  $\text{CH}_3$  (vgl. [11,109]) zum  $\text{CH}_4$  erfolgt, kann wie in den Alkalihalogeniden nicht entschieden werden.

4.2. Primärprodukte der Reaktion des  $^{11}\text{C}$  in Systemen mit zwei verschiedenen Reaktionspartnern ( $\text{LiNH}_2$  und  $\text{NH}_3$ )

Wesentlich mehr Möglichkeiten zur Bestätigung seiner vier Valenzen hat der Kohlenstoff in Festkörpern, die zwei verschiedene Reaktionspartner enthalten, mit denen er kovalente Bindungen eingehen kann. In Tabelle 21 sind die in  $\text{LiNH}_2$  und festem  $\text{NH}_3$  gefundenen  $^{11}\text{C}$ -Produkte und deren Ausbeuten bei kleiner Bestrahlungsdosis zusammengestellt.

Tabelle 21:  $^{11}\text{C}$  Produkte in  $\text{LiNH}_2$  (298 K) und  $\text{NH}_3$  (77 K) bei niedriger Bestrahlungsdosis (0,1 bzw. 0,3 eV/Molekül)

System	radiochemische Ausbeute %						
	Methylamin	Formamidin	Guanidin	Cyanamid	Cyanid	$\text{CH}_4$	Vorpeak
$\text{LiNH}_2^*$ (298 K)	34 $\pm$ 4	-	-	40 $\pm$ 6	7 $\pm$ 1	-	19 $\pm$ 2
$\text{NH}_3$ (77 K)	72 $\pm$ 2	6 $\pm$ 3	1 $\pm$ 0,5	1 $\pm$ 0,5	-	10 $\pm$ 3	11 $\pm$ 2

\* Der Anteil an Formiat (aus der Reaktion mit Sauerstoffverunreinigungen) ist hier wegen des Vergleichs mit sauberem  $\text{NH}_3$  nicht berücksichtigt worden.

Für diese Primärprodukte der Reaktionen des  $^{11}\text{C}$  mit den Gitterbausteinen des Targets lassen sich hypothetische Reaktionsschemata aufstellen. Abb. 20 zeigt ein solches für  $\text{LiNH}_2$  und Abb. 21 das für  $\text{NH}_3$  fest. Als Voraussetzung wurde die Annahme gemacht, daß die Targetmoleküle und -ionen radiolytisch und thermisch nicht verändert sind, wie es bei kleiner Bestrahlungsdosis im Bereich von 0,1 bis 0,3 eV/Molekül und geringer Dosisleistung zu erwarten ist. Die Rückstoßkohlenstoffatome sollten die bekannten Abstraktions- und Insertionsreaktionen durchführen können (zur Übersicht [11,13]). Die Insertion in eine N-H Bindung sollte qualitativ ebenso verlaufen wie die Insertion in eine C-H Bindung [52]. Die durch Wasserstoffabstraktion entstehenden Spezies  $\text{CH}$  und  $\text{CH}_2$  sind ebenfalls zu beiden Reaktionstypen befähigt. In dem vorliegenden Schema sollen keine Aussagen über den Spinzustand der reagierenden Zwischenstufen gemacht werden. Die Punkte geben lediglich die Anzahl der freien Valenzelektronen am Kohlenstoff wieder. Zusätzlich wird für die beiden Reaktionswege 1 und 2 eine Elimination von Wasserstoffatomen aus den Zwischenstufen durch Anregungszerfall ausgeschlossen. Eine Ladungsänderung der Zwischenprodukte während der Reaktion soll nicht stattfinden. Hierdurch unterscheidet sich dann das Reaktionsschema des  $\text{LiNH}_2$  von dem des  $\text{NH}_3$  im wesentlichen nur durch die konsequente Formulierung der Zwischenstufen und Produkte als Anionen.

Der erste Reaktionsweg beschreibt eine schrittweise H-Abstraktion aus den  $\text{NH}_2^-$  oder  $\text{NH}_3$  Molekeln, die bis zum  $\text{CH}_4$  führen kann. Das Methinradikal hat weiterhin die Möglichkeit durch Insertion in eine N-H Bindung ein radikalisches Zwischenprodukt zu bilden, das durch eine weitere H-Abstraktion Methylamin oder dessen Anion ergibt. Das Carben  $\text{CH}_2$  kann Methylamin direkt durch Insertion bilden. Man kann vermuten, daß die Insertion eher vom Singulettzustand des Methylen durchgeführt wird und der Triplettzustand zur weiteren Wasserstoffabstraktion führt (vgl. [88]). Die Insertion des nackten C-Atoms in eine N-H Bindung ist im Reaktionsweg 2 dargestellt. Sie führt zu einer Zwischenstufe, die durch eine weitere Insertion zu Methylendiamin oder durch eine H-Wanderung zu Methyleneimin reagiert.

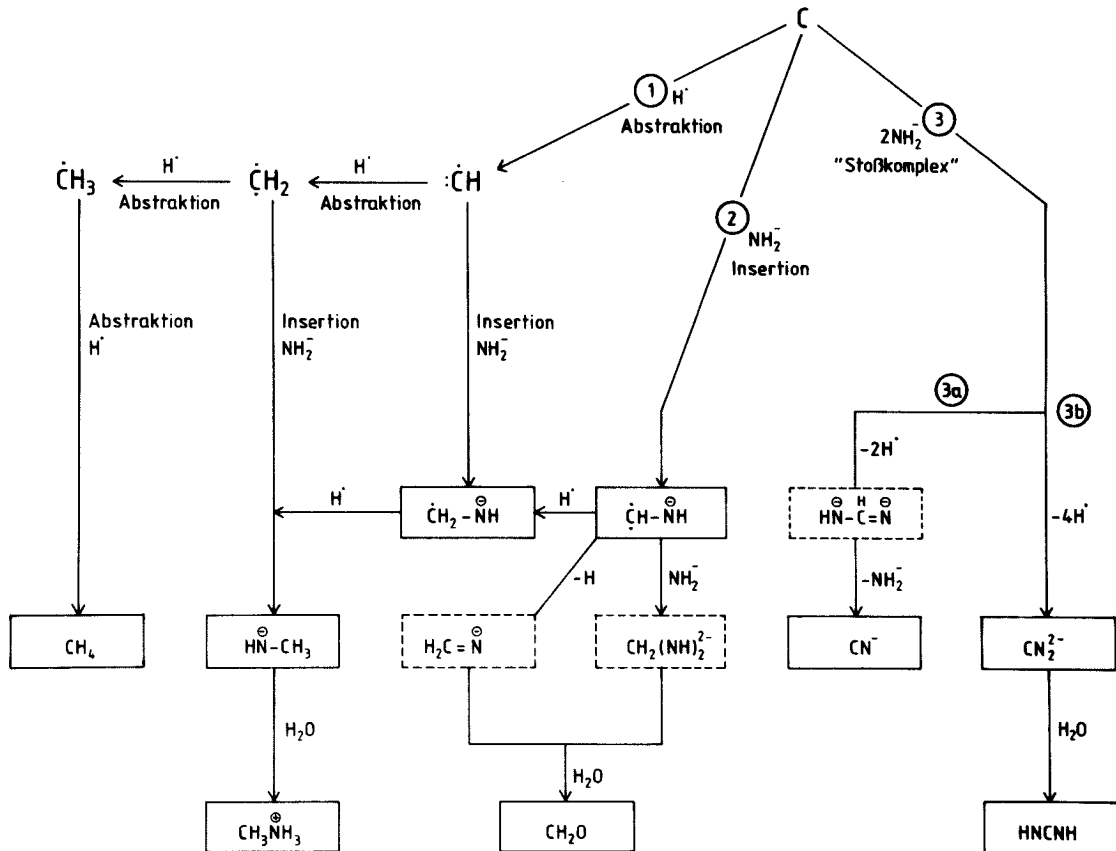


Abb. 20: Hypothetisches Reaktionsschema der Rückstoß- $^{11}\text{C}$ -  
Atome im  $\text{LiNH}_2$ .

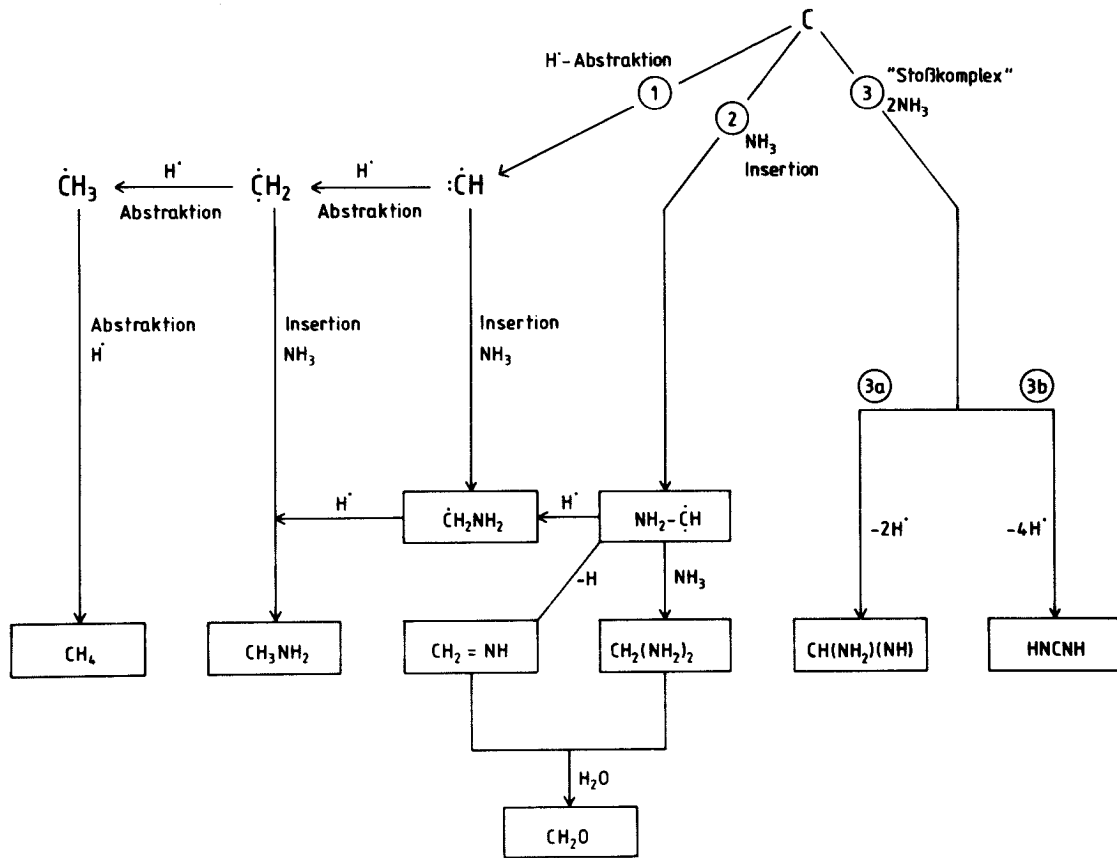


Abb. 21: Hypothetisches Reaktionsschema der Rückstoß- $^{11}\text{C}$ -Atome im festen  $\text{NH}_3$ .

Außerdem besteht die Möglichkeit, daß diese Zwischenstufe durch Abstraktion von zwei H-Atomen Methylamin bildet. Methylenimin und Methylendiamin hydrolysieren beim Auflösen in Wasser zu Formaldehyd.

Die Reaktionswege 1 und 2 beinhalten alle unter den obigen Voraussetzungen möglichen Reaktionen des Kohlenstoffs. Besonders die Annahme, daß keine Wasserstoffelimination stattfinden soll, führt dazu, daß die Produkte Formamidin, Cyanamid und Cyanid nicht erklärt werden können. Deshalb wurde ein dritter Reaktionskanal vorgeschlagen, der über einen Stoßkomplex aus dem Rückstoßatom und zwei  $\text{NH}_2^-$  bzw.  $\text{NH}_3$ -Molekeln verläuft. Dieser Komplex muß zwei bzw. vier Wasserstoffatome eliminieren, damit sich Formamidin oder Cyanamid bilden können. Das hypothetische Anion des Formamidins im basischen  $\text{LiNH}_2$  sollte nicht stabil sein und wieder unter Abspaltung einer  $\text{NH}_2^-$ -Gruppe zerfallen. Dadurch wäre die Cyanidbildung, die nur in diesem System beobachtet wurde, zu erklären. Das Cyanid wäre ebensogut auch durch einen Angriff des Kohlenstoffatoms auf eine  $\text{NH}_2^-$ -Einheit und Verlust von zwei Wasserstoffatomen zu erklären. Dafür müßte man jedoch einen zweiten Stoßkomplex annehmen, der nur im  $\text{LiNH}_2$  auftreten würde. Darauf wurde aber, auch im Hinblick auf das ähnliche Reaktionsschema der Ammoniumhalogenide (s.u.) verzichtet. Der primäre Reaktionsschritt des Kohlenstoffs mit zwei  $\text{NH}_n$ -Einheiten wurde bereits im Ansatz in der Diplomarbeit [23] vorgeschlagen.

Cyanamid wurde auch bei Untersuchungen über  $^{14}\text{C}$ -Rückstoßreaktionen in Metallnitriden gefunden [57,58], vgl. auch Tab. 3. Die Autoren erklären diese Reaktionen über die primäre Bildung von  $^{14}\text{CN}^-$ , das dann weiter mit einem Nitridion unter dem Einfluß der Radiolyse zum Cyanamid führt. In diesen Systemen kann man jedoch nicht zwischen verschiedenen Reaktionskanälen der C-Atome unterscheiden, da über alle Wege qualitativ dieselben Produkte gebildet werden.

