



MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT

Max-Planck-Institut
für Polymerforschung

Max Planck Institute
for Polymer Research



Hochschule **RheinMain**
University of Applied Sciences
Wiesbaden Rüsselsheim

Hochschule RheinMain - University of Applied Sciences Wiesbaden

Fachbereich Ingenieurwissenschaften

Studiengang Bio- und Umwelttechnik

MASTERARBEIT

Spektroskopische Untersuchungen der Brenztraubensäure: Einfluss des pH-Wertes auf die Brenztraubensäure im Volumenwasser und an der Grenzfläche Luft/Flüssigkeit

Vorgelegt von Veronika Wank

Matrikelnummer: 1030853

- | | |
|-------------------|---|
| 1. Referentin: | Prof. Dr. rer. nat. habil. Ulrike Stadtmüller |
| 2. Korreferentin: | Prof. Dr. Ellen H. G. Backus |

Hinweis zur Geheimhaltung:

Die vorliegende Masterarbeit ist vertraulich und darf nur mit Zustimmung der Max-Planck-Gesellschaft an Dritte weitergegeben werden.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe.

Die Verwendeten Literaturangaben sind im Literaturverzeichnis vollständig zitiert.

Rüsselsheim, den 21.05.2019

Unterschrift:

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum erfolgreichen Abschließen meines Studiums ihren Beitrag geleistet haben.

Zunächst danke ich dem Max-Planck-Institut für Polymerforschung (MPIP), welches mir ermöglicht hat, diese Masterarbeit zu absolvieren. Mit Hilfe meiner dortigen Kolleginnen und Kollegen sowie den hervorragenden und umfangreichen Analysemethoden und Gerätschaften des MPIP konnte ich sehr effizient, zielgerichtet und wissenschaftlich arbeiten.

Einen besonderen Dank möchte ich an meine Betreuerin des Max-Planck-Instituts Frau Prof. Dr. Backus richten, die mich hinsichtlich meines Projektes unterstützt hat und trotz ihrer Professorenstelle in Wien persönlich, via E-Mail oder jederzeit per Telefon erreichbar war.

Ein weiteres Dankeschön geht an Frau Prof. Dr. Stadtmüller, die mich während meiner Masterarbeit im MPIP besucht und mit viel Engagement betreut hat.

Ein großer Dank gilt ebenfalls Dr. Jenée Cyran für die sorgfältige und zeitaufwendige Einarbeitung in die SFG-Methodik und für die vielen konstruktiven Diskussionen und Vorschläge.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Dr. Marialore Sulpizi und Dominique Lesnicki von der JGU Mainz für die hilfreichen Gespräche, Martina Knecht für ihre Unterstützung bei der Aufreinigung der Säure, Dr. Johannes Hunger, Dr. Lisa Dreier und der gesamten SFG-Gruppe für die gemeinsamen lehrreichen und produktiven Diskussionen.

Ich möchte mich ebenso bei allen Kolleginnen und Kollegen des MPIP für die tolle Arbeitsatmosphäre und Unterstützung bedanken. Ein weiteres Dankeschön gilt allen, die mir während des Studiums mit Korrekturen meiner Arbeit geholfen haben und auch meinen Arbeitskollegen im Büro die mich mit Schokolade oder Tee versorgt haben. Einen großen Dank richte ich auch an meine Familie und Freunde die mich jederzeit unterstützt und an mich geglaubt haben.

Da ich mich mit dieser Arbeit von der Hochschule RheinMain Wiesbaden vorerst verabschiede, möchte ich noch allen dortigen Professorinnen, Professoren, Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern danken, dass ich vieles von ihnen lernen durfte.

Thema: **Spektroskopische Untersuchungen der Brenztraubensäure: Einfluss des pH-Wertes auf die Brenztraubensäure im Volumenwasser und an der Grenzfläche Luft/Flüssigkeit**

Verfasser: Veronika Wank

1. Prüfer: Prof. Dr. Ulrike Stadtmüller – University of Applied Sciences RheinMain

2. Prüfer: Prof. Dr. Ellen H. G. Backus – MPI für Polymerforschung, Universität Wien

Semester: Bio- und Umwelttechnik SS 2019

Kurzfassung: Mit der oberflächenspezifischen Technik der Summenfrequenzspektroskopie (SFS) konnten im Sinne dieses Forschungsprojektes erstmalig spektrale Aufzeichnungen und Ergebnisse der Dissoziation von Brenztraubensäure bzw. Pyruvat an der Luft/Wasser-Grenzfläche erhalten werden. Durch zusätzliche Messungen des Volumenbeitrags mittels abgeschwächter Totalreflexions-Infrarotspektroskopie wurden erste umfangreiche Vergleiche und Interpretationen ermöglicht. Die analytische Bestimmung des Protonierungszustandes erfolgte im Frequenzbereich der Carbonsäuregruppe, wobei die Valenzschwingung ν_{COOH} , die protonierte (nicht dissoziiert) und ν_{COO^-} , die deprotonierte (dissoziiert) Carboxygruppe darstellt.

Brenztraubensäure als Vertreter der Carbonsäuren ist ein wichtiges Zwischenprodukt im Kreislauf der Natur und in metabolischen relevanten Prozessen. Ihr Säure-Base-Verhalten insbesondere an Grenzflächen kann den Transport von Nährstoffen im Organismus maßgeblich beeinflussen oder unterschiedliche Reaktionsprozesse herbeiführen. Eine hohe strukturelle Komplexität in wässrigen Systemen stellen im Zusammenhang mit pH-abhängige Untersuchungen von Brenztraubensäure eine große Herausforderung dar. Demzufolge sollte bei der Dissoziation berücksichtigt werden, dass die α -Carbonsäure in wässrigen Systemen überwiegend in der Keto- und/oder Diolform vorliegt. Das Keto-Diol-Verhältnis wird ebenso durch den pH-Wert beeinflusst und spielt eine große Rolle in photolytischen Reaktionsprozessen der Atmosphäre, da nur die Carbonylgruppe der Ketoform photoreaktiv ist. Darüber hinaus wurde Brenztraubensäure zu Beginn durch Destillation aufgereinigt, denn gekaufte Lösungen enthielten Dimerprodukte wie Zymonsäure, welche in den NMR-Spektren identifiziert werden konnten.

Der Verlauf der Dissoziation von Brenztraubensäure bei unterschiedlichen pH-Werten und das dadurch erhaltene Konzentrationsverhältnis zwischen der protonierten und deprotonierten Carbonsäuregruppe an der Grenzfläche wurde mit dem des Volumenwassers gegenübergestellt. Dabei konnte gezeigt werden, dass - im Vergleich zur Subphase - die Luft/Wasser-Grenzfläche niedrigere Konzentrationen des Carboxylat-Anions, aufgrund einer schlechteren Solvatisierung, aufweist und sich dementsprechend die Oberflächenaktivität beider Protonierungsformen deutlich voneinander unterscheidet. Das hier untersuchte wässrige Grenzflächensystem von Brenztraubensäure dient zusätzlich als annähernde Beschreibung von wässrigen atmosphärischen Reaktionsprozessen, wie sie bekannter Weise in Wolken, Nebel oder im Allgemeinen in Aerosolen vorkommt.

Darüber hinaus, um das Verhalten und die Reaktionsvorgänge eines Brenztraubensäure-Systems besser beurteilen zu können, soll mit dieser Laborstudie durch Untersuchungen der Säure-Base-Eigenschaften ein besseres Verständnis und demnach eine Brücke zwischen den bisherigen Studien geschaffen werden.

Schlagerworte: Brenztraubensäure, SFS, ATR, Säure-Base-Gleichgewicht, Grenzflächen, Carbonsäuren, Keto-Diol-Verhältnis

Inhaltsverzeichnis

I. Tabellenverzeichnis	VI
II. Abbildungsverzeichnis	VII
III. Abkürzungsverzeichnis	X
IV. Formelverzeichnis	XII
1 Einleitung	- 1 -
1.1 Motivation.....	- 1 -
1.2 Zielsetzung	- 4 -
2 Theoretische Grundlagen.....	- 5 -
2.1 Einführung der Brenztraubensäure	- 5 -
2.1.1 Eigenschaften und Herstellung	- 5 -
2.1.2 Vorkommen und Anwendung von Brenztraubensäure.....	- 9 -
2.1.3 Brenztraubensäure in der Biochemie und Medizin.....	- 11 -
2.1.4 Brenztraubensäure in der Umwelt	- 13 -
2.2 Spektroskopische Messverfahren	- 20 -
2.2.1 Abgeschwächte Totalreflexions-Infrarotspektroskopie (ATR-IR).....	- 21 -
2.2.2 Summenfrequenzspektroskopie (SFS)	- 23 -
3 Material und Methoden	- 28 -
3.1 Materialien	- 28 -
3.2 Experimentalteil	- 29 -
3.2.1 Fraktionierte Vakuumdestillation für die Probenvorbereitung	- 29 -
3.2.2 Probenvorbereitung	- 32 -
3.2.3 FT-IR/ATR-spektroskopische Messung	- 34 -
3.2.4 SFS-Verfahren	- 36 -
3.2.5 Analyseverfahren und Spektrenauswertung (Fitting)	- 39 -
4 Ergebnisse und Diskussion	- 43 -
4.1 Auswertung der Destillation und NMR-Daten	- 43 -
4.2 SF- und ATR-Spektroskopie Ergebnisse und Diskussion	- 48 -
4.2.1 Auswertung der abgeschwächten Totalreflexionsspektroskopie (ATR-IR)	- 48 -
4.2.2 Auswertung der Summenfrequenzspektroskopie (SFS)	- 53 -
4.2.3 Vergleich der ATR – mit SFG-Messergebnissen	- 58 -

5	Fazit und Ausblick	- 73 -
6	Zusammenfassung	- 75 -
7	Literaturverzeichnis	- 78 -
8	Anhang.....	- 85 -

I. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Auflistung weiterer Eigenschaften der Brenztraubensäure.....	- 6 -
Tabelle 2: Auflistung der Parameter des Keto-Diol-Gleichgewichts von Brenztraubensäure bei unterschiedlichen pH-Werten und Konzentrationen mit Angabe des Hydratisierungsgleichgewicht K_{HYD}	- 7 -
Tabelle 3: Vorkommen von Brenztraubensäure in der Industrie, Umwelt, Biochemie, Nahrung und Lebensmittelherstellung.	- 10 -
Tabelle 4: Auflistung der verwendete Chemikalien für die Probenvorbereitung, spektroskopische-Analysen und Destillation	- 28 -
Tabelle 5: Für die Experimente verwendete Geräte und Materialien	- 29 -
Tabelle 6: Auflistung eingestellter Temperaturbereiche der einzelnen Fraktionen und optische Analyse des Destillationsrückstandes.....	- 31 -
Tabelle 7: Herstellung von 1,4 M Brenztraubensäure-Proben durch Zugabe von NaOD-Lösungen verschiedener pH-Werte und D_2O . Diese Proben wurden für die SFS- und ATR-Analysen des Ergebnisteils 4.2 verwendet. Der unangepasste pH-Wert der 1,4 M $C_3H_4O_3$ -Lösung lag zwischen pH 1,1 und 1,2.	- 32 -
Tabelle 8: Wesentliche Messparameter der eingesetzten ATR-Messzelle im FTIR-Spektrometer Tensor II.....	- 35 -
Tabelle 9: Auflistung der Parameter des SFS-Fit-Beispiels (Breite Γ , Wellenlänge λ , Phase φ , resonante A_R und nichtresonante A_{NR} Amplitude).	- 41 -
Tabelle 10: Auflistung der Parameter des ATR-Fit-Beispiels (Breite Γ , Wellenlänge λ , Fläche A).	- 42 -
Tabelle 11: Zuordnung der Carboxy- und Carbonyl-Valenzschwingung ν der Brenztraubensäure zu den entsprechenden Frequenzen der ATR-Spektren (Wellenlänge= λ). -	48 -
Tabelle 12: Fitting Parameter der ATR-Spektren von Brenztraubensäure für die Schwingungsregion der Carbonyl- und Carbonsäuregruppe. Die unbekannte Frequenz ω_{ub} bei 1590 cm^{-1} wird mit ub für unbekannt abgekürzt.	- 52 -
Tabelle 13: Zuordnung der Peaks von Brenztraubensäure des Methyl-, Carboxy- und Carbonyl-Frequenzbereiches der SFS-Analysen.	- 53 -
Tabelle 14: Darstellung der Fitting-Parameter (Frequenzposition ω , spektralen Breite Γ und resonante Amplitude A_R) für die SFS-Spektren von Brenztraubensäure in der Schwingungsregion $\nu_{C=O}$ (rechts). Auflistung der nicht resonanten Amplitude A_{NR} für Schwingungen $\nu_{C=O}$, ν_{COO^-} , ν_{COOD} (links).....	- 57 -
Tabelle 15: Auflistung der Fitting Parameter (Frequenzposition ω , spektralen Breite Γ und resonante Amplitude A_R) für die SFS-Spektren von Brenztraubensäure in der ν_{COO^-} (links) und ν_{COOD} Schwingungsregion (rechts).....	- 57 -

II. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Vorkommen von Brenztrauben-säure.....	- 1 -
Abbildung 2: Struktur des C-3-Körpers der Brenztraubensäure, bestehend aus einer Carbonylgruppe (Ketogruppe), Carboxy-gruppe und einer Methylgruppe (CH ₃).	- 5 -
Abbildung 3: Ausbildung von Wasserstoffbrücken-bindungen im Volumen-wasser.....	- 6 -
Abbildung 4: Schematische Darstellung des Keto-Diol-Gleichgewichts und der Keto-Enol-Tautomerie, mit der jeweiligen protonierten und deprotonierten Form, die in wässriger Lösung von Brenztraubensäure stattfinden. Die jeweiligen Molekülgruppen, die sich zwischen den Formen ändern sind farbig gekennzeichnet mit blau (Enolform), rot (Ionisierung) und grün (Diolform).	- 7 -
Abbildung 5: Herstellung von Brenztraubensäure durch Brenzen von Weinsäure mit Kaliumhydrogensulfat (KHSO ₄). Schematische Darstellung von T. Gerharz (Quelle: Howard, 1932). [35]	- 8 -
Abbildung 6: Grobe Übersicht über die Hauptwege der Glykolyse. Bei Anwesenheit von Sauerstoff kann es zu einer aeroben Zellatmung kommen. Hierbei gelangen Pyruvatmoleküle in den Zitratzyklus und erzeugen mehr ATP. Ohne Sauerstoff kommt es zur anaeroben Zellatmung in welcher Laktat entsteht. [23]	- 11 -
Abbildung 7: Beispielhafte Veranschaulichung der Brenztraubensäure als Schlüsselzwischenprodukt innerhalb der Oxidationsprozesse von Isopren und SOA-Bildung (rechts), primär durch Photolyse (i). Mögliche Reaktionsprozesse in der Atmosphäre (links) z. B. Koagulation oder Teilung (ii), Nukleation und Wachstum (iii). [56]	- 14 -
Abbildung 8: Schematische Darstellung der Brenztraubensäure in der wässrigen Phase (blau) an der gas/flüssig- Grenzfläche. Photolytische Anregung der reaktiven Carbonylgruppe (C=O). durch Sonnenstrahlung (gelb) (Quelle: nach Eugene et al., 2018) [1]	- 20 -
Abbildung 9: Allgemeine Darstellung der ATR-IR Spektroskopischen Methode. Der Eintritt des IR-Strahls in das Reflexionselement und die darauffolgende Absorption an der Probe führt zur Ausbildung einer evaneszenten Welle (vergrößerte Darstellung). Am Austritt des IR-Strahls befindet sich ein Detektor um ein Interferogrammsignal aufzuzeichnen. [69].....	- 22 -
Abbildung 10: Schematische Darstellung des Energieniveaus eines Zwei-Photonen-Verfahrens: Zwei unterschiedliche elektrische Wellen bzw. eingestrahlte Frequenzen ω_{IR} und ω_{VIS} wechselwirken miteinander an der Grenzfläche. Hierbei ist das IR-Photon in Resonanz mit einer molekularen Schwingung. Das Diagramm zeigt den Grundzustand g und den ersten angeregten Schwingungszustand ν an ($V=1$) des molekularen Systems. Das Signal wird vom Vis-Photon in einen virtuellen Zustand s generiert und daraufhin das SF-Signal induziert, welches die Summenfrequenz des Vis- und IR-Lichtes besitzt.	- 24 -
Abbildung 11: Darstellung des Lichtstrahls senkrecht s und parallel p zur elektrischen Einfallsebene E . (Quelle: J. Fick, 2005) [78].....	- 26 -
Abbildung 12: Summenfrequenzerzeugung an einer Luft/Wasser-Grenzfläche. Die einfallenden Wellen ω_{IR} und ω_{VIS} induzieren in der Grenzschicht eine nichtlineare Polarisation bei der Summenfrequenz ω_{SF} . Das Volumenwasser des Mediums und dessen Grenzfläche	

weisen unterschiedliche Symmetrien auf. Die H₂O-Moleküle orientieren sich asymmetrisch als Dipole an der Wasseroberfläche an, wohingegen Moleküle im Volumenwasser ungeordnet und zentrosymmetrisch sind (Hyperpolarisierbarkeit). Daraus folgt, dass die Ausrichtung der Moleküle parallel zur Grenzfläche gleich null und dementsprechend SFS inaktiv ist. - 27 -

Abbildung 13: Darstellung der fraktionierten Vakuumdestillationsapparatur. - 30 -

Abbildung 14: Schematische Veranschaulichung des hier verwendeten SFS-Setups (Draufsicht). Die farbig eingezeichneten Linien und Pfeile repräsentieren die Strahlengänge des Lasers. Der rote Strahl stellt den IR-Puls, der grüne das 800 nm Licht und der in lila das Summenfrequenzsignal dar. Die rechte Seite des Bildes veranschaulicht den Probenbereich in dem sich der Teflontrog mit Probelösung und die Stage befindet. Die Kombination aus dem IR- und dem VIS-Laserstrahl ermöglicht die Analyse der Grenzfläche. Der Strahlenteiler wird mit ST und die Polarisatoren mit P abgekürzt..... - 37 -

Abbildung 15: Fit-Beispiel eines SF-Spektrums für 1,4 M Brenztraubensäure mit pH 2,2. . - 41 -

Abbildung 16: Fit-Beispiel eines ATR-Spektrums für 1,4 M Brenztraubensäure mit pH 2,1.- 42 -

-

Abbildung 17: Destillationsergebnis der 98 % Brenztraubensäure. a) Brenztraubensäure vor Destillation b) Probenvergleich vor und nach Destillation c) nach Destillation aufgefangenes Destillat in 1-4 Fraktionen d) zurückgebliebener Anteil der Anfangslösung nach Destillation .. - 43 -

Abbildung 18: ¹H-NMR-Spektren der Brenztraubensäure in deuteriertem Wasser vor und nach fraktionierter Vakuumdestillation. Die Zuordnung der Peaks des Hydrats und der Oxo-Form ist in Fraktion 2 zu sehen (links unten). - 45 -

Abbildung 19: Vergleich ATR-Messungen vor und nach fraktionierter Vakuumdestillation der 1,4 M Brenztraubensäure-Proben. - 46 -

Abbildung 20: Vergleich der SFS-Messungen vor und nach fraktionierter Vakuumdestillation der 1,4 M Brenztraubensäure-Proben im Frequenzbereich der 1) Carboxygruppe (links) und 2) der CH-Gruppe (rechts)..... - 46 -

Abbildung 21: Grafische Darstellung der ATR-Spektren im Carboxy- und Carbonyl-Frequenzbereich der Brenztraubensäure im Volumenwasser. Bei einer Konzentration von 1,4 M sind hier C₃O₄H₃- Proben bei pH-Werten von 1,4 bis 11,6 (oben) zu sehen. Zur Übersicht werden unten links und rechts nochmals die pH-Bereiche speziell im sauren und alkalischen Bereich gezeigt..... - 49 -

Abbildung 22: 1) und 2) graphische Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der Brenztraubensäure in wässriger Lösung bei pH=1,4 (links) und pH=4,8 (rechts). Normierung aller Spektren auf den jeweiligen Maximalwert. - 50 -

Abbildung 23: Auswertung der ATR-Spektren im Bereich der Carbonsäuregruppe anhand von vier Lorentz-Funktionen (Vier-Peak-Fitting) und Darstellung der Fitfunktionen (rote Kurve) der jeweiligen pH-Werte. - 51 -

Abbildung 24: Veranschaulichung des Vier-Peak-Fittings der ATR-Spektren mit vier Lorenz-Kurven. Die grau gepunkteten Kurven stellen die jeweiligen vier Peakpositionen sowohl des Fits der COO⁻, COOD⁻ und C=O-Schwingungen als auch des Maximums bei 1590 cm⁻¹ annäherungsweise dar. - 52 -

Abbildung 25: Darstellung der Summenfrequenzspektren im Carboxy- und Carbonyl-Frequenzbereich der Brenztraubensäure-Lösung an der Grenzfläche zur Luft. Messung der $C_3O_4H_3$ -Proben im sauren Milieu mit pH-Werten von 1,2 bis 5,8. - 54 -

Abbildung 26: Darstellung der Summenfrequenzspektren im Carboxy- und Carbonyl-Frequenzbereich der Brenztraubensäurelösung an der Grenzfläche zur Luft. Bei der Messung der $C_3O_4H_3$ - Proben im alkalischen Milieu bei pH-Werten von 5,1 bis 11,7. - 55 -

Abbildung 27: Fitting der SF-Spektren der Brenztraubensäure im Carboxy- und Carbonyl-Frequenzbereich. Die Datenpunkte repräsentieren die gemessenen Proben bei unterschiedlichen pH-Werten und die Kurven mit den durchgezogenen Linien deren jeweiligen Fits. - 56 -

Abbildung 28: Schematische Darstellung des Keto-Diol-Gleichgewichts in einer Brenztraubensäure-Lösung. [32] - 58 -

Abbildung 29: Normierte Darstellung der SFS-Fitting-Daten von Brenztraubensäure in Abhängigkeit des pH-Wertes an der Luft/Wasser-Grenzfläche. Zuordnung der Frequenzen im Schwingungsbereich $V_{C=O}$ (orange Kurve), V_{AS,COO^-} (blaue Kurve) und V_{COOD} (grüne Kurve).- 59 -

Abbildung 30: Normierte Darstellung der ATR-Fitting-Daten von Brenztraubensäure in Abhängigkeit des pH-Wertes im Volumenwasser. Zuordnung der Frequenzen im Schwingungsbereich V_{ub} (rote Kurve, unbekannt ub bei 1590 cm^{-1}), $V_{C=O}$ (orange Kurve), V_{AS,COO^-} (blaue Kurve) und V_{COOD} (grüne Kurve). - 59 -

Abbildung 31: Darstellung der prozentualen Zusammensetzung der Ketoform als Funktion der pH-Werte, bestimmt durch 1H -NMR- Analyse nach Pocker et al. - 61 -

Abbildung 32: Darstellung der Mesomeriestabilisierung des Pyruvats..... - 65 -

Abbildung 33: Schematische Darstellung möglicher Reaktionsprozesse die in einer Brenztraubensäure-Lösung durch Basenkatalyse, z. B. mit NaOH, entstehen könnten. Bildung von Zymonsäure durch Aldoladditionsreaktionen der Brenztraubensäure. - 67 -

Abbildung 34: Zusammenfassende Darstellung der in dieser Masterarbeit erarbeiteten Ergebnisse und Annahmen der Signale von Brenztraubensäure im Volumenwasser. Das zuvor unbekannte Signal ist mit einer roten Schrift (COO^- , Dimerprodukt) dargestellt. - 69 -

Abbildung 35: Spektrum von Brenztraubensäure im CH-Frequenzbereich bei pH-Werten von 1,2 bis 5,8. - 70 -

Abbildung 36: Schematische Veranschaulichung der Brenztraubensäure bzw. des Pyruvats in der wässrigen Phase (blau) und an der Oberfläche bei niedrigem pH-Wert. Darstellung nach den in dieser Masterarbeit gewonnenen Erkenntnissen..... - 77 -

III. Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen	Bedeutung
2,2-DHPA	2,2-Dihydroxypropansäure (engl. <i>2,2dihydroxypropanoic acid</i>)
A	Amplitude
AS	asymmetrisch
ATP	Adenosindiphosphat
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
CCD	engl. <i>charge-coupled device</i>
CoA	Coenzym A
DFG	Differenzfrequenzerzeugung (engl. <i>Difference-frequency generation</i>)
Fp.	Schmelzpunkt
FT	Fourier-Transformation
IR	Infrarot
IRE	Reflexionselement (engl. <i>Internal reflection element</i>)
K _{HYD}	Hydratisierungsgleichgewicht
kHz	Kilohertz (Faktor: 10 ³)
M	Molare Masse
MHz	Megahertz (Faktor: 10 ⁶)
MRT	Magnetresonanztomographie
NMR	Kernspinresonanz (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>)
PMA	primäre marine Aerosole
ROS	reaktive Sauerstoffspezies
Sdp.	Siedepunkt
SF	Summenfrequenz
SOA	sekundäre organische Aerosole
TOPAS-C	engl. <i>Travelling-wave Optical parametric Amplifier of Superfluorescence</i>
UHV	Ultrahochvakuum
VIS	sichtbare Licht (engl. <i>visible</i>)
VOC	flüchtige organische Verbindungen (engl. <i>volatile organic compounds</i>)
NR	nichtresonant

Summenformel

Abkürzungen	Bedeutung
AgGaS ₂	Silbergalliumsulfid
C	Kohlenstoff
C=O	Carbonylgruppe
C ₃ H ₄ O ₃	Brenztraubensäure

III. Abkürzungsverzeichnis

CH ₃	Methylgruppe
COO ⁻	Deprotonierte Carboxygruppe
COOD	Protonierte Carboxygruppe
D ₂	Deuterium (natürliches Isotop des Wasserstoffs)
D ₂ O	Deuteriumoxid bzw. schweres Wasser
NaOD	Natriumdeuteroxid

Indices

Abkürzungen	Bedeutung	Einheit
A	Amplitude	-
fs	Femtosekunde	fs
M	Massenkonzentration	g/ml
M _{C₃H₄O₃}	Molare Masse der Brenztraubensäure	g/mol
ppm	engl. <i>parts per million</i>	ppm
w	Massenanteil	%
λ	Wellenlänge	nm
ρ	Massendichte	kg/m ³
ω	Frequenz bzw. Wellenzahl	cm ⁻¹

IV. Formelverzeichnis

Formel (1)	- 21 -
Formel (2)	- 22 -
Formel (3)	- 22 -
Formel (4)	- 23 -
Formel (5)	- 23 -
Formel (6)	- 24 -
Formel (7)	- 25 -
Formel (8)	- 25 -
Formel (9)	- 26 -
Formel (10)	- 33 -
Formel (11)	- 34 -
Formel (12)	- 40 -
Formel (13)	- 42 -
Formel (14)	- 65 -
Formel (15)	- 66 -

1 Einleitung

Carbonsäuren sind organische Verbindungen und an vielen wichtigen Prozessen im ökologischen System beteiligt. Angesichts ihres ubiquitären Vorkommens in der Umwelt und in lebenden Organismen sind sie für die Wissenschaft von großem Interesse.

Als Hauptmodell der Ketocarbonsäuren dient hier die Brenztraubensäure, da sie als Schlüsselzwischenprodukt in relevanten energiegewinnenden Stoffwechselprozessen

und atmosphärischen Kreisläufen eine wesentliche Rolle einnimmt. [1], [2] Außerdem ist die Brenztraubensäure nicht nur bedeutend für biologische oder umweltrelevante Prozesse, sondern findet ebenso Einsatz in vielen Bereichen der Industrie (siehe Abbildung 1). Insofern wird die α -Ketocarbonsäure z. B. für Herstellungsprozesse von Pharmazeutika, Kosmetika, Chemikalien oder Lebensmittelzusatzstoffe verwendet und ist des Weiteren, wie in Kapitel 2.1.2 in Tabelle 3 dargestellt, in vielen Nahrungsmitteln enthalten. [3], [4]

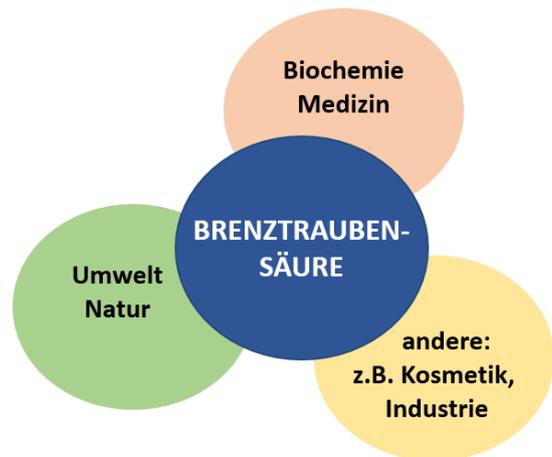


Abbildung 1: Vorkommen von Brenztraubensäure

1.1 Motivation

Entsprechend ihrer Tragweite reichen Literaturnachweise über Untersuchungen, Anwendungen und Vorkommen von Brenztraubensäure bis Anfang des 19. Jahrhunderts. [5] Studien von Brenztraubensäure unter Anwendung verschiedener Analysetechniken haben heutzutage noch fortlaufenden Bestand. Beispielsweise existieren mehrere wissenschaftliche Veröffentlichungen im Bereich der Photochemie, wie der Photolyse von Brenztraubensäure im Wasser, Eis oder unter atmosphärischen Bedingungen. [2], [6], [7], [8] Vor allem biochemische und medizinische Literaturnachweise von Pyruvat, dem Anion der Brenztraubensäure, z. B. als Intermediat im Metabolismus der Zellen oder als Indikator bei Krankheiten, sind überaus zahlreich vorhanden. [9], [10]

Weiterhin ist in der Umwelt oder im menschlichen Körper das Zusammenspiel von biologischen, physikalischen und chemischen Vorgängen sehr von Bedeutung und stellt eine

große Herausforderung für die Forschung dar. Schließlich sind umfangreiche wissenschaftliche Untersuchungen notwendig, um wichtige Reaktionsvorgänge und Prozesse in Systemen genauer verstehen zu können. Hierbei sind vor allem Kenntnisse über Moleküle an der Ober- und Grenzfläche erforderlich. [11] Insbesondere ist dies bedeutend für Aerosole, da diese in der wässrigen Phase eine große Grenzflächenregion aufweisen an der sich oberflächenaktive Stoffe anordnen und somit den Stoffaustausch und die Reaktionsprozesse zwischen Gas-Partikelphase stark beeinflussen. [12]

Charakteristische Ober- und Grenzflächen sind vor allem essentiell für Oberflächenphänomene der Natur und erfüllen viele wichtige Funktionen, wie zum Beispiel bei der Lotusblume, deren Oberfläche einen anschaulichen Selbstreinigungseffekt besitzt, wodurch Wassertropfen auf den Blättern abperlen und somit Schmutzpartikel abtransportiert werden können (Lotusblüten-Effekt). [13] Hinsichtlich der einzigartigen Eigenschaften von Grenzflächen besteht ein großes Interesse an ihnen, sowohl in der Grundlagenforschung und Technik als auch in der Medizin. Unter anderem werden Oberflächenanalysen im Ingenieurwesen durchgeführt um technische Verfahren genauer verstehen zu können. Dazu gehören beispielsweise Analysen an fest/flüssigen-Grenzflächen für elektrochemische Prozesse an Elektrodenoberflächen. Ebenfalls biochemische Untersuchungen an Lipid/Wasser-Grenzflächen von antimikrobiellen Peptiden werden erforscht, um z. B. genauere Informationen über die Entwicklung von antimikrobieller Peptide gegen den Einsatz von multiresistenten Keimen zu erlangen. [14] Darüber hinaus nehmen Systeme mit Grenzflächenatomen eine zunehmende Bedeutung in den Umweltwissenschaften, unter anderem im Bereich der Luft/Wasser-, Boden/Wasser- oder Luft/Eis-Schnittstellen ein. [8] Dabei gehört die Wasseroberfläche zu den am intensivsten untersuchten Oberflächen. Durch erste experimentelle und computergestützte Tests der Wasser/Luft-Grenzfläche konnten umfangreiche Informationen bezüglich der Grenzflächenorientierung der H₂O-Moleküle und der Wasserstoff-Bindungsumgebung durch das Verhalten der OH-Streckschwingung erfasst werden. [11], [15], [16]

Im Vergleich zum Volumenwasser können Moleküle an der Grenzfläche unterschiedliche Konformationen durch ihre Asymmetrie und ihre ungleichmäßige Verteilung an der Oberfläche aufweisen. Beachtlich ist, dass das Säure-Base-Gleichgewicht, welches einen großen Einfluss z. B. auf die Reaktionsfähigkeit oder Konformation von Molekülen hat, sich an der Grenzfläche anders verhält als im Volumenwasser. [1], [11], [17] Im Sinne der Forschung

stellt sich hierbei die Frage, ob bzw. auf welche Weise sich die Dissoziation der Brenztraubensäure an der Grenzfläche und im Volumenwasser unterscheiden. Um dem nachzugehen ist es wichtig oberflächensensitive und volumenbezogene Untersuchungen der Dissoziationskonstanten von Brenztraubensäure in wässriger Lösung durchzuführen.