Ein dem oben aufgestellten ähnliches Reaktionsschema wurde von Iwata et al. [138] für die Reaktionen des  $^{11}\text{C}$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  diskutiert. Dort wird die Entstehung des  $^{11}\text{CN}^-$  über den Angriff des  $^{11}\text{C}$  auf ein  $\text{NH}_3$  Molekül erklärt. Es ist nicht zu übersehen, daß der im Schema der vorliegenden Arbeit vorgeschlagene Stoßkomplex mit zwei  $\text{NH}_n$ -Einheiten einheitlicher ist und dem experimentellen Befund (im  $\text{LiNH}_2$  bildet sich  $\text{CN}^-$  aber kein Formamidin und im  $\text{NH}_3(\text{fest})$  kein  $\text{CN}^-$  aber Formamidin) besser gerecht wird. Außerdem ist auf diese Weise eine klare Trennung der Bildungswege von wasserstoffreichen und wasserstoffärmeren Produkten möglich.

Welche Parameter können nun einen Einfluß auf die individuellen Ausbeuten der  $^{11}\text{C}$ -Produkte in diesen beiden Systemen besitzen. Im  $\text{LiNH}_2$  wird eine bedeutend höhere Ausbeute an Cyanamid beobachtet als im  $\text{NH}_3$ . Dieses Produkt sollte über den Stoßkomplex (Reaktionsweg 3) gebildet werden. Die Abspaltung von vier Wasserstoffatomen aus diesem Komplex sollte eine relativ hohe Energie des Rückstoßatoms erfordern, die in einem kleinen Bereich abgegeben werden muß. Berechnet man den maximalen Energieübertrag bei einem frontalen Stoß des C-Atoms mit den einzelnen Gitteratomen nach der Formel (5):

$$(5) \quad T = E \cdot 4 \frac{M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2)^2}$$

T = maximaler Energieübertrag

E = Energie des Projektils

$M_1, M_2$  = Massen der Stoßpartner

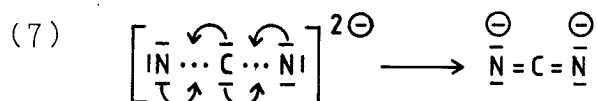
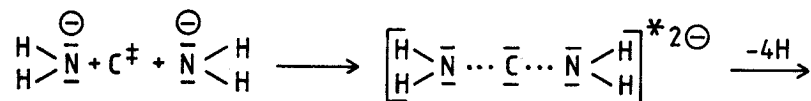
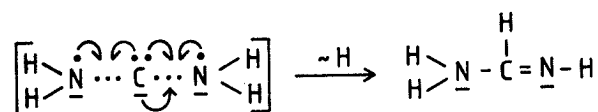
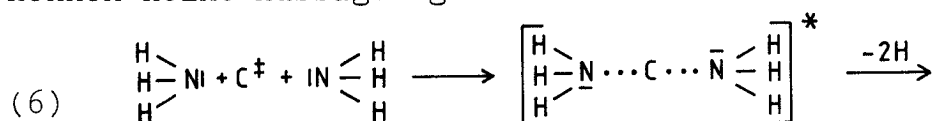
und ermittelt daraus den mittleren Energieübertrag pro Gitteratom, so ergibt sich für  $\text{LiNH}_2$  ein Wert von 64 % und für  $\text{NH}_3$  einer von 48 %. In  $\text{LiNH}_2$  wird also im Mittel pro Stoß mehr Energie in einem kleinen Bereich abgegeben als im  $\text{NH}_3$ , womit man eine erhöhte Elimination (Anregungszerfall) von H-Atomen und dadurch eine häufigere Bildung des Stoßkomplexes erklären

könnte. In diesem Zusammenhang steht auch die Tatsache, daß das  $^{11}\text{C}$ -Atom ein  $\text{Li}^+$  durch einen Stoß ersetzen kann, womit es in einer günstigen Position zu zwei Amidionen liegen würde. Im  $\text{NH}_3$  würde die Ersetzung eines N-Atoms eher zu Reaktionen mit den Wasserstoffatomen führen. Dieser "stoßdynamische" Effekt kann allerdings nicht allein ausschlaggebend sein für das unterschiedliche  $^{11}\text{C}$ -Produktspektrum im  $\text{LiNH}_2$  und  $\text{NH}_3$ .

Hinzu kommt der Einfluß der Gitterparameter. Die Einbindung der Amidionen im Ionengitter des  $\text{LiNH}_2$  läßt sich nur schwer mit der der  $\text{NH}_3$  Molekeln in ihrem Molekülkristall vergleichen. Im Hinblick auf den späteren Vergleich mit den Ammoniumhalogeniden sollen hier jedoch die möglichen Einflüsse des  $\text{LiNH}_2$ -Gitters auf den Stoßkomplex erläutert werden. Aus der Gitterstruktur [139] kann man entnehmen, daß der Abstand zweier  $\text{NH}_2^-$ -Einheiten 35,4 nm beträgt und jedes dieser Anionen von 4 nächsten Kationen umgeben, also 4-fach koordiniert ist. Die C-N Bindungslänge im Cyanamid-Dianion beträgt 12,55 nm [140]. Zur Ausbildung dieses Produktes müssen die Amidionen zusammengezogen werden. Durch die nächsten Gitterbausteine entgegengesetzter Ladung könnte nun dieses Zusammenrücken behindert werden. Im  $\text{LiNH}_2$  sind nur wenig nächste Nachbarn vorhanden und der Abstand der  $\text{NH}_2^-$ -Einheiten ist relativ kurz, wodurch die Ausbildung eines Stoßkomplexes begünstigt werden kann. Weiterhin muß beim Vergleich des  $\text{LiNH}_2$  mit dem  $\text{NH}_3$ -System berücksichtigt werden, daß  $\text{NH}_3$  bei 77 K bestrahlt wurde, was zu einem Temperatureffekt führen kann. Bei höherer Temperatur sollte der Abtransport der Wasserstoffradikale aus dem Stoßkomplex besser möglich sein. Dies würde die auch beobachtete höhere Ausbeute an Produkten mit zwei Stickstoffatomen erklären (vgl. Tab. 21).

Nachdem sich der Stoßkomplex gebildet hat, müssen offensichtlich weitere Parameter die Ausbildung der spezifischen Pro-

dukte, nämlich überwiegend Cyanamid im  $\text{LiNH}_2$  und Formamidin in  $\text{NH}_3$  beeinflussen. Einmal kann dies mit den freien Elektronenpaaren am Stickstoffmolekül der Targetverbindung zusammenhängen, zum anderen können zwei unterschiedliche Spinzustände des Kohlenstoffs beteiligt sein. Um diese Erklärung zu veranschaulichen ist versucht worden, den Reaktionsablauf über den Stoßkomplex zu formulieren. In Gleichung (6) ist die Situation im  $\text{LiNH}_2$  und in Gleichung (7) die im festen  $\text{NH}_3$  wiedergegeben. Über den zeitlichen Ablauf der Komplexbildung (gleichzeitiger oder sequentieller Angriff der N-Einheiten) können keine Aussagen gemacht werden.



Das Symbol ( $\ddagger$ ) steht hier für hohe kinetische und elektronische Energie des Projektils und ( $*$ ) für hohe Anregungsenergie des Stoßkomplexes.

Man kann nun vermuten, daß zwei freie Elektronenpaare am Stickstoffmolekül im Amidion und zwei freie Orbitale am Kohlenstoff (Singulettzustand) die Ausbildung von Doppelbindungen (Cyanamid) begünstigt. Die Elimination von Wasserstoffatomen ist eine Folge des heißen Stoßes und schafft die Voraussetzung für die Ausbildung der C=N Doppelbindungen. Im  $\text{NH}_3$  ist nun offensichtlich die Wasserstoffabgabe nicht so einfach wie im  $\text{LiNH}_2$ , weshalb hier das wasserstoffreichere Formamidin entsteht. Außerdem steht im  $\text{NH}_3$  nur ein freies Elektronenpaar am Stickstoff zur Verfügung, was eventuell zusammen mit einem Triplettzustand des Kohlenstoffs die Ausbildung von einer Einfach- und einer Doppelbindung neben der C-H Bindung im Formamidin begünstigt.

Es sollte noch darauf hingewiesen werden, daß das Dianion des Cyanamid, das im basischen Gitter des  $\text{LiNH}_2$  vorliegen sollte, mit der  $\text{CO}_2$ -Molekel isoelektronisch ist und daher eine ähnlich hohe Stabilität aufweisen sollte. Ein Vergleich der hier gefundenen  $^{11}\text{C}$ -Ausbeuten mit den Literaturangaben für alle drei Aggregatzustände [52,138] ist in Tabelle 22 gegeben.

Tabelle 22: Vergleich der  $^{11}\text{C}$ -Produktausbeuten bei niedrigen Dosen im  $\text{NH}_3$ -System bei verschiedenen Aggregatzuständen mit denen im  $\text{LiNH}_2$ -System, % der Gesamtaktivität

$^{11}\text{C}$ -Produkte	$\text{NH}_3$					$\text{LiNH}_2$
	Gasphase	Flüssigphase		Festphase		6
	1	2	3	4	5	
	[52]	[52]	[139]	[52]	[diese Arbeit]	[diese Arbeit]
$\text{CH}_4$	40 $\pm$ 4	8 $\pm$ 0,3	6 $\pm$ 1	9	10 $\pm$ 3	-
Methylamin	36 $\pm$ 5	73 $\pm$ 1,3	48 $\pm$ 5	74	72 $\pm$ 2	34 $\pm$ 4
Formamidin	-	-	0	-	6 $\pm$ 3	-
$\text{CN}^-$	-	-	9 $\pm$ 1	-	0	7 $\pm$ 1
Cyanamid	-	-	7 $\pm$ 2	-	1 $\pm$ 0,5	40 $\pm$ 6
Guanidin	-	-	11 $\pm$ 1	-	1 $\pm$ 0,5	-
$\text{CH}_2\text{O}$ ( $\text{CH}_2=\text{NH}$ )	19 $\pm$ 3	-	15 $\pm$ 1	-	11 $\pm$ 2	<19 $\pm$ 2

- 1: Dosis =  $10^{-4}$  eV/Molekül, T = 300 K  
 2: " =  $10^{-3}$  " , T = 200 K  
 3: " =  $10^{-2}$  " , T = 200 K  
 4: " =  $10^{-3}$  " , T = 77 K  
 5: " = 0,3 " , T = 77 K  
 6: " = 0,1 " , T = 300 K

Die  $^{11}\text{C}$ -Produktverteilung in festem  $\text{NH}_3$  ist vergleichbar mit den Ergebnissen von Cacace und Wolf [52]. Zum Bildungsmechanismus der  $^{11}\text{C}$ -Produkte nehmen diese Autoren eine angeregte C-N Zwischenstufe an, die durch die Umgebung zu Methylamin reduziert wird. Dieses Bild kann jedoch ebensogut durch die oben beschriebenen H-Abstraktion und Insertion in eine N-H Bindung ersetzt werden. Nicht gefunden von Cacace und Wolf wurden Produkte wie Formamidin und Guanidin, die wahrscheinlich der gaschromatographischen Analyse entgangen sind, da sie nach Abdampfen des  $\text{NH}_3$  an den Targetwänden verbleiben. Die Differenzen der Werte von Cacace und Wolf [52] in Spalte 2 und Iwata et al. [138] in Spalte 3 für die flüssige Phase mag darauf zurückzuführen sein.

Beim Übergang von der Gasphase zu den kondensierten Phasen, nimmt die Ausbeute an  $\text{CH}_4$  drastisch ab. Die größere Dichte der Reaktionspartner begünstigt die Ausbildung des oben beschriebenen Stoßkomplexes. Ein Vergleich der Werte von Iwata et al. für flüssiges  $\text{NH}_3$  (Spalte 3) und der Ergebnisse dieser Arbeit in festem  $\text{NH}_3$  zeigt, daß in der flüssigen Phase eine erhöhte Beweglichkeit der  $\text{NH}_3$ -Moleküle zur Bildung von Produkten mit zwei oder sogar drei Stickstoffatomen besteht. Auch dürfte hier die notwendige Wasserstoffeliminierung besser als im festen Zustand ablaufen. Ein zusätzlicher Vergleich mit dem  $^{11}\text{C}$ -Produktspektrum des  $\text{LiNH}_2$ -Systems in Tabelle 22 zeigt, daß hier die Bildung von stickstoffreicheren Produkten bevorzugt ist.  $^{11}\text{C}$ -Methan als typisches Gasphasenprodukt tritt im  $\text{LiNH}_2$  nicht mehr auf.

#### 4.3. Primärprodukte der Reaktionen des $^{11}\text{C}$ in Systemen mit drei verschiedenen Reaktionspartnern (Ammoniumhalogenide)

Entsprechend dem Vorgehen in Kapitel 4.2. sind in Tabelle 23 die  $^{11}\text{C}$ -Produkte und deren Ausbeuten bei niedriger Dosisbelastung ( $< 10^{-2}$  eV/Molekül) und zwei verschiedene Bestrahlungstemperaturen für die vier  $\text{NH}_4\text{X}$  (X = F, Cl, Br, I)-Salze zusammengestellt.

Tabelle 23: Radiochemische Ausbeute der  $^{11}\text{C}$ -Produkte in  $\text{NH}_4\text{X}$  (X = F, Cl, Br, I) bei niedrigster Bestahlungsdosis ( $\leq 10^{-2}$  eV/Molekül) und zwei verschiedenen Bestrahlungstemperaturen.