Gemäß Literatur tendieren Säuren an der Wasseroberfläche eher basischer zu sein als in der Volumenflüssigkeit. [18], [19], [20] In einer aktuellen Studie aus dem Jahr 2018, Eugene et al. wurden bereits volumenbezogene und ebenfalls grenzflächenspezifische Untersuchungen der Brenztraubensäure durchgeführt. [1] Laut dieser Veröffentlichung hat sich ein Rückgang des pKs-Wertes der Wasseroberfläche von Brenztraubensäure im Vergleich zum Volumenwasser ergeben, was bedeutet, dass an der Oberfläche ein saureres Milieu zu erwarten wäre. [1] Ähnlich dazu wurden im Jahr 2017 von Strazdaite et al. Dissoziationsanalysen der Aminosäure AS L-Alanin durchgeführt. [21] Vergleichsweise zu Eugene et al. haben die Ergebnisse von Strazdaite et al. ergeben, dass das Dissoziationsgleichgewicht von L-Alanin an der Grenzfläche basischer ist als im Volumenwasser. Da die Säuredissoziation der Brenztraubensäure und AS hauptsächlich von deren Carboxygruppe abhängig ist, wären demnach ähnliche Werte zu erwarten. Folglich weichen die Resultate von Eugene et al. von den bisherigen Literaturnachweisen und der Studie von Strazdaite et al. ab. Aufgrund dessen ist eine eindeutige Interpretation, bezüglich der Luft/Wasser-Grenzfläche von Brenztraubensäure und Aussagen bezüglich ihres pKs-Wertes, bislang nicht möglich.

Insofern ist eine genauere Untersuchung der Oberfläche erforderlich, vor allem da der Grad der Säuredissoziation von Brenztraubensäure Molekülen an der Luft/Flüssigkeits-Grenzfläche einen entscheidenden Parameter für die strukturellen Eigenschaften der oberflächennahen Moleküle und der potentiellen katalytischen Grenzfläche darstellt. Des Weiteren werden generelle Informationen über ihre molekulare Reaktivität und ihrer veränderbaren molekularen Konformation an der Oberfläche preisgegeben, was für Reaktionsprozesse der Brenztraubensäure im Ökosystem wichtige Faktoren sind.

Aufgrund der wissenschaftlichen Erkenntnisse war die Motivation im Rahmen dieser Masterarbeit die Protonierungsvorgänge von Brenztraubensäure sowie deren Grenzfläche genauer zu untersuchen und bereits bestehende Ergebnisse mit fortschrittlichen Messtechniken zu überprüfen. Abgesehen davon werden die Analysen dieser Arbeit einen großen Nutzen für weitere Interpretationen des Grenzflächenverhaltens der

Brenztraubensäure bei geringer Wasseraktivität haben, wie sie bekannter Weise in der Atmosphäre in Wolken, Nebelwasser oder Nebelaerosolen vorkommt.[6]

1.2 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist eine genauere Betrachtung des Säure-Base-Gleichgewichts der Brenztraubensäure bei unterschiedlichen pH-Werten. Insbesondere soll hierbei die Dissoziation von Brenztraubensäure zu ihrem Anion (Pyruvat) an der flüssig/gasförmigen-Grenzfläche mit der des Volumenwassers gegenübergestellt werden. Die Messungen im Volumenwasser werden anhand der ATR-IR-Spektroskopiemethode aufgezeichnet und in Kapitel 2.2 und 3.2.3 genauer erläutert.

Die Herausforderung ist hierbei, die erstmalige experimentelle Bestimmung der Dissoziationskonstanten von Brenztraubensäure an einer flüssig/gasförmigen-Grenzfläche, um Vergleiche mit den volumenbezogenen Messungen zu ermöglichen. Für die Untersuchung oberflächenspezifischer Eigenschaften und Prozesse der Brenztraubensäure-Moleküle wird eine grenzflächensensitive Methode benötigt, die eine Aufzeichnung von Schwingungsspektren im Monolagen-Bereich der Oberfläche ermöglicht und in welcher Volumenbeiträge des Mediums nicht erfasst werden. Dementsprechend wurde in dieser Arbeit die Methode der Summenfrequenzspektroskopie (SFS) verwendet, wobei hier der Beitrag des Volumens bei bestehender Inversionssymmetrie unterdrückt und nur der Grenzflächenbeitrag gemessen werden kann. Die SFS ist eines der leistungsstärksten und innovativsten Messverfahren in Bezug auf Grenzflächenanalysen. [22] Hierbei ist es möglich wichtige Parameter der Oberflächenatome wie Lage oder Symmetrie und eventuell vorhandene Fremdatome detektieren und Intensitätsveränderungen durch unterschiedliche pH-Abhängigkeiten beobachten zu können. Da die Orientierung und das Verhalten der Brenztraubensäure an der Luft/Wasser-Grenzfläche noch unerforscht ist, dient diese Masterarbeit als erste Annäherung zur Aufklärung der Moleküle an der Oberfläche.

2 Theoretische Grundlagen

Um die Ergebnisse dieser Arbeit interpretieren zu können und die Tragweite der Brenztraubensäure zu verdeutlichen, wird eine ausführliche Beschreibung des aktuellen Wissensstands der Brenztraubensäure und der in dieser Arbeit verwendeten spektroskopischen Analysemethoden dargelegt.

2.1 Einführung der Brenztraubensäure

Wie bereits in der Einleitung erwähnt haben α -Ketocarbonsäuren wie die Brenztraubensäure eine große Bedeutung in der Industrie, im menschlichen Körper und in der Umwelt. Als Zwischenprodukt in zahlreichen Stoffwechselwegen oder in der Natur stellt Brenztraubensäure bzw. Pyruvat eine wesentliche Schnittstelle für verschiedene Reaktionen und Prozesse dar. [6], [23], [24], [25], [26] Folglich werden in diesem Kapitel grundlegende Eigenschaften, verschiedene Herstellungsverfahren und Anwendungsmöglichkeiten der Brenztraubensäure dargelegt und ihren Einfluss in unterschiedlichen Bereichen genauer beschrieben. Darüber hinaus soll anhand von Beispielen verdeutlicht werden, dass Vorgänge und Reaktionsprozesse der α -Ketocarbonsäure entscheidend für das Ökosystem sind.

2.1.1 Eigenschaften und Herstellung

Die Brenztraubensäure ($C_3H_4O_3$), auch Acetylameisensäure genannt, gehört zur Gruppe der Carbonsäuren und ist die einfachste α -Ketocarbonsäure. [18], [23], [27] Wie in Abbildung 2 zu sehen ist, wird Brenztraubensäure durch eine Carboxy- ($COOH$), eine Carbonyl- ($C=O$) und eine Methylgruppe (CH_3) charakterisiert. [27] Die konjugierte Base der Brenztraubensäure, die ebenso als Carboxylat-Anion bezeichnet wird, ist Pyruvat.

Ihre Säureeigenschaft wird über die Resonanzstabilisierung des Carboxylat-Ions erhalten. Sie gilt als eine mittelstarke Säure. [23]

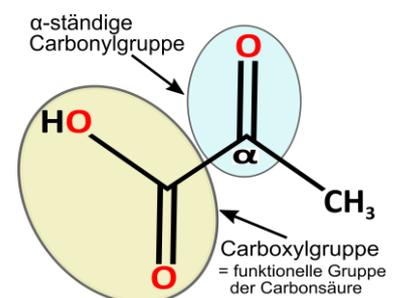


Abbildung 2: Struktur des C-3-Körpers der Brenztraubensäure, bestehend aus einer Carbonylgruppe (Ketogruppe), Carboxylgruppe und einer Methylgruppe (CH_3).

Des Weiteren bestimmt die Carboxygruppe wesentlich die chemischen und physikalischen Besonderheiten der Carbonsäure.

Brenztraubensäure liegt bei Raumtemperatur als gelbliche, stechend riechende Flüssigkeit vor und löst sich gut in Wasser. [28] In Tabelle 1 sind weitere Eigenschaften der Acetylsäure, wie beispielsweise der Schmelzpunkt- Fp., der Siedepunkt Sdp., die Molare Masse $M_{C_3H_4O_3}$, die Massendichte ρ und der Brechungsindex n_D^{20} (bei 20 °C) aufgelistet.

Tabelle 1: Auflistung weiterer Eigenschaften der Brenztraubensäure.

pKs-Wert	$M_{C_3H_4O_3}$	ρ	Sdp.	Fp.	n_D^{20}	Bezeichnungen
2,5 / 2,39 / 2,2 bei 25°C [23] / [29] / [26]	88,06 g/mol [28]	1,267 g/ml [28]	165 °C [29]	12 °C [28]	1,428 bei 20 °C [29]	Brenztraubensäure Acetylsäure 2-Oxopropansäure Pyruvinsäure

Die Löslichkeit von Brenztraubensäure oder Carbonsäuren in Wasser kann zum einen durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen untereinander oder mit anderen Molekülen erklärt werden. [27] Zum anderen erhält die deprotonierte Carbonsäuregruppe von Pyruvat in flüssigen Lösungen eine Mesomeriestabilisierung (siehe Abbildung 3), und

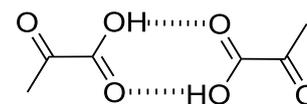


Abbildung 3: Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen im Volumenwasser.

durch die Doppelbindungen der Sauerstoffatome entsteht ein deutlicher elektronenziehender Effekt. Aufgrund dieser Eigenschaften erlangt die deprotonierte Spezies gegenüber ihrer protonierten Art bevorzugt Stabilität in Lösung, vor allem bei höheren pH-Werten. [27] Wie in Abbildung 3 zu erkennen können sich durch die Bildung von Wasserstoffbrücken Dimere in wässriger Lösung ausbilden. [30] Des Weiteren können sich Dimere bzw. Dimerprodukte mit und ohne Lichteinfluss bilden. Eine lichtunabhängige Reaktion von Brenztraubensäure ist die langsame Bildung von Zymonsäure nach einiger Zeit. [31]

Je nach pH-Wert, Temperatur und Konzentration der Lösung liegt Brenztraubensäure größtenteils als Keto- oder Diolform, protoniert oder deprotoniert vor. [32], [26] Jedoch wird Brenztraubensäure in wässriger Lösung nicht ausschließlich ionisiert und hydratisiert sondern ebenso enolisiert. [26] Die unterschiedlichen Strukturformen der Enol-, Keto- und Diolform (Hydrat), sind schematisch in Abbildung 4 dargestellt. Der Anteil der Enolform im gesamten Brenztraubensäure-System ist sehr gering, sowohl in saurer als auch in neutraler Lösung. [26]

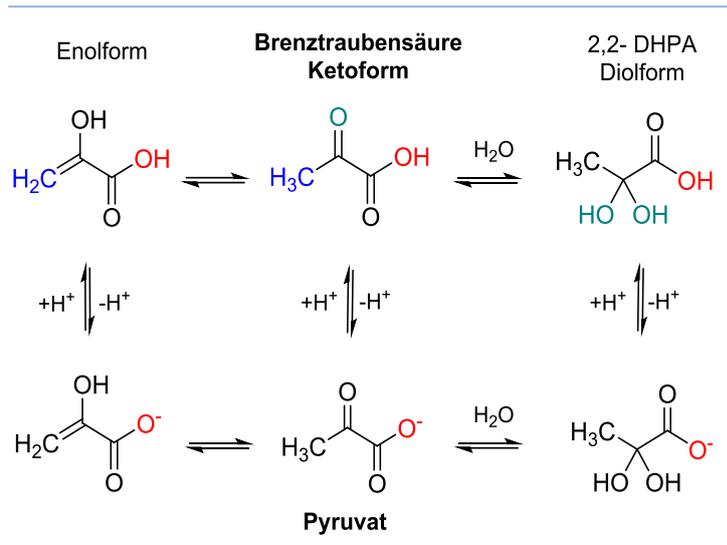


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Keto-Diol-Gleichgewichts und der Keto-Enol-Tautomerie, mit der jeweiligen protonierten und deprotonierten Form, die in wässriger Lösung von Brenztraubensäure stattfinden. Die jeweiligen Molekülgruppen, die sich zwischen den Formen ändern sind farbig gekennzeichnet mit blau (Enolform), rot (Ionisierung) und grün (Diolform).

Entsprechend der Literatur können Diol- und Keto- Gleichgewichtskonstanten mittels ^1H NMR-Methode quantitativ bestimmt werden. In Tabelle 2 werden einige experimentell gemessene Gleichgewichtsverhältnisse der zwei Brenztraubensäure-Formen bei verschiedenen pH-Werten aufgelistet.

Tabelle 2: Auflistung der Parameter des Keto-Diol-Gleichgewichts von Brenztraubensäure bei unterschiedlichen pH-Werten und Konzentrationen mit Angabe des Hydratisierungsgleichgewicht K_{HYD} .

pH	Konzentration	Keto-Form	Hydrat	Hydr. K_{HYD}	Temperatur	Literatur
-	~ 98%	~ 35 %	~ 65 %	1,86	24,9 °C	[Rapf 2017] [20]
~ 0,5	100 mM	~ 35 %	~ 65 %	1,86	25 °C	[Cooper 1975] [22]
~ 2,06	100 mM	~ 40 %	~ 60 %	1,5	23 °C	[Rapf 2017] [23]
~ 2,4	10 mM	~ 52 %	~ 48 %	0,92	Raumtemperatur	[Rapf 2017] [20]
~ 2,4	10 mM	~ 53 %	~ 47 %	0,89	23 °C	[Rapf 2017] [23]
~ 4,3	1,3 M	~ 93 %	~ 7 %	0,08	25 °C	[Pocker 1969] [24]
~ 4,3	10 mM	~ 89 %	~ 11 %	0,12	23 °C	[Rapf 2017] [20]
~ 6	100 mM	~ 92 %	~ 8 %	0,09	25 °C	[Cooper 1975] [22]

Herstellung

Mit der Aufklärung ihrer chemischen Struktur kann die Brenztraubensäure heutzutage chemisch synthetisiert oder biotechnologisch durch Mikroorganismen oder Enzyme gewonnen werden. [33] [3] Hierbei gewinnt die biotechnologische Produktion zunehmend an Bedeutung, da diese kostengünstiger und energieeffizienter als die chemische Synthese ist. Als Mikroorganismen können z. B. *Escherichia coli* Bakterien oder *Torulopsis* Hefearten eingesetzt werden. [34] Nachteilig bei der mikrobiologischen Produktion ist, dass es problematisch und zeitaufwendig ist, das Produkt von der Fermentationsbrühe zu trennen, zu isolieren und anschließend aufzureinigen. Dies liegt daran, dass eine Kristallisation aus Wassergemischen nicht möglich und unter alkalischen Bedingungen eine Instabilität der Brenztraubensäure vorhanden ist. [33] Pyruvat kann auf enzymatischem Wege z.B. durch die Oxidation von Milchsäure entstehen, was häufig zu ungewollten Nebenprodukten führen kann. [4], [34]

Für das klassische Herstellungsverfahren von Brenztraubensäure wird ein Gemisch aus Weinsäure und Kaliumhydrogensulfat bei 220 °C pyrolytisch zersetzt (Trockendestillation) und anschließend das daraus erhaltene Rohprodukt unter Vakuum destilliert. Wie in Abbildung 5 schematisch dargestellt, wird durch Dehydratisierung und Decarboxylierung von Weinsäure Brenztraubensäure gewonnen. [34], [35]

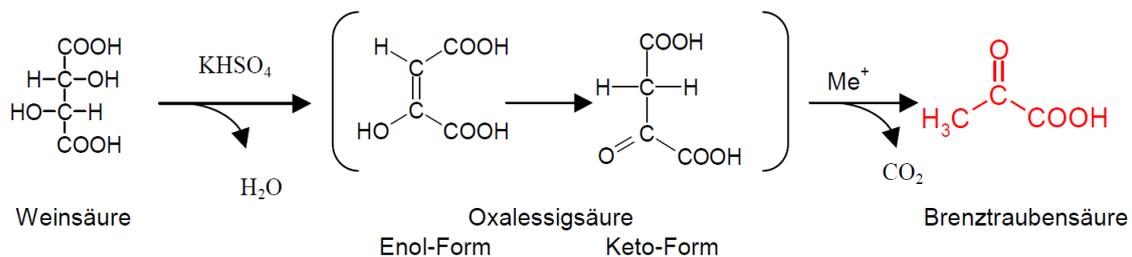


Abbildung 5: Herstellung von Brenztraubensäure durch Brenzen von Weinsäure mit Kaliumhydrogensulfat (KHSO₄). Schematische Darstellung von T. Gerharz (Quelle: Howard, 1932). [35]

Ungünstig für konventionelle Verfahren wie die der Destillation ist, dass hohe Kosten für die Gewinnung von Brenztraubensäure im industriellen Maßstab anfallen, da aufgrund der dafür benötigten hohen Temperaturen ein großer Energieaufwand benötigt wird. [35]

2.1.2 Vorkommen und Anwendung von Brenztraubensäure

Brenztraubensäure kann unter anderem zur Synthese von Chemikalien, Arzneimitteln, Lebensmittelzusatzstoffe, Aminosäuren (z. B. L-Tryptophan, Glutaminsäure, Tyrosin) und kosmetischen Produkten verwendet werden. Bei der Herstellung von Pharmazeutika kann durch die Carbonsäure eine bessere Wirkung und ein vereinfachter Herstellungsprozess erzielt werden. [36] Generell besitzt Brenztraubensäure in Form ihrer konjugierten Base, Pyruvat, gesundheitliche Vorteile im menschlichen Körper wie z.B. dem Schutz vor oxidativem Stress in menschlichen Neuroblastomzellen oder im Gehirn vor „Ischämie-Reperfusionsschäden“ und der Verbesserung der Herzmuskelfunktion, etc. [3], [37]

Pyruvat wird zudem als Nahrungsergänzungsmittel verkauft, welches laut mehrerer Studien die Stoffwechselaktivität der Fettsäuren im Menschen beschleunigen und somit zur Gewichtsreduktion beitragen kann. Als wesentlicher Bestandteil für die Kosmetik kann Brenztraubensäure beispielsweise für bestimmte chemische Peelings als α -Ketosäure (AKAs) zum Einsatz kommen. Durch solche Peelings können epidermale und dermale gewünschte Effekte bewirkt werden, da sie der Haut Feuchtigkeit spenden, die Produktion von Kollagen- und Elastin stimulieren und ebenso Akne bekämpfen können. [38], [39] Darüber hinaus findet die Carbonsäure auch Anwendung in der agrarchemischen Industrie. Aufgrund der vielseitigen Einsatzmöglichkeiten in unterschiedlichen Bereichen der Industrie steigt die Nachfrage von Brenztraubensäure stetig an. [34]

Für einen groben Überblick sind in Tabelle 3 Nachweise der Brenztraubensäure bzw. des Pyruvats, welche in der Umwelt, in Lebensmitteln, der Industrie und im menschlichen Körper zu finden sind, aufgelistet. Für die Lebensmittelindustrie ist die Herstellung von Brenztraubensäure zu teuer und wird deshalb nur selten z. B. als Aromastoff eingesetzt. [34]

Tabelle 3: Vorkommen von Brenztraubensäure in der Industrie, Umwelt, Biochemie, Nahrung und Lebensmittelherstellung.

Vorkommen	Form	Allgemeines Nachweise / Anwendung
Im Urin [40]	Phenyl- brenztraubensäure	Wenn die Umsetzung der Aminosäure Phenylalanin zu Tyrosin nicht möglich ist wird Phenylalanin zu Phenylpyruvat umgesetzt und teilweise über den Urin ausgeschieden (Brenztraubensäureschwachsinn-Erbkrankheit).
Im Blut [40], [41]	Brenztraubensäure /Pyruvat	Im Vollblut wird die Brenztraubensäure zu einem großen Teil in Laktat umgewandelt (ca. 90%), kann im Blut durch Jodacetat stabilisiert werden
Industrie [4]	Calciumpyruvat	- beschleunigt Stoffwechselaktivität der Fettsäuren und wird als Nahrungsergänzungsmittel eingesetzt - dient als Zusatz für: Neutralisationsmittel für Kontaktlinsen, Stabilisator und Konservierungsmittel, in der Ästhetik, Polymere etc.
Ethanol-herstellung [42]	Brenztraubensäure/ Pyruvat	Zwischenprodukt bei der Ethanolherstellung mit Hefe. Im anaeroben Metabolismus wird Pyruvat nicht in Laktat, sondern in Ethanol und CO ₂ verstoffwechselt
Wein-herstellung [43]	Brenztraubensäure/ Pyruvat	Als Abbauprodukt der Weinherstellung entsteht Brenztraubensäure. Für einen besseren Geschmack des Weins wird es bei der Nachgärung durch Milchsäurebakterien verstoffwechselt
Lebensmittel [44]	Brenztraubensäure/ Pyruvat	Ursprung in der Natur; fermentierte Früchte: Honig, Essig, Äpfel, Zwiebeln etc.
Medizin [4], [45]	Brenztraubensäure/ Pyruvat	- Zur Senkung des Cholesterinspiegels, Reduktion anoxischer Wund-überzeugender Antioxidantien und Bildung von freien Radikalen - als Markersubstanz in der Magnetresonanztomographie (MRT), um Erkenntnisse über verschiedene Stoffwechselvorgänge zu erhalten
Landwirtschaft [4]	Brenztraubensäure/ Pyruvat	Bestandteil in Pflanzenstärkungsmittel
Umwelt [6]	Brenztraubensäure/ Pyruvat	In atmosphärischen Aerosolen (in der Gas- und Flüssigphase) und in Gewässer zu finden

2.1.3 Brenztraubensäure in der Biochemie und Medizin

Jede Zelle in unserem Körper verbraucht eine bestimmte Menge an Energie, um funktionieren und ihre Struktur aufrecht erhalten zu können. Diese Energie wird hauptsächlich durch oxidative Stoffwechselprozesse, die innerhalb der Mitochondrienmembran stattfinden, gewonnen. Eines der bedeutendsten Komponenten für mitochondriale Stoffwechselvorgänge, auch als Zellatmung bekannt, bildet das Pyruvat, welches in der Glykolyse als Zwischenprodukt entsteht. [23] Glukose dient hierbei als wichtigstes Substrat und ist mit Pyruvat Ausgangspunkt für viele weitere Stoffwechselwege. Die Glykolyse ist der erste Teil des Glukoseabbaus, bei welcher ein Glukosemolekül, unter Energiegewinn in Form von ATP, zu zwei Moleküle Pyruvat umgesetzt wird. [23] Wie aus Abbildung 6 ersichtlich laufen die Vorgänge im Mitochondrium und Zytosol der Zelle hauptsächlich bei physiologischem pH-Wert ab, wobei die Brenztraubensäure als Pyruvat vorliegt. Pyruvat wird nicht nur aus Glukose über die Glykolyse erhalten, sondern es kann beispielsweise ebenso direkt über einige Nahrungsmittel aufgenommen werden, von denen einige in Kapitel 2.1.2 und in Tabelle 3 aufgelistet sind.

Wie in Abbildung 6 schematisch dargestellt kann Pyruvat bei der Glykolyse über verschiedene Wege verstoffwechselt werden, indem es in Anwesenheit oder Abwesenheit von Sauerstoff (aerob oder anaerob) für den weiteren Metabolismus der Zelle umgewandelt wird. Die meiste Energie wird beim aeroben Stoffwechselvorgang gewonnen, dabei gelangt Pyruvat in das Mitochondrium und wird dort durch oxidative Decarboxylierung in Acetyl-CoA umgewandelt. Darauf folgend wird für die weitere ATP Produktion das Coenzym A im Zitratzyklus weiter zu Kohlenstoffdioxid (CO_2), Wasser (H_2O) und Reduktionsäquivalenten abgebaut. [23]

Unter anaeroben Bedingungen, wie es zum Beispiel in Erythrozyten oder im Muskel der Fall sein kann, findet der Glukoseabbau im Zytosol der Zelle statt,

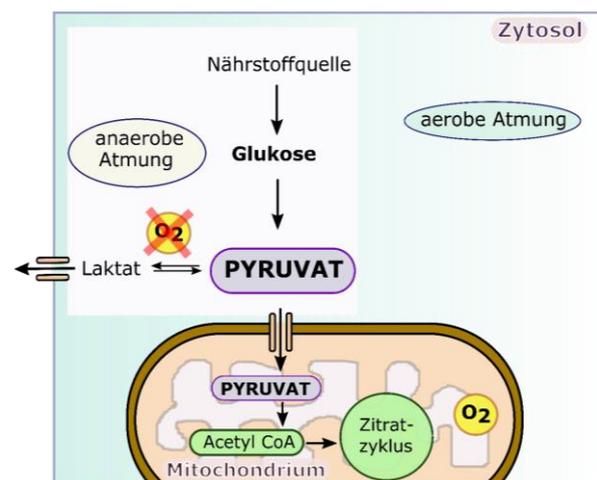


Abbildung 6: Grobe Übersicht über die Hauptwege der Glykolyse. Bei Anwesenheit von Sauerstoff kann es zu einer aeroben Zellatmung kommen. Hierbei gelangen Pyruvatmoleküle in den Zitratzyklus und erzeugen mehr ATP. Ohne Sauerstoff kommt es zur anaeroben Zellatmung in welcher Laktat entsteht. [23]

wobei Laktat (Milchsäure) gebildet wird. Am Beispiel der Muskulatur wird Pyruvat für gewöhnlich oxidativ verstoffwechselt und kann daher die Zellen mit ausreichend Energie versorgen. Bei hoher körperlichen Anstrengung reicht hingegen die Sauerstoffversorgung über das Blut nicht mehr aus und es kommt zu einem unvollständigen Abbau der Glukose unter Bildung von Milchsäure (anaerober Metabolismus). Es entsteht daraufhin eine Übersäuerung im Muskel was zu Krämpfen, Muskelkater und schnell zur Ermüdung führen kann. [9], [23]

Vor allem während einer Nahrungskarenz spielt die Verstoffwechslung von Pyruvat eine große Rolle, da es zur Freisetzung von Laktat über die Muskulatur kommt. Die Milchsäure wird anschließend über das Blut zur Leber transportiert, dort in die Glukoneogenese eingeschleust und zur D-Glukose umgewandelt. Da in der Hungerphase über die Nahrung keine Nährstoffe aufgenommen werden und demzufolge Kohlenstoffquellen fehlen, wird die bei der Glukoneogenese entstandenen D-Glukose, für die essentiellen Stoffwechselvorgänge im Körper, weiterverarbeitet. Dies kann problematische Folgen nach sich ziehen, da es im Organismus zu einer steigenden Proteolyse kommen kann. Über einen längeren Zeitraum des Hungerns kommt es zu einem Abbau wichtiger Strukturelemente des Organismus und kann durch Verhungern bis hin zum Tode führen. [9], [23]

Ein weiteres Beispiel zeigt, dass das beim anaeroben Abbau der Glykolyse durch Pyruvat entstandene Laktat ebenso Auswirkungen auf die körpereigene Immunabwehr und dementsprechend einen großen Einfluss auf die Eigenschaften von Krebszellen haben kann. [46] Forscher gehen davon aus, dass durch einen irreversiblen Defekt der Mitochondrien eine erhöhte Glukose-Vergärung in den Tumorzellen stattfindet. Dabei kommt es zu einer vermehrten Bildung von Laktat im Zytoplasma, welche die Immunzellen in ihrer Funktion hemmen und eine wirksame Bekämpfung der Tumorzellen verhindern. Krebszellen sind demnach besonders auf den anaeroben Stoffwechsel durch die Bildung von Milchsäure angewiesen, da dieser Vorgang eine wesentliche Energiequelle für Tumore darstellt (Warburger-Effekt). [46], [47] Des Weiteren können bei einer Strahlenresistenz von Tumoren Glykolyseprodukte wie Pyruvat oder Laktat als Antagonisten wirken. Prinzipiell besitzen die bei der Strahlentherapie erzeugten reaktiven Sauerstoffspezies (ROS) eine toxische Wirkung und können somit Tumorzellen abtöten.

Sind dagegen höhere Konzentrationen an Pyruvat oder Milchsäure in der Zelle vorhanden kommt es durch ihre antioxidative Eigenschaften zu einer Neutralisation der ROS und dementsprechend zu einer verringerten Effektivität der Strahlentherapie. [46], [47]

Die Erkennung von „normal“ ablaufenden oder veränderten Stoffwechselfvorgängen kann mit Hilfe der Magnetresonanztomographie (MRS) erfasst werden. Hierbei kann mit der direkten Markierung eines Isotops, wie z. B. C-13 Pyruvat, die Verstoffwechslung von Pyruvat und dessen Metabolite nachgewiesen werden, was nützlich für die Diagnose und Charakterisierung von z. B. Malignomen sein kann. [23], [48]

Es könnten noch eine Reihe weiterer Beispiele erwähnt werden in der Brenztraubensäure als Hauptprodukt oder Intermediat in unserem Körper bedeutende Funktionen übernimmt. Allgemein wird deutlich, dass die in dieser Arbeit untersuchte Brenztraubensäure, eine wichtige Rolle bei der Energiegewinnung im menschlichen Körper und in verschiedenen Stoffwechselprozessen einnimmt und somit für die Biochemie als auch für die Medizin von großer Bedeutung ist.

2.1.4 Brenztraubensäure in der Umwelt

Wie eben im Abschnitt 2 beschrieben ist Brenztraubensäure nicht nur für biochemische Abläufe sondern ebenfalls als bedeutender Vertreter der Carbonsäuren in der Umwelt bekannt. Als Zwischenprodukt bei vielen umweltrelevanten Reaktionsprozessen, vor allem in aquatischen und atmosphärischen Kreisläufen bei der Bildung von sekundären organischen Aerosolen, gewinnt die Brenztraubensäure an Aufmerksamkeit. Für das allgemeine Verständnis wird in diesem Kapitel auf Grundlagen der Atmosphärenchemie und Photochemie eingegangen.

Brenztraubensäure in der Atmosphäre

In der Umweltchemie liegt der Fokus insbesondere auf Veränderungen der Erdatmosphäre, da diese eines der bedeutendsten Kompartimente für den Transport von Schadstoffen darstellt und durch ihre geringe Masse wesentlich empfindlicher auf Einträge kleinerer Substanzmengen wie z. B. anthropogenen Emissionen reagiert. [49], [50] Die Atmosphäre ist ein komplexes Gemisch aus Gasen und fein verteilten flüssigen oder festen Partikeln (Aerosole),

welche fortlaufend chemischen und physikalischen Prozessen ausgesetzt sind. [51], [52], [53] Sonnenlicht als wichtigste Energiequelle für die Erde trägt über Streuung, Reflexion und Absorption von Aerosolen zur Strahlungsbilanz der Atmosphäre bei. [6], [54], [55]

Wie in Abbildung 7 übersichtlich dargestellt kommt es durch Prozesse wie Nukleation, Oxidations- oder Reduktionsreaktionen von gasförmigen Vorläuferkomponenten (primäre Aerosole) in der Atmosphäre zur Bildung von so genannten sekundären organischen Aerosolen (SOA). [56]

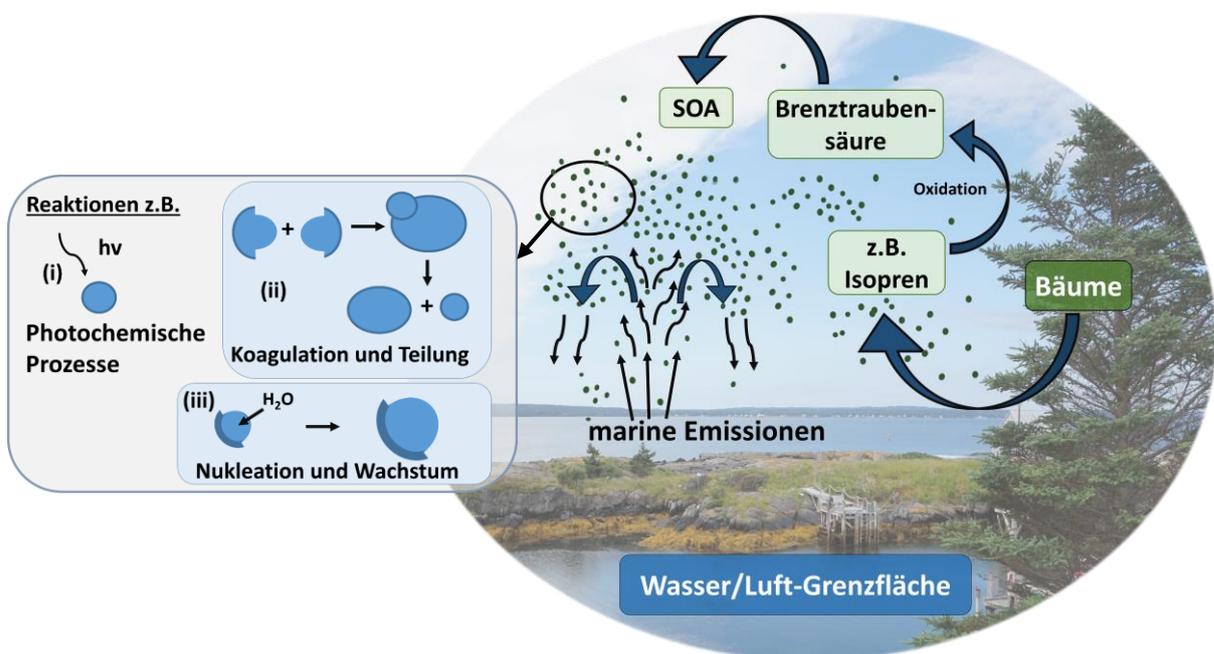


Abbildung 7: Beispielhafte Veranschaulichung der Brenztraubensäure als Schlüsselzwischenprodukt innerhalb der Oxidationsprozesse von Isopren und SOA-Bildung (rechts), primär durch Photolyse (i). Mögliche Reaktionsprozesse in der Atmosphäre (links) z. B. Koagulation oder Teilung (ii), Nukleation und Wachstum (iii). [56]

Durch Koagulations- (siehe Abbildung 7 (ii))- oder Kondensationsprozesse kann die Größe bzw. Masse der Aerosole zunehmen und somit zu einer chemischen Oberflächenmodifikation führen. [51], [55], [57] Brenztraubensäure erfüllt eine bedeutende Funktion als Schlüsselzwischenprodukt innerhalb der Reaktionspfade und trägt somit indirekt zur atmosphärischen Luftzusammensetzung bei.

Strahlungsflüsse der Sonne werden durch die Luftbeschaffenheit beeinflusst, was große Auswirkungen auf chemisch-physikalische Reaktionsprozesse in der Atmosphäre und ebenfalls auf die Albedo (Reflexionsvermögen) hat. Folglich können primäre und sekundäre Aerosole einen indirekten und direkten Einfluss auf Klima, Luftqualität, Gesundheit und Biosphäre haben. [51], [55]

Darüber hinaus kommt Brenztraubensäure in der Atmosphäre sowohl in der Gas- als auch in der Wasserphase vor und entsteht überwiegend aus der Oxidation biogener Vorläufergase wie z. B. Isopren, oder durch die Emission anthropogener primärer organischer Verbindungen wie z. B. Benzol. [51] Die Bestimmung von Brenztraubensäure in der wässrigen Phase ist erforderlich, um die Tragweite von Isopren und anderen methyglyoxalen Quellen (z. B. Aromaten) für die SOA-Bildung prognostizieren zu können. [58]

Isopren ist eine ungesättigte organische Verbindung und ein wesentlicher Vorläufer für die SOA-Bildung in der Atmosphäre. Es wird größtenteils direkt von Pflanzen zur Temperaturregulierung und als Schutz vor Ozon emittiert und zählt zu den flüchtigen organischen Verbindungen (VOC, *engl. volatile organic compounds*). [51] Reaktionen von VOC bzw. von Vorläufergasen mit z. B. OH-Radikalen, Ozon oder Nitradikalen führen vorwiegend durch Oxidationsprozesse zur Bildung von bspw. Carbonsäuren und generell sekundären organischen Aerosolen (SOA). [59], [54] Einige dieser SOA können sich als Gase in der wässrigen Phase des Aerosols verteilen und weiter umgewandelt werden.

Generell werden VOCs über natürliche Quellen, z. B. Pflanzen, biologische Abbauprozesse oder zunehmend durch menschliche Aktivitäten wie Lösungsmittelsätze, industrielle Vorgänge und fossile Brennstoffe in die Atmosphäre eingetragen. Die Einwirkungen der VOCs auf die Umwelt oder den Menschen können sehr unterschiedlich sein. Beim Menschen können einige Substanzen gesundheitliche Probleme wie Entzündungsreaktionen oder Schleimhautreizungen verursachen. In der Umwelt können einige Vorläufer ebenfalls eine toxische Wirkung besitzen. [60], [61] Hingegen zählen viele natürliche Vorläuferstoffe zu den ungefährlichen Verbindungen und können dementsprechend in der Medizin für bestimmte Therapien, bspw. Aromatherapien eingesetzt werden. [60]

Des Weiteren nehmen SOA- und relevante VOC-Verbindungen wie z. B. Isopren eine wesentliche Bedeutung bei atmosphärischen Prozessen ein, da diese die Nebel und

Wolkenbildung entscheidend beeinflussen und zur Entstehung von photochemischem Dunst- oder Smogsituationen beitragen können. [54], [62], [63]

Die wässrige Phase von Aerosolen ist abhängig vom Oxidationszustand der Oberflächenmoleküle, in der unterschiedliche Reaktionsprozesse auftreten. [64], [53] Brenztraubensäure oder andere Gase und Partikel können in die wässrige Phase der Aerosole aufgenommen werden. Nach einigen Wasserkondensationszyklen kann es zu einem Selbstreinigungsprozess der Atmosphäre kommen, indem die Partikel oder Schadstoffe und demzufolge die Carbonsäure durch Deposition beseitigt oder ausgewaschen werden. [64] Aufgrund dieser Auswaschungsprozesse konnten bereits höhere Mengen an Carbonsäuren im Niederschlagwasser gefunden werden. [53]

Unter anderem erfolgen Vorgänge wie chemische Reaktionen, Stofftransfer oder Phasenübergänge sowohl im Inneren der Aerosolpartikeln als auch an der Oberfläche bzw. Grenzfläche fester und flüssiger Aerosolteilchen. [51], [54], [59] Hierbei sind die Oberflächeneigenschaften eines Aerosols entscheidend für verschiedene Reaktionsprozesse, welche sich von denen im Volumenwasser unterscheiden. Beispielsweise können einige Ionen oder Moleküle in der kondensierten Phase des Aerosols oberflächenaktiv sein und bilden auf der Wasseroberfläche eine zum Volumenwasser unterschiedliche Phase aus. Die Moleküle weisen schließlich je nach Umgebungsbedingungen eine spezifische Orientierung an der Grenzfläche auf. [64] Im ökologischen System befindet sich die Wasser/Luft- Grenzfläche an der Schnittstelle zwischen der Oberfläche von Gewässern wie Ozeane, Flüsse oder Seen und atmosphärischer Aerosole (siehe Abbildung 7). Des Weiteren können sich organische Verbindungen an der Wasser/Luft-Grenzfläche ansammeln und durch Wellenbewegungen bzw. Gischt („sea spray“) oder Wind in primäre marine Aerosole (PMA) überführt und in die Atmosphäre eingetragen werden. [32]

Untersuchungen und experimentelle Studien von Aerosol-Wasseroberflächen sind essentiell, um z. B. chemische Veränderungen bzw. Umwandlungen in der Gasphase oder in der wässrigen Phase richtig interpretieren zu können.

Da die Brenztraubensäure in der Atmosphäre von der Photolyse dominiert wird und sowohl in der Gas- als auch in der Wasserphase eines Aerosols vorkommt ist es notwendig, ein chemisch-physikalisches Verständnis dieser Chemie zu entwickeln. Im nächsten Abschnitt wird deshalb die Photolyse der Brenztraubensäure genauer betrachtet.

Photochemie der Brenztraubensäure

Eine der wichtigsten Senken für die Brenztraubensäure in der Umwelt ist ihre direkte Photolyse durch die Absorption des Sonnenlichts, welches ein elektromagnetisches Spektrum bei Wellenlängen im Bereich von $\lambda=321$ ($\sim \pm 20$) nm besitzt. [59] In der Gasphase und in wässriger Lösung unterliegt Brenztraubensäure der photochemischen Zersetzung, da durch die Anregung der Carbonylgruppe (C=O) ein elektronischer Übergang herbeigeführt wird. Daraufhin können eine Vielzahl unterschiedlicher photophysikalischer und photochemischer Prozesse in der Atmosphäre ablaufen, die zur Bildung hochreaktiver Radikalspezies wie beispielsweise Hydroxyl-Radikale oder Ozon führen können. [6]

Wie bereits im oberen Abschnitt erwähnt kann Brenztraubensäure aus flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) entstehen und weiter zur Erzeugung von sekundären organischen Aerosole (SOA) beitragen, die als Vorläufersubstanzen für den braunen organischen Kohlenstoff einen wesentlichen Beitrag zur globalen Erwärmung leisten. [59], [64] Der Mechanismus der direkten Photolyse von Brenztraubensäure ist stark von den Umgebungsbedingungen wie den Reaktionspartnern, der Konzentration, dem Gesamtdruck oder dem pH-Wert abhängig. [52] Aufgrund von Umwelteinflüssen erfolgt die photochemische Zersetzung der Brenztraubensäure über eine ganze Reihe verschiedener Abbaupfade. Daraufhin kommt es zur Bildung vieler unterschiedlicher Strukturen, wobei aus anfänglichen drei-Kohlenstoff-Molekülen vier- bis gar acht-Kohlenstoff-Moleküle entstehen können. [6], [7], [59], [65]

Das photolytische Schicksal der Brenztraubensäure in der wässrigen Phase ist sehr umstritten und unterscheidet sich von der Gasphase, da energetische und strukturelle Veränderungen der Carbonsäure-Lösungen zu einem anderen Photolysemechanismus und teilweise zu anderen Abbauprodukten führen. Im Gegensatz zur Gasphase besteht Brenztraubensäure in wässriger Lösung aus einer hydrierten- und einer Ketoform, welche unter anderem vom pH-Wert abhängig sind (siehe Kapitel 2.1.1). [32], [66] Aufgrund des fehlenden Chromophors (C=O) absorbiert das Hydrat keine Strahlung im UV-VIS-Bereich und ist bei der Photochemie nicht aktiv. Des Weiteren ist bei höheren pH-Werten ein höherer Prozentsatz des Anions in der Lösung vorhanden (siehe oben Tabelle 2), von denen nur ein geringer Teil (ca. 4,5 %) in der Photolyse zersetzt werden kann. Aufgrund dessen ist die photolytische Zersetzung vorwiegend von der reaktiven Ketoform abhängig.

In einer aktuellen Veröffentlichung von Reed Harris wurde die Photolyse von wässriger Brenztraubensäure mit einer Konzentration von ca. 0,1 M (die ebenso in der Umwelt gefunden wurde) mit einem Diol-Keto-Gleichgewicht von $K_{HYD}=1,54$ experimentell untersucht. [6] Dabei wurde nach mehreren Stunden der Photolyse ein Anstieg des pH-Wertes der Lösung von pH 2,06 auf 2,2 beobachtet. Da die photoaktive Form der Brenztraubensäure durch den photolytischen Abbau in der Lösung verloren ging hat sich ebenso das Hydratisierungsgleichgewicht auf $K_{HYD}=1,38$ verändert.

In der Atmosphäre existieren saure Aerosole mit pH-Werten von ~ 1 , in denen die wässrige Photolyse der Brenztraubensäure ebenso relevant ist wie die Photolyse in der Gasphase. Erst ab einem pH-Wert von ~ 6 dominiert die Gasphasenphotolyse der Brenztraubensäure, was beispielsweise bei marinen Aerosolen auftreten kann. [52] Prinzipiell sind in der Umwelt pH-Werte von < 5 in atmosphärischen Partikeln und pH-Werte von > 6 in Ozeanen bekannt. [1]

Des Weiteren kann in der wässrigen Lösung das Brenztraubensäure-Molekül im angeregtem Zustand mit seinem Anion (2,2-DHPA) durch die Übertragung und Decarboxylierung von Wasserstoffatomen zur Bildung von Radikalen beitragen. [65] Radikale können infolge der Photooxidation hochmolekulare Oligomere bilden, welche aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit zur SOA-Masse in der Troposphäre beitragen. [6] Diesbezüglich sind Studien vorhanden die sich auf atmosphärisch relevante Prozesse organischer Reaktionen mit Hydroxyl-Radikale (OH) in der wässrigen Phase konzentriert haben.

Gemäß einiger Literaturdaten konnten Haupt- und Nebenprodukte des photolytischen Mechanismus der Brenztraubensäure aus der wässrigen und gasförmigen Phase mit Hilfe unterschiedlicher Simulationskammern charakterisiert werden. Da unter jeweils anderen Bedingungen unterschiedliche Produkte entstehen können, kommt es teilweise in der Literatur zu Unstimmigkeiten. In der wässrigen Phase spielen sowohl photolytische als auch durch Hydroxyl-Radikale eingeleitete Reaktionsprozesse eine wichtige Rolle und können zu folgenden Reaktionsprodukten führen: [6], [65], [59]

- | | | | |
|---------------------------------|--------------|---------------------|---------------------|
| * Glyoxysäure | * Essigsäure | * Oxalsäure | * Ameisensäure |
| * Kohlendioxid | * Milchsäure | * Dimethylweinsäure | * oligomere Spezies |
| * niedermolekulare Verbindungen | | * Acetoin | |

Bei der gasförmigen Photolyse von Brenztraubensäure entstehen Reaktionsprodukte wie z. B. Essigsäure, Kohlenstoffmonoxyd, Ameisensäure, Methan, Methanol usw. [52], [67], [68]

Um einen genaueren Einblick über die Zusammensetzung, die Umwandlungsprozesse und die Wirkmechanismen von Aerosolen wie den Carbonsäuren in der Atmosphäre zu erhalten, ist es wichtig ein grundlegendes Verständnis über Kinetik und Reaktionsfähigkeiten mit anderen Spezies aufzubauen. Insbesondere bei Brenztraubensäure-Lösungen hat der pH-Wert einen sehr großen Einfluss auf ihre Reaktionsfähigkeit und auf das Ausmaß der vier unterschiedlichen Spezies, speziell bei photolytischen Prozessen. Die daraus resultierenden Produkte können eine höhere chemische Komplexität aufweisen, welche für weitere Reaktionsprozesse und deren weiteren Umwandlungen relevant sind und zudem zur SOA-Masse beitragen könnten.

Untersuchungen von Brenztraubensäure haben gezeigt, dass die Einwirkung des Sonnenlichts auf Wasserpartikel der Hauptmechanismus für die Umsetzung der Säure in der Troposphäre ist und die Carbonsäure in der wässrigen Phase durch einen schnellen photochemischen Verlust mit einer geschätzten Lebensdauer von 21,7 min in die erdnahe Atmosphäre eingetragen wird. [6], [59] Im Allgemeinen kann daraus geschlossen werden, dass photochemische Prozesse der Brenztraubensäure vor allem in der wässrigen Phase eine große Bedeutung im atmosphärischen Kreislauf anthropogener Schadstoffe sein können.

Photochemie der Oberfläche

Viele unterschiedliche Modellstudien der Brenztraubensäure geben Einblick über Eigenschaften und chemische Reaktionsfähigkeiten der Carbonsäure im Volumenwasser oder in der Gasphase. Dabei wird jedoch die Luft/Wasser-Schnittstelle von atmosphärischen Aerosolen teilweise vernachlässigt. Anlysemessungen an der Grenzfläche zwischen Wasser und Luft sind erforderlich, um genaue Vorgänge bzw. Prozesse die während chemischer Reaktionen zwischen der Gas- und Wasserphase stattfinden, verstehen und interpretieren zu können. Oberflächenaktive Stoffe ordnen sich an der Luft/Wasser-Grenzfläche der Partikel an und beeinflussen zum einen die Verteilung der gasförmigen Substanzen auf die wässrige Phase und zum anderen die weitere chemische Umwandlung des Aerosols. [6] An Grenzflächenregionen besitzen die Substanzen eine einzigartige Orientierung der Moleküle.

Beispielsweise ordnen sich hydrophobe Anteile des Moleküls außerhalb und hydrophile Anteile innerhalb des Aerosols an. In Abbildung 8 wird zur Veranschaulichung Brenztraubensäure in der wässrigen Phase an der Luft/Wasser-Grenzfläche dargestellt. Die Orientierung der der Carbonsäuregruppe der Brenztraubensäure nach Eugene et al. ist, wie in Abbildung 8 zu erkennen, parallel zur Wasseroberfläche. [1]

Das Interesse an aerosolischen Oberflächenreaktionen hat bereits seit längerem Bestand, da organische Verbindungen an der Oberfläche eines Aerosols eine Schicht ausbilden können, welche den Stoffaustausch, die Reaktivität und die optischen Eigenschaften der Partikel verändern.

[6]

Da die Photochemie der Brenztraubensäure stark von unterschiedlichen Bedingungen abhängt und es dementsprechend schwierig ist das Schicksal der Brenztraubensäure in der Atmosphäre vorherzusagen, sind sowohl weitere experimentelle Studien über den photochemischen Zerfall und über die Reaktionsprozesse in wässriger Lösung als auch zusätzliche Untersuchungen an der Luft/Wasser-Grenzfläche essentiell.

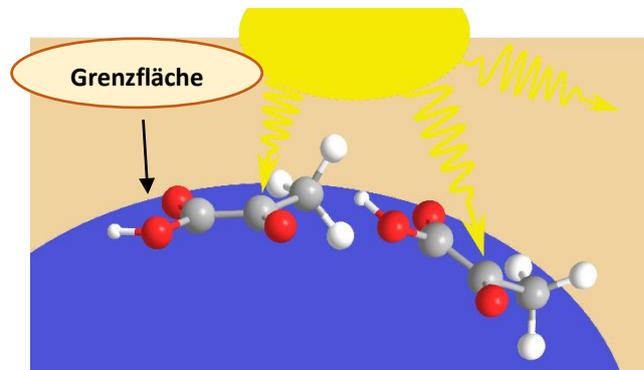


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Brenztraubensäure in der wässrigen Phase (blau) an der gas/flüssig- Grenzfläche. Photolytische Anregung der reaktiven Carbonylgruppe (C=O) durch Sonnenstrahlung (gelb) (Quelle: nach Eugene et al., 2018) [1]

2.2 Spektroskopische Messverfahren

Eine effiziente Untersuchung von Flüssigproben an Grenzflächen und im Volumenwasser kann unter Einsatz unterschiedlicher spektroskopischer Messmethoden ermöglicht werden. Im Rahmen dieses Forschungsprojektes wird für eine weitgehende Charakterisierung von Molekülen an der Grenzfläche das Verfahren der Summenfrequenzspektroskopie (SFS) und für die Analyse im Volumenwasser eine abgeschwächte Totalreflexions-Infrarotspektroskopie (ATR-IR) verwendet.

Im Allgemeinen sind Laser (=Light Amplified by Stimulated Emission of Radiation) kohärente Lichtstrahlen die durch impulsartige Anregung von Atomen entstehen und mit einer bestimmten Frequenz auf ein Probenmedium gestrahlt werden können und Molekülschwingungen induzieren. [69]

Bei den spektroskopischen IR-Messungen sind nur solche Schwingungen IR-aktiv, dessen Dipolmoment sich ändert. Die Frequenz der Molekülschwingungen (ν) wird dabei von der reduzierten Masse (μ_M) und der Feder- bzw. Kraftkonstanten (k) beeinflusst. Für die vereinfachte Darstellung der Schwingungsfrequenz im Falle eines zweiatomigen harmonischen Oszillators gilt die Formel (1): [70]

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_M}} \quad \text{Formel (1)}$$

2.2.1 Abgeschwächte Totalreflexions-Infrarotspektroskopie (ATR-IR)

Für die Analyse von Brenztraubensäure im Volumenwasser eignet sich die abgeschwächte Totalreflexions-Infrarotspektroskopie. Die Eindringtiefe d_p der Strahlung in das Probenmedium reicht von mehreren nm bis hin zu wenigen μm und ist abhängig vom Medium, Brechungsindex n des Reflexionselements (IRE), der Wellenlänge λ und dem Einkoppelwinkel θ des IR-Strahls. Das Reflexionselement (in dieser Arbeit eine Diamant-Einheit) ist für die IR-Strahlung, welche über einen definierten Winkel zum IRE gestrahlt wird, durchlässig. [70], [71] Wie in Abbildung 9 ersichtlich kommt es an der Oberfläche des Kristalls bei einem definierten Einfallswinkel θ zu einer Totalreflexion der IR-Strahlung. Folglich bildet sich senkrecht zur Oberfläche eine evaneszente Welle aus, welche in das Probenmedium eindringt. [70]

Die evaneszente Welle wird von der Probe, welche im Kontakt zum Kristall steht, absorbiert und anschließend zum Detektor geleitet wodurch ein Spektrum entsteht. Beim Auftreffen des IR-Strahls auf das Medium wird eine Kraft auf die Valenzelektronen des Moleküls ausgeübt, wodurch es zu einer Ladungsverschiebung kommt. Es entsteht dabei ein induziertes Dipolmoment μ , welches vom elektrischen Feld E der sich ausbreitenden Lichtwelle abhängig ist (siehe Formel (2)). [72], [22] Viele Moleküle besitzen bereits bei normalem Umgebungslicht ein statisches Dipolmoment μ_0 . Der Zusammenhang zwischen μ und μ_0 ist in Formel (2) dargestellt, wobei α als Proportionalitätsfaktor zwischen E und μ die Polarisierbarkeit des Moleküls beschreibt. [72]

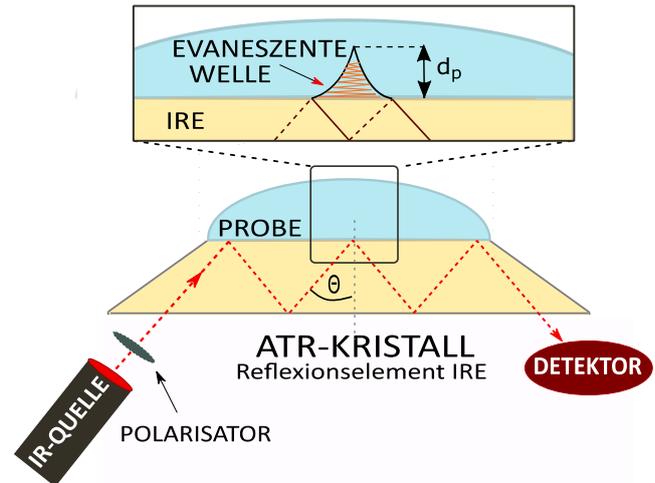


Abbildung 9: Allgemeine Darstellung der ATR-IR Spektroskopischen Methode. Der Eintritt des IR-Strahls in das Reflexionselement und die darauffolgende Absorption an der Probe führt zur Ausbildung einer evaneszenten Welle (vergrößerte Darstellung). Am Austritt des IR-Strahls befindet sich ein Detektor um ein Interferogrammsignal aufzuzeichnen. [69]

$$\mu = \mu_0 + \alpha E \quad \text{Formel (2)}$$

Des Weiteren wird in Formel (3) die durch ein elektrisches Schwingungsfeld induzierte makroskopische Polarisation P dargestellt. [72]

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E \quad \text{Formel (3)}$$

$\chi^{(1)}$ ist dabei die Suszeptibilität erster Ordnung und beschreibt den Zusammenhang zwischen der Polarisierbarkeit und dem elektrischen Feld E und stellt den makroskopische Mittelwert der Polarisierbarkeit dar. Aus dieser entstehen Eigenschaften wie Reflexion und Brechung, die aus der linearen Optik bekannt sind. ϵ_0 ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Zudem geht hervor, dass der induzierte Dipol mit der Frequenz des einfallenden elektrischen Feldes schwingt und das daraus emittierende Licht dieselbe Wellenlänge besitzt. [72]

Die Eindringtiefe d_p der in Richtung des Probeninneren auslaufenden evaneszenten Welle ist, wie in Formel (4) beschrieben, von der Wellenlänge λ_1 , dem Einfallswinkel θ und den Brechungsindizes des ATR-Kristalls und der Probe abhängig. [70], [71]

$$d_p = \frac{\lambda_1}{2\pi(\sin^2\theta - n_{21}^2)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Formel (4)}$$

$$n_{21} = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{Formel (5)}$$

Dabei ist λ_1 die Wellenlänge der Strahlung innerhalb der ATR-Einheit (IRE). Für n_{21} wird der Quotient der Brechungsindizes von n_1 des IRE und n_2 des von der Probe umgebende Mediums berechnet (siehe Formel (5)). [70]

2.2.2 Summenfrequenzspektroskopie (SFS)

Eine zur Raman- und Infrarotspektroskopie verwandte Laser-Messmethode ist die so genannte Summenfrequenzspektroskopie, kurz SFS (engl. *Sum-frequency generation spectroscopy, SFG*). Entwickelt wurde diese Methode Ende der 1980er Jahre von der Forschungsgruppe des US-amerikanischen Physikers Yuen-Ron Shen. [72], [73], [74] Anders als bei den meisten herkömmlichen spektroskopischen Messverfahren ist die SFS eine oberflächenspezifische Zwei-Photonen-Methode, welche auf dem Prinzip der nichtlinearen Optik zweiter Ordnung basiert. Die Maxwell-Gleichungen bilden hierbei die Grundlage dieser theoretischen Überlegungen für lineare und für nichtlineare Optik. [22], [75]

Im Allgemeinen werden in diesem Abschnitt die Grundlagen der nichtlinearen Optik und somit das SFS Grundprinzip in Bezug auf Oberflächen- oder Grenzflächensystemen beschrieben.

Grundprinzip der SFS und nichtlinear optische Effekte

Die Summenfrequenzspektroskopie (SFS) ist eine grenzflächensensitive Technik, welche es ermöglicht Moleküle an Grenzflächen anzuregen, um somit Schwingungsspektren zu erhalten.

Hinsichtlich der SFS-Methode wird eine Probe von zwei gepulsten Laserstrahlen, welche sich zeitlich und räumlich überlagern, bestrahlt. Einer der Laserpulse besitzt eine feste Frequenz im sichtbaren ω_{vis} und der andere eine einstellbare Frequenz im infraroten ω_{IR} Spektralbereich. Dabei ist die Frequenz des IR-Strahls resonant mit dem Schwingungsmodus des Moleküls. Die Konversion der beiden Laserpulse bzw. die Addition dieser Frequenzen (siehe Formel (6)) bilden das Summenfrequenzsignal an der Grenzfläche, wobei ein neuer Lichtfarbton entsteht. [72], [22], [76]

$$\omega_{\text{SF}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}$$

Formel (6)

Wie in Kapitel 2.2.1 bereits erwähnt ist die elektromagnetische Welle des IR-Lichtstrahls für die Schwingungsanregung der Moleküle verantwortlich. Sobald dieser IR-Lichtstrahl auf ein Medium trifft induziert dies ein elektrisches Dipolmoment μ . [72], [22] Dies kann bei der SF-Spektroskopie durch einen Zwei-Photonen-Prozess vereinfacht dargestellt werden, wie in Abbildung 10 zu sehen ist.

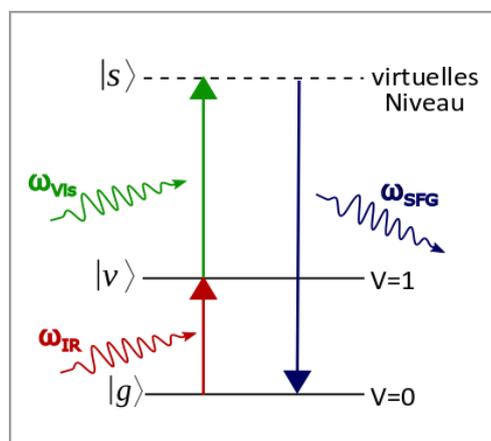


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Energieniveaus eines Zwei-Photonen-Verfahrens: Zwei unterschiedliche elektrische Wellen bzw. eingestrahlte Frequenzen ω_{IR} und ω_{vis} wechselwirken miteinander an der Grenzfläche. Hierbei ist das IR-Photon in Resonanz mit einer molekularen Schwingung. Das Diagramm zeigt den Grundzustand $|g\rangle$ und den ersten angeregten Schwingungszustand $|v\rangle$ an ($V=1$) des molekularen Systems. Das Signal wird vom Vis-Photon in einen virtuellen Zustand $|s\rangle$ generiert und daraufhin das SF-Signal induziert, welches die Summenfrequenz des Vis- und IR-Lichtes besitzt.