System		% radiochemische Ausbeute			
		Formamidin	Cyanamid	Methylamin	Vorpeak*
Tief-temp. 77 K	$\text{NH}_4\text{F}$	19 $\pm$ 1	-	22 $\pm$ 1	59 $\pm$ 5
	$\text{NH}_4\text{I}$	7 $\pm$ 4	6 $\pm$ 2	39 $\pm$ 9	48 $\pm$ 10
	$\text{NH}_4\text{Br}$	5 $\pm$ 0,5	3 $\pm$ 1	58 $\pm$ 2	34 $\pm$ 4
	$\text{NH}_4\text{Cl}$	2 $\pm$ 1	1 $\pm$ 1	63 $\pm$ 4	34 $\pm$ 6
Raum-temp. 298 K	$\text{NH}_4\text{F}$	39 $\pm$ 1	-	24 $\pm$ 1	37 $\pm$ 5
	$\text{NH}_4\text{I}$	10 $\pm$ 2	11 $\pm$ 2	17 $\pm$ 2	62 $\pm$ 6
	$\text{NH}_4\text{Br}$	8 $\pm$ 3	11 $\pm$ 2	40 $\pm$ 5	40 $\pm$ 5
	$\text{NH}_4\text{Cl}$	-	5 $\pm$ 1	73 $\pm$ 3	22 $\pm$ 1

\* Im 'Vorpeak' können die  $^{11}\text{C}$ -Produkte Formaldehyd, Methanol, Formamid, Harnstoff und die Methanhalogenide enthalten sein.

Die Methylaminausbeuten im  $\text{NH}_4\text{Cl}$  stimmen mit den von Yankwich et al. [66,67] bei Raumtemperatur gefundenen Ausbeuten für  $^{14}\text{C}$ -Rückstoßatome überein (vgl. Tab. 3). Für  $\text{NH}_4\text{Br}$  geben diese Autoren einen höheren Wert (79 %) an, was auf die höhere Strahlendosis bei der Reaktorbestrahlung und die andere Strahlart zurückzuführen sein kann. Außerdem wurden Produkte wie Formamidin und Cyanamid dort nicht bestimmt. Die anderen Systeme waren bisher noch nicht untersucht worden.

Die Systeme in Tabelle 23 sind nach der Ausbeute der  $\text{CN}_2$ -Produkte (Cyanamid und Formamidin) geordnet. Dadurch ergibt sich bei den Tieftemperaturexperimenten eine Reihenfolge der Methylaminausbeuten in der umgekehrten Richtung. Bei den Raumtempera-

turbestrahlungen ist diese jedoch wegen des  $\text{NH}_4\text{F}$ -Systems unterbrochen. Die Ausbeuten des Vorpeaks verhalten sich gegenläufig zu denen des Methylamins.

Die starken Unterschiede der  $^{11}\text{C}$ -Produktausbeuten in den Ammoniumhalogeniden können ihre Ursache nur in der Art des Halogens oder der Anordnung der Ionen im Gitter haben. Das schon für die Erklärung der Produkte in  $\text{LiNH}_2$  und festem  $\text{NH}_3$  aufgestellte Reaktionsschema kann auch hier verwendet werden, wenn alle Zwischen- und Endprodukte in ihrer protonierten Form vorliegen, siehe Abb. 22. Da der Kohlenstoff ebenfalls kova-

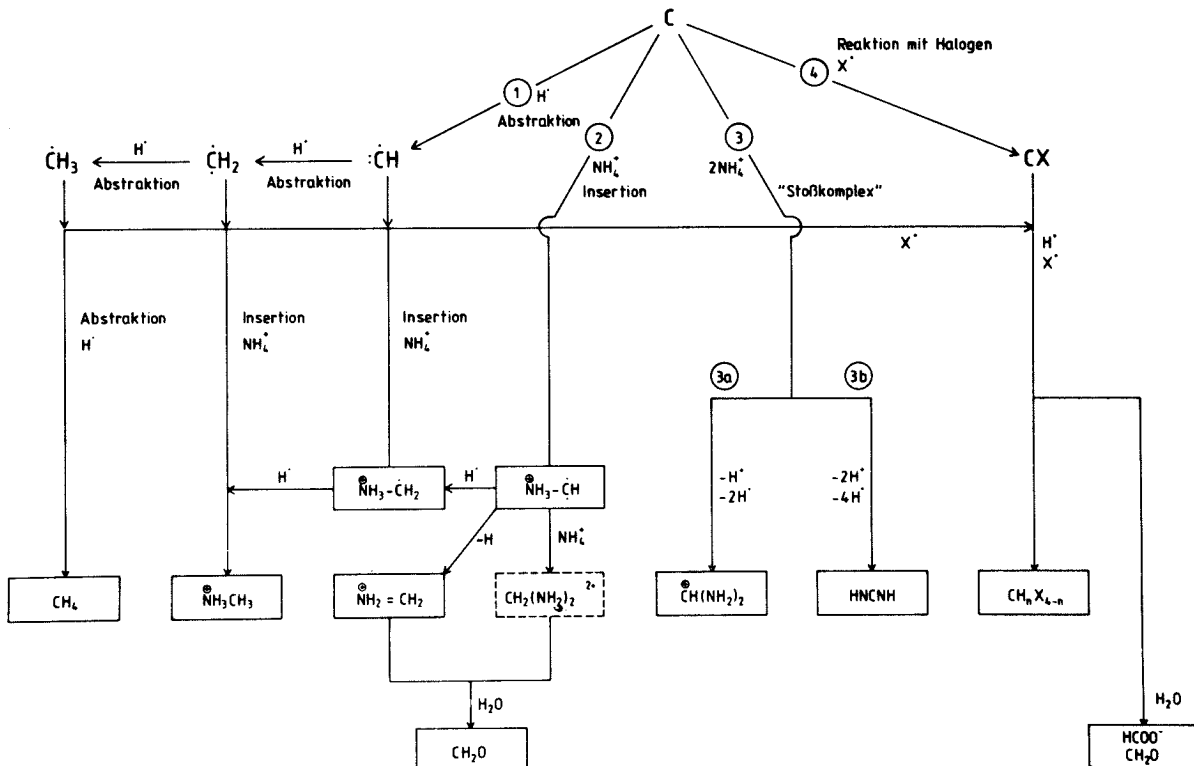


Abb. 22: Hypothetisches Reaktionsschema der Rückstoß- $^{11}\text{C}$ -Atome in den Ammoniumhalogeniden.

lente Bindungen zu den Halogenen ausbilden kann, mußte ein vierter Reaktionsweg berücksichtigt werden. Dieser sieht Reaktionen des nackten Kohlenstoffs, sowie der Spezies  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ , und  $\text{CH}_3$  mit Halogenradikalen vor, woraus die Methanhalogenide durch anschließende Absättigung mit H-Radikalen im Festkörper oder beim Lösen in Wasser (ähnlich wie in den Alkali-halogeniden) entstehen. Die Reaktionen mit den Halogenen treten also als Konkurrenz zur Wasserstoffabstraktion auf.

Betrachtet man zunächst die Ausbeuten an Methylamin bei 77 K und die des Vorpeaks, der insbesondere die Methylhalogenide  $\text{CH}_3\text{X}$  enthält, so kann man diese Reihenfolge der Systeme unter Verwendung von Bindungsenergien und Elektronenaffinitäten erklären. Wie in den Alkalihalogeniden wird angenommen, daß zur Ausbildung einer C-X Bindung die Energie zum Entfernen eines Elektrons des Halogenids aufgebracht werden muß und die Bindungsenergie frei wird. Danach bildet sich eine C-F Bindung exotherm, eine C-Cl Bindung sehr wenig endotherm und eine C-Br und insbesondere eine C-I Bindung nur unter deutlichem Energieaufwand. Die erste Wasserstoffabstraktion, die über den ersten Reaktionsweg zum Methylamin führt, ist, da eine N-H Bindung gelöst werden muß, endotherm. Es wäre hierzu also eine überschüssige kinetische Energie des Rückstoßatoms notwendig. In einem solchen Fall tritt besonders das  $\text{I}^-$  in starke Konkurrenz zur Wasserstoffabstraktion, was die Methylaminausbeute senkt und die des Vorpeaks erhöht. Dies gilt, wenn auch in geringerem Maße für das  $\text{Br}^-$ ;  $\text{Cl}^-$  sollte wegen der nur sehr geringen Endothermizität der C-Cl Bindungsbildung nicht mit dem Wasserstoff konkurrieren. Das Fluorid kann im ersten Reaktions-schritt, wegen der Überschußenergie des Rückstoßatoms keine Bindung ausbilden, da diese Reaktion exotherm verlaufen soll. Mit den thermalisierten Zwischenstufen  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  und  $\text{CH}_3$  sollte das Fluorid jedoch effektiv reagieren. Dies würde wie im Iodid die Methylaminausbeute zugunsten des Vorpeaks herabsetzen.

Mit Hilfe einer einfachen thermodynamischen Betrachtung kann auch der beobachtete Temperatureffekt erklärt werden. Die endotherme Bildung der C-I und C-Br Bindungen tritt verstärkt bei höherer Temperatur auf, wodurch die Methylaminausbeute herabgesetzt wird. Im  $\text{NH}_4\text{Cl}$  steigt die Methylaminausbeute bei höherer Temperatur jedoch an. Die Bildung der C-Cl Bindung verläuft mit einer so geringen Wärmetönung, daß dieser Einfluß offensichtlich nicht zum Tragen kommt. Im  $\text{NH}_4\text{F}$  wird keine Temperaturabhängigkeit der Methylaminausbeute beobachtet. Dies überrascht nicht, wenn die Annahme, daß alle thermalisierten Kohlenstoffspezies, die keine Insertion eingehen, mit dem Fluorid unter deutlichem Energiegewinn abreagieren, richtig ist.

Der Reaktionsweg 3 kann ebenso wie im  $\text{LiNH}_2$  und  $\text{NH}_3$  über einen Stoßkomplex formuliert werden, in dem 2 bzw. 4 Wasserstoffradikale eliminiert werden. Allerdings ist hier außerdem die Entfernung von Protonen erforderlich, so daß nicht die Ammoniumionen sondern formal auch  $\text{NH}_3$ -Molekeln an der Reaktion beteiligt wären. Im  $\text{NH}_4\text{F}$  liegen die Ausbeuten der Produkte mit zwei Stickstoffatomen am Kohlenstoff ( $\text{CN}_2$ -Produkte) deutlich höher als in den anderen Halogeniden. Folgt man dem für das  $\text{LiNH}_2$  und  $\text{NH}_3$  aufgestellten Argument, so kann man für einen elastischen frontalen Stoß einen mittleren Energieübertrag pro Targetatom von 63 % im  $\text{NH}_4\text{F}$ , 59 % im  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 53 % im  $\text{NH}_4\text{Br}$  und 50 % im  $\text{NH}_4\text{I}$  berechnen. Die hier angegebenen Prozentzahlen stellen nur eine grobe erste Näherung dar und sind somit lediglich geeignet die Reihenfolge der Targetmaterialien bezüglich ihres Bremsverhaltens festzulegen. Neben den Massen der Stoßpartner muß auch ihre Größe (d.h. ihre Raumerfüllung) und die Elektronenverteilung berücksichtigt werden. Die Unterschiede zwischen den Systemen sollten danach jedoch noch deutlicher werden. Der mittlere Energieübertrag ist für  $\text{NH}_4\text{F}$  und  $\text{LiNH}_2$  (64 %) vergleichbar. Außerdem sollten Ersetzungsstöße der  $^{11}\text{C}$ -Atome gegen  $^7\text{Li}$  und  $^{19}\text{F}$  Ionen mit ähnlicher Wahrscheinlichkeit auftreten. Die gefundenen Ausbeuten an  $\text{CN}_2$ -Produkten sind in beiden Systemen bei Raumtemperatur gleich.

Die Unterschiede im Energieübertrag können jedoch alleine nicht die Reihenfolge der  $\text{CN}_2$ -Ausbeuten in den übrigen Ammoniumhalogeniden erklären. Zur Bildung von Formamidin und Cyanamid müssen die Ammonium- oder Amidionen aus ihrer Ruhelage im Gitter näher zueinanderbewegt werden. Dabei kann der schon beim  $\text{LiNH}_2$  erwähnte 'Abschirmungseffekt' der Gegenionen zum Tragen kommen.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{Br}$  liegen bei Raumtemperatur in der  $\text{CsCl}$ -Struktur vor, in der jedes  $\text{NH}_4^+$  acht-fach koordiniert ist.  $\text{NH}_4\text{I}$  liegt in der  $\text{NaCl}$ -Struktur und  $\text{NH}_4\text{F}$  in der  $\text{ZnS}$ -Struktur vor, in denen jeweils die  $\text{NH}_4^+$  Ionen sechs-fach koordiniert sind. Der 'Abschirmungseffekt' wäre also in  $\text{NH}_4\text{F}$  und  $\text{NH}_4\text{I}$  kleiner als in  $\text{NH}_4\text{Br}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Hierzu paßt die höhere  $\text{CN}_2$ -Ausbeute in  $\text{NH}_4\text{F}$  und  $\text{NH}_4\text{I}$  und die relativ geringe Menge an  $\text{CN}_2$ -Produkten in  $\text{NH}_4\text{Br}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Hinzu kommt ein Beitrag der Gitterenergie, die vom Fluorid zum Iodid abnimmt:  $\text{NH}_4\text{F}$ : 742;  $\text{NH}_4\text{Cl}$ : 658;  $\text{NH}_4\text{Br}$ : 630;  $\text{NH}_4\text{I}$ : 605 [kJ/Mol] [141-144]. Sie sollte die Ausbildung größerer Störbereiche und Defekteinheiten im Gitter behindern.

Man kann zusammenfassend sagen, daß die Bildung des vorgeschlagenen Stoßkomplexes mit  $\text{NH}_n$ -Einheiten dann verstärkt eintritt, wenn direkte Ersetzungsstöße des Gegenions (Li und F) möglich sind. Sollte dies nicht der Fall sein, kann die 'Abschirmung' der  $\text{NH}_n$ -Einheiten durch die nächsten Nachbarn im Gitter (bei geringer Koordination schwach) bedeutend werden.