Oberflächenspezifität und Polarisierbarkeit

Das Summenfrequenzsignal wird erzeugt, wenn die Zentrosymmetrie der zu messenden Substanz an der Oberflächenregion auf molekularer und makroskopischer Ebene gebrochen ist. Verglichen mit der ATR-Messmethode der linearen Optik entsteht bei der SFS-Methode entsprechend der elektrischen Dipolnäherung eine nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$. [72], [77] In Formel (7) wird die Polarisierung der SF-Komponente zweiter Ordnung dargestellt: [72]

$$P_{SF}^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_{VIS} E_{IR} \quad \text{Formel (7)}$$

Hierbei ist $\chi^{(2)}$ die nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung, welche die Beziehung zwischen den beiden angelegten elektrischen Feldstärken E_{VIS} , E_{IR} und der daraus resultierenden makroskopischen Polarisierung $P_{SF}^{(2)}$ beschreibt (E = elektrische Feldstärke des einfallenden Feldes). [72], [22]

Die Proportionalität der SFG-Intensität zur Intensität der beiden einfallenden Lichtstrahlen mit der Frequenz ω_{IR} und ω_{VIS} und zur Quadrierung der Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$ wird wie folgt dargestellt: [15]

$$I(\omega_{SFG}) \sim |\chi_{abc}^{(2)}|^2 I_{IR}(\omega_{IR}) I_{VIS}(\omega_{VIS}) \quad \text{Formel (8)}$$

$\chi_{abc}^{(2)}$ ist die nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung mit der Polarisationsrichtung abc. [15]

Wie in Abbildung 11 zu sehen sind die SFS, IR und VIS-Wellen entweder senkrecht s oder parallel p linear polarisiert zur Einfallsebene. Die Buchstaben abc für die Polarisationsverhältnisse (s oder p) werden wie folgt nach absteigender Frequenzen angegeben. [72], [78] In Formel (8) ist a die Polarisationsrichtung des SF-Signals, b die Polarisierung des sichtbaren und c die Polarisationsrichtung für den infraroten Laserpuls. [79] Des Weiteren enthält die Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$ Informationen über die Schwingungseigenschaften der Moleküle wie z. B. Eigenschaften an der Wasser-Luft-Grenzfläche. [22], [78]

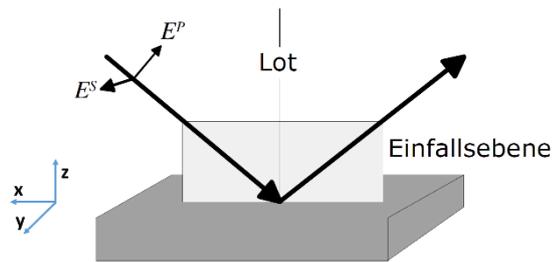


Abbildung 11: Darstellung des Lichtstrahls senkrecht s und parallel p zur elektrischen Einfallsebene E. (Quelle: J. Fick, 2005) [78]

Die nachfolgende Gleichung zeigt, dass die Schwingungen sowohl Infrarot- als auch Raman-aktiv sein müssen um ein SF-Signal zu generieren. [78]

$$\chi_{abc}^{(2)} \sim \sum_i \frac{\partial \mu_c}{\partial Q_i} * \frac{\partial \alpha_{ab}}{\partial Q_i} \quad \text{Formel (9)}$$

Hierbei sind $\partial \mu / \partial Q$ und $\partial \alpha / \partial Q$ das IR-Übergangsdipolmoment mit dem Dipolmoment μ , der Polarisierbarkeit α und Q_i als i-te Normalmode des Moleküls. [72], [15] Dieser nichtlineare optische Effekt ist nur in Medien vorhanden, welche eine Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ ungleich Null aufweisen (siehe Abbildung 12). Bei einem Medium mit Inversionssymmetrie ist $\chi^{(2)}$ immer Null und somit kein SF-Signal vorhanden. [72], [77]

Wie in Abbildung 12 am Beispiel der Wasser/Luft-Grenzfläche erkennbar orientieren sich die Wasserstoffmoleküle des Wassers an der Luft. Hingegen sind im Volumenwasser die Wassermoleküle weniger geordnet und ergeben somit $\chi^{(2)} = 0$. [75], [79]

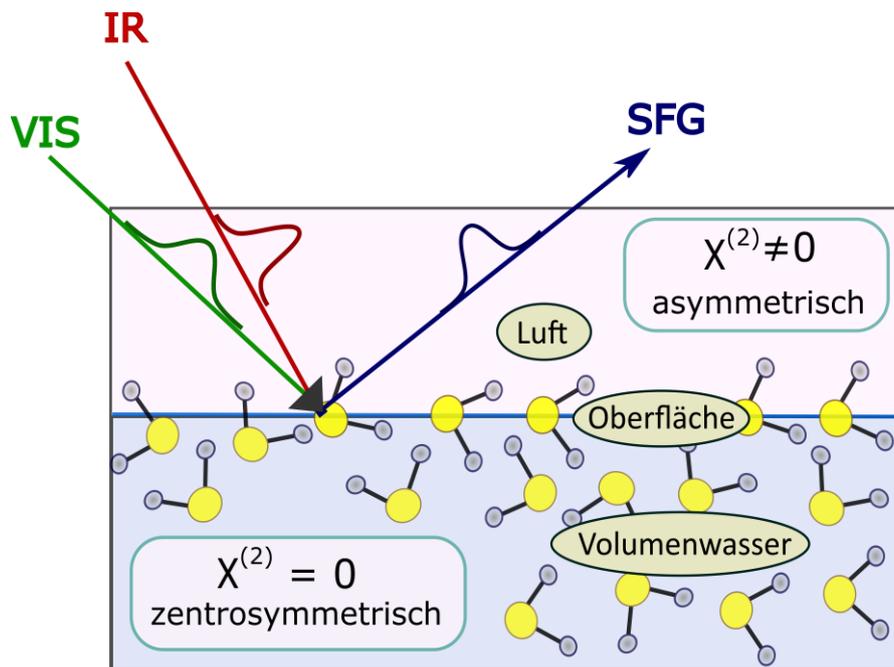


Abbildung 12: Summenfrequenzerzeugung an einer Luft/Wasser-Grenzfläche. Die einfallenden Wellen ω_{IR} und ω_{VIS} induzieren in der Grenzschicht eine nichtlineare Polarisation bei der Summenfrequenz ω_{SF} . Das Volumenwasser des Mediums und dessen Grenzfläche weisen unterschiedliche Symmetrien auf. Die H_2O -Moleküle orientieren sich asymmetrisch als Dipole an der Wasseroberfläche an, wohingegen Moleküle im Volumenwasser ungeordnet und zentrosymmetrisch sind (Hyperpolarisierbarkeit). Daraus folgt, dass die Ausrichtung der Moleküle parallel zur Grenzfläche gleich null und dementsprechend SFS inaktiv ist.

3 Material und Methoden

In dieser Arbeit wird zu Beginn die Zielchemikalie, Brenztraubensäure, destilliert, anschließend anhand verschiedener spektroskopischer Methoden, wie der NMR, ATR und SFS, gemessen und untersucht. In den nachfolgenden Kapiteln werden die für die Experimente verwendeten Materialien, hergestellten Proben und durchgeführten spektroskopischer Verfahren genauer erläutert.

3.1 Materialien

Als Übersicht sind die für die Versuche verwendeten Chemikalien in Tabelle 4 und die erforderlichen Geräte und Materialien in Tabelle 5 aufgelistet. Alle benutzten Chemikalien hatten p. A.-Reinheit.

Tabelle 4: Auflistung der verwendete Chemikalien für die Probenvorbereitung, spektroskopische-Analysen und Destillation

Bezeichnung Chemikalie	Hersteller	Lot#/cas N°
Brenztraubensäure 98%; $C_3H_4O_3$ (engl. <i>Pyruvic acid</i>)	Sigma- Aldrich	MKCF 3705
Natriumdeuteroxid (NaOD); 40 wt %; 99% Atom	Sigma- Aldrich	MKCF 2679
Deuteriumoxid; D_2O	Euriso-Top GmbH	7789-20-0
Ethanol absolut zur Analyse C_2H_5OH	Merck; Emsure	K50237083820
Milli-Q Wasser	Q-POD; Millipore	-
Für die Vakuumdestillation: Flüssigstickstoff Silikonöl und -fett (für Ölbad und Glasschliffe)	Linde	-

Tabelle 5: Für die Experimente verwendete Geräte und Materialien

Material/Gerät	Firma
Platinum FT-IR Tensor II mit einer ATR-Messelement (Platinum ATR, Diamant-Kristall)	Bruker Optik GmbH
Summenfrequenzspektrometer SFS Beschreibung des Lasersystems (Setup) siehe Kapitel 3.2.4	MPIP
Kernspinresonanzspektroskopie NMR (engl. <i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i>) 250 MHz	Bruker-Spectrospin
pH-Meter Multiparameter (Seven Excellence S700 Kit)	Mettler Toledo
Trog beschichtet mit Teflon	MPIP
Destillationsanlage (siehe Experimentalteil 3.2.1)	-
Vakuumpumpe (Membranpumpe, Model: ETS-D5)	IKA®
Magnetrührer mit Heizplatte (RET basic C)	IKA®
Kontaktthermometer (ETS-D5)	IKA®

3.2 Experimentalteil

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurde mit analytischen Techniken, wie der oberflächenspezifischen Vibrations-Summenfrequenzspektroskopie (SFS) und der abgeschwächten Totalreflexion-Infrarotspektroskopie (ATR-IR), der Einfluss des pH-Wertes auf die Protonierung der Brenztraubensäure an der Luft/Flüssig-Grenzfläche und im Volumenwasser untersucht. Allgemein wurden alle spektroskopischen Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt, alle Proben mit D₂O verdünnt und falls nicht anders beschrieben der pH-Wert mit NaOD-Lösungen eingestellt. Die Brenztraubensäure wird vor der Probenherstellung durch eine fraktionierte Vakuumdestillation aufgereinigt.

Des Weiteren wurden vor und nach Destillation zusätzliche spektroskopische NMR-, SF- und ATR-Messungen der Brenztraubensäure vorgenommen, um sicher zu stellen, dass die Aufreinigung der Brenztraubensäure mittels Destillation erfolgreich verlaufen ist.

3.2.1 Fraktionierte Vakuumdestillation für die Probenvorbereitung

Um vorhandene Verunreinigungen in der Brenztraubensäure zu entfernen wurde die Methode der fraktionierten Vakuumdestillation angewendet. Die Destillation ist ein thermisches Trennverfahren, das Stoffübergänge bei bestimmten Siedetemperaturen veranlasst und dementsprechend eine Auftrennung der Stoffe ermöglicht. Die industrielle Aufreinigung der Brenztraubensäure ist teuer und wurde deswegen vor Ort im Max-Planck-

Institut für Polymerforschung in Mainz durchgeführt. [4] Das Ausgangsprodukt ist eine 98 %ige Brenztraubensäure ($C_3H_4O_3$).

Die Apparatur wird entsprechend nach der Bredt Destilliervorlage aufgebaut (siehe Abbildung 13). Die Durchführung der fraktionierten Vakuumdestillation erfolgt in abgeänderter Form nach J. W. Howard und William B. Wendel. [80] [81]

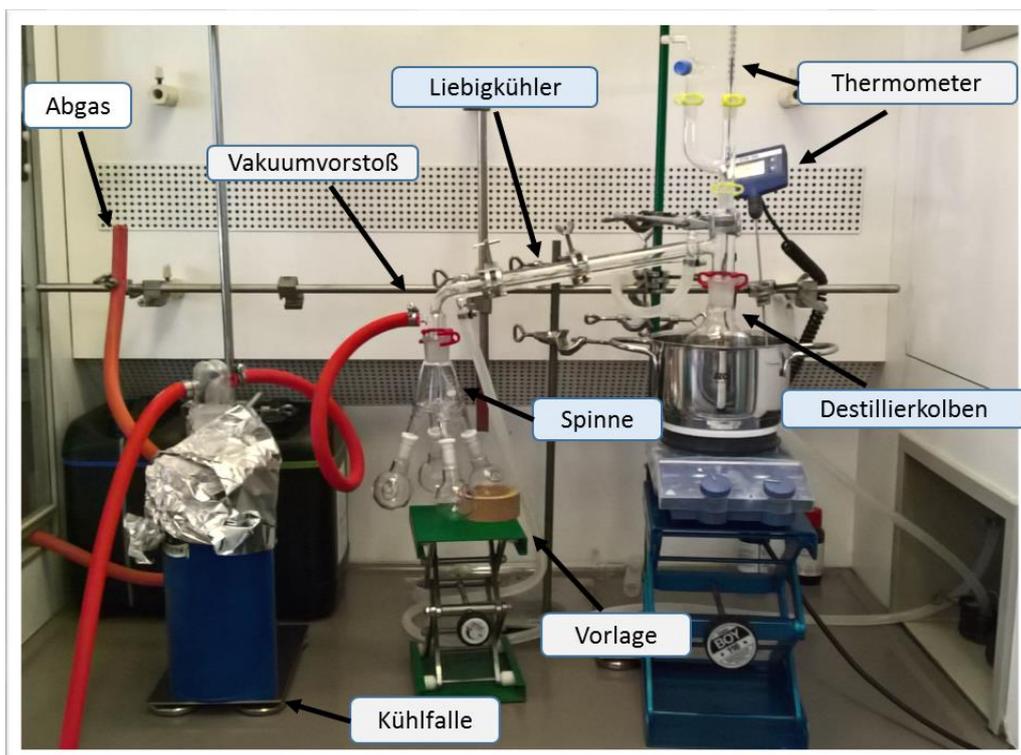


Abbildung 13: Darstellung der fraktionierten Vakuumdestillationsapparatur.

Die fraktionierte Vakuumdestillationsanlage ist, wie in Abbildung 13 veranschaulicht, grundsätzlich aufgebaut aus einer Destillationsbrücke (Liebigkühler), Destillationskolben, Vakuumpumpe, Thermometer und Vorlagekolben für das Destillat. Der Liebigkühler besitzt drei Ausläufe die zum einen für das Kühlwasser und zum anderen durch einen Vakuumpumpe für die Erzeugung des Unterdrucks maßgeblich sind. An den Vakuumpumpe wurde eine Fraktionierungsvorlage, eine sogenannte Destillationsspinne, mit vier Auslaufrohren angebracht. Wie in Abbildung 13 ersichtlich wurden an der Destillationsspinne vier 50 ml Erlenmeyerkolben befestigt und somit die jeweiligen Fraktionen aufgefangen.

Durch das Anlegen eines Unterdrucks an die Destillationsanlage konnten höhere Temperaturen und somit eine Zersetzung bzw. Stofftrennung der Brenztraubensäure erreicht werden. [4] Der dafür benötigte Unterdruck wurde mit einer Membranpumpe, welche ca. 13- 16 mbar aufbrachte, erzeugt. Es war zu beachten, dass der genaue Unterdruck der Anlage nicht bekannt war, da kein Manometer angebracht wurde. Folglich wurde die Temperaturführung der Vakuumdestillation in langsamen Etappen durchgeführt. Die Temperatur im Vorlagekolben konnte durch Erhitzen eines Ölbad und einem sich darin befindlichen Thermometers reguliert werden.

Die Dauer einer fraktionierten Vakuumdestillation variierte zwischen fünf und sieben Stunden, je nach reduzierten Druckverhältnissen. Wie in Tabelle 6 aufgezeigt erfolgte der Fraktionswechsel bei bestimmten Temperaturbereichen.

Tabelle 6: Auflistung eingestellter Temperaturbereiche der einzelnen Fraktionen und optische Analyse des Destillationsrückstandes.

	Temperaturbereich	verbliebenes/aufgefangenes Volumen
Ausgangslösung	Raumtemperatur	Start Volumen ~ 80ml
Fraktion 1	Bis 58 °C	~ 100 µl
Fraktion 2	58 - 65 °C	~ 36 ml
Fraktion 3	65 - 71 °C	~ 27 ml
Fraktion 4	Ab 71 °C	~ 1,5 ml
Rückstand	Sehr zähflüssige, orange Lösung (siehe Ergebnisteil 4.1 und Abbildung 17)	~ 15,4 ml

Nach der Destillation der Brenztraubensäure wurde das ~ 60 ml gewonnene Destillat in einem Glasgefäß im Kühlschrank bei ~8 °C gelagert.

Um sicher zu gehen, dass die fraktionierte Vakuumdestillation erfolgreich war wurde für jede der vier Fraktionen eine anschließende NMR-Analyse durchgeführt (siehe Ergebnisteil 4.1). Somit konnte der Verschmutzungsgrad der Säure vor und nach Destillation festgestellt werden.

Anlässlich der Auswertung der NMR-Messungen, wie in Kapitel 4.1 grafisch dargestellt, wurden für die weitere Verarbeitung der Proben die mittleren Fraktionen 2 und 3, verwendet, sodass eine hohe Reinheit der Brenztraubensäure garantiert werden konnte.

Um sich neu bildende Verunreinigungen zu vermeiden bzw. zu minimieren wurde die Destillation der Brenztraubensäure zeitnah vor jeder spektroskopischen Probenmessung durchgeführt. [31] Andernfalls hätten sich z. B. Dimere oder Oligomer-Spezies (bspw. Zymonsäure), welche durch lichtunabhängige Reaktionen entstehen können, im Laufe der Zeit gebildet.

3.2.2 Probenvorbereitung

Für die Probenherstellung wurde die Brenztraubensäure mit D₂O verdünnt, wodurch verschiedene Konzentrationen erhalten wurden. Wie in Tabelle 7 übersichtlich dargestellt, erfolgte die Einstellung des pH-Wertes der jeweiligen Probenlösungen größtenteils unter tropfenweiser Zugabe von Natriumdeuterioxid (NaOD)-Lösungen. Hierfür wurden anfangs NaOD-Lösungen mit pH-Werten von pH 13, 14, und 15 anhand von 40 wt-% NaOD und D₂O hergestellt (siehe Tabelle 4).

Tabelle 7: Herstellung von 1,4 M Brenztraubensäure-Proben durch Zugabe von NaOD-Lösungen verschiedener pH-Werte und D₂O. Diese Proben wurden für die SFS- und ATR-Analysen des Ergebnisteils 4.2 verwendet. Der unangepasste pH-Wert der 1,4 M C₃H₄O₃-Lösung lag zwischen pH 1,1 und 1,2.

Probe	ZUGABE VON				ml insgesamt	pH-Endwert
	C ₃ H ₄ O ₃	NaOD pH 13 & 14	NaOD pH 15,5	D ₂ O		
1	2,373 ml	-	-	21,627 ml	24	1,2
2	2,373 ml	0,19 ml	0,23 ml	21,207 ml	24	1,7
3	2,373 ml	1,66 ml	0,54 ml	19,427 ml	24	2,1
4	2,373 ml	2,50 ml	1,00 ml	18,127 ml	24	2,5
5	2,373 ml	1,00 ml	1,30 ml	19,327 ml	24	2,7
6	2,373 ml	2,54 ml	1,46 ml	17,627 ml	24	3,1
7	2,373 ml	1,25 ml	1,75 ml	18,627 ml	24	3,6
8	2,373 ml	1,00 ml	2,03 ml	18,597 ml	24	4,4
9	2,373 ml	-	2,25 ml	19,377 ml	24	5,8

Da H₂O-Moleküle eine starke IR-Absorption im Schwingungsbereich der zu untersuchenden Substanz verursacht hätten und es daher zu Überschneidungen in den Spektralbereichen gekommen wäre, wurde für die Probenverdünnung D₂O (Deuteriumoxid) verwendet.

Für die ATR-Analyse genügte ein sehr geringes Probenvolumen zum Durchführen der Messungen. Für die SFS-Messungen mussten mindestens 20 ml der jeweiligen Probe hergestellt werden, um den Probentrog ausreichend füllen und dementsprechend ein gutes Messergebnis erhalten zu können. Für die Probengefäße wurden 30 ml fassende Schraubdeckelgläser verwendet und wie in Tabelle 7 zu sehen mit 24 ml der jeweiligen Proben vorbereitet. Bei einigen Proben war es nicht notwendig den pH-Wert mittels NaOD einzustellen, da bereits der unangepasste pH-Wert dem erwünschten entsprach. Des Weiteren wurde davon ausgegangen, dass das gesamte NaOD in Lösung vollständig zu Na⁺ und OD⁻ dissoziiert und die Messung weitgehend nicht beeinträchtigt.

Für weitere Untersuchungen wurden zusätzliche Proben der Brenztraubensäure mit Konzentrationen von 0,2 bis 1,5 M und pH-Werte von 5,3 bis 11,6 bei 20 °C, nach dem Schema in Tabelle 7, hergestellt.

Für die Untersuchungen der Dissoziation an der Oberfläche wurde die Konzentration der Brenztraubensäure so gewählt, dass ein gutes SF-Signal und somit auswertbare Spektren erhalten werden konnten. Beide Messverfahren, ATR- und SFS-Messungen der in Tabelle 7 dargestellten Proben, wurden in doppelter Ausführung, im selben SFS-Setup und ATR-Gerät, gleicher Konzentration und pH-Bereich durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit zu testen (siehe Ergebnisteil 4.2 und Anhang 8).

Die Kalibration des verwendeten pH-Meters für die pH-Einstellungen wurde in H₂O-Lösungen durchgeführt. Aufgrund dessen musste der gemessene pH-Wert pH^x der D₂O-Probenlösungen in einen pD-Wert nach folgender Formel (10) umgerechnet werden. Die Umrechnung erfolgte nach Krężel et al. und Gross-Butler-Purlee Theory [82], [83]

$$pD = pH^x + 0,44 \qquad \text{Formel (10)}$$

Um eindeutige Vergleiche mit anderen Studien bzw. Literaturangaben zu ermöglichen, wurde der aus Formel (10) erhaltene pD-Wert in den eigentlichen pH-Wert umgerechnet

$$pH = 0,929 * pD$$

Formel (11)

Somit wurden mit Formel (10) und Formel (11) alle gemessenen pH^x -Werte der D_2O -Probelösungen in die zutreffenden pH-Werte umgerechnet und konnten für die weitere Analyse verwendet werden (siehe Kapitel 4).

3.2.3 FT-IR/ATR-spektroskopische Messung

Für die Messung und Charakterisierung von Molekülen im Volumenwasser können Proben sowohl in Transmission als auch in Reflexion vermessen werden. In der Reflexion wird das Messsignal hauptsächlich durch die Oberfläche mit einer definierten Tiefe bestimmt. In der Transmission hingegen werden die Proben durchstrahlt, wobei flüssige Proben zwischen zwei IR-transparenten Platten aufgebracht werden, wodurch das Volumen wesentlich zum Signal beiträgt. Da es bei den Probenmessungen schwierig ist, die Schichtdicke der flüssigen Proben konstant zu halten, können keine reproduzierbaren Ergebnisse mit der Transmission erhalten werden.

Durch die Anwendung der Totalreflexions-Technik können reproduzierbare Spektren trotz unterschiedlichen Probenvolumens erhalten werden. Dementsprechend wurde bei der Untersuchung des Volumenbeitrags die Methode der ATR-Infrarotspektroskopie angewendet und somit vergleichbare Spektren der Brenztraubensäure erhalten.

In dieser Arbeit wurde ein Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FT-IR) in Kombination mit einer eingebauten abgeschwächten Totalreflexions (ATR)-Diamant-Einheit verwendet. Dieser Diamant ist aufgrund seiner Härte sehr robust und ermöglicht somit Messungen von Lösungen im pH-Bereich 1-14.

Wie bereits im theoretischen Teil erläutert ist die ATR-Methode ein infrarotspektroskopisches Verfahren, bei der Moleküle aufgrund der Absorption von Infrarotstrahlung zum Schwingen angeregt werden. Bei einem Einkoppelwinkel θ der IR-Strahlung von 45° kommt es an der Oberfläche des hier verwendeten Platinium-Diamant-Kristalls zu einer Totalreflektion. Die dabei entstehende Eindringtiefe d_p der evaneszenten Welle, welche sich entlang der zu reflektierenden Oberfläche ausbildet, beträgt $\sim 1,25 \mu m$ (siehe Kapitel 2.2.1).

Der in diesem ATR-Experiment gemessene Konzentrationsbereich der Brenztraubensäure lag bei 0,2 bis 1,5 M. Wie in Kapitel 3.2.2 bereits erklärt konnte unmittelbar nach Herstellen der Proben die ATR- Methode ausgeführt werden. Bevor die Proben der Brenztraubensäure analysiert wurden, musste mit einem Referenzmedium, hier D₂O, eine Hintergrundmessung gemacht werden. Danach konnte unter Einsatz einer Eppendorfpipette 100 µl Probelösung auf den ATR-Kristall gegeben und eine 32 Scan Messung gestartet werden (siehe Tabelle 8). Die ATR-Spektren wurden mit dem Tensor II und einem integrierten ATR-Messelement von Bruker aufgenommen. Für die Messungen wichtige Parameter, wie Angaben der Messdauer oder Phasenauflösung des ATR-FTIR-Systems, sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Wesentliche Messparameter der eingesetzten ATR-Messzelle im FTIR-Spektrometer Tensor II

FTIR: Tensor II mit TGS Detektor	
Parameter	Platin ATR-Messzelle
spektrale Auflösung	4 cm ⁻¹
Messbereich	4000 - 400 cm ⁻¹
Blende/Apertur	6 mm
Messzeit	32 Scans (30 s)
ATR-Kristall	Diamant
Hintergrundmessung	D ₂ O
Steuersoftware	Opus (Version 4)

Es wurden zusätzliche ATR-Messungen der Brenztraubensäure vor und nach Destillation durchgeführt, sodass Informationen über den Einfluss der Säureaufreinigung erhalten werden konnten.

3.2.4 SFS-Verfahren

Die SFS-Methode besitzt eine molekulare Spezifität an der Oberflächenregion und kann sowohl an flüssig/flüssig, flüssig/gasförmig oder fest/flüssig-Grenzflächen und ebenso unter UHV-Bedingungen eingesetzt werden.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten SFS-Methode wurden alle Proben an einer flüssig/gasförmigen- und für die Referenz (Quarz) an einer fest/gasförmigen-Grenzfläche gemessen. In den nachfolgenden Abschnitten wird das verwendete Laser-Aufbaus (Laser-Setup) und die SFS-Probenmessung genauer beschrieben.

SFS-Lasersystem

Als Ausgangspunkt des hier verwendeten SFS-Lasersystems diente ein 1 kHz Ti:Saphir regenerativer Verstärker (Spectra-Physics Spitfire Ace). Dieser erzeugte Pulse mit einer Energie von 5 mJ und eine Ursprungswellenlänge von 800 nm bei einer Pulsdauer von ~ 40 fs. Dieses 800 nm Licht wurde anschließend in zwei unterschiedliche Richtungen geleitet, damit Laserstrahlen im sichtbaren und infraroten Bereich erzeugt werden konnten. Für die Generierung des VIS-Strahls wurden ca. 20 % der Pulsenergie über einen Strahlenteiler umgelenkt und mit Hilfe eines Fabry-Perot Etalons (SLS Optik Ltd.) Pulse von 15 cm^{-1} voller Breite bei halbem Maximum erreicht.

Damit Pulse im Infrarotbereich generiert werden konnten wurde der andere Teil mit einer rund 1,7 mJ hohen Laserleistung, durch einen optisch-parametrischen Verstärker, dem TOPAS-C (Light Conversion), mit einer kollinearen Differenzfrequenzgenerierungsstufe, einem sogenannten DFG-Kristall (AgGaS_2), geleitet. Das aufgebaute Lasersystem für die Summenfrequenzmessungen ist in Abbildung 14 vereinfacht dargestellt. Die IR-Pulse besitzen eine Bandbreite von ~ 250 bis $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ (voller Breite bei halbem Maximum) und wurden für die Messungen der asymmetrischen Carbonyl-Streckschwingung der Carbonsäuregruppen ($\text{C}=\text{O}$, protoniert und deprotoniert) bei 6150 nm ($\sim 1626 \text{ cm}^{-1}$) und für die CH -Streckschwingung bei $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ zentriert. Die jeweilige Zuordnung der Frequenzpositionen aller gemessenen Molekülgruppen sind unten im Ergebnisteil 4.2.2 aufgelistet.

Der entsprechende Winkel für den Lichteinfall der zwei erzeugten Laserstrahlen betrug für den IR-Strahl 36° und für den VIS 34° . Beide Laserstrahlen wurden an der Probe reflektiert, sodass sich diese in Zeit und Raum überlappen konnten und wurden anschließend mit Hilfe

eines Spektrographen (Acton SP-300i, Princeton Instruments) aufgezeichnet. Zuletzt ist das SF-Signal über eine bildverstärkende CCD-Kamera (Newton, Andor Instrument) detektiert worden.

Wie in Abbildung 14 rechts zu erkennen ergibt sich das Summenfrequenzsignal folglich aus der Summe der sich überlappenden IR- und VIS-Laserstrahlen.

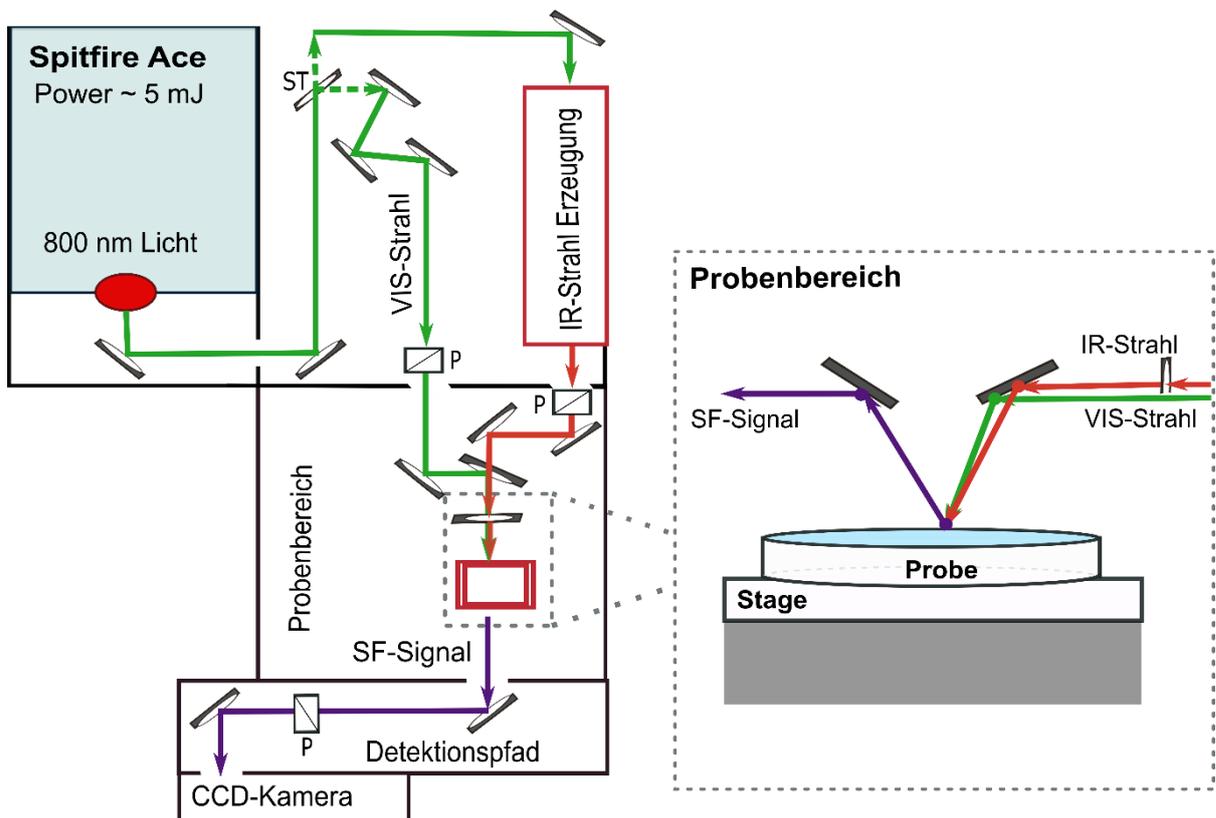


Abbildung 14: Schematische Veranschaulichung des hier verwendeten SFS-Setups (Draufsicht). Die farbige eingezeichneten Linien und Pfeile repräsentieren die Strahlengänge des Lasers. Der rote Strahl stellt den IR-Puls, der grüne das 800 nm Licht und der in lila das Summenfrequenzsignal dar. Die rechte Seite des Bildes veranschaulicht den Probenbereich in dem sich der Teflontrog mit Probelösung und die Stage befindetet. Die Kombination aus dem IR- und dem VIS-Laserstrahl ermöglicht die Analyse der Grenzfläche. Der Strahlenteiler wird mit ST und die Polarisatoren mit P abgekürzt

Für die gesamten hier gemessenen und analysierten SFS-Spektren wurde die Polarisierungseinstellung in der ssp-Abfolge verwendet (s-Polarisierung SF, s-Polarisierung VIS und p-Polarisierung IR).

SFG-Probenmessung

Im Allgemeinen wurden die Messungen unter kontinuierlicher Stickstoffzufuhr aufgenommen. Somit konnte im Frequenzbereich der Carboxy-Schwingung verhindert werden, dass das SF-Signal durch die Wassermoleküle aus der Luft beeinflusst wurde. Die Untersuchung der Schwingungssignaturen der protonierten und deprotonierten Carbonsäuregruppen erstreckte sich über einen bestimmten pH-Bereich von 1,2 bis 11,6. Da geringe Konzentrationen ($< 1 \text{ M}$) der Brenztraubensäure ein zu kleines SF-Signal erbrachten, wurden für die gesamten SFS-Messdaten, Proben mit höheren Konzentrationen von ca. $1,4 \text{ M}$ gemessen. Zudem wurden SFS-Messungen der Brenztraubensäure vor und nach der Destillation durchgeführt, sodass Informationen über den Einfluss der Säurereinigung erhalten wurden.

Zu Beginn der Messungen wurde das nichtresonante Signal von Quarz so ausgerichtet, dass sowohl der Frequenzbereich als auch das Signal auf dem CCD-Chip (Pixelhöhe) mit dem der zu messenden Proben übereinstimmte. Außerdem wurde das SF-Signal von Quarz vor jeder Probemessung durchgeführt. Insofern konnten mögliche Leistungsschwankungen des Lasers, welche die SF-Intensität beeinflussen, erfasst werden. Des Weiteren konnte die Frequenzunabhängigkeit des Quarzsignals genutzt werden, um die Anpassung der IR-Frequenz zu den jeweiligen untersuchenden Bereichen der Carboxy- und CH-Schwingungen zu ermöglichen. Ebenso wurde vor den Messungen für die Erzeugung des SF-Signals die zeitliche Überlappung des VIS- mit dem IR-Strahl manuell optimiert.

Wie bereits oben erwähnt sind alle SF-Spektren in ssp-Polarisation gesammelt worden. Für die Datenanalyse wurden die Proben mehrfach gemessen und daraus ein Mittelwert erhalten. Um die Daten auswerten zu können wurde des Weiteren vor jeder Messung eine zusätzliche Hintergrundmessung aufgenommen. Hierbei ist der Puls des sichtbaren Lichtes detektiert und der IR-Puls blockiert worden.

Die Teflontröge wurden vor jeder Messung (mit Ethanol und Milli-Q-Wasser) gereinigt und mittels Stickstoffgas getrocknet. Der gesäuberte Trog wurde im Probenbereich auf eine Halterung (Stage) gestellt (siehe Abbildung 14) und nachfolgend die Probenflüssigkeit mittels einer 10 ml Pipette darin überführt. Die Probenumgebung bzw. Messkammer wurde vor jeder Messung ~ 20 Minuten mit Stickstoff durchströmt.

Damit ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis erreicht werden konnte lagen die Messzeiten im Carboxy-Bereich der nicht destillierten Proben bei 10 und für die destillierten bei 20 Minuten.

Für die Referenzmessung mit Quarz waren 10 Sekunden und für die Messungen im CH-Bereich 10 Minuten ausreichend um ein angemessenes SF-Signal zu erhalten.

Um die Stabilität des SF-Signals und der Brenztraubensäureproben zu überprüfen, wurden einige Probelösungen direkt nach der Probenvorbereitung und wiederholt nach mehreren Stunden oder Tagen gemessen. Über die Zeit wurden keine größeren Veränderungen des SF-Signals beobachtet und insofern von stabilen Proben ausgegangen. Der Vergleich der Spektren bei der Auswertung erfolgte anhand einer Referenzmessung mit Quarz, wodurch reproduzierbare Spektren erhalten werden konnten (siehe Abschnitt 3.2.5).

Die Aufnahme der Proben erfolgte im Spektralbereich von ~ 1500 bis $\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$, da die Schwingungssignaturen der Carbonsäuregruppen in protonierter und deprotonierter Form untersucht wurden. Zudem wurden Messungen im Bereich von ~ 2700 und $\sim 3100 \text{ cm}^{-1}$ durchgeführt, um die Oberflächenorientierung der Moleküle zu untersuchen und mögliche CH-Verschmutzungen zu erkennen.

3.2.5 Analyseverfahren und Spektrenauswertung (Fitting)

Bevor die spektroskopischen Messungen über ein Datenverarbeitungsprogramm, wie zum Beispiel Igor, Origin oder Python ausgewertet werden können, wird ein primäres Spektrum erzeugt. Dabei wird bei der SF-Spektroskopie mit Hilfe eines Chips der CCD-Kamera das Messsignal als Funktion der SF-Wellenlänge auf der x-Achse aufgetragen.

Anlässlich dieser Arbeit wurde die Auswertung und graphische Darstellung der SFS- und ATR-Daten mit Hilfe der Software Igor Pro (Version 6.34 A) durchgeführt. Für die Interpretation der $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz) Spektren wurde das Programm MestrNova verwendet.

Datenanalyse der Summenfrequenzmessungen

Die aufgezeichneten SF-Spektren enthalten resonante und nicht-resonante Beiträge. Für die Auswertung der Messungen bei unterschiedlichen pH-Werten müssen die Amplituden des resonanten Beitrags erfasst werden.

Um einen Vergleich der Spektren zu ermöglichen mussten die primären Spektren erstmals normiert werden, indem die SF-Wellenlänge unter Angabe der VIS-Frequenz in IR-Frequenzen umgewandelt wurde. Ergänzend wurde bei der Normierung die erhaltenen

Hintergrundmessungen von den jeweiligen Probemessungen abgezogen und darauffolgend der Quotient mit einem nicht-resonanten Signal von Quarz (z-Schnitt) gebildet (Hintergrundmessung siehe Methodenteil 2.2.2). Da das Quarzsignal mit der eingestellten IR-Frequenz erzeugt wird konnte überprüft werden, ob die IR-Frequenz im erwünschten Wellenlängenbereich für die zu untersuchenden Proben liegt.

Damit Schwingungsbanden untersucht werden konnten wurden die jeweiligen Spektren mittels Lorentzfunktion nach folgender Formel (12) angepasst.

$$I_{SFS} \propto |\chi_{NR}^{(2)} + \chi_R^{(2)}| = |A_{NR} e^{i\varphi_{NR}} + \sum \frac{A_{R,n}}{\omega_{IR} - \omega_n + i\Gamma_n}|^2 \quad \text{Formel (12)}$$

Hierbei enthält der nicht-resonante Beitrag $A_{NR} e^{i\varphi_{NR}}$ die Amplitude A_{NR} und die Phase φ_{NR} . Zudem ist A_n die Amplitude und Γ_n der Dämpfungsfaktor für die Schwingungsresonanz (Breite der n-ten Resonanz). Die IR-Frequenz wird hier mit ω_{IR} und die Schwingungsfrequenz mit ω_n abgekürzt. $\chi_{NR}^{(2)}$ und $\chi_R^{(2)}$ stellen die nicht-resonanten und resonanten nichtlineare Suszeptibilitäten zweiter Ordnung dar.

Anhand der unterschiedlich eingestellten pH-Werte der Proben wurde eine Veränderung der Peakintensitäten in den Spektren ersichtlich (siehe Ergebnisse 4.2.2). Mit Hilfe der Formel (12) wurden die Schwingungsbanden mit drei Lorentzkurven an jeden gemessenen pH-Wert individuell angepasst und folglich quantifiziert. Es ist möglich, dass sich die Vorzeichen der Peakintensitäten bzw. der resonanten Amplituden umkehren, wenn Moleküle ihre Orientierung an der Oberfläche ändern. In Abbildung 15 wird anhand eines Beispiels (Fit-Beispiel) aufgezeigt, wie die SF-Spektren ausgewertet wurden. Für ein optimales Ergebnis wird das Spektrum mithilfe von drei Peaks angepasst. Das erste Signal wird im Bereich der asymmetrischen deprotonierten Carbonyl-Valenzschwingung (ν_{AS,COO^-}) mit einem negativen Vorzeichen und Signale 2 und 3 im Frequenzbereich von $\omega_{C=O}$ und ω_{COOD} mit einem positiven Vorzeichen ausgewertet.

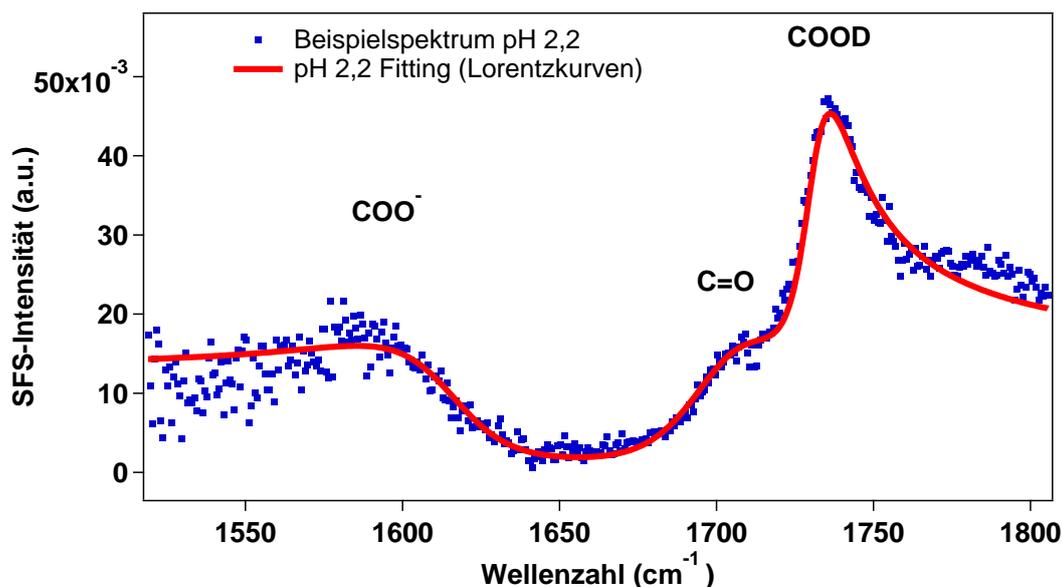


Abbildung 15: Fit-Beispiel eines SF-Spektrums für 1,4 M Brenztraubensäure mit pH 2,2.

Die Modellierungen der drei Signale (Peaks) wurden eigenhändig mittels Igor-Software durchgeführt. In Tabelle 9 werden die dafür verwendeten Fitting-Parameter gezeigt.

Tabelle 9: Auflistung der Parameter des SFS-Fit-Beispiels (Breite Γ , Wellenlänge λ , Phase φ , resonante A_R und nichtresonante A_{NR} Amplitude).

Carbonyl- & Carboxy-Schwingung	Signal 1	Signal 2	Signal 3
φ	0.12		
A_{NR}	-0.03		
Schwingungsmoden			
λ_n [cm^{-1}]	1613	1700	1731
Γ_n [cm^{-1}]	57	55	20
$A_{R,n}$	-1.42 ± 0.06	2.21 ± 0.04	0.96 ± 0.02

Datenanalyse der ATR-Messungen

Bei der ATR-Datenanalyse werden die Spektren in Igor geplottet und entsprechend der Lorentzfunktion nach Formel (13) angepasst.

$$f(\omega) = y_0 + \sum \frac{A_n}{(\omega - \omega_n)^2 + \Gamma_n^2} \quad \text{Formel (13)}$$

Hierbei ist A_n die Fläche, y_0 die Basis und ω_n die der Schwingung. Γ ist die Breite der Schwingung.

Wie anhand eines Beispiel in Abbildung 16 ersichtlich, wurden jeweils vier Peaks benötigt um einen bestmöglichen Fit zu erhalten. In Tabelle 10 sind die vier Schwingungsfrequenzen mit den dazugehörigen Molekülgruppen aufgelistet, wobei für eine Schwingung ($\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$) noch keine genaue Zuordnung gemacht werden konnte.

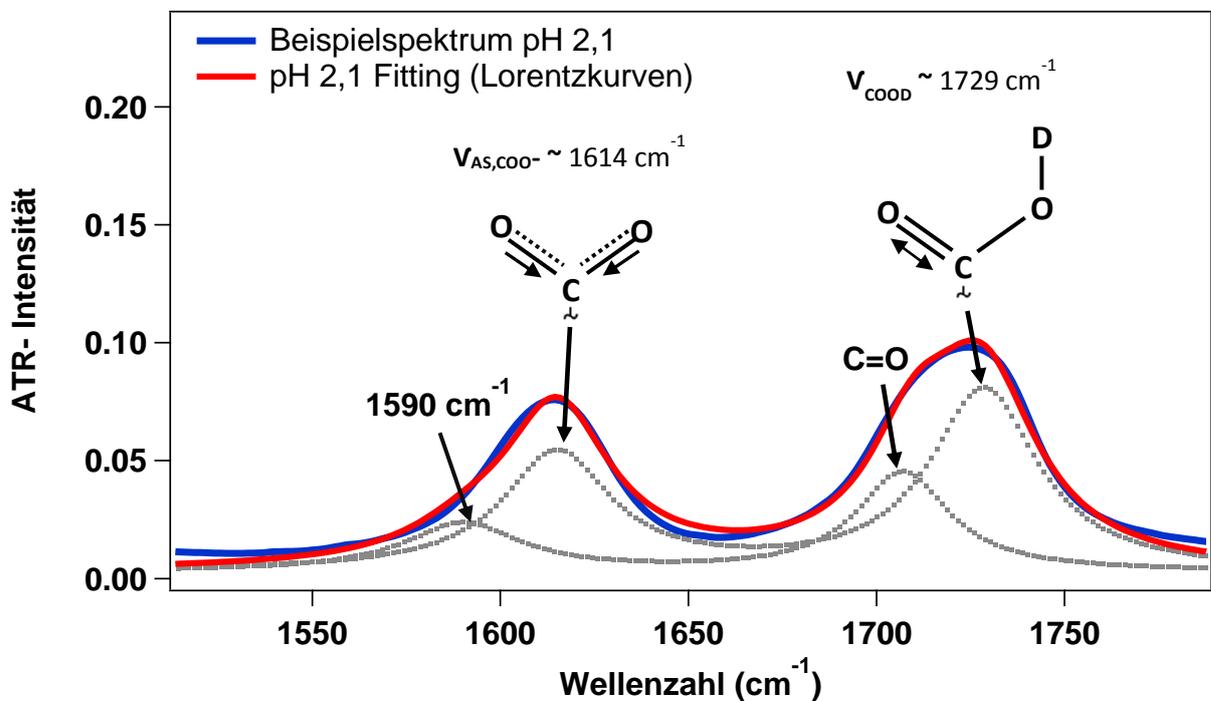


Abbildung 16: Fit-Beispiel eines ATR-Spektrums für 1,4 M Brenztraubensäure mit pH 2,1.

Tabelle 10: Auflistung der Parameter des ATR-Fit-Beispiels (Breite Γ , Wellenlänge λ , Fläche A).

Carbonyl- & Carboxy-Schwingung	Signal 1	Signal 2	Signal 3	Signal 4
Schwingungsmoden				
λ_n [cm^{-1}]	1590	1614	1710	1729
Γ_n [cm^{-1}]	18,6	17,3	14,8	17,3
A	3,5	20,2	9,9	23,1

4 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die mittels spektroskopischer Verfahren erhaltenen Ergebnisse der Brenztraubensäure in Abhängigkeit des pH-Wertes vorgestellt und diskutiert.

Zur Überprüfung der Reinheit der verwendeten Brenztraubensäure-Lösung werden zuvor die Resultate der durchgeführten fraktinierten Vakuumdestillation und der nachfolgenden NMR-Analyse aufgezeigt und folglich die Reinheit der Lösung überprüft.

Für das Verhalten der Brenztraubensäure bei verschiedenen pH-Werten in Lösung ist die Carboxygruppe ausschlaggebend. Aufgrund dessen liegt der Fokus des Experiments auf den Carbonsäuregruppen. Im Allgemeinen werden die Positionen im Spektrum, an welchen die Werte der Spektralfunktion ungleich Null sind, als Maxima oder Peaks bezeichnet.

4.1 Auswertung der Destillation und NMR-Daten

Die fraktionierte Vakuumdestillation der Brenztraubensäure wurde wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben durchgeführt, um mögliche Verunreinigungen zu entfernen.

In Abbildung 17 wird das Destillat, das während der thermischen Reinigung in vier Fraktionen aufgeteilt wurde und der Rückstand dargestellt. Bei einem Startvolumen von ca. 80 ml 98 %ige Brenztraubensäure konnten etwa 80 % reine Ausbeute erhalten werden.

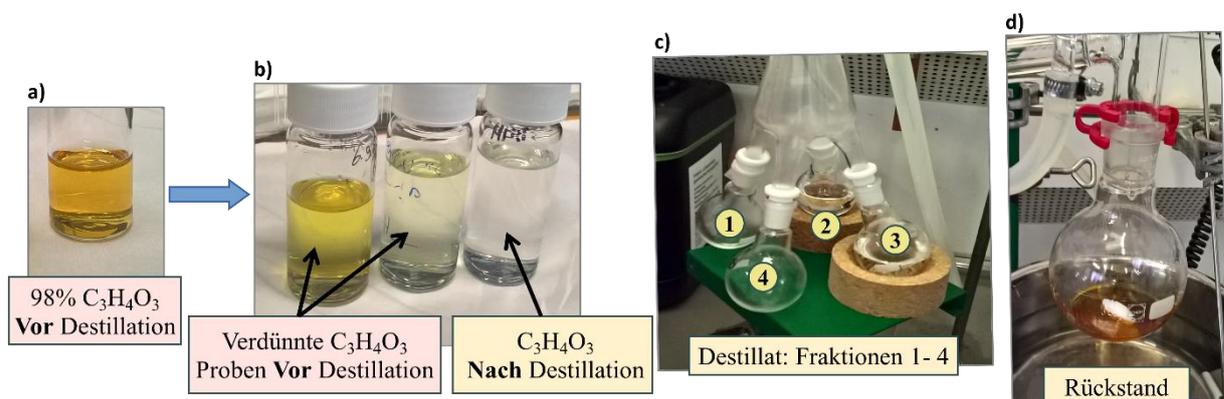


Abbildung 17: Destillationsergebnis der 98 % Brenztraubensäure. a) Brenztraubensäure vor Destillation b) Probenvergleich vor und nach Destillation c) nach Destillation aufgefangenes Destillat in 1-4 Fraktionen d) zurückgebliebener Anteil der Anfangslösung nach Destillation

Es ist in Abbildung 17 deutlich zu sehen, dass nach der Destillation alle erhaltenen Fraktionen im Gegensatz zum leicht gelblichen, ursprünglichen zugeführten Material, optisch klar sind.

Um die Reinheit des Destillats analytisch zu überprüfen wurden sowohl die mittleren Fraktionen (Nr. 2 und 3) als auch die Ausgangslösung mit einem 250-MHz-NMR-Spektrometer untersucht.

Die daraufhin erhaltenen ^1H -NMR Spektren werden in Abbildung 18 dargestellt und zeigen, dass das erhaltene Destillat der Brenztraubensäure-Lösung eine deutlich höhere Reinheit als das Ausgangsprodukt besitzt. Da in der ersten und letzten Fraktion (1 und 4) während der Destillation nur sehr geringe Mengen des Destillats, wie im Methodenteil in Tabelle 6 zu sehen, aufgefangen worden sind, wurden diese nicht berücksichtigt.

Jedes ^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 18 zeigt zwei sichtbar ausgeprägte Peaks bei 2,3 und 1,4 ppm, welche die Signale der CH_3 -Kohlenstoffe der Ketoform (Oxo-Form) und Diolform (Hydrat) der Brenztraubensäure darstellen. [31] Wie bereits im Theorieteil in Kapitel 2.1 beschrieben liegen die Brenztraubensäure-Moleküle in wässriger Lösung größtenteils in der Diol- bzw. Ketoform vor. Die Zuordnung der Peaks der Brenztraubensäure erfolgte anhand mehrerer Literaturdaten von Perkins et al. und Lopalco et al. [84], [31], [66]

Zudem wird in Abbildung 18 ersichtlich, dass die ursprünglich gekaufte Lösung der Brenztraubensäure mögliche Unreinheiten unter anderem im Bereich zwischen 2,2 und 1,5 ppm aufweist und, wie in Abbildung 18 zu erkennen, diese mittels Destillation größtenteils entfernt werden konnten. Die Verschmutzung (bei Peak 1,6), die infolge der Destillation gänzlich entfernt werden konnte, ist in Abbildung 18 mit einem grünen Kreis markiert. Laut einer Studie von Perkins et al. vom Jahre 2016 wurde der Peak bei 1,6 ppm als Zymonsäure identifiziert. [31] Da ein sehr geringer Anteil der Enol-Keto-Tautomerie in wässriger Brenztraubensäure vorhanden ist könnte der kleine Peak bei 1,9 ppm die Methylgruppe (CH_2) der Enolform darstellen. [85], [86]

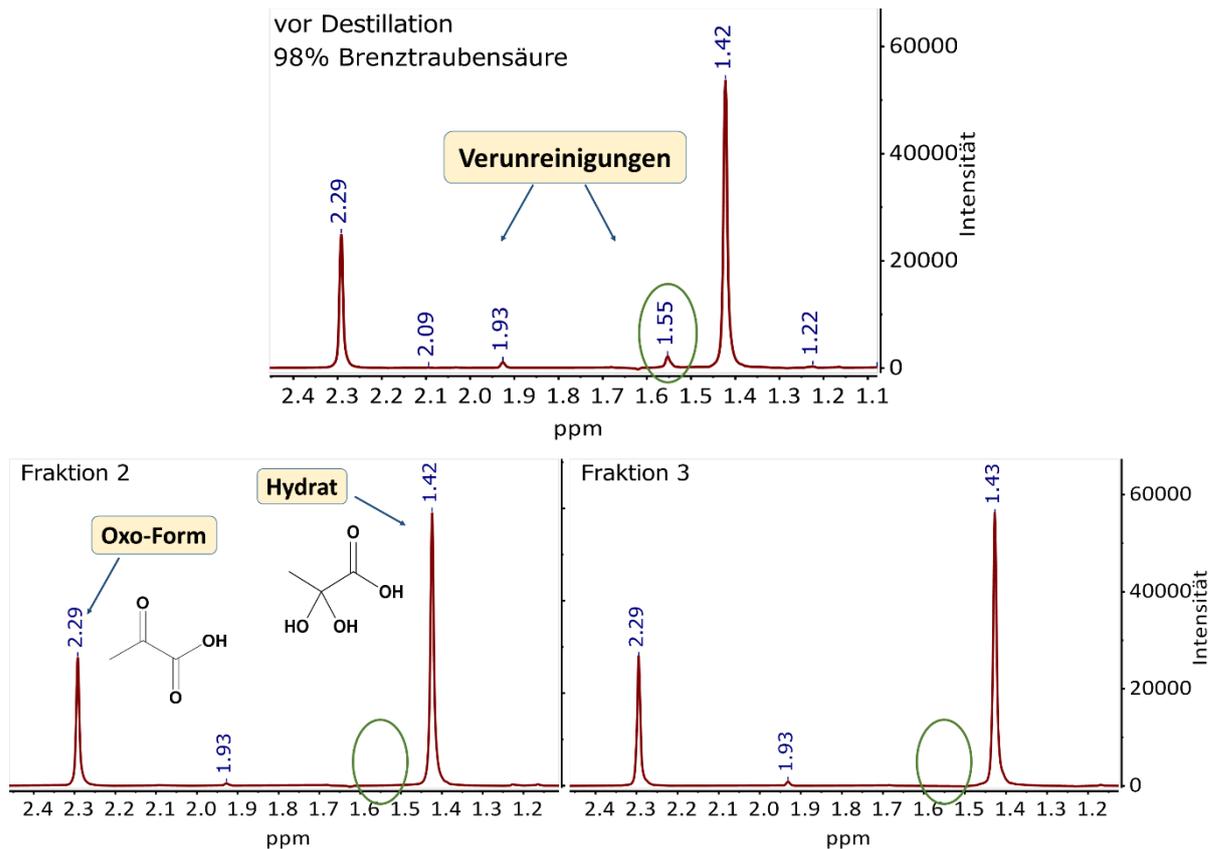


Abbildung 18: ^1H -NMR-Spektren der Brenztraubensäure in deuteriertem Wasser vor und nach fraktionierter Vakuumdestillation. Die Zuordnung der Peaks des Hydrats und der Oxo-Form ist in Fraktion 2 zu sehen (links unten).

Die NMR-Methode besitzt eine sehr hohe Empfindlichkeit und dementsprechend können sehr geringe Konzentrationen $< 0,001 \text{ mol/L}$ nachgewiesen werden. [87] Wie in den NMR-Spektren zu sehen wiesen die mittleren Fraktionen 2 und 3 eine hohe Reinheit auf. Diese wurden zu einer Probe vereinigt und für die weitere Probenherstellung verwendet.

Um zu prüfen, ob das Ergebnis der Destillation Auswirkungen auf die relevanten summenfrequenzspektroskopischen Analysen hat, wurden zusätzliche SFS- und ATR-Messungen des unaufgereinigten Produkts und des gereinigten Destillats gemacht. Die ATR-Messungen im Frequenzbereich von $1500 \text{ bis } 1800 \text{ cm}^{-1}$ werden in Abbildung 19 dargestellt.

Der Vergleich der SFS-Messungen, vor und nach Destillation der Brenztraubensäure wurden in den Bereichen der CH- und COOD-Schwingungen durchgeführt, da in diesen Frequenzbereichen alle weiteren relevanten experimentellen Messungen abliefen. Die SF-Spektren der Carboxygruppen und der CH-Region sind in Abbildung 20 zu sehen.

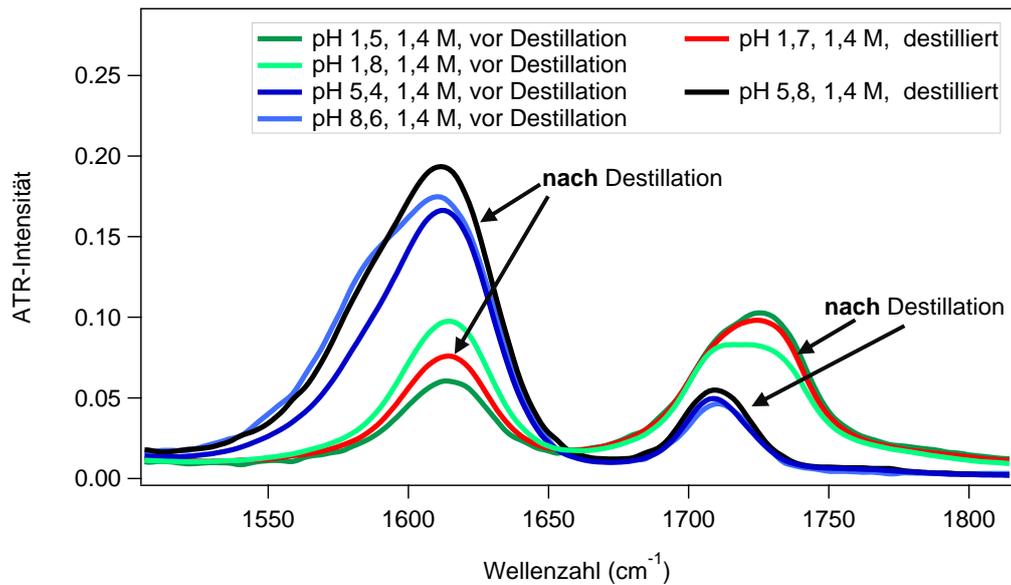


Abbildung 19: Vergleich ATR-Messungen vor und nach fraktionierter Vakuumdestillation der 1,4 M Brenztraubensäure-Proben.

Bei den ATR-Messungen in Abbildung 19 ist vor und nach Destillation keine große Abweichung im Trend der verlaufenden Kurven zu erkennen. Dies war zu erwarten, da bereits in den NMR-Spektren ersichtlich wurde, dass die Verunreinigungen sehr gering waren (siehe Abbildung 18).

Im Gegensatz dazu waren nach Destillation große Intensitätsunterschiede an der Grenzfläche vorhanden, welche in den folgender Abbildung 20 zu sehen sind.

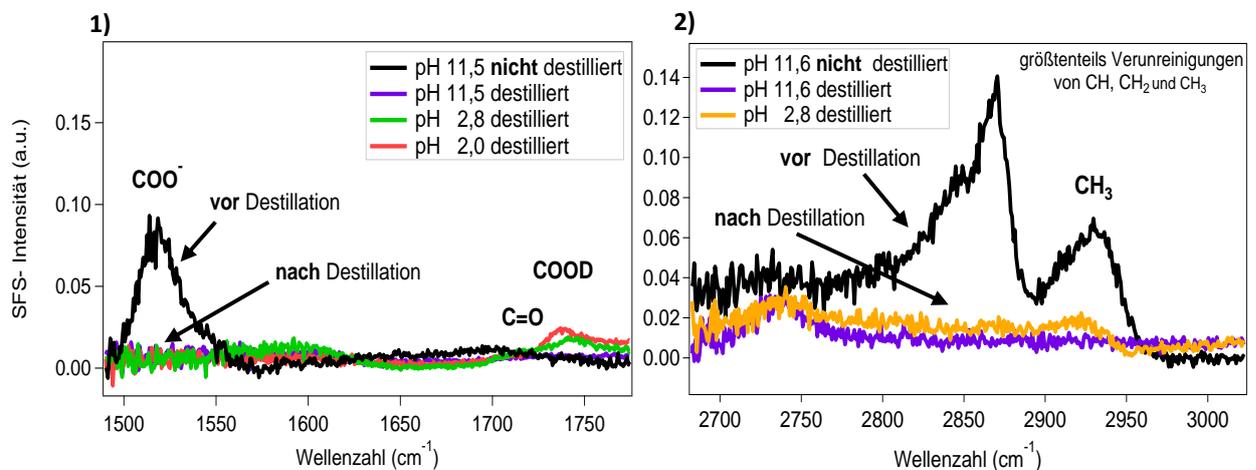


Abbildung 20: Vergleich der SFS-Messungen vor und nach fraktionierter Vakuumdestillation der 1,4 M Brenztraubensäure-Proben im Frequenzbereich der 1) Carboxygruppe (links) und 2) der CH-Gruppe (rechts)

Es ist allgemein bekannt, dass die SF-Spektroskopie eine sensitive Messmethode ist und sehr geringe Verunreinigungen an der Oberfläche erfassen kann. Dementsprechend ist in den SF-Spektren der Abbildung 20 ein deutlicher Unterschied der Intensitäten vor und nach Destillation der Brenztraubensäure zu erkennen.

Bei den SF-Spektren der Carbonylgruppen in Abbildung 20 (Bild 1)) ist im Frequenzbereich zwischen 1500 und 1550 cm^{-1} der unaufgereinigten Proben ein sehr hoher Peak bei pH 11,5 zu erkennen. Nach fraktionierter Vakuumdestillation ist bei einem pH von 11,5 ersichtlich, dass insbesondere das Maximum im Bereich der relevanten COO^- -Schwingung der Oberfläche an Intensität abgenommen hat (siehe Abbildung 20). Es wird vermutet, dass aufgrund der Verschmutzung durch CH-Verbindungen die Moleküle eine höhere Affinität zur Grenzfläche gebildet haben und infolgedessen oberflächenaktiver waren.

In Abbildung 20 (Bild 2)) sind vor Destillation eindeutige Maxima der CH, CH_2 und CH_3 -Verunreinigungen an der Oberfläche der Brenztraubensäure-Proben im Frequenzbereich zwischen 2700 und 3000 cm^{-1} sichtbar. In den Spektren der aufgereinigten Proben sind lediglich noch zwei kleinere Peaks bei Frequenzen von ~ 2745 und $\sim 2935\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Diese stammen höchstwahrscheinlich zum einen von den freien OD-Gruppen der Wassermoleküle (bei $\sim 2745\text{ cm}^{-1}$) und zum anderen von der Methylgruppe (CH_3 , bei $\sim 2935\text{ cm}^{-1}$) der Brenztraubensäure-Probeflösung.

Anhand der SFS-, ATR- und NMR-Daten in den Abbildungen 18 bis 20 wird ersichtlich, dass eine Aufreinigung der Brenztraubensäure mittels fraktionierte Vakuumdestillation notwendig ist, um eine hohe Reinheit und dementsprechend ein unverfälschtes Ergebnis erhalten zu können. Insbesondere für die Analyse der SF-Spektroskopie ist eine Aufreinigung der zu untersuchenden Substanz erforderlich.

Da das Brenztraubensäure-Destillat nach mehreren Monaten in Lösung erneut ungewollte Reaktionsprodukte bzw. Verschmutzungen bildet, wurde die Destillation im Verlauf dieser Masterarbeit zeitnah vor jeder spektroskopischen Probemessung durchgeführt. [31] Demzufolge konnte sicher gestellt werden, dass sich ungewollte Oligomer-Spezies, welche im Laufe der Zeit durch „dunkle“ Prozesse entstehen, entfernt werden.