Die Frage weshalb aus dem Stoßkomplex zwei verschiedene Produkte (Formamidin und Cyanamid) hervorgehen können, kann mit den freien Elektronenpaaren am Stickstoff in Zusammenhang stehen, wie schon bei der Diskussion des  $\text{LiNH}_2$  und  $\text{NH}_3$  angedeutet wurde. Der Stoßkomplex muß in den Ammoniumhalogeniden Protonen eliminieren, die mit dem Gegenion  $\text{HX}$  bilden können. Im  $\text{NH}_4\text{F}$  liegt eine Wasserstoffbrückenbindung zum  $\text{F}^-$ -Ion vor, so daß partiell ein  $\text{NH}_3$  ähnlicher Zustand des  $\text{NH}_4^+$  angenommen werden kann. Dies könnte für die Bildung von Formamidin, das auch im  $\text{NH}_3$  überwiegend gefunden wurde, von

Bedeutung sein. In den anderen Halogeniden stehen wegen der schlechteren Bindung der Protonen zu den Halogeniden keine freien Elektronenpaare zur Verfügung und der Stoßkomplex führt zu Formamidin und Cyanamid in etwa denselben Ausbeuten.

Nicht ausschließen kann man den Einfluß verschiedener Spinzustände des  $^{11}\text{C}$ -Atoms (Singulett  $^1\text{D}$  und  $^1\text{S}$  und Triplett  $^3\text{P}$ ) auf die Ausbildung unterschiedlicher  $\text{CN}_2$ -Produkte.

Als nächster Punkt soll der Einfluß der Proben temperatur während der Bestrahlung auf die Produktausbeuten diskutiert werden. Bei der Erhöhung der Temperatur von 77 K auf 298 K ist in allen Ammoniumhalogeniden eine Zunahme der  $\text{CN}_2$ -Produktausbeuten festzustellen. Daraus folgt, daß der angenommene Stoßkomplex eine endotherme Reaktion beschreibt. Da diese Reaktion schon bei 77 K abläuft, muß die notwendige Energie vom Rückstoßatom stammen.

Die Temperaturabhängigkeit dieser Reaktionen kann dadurch erklärt werden, daß das Herausdiffundieren der H-Atome aus dem Reaktionskomplex bei höherer Temperatur leichter ist. Im Gegensatz zu den  $\text{CN}_2$ -Ausbeuten nimmt die Methylaminausbeute bei steigender Temperatur ab. Dies weist auf die exotherme Bildung dieses Produktes hin, wie sie auch weiter oben für die Weiterreaktion des thermalisierten Methins unter Abstraktion eines zweiten Wasserstoffradikals und Insertion in eine N-H Bindung zum Methylamin vorgeschlagen wurde.

#### 4.4. Dosisabhängigkeit der $^{11}\text{C}$ -Produkte in den Systemen $\text{LiNH}_2$ , $\text{NH}_3$ (77 K) und $\text{NH}_4\text{X}$

Mit steigender Bestrahlungsdosis können zu den oben beschriebenen Reaktionen des Rückstoßkohlenstoffs weitere hinzutreten und die  $^{11}\text{C}$ -Produkte und deren Ausbeuten beeinflussen. Zunächst können die Primärprodukte durch Radiolyse in Fragmente zerlegt werden, die dann mit Radikalen oder Molekeln der Umgebung wieder zu anderen Produkten abreagieren können (Zerstörung und Konversion

der primären Produkte). Ferner wird die Matrix selbst durch Einwirkung des Protonenstrahls im Augenblick der Reaktion des Kohlenstoffs verändert, indem Wasserstoff-,  $\text{NH}_n$ - oder Halogenradikale oder Ionen gebildet werden können (momentane Radiolyse). Außerdem ist eine Zerlegung des Targetmaterials in stabile Produkte wie  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{HX}$  und  $\text{X}_2$  möglich [23] (permanente Radiolyse). Von der Dosisleistung ist die Menge der gebildeten Radikale und stabilen Produkte, die aus der Matrix entstehen und die Proben temperatur abhängig. Die Bestrahlungszeit beeinflusst das Radiolyseverhalten ebenfalls durch die Zunahme an stabilen Produkten.

Es wird deutlich, daß eine detaillierte Beschreibung der Radiolyseprozesse im Rahmen dieser Arbeit nicht gegeben werden kann. Einzelaspekte sollen jedoch diskutiert und einige globale Betrachtungen versucht werden.

Im Gegensatz zur radiolytischen Zersetzung der primär gebildeten Halogenmethane und des  $\text{CH}_4$  in den Alkalihalogeniden, die durch Reaktion mit Sauerstoffverunreinigungen zu Kohlenstoffoxiden führt, treten  $^{11}\text{CO}$  und  $^{11}\text{CO}_2$  in den stickstoffhaltigen Systemen nicht in den Vordergrund. Da Spuren von Sauerstoff in diesen Targets Substanzen ebenfalls nicht auszuschließen sind, deutet die Bildung von C-N Verbindungen als Hauptprodukte bei hoher Strahlenbelastung auf eine große Reaktivität des Kohlenstoffs mit dem Stickstoff hin. Die C-N Produkte sind im Festkörper selbst bei einer Dosis von  $10^2$  eV/Molekül stabil. Die Einbindung der  $^{11}\text{C}$ -Verbindungen in das Targetgitter begünstigt eine schnelle Rekombination radiolytisch gespaltener Bindungen (dynamische Stabilität). Die momentane Radiolyse kann allerdings in diese dynamische Stabilität eingreifen, indem die Rekombinationspartner und somit die  $^{11}\text{C}$ -Produkte verändert werden. Im Gegensatz zu Rückstoßreaktionen in der Gasphase wird jedoch keine Fragmentierung beobachtet, die zu "kleinen" Molekülen wie  $\text{CH}_4$  oder  $\text{CN}^-$  führt.

Die  $^{11}\text{C}$ -Primärprodukte Methylamin, Formamidin, Cyanamid und die Methanhalogenide treten auch bei höherer Strahlenbelastung auf. Neu hinzu kommt das  $^{11}\text{C}$ -Guanidin. Obwohl es sich hier um ein

thermodynamisch stabiles Produkt handelt (Resonanzstabilisierung des Guanidiniumions), wird dieses Produkt in den sechs untersuchten Systemen in sehr unterschiedlicher Ausbeute gebildet. In  $\text{LiNH}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  tritt es überhaupt nicht auf, in  $\text{NH}_4\text{F}$  und  $\text{NH}_3$  (77 K) nur wenig. In  $\text{NH}_4\text{Br}$  ist seine Ausbeute erheblich, nimmt jedoch bei der höchsten Dosis zugunsten von Cyanamid wieder ab. Im  $\text{NH}_4\text{I}$  stellt Guanidin bei höchster Dosis und Dosisleistung das Hauptprodukt dar.

$^{11}\text{C}$ -Guanidin wurde auch in flüssigem  $\text{NH}_3$  gefunden [27, 138]. Dort nimmt seine Ausbeute mit zunehmender Dosis ( $10^{-2}$  bis 1 eV/Molekül) von 15 auf 5 % ab. In dem hier untersuchten festen  $\text{NH}_3$  ist dagegen eine Zunahme der Guanidinausbeute bis auf ca. 20 % bei einer Dosis von  $10^2$  eV/Molekül beobachtet worden. Das Absinken der Ausbeute mit sehr hoher Dosisleistung kann auf ein partielles Schmelzen des  $\text{NH}_3$  hinweisen. In  $\text{LiNH}_2$ , in dem wegen der wasserstoffärmeren  $\text{NH}_2^-$ -Gruppen eine Guanidinbildung erwartet wurde, ist dieses Produkt nicht zu finden. Dafür bildet sich bei höchster Dosis und Dosisleistung Cyanamid mit sehr hohen Ausbeuten (80 %). Hier ist offensichtlich ein Einfluß durch das basische Gitter vorhanden, der die Bildung des stabilen  $\text{CN}_2^{2-}$ -Ions (isoelektronisch zum  $\text{CO}_2$ ) begünstigen sollte. Im festen  $\text{NH}_3$  führt die Radiolyse zu einer erheblichen Abnahme der Methyloaminausbeute und einer leichten Zunahme aller anderen Produkte ( $\text{CH}_4$ , Formamidin, Guanidin und die Aktivitäten im Vorpeak). Im Gegensatz zu den anderen Systemen wird hier kein dominantes Radiolyseprodukt gebildet. Betrachtet man die Dosiskurven in Abb. 14 bis 19, so kann man feststellen, daß signifikante Minima und Maxima nur in den vier Ammoniumhalogeniden auftreten. Die Halogenprodukte (Halogenmethane) sind in der Ausbeute des Vorpeaks enthalten, der in allen vier Systemen bei kleiner Dosisleistung (gestrichelte Linie) ein mehr oder weniger ausgeprägtes Minimum der Dosiskurve aufweist. Das steile Absinken der Ausbeute im  $\text{NH}_4\text{Br}$  und  $\text{NH}_4\text{I}$  kann auf eine thermische Substitution des Halogens einer C-X Bindung durch ein  $\text{NH}_3$  hinweisen. Hierbei wäre durch die Radiolyse lediglich die momentane Loslösung eines Protons vom Ammoniumion notwendig. Eine Kopplung von niedrigen Vorpeakausbeuten mit schwachen Maxima der

Methylaminausbeuten ist auch festzustellen. Dies wäre durch die Reaktion von  $\text{CH}_3\text{X}$  mit  $\text{NH}_3$  zu Methylamin erklärbar.

Im Folgenden soll der Einfluß der Dosisleistung auf die Produktausbeuten besprochen werden. Die Erhöhung der Dosisleistung bewirkt meistens über den ganzen Dosisbereich entweder ein Absinken oder ein Ansteigen der einzelnen Produktausbeuten. Für die Ammoniumhalogenide kann man diesen Effekt bei höchster Dosis mit den Bestrahlungen bei tiefer Temperatur vergleichen (s. Tab. 18). Es folgt daraus, daß die Erhöhung der Dosisleistung in den meisten Fällen über die Temperaturerhöhung eine Veränderung der Ausbeuten bewirkt. Eine bessere Kühlung kann den Dosisleistungseffekt rückgängig machen. Eine Ausnahme bildet die Cyanamidausbeute in  $\text{NH}_4\text{I}$ , die durch höhere Dosisleistung und durch tiefere Temperatur herabgesetzt wird.

Die Versuche mit vorbestrahlten Proben (vgl. Abschnitt 3.5.6.) machen deutlich, daß nur im  $\text{NH}_4\text{I}$  ein ausgeprägter Einfluß der Zersetzung des Targets auf die Produktbildung besteht. Hier wird durch die Vorbestrahlung mit der höchsten Dosis, also die permanente Radiolyse, keine Guanidinbildung ermöglicht. Dagegen steigt die Methylaminausbeute, was nicht mit dem Verhalten bei hoher Dosisbelastung (Absinken der Methylaminausbeute) zu vereinbaren ist.

Wie läßt sich überhaupt die für eine Reihe von  $^{11}\text{C}$ -Produkten gefundene Dosisabhängigkeit erklären?

Der momentane Radiolyseeffekt ist konstant und eine Zunahme der Targettemperatur scheidet ebenfalls aus, da sich in relativ kurzer Zeit ein thermisches Gleichgewicht einstellen sollte (die Bestrahlungszeiten betragen bis zu einer Stunde). Es bleibt für die Erklärung lediglich die Annahme, daß ein Zusammenwirken der permanenten Zersetzung des Targets, der momentanen Radiolyse und der fortschreitenden Veränderung der Primärprodukte die beobachtete Abhängigkeit bewirkt.

Welches  $^{11}\text{C}$ -Produkt für die Bildung anderer verantwortlich ist, kann aus der Vielzahl der verschiedenen Produkte nicht bestimmt

werden. Zusammenhänge zweier Produkte wie im  $\text{NH}_4\text{Br}$  das spiegelbildliche Verhalten von Cyanamid und Methylamin und von Guanidin und Formamidin kehren in den anderen Systemen nicht wieder. Eine generelle Tendenz ist jedoch aus der Anzahl der C-N und C-H Bindungen in den Produkten zu erkennen. In Abb. 23 ist für die  $^{11}\text{C}$ -Produkte in den untersuchten Systemen das N/H-Verhältnis gegen die Bestrahlungsdosis aufgetragen. Das N/H-Verhältnis

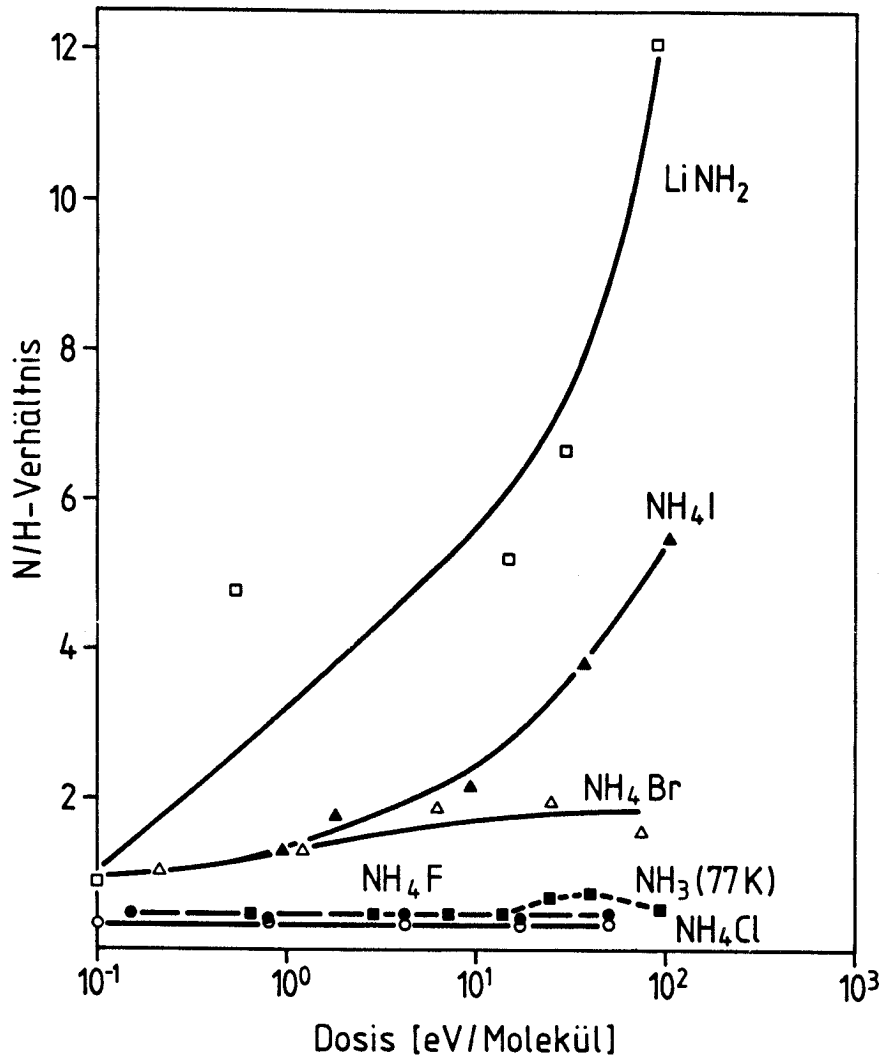


Abb. 23: Verhältnis der Stickstoff- und Wasserstoffbindungen zum  $^{11}\text{C}$  (N/H-Verhältnis) der Summe aller  $^{11}\text{C}$ -Produkte in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis.

gibt wieder, wieviel Stickstoff- und Wasserstoffatome an ein  $^{11}\text{C}$ -Atom kovalent gebunden sind. Dieses Verhältnis wurde über alle Produkte für den jeweiligen Dosiswert gemittelt. Das Verhältnis von Wasserstoff und Stickstoffatomen im Targetmaterial hat offensichtlich keinen Einfluß auf das N/H-Verhältnis der  $^{11}\text{C}$ -Produkte, wie die Kurven für die Ammoniumhalogenide zeigen. Nur im  $\text{LiNH}_2$  werden vermehrt wasserstoffärmere Produkte gebildet. Im  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_3$  fest überwiegen über den ganzen Dosisbereich die Produkte mit hohem Wasserstoffanteil. Die übrigen Systeme zeigen eine Zunahme der stickstoffreichen Produkte mit der Dosis.