4.2 SF- und ATR-Spektroskopie Ergebnisse und Diskussion

Das aus der fraktionierten Destillation gewonnene Brenztraubensäure-Destillat wurde für die Herstellung aller weiteren Probelösungen verwendet, siehe Abschnitt 3.2.2. Die daraus erhaltenen Ergebnisse mittels SF- und ATR-Spektroskopie werden in den nächsten Abschnitten graphisch dargestellt und diskutiert.

4.2.1 Auswertung der abgeschwächten Totalreflexionsspektroskopie (ATR-IR)

Die Untersuchung der Brenztraubensäure im Volumenwasser (Subphase) wurde, wie in Kapitel 3.2.3 erläutert, anhand von ATR-Messungen im pH-Bereich von 1,2 bis 5,8 durchgeführt. In Tabelle 11 werden die für die Analyse relevanten Schwingungen der Carbonyl- und Carboxygruppe den jeweiligen Frequenzen zugeordnet.

Tabelle 11: Zuordnung der Carboxy- und Carbonyl-Valenzschwingung ν der Brenztraubensäure zu den entsprechenden Frequenzen der ATR-Spektren (Wellenlänge = λ).

ATR- Peaks bei λ	$\sim 1595 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 1610 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 1710 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 1726 \text{ cm}^{-1}$
Peak Zuordnung	nicht sicher	$\nu_{\text{AS,COO}^-}$	$\nu_{\text{C=O}}$	ν_{COOD}

Für die Auswertung der genannten Streckschwingungen $\nu_{\text{AS,COO}^-}$, ν_{COOD} und $\nu_{\text{C=O}}$ werden in Abbildung 21 die ATR-Messungen grafisch dargestellt. In der Abbildung sind Spektren von Brenztraubensäure mit unterschiedlichen pH-Werten, im Bereich von pH 1,2 bis 11,6 und einer konstanten Konzentration von 1,4 M zu sehen. Wie bereits im Kapitel 3.2.2 beschrieben werden die pD-Werte der mit D_2O verdünnten $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ -Lösungen in pH-Werte umgerechnet.

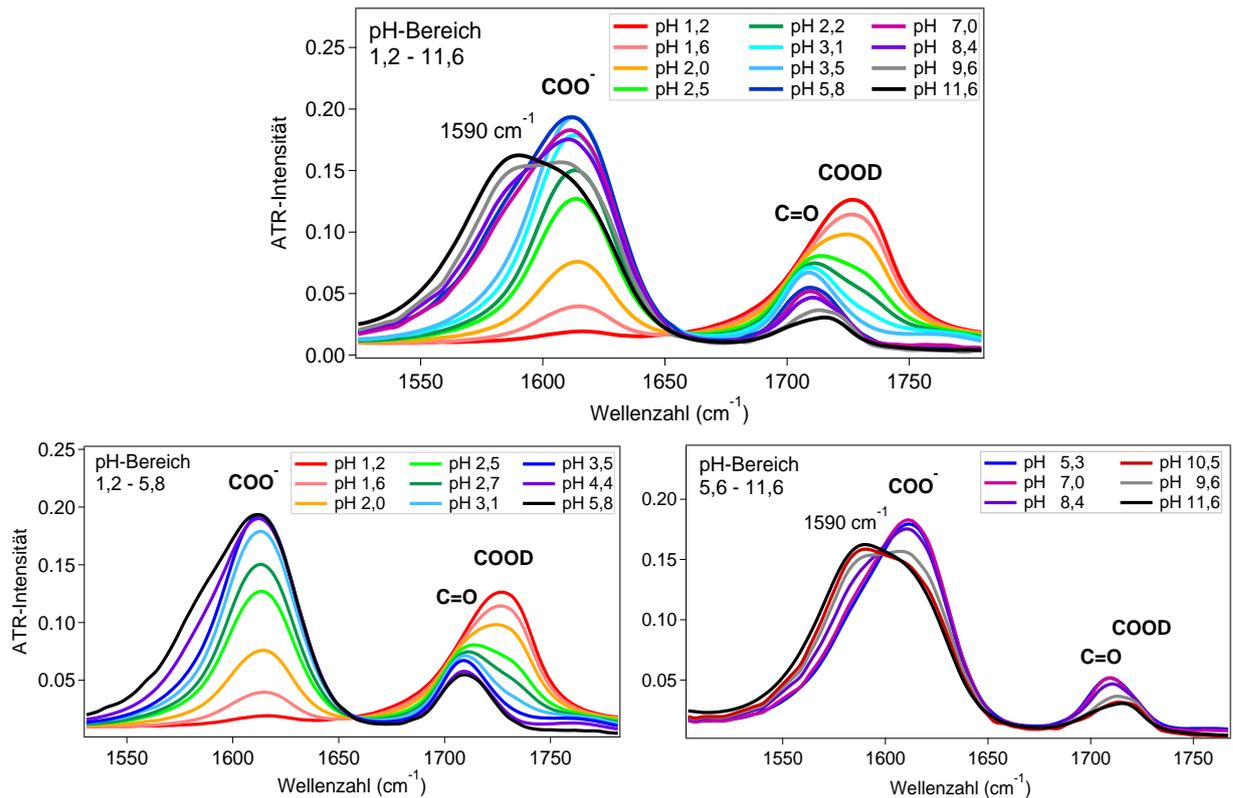


Abbildung 21: Grafische Darstellung der ATR-Spektren im Carboxy- und Carbonyl-Frequenzbereich der Brenztraubensäure im Volumenwasser. Bei einer Konzentration von 1,4 M sind hier $C_3O_4H_3^-$ Proben bei pH-Werten von 1,4 bis 11,6 (oben) zu sehen. Zur Übersicht werden unten links und rechts nochmals die pH-Bereiche speziell im sauren und alkalischen Bereich gezeigt.

Mit ansteigenden pH-Werten von 1,2 bis 11,6 wird in den Spektren deutlich, dass vier ausgeprägte Maxima vorhanden sind. In Abbildung 21 sind Überschneidungen sowohl zwischen den Peaks der 1610 cm^{-1} (COO^-) und 1590 cm^{-1} (noch unbekannt) als auch zwischen 1726 cm^{-1} (COOD) und 1710 cm^{-1} (C=O-Streckschwingungen) vorhanden. Es ist ebenso zu erkennen, dass mit steigendem pH-Wert die Peakintensität von COOD sinkt während COO^- bis pH 5,8 ansteigt, was die Dissoziation der Carbonsäuregruppe widerspiegelt.

Ab pH 5,8 sinkt die Intensität der COO^- -Bande erneut, wodurch der sich überlappende Peak (bei Frequenz 1590 cm^{-1}) ansteigt und erkennbar wird. Es scheint, dass das Maximum der Dissoziation von COOD zu COO^- bei einem pH-Wert von $\sim 3,5$ erreicht wird. Dies bedeutet, dass bei diesem pH-Wert kaum noch COOD Moleküle im Volumenwasser vorhanden sind. Ab pH=2,5 wird ebenso der Peak der C=O-Valenzschwingung ersichtlich, wobei eine leichte Abnahme bis pH 10,5 erfolgt.

Es wird angenommen, dass der unbekannte Peak bei Frequenz 1590 cm^{-1} , welcher sich mit der COOD-Schwingung überschneidet und dessen Ausprägung ab $\text{pH}=4,4$ ersichtlich wird, ein Signal des sich im Volumenwasser ausbildendes Dimerprodukts ist (siehe Abbildung 21).

Um mögliche Dimerbildung zu untersuchen wurden zusätzliche ATR-Messungen in Abhängigkeit von der Konzentration im Bereich der COOD und C=O-Streckschwingung, durchgeführt. Wie in Abbildung 22 zu sehen wurden Spektren im Konzentrationsbereich von 0,3 M, 0,7 M, 1,2 M und 1,5 M bei pH-Wert 1,4 (Bild 1)) und 4,8 (Bild 2)) normiert dargestellt. Bei der Normierung wurde jeweils das Verhältnis zum Maximalwert im Spektrum bestimmt, um somit die Linearität der jeweiligen Spektren zu prüfen.

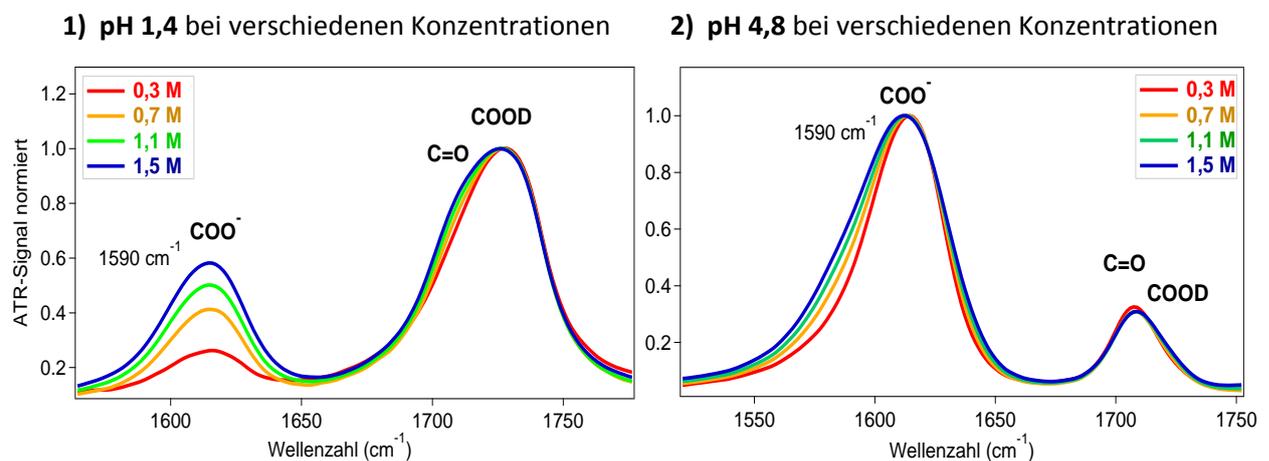


Abbildung 22: 1) und 2) graphische Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der Brenztraubensäure in wässriger Lösung bei $\text{pH}=1,4$ (links) und $\text{pH}=4,8$ (rechts). Normierung aller Spektren auf den jeweiligen Maximalwert.

Wie in Abbildung 22 ersichtlich sind im Bild 1) (bei $\text{pH} 1,4$) und ebenso im Bild 2) bei ($\text{pH} 4,8$) nach Normierung deutliche Unterschiede vor allem im Bereich des COO^- -Signals vorhanden. Dementsprechend konnte in den abgebildeten Spektren in Abhängigkeit von der Konzentration mittels Normierung kein linearer Verlauf der COO^- - und COOD-Kurven festgestellt werden. Dies ist eine Indikation dafür, dass unterschiedliche Reaktionsprozesse im Volumenwasser ablaufen, was ein Anhaltspunkt für mögliche Dimerbildung in der Brenztraubensäure-Lösung ist.

Des Weiteren kann, aufgrund der in Abbildung 21 sichtbaren Überschneidungen im Wellenlängenbereich der COO^- - und COOD-Schwingungen, der Verlauf der vier

Peakintensitäten bei unterschiedlichen pH-Werten nicht eindeutig interpretiert werden. Um die Unterschiede der Banden im Carboxy-Bereich zu verdeutlichen und weitere Aussagen treffen zu können wurden die einzelnen Spektren an jeden gemessenen pH-Wert anhand vier lorentzischer Funktionen, wie in Kapitel 3.2.5 bereits erklärt, angepasst. Die folgenden Abbildung 23 und Abbildung 24 dienen als Veranschaulichung für die Durchführung der Fits der ATR-Spektren von Brenztraubensäure. Anschließend werden in Tabelle 12 für die Fitkurven relevanten Parameter aufgelistet.

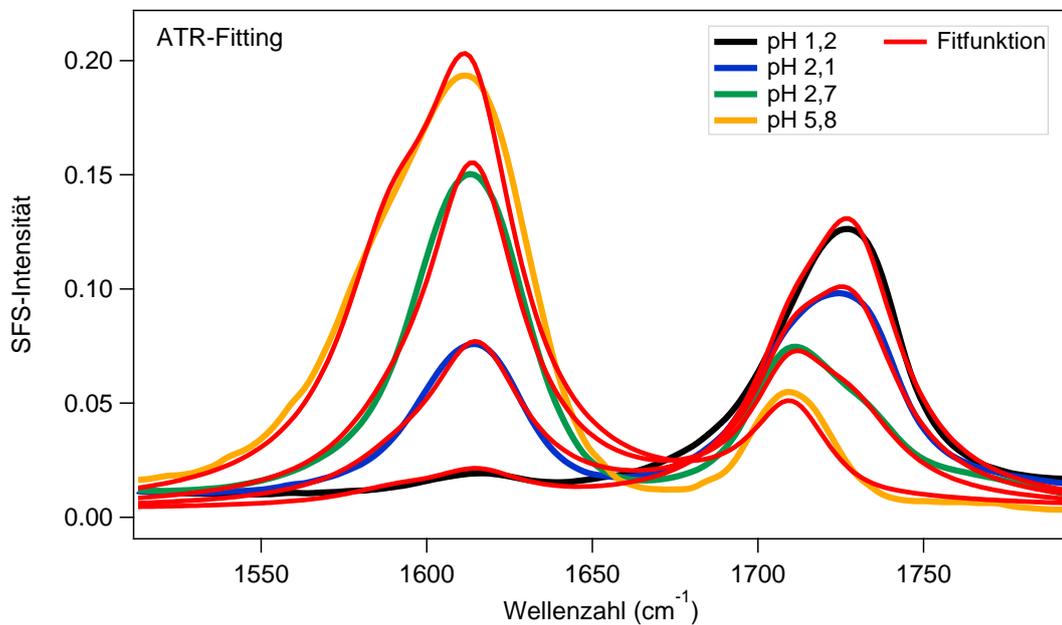


Abbildung 23: Auswertung der ATR-Spektren im Bereich der Carbonsäuregruppe anhand von vier Lorentz-Funktionen (Vier-Peak-Fitting) und Darstellung der Fitfunktionen (rote Kurve) der jeweiligen pH-Werte.

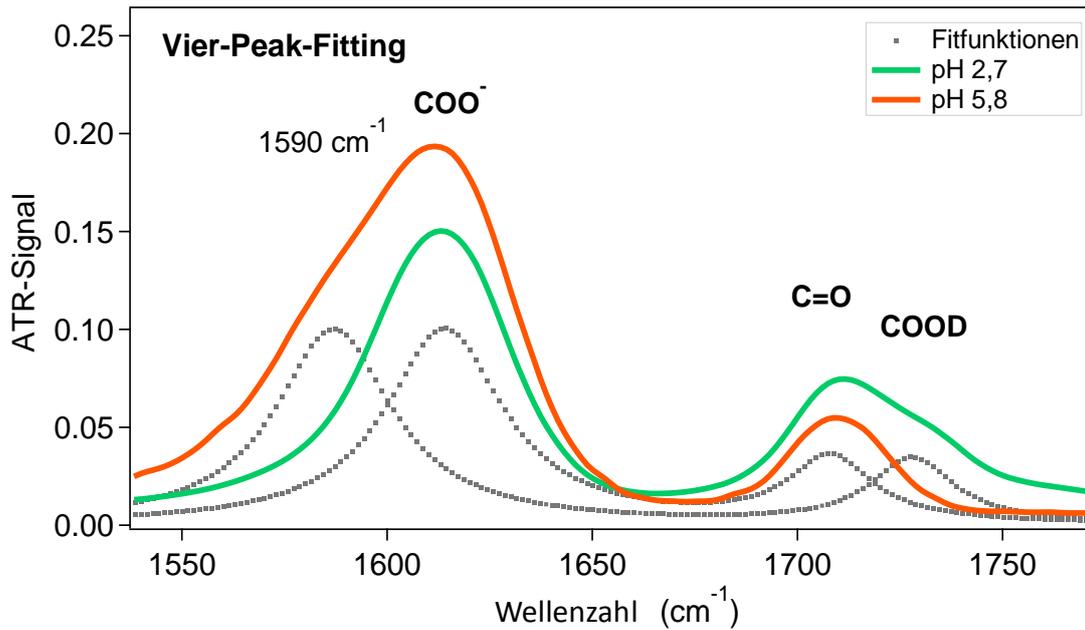


Abbildung 24: Veranschaulichung des Vier-Peak-Fittings der ATR-Spektren mit vier Lorentz-Kurven. Die grau gepunkteten Kurven stellen die jeweiligen vier Peakpositionen sowohl des Fits der COO^- -, COOD - und C=O -Schwingungen als auch des Maximums bei 1590 cm^{-1} annäherungsweise dar.

Tabelle 12: Fitting Parameter der ATR-Spektren von Brenztraubensäure für die Schwingungsregion der Carbonyl- und Carbonsäuregruppe. Die unbekannte Frequenz ω_{ub} bei 1590 cm^{-1} wird mit ub für unbekannt abgekürzt.

	$\omega_{ub} = 1590\text{ cm}^{-1} \pm 1$ $\Gamma_1 = 20\text{ cm}^{-1}$	$\omega_{\text{COO}^-} = 1615\text{ cm}^{-1} \pm 1$ $\Gamma_2 = 17,6\text{ cm}^{-1}$	$\omega_{\text{C=O}} = 1710\text{ cm}^{-1}$ $\Gamma_3 = 16,7\text{ cm}^{-1}$	$\omega_{\text{COOD}} = 1728,5\text{ cm}^{-1}$ $\Gamma_4 = 17,9\text{ cm}^{-1}$
pH	Peak 1 Fläche	Peak 2 Fläche	Peak 3 Fläche	Peak 4 Fläche
1,2	3.77 ± 0.52	4.34 ± 0.43	10.21 ± 0.47	36.97 ± 0.51
1,7	3.82 ± 0.41	10.57 ± 0.34	10.58 ± 0.38	32.13 ± 0.42
2,1	4.98 ± 0.40	21.57 ± 0.33	11.58 ± 0.37	25.75 ± 0.41
2,4	5.56 ± 0.52	38.19 ± 0.43	12.59 ± 0.47	16.26 ± 0.52
2,7	5.96 ± 0.60	45.98 ± 0.50	13.43 ± 0.57	10.95 ± 0.63
3,1	8.32 ± 0.76	54.86 ± 0.63	14.36 ± 0.71	5.22 ± 0.79
3,6	12.34 ± 0.87	58.23 ± 0.72	14.24 ± 0.79	1.36 ± 0.89
4,4	23.88 ± 0.80	54.13 ± 0.67	12.31 ± 0.76	-0.01 ± 0.84
5,8	35.85 ± 0.87	50.75 ± 0.72	11.16 ± 0.41	-0.58 ± 0.54

Bei den Fits wurde die Peakposition und die Breiten Γ mit einer Abweichung von ± 1 Wellenlängen bzw. Einheiten jeder Lorentzkurve konstant gehalten. Die Ergebnisse der entsprechenden Fitkurven der einzelnen pH-Werte werden weiter unten im Abschnitt 4.2.3 dargestellt und diskutiert.

4.2.2 Auswertung der Summenfrequenzspektroskopie (SFS)

In dieser Masterarbeit wurde die pH Abhängigkeit der $C_3H_4O_3$ -Moleküle an der Grenzfläche mittels SF-Spektroskopie untersucht. Für alle SFS-Analysen wurde das in Kapitel 3.2.4 beschriebene Lasersystem verwendet. Grundlagen des SFS-Verfahrens sind bereits in 2.2.2 und 3.2.4 beschrieben worden. In diesem Abschnitt werden die an der Grenzfläche zu Brenztraubensäure/Luft aufgenommenen SF-Spektren graphisch veranschaulicht.

Damit die Spektren der COOH- und CH-Streckschwingungen erhalten werden konnten wurde die Frequenz der IR-Pulse auf die jeweiligen Bereiche eingestellt und alle Spektren in der ssp-Polarisationskombination aufgezeichnet. Des Weiteren wurden, wie bereits im Methodenteil 3.2.2 beschrieben, die Proben der Brenztraubensäure mit Deuteriumoxid (schweres Wasser) hergestellt und somit Überlappungen der zu untersuchenden Maxima mit denen des Wassers vermieden.

In Tabelle 13 werden die in dieser Arbeit untersuchten Methyl- (CH_3 -), Carboxy- (COOD), die antisymmetrische deprotonierte Carboxy- (AS,COO^-) und die Carbonyl- ($C=O$) Valenzschwingungen V den jeweiligen Wellenlängen λ zugewiesen.

Tabelle 13: Zuordnung der Peaks von Brenztraubensäure des Methyl-, Carboxy- und Carbonyl-Frequenzbereiches der SFS-Analysen.

SF-Peaks bei λ	$\sim 1600\text{ cm}^{-1}$	$\sim 1710\text{ cm}^{-1}$	$\sim 1730\text{ cm}^{-1}$	$\sim 2925\text{ cm}^{-1}$
Peak Zuordnung	V_{AS,COO^-}	$V_{C=O}$	V_{COOD}	V_{CH_3}

Der Fokus der SFS-Analysen liegt im Frequenzbereich 1500 bis 1800 cm^{-1} , da dort die für die Säuredissoziation relevanten Schwingungsbanden der V_{AS,COO^-} und V_{COOD} untersucht werden können. Außerdem war es möglich in diesem Frequenzbereich beide Schwingungsbanden in einem Spektrum zu erfassen und somit einen optimalen Vergleich zwischen den COOD- und COO^- -Maxima erhalten.

In den nachfolgenden Abbildungen 25 und 26 werden SF-Spektren der Brenztraubensäure im Bereich der Carboxy- (COOH und COO^-) und Carbonyl- (C=O) Streckschwingungen bei verschiedenen pH-Werten dargestellt. Wie bereits im Methodenteil 3.2.2 beschrieben, wurden die gemessenen pD-Werte mit Hilfe der Formel (10) in pH-Werte umgerechnet (siehe Kapitel 3.2.2). Für die Auswertung und Darstellung der Spektren ist immer der umgerechnete Wert in pH verwendet worden. Alle gemessenen Probenlösungen haben eine Konzentration von 1,4 M, wobei der pH-Wert zwischen $\sim 1,2$ und $\sim 11,6$ variiert. Sichtbare Veränderungen der Peakintensitäten im Bereich der C=O -, COO^- - und COOH -Schwingungen können zum einen von der Anzahl der Moleküle und zum anderen von deren molekularer Orientierung an der Grenzfläche abhängen. Abbildung 25 zeigt Spektren im aciden Bereich von pH 1,2 bis 5,8 und Abbildung 26 im alkalischen Bereich bei pH 5,1 bis 11,7.

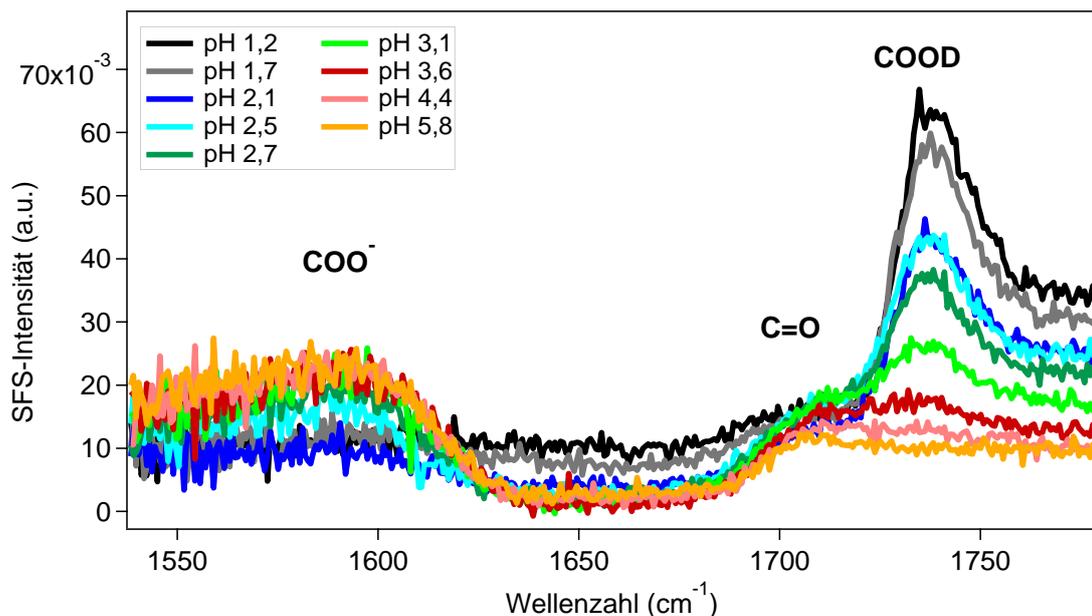


Abbildung 25: Darstellung der Summenfrequenzspektren im Carboxy- und Carbonyl-Frequenzbereich der Brenztraubensäure-Lösung an der Grenzfläche zur Luft. Messung der $\text{C}_3\text{O}_4\text{H}_3$ -Proben im sauren Milieu mit pH-Werten von 1,2 bis 5,8.

Im Frequenzbereich 1500 bis 1800 cm^{-1} der Carbonyl- und Carboxy-Valenzschwingung sind je nach pH-Wert drei Maxima in Abbildung 25 und Abbildung 26 zu erkennen.

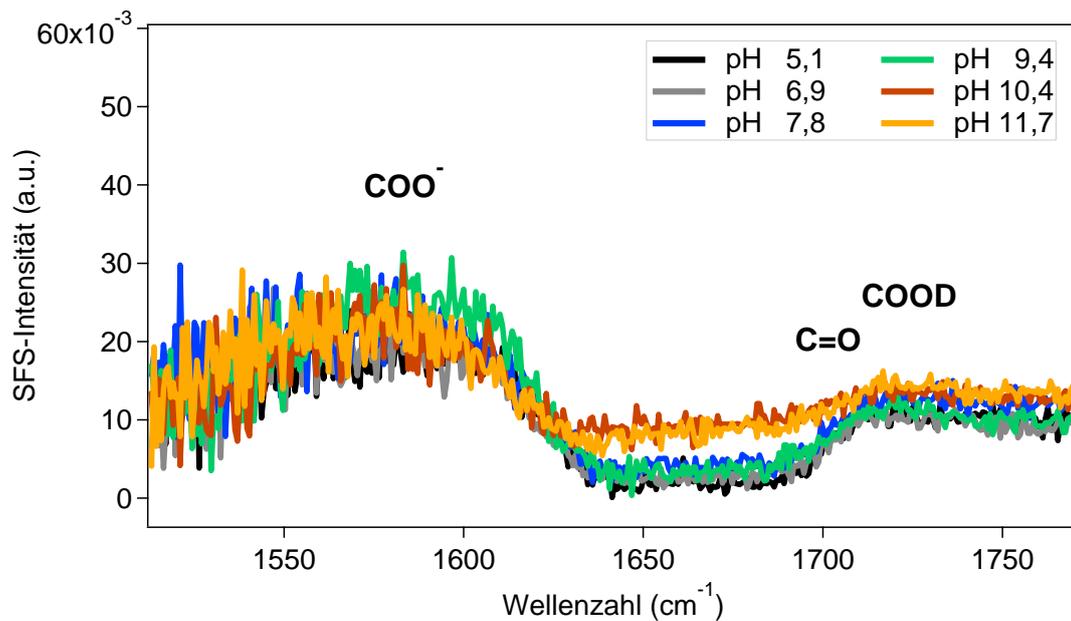


Abbildung 26: Darstellung der Summenfrequenzspektren im Carboxy- und Carbonyl-Frequenzbereich der Brenztraubensäurelösung an der Grenzfläche zur Luft. Bei der Messung der $C_3O_4H_3^-$ -Proben im alkalischen Milieu bei pH-Werten von 5,1 bis 11,7.

Dabei ist deutlich zu sehen, dass mit steigendem pH-Wert die Intensität der protonierten COOD- Valenzschwingung (ν_{COOD}) abnimmt und ein Intensitätsanstieg bei pH 1,2 bis ~ 3,1 der deprotonierten Carbonsäuregruppe (Schwingungsbande ν_{COO^-}) zu beobachten ist.

Da sich in der COO^- -Region ab pH ~ 3,1 keine signifikanten Veränderungen der Peakintensität zeigen werden demnach höhere pH-Werte im alkalischen Bereich für diese Auswertung nicht benötigt. Aufgrund dessen wurde der Fokus für weitere Analysen auf den pH-Bereich von ~ 1 bis ~ 6 gelegt.

Die Quantifizierung der SF-Daten erfolgte durch das Fitten der Kurven der jeweiligen gemessenen pH-Werte. Dabei war es möglich die Position, Breite und Fläche der Peaks zu bestimmen und somit die in Abbildung 25 ersichtlichen Veränderungen der Peakintensitäten und die Dissoziation der Säure, zu untersuchen.

Das Fitten der Spektren, wie Abbildung 27 zu sehen, wurde bereits im Methodenteil in Kapitel 3.2.5 beschrieben und mittels Formel (12) ausgeführt.

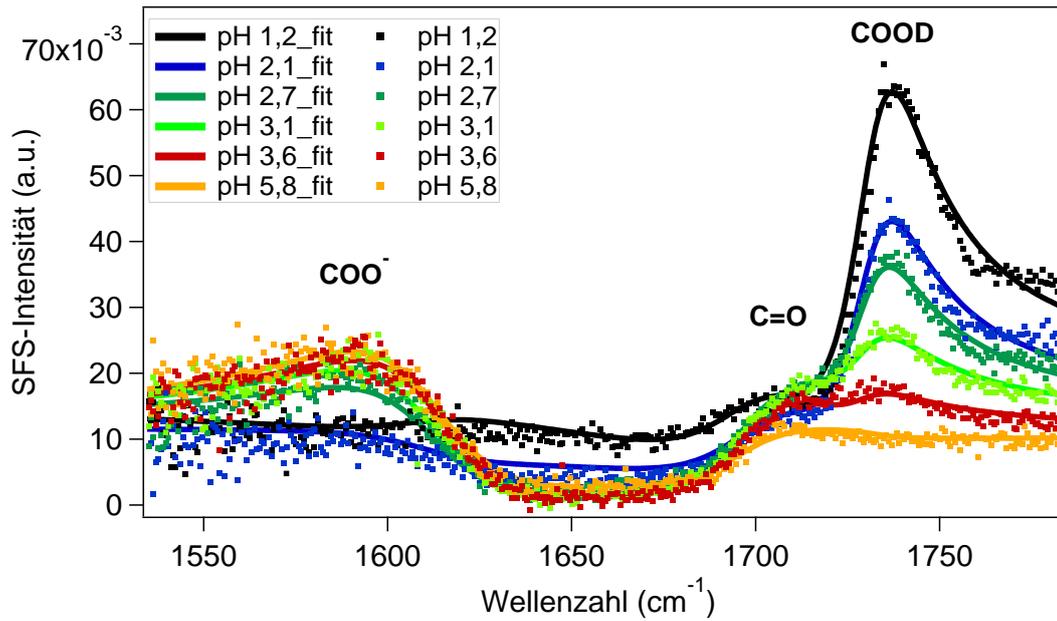


Abbildung 27: Fitting der SF-Spektren der Brenztraubensäure im Carboxy- und Carbonyl-Frequenzbereich. Die Datenpunkte repräsentieren die gemessenen Proben bei unterschiedlichen pH-Werten und die Kurven mit den durchgezogenen Linien deren jeweiligen Fits.

Bei der Auswertung der SF-Spektren wurde die Amplitude A_{NR} ($0,11 \pm 0,04$), die Phase φ ($-0,2 \pm 0$), die Breite (± 2) und die Peakposition festgelegt. Die Amplitude des resonanten Beitrags A_R wurde frei gelassen. Wie in Tabelle 14 zu sehen ändert sich die nicht resonante Amplitude mit dem pH-Wert.