Es kann ein Zusammenhang zwischen der Verarmung der Matrix an Wasserstoff und dem ansteigenden N/H-Verhältnis bestehen. Dies ist äquivalent mit der von Iwata et al. [27] vorgeschlagenen radiolytischen Oxidation der  $^{11}\text{C}$ -Produkte in flüssigem  $\text{NH}_3$ . Zur Klärung dieses Verhaltens kann man annehmen, daß die momentane Radiolyse wasserstoffärmere Spezies in der Targetsubstanz erzeugt (z.B.  $\text{NH}$ ,  $\text{NH}_2$ ). Dadurch würde eine primäre Bildung und die dynamische Stabilität der oxidierten (stickstoffreichen) Produkte ermöglicht. Gleichzeitig wird auch eine gewisse Menge an Wasserstoffradikalen vorliegen, die unter  $\text{H}_2$ -Bildung weiter Wasserstoff abstrahieren, was diesen Effekt unterstützt.  $\text{NH}_4\text{F}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sind offensichtlich strahlenstabiler als  $\text{NH}_4\text{Br}$  und  $\text{NH}_4\text{I}$ . Dies kann auf der schnellen Rekombination von Wasserstoff mit F und Cl beruhen (Kettenreaktion von  $\text{H}_2$  und  $\text{Cl}_2$ ). Dadurch wird die Abreicherung des Targets an Wasserstoff verhindert, was im  $\text{NH}_4\text{Br}$  und  $\text{NH}_4\text{I}$  schlechter möglich ist.  $\text{LiNH}_2$  stellt einen Sonderfall dar, da hier wasserstoffärmere stabile Verbindungen entstehen können wie  $\text{Li}_2\text{NH}$  oder  $\text{Li}_3\text{N}$ .

#### 4.5. Reaktionen der $^{11}\text{C}$ -Rückstoßatome in Systemen mit vier Reaktionspartnern (Methylammoniumchloride)

Da die Bestrahlungsdosen bei den methylsubstituierten Ammoniumchloriden höher lagen als bei den übrigen untersuchten Systemen und eine Dosisabhängigkeit nicht aufgenommen wurde, kann über den Einfluß der Radiolyse auf die Produktbildung nichts ausge-

sagt werden. Ein ähnliches Reaktionsschema wie für die anderen Systeme wurde daher nicht aufgestellt. Jedoch sind qualitative Schlüsse auf das Reaktionsgeschehen möglich, die insbesondere auf der systematischen Erhöhung der Anzahl der Methylsubstituenten des Ammoniumions aufbauen. Die Radiolyse sollte in den vier ähnlichen Systemen zu vergleichbaren Effekten führen, so daß relative Veränderungen der  $^{11}\text{C}$ -Produkte diskutiert werden können. Die markierte Ausgangssubstanz bildete sich nur in geringen Mengen (vgl. Tab. 20), wie es im allgemeinen für organische Verbindungen erwartet wird (z. Übersicht s. [13]). Der Rückstoßkohlenstoff oder die möglichen  $\text{CH}_n$ -Zwischenstufen können also keine Substitutionsreaktionen eingehen. Die etwas erhöhte "Retention" im Tetramethylammoniumchlorid ist wahrscheinlich auf eine Ausweichreaktion des Moleküls zurückzuführen. Da es keine weitere Methylgruppe aufnehmen kann, wird der Angriff eines Rückstoßkohlenstoffs hier eher als in den anderen Systemen zu einer Elimination eines der vier bereits vorhandenen  $\text{CH}_3$ -Gruppen führen. In den drei anderen Salzen ist dagegen eine Erhöhung der Methylsubstitution durch das  $^{11}\text{C}$  möglich und wurde auch vorgefunden. Diese Produkte können formal durch Insertion einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe in eine N-H Bindung entstehen. Die Insertion dieser Gruppe in eine C-H Bindung sollte dann für die Bildung der Kettenverlängerungsprodukte (die eine Ethylgruppe enthalten) verantwortlich sein. Es liegt nahe, diese beiden Reaktionen miteinander zu vergleichen. In Tabelle 24 ist die Anzahl der C-H und N-H Bindungen pro Raumeinheit ( $\text{nm}^3$ ) angegeben und mit der Ausbeute des jeweiligen "Insertionsproduktes" in Relation gesetzt.

Die Insertion in C-H Bindungen ergibt Produkte mit einer Ethylgruppe und die Insertion in eine N-H Bindung eine zusätzliche Methylgruppe am Kohlenstoff (vgl. Tab. 20). Man sieht, daß im Falle der N-H Insertion das Ausbeute-Dichte-Verhältnis innerhalb der Fehlergrenze konstant bleibt, während es sich bei der C-H Insertion ändert. Offensichtlich ist die Anzahl der N-H Bindungen pro Volumeneinheit proportional der Ausbeute an  $^{11}\text{C}$ -Insertionsprodukt, d.h. solche Verbindungen, die eine Methylgruppe mehr aufweisen als das Targetmolekül. Die  $^{11}\text{C}$ -Spezies (eventuell  $^{11}\text{CH}_2$ ) reagieren also statistisch mit den N-H Bin-

Tabelle 24: Dichte der C-H und N-H Bindungen ( $\text{Anzahl} \cdot \text{nm}^{-3}$ ) und das Verhältnis der radiochemischen Ausbeute am jeweiligen "Insertionsprodukt" zu dieser Dichte.

System	C-H-Bindungen		N-H-Bindungen	
	Dichte $\text{nm}^{-3}$	Ausbeute/Dichte *	Dichte $\text{nm}^{-3}$	Ausbeute/Dichte *
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$	32	0,63	32	0,53
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$	46	0,39	15	0,59
$(\text{CH}_3)_3\text{NHCl}$	59	0,36	7	0,56
$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$	77	0,16	-	-

\* Fehler  $\pm 15\%$

dungen. Zwischen der Ausbeute an C-H Insertion und der C-H Bindungsdichte besteht ein solcher Zusammenhang nicht. Diese Produkte werden in gleichbleibender Menge und beim Tetramethylammonium sogar vermindert gebildet. Dies könnte bedeuten, daß bestimmte Kohlenstoff- oder Kohlenwasserstoff-Spezies, die sich durch ihren Spinzustand auszeichnen, vollständig mit C-H Bindungen reagieren. Es wäre dann nur ausschlaggebend in welcher Menge diese Zwischenstufe gebildet wird. Reaktionen des Rückstoßkohlenstoffs mit N-H und C-H Bindungen in einer intramolekularen Konkurrenzsituation können also durch die Art der  $^{11}\text{C}$ -Zwischenstufe unterschiedlich verlaufen. Cacace et al. [102] folgerten aus den Ergebnissen ihrer Untersuchungen über die  $^{11}\text{C}$  Rückstoßreaktionen in flüssigem und gasförmigem Methylamin, daß die C-H Bindung bezüglich der Insertion wesentlich reaktionsfähiger sei als die N-H Bindung. Aus den vorliegenden Ergebnissen läßt sich darüber hinaus sagen, daß die C-H Bindung sehr gut mit einer bestimmten  $\text{CH}_n$ -Spezies (man kann ein Singulett Methylen vermuten) reagiert und die N-H Bindung spezifisch mit einer anderen Zwischenstufe des  $^{11}\text{C}$  (möglicher-

weise Triplett Methylen, das dann in zwei Stufen zum Produkt führt). Weiterhin wurden methylsubstituierte Formamide gefunden, die über einen ähnlichen Stoßkomplex wie das Formamidin in den Ammoniumhalogeniden gebildet werden sollten.

Es besteht aber hier kein ausgeprägter Zusammenhang zwischen der Dichte der N-Atome im Gitter und der Ausbeute des Stoßkomplexes. Die Anzahl der Stickstoffatome pro Volumeneinheit ( $\text{nm}^3$ ) variiert von 10 bis 6, wogegen die Ausbeute an Formamidinderivaten für alle vier Systeme gleich ist. Dies war zu erwarten, nachdem schon für die Ammoniumhalogenide gezeigt werden konnte, daß der Stoßkomplex sich unabhängig vom Abstand der  $\text{NH}_4^+$ -Ionen bildet.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Ausbeute der Methylformamide höher liegt als die Ausbeute an Formamidin (0,5 %) im  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bei vergleichbarer Dosisbelastung. Es ist offenbar von untergeordneter Bedeutung welche Substituenten am Stickstoffatom angebracht sind. Ausschlaggebend sollte, wie schon für die Ammoniumhalogenide diskutiert wurde, der Einfluß der Gitterstruktur und der Gitterenergie sein. Es wird für Methylammoniumchlorid wie im  $\text{NH}_4\text{Cl}$  eine achtfache Koordination im Gitter angenommen [145]. Tri- und Tetramethylammoniumchlorid weisen wie Methylammoniumchlorid ein tetragonales Punktgitter auf. Sie sollten eine ähnliche Kristallstruktur und dieselbe Koordination besitzen. Für Dimethylammoniumchlorid bleibt unklar, wie hoch die Koordination ist, da seine Struktur ein hexagonales Punktgitter aufweist. Die höhere Ausbeute an Formamidinderivaten im Gegensatz zum  $\text{NH}_4\text{Cl}$  müßte mit einer Aufweitung des Gitters durch die größeren Kationen und die dadurch verminderte Gitterenergie erklärt werden.

Bei den  $^{11}\text{C}$ -Produkten, die unter Vorpeak zusammengefaßt sind, handelt es sich um Verbindungen, die kein kationisches Stickstoff enthalten. Bemerkenswert ist, daß diese Produkte bei höherer Methylsubstitution des Ammoniumions zunehmen. Dies steht im Zusammenhang mit einer Zunahme an "höheren" Produkten. Das sind Moleküle, die mehr als zwei kationische Stickstoffatome enthalten und vermutlich polymer vorliegen. Solche Produkte kön-

nen jedoch nur unter Einfluß radiolytischer Prozesse erklärt werden.

Interessant ist der Vergleich der  $^{11}\text{C}$  Produktausbeuten in festem  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$  mit denen in gasförmigem und flüssigem  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  [102], die in Tabelle 25 gegenübergestellt sind. Übereinstimmend mit der Betrachtungsweise, daß energiereiche Zwischenstufen durch eine Verdichtung des Targetmaterials - wie es beim Übergang von der Gasphase zur flüssigen und festen Phase der Fall ist - besser stabilisiert werden, nimmt die Ausbeute an Fragmentierungsprodukten ab und die des Dimethylamins zu. Die höhere Ausbeute an unidentifizierten höheren Produkten in der festen Phase kann mit einer stärkeren Radiolyse durch die höhere Bestrahlungsdosis in Zusammenhang stehen.

Erstaunlich ist die Menge an Ethylamin, die nur in geringem Maße von der Phase beeinflußt wird. In der Gasphase kann ein erheblicher Teil der Ethylaminausbeute durch Zusatz von  $\text{O}_2$ -Fänger eliminiert werden, woraus geschlossen wird, daß thermalisierte Kohlenstoffspezies an der Reaktion beteiligt sind [102]. Dies ist kongruent mit der oben getroffenen Feststellung, daß eine  $^{11}\text{C}$ -Zwischenstufe spezifisch mit C-H Bindungen reagiert. Ein "heißes" Kohlenstoffatom sollte nicht in der Lage sein zwischen C-H und N-H Bindungen zu unterscheiden.

Tabelle 25: Radiochemische Ausbeuten der  $^{11}\text{C}$ -Produkte in Methylamin bzw. Methylammoniumchlorid in Abhängigkeit vom Aggregatzustand.

Produkt	Gas <sup>a)</sup>	Flüssig <sup>a)</sup>	Fest <sup>b)</sup>
	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$
Vorpeak	$59.6 \pm 5.8^{\text{c)}$	$42.6 \pm 3.7^{\text{c)}$	$16 \pm 3$
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$0.5 \pm 0.2$	$2.4 \pm 0.5$	$< 1$
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$2.2 \pm 0.2$	$10.6 \pm 0.7$	$17 \pm 1$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$17.8 \pm 1.4$	$23.6 \pm 1.4$	$20 \pm 3$
unident. Prod. hoher Retention	20.3	20.8	$39 \pm 15$

a) nach [102]; Dosis  $10^{-2} - 10^{-3}$  eV/Molekül im Reaktor.

b) diese Arbeit; Dosis 6.7 eV/Molekül (5 min 1  $\mu\text{A}$  13 MeV p).

c)  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$

#### 4.6. Schlußfolgerungen

Die oben durchgeführte Diskussion der Versuchsergebnisse ergibt nun folgende, von der Energie des Rückstoßkohlenstoffs abhängige Sequenz der Reaktionen in den stickstoff- und wasserstoffhaltigen Systemen. Als erste Reaktionsmöglichkeit des noch energetischen  $^{11}\text{C}$  wird ein Stoßkomplex mit zwei  $\text{NH}_2$ -Einheiten angenommen. In diesem Komplex kann die Überschußenergie des Projektils auf mehrere Atome verteilt werden und, wie es die Bildung der Produkte Formamidin und Cyanamid fordert, über die Elimination von zwei oder vier Wasserstoffatomen abgegeben werden. Ob dieser Prozeß in einer oder mehreren Stufen abläuft, kann nicht entschieden werden. Die spezifische Ausbildung von entweder Cyanamid oder Formamidin sollte mit dem Spin-zustand des  $^{11}\text{C}$ -Atoms und den verfügbaren Valenzelektronen der Targetsubstanz in Zusammenhang stehen. Über die Bildung dieser Produkte durch thermische Kohlenstoffatome liegen bis heute keine Untersuchungen vor [147]. Daß die angenommene Reaktion einen endothermen Prozeß beschreibt, wird durch die Ausbeutezunahme mit der Targettemperatur unterstützt. Aus dem Vergleich der untersuchten Systeme kann man schließen, daß die Wahrscheinlichkeit für die Bildung des Komplexes von der Gitterstruktur (Koordination der  $\text{NH}_4^+$  oder  $\text{NH}_2^-$ -Ionen) und von der Stoßdynamik (mittlerer Energieübertrag des C-Atoms auf die Targetatome und Ersatzstöße von Gitterbausteinen) abhängt. Ein besserer Energieübertrag und eine geringere Koordination vergrößern die Ausbeute.

Wenn sich der Stoßkomplex nicht bildet oder ohne Produktbildung wieder zerfällt, kann der Rückstoßkohlenstoff seine restliche Energie durch die endotherme Bildung einer C-H oder C-X Bindung ( $X = \text{I}, \text{Br}, (\text{Cl})$ ) verbrauchen. Die weiteren Reaktionen dieser Spezies dürften thermisch verlaufen, insbesondere die exotherme zweite Wasserstoffabstraktion zum  $\text{CH}_2$ . Hier kann auch die exotherme Bildung einer C-F Bindung auftreten. Die beobachteten Produkte können dann über die bekannten Abstraktions- und Insertionsreaktionen des Kohlenstoffs erklärt werden. Im Falle der Methylammoniumsalze konnte gezeigt werden, daß die C-H und N-H Bindungen in einer intramolekularen Konkurrenzsituation

spezifisch von unterschiedlichen Kohlenstoffspezies angegriffen werden. Aus der Reaktion eines noch heißen Kohlenstoffatoms mit einer  $\text{NH}_n$ -Einheit resultiert offensichtlich kein Produkt, das sich über eine H-Eliminierung stabilisiert. HCN wurde nur in einem Fall in geringen Mengen gefunden. Eine Insertion des thermalisierten Kohlenstoffs in eine N-H Bindung ist dagegen möglich. In den Alkalihalogeniden überwiegt die thermische Reaktion des Kohlenstoffs mit den Halogeniden. Die beschriebenen Reaktionswege sind in ihrem energetischen Verlauf in Abb. 24 zusammengefaßt.

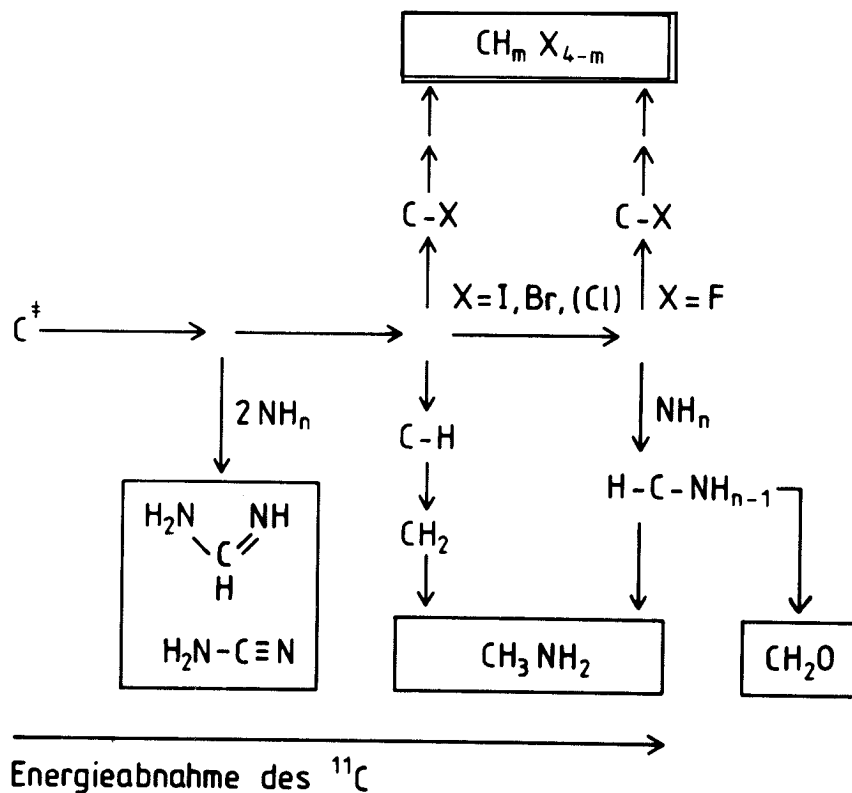


Abb. 24: Übersichts-Reaktionsschema des Rückstoßkohlenstoffs in festen  $\text{NH}_n$ -Verbindungen ( $n = 2, 3, 4$ ).

Bei höherer Dosisbelastung der Targetsubstanzen sind die  $^{11}\text{C}$ -Produkte in den Alkalihalogeniden relativ radiolyseempfindlich. Letztlich dominiert die Reaktion mit Sauerstoffverunreinigungen zum  $\text{CO}_2$ . Dies ist in gewissem Maße auch für LiH der Fall. Erstaunlich ist die Stabilität der  $^{11}\text{C}$ -Produkte in den komplizierteren stickstoff- und wasserstoffhaltigen Systemen, insbesondere der Produkte mit mehreren Stickstoffeinheiten. Durch die Radiolyse wird ein selektiver Aufbau und systemspezifische Rekombinationsprozesse ermöglicht, die zu einer "dynamischen" Stabilität der Produkte führen. Die für die Gasphase typische Radiolyse zu kleinen Fragmenten wurde hier nicht beobachtet.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß die Untersuchungen der Kohlenstoffreaktionen mit Hilfe der Kernrückstoßmethode durch Kontrolle über die Radioaktivitätsbilanz die Erfassung aller Reaktionswege nebeneinander ermöglicht. Außerdem ist sichergestellt, daß nur einzelne Atome zur Reaktion kommen. Andere Verfahren Kohlenstoffatome herzustellen [88,147], liefern eine unbestimmte Menge solcher Spezies, weshalb unter Umständen nicht alle Reaktionswege erfaßt werden. Hinzu kommt in vielen Fällen die Störung durch  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$  und  $\text{C}_4$ . Man kann hier jedoch differenzierte Aussagen über den Spinzustand des C-Atoms und dessen Energie machen, da die Spezies spektroskopisch erfaßbar sind.

## 5. Anwendbarkeit der untersuchten Systeme zur Erzeugung von einfachen Vorläufern hoher Aktivität

In Tabelle 26 sind die maximalen radiochemischen Ausbeuten der  $^{11}\text{C}$ -Hauptprodukte in den untersuchten stickstoffhaltigen Targetmaterialien für eine bestimmte Dosis und zwei verschiedene Temperaturen aufgelistet. Der Strahlstrom betrug in allen Fällen  $5 \mu\text{A}$ . Die angegebenen  $^{11}\text{C}$ -Gesamtaktivitäten wurden an Hand der mit den im experimentellen Teil beschriebenen nicht weiter optimierten Targets und Kryostaten erzielten Werte für "dicke Targets" (weitgehende Abbremsung des Protonenstrahls in der Probe) extrapoliert. Je nach Art der Targets ergaben sich  $^{11}\text{C}$ -Radioaktivitäten von 0,15 bis 0,9 mCi/ $\mu\text{A}\cdot\text{min}$ . Noch höhere Werte ließen sich bei völliger Ausnutzung eines 20 MeV Protonenstrahls erzielen.

Es zeigt sich, daß hohe Ausbeuten an Methylamin im  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nur bei guter Kühlung des Targets zu erreichen sind. Ebenso sollte im  $\text{NH}_4\text{F}$  bei höherer Dosis eine Verbesserung der Kühlung angestrebt werden.  $\text{NH}_4\text{Br}$  und  $\text{NH}_4\text{I}$  hingegen benötigen eine gewisse Aufheizung der Probe, um die Ausbeute an Cyanamid und Guanidin zu erhöhen.  $\text{LiNH}_2$  bietet die Möglichkeit, hohe Cyanamidausbeuten und eine erstaunlich hohe Gesamtaktivität bei einfacher Wasserkühlung zu erzielen.

Eine bessere Kühlung kann durch Vergrößerung des Targets und eine Schrägstellung der Probe zum Strahl erreicht werden, wodurch der Strahlstrom erhöht werden könnte. Festes  $\text{NH}_3$  sollte sich insbesondere wegen der einfachen Abtrennung von trägerfreiem Formamidin und Guanidin durch Verdampfen des  $\text{NH}_3$  für eine Produktion eignen. Dieses Verfahren ist im Prinzip von Iwata et al. [27] schon für die Produktaufarbeitung in flüssigem  $\text{NH}_3$  beschrieben worden. Es sei hier noch bemerkt, daß das feste  $\text{NH}_3$  gegenüber dem flüssigen System den Vorteil höherer Radiolysebeständigkeit hat und die Ausbeuten an Formamidin und Guanidin mit der Dosis noch zunehmen, während sie bei Iwata et al. schon bei mittleren Dosen leicht abnehmen.

Tabelle 26: Maximale radiochemische Ausbeute der  $^{11}\text{C}$ -Haupt-Produkte in stickstoffhaltigen Festkörpern bei einem Protonenstrahl von 13 MeV und  $5 \mu\text{A cm}^{-2}$ , zwei verschiedenen Kühlbedingungen und die erreichte  $^{11}\text{C}$ -Gesamtaktivität in dicken Targets.

System	Dosis eV/Molekül	Kühlbe- dingung*	$^{11}\text{C}$ -Produkt	radiochem. Ausbeute %	Gesamt- aktivität mCi/ $\mu\text{A}\cdot\text{min}$
$\text{NH}_4\text{F}$	17	RT	Methylamin	82	0,6
$\text{NH}_4\text{Cl}$	50	RT	Methylamin	36	0,5
	50	TT	"	84	
$\text{NH}_4\text{Br}$	75	RT	Cyanamid	43	0,4
	75	TT	"	31	
$\text{NH}_4\text{I}$	111	RT	Guanidin	68	0,2
	111	TT	"	11	
$\text{LiNH}_2$	100	RT	Cyanamid	86	0,9
$\text{NH}_3$	110	TT	Guanidin	18	0,7
			Formamidin	17	
			Methylamin	22	

\* RT = Wasserkühlung; TT = flüssig- $\text{N}_2$ -Kühlung

Die Abtrennung der  $^{11}\text{C}$ -Produkte aus den Salzen dagegen dürfte Schwierigkeiten bereiten. Denkbar wäre hier eine "Eintopfsynthese" und eine spätere Trennung der organischen markierten Produkte von den Targetionen. Die erhaltenen  $^{11}\text{C}$ -Vorläufer können durch einfache Syntheseschritte in markierte organische Verbindungen z.B. in Purine (Formamidin) und Pyrimidinderivate (Guanidin, vgl. [27]) und Barbiturate (Cyanamid), umgewandelt werden, die für nuklearmedizinische Anwendungen interessant sind.

## 6. ZUSAMMENFASSUNG

Die Chemie heißer Kohlenstoffatome hat durch die Anwendung des kurzlebigen Radioisotopes  $^{11}\text{C}$  ( $T_{1/2} = 20,38$  min) in der diagnostischen Nuklearmedizin an Bedeutung gewonnen. Die erforderliche schnelle Markierung von Radiopharmaka mit solchen kurzlebigen Radioisotopen macht die Herstellung reaktiver Synthesevorläufer bereits im Zyklotrontarget über Kernrückstoßreaktionen notwendig. In der vorliegenden Arbeit wurden die chemischen Reaktionen des Rückstoßkohlenstoffs aus der Kernreaktion  $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$  in einfachen, meist anorganischen Festkörpern untersucht. Hierbei empfahl sich die Verwendung fester Targets wegen der höheren Dichte der Reaktionspartner, da sie im Vergleich zur Gasphase größere radiolytische Stabilität und eine bessere Zugänglichkeit verschiedener Produkte ermöglichen sollten. In steigender Komplexität der Zusammensetzung wurden Alkalihalogenide,  $\text{LiH}$ ,  $\text{LiNH}_2$ , festes  $\text{NH}_3$ , Ammoniumhalogenide und methylsubstituierte Ammoniumchloride sowohl im Hinblick auf mechanistische Fragestellungen zur Chemie der heißen  $^{11}\text{C}$ -Atome im Festkörper als auch bezüglich der Produktoptimierung bei begleitender thermischer und radiolytischer Belastung der Targets untersucht.