In Tabelle 14 und Tabelle 15 werden die zur Anpassung der gemessenen SF-Spektren verwendeten Frequenzpositionen und weitere Parameter für die Auswertung der Peaks angegeben.

Tabelle 14: Darstellung der Fitting-Parameter (Frequenzposition ω , spektralen Breite Γ und resonante Amplitude A_R) für die SFS-Spektren von Brenztraubensäure in der Schwingungsregion $V_{C=O}$ (rechts). Auflistung der nicht resonanten Amplitude A_{NR} für Schwingungen $V_{C=O}$, V_{COO^-} , V_{COOD} (links).

pH-Wert	A_{NR} für $V_{C=O}$, V_{COO^-} , V_{COOD}	$\omega_{C=O} = 1698,5 \text{ cm}^{-1} \pm 1,5 \text{ cm}^{-1}$	
		A_R	$\Gamma_1 [\text{cm}^{-1}]$
1,2	0.13	0.93 ± 0.04	43
1,7	0.12	1.02 ± 0.04	43
2,1	0.11	1.16 ± 0.04	45
2,4	0.12	1.62 ± 0.04	45
2,7	0.12	1.65 ± 0.03	45
3,1	0.11	1.82 ± 0.04	45
3,6	0.11	1.45 ± 0.03	42
4,4	0.11	1.05 ± 0.04	43
5,8	0.11	0.72 ± 0.04	43

Tabelle 15: Auflistung der Fitting Parameter (Frequenzposition ω , spektralen Breite Γ und resonante Amplitude A_R) für die SFS-Spektren von Brenztraubensäure in der V_{COO^-} (links) und V_{COOD} Schwingungsregion (rechts).

pH-Wert	$\omega_{COO^-} = 1611 \text{ cm}^{-1} \pm 1$		$\omega_{COOD} = 1729,5 \text{ cm}^{-1} \pm 1,5$	
	A_R	$\Gamma_2 [\text{cm}^{-1}]$	A_R	$\Gamma_3 [\text{cm}^{-1}]$
1,2	0.32 ± 0.06	50	1.72 ± 0.02	25
1,7	0.16 ± 0.05	53	1.66 ± 0.02	25
2,1	-0.34 ± 0.06	53	1.40 ± 0.02	25
2,4	-1.64 ± 0.06	55	1.15 ± 0.02	24
2,7	-2.15 ± 0.04	54	0.94 ± 0.02	24
3,1	-2.81 ± 0.04	55	0.56 ± 0.03	25
3,6	-2.89 ± 0.04	55	0.24 ± 0.02	23
4,4	-2.73 ± 0.04	56	0.027 ± 0.03	24
5,8	-2.71 ± 0.03	55	-0.05 ± 0.03	25

4.2.3 Vergleich der ATR – mit SFG-Messergebnissen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse, welche anhand der zwei genannten spektroskopischen Messmethoden erhalten wurden, miteinander verglichen. Als weitere Auswertungsmethode für die Untersuchungen der einzelnen Frequenzbereiche wurde die Fläche, welche sich aus den Lorentzischen Fitkurven ergab, gegen den jeweiligen pH-Wert aufgetragen. Insofern konnten in Abbildung 30 und Abbildung 29 die Intensitäten bzw. Flächen der Valenzschwingungen V_{AS,COO^-} , V_{COOD} , $V_{C=O}$ in Abhängigkeit des pH-Wertes normiert dargestellt werden. Zusätzlich wurden die grün und blau dargestellten Datenpunkte der jeweiligen COOD und COO⁻-Fläche anhand einer sigmoidalen Kurve gefittet.

C=O-Kurvenanalyse

Wie bereits in der Theorie 2.1 erwähnt und in Abbildung 28 ersichtlich liegt die Brenztraubensäure in Lösung überwiegend als Diol- (hydriert) und/oder Ketoform, je nach pH-Wert protoniert und/oder deprotoniert, vor. [32], [31], [84], [88] Laut Literaturdaten besitzt die Diol- und die Ketoform einen unterschiedlichen pK_s-Wert, was bedeutet, dass bei einem bestimmten pH-Wert mehr Keto-Brenztraubensäure deprotoniert als das entsprechende Hydrat. Demnach ist der

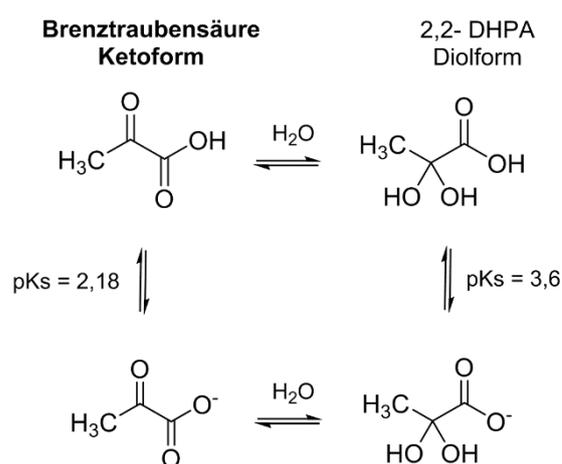


Abbildung 28: Schematische Darstellung des Keto-Diol-Gleichgewichts in einer Brenztraubensäure-Lösung. [32]

pK_s-Wert der Brenztraubensäure, bei dem das Keto-Diol-Verhältnis nicht berücksichtigt wird, eine starke Vereinfachung des Dissoziationsgleichgewichts. [32] Daraufhin wurde die Verteilung des Keto-Diol-Verhältnisses bei unterschiedlichen pH-Werten genauer betrachtet.

Bei den orangen Datenpunkten der Abbildung 30 und Abbildung 29 wird angenommen, dass es sich um die Carbonyl (C=O)-Schwingungen der Ketoform handelt. Dies wird mit der Theorie von Pocker et al. anhand des Keto-Diol-Gleichgewichtes in der weiteren Diskussion näher erläutert.

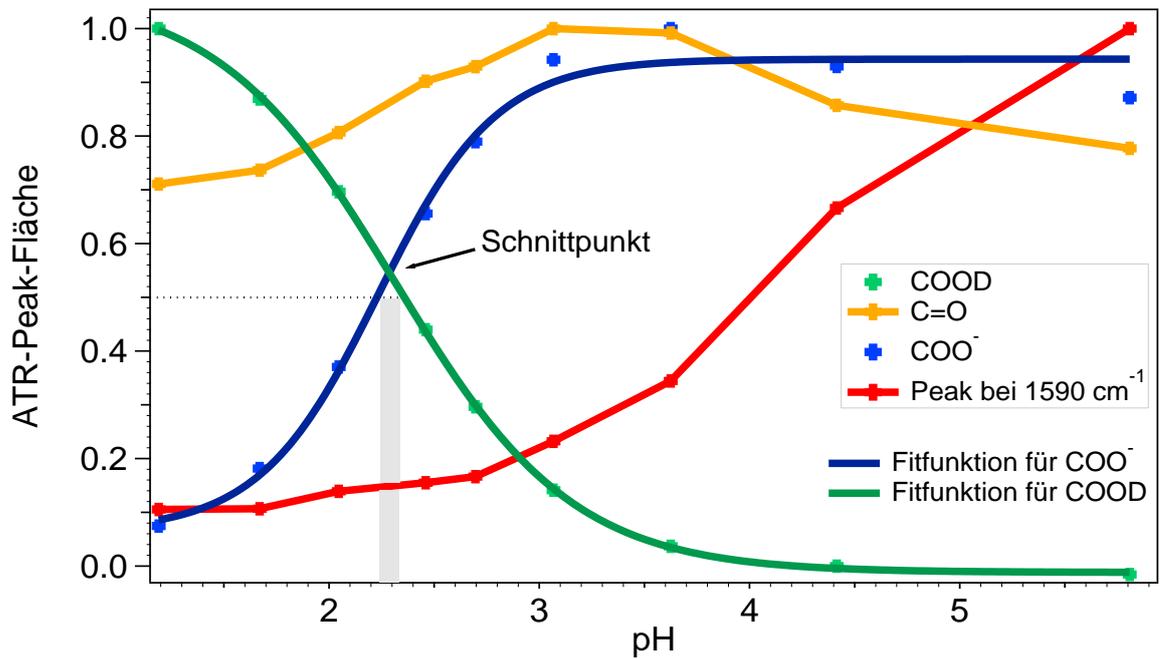


Abbildung 30: Normierte Darstellung der ATR-Fitting-Daten von Brenztraubensäure in Abhängigkeit des pH-Wertes im Volumenwasser. Zuordnung der Frequenzen im Schwingungsbereich V_{ub} (rote Kurve, unbekannt ub bei 1590 cm^{-1}), $V_{C=O}$ (orange Kurve), V_{AS,COO^-} (blaue Kurve) und V_{COOD} (grüne Kurve).

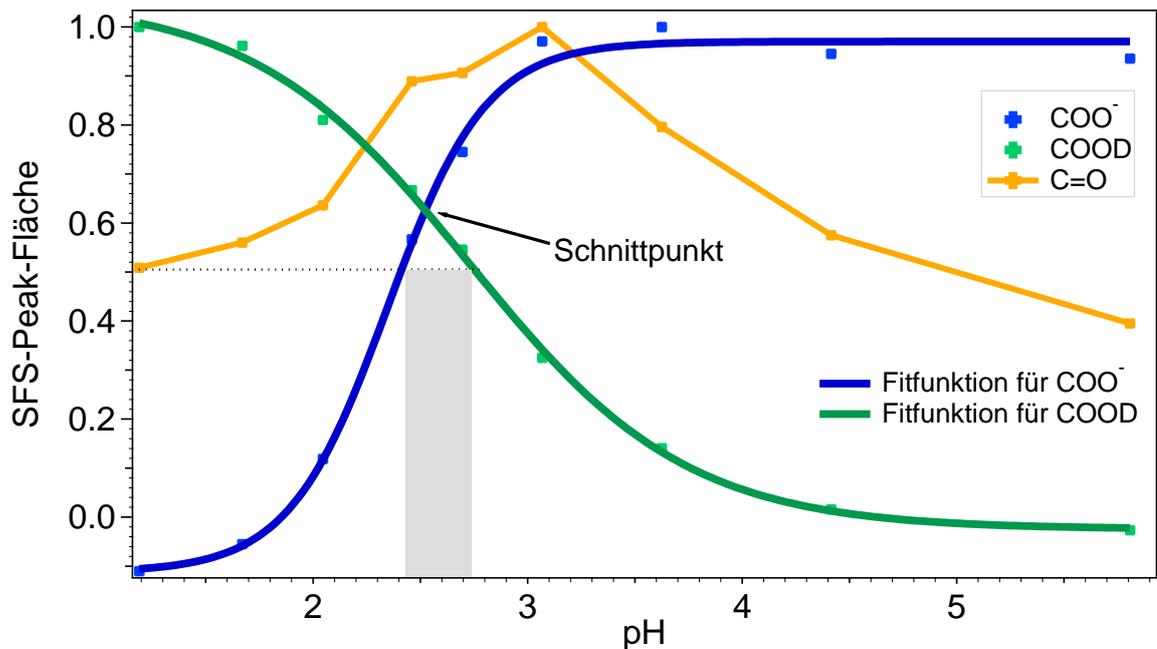


Abbildung 29: Normierte Darstellung der SFS-Fitting-Daten von Brenztraubensäure in Abhängigkeit des pH-Wertes an der Luft/Wasser-Grenzfläche. Zuordnung der Frequenzen im Schwingungsbereich $V_{C=O}$ (orange Kurve), V_{AS,COO^-} (blaue Kurve) und V_{COOD} (grüne Kurve).

Des Weiteren ist zu erwähnen, dass aufgrund der Dissoziation der Carboxygruppe bei höheren pH-Werten sowohl Unterschiede in der Anzahl der Keto- als auch der Diolform an der Grenzfläche und in der Subphase vorhanden sind.

In Abbildung 30 und Abbildung 29 ist zu beobachten, dass mit steigendem pH-Wert ein Intensitätsanstieg im Bereich der C=O-Schwingung bis $\text{pH} \sim 3,1$ und ein darauffolgender Rückgang bis $\sim 0,4$ an der Oberfläche und $\sim 0,7$ im Volumenwasser erfolgt. Der Intensitätsanstieg bis $\text{pH} 3,1$ ist in der Subphase und an der Oberfläche eindeutig auf das sich einstellende Gleichgewicht zwischen der Diol- und Ketoform zurückzuführen. Rückblickend ist bekannt, dass bei niedrigerem pH-Wert die Diolform überwiegt und, wie in Abbildung 4 im Theorieteil 2.1.1 dargestellt, dass die Diolform am α - Kohlenstoff-Atom die eigentliche Keto-Gruppe der Brenztraubensäure mit zwei Hydroxylgruppen ersetzt. Des Weiteren kann anhand der Studie von Pocker et al. der in dieser Arbeit vorhandene Carbonyl-Verlauf weitgehend bestätigt werden.

Gemäß der Studie Pocker et al. liegt bei einer 1,3 M Brenztraubensäure-Lösung das Keto-Diol-Verhältnis von 50 % Keto und 50 % Diol bei pH-Werten zwischen $\sim 1,5$ und $\sim 1,6$.

In Abbildung 31 wird anhand von NMR-Messungen durch Pocker et al. die Menge der Ketoform in Abhängigkeit des pH-Wertes prozentual dargestellt. [66]

Es ist noch zu berücksichtigen, dass kleinere Konzentrationsänderungen, welche bei der Studie von Pocker et al. und in dieser Arbeit vorkamen, das Keto-Diol-Verhältnis nur gering beeinflussten. Bei einem Konzentrationsunterschied von $\pm 0,1$ M sind grobe Abweichungen von $\pm \sim 0,3$ pH-Einheiten möglich. [32], [66]

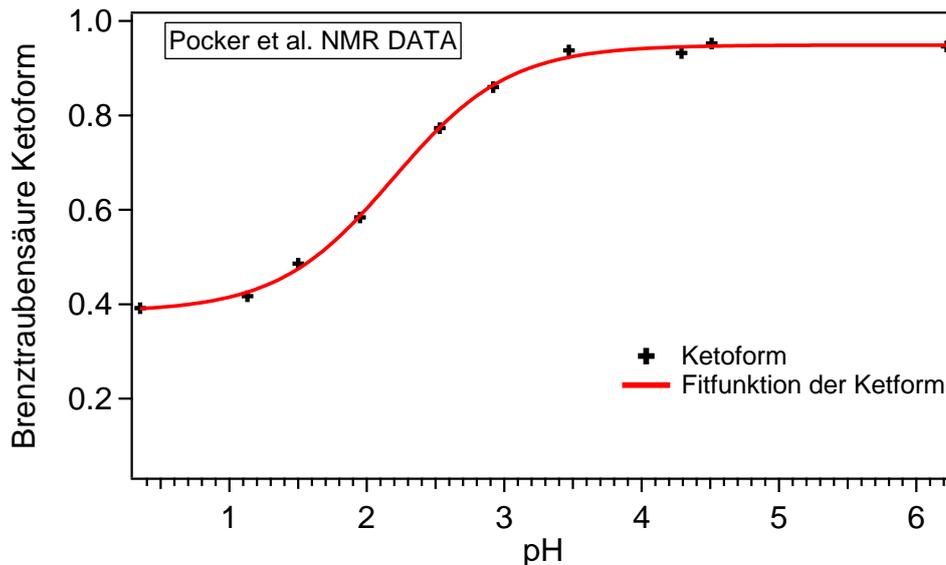


Abbildung 31: Darstellung der prozentualen Zusammensetzung der Ketoform als Funktion der pH-Werte, bestimmt durch ^1H -NMR- Analyse nach Pocker et al.

Folglich kann der Abbildung 31 entnommen werden, dass bei einem pH-Wert von 1,2 die Brenztraubensäure zu $\sim 55\%$ als Hydrat (Diol) und zu $\sim 45\%$ in der Ketoform vorliegt. [66] Unter anderem ist beim Verlauf der sigmoidalen Kurve zu sehen, dass bei pH-Werten zwischen $\sim 1,5$ und ~ 3 ein im Durchschnitt signifikant schnellerer Anstieg der Ketoform, von $\sim 49\%$ auf $\sim 90\%$, erfolgt. [66]

Im Vergleich zu Pocker et al. ist in dieser Arbeit in Abbildung 30 und Abbildung 29 zu erkennen, dass sowohl an der Grenzfläche als auch im Volumenwasser bei einem pH-Wert von 1,2 eine bereits vorhandene Menge der Carbonyl-Gruppen und folglich die Ketoform vorhanden ist. Wie bei Pocker et al. wird hier mit steigenden pH-Werten im Bereich von $\text{pH} \sim 1,7$ bis ~ 3 das Maximum bei deutlich erhöhter Zunahme der Carbonyl-Schwingung bzw. der Ketoform erreicht.

Wenn bei der Betrachtung der Luft/Wasser-Grenzfläche von Brenztraubensäure davon ausgegangen wird, dass in Abbildung 29 bei $\text{pH} 3,1$ die höchste gemessene Konzentration 100 % der Ketoform ausmacht, würde bei einem pH-Wert von 1,2 die Ketoform zu $\sim 50\%$ an der Oberfläche vorhanden sein. Das würde mit den Ergebnissen der Studie von Pocker et al., mit einer geringen Abweichung von $\sim 5\%$, übereinstimmen. Dagegen ist im Volumenwasser bei $\text{pH} 1,2$ ein etwas höherer Wert von $\sim 70\%$ zu erkennen und weicht demgemäß $\sim 20\%$ der Studie von Pocker et al. ab (siehe Abbildung 30). Ursache hierfür können analytische Fehler

sein, wie bspw. pH-Einstellungen, leichte Konzentrationsänderungen oder beim Daten Fitting. Des Weiteren ist bereits bekannt, dass sich mit steigendem pH-Wert das Ausmaß des Diol-Keto-Verhältnisses ändert, indem sich vermehrt die Ketoform bildet. Folglich würde unter Annahme bei einem pH-Wert von $\sim 3,1$ Brenztraubensäure an der Grenzfläche und im Volumenwasser ungefähr zu $\sim 90\%$ als Ketoform vorliegen, was dem Kurvenverlauf der Abbildung 31 entsprechen würde.

Die darauffolgende Abnahme der C=O-Intensität an der Grenzfläche ab $\text{pH} \sim 3,1$ ist auf eine verringerte Mikrosolvatation und der hydrophoben Eigenschaften an der Grenzfläche zurückzuführen. Es kommt deshalb bei steigenden pH-Werten nachweislich zu einer Abnahme der Konzentration von Pyruvat und schließlich zu einer Reduktion der C=O-Schwingung an der Grenzfläche. Die leichte Abnahme der Carbonylgruppe in der Subphase bei pH-Werten ab 3,1, könnte auf die Bildung möglicher Dimere oder entstehender Enol-Keto-Tautomerie zurückzuführen sein (siehe Kapitel 2.1.). Durch die Änderung des pH-Wertes der Lösung verschiebt sich nicht nur das Keto-Diol-Verhältnis der Brenztraubensäure, sondern ebenso das Verhältnis der protonierten und deprotonierten Arten.

Kurvenanalyse der Valenzschwingungen ν_{COOD^-} und ν_{COO^-}

In Abbildung 30 und Abbildung 29 ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmendem pH-Wert die Intensität der Schwingungsbande ν_{COOD^-} abnimmt während die Intensität der Schwingungsbande ν_{COO^-} ansteigt, was die Dissoziation der Carbonsäuregruppe widerspiegelt. Diese Ab- bzw. Zunahme der COOD^- - bzw. COO^- -Datenpunkte verläuft in beiden Abbildungen sigmoidal. Zusätzlich wird davon ausgegangen, dass sich die Brenztraubensäure bei höheren pH-Werten zu $> 99\%$ deprotoniert ist. [32] Des Weiteren befindet sich im Allgemeinen bei einer Dissoziation das Gleichgewicht zwischen der protonierten und deprotonierten Säure auf halbem Maximum bei einem bestimmten pH-Wert ($\text{COO}^- / \text{COOD}^- = 1$).

Im Volumenwasser schneiden sich die protonierte (COOD^- , grüne Kurve) und deprotonierte (COO^- , blaue Kurve) Carbonsäuregruppe der Brenztraubensäure wie erwartet nahe des Wendepunkts (siehe Abbildung 30). Infolgedessen verhalten sich die Kurven annähernd wie Spiegelbilder zueinander. Dies bedeutet, dass in Abbildung 30 am Schnittpunkt der beiden

Dissoziationskurven (bei $\text{pH} \sim 2,3 \pm 0,05$) ca. 50 % des Pyruvats in der Volumenflüssigkeit vorhanden sind, wenn 50 % der Brenztraubensäure deprotoniert wurde. Der Schnittpunkt der Säuredissoziation bei $\text{pH} \sim 2,3 \pm 0,05$ in der Subphase stimmt annähernd mit dem pK_s -Wert der Literatur von 2,39 überein.

An der Luft/Wasser-Grenzfläche ist das Verhalten von Brenztraubensäure viel komplexer als in der Subphase. Aufgrund eines verglichen zum Abfall der COOD-Kurve schnelleren Anstiegs der COO^- -Kurve verhalten sich die beiden Kurven nicht annähernd wie Spiegelbilder zueinander (siehe Abbildung 29). Dementsprechend schneiden sich die beiden Dissoziationskurven, nicht wie in der Subphase etwa beim Wendepunkt ($\sim 0,5$), sondern bei ca. $> 0,6$ (bei $\text{pH} \sim 2,55 \pm 0,15$). Daraus lässt sich schließen, dass an der Oberfläche die ansteigende COO^- -Peakintensität nicht proportional zur Abnahme des COOD-Peaks verläuft und zugleich keine Aussage über den pK_s -Wert getroffen werden kann. Prinzipiell ist in Abbildung 30 und Abbildung 29 zu erkennen, dass für die Brenztraubensäure der pH -Wert, bei dem sich die blaue (COO^-) und grüne (COOD) Kurve schneiden, an der Oberfläche höher ist als im Volumenwasser.

Damit die Dissoziationskurven an der Oberfläche wie Spiegelbilder zueinander sind bzw. sich bei halbem Maximum treffen müsste angenommen werden, dass sich der Anstieg der deprotonierten Moleküle proportional zur Abnahme der protonierten Moleküle an der Grenzfläche verhält. Da diese Aussage nicht mit den Auswertungen in Abbildung 29 übereinstimmt ist anzunehmen, dass die Oberflächenaktivität der beiden Spezies (COO^- und COOD) unterschiedlich ist.

Bei der Annahme, dass die COO^- -Moleküle nicht die Grenzfläche verlassen bzw. nicht in die Subphase übergehen, würden höhere Pyruvat-Konzentrationen an der Grenzfläche, insbesondere bei höheren pH -Werten, vorliegen. Folglich würde sich laut dieser Hypothese der Schnittpunkt der dissoziierten Spezies bei 0,5 befinden, was verglichen mit der Kurve in Abbildung 29 einen geringeren sigmoidalen Anstieg und somit eine Verschiebung der COO^- -Kurve nach rechts verursachen würde. Dies bedeutet, dass durch die Verschiebung nach rechts das Dissoziationsgleichgewicht der Grenzfläche, verglichen zum Volumenwasser, noch mehr in den basischen pH -Bereich versetzt wird.

Dies könnte bedeuten, dass im Gegensatz zur Subphase an der Luft/Wasser-Grenzfläche generell höhere pH -Werte notwendig sind, damit Brenztraubensäure deprotoniert.

Entsprechend dazu wird in den Monoschichten der Oberfläche die „normale“ nicht dissoziierte Form der Brenztraubensäure gegenüber der deprotonierten Spezies (Pyruvat) bevorzugt. Daraus lässt sich schließen, dass bei einem gegebenen pH-Wert Pyruvat eine niedrigere Konzentration an der Luft/Wasser-Grenzfläche aufweist als im Volumenwasser, was ebenso während des Experiments beobachtet werden konnte, da mit steigendem pH-Wert der Proben das SF-Signal der Brenztraubensäure kleiner wurde.

Die in dieser Arbeit zu entnehmenden Ergebnisse und Annahmen ließen sich durch eine wiederholte Durchführung des Experiments im selben pH-Bereich und mit gleicher Konzentration der Brenztraubensäure bestätigen. Anhand der Wiederholung wurde ebenso die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nachgewiesen. Die Resultate des reproduzierten Experiments sind im Anhang zu finden.

Des Weiteren stimmt der beobachtete Grenzflächen-Effekt mit mehreren Literaturdaten überein, wie z. B. mit der bereits in der Einleitung erwähnten Studie von Strazdaite et al. aus dem Jahr 2017. [2], [18], [20], [19] Diese Studie führte ähnliche spektroskopische Untersuchungen an Aminosäuren AS durch. Hierbei wurde anhand der Dissoziation der Carbonsäuregruppe von L-Alanin bei unterschiedlichen pH-Werten herausgefunden, dass bei einem Verhältnis von $\text{COO}^- / \text{COOH} = 1$ der Carbonsäuregruppe der pH-Wert von L-Alanin an der Oberfläche höher liegt als in der Volumenflüssigkeit. Darüber hinaus wurde ebenso in der Studie beobachtet, dass bei höheren pH-Werten die deprotonierte Carbonsäuregruppe eine niedrigere Konzentration an der Grenzfläche aufweist als im Vergleich zur Volumenflüssigkeit. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit den Ergebnissen in dieser Arbeit.

In einer aktuellen Veröffentlichung aus dem Jahr 2018 von Eugene et al., wurden erstmalig experimentelle und rechnerische Untersuchungen von Brenztraubensäure an der Luft/Wasser-Grenzfläche durchgeführt. [1] Eugene et al. konkludiert, dass bei der Brenztraubensäure der pKs-Wert an der Wasseroberfläche um 1,8 pH-Einheiten niedriger als im Volumenwasser ist, was bedeutet, dass an der Luft/Wasser-Grenzfläche eine höhere Acidität vorhanden sein müsste. [1] Diese Aussage ist nicht vergleichbar mit den hier experimentell erhaltenen Resultaten. Gemäß der aufgestellten Hypothese dieser Arbeit, bei der sich die Dissoziationskonstanten auf halbem Maximum treffen, wird eher angenommen, dass der pKs-Wert weiter in den basischen Bereich verschoben wird. Eugene et al. beschreibt ferner, dass sich das Säure-Base-Gleichgewicht, wie in der nachfolgenden Gleichung (Formel (14)) zu

erkennen, an der Grenzfläche mehr auf der rechten Seite liegt und demzufolge auf der Oberfläche ein niedriger pKs-Wert vorhanden ist als im Volumenwasser. [1] Diese Aussage stimmt erneut mit den Ergebnissen dieser Arbeit und ebenfalls mit den Resultaten anderer Veröffentlichungen überein, welche beschreiben, dass die assoziierte Form, verglichen zur konjugierten Base, an der Grenzfläche bevorzugt wird. [18], [19], [20]

Der in dieser Arbeit beobachtete Effekt, dass die deprotonierte Spezies im Volumenwasser begünstigt wird kann wie folgt erklärt werden: Wenn die Carbonsäuregruppe deprotoniert wird, erhält die Brenztraubensäure eine negativ geladene Carboxylatgruppe, welche mesomeriestabilisiert ist (siehe Abbildung 32). Das heißt, dass sich im Carboxylat-Anion eine gleichmäßige Verteilung der negativen Ladung auf beide

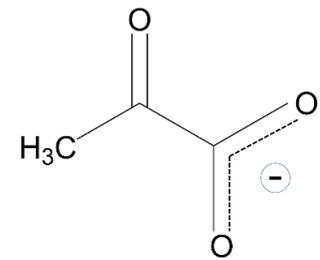


Abbildung 32: Darstellung der Mesomeriestabilisierung des Pyruvats.

Sauerstoffatome bildet und dies Wechselwirkungen wie z. B. die Bildung von starken Wasserstoffbrückenbindungen mit den umgebenden Wassermolekülen ermöglicht. Infolgedessen erhält Pyruvat eine gute Stabilität im Volumenwasser. Des Weiteren könnte die Solvatisierung des Pyruvats im Volumenwasser ebenso mit den darin gelösten Na⁺-Ionen zusammenhängen, welche durch die pH-Einstellungen mittels NaOD in der Lösung eingebracht wurden.

Anhand von Literaturdaten werden an der Oberfläche die Carboxylat-Anionen (hier Pyruvat) weniger stabilisiert, da zum einen eine geringere Mikrosolvatation an der Grenzfläche stattfindet und zum anderen aufgrund der vorhandenen hydrophoben Luftoberfläche. [21], [18] Das Gleichgewicht für die Dissoziation bzw. Protolyse der Brenztraubensäure an der Carbonsäuregruppe kann über die Säurekonstante K_s wie folgt vereinfacht beschrieben werden:



Aufgrund der Annahme, dass die deprotonierte Spezies, das Pyruvat, sich vermehrt im Volumenwasser als an der Grenzfläche anordnet, würde das Gleichgewicht an der Luft/Wasser-Grenzfläche auf der linken Seite der Gleichung liegen (siehe Formel (14))

Ferner kann anhand der Säuredissoziationskonstanten K_s in Formel (15), durch die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes das Gleichgewicht zwischen einer Säure (hier CH_3COCOOH) und ihrer Base (hier $\text{CH}_3\text{COCOO}^-$) wie folgt dargestellt werden:

$$K_s = c(D_3O^+) = \frac{c(D_3O^+) * c(\text{CH}_3\text{COCOO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COCOOD})} \quad \text{Formel (15)}$$

Da sich das Oberflächengleichgewicht eher auf der linken Seite befindet wäre für Brenztraubensäure an der Grenzfläche ein niedrigerer K_s -Wert zu erwarten als im Volumenwasser. Auf Grund einer verringerten Hydratation des Pyruvats an der Grenzfläche sind niedrigere Oberflächenkonzentrationen vorhanden und dementsprechend ist der Aktivitätskoeffizient des Anions im Vergleich zur Subphase erhöht. [21]

Wie bereits in der Kurvenanalyse der Carbonylgruppe erwähnt ändert sich mit dem pH-Wert nicht nur das Dissoziationsgleichgewicht der Carbonsäuregruppen, sondern ebenso das Verhältnis der Keto- und Diolform. Deshalb kann hier nur eine grobe Schätzung des pKs bzw. K_s -Wertes der Brenztraubensäure erhalten werden.

Kurvenanalyse des unbekanntes Signals bei Frequenz $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$

Prinzipiell wurden in den ATR-Spektren (siehe Abbildung 21) im Verlaufe der pH-Variationen vier Maxima erkannt. Drei der vier Maxima bzw. Peaks wurden bereits diskutiert. Der Peak bei Frequenzposition $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$, welcher in Abbildung 30 als rot ansteigende Kurve dargestellt wird, ist noch unklar. Es wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei um volumenbezogene Reaktionsprozesse der Brenztraubensäure handelt, da in den SF-Spektren dieser Peak nicht ersichtlich war. Es ist in Abbildung 30 klar zu erkennen, dass dieser Peak bei 1590 cm^{-1} mit steigenden pH-Werten von 1,2 bis 3,1 gering und ab pH 3,1 bis 5,8 schneller ansteigt. Da im Laufe höherer pH-Werte sich vermehrt die deprotonierte Form bildet ist es denkbar, dass

Pyruvat mit den in der Lösung befindlichen Ionen wie Na^+ und Wassermolekülen wechselwirkt und Wasserstoffbrücken bildet. Ergänzend dazu wird vermutet, dass sich Dimere bilden und/oder eine Enol-Keto-Tautomerie entstehen könnten. Jedoch macht die Enol-Keto-Tautomerie laut Literaturangaben in sauren und alkalischen Lösung einen sehr geringen Anteil aus, die sich bei unterschiedlichen pH-Werten nicht beachtlich verändert. [26], [31] Deshalb wird die Enolform für den Anstieg der roten Kurve in Abbildung 30 nicht weiter in Betracht gezogen.