Gepreßte Pillen der zu untersuchenden Salze und gefrorenes Ammoniak (77 K) wurden mit 13 MeV Protonen des Kompaktzyklotrons CV 28 der KFA-Jülich bei Raumtemperatur und in einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kryostaten bestrahlt. Die stickstofffreien Systeme (Alkalihalogenide und  $\text{LiH}$ ) wurden mit Hilfe

der Kernrückstoßimplantation aus zugesetztem BN mit  $^{11}\text{C}$  dotiert. Es wurden die Abhängigkeit der Produktbildung von der Protonendosis (im Bereich von  $10^{-3}$  bis  $10^2$  eV/Molekül), der Dosisleistung (Strahlströme von 0,01 bis  $30 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) und der Bestrahlungstemperatur untersucht. Die gebildeten  $^{11}\text{C}$ -Produkte wurden nach Ausgasen oder Auflösen der Proben mit Hilfe der Radiogas- und Radiohochdruckflüssigkeitschromatographie analysiert.

Als Produkte konnten mit den folgenden maximalen radiochemischen Ausbeuten beobachtet werden:  $^{11}\text{CH}_4$  (60 %),  $^{11}\text{C}$ -Halogenmethane (40 %),  $^{11}\text{C}$ -Methylamin (84 %),  $^{11}\text{C}$ -Formamidin (30 %),  $^{11}\text{C}$ -Cyanamid (80 %),  $^{11}\text{C}$ -Guanidin (65 %) sowie als Nebenprodukte (< 10 %)  $^{11}\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^{11}\text{C}$ -Formiat,  $^{11}\text{CO}$  und  $^{11}\text{CO}_2$ . In methylsubstituierten Ammoniumchloriden bildeten sich Produkte mit erhöhter Methylsubstitution am Stickstoffatom und Kettenverlängerungsprodukte (mit einer Ethylgruppe), ferner Methylformamidinderivate sowie längerkettige Verbindungen.

Bei der kleinsten applizierten Dosis von  $10^{-2}$  eV/Molekül kann der Einfluß der Radiolyse praktisch ausgeschlossen und "Primärprodukte" der Reaktionen des Rückstoßkohlenstoffs beobachtet werden. In Systemen, die Wasserstoff, Stickstoff und Halogen enthalten, können generell zwei Produktgruppen unterschieden werden: zum einen Methanderivate (Halogenmethane, Methylamin) und Methan selbst und zum anderen  $\text{CN}_2$ -Verbindungen (Cyanamid und Formamidin). Die Bildung der Produkte der ersten Gruppe kann über klassische H-Abstraktionsreaktionen des atomaren Kohlenstoffs erklärt werden, die über  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  Radikale, sowie durch nachfolgende Insertionsreaktionen zu Primärprodukten führen.

In den Ammoniumhalogeniden besteht eine Konkurrenzsituation zwischen der ersten H-Abstraktion und der Reaktion mit dem Halogenid. Die hieraus folgende Produktverteilung wird von thermodynamischen Faktoren, insbesondere den Bindungsenergien bestimmt.

An der Insertion sollten zwei verschiedene Spezies beteiligt sein, wie die Produktbildung aus intramolekularen Konkurrenzreaktionen des Kohlenstoffs an C-H und N-H Bindungen in den Methylammoniumchloriden zeigt. Die N-H Bindungen werden im Gegensatz zu den C-H Bindungen statistisch angegriffen.

Die Bildung der zweiten Produktgruppe aus relativ wasserstoffarmen  $^{11}\text{C}$ -Produkten (Cyanid, Cyanamid und Formamidin) konnte mit diesen Reaktionstypen nicht erklärt werden. Es wurde daher ein energiereicher Stoßkomplex angenommen, der aus dem Rückstoßatom und zwei Stickstoff-Wasserstoff-Einheiten besteht. Dieser Komplex muß zwei oder vier Wasserstoffatome eliminieren und kann sich so durch Abgabe der Energie an das Gitter stabilisieren. Dies zeigt, daß die Annahme einer heißen Reaktion sinnvoll ist. Die Bildung dieses Komplexes ist von der Stoßdynamik (Energieübertrag auf die Targetatome und Ersetzungsstöße von Gitterbausteinen), von der Gitterstruktur (geometrische Anordnung der Reaktionspartner und Koordination der  $\text{NH}_n$ -Einheiten) und der Gitterenergie (Beweglichkeit der Reaktionspartner) abhängig.

Von den obengenannten Primärprodukten nehmen unter dem Einfluß der Radiolyse bei höherer Dosis die Ausbeuten der ersten Gruppe im allgemeinen ab oder bleiben konstant, während die der zweiten Gruppe eher zunehmen. Als reines Radiolyseprodukt tritt  $^{11}\text{C}$ -Guanidin insbesondere im  $\text{NH}_4\text{Br}$  und  $\text{NH}_4\text{I}$  auf. Die auch bei höchster Bestrahlungsdosis und Dosisleistung konstanten und teilweise noch ansteigenden Ausbeuten der gebildeten Produkte verdanken ihre Stabilität einer dynamischen Rekombination radiolytischer Fragmente, die in dieser Art nur in einfachen anorganischen Festkörpern ablaufen kann. Die hohe Strahlenstabilität der mit  $^{11}\text{C}$  markierten Stickstoffprodukte erlaubt es, feste Systeme der hohen Protonendosis auszusetzen, die zur Erzeugung von  $^{11}\text{C}$ -Synthesevorläufern mit Radioaktivitäten im Ci-Bereich notwendig sind. Die Ammoniumhalogenide können bei geeigneter Targetkonstruktion (Kryostat)  $^{11}\text{C}$ -Methylamin und  $^{11}\text{C}$ -Guanidin in hoher radiochemischer Ausbeute liefern.  $\text{LiNH}_2$  sollte wegen seiner großen thermischen Stabilität

und der sehr hohen radiochemischen Ausbeute an  $^{11}\text{C}$ -Cyanamid (80 %) besonders gut als Target geeignet sein. In ersten Versuchen konnten ohne besondere Targetoptimierung Radioaktivitäten bis zu 0,8 mCi/ $\mu\text{A}\cdot\text{min}$  an  $^{11}\text{C}$ -Cyanamid erhalten werden. Die genannten  $^{11}\text{C}$  Vorläufer lassen sich zur schnellen Synthese von  $^{11}\text{C}$ -Radiopharmaka, insbesondere zur Markierungssynthese von Pyrimidinderivaten einsetzen.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A.P. Wolf, C.S. Redvanly, Int. J. appl. Rad. Isotopes 28, 29 (1977)
- [2] R.R. MacGregor, J.S. Fowler, A.P. Wolf, C.Y. Shiue, R.E. Lade, C.N. Wan, J. Nucl. Med. 82, 800 (1981)
- [3] G. Kloster, C. Müller-Platz, P. Laufer, J. Lab. Comp. Radiopharm. 18, 855 (1980); G. Kloster, G. Stöcklin, K. Vyska, C. Freundlieb, A. Höck, L.E. Feinendegen, H. Traupe, W.D. Heiss, in Progress in Radiopharmacology, Vol. 3, P.H. Cox (Hrsg.), Nijhoff, Den Haag (1982), 199
- [4] L.E. Feinendegen, K. Vyska, C. Freundlieb, A. Höck, H.J. Machulla, G. Kloster, G. Stöcklin, Eur. J. Nucl. Med. 6, 191 (1981); K. Vyska, A. Höck, C. Freundlieb, V. Becker, A. Schmidt, L.E. Feinendegen, G. Kloster, G. Stöcklin, Nuclearmedizin 20, 148 (1981); K. Vyska, C. Freundlieb, A. Höck, V. Becker, A. Schmidt, L.E. Feinendegen, G. Kloster, G. Stöcklin, W.D. Heiss, Radioaktive Isotope in Klinik und Forschung, Band 15, R. Höfer, H. Bergmann (Hrsg.), Verlag H. Egermann, Wien (1982), 129; M.J. Welch, S.L. Wittner, C.S. Dence, T.J. Tewson, Adv. Chem. Ser. 197, 407 (1981)
- [5] P.J. Ell, B.L. Holman (Hrsg.), Computed Emission Tomography, Oxford University Press, Oxford (1982)
- [6] R. Iwata, T. Ido, H. Saji, K. Suzuki, K. Yoshikawa, K. Tamate, Y. Kasida, Int. J. Appl. Rad. Isotopes, 30, 194 (1979)
- [7] J.R. Barrio, N.S. MacDonald, G.D. Robinson, Jr., A. Najafi, J.S. Cook, D.E. Kuhl, J. Nucl. Med. 22, 372 (1981)
- [8] J.S. Fowler, R.R. MacGregor, A.P. Wolf, A.A. Farrell, K.J. Karlstrom, T.J. Ruth, J. Nucl. Med. 22, 376 (1981)
- [9] P. Laufer, G. Kloster, Int. J. Appl. Rad. Isotopes, 33, 775 (1982)

- [10] G. Blessing, H.H. Coenen, M. Hennes, H. Lipperts,  
J. Lab. Comp. Radiopharm., 19, 1333 (1982)
- [11] G. Stöcklin, Chemie heißer Atome, Verlag Chemie, Weinheim,  
1969; Französische Edition: Chimie des atomes chauds,  
Masson, Paris (1972)
- [12] A.P. Wolf, Ann. Rev. Nucl. Sci. 10, 259 (1960)
- [13] A.P. Wolf, Adv. Phys. Org. Chem., V. Gold (Hrsg.),  
Academic Press (1964), 2, 201
- [14] R. Wolfgang, in Progress in Reaction Kinetics, G. Porter  
(Hrsg.), Pergamon Press (1965), 2, 97
- [15] J.C. Clark, P.D. Buckingham, Int. J. Appl. Rad. Isotopes  
22, 639 (1971)
- [16] M.J. Welch, M.M. TerPogossian, Radiat. Res. 36, 580 (1968)
- [17] D.R. Christman, R.D. Finn, K. Karlstrom, A.P. Wolf, Int.  
J. Appl. Rad. Isotopes, 26, 435 (1975)
- [18] D.R. Christman, R.D. Karlstrom, A.P. Wolf, J. Nucl. Med.  
14, 864 (1973)
- [19] R.D. Finn, D.R. Christman, H.J. Ache, A.P. Wolf, Int. J.  
Appl. Rad. Isotopes 22, 735 (1971)
- [20] J.F. Lamb, R.W. James und H.S. Winchell, Int. J. Appl.  
Rad. Isotopes 22, 475 (1971)
- [21] H.J. Machulla, P. Laufer, G. Stöcklin, J. Radioanal.  
Chem. 32, 381 (1976)
- [22] R. Wagner, Dissertation, Universität zu Köln, Januar 1980,  
Report Jül-1956 (1980); R. Wagner, G. Stöcklin, W. Schaak,  
J. Lab. Comp. Radiopharm. 18, 1557 (1981)
- [23] M. Vogt, Diplomarbeit, Universität zu Köln (Mai 1980),  
Report Jül-1690 (November 1980)
- [24] K. Rössler, M. Vogt, G. Stöcklin, J. Lab. Comp. Radiopharm.  
18, 190 (1981)
- [25] K. Rössler, M. Vogt, H. Lattke, Rad. Eff. 65, 117 (1982)

- [26] K. Rössler, H. Lattke, C. Mathias, L.M. Al-Shukri, M. Vogt, J. Lab. Comp. Radiopharm. 19, 1618 (1982)
- [27] R. Iwata, T. Ido, T. Tominaga, Int. J. Appl. Rad. Isotopes 32, 303 (1981)
- [28] R. Iwata, T. Ido, T. Tominaga, J. Lab. Comp. Radiopharm. 18, 187 (1981)
- [29] G.A. Brinkmann, Int. J. Appl. Rad. Isotopes 33, 525 (1982)
- [30] D. Frost, L. Michel, E. Schwarz, Strahlentherapie 127, 510 (1965)
- [31] W. Trampisch, E.L. Sattler, Abstracts VII. Int. Hot Atom Chem. Symp., Jülich, Germany, 10.-15. Sept. KFA-Jülich (1973), 112
- [32] W. Trampisch, E.L. Sattler, Proc. Int. Conf. Photonuclear React. Appl., B.L. Berman (Hrsg.) LLL, Livermore (1973), 1013
- [33] W. Trampisch Dissertation, Universität Gießen (1974)
- [34] U. Wagenbach, Diplomarbeit, Universität Gießen (1975)
- [35] W. Trampisch, E.L. Sattler, Kerntechnik 18, 222 und 307 (1976)
- [36] U. Wagenbach, Dissertation, Universität Gießen (1981)
- [37] E.L. Sattler, U. Wagenbach, J. Lab. Comp. Radiopharm. 18, 32 (1981)
- [38] G. Gundlach, E.L. Sattler, U. Wagenbach, K. Wittig, J. Lab. Comp. Radiopharm. 19, 1371 (1982)
- [39] U. Wagenbach, G. Gundlach, W. Trampisch, E.L. Sattler, Naturwissenschaften 63, 340 (1976)
- [40] A. Donnerhack, E.L. Sattler, W. Trampisch, Strahlentherapie 151, 240 (1976)
- [41] A. Donnerhack, S. Grebe, G. Gundlach, E.L. Sattler, U. Wagenbach, Nuklearmedizin, Suppl. 17, 175 (1980)
- [42] C.N.M. Bakker, F.M. Kaspersen, Radiochem. Radioanal. Letters 30, 1 (1979)

- [43] W.W. Jacobs, D. Bodansky, D. Chamberlin, D.L. Oberg, Phys. Rev. C 9, 2134 (1974)
- [44] G.T. Bida, T.J. Ruth, A.P. Wolf, Radiochim. Acta 27, 181 (1980)
- [45] K.H. Lieser, Einführung in die Kernchemie, Verlag Chemie, Weinheim (1980) 2. Auflage
- [46] W.F. Libby, J. Am. Chem. Soc. 69, 2523 (1947)
- [47] T.H. Lin, Thesis, University of California, Berkely (1969)
- [48] M. Marshall, C. MacKay, R. Wolfgang, J. Am. Chem. Soc. 86, 4741 (1964)
- [49] G. Stöcklin, H. Stangl, D.R. Christman, J.B. Cumming, A.P. Wolf, J. Phys. Chem. 67, 1735 (1963)
- [50] Y. Sensui, K. Tomura, M. Shima, T. Matsuura, Radiochim. Acta, 26, 147 (1979)
- [51] Y. Sensui, K. Tomura, T. Matsuura, Radiochem. Radioanal. Letters, 41, 232 (1979)
- [52] F. Cacace, A.P. Wolf, J. Am. Chem. Soc. 87, 5301 (1965)
- [53] W.R. Erwin, B.E. Gordon, L.D. Spicer, R.M. Lemmon, J. Phys. Chem. 82, 645 (1978)
- [54] J. Dubrin, C. MacKay, R. Wolfgang, J. Am. Chem. Soc. 86, 4747 (1964)
- [55] R.D. Finn, H.J. Ache, A.P. Wolf, J. Phys. Chem. 73, 3928 (1969)
- [56] J.G. Kuhry, J.P. Adloff, Bull. Soc. Chim. France, 3414 (1967)
- [57] J.G. Kuhry, Radiochim. Acta, 14, 122 (1970)
- [58] J.G. Kuhry, J.P. Adloff, Bull. Soc. Chim. France 3524 (1968)
- [59] P.E. Yankwich, W.R. Cornman, J. Am. Chem. Soc. 78, 2657 (1956)
- [60] G. Stöcklin, K. Vogelbruch, Radiochim. Acta 10, 177 (1968)
- [61] J.D. Vaughan, Report COO-1620-7 (Final Report May 1, 1966-Sept. 30, 1972) 54 p.

- [62] V.L. Vaughan, W.A. Mans, J.D. Vaughan, J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 197 (1976)
- [63] J.G. Kuhry, J.P. Adloff, Bull. Soc. Chim. France, 2402 (1968)
- [64] J.G. Kuhry, Radiochim. Acta 14, 127 (1970)
- [65] J.D. Vaughan, Thesis, University of Illinois, 1954, University Microfilm Publication 9159
- [66] P.E. Yankwich, P.J. Marteney, Chemical Effects of Nuclear Transformations, IAEA, Wien (1965) 2, 81
- [67] P.E. Yankwich, J.D. Vaughan, J. Am. Chem. Soc. 76, 5851 (1954)
- [68] G. Giacomello, H. Zifferero, Ann. Chim. Roma 44, 558 (1954)
- [69] P.E. Yankwich, Canad. J. Chem. 34, 301 (1956)
- [70] W.R. Cornman, Thesis, University of Illinois, 1954, Diss. Abstr. USA 15, 47 (1955)
- [71] P.E. Yankwich, W.R. Cornman, J. Am. Chem. Soc. 77, 2096 (1955)
- [72] P.E. Yankwich, G.K. Rollefson, T.H. Norris, J. Chem. Phys. 14, 131 (1946)
- [73] J.D. Vaughan, Report COO-1620-2 (1968)
- [74] M. Zifferero, L. Cieri, Ann. Chim. Roma 46, 105 (1956)
- [75] J.D. Vaughan, V.T. Lieu, J. Phys. Chem. 68, 2497 (1964)
- [76] L.J. Sharman, K.J. McCallum, J. Am. Chem. Soc. 77, 2989 (1955)
- [77] ~~K.J.~~ McCallum, W. Edwards, Symposium on Nuclear and Radiochemistry. Paper No. 27. McGill University, Montreal, Que., Sept. 7-9, 1955
- [78] W.J. Edwards, K.J. McCallum, Can. J. Chem. 34, 189 (1956)
- [79] H.J. Ache, A.P. Wolf, J. Phys. Chem. 73, 3499 (1969)

- [80] F. Seitz, J.S. Koehler, Sol. State Phys. 3, Academic Press, New York (1956), 307
- [81] G. Harbottle, in Hot Atom Chemistry Status Report, IAEA, Wien (1975), 19
- [82] G. Leibried, Bestrahlungseffekte in Festkörpern, Verlag Teubner, Stuttgart (1965), 257
- [83] R. Bell, K. Rössler, G. Stöcklin, S.R. Upadhyay, J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 461 (1972)
- [84] K. Rössler, J. Otterbach, G. Stöcklin, J. Phys. Chem. 76, 2499 (1972)
- [85] K. Rössler, L. Pross, Rad. Eff. 48, 207 (1980)
- [86] K. Rössler, Report Jül-Conf-22 (Sept. 1976), 81
- [87] A.N. Nesmeyanov, L-P. Firsova, Russ. Chem. Rev. 31, 690 (1962), Uspeki Khimi 31, 1453 (1962)
- [88] C. MacKay, in Carbenes, R.A. Moss, M. Jones, Jr., (Hrsg.), Wiley-Interscience Publication, New York (1975), 2, 1
- [89] T.W. Lapp, R.W. Kiser, J. Phys. Chem. 67, 612 (1963)
- [90] A.G. Schrodt, W.F. Libby, J. Am. Chem. Soc. 78, 1267 (1956)
- [91] G. Stöcklin, A.P. Wolf, J. Am. Chem. Soc. 85, 229
- [92] R.M. Lemmon, W.R. Erwin, Sci. Amer. 232, 72 (1975)
- [93] R.M. Lemmon, Acc. Chem. Research 6, 65 (1973)
- [94] J. Lintermans, W.R. Erwin, R.M. Lemmon, J. Phys. Chem. 76, 2521 (1972)
- [95] T.H. Lin, R.M. Lemmon, J. Phys. Chem. 75, 3524 (1971)
- [96] H.M. Pohlit, W.R. Erwin, T.H. Lin, R.M. Lemmon, J. Phys. Chem. 75, 2555 (1971)
- [97] H.M. Pohlit, R.M. Lemmon, J. Phys. Chem. 75, 2558 (1971)
- [98] H.M. Pohlit, T.H. Lin, W.R. Erwin, R.M. Lemmon, J. Am. Chem. Soc. 91, 5421 (1969)
- [99] H.M. Pohlit, T.H. Lin, R.M. Lemmon, J. Am. Chem. Soc. 91, 5425 (1969)

- [100] R.M. Lemmon, R.T. Mullen, F.L. Reynolds, Chemical Effects of Nuclear Transformations, IAEA, Wien, (1961) 2, 27
- [101] R.M. Lemmon, F. Mazetti, F.L. Reynolds, M. Calvin, J. Amer. Chem. Soc. 78, 6414 (1956)
- [102] F. Cacace, G. Stöcklin, A.P. Wolf, Radiochim. Acta 5, 155 (1966)
- [103] B. Aliprandi, F. Cacace, Ann. Chim. Roma 46, 1204 (1956)
- [104] B. Aliprandi, F. Cacace, G. Giacomello, Ric. Sci. 26, 3029 (1956)
- [105] M. Bruno, U. Belluco, Ric. Sci. 26, 529 (1956)
- [106] B. Aliprandi, F. Cacace, L. Ciere, G. Ciranni, R. Masironi, M. Zifferero, Radiosotopes in Scientific Research, Proc. 1st UNESCO Int. Conf. Paris 1957, Pergamon Press, London (1958), 2, 114
- [107] F. Cacace, G. Giacomello, M. Zifferero, Ric. Sci. 28, 2131 (1958)
- [108] M. Guillaume, Nature 182, 1592 (1958)
- [109] C. MacKay, R. Wolfgang, J. Am. Chem. Soc. 83, 2399 (1961)
- [110] C. MacKay, R. Wolfgang, Radiochim. Acta 1, 42 (1962)
- [111] I. Loose-Wagenbach, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Giessen, 1979
- [112] I. Loose-Wagenbach, C. Clausnitzer, Nucl. Instr. Meth. 150, 345 (1978)
- [113] F. Baumgärtner, P. Reichold, Chemical Effects of Nuclear Transformations, IAEA, Wien (1961) 2, 319
- [114] K. Yoshihara, G.K. Wolf, F. Baumgärtner, Radiochim. Acta, 21, 96 (1974)
- [115] K. Rössler, M.T. Robinson, Atomic Collisions in Solids, S. Datz, D.R. Appleton, C.D. Moak (Hrsg.), Plenum New York (1975) 1, 237
- [116] L. Pross, Report Jül-1511 (1978)

- [117] K. Rössler, L. Pross, Proc. 1st. Conf. Ion-Beam Modification of Materials, J. Gyulai, T. Lohner, E. Pastor (Hrsg.), Central Research Institut for Physics, Budapest, (1978), 3, 1451
- [118] K. Rössler, L. Pross, Radiochem. Radioanal. Letters 18, 291 (1974)
- [119] K. Yoshihara, T. Saeki, K. Okuno, G. Izawa, T. Siokawa, Res. Repts. Lab. Nucl. Sci. Tohoku Univ. 9, 183 (1976)
- [120] M. Sakanoue, Y. Shirota, H. Shimosawa, K. Yoshihara, Radiochim. Acta 24, 77 (1977)
- [121] K. Yoshihara, T. Omori, H. Kido, J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 639 (1981)
- [122] K. Yoshihara, T. Omori, T. Sekine, M. Saito, Radiochim. Acta 29, 131 (1981)
- [123] T. Sekine, K. Yoshihara, Radiochim. Acta 29, 139 (1981)
- [124] J. Pauly, P. Suë, J. Phys. Radium. 18, 22 (1957)
- [125] K.E. Zimen, P. Mertens, Z. Naturforsch. 26a, 773 (1971)
- [126] M.T. Robinson, I.M. Torrens, Phys. Rev. 39, 5008 (1971)
- [127] M.T. Robinson, K. Rössler, I.M. Torrens, J. Chem. Phys. 60, 680 (1974)
- [128] K. Rössler, W. Westmeier, G. Eich, Proc. Int. Conf. Ion-Beam Modification of Materials, Grenoble, Sept. 1982, im Druck
- [129] C.F. Williamson, J.P. Boujot, J. Picard, Rapport CEA-R 3042 (1966)
- [130] K. Rössler, A. Cavallero, M. Vogt, Nucl. Instr. Methods 189, 141 (1981)
- [131] M. Vogt, A. Gabrysch, K. Rössler, J. Lab. Comp. Radiopharm. 19, 1369 (1982)
- [132] Handbook of Chemistry and Physics 62nd Edition, R.C. Weast (Hrsg.), CRC-Press Inc., Boca Raton, Florida, (1981-1982)

- [133] G.A. Slack, Solid State Physics, 34, 53 (1979)
- [134] G. Stöcklin, F. Cacace, A.P. Wolf, Z. anal. Chem. 194, 406 (1963)
- [135] M. Kuhn, R. Mecke, Chem. Ber. 94, 3016 (1961)
- [136] V.I. Vedeneyer, L.V. Gurvich, V.N. Kondrat'yev, V.A. Medvedev, Ye.L. Frankevich, Bond Energies, Ionization Potentials and Elektron Affinities, Edward Arnold (Hrsg.), London (1966)
- [137] K. Rössler, A. Wolthuis, R.K. Bera, Rad. Eff. 65, 181 (1982)
- [138] R. Iwata, T. Ido, T. Tominaga, Vortrag 11th International Hot Atom Chemistry Symposium, Davis, Calif. USA, 27.6.-2.7, 1982, persönliche Mitteilung
- [139] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, Interscience Publ., New York (1963) 1, 162
- [140] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Kohlenstoff, Teil D1, System Nr. 14, Verlag Chemie, Weinheim (1971), 101
- [141] J. Sherman, Chem. Rev. 11, 151 (1932)
- [142] S. Aoyama, K. Kimuro, Y. Nishina, Z. Phys. 44, 825 (1927)
- [143] J. Sherman, Chem. Rev. 11, 93 (1932)
- [144] W.E. Bleick, J. Chem. Phys. 2, 160 (1934)
- [145] M. Stammer, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2203 (1967)
- [146] K. Schofield, J. Phys. Chem. Ref. Data 8, 723 (1979)
- [147] P.B. Shevlin, in Reactive Intermediates, R.A. Abramovitch (Hrsg.), Plenum Press, New York (1980), 1, 1

8. ANHANG

Tabelle A: Bindungsenergien und Elektronenaffinitäten in [kJ/Mol], nach [136]

C - H	335	H <sup>+</sup> → H <sup>0</sup>	1312
CH - H	536	C <sup>+</sup> → C <sup>0</sup>	1086
CH <sub>2</sub> - H	356	Cl <sup>0</sup> → Cl <sup>-</sup>	357
CH <sub>3</sub> - H	423	Br <sup>0</sup> → Br <sup>-</sup>	338
C - F	452	F <sup>0</sup> → F <sup>-</sup>	333
C - Cl	335	I <sup>0</sup> → I <sup>-</sup>	317
C - Br	285		
C - I	213		
H - H	436		
H - F	566		
H - Cl	432		
H - Br	337		
H - I	298		
CH <sub>3</sub> - F	494		
CH <sub>3</sub> - Cl	337		
CH <sub>3</sub> - Br	280		
CH <sub>3</sub> - I	220		
N - H	352		
NH - H	381		
NH <sub>2</sub> - H	444		
C≡N	770		
C=N	616		
C-N	356		
C≡O	1073		
C=O	695		
C-O	336		

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. G. Stöcklin für die Stellung des Themas und die hilfreichen Diskussionen sowie Herrn Dr. K. Rössler für die intensive Betreuung während der Arbeit. Bei den Herrn Dr. A. Cavallero, Dr. R.K. Bera und Dr. R. Wagner möchte ich mich für die Ratschläge und experimentelle Hilfestellung bedanken. Der Betriebsgruppe des Kompaktzyklotrons der KFA-Jülich gilt mein besonderer Dank, da sie die Durchführung der Bestrahlungen erst ermöglichten. Außerdem danke ich den Damen H. Lattke, C. Mathias und A. Izquierdo für ihre tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Experimente.