Darüber hinaus wird davon ausgegangen, dass mögliche basenkatalysierte Aldoladditionsreaktionen durch Zugabe von NaOD (siehe Kapitel 3.2.2) Parapyruvat bilden. Infolge einer Veresterungsreaktion von Parapyruvat können Dimerisationsprodukte wie Zymonsäure entstehen (siehe Abbildung 33). [31], [89] Solche Reaktionsprozesse wurden bereits in mehreren Studien in Brenztraubensäure-Lösungen festgestellt. [31], [90] Entsprechend der Studie von Perkins et al. kann selbst gut aufgereinigte Brenztraubensäure, welche im Kühlschrank gelagert wurde, nach einiger Zeit anteilig in Zymonsäure übergehen. [31] Derartige Beobachtungen wurden ebenso in dieser Arbeit festgestellt, als die hier destillierte Brenztraubensäure nach ca. drei Monaten wiederholt mit der NMR-Technik gemessen wurde. Schließlich war das Signal bei 1,6 ppm, welches zuvor durch die Destillation entfernt werden konnte, nach einiger Zeit wieder zu erkennen (siehe Anhang 8). Wie erwähnt, könnte das ^1H -NMR-Signal bei 1,6 ppm ein Indikator für Zymonsäure sein (siehe Abschnitt 4.1).

Des Weiteren beschreibt Perkin et al., dass der Übergang von Parapyruvat zu Zymonsäure innerhalb kurzer Zeit stattfinden kann. Nebenbei bildet sich ebenso bei der Aldoladdition die Enolform temporär, d.h. als Zwischenprodukt, aus. [31], [89]

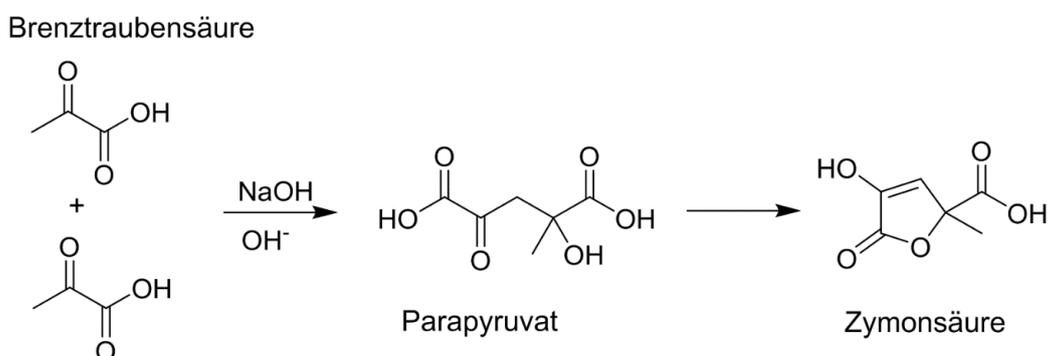


Abbildung 33: Schematische Darstellung möglicher Reaktionsprozesse die in einer Brenztraubensäure-Lösung durch Basenkatalyse, z. B. mit NaOH, entstehen könnten. Bildung von Zymonsäure durch Aldoladditionsreaktionen der Brenztraubensäure.

Wie in Abbildung 33 schematisch dargestellt, ergibt sich folgend aus zwei Ketoverbindungen und zwei Carbonsäuregruppen der Brenztraubensäure-Moleküle am Ende der Reaktion lediglich noch eine Keto- und eine Carbonsäuregruppe der Zymonsäure.

Diese Dimerisationsprodukte könnten zu einer geringen Frequenzverschiebung des COO⁻-Peaks der Zymonsäure im ATR-Spektrum führen. Daraus lässt sich schließen, dass das Signal bei der Frequenz 1590 cm⁻¹ die mögliche deprotonierte Carbonsäuregruppe der Zymonsäure darstellt. Der Anstieg der roten Kurve in Abbildung 30 ist demnach die Folge einer in der Volumenflüssigkeit stattfindenden basenkatalytischen Reaktion der Brenztraubensäure. Je höher der pH-Wert war, desto mehr Base (hier NaOD) wurde dazugegeben (siehe Kapitel 3.2.2 Tabelle 7) und dementsprechend steigt die rote Kurve an.

Bis zu einem pH-Wert von 3,1 steigt die rote Kurve nur zu 10 % an, was einen geringen Anteil des Brenztraubensäure-System ausmacht. Es wäre möglich, dass die Dissoziation der Säure bis pH-3,1 durch die geringe Dimerbildung beeinflusst werden könnte. Ab einem pH = 3,1 bis 5,8 ist eindeutig zu erkennen, dass die Bildung von Zymonsäure vermehrt vorkommt und demnach die rote Kurve ansteigt (siehe Abbildung 30). Diese Beobachtung bestätigt die Studie von Perkins et al., in der die Formation der Zymonsäure überwiegend bei höheren pH-Werten erfolgt. [31]

Des Weiteren kann anhand der Dimerbildung der Rückgang der orangenen und der blauen Kurve in Abbildung 30 ab pH 3,6 bzw. pH 3,1 folgend erläutert werden: Da wie bereits erwähnt aus zwei COO⁻-bzw. C=O-Gruppen zweier Brenztraubensäure-Moleküle sich eine COO⁻ bzw. C=O-Gruppe der Zymonsäure im Volumenwasser ausbildet, sinkt die Anwesenheit der Carboxy- und Carbonylgruppen der Brenztraubensäure im Volumenwasser und dementsprechend auch beide Kurven (C=O und COO⁻).

Im Überblick werden anhand der Spektren in Abbildung 34 die durch die Diskussion gewonnene Annahme des Signals bei Frequenz 1590 cm⁻¹ dargestellt.

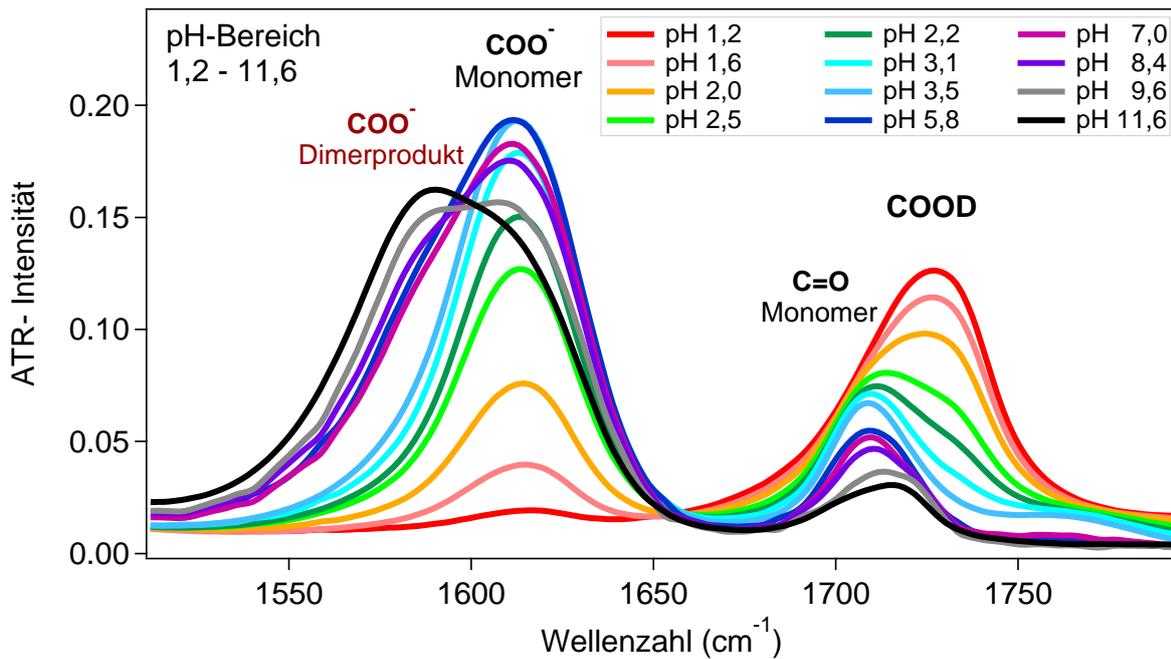


Abbildung 34: Zusammenfassende Darstellung der in dieser Masterarbeit erarbeiteten Ergebnisse und Annahmen der Signale von Brenztraubensäure im Volumenwasser. Das zuvor unbekannte Signal ist mit einer roten Schrift (COO⁻, Dimerprodukt) dargestellt.

Analyse der Orientierung des Brenztraubensäure-Moleküls an der Grenzfläche

Das SF-Signal ist grundsätzlich nicht nur von der Anzahl der Moleküle, sondern auch von deren Orientierung an der Grenzfläche abhängig. Um sicher zu gehen, dass in dieser Arbeit ausschließlich die Anzahl der Moleküle an der Grenzfläche gemessen wurde, sind zusätzliche Messungen im Frequenzbereich der CH-Schwingungsbänder der Brenztraubensäure durchgeführt worden. Es wird davon ausgegangen, dass wenn sich die Intensitäten der CH-Schwingungen nicht verändern die Orientierung der Brenztraubensäure-Moleküle an der Grenzfläche gleich bleibt.

Wie in Abbildung 35 dargestellt sind in der CH-Region zwei kleinere Peaks in den Bereichen zwischen 2700 und 2950 cm⁻¹ zu erkennen.

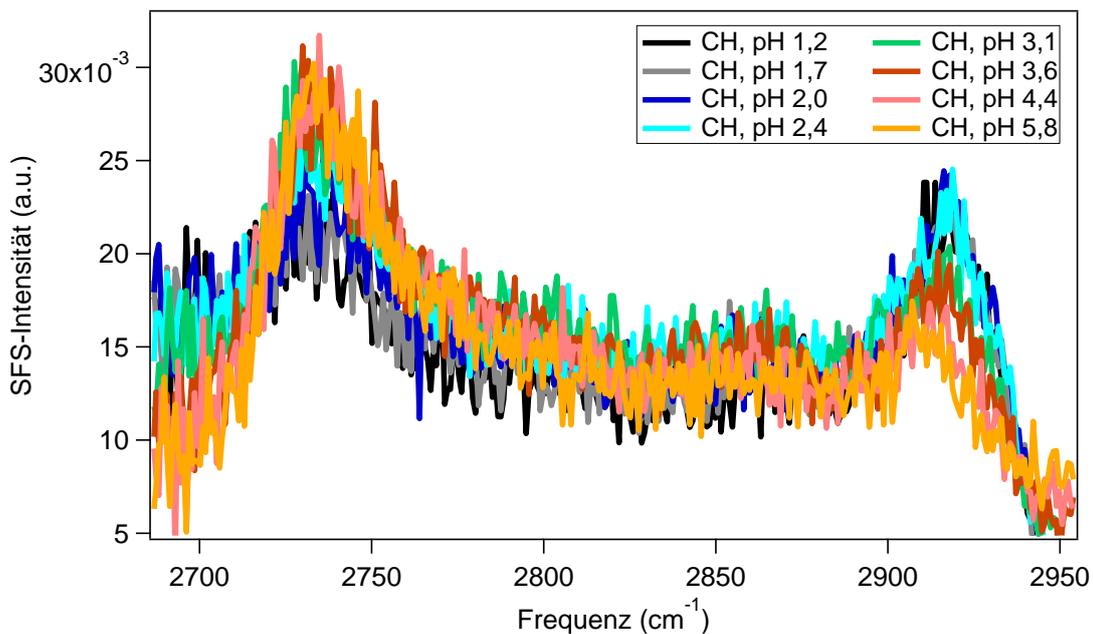


Abbildung 35: Spektrum von Brenztraubensäure im CH-Frequenzbereich bei pH-Werten von 1,2 bis 5,8.

Bei der Peakintensität um $\sim 2745 \text{ cm}^{-1}$ ist eine leichte Zunahme bei verschiedenen pH-Werten sichtbar. Der Peak um $\sim 2935 \text{ cm}^{-1}$ nimmt mit steigendem pH-Wert geringfügig ab. Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich bei 2935 cm^{-1} um die CH_3 -Verbindung der Brenztraubensäure. Die geringe Abnahme der CH_3 -Intensität bei 2935 cm^{-1} lässt sich dadurch erklären, dass mit steigenden pH-Werten die Brenztraubensäure zu Pyruvat deprotoniert, wobei diese Moleküle aufgrund ihrer Stabilisierung im Volumenwasser weniger an der Grenzfläche wechselwirken.

Wie oben erwähnt könnte das Maximum bei 2745 cm^{-1} von den freien OD-Gruppen des Lösungsmittels stammen, da mit steigendem pH die Menge der freien OD des Wassers an der Grenzfläche zunimmt, während die Konzentration der Brenztraubensäure-Moleküle an der Oberfläche sinkt.

Da keine unerklärlichen signifikanten Veränderungen der Peakintensitäten in der CH-Region zu beobachten sind wird davon ausgegangen, dass sich die Ausrichtung der Brenztraubensäure-Moleküle an der Grenzfläche mit variierenden pH-Werten nicht signifikant verändert.

Umweltrelevante Diskussion

Die gewonnenen Erkenntnisse dieser Masterarbeit können einen wesentlichen Beitrag zur Atmosphärenchemie leisten. Da die Brenztraubensäure als wichtiges Zwischenprodukt zur SOA-Masse beiträgt, ist das Verhalten der α -Ketocarbonsäure in der Umwelt von großem wissenschaftlichem Interesse (siehe Kapitel 2.1.4). Photochemische Prozesse sind hierbei entscheidend für den weiteren Verlauf der Brenztraubensäure in der Umwelt. Trotz ihrer „einfachen“ Drei-Kohlenstoff-Struktur gibt es viele verschiedene Wege auf welchen die photolytischen Prozesse der Brenztraubensäure ablaufen können. [6], [8], [65], [52]

Reed Harris et al. beschäftigte sich unter anderem mit solchen photochemischen Reaktionsprozessen von Brenztraubensäure in atmosphärischen wässrigen Aerosolen und führte diesbezüglich Laborstudien unter atmosphärisch relevanten Bedingungen durch. [6], [52], [12]

Wie sich zeigte ist bei der direkten Photolyse, welche in der Atmosphäre dominiert, die protonierte Ketoform der Brenztraubensäure in wässriger Phase die vorherrschende reaktive Verbindung.

Zum einen, da die Carbonylgruppe ($C=O$), welche ausschlaggebend für die Absorption der Strahlung ist, durch Hydratation der Ketoform zu 2,2-DHPA (Diolform) mit zwei OH-Gruppen ersetzt wird. Infolgedessen ist es der Diolform nicht möglich aufgrund des fehlenden Chromophors Strahlung im Wellenlängenbereich der erdnahen Sonne ($\sim 300 - 380 \text{ nm}$) zu absorbieren. Zum anderen besitzt die deprotonierten Spezies (Pyruvat) eine ca. 20-fach geringere photolytische Reaktivität als die nicht dissoziierte Ketoform der Brenztraubensäure. Bezugnehmend auf die erhaltenen Erkenntnisse dieser Masterarbeit könnte die geringe Photoreaktivität des Pyruvats auf deren geringen Grenzflächenkonzentration zurückzuführen sein. [6]

Da die Lichtstrahlen erstmals die Oberfläche erreichen, an der sich hauptsächlich die protonierte Form befindet, wird vermutet, dass es dadurch an der Grenzfläche zu einer vermehrten Photolyse der protonierten-Spezies kommt. Zudem weist Pyruvat eine höhere Stabilität im Volumenwasser als an der Oberfläche auf. Es wird angenommen, dass die protonierte Brenztraubensäure oberflächenaktiver ist als ihr Anion und somit die Photoreaktivität der deprotonierten Spezies gegenüber der des Pyruvats bevorzugt wird.

Wie sich zeigt, ist die Photolyse von Brenztraubensäure in wässriger Lösung nicht nur abhängig von vielen Umweltfaktoren, die in der Theorie 2.1.4 erwähnt werden, sondern ebenso beeinflussbar von deren jeweiligen Spezies und dessen Molekül-Anordnung an der Luft/Wasser-Grenzfläche. Insofern trägt diese Arbeit zu einem besseren Verständnis der möglichen Reaktionsvorgänge und -bedingungen an der flüssig/gasförmigen-Grenzfläche der wässrigen Aerosolphase bei.

5 Fazit und Ausblick

Anhand hochquantitativer spektroskopischer Messmethoden war es möglich Beiträge der Oberfläche mit denen des Volumenwassers zu vergleichen. Hierbei konnten mit der Technik der Summenfrequenzspektroskopie (SFS) erstmalig Aufzeichnungen und Ergebnisse der Dissoziation von Brenztraubensäure an der Luft/Wasser-Grenzfläche gewonnen werden, was umfangreiche Untersuchungen und Interpretationen ermöglichte.

Angesichts der spektroskopischen Ergebnisse wird deutlich, dass im Vergleich zur Subphase die Aktivitäten der protonierten und deprotonierten Carboxygruppen der Brenztraubensäure an der Grenzfläche differieren. Dies bedeutet, dass bei gegebenen pH-Werten und an der Grenzfläche die Konzentrationen der beiden Protonierungsformen voneinander abweichen, da die protonierte Spezies der Carbonsäuregruppen eine höhere Oberflächenkonzentration aufweist. Der Grund dafür ist, wie in den Ergebnissen ersichtlich, dass während der Dissoziation viele Carboxylat-Anionen die Grenzfläche verlassen, um eine bessere Stabilität in der Subphase zu erlangen. Dies kann z. B. Auswirkungen auf die Konformation und Funktion von Molekülen an der wässrigen Oberfläche und Einflüsse auf die Umwelt und biologisch relevanten Reaktionsprozesse haben.

Die Forschungsergebnisse dieser Arbeit geben einerseits Auskunft über die pH-abhängige Dissoziation der Brenztraubensäure, andererseits werden zusätzlich Informationen über ihre Konstitution und Dimerbildung bei bestimmten pH-Werten preisgegeben. Es konnte gezeigt werden, dass mögliche Dimerprodukte wie die Zymonsäure in den NMR- und ATR-Spektren identifiziert und während der pH-abhängigen Messungen jegliche Valenzschwingungen (ν_{CH_3} , $\nu_{\text{C=O}}$, ν_{COOH} , ν_{COO^-}) des Brenztraubensäure-Moleküls in den ATR- und SF-Spektren erkannt wurden.

Darüber hinaus bietet diese Arbeit einen Beitrag, der über das Brenztraubensäure-System hinausgeht und somit für zukünftige Studien der Photochemie in wässrigen Systemen bedeutend sein kann. Ein Beispiel hierfür ist die in der Atmosphäre durch Sonnenenergie stattfindende photolytische Zersetzung von Brenztraubensäure in der wässrigen Phase eines Aerosols. Diese Prozesse finden in der Atmosphäre primär in niedrigeren pH-Bereichen statt, dabei ist die Ketoform aufgrund ihrer Carbonylgruppe (C=O) überwiegend die photoreaktive Spezies. Es konnte gezeigt werden, dass die beschränkte Photoreaktivität der deprotonierten

Form, Pyruvat, möglicherweise auf eine schlechte Solvatation an der Grenzfläche und daraus folgend geringe Oberflächenkonzentration hindeutet.

Es ist notwendig ein besseres Verständnis des Brenztraubensäure-Systems unter anderem in der Biochemie, der Umwelt und vor allem in der Atmosphärenchemie zu entwickeln, um Prozesse und Reaktionsvorgänge besser verstehen und ihre Wirkung in den unterschiedlichsten Bereichen interpretieren bzw. ihr Schicksal vorhersagen zu können. Besonders für die Bestimmung organischer Verbindungen, wie Carbonsäuren in Gewässern oder Meeren, da diese sich an der Wasseroberfläche ansammeln und durch z. B. Gischt („sea spray“) in die Luft getragen werden können. Des Weiteren könnten entscheidende Faktoren, die für die Lebensdauer von Aerosolen und deren Einflüsse in der Atmosphäre wichtig sind, besser erkannt werden.

Um die erhaltenen Ergebnisse und getroffenen Annahmen im Rahmen dieser Studie evident zu bestätigen und weitere Einblicke zur Aufklärung des Verhaltens und der energetischen Struktur der Brenztraubensäure zu erhalten, müssten oberflächenspezifische und volumenbezogene Experimente dieser Arbeit fortgeführt werden. Außerdem sollten zukünftige Studien darauf ausgerichtet sein, bei der Untersuchung des Säure-Base-Gleichgewichts von Brenztraubensäure das Verhältnis der Keto- und Diolform zu berücksichtigen und durch Computer-basierte Rechnungen die Hydratisierungsenergie und Entropien der Oberflächenmoleküle theoretisch zu bestimmen.

Um das Brenztraubensäure-System auf mögliche Dimerbildung und Dimerprodukte zu untersuchen, sind für die Zukunft weitere spektroskopische Messungen, welche vorwiegend mit der UV/VIS-Spektroskopie durchgeführt werden, geplant. Dies sollte insbesondere im pH-Bereich der Dissoziation der Carbonsäuregruppe erfolgen, da mögliche Dimere die Ergebnisse der Dissoziation beeinflussen könnten. Weiterhin ist erforderlich, die genaue Orientierung der Brenztraubensäure-Moleküle an der Luft/Wasser-Grenzfläche mittels phasenaufgelöster Spektroskopie zu erforschen, um die aufgestellten Annahmen und erhaltenen Ergebnisse dieser Masterarbeit zu bestätigen.

Darüber hinaus sind bereits effektive Diskussionen in Bezug auf das Verhalten und der Oberflächenorientierung der Brenztraubensäure mit der Universität Mainz, Abteilung theoretische Physik, und dem MPIP (Max-Planck-Institut für Polymerforschung) entstanden. Künftig sind diesbezüglich weitere Treffen mit der Uni Mainz geplant.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurde das Säure-Base-Gleichgewicht der Brenztraubensäure, die zu den Carbonsäuren zählt, mithilfe verschiedener spektroskopischer-Messverfahren untersucht.

Im Allgemeinen sind Carbonsäuren weit verbreitete Schlüsselverbindungen, insbesondere in der Umwelt und in der Biochemie. Die Brenztraubensäure als Hauptmodell der Carbonsäuren dient als wichtiger Metabolit, sowohl im Kreislauf der Natur und in relevanten Stoffwechselprozessen, als auch in der Industrie bei Herstellungsverfahren, wie z. B. Pharmazeutika oder Lebensmittel. Das Carboxylat-Anion, Pyruvat, welches eine wesentliche Schnittstelle im Energiestoffwechsel der Zelle einnimmt, wird in der Glykolyse gewonnen. Darüber hinaus gehört die α -Ketocarbonsäure zu den sekundären organischen Aerosolen (SOA) in der Atmosphäre und entsteht überwiegend als Oxidationsprodukt von Isopren, das von Pflanzen, z. B. Bäumen, abgegeben wird.

Durch Akkumulation an der Wasseroberfläche können Brenztraubensäure-Moleküle durch Gischtbildung („sea spray“) als primäres marines Aerosol (PMA) ebenfalls in die Atmosphäre eingetragen werden. Ihr Säure-Base-Verhalten ist von ihrer Carbonsäuregruppe ausschlaggebend, wobei die dissoziierte Form über eine Resonanzstabilisierung des Carboxylat-Ions Stabilität in Lösung erhält.

Wie im Verlaufe der Masterarbeit ersichtlich weist die Brenztraubensäure als ein Dreikohlenstoff-Molekül eine sehr bemerkenswerte strukturelle Komplexität in wässrigen Systemen auf. Die α -Carbonsäure liegt in Lösung überwiegend in der Keto- und/oder Diolform vor. Das Keto-Diol-Verhältnis kann von Temperatur, Konzentration und pH-Wert beeinflusst werden und spielt eine große Rolle in photolytischen Reaktionsprozessen der Atmosphäre, da nur die Carbonylgruppe der Ketoform photoreaktiv ist. Des Weiteren wird Brenztraubensäure in wässriger Lösung nicht nur ionisiert und hydratisiert, sondern ebenso teilweise enolisiert. Außerdem können durch lichtabhängige Reaktionen und im Dunklen Dimere und Oligomere (wie z. B. Zymonsäure) entstehen.

Grundsätzlich wurde Brenztraubensäure zu Beginn durch fraktionierte Vakuumdestillation aufgereinigt, da gekaufte Lösungen Dimerprodukte wie Zymonsäure enthielten, welches in den NMR-Spektren detektiert werden konnte. Säure-Base-Gleichgewichte, welche einen bedeutenden Einfluss z. B. auf die Reaktivität oder strukturelle Eigenschaften der Moleküle

haben, verhalten sich an Grenzflächen beachtlich anders als in der Volumenflüssigkeit. Ziel dieser Arbeit war deshalb eine genauere Betrachtung und ein Vergleich der Dissoziation von Brenztraubensäure bei unterschiedlichen pH-Werten an der flüssig/gas-Grenzfläche und im Volumenwasser.

Mit Hilfe der Technik der Summenfrequenzspektroskopie (SFS) konnten erstmalige grenzflächenspezifische Messungen der Carbonsäure ermöglicht werden. Die SFS ist eine oberflächensensitive Methode, die Aufzeichnungen von Schwingungsspektren im Monolagen-Bereich der Oberfläche erlaubt und Volumenbeiträge bei bestehender Inversionssymmetrie des Mediums nicht erfasst. Durch zusätzliche Messungen mittels abgeschwächter Totalreflexions-Infrarotspektroskopie (ATR-IR) konnten reproduzierbare ATR-Spektren des Volumenbeitrags erhalten und diese mit den der SF-Spektren verglichen und interpretiert werden. Die spektroskopische Bestimmung der Dissoziation erfolgte im Frequenzbereich der Carbonsäuregruppe, wobei die Valenzschwingung ν_{COOD} die protonierte (nicht dissoziiert) und ν_{COO^-} die deprotonierte (dissoziiert) Carboxygruppe darstellt.

Zusammenfassend wurde anhand der Ergebnisse festgestellt, dass sowohl an der Grenzfläche als auch in der Subphase bis $\sim \text{pH } 3,1$ die Dissoziation der Carbonsäuregruppe weitgehend abgeschlossen ist und demnach das Carboxylat-Anion (Pyruvat) zu $\sim 90\%$ als Ketoform in Lösung vorliegt. Anschließend nimmt ab $\text{pH } \sim 3,1$ im Volumenwasser die Bildung möglicher Dimerprodukte wie Zymonsäure stark zu. Da der spezifische Peak der Valenzschwingung $\nu_{\text{COO},\text{D}}$ (das Dimerprodukt bei Frequenz $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$) nur in den ATR-Spektren deutlich zu erkennen war wird davon ausgegangen, dass es sich dabei um volumenspezifische Reaktionsprozesse handelt.

Des Weiteren kann beobachtet werden, dass - im Vergleich zur Subphase - die Luft/Wasser-Grenzfläche aufgrund einer schlechteren Solvatisierung niedrigere Konzentrationen des Carboxylat-Anions aufweist (siehe Abbildung 36). Dementsprechend weicht die Oberflächenaktivität beider Protonierungsformen deutlich voneinander ab.

Gemäß der Studie von Strazdaite et al. aus dem Jahr 2017 wurden ähnliche Untersuchungen der Carboxygruppen durchgeführt und übereinstimmende Ergebnisse mit dieser Arbeit erhalten. Laut weiterer Literaturdaten und der Studie von Strazdaite et al. neigen Säuren an der Wasser-Grenzfläche tendenziell dazu basischer zu sein als im Volumenwasser.

Diese Aussage kann in dieser Masterarbeit nicht eindeutig belegt werden, da sich an der Grenzfläche die Schnittstelle zwischen den beiden Protonierungsformen der Carbonsäuregruppe nicht annähernd auf halbem Maximum befindet. Wenn jedoch lediglich vom Dissoziationsverlauf der COOD-Gruppe und demnach vom COOD-Wendepunkt (siehe Abbildung 30) ausgegangen wird, würde sich ebenfalls dies bestätigen.

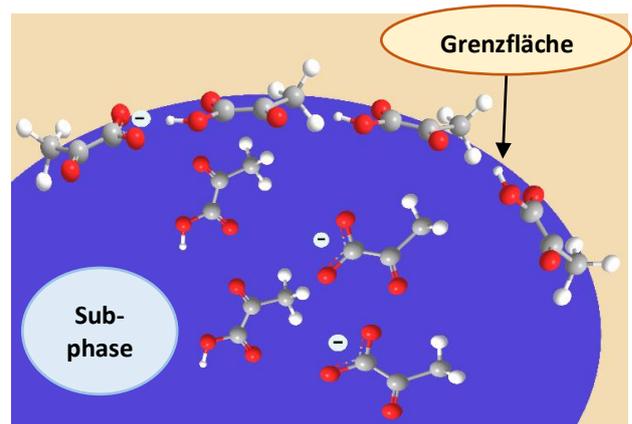


Abbildung 36: Schematische Veranschaulichung der Brenztraubensäure bzw. des Pyruvats in der wässrigen Phase (blau) und an der Oberfläche bei niedrigem pH-Wert. Darstellung nach den in dieser Masterarbeit gewonnenen Erkenntnissen.

Im Allgemeinen konnten im Rahmen dieser Thesis bestimmte strukturelle Eigenschaften der Brenztraubensäure an der Grenzfläche und im Volumenwasser erkannt werden. Anhand mehrerer Literaturdaten wurden Vergleiche durchgeführt und Übereinstimmungen festgestellt. Des Weiteren wurden generelle Informationen über ihre molekulare Reaktivität und ihrer veränderbaren molekularen Konformation an der Oberfläche erhalten, welche für die Reaktionsprozesse der Brenztraubensäure im Ökosystem wichtige Faktoren sind.

7 Literaturverzeichnis

- [1] A. J. Eugene, E. A. Pillar, A. J. Colussi, and M. I. Guzman, 'Enhanced Acidity of Acetic and Pyruvic Acids on the Surface of Water', *Langmuir*, vol. 34, no. 31, pp. 9307–9313, 2018.
- [2] K. L. Plath, K. Takahashi, R. T. Skodje, and V. Vaida, 'Fundamental and overtone vibrational spectra of gas-phase pyruvic acid', *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, no. 26, pp. 7294–7303, 2009.
- [3] N. Maleki and M. Eiteman, 'Recent Progress in the Microbial Production of Pyruvic Acid', *Fermentation*, vol. 3, no. 1, p. 8, 2017.
- [4] D. Pal, A. Keshav, B. Mazumdar, A. Kumar, and H. Uslu, 'Production and Recovery of Pyruvic Acid: Recent Advances', *J. Inst. Eng. Ser. E*, vol. 98, no. 2, pp. 165–175, 2017.
- [5] William, B., Wendel, 'The determination of pyruvic acid and the preparation of lithium pyruvate', *Org. Synth.*, 1931.
- [6] A. Reed Harris, 'A Kinetic and Mechanistic Study of the Photochemistry of Pyruvic Acid : Implications for the Atmosphere A Kinetic and Mechanistic Study of the Photochemistry of Pyruvic Acid : Implications for the Atmosphere', University of Colorado, Boulder, 2017.
- [7] E. C. Griffith, R. K. Shoemaker, and V. Vaida, 'Sunlight-initiated Chemistry of Aqueous Pyruvic Acid: Building Complexity in the Origin of Life', *Orig. Life Evol. Biosph.*, vol. 43, no. 4–5, pp. 341–352, 2013.
- [8] M. I. Guzmán, M. R. Hoffmann, and A. J. Colussi, 'Photolysis of pyruvic acid in ice: Possible relevance to CO and CO₂ ice core record anomalies', *J. Geophys. Res. Atmos.*, vol. 112, p. D10123, 2007.
- [9] G. Löffler, P. E. Petrides, and P. C. Heinrich, Eds., *Biochemie und Pathobiochemie*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [10] R. Hild, T. Brecht, and H. Zolg, 'Das Lactat/Pyruvat-System als Indikator des Ruhestoffwechsels bei arterieller Verschlusskrankheit der Gliedmaßen', *J. Mol. Med.*, vol. 44, no. 1, pp. 44–47, 1966.
- [11] M. Henzler and W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*. 1994.
- [12] A. E. Reed Harris *et al.*, 'Multiphase Photochemistry of Pyruvic Acid under Atmospheric Conditions', *J. Phys. Chem. A*, vol. 121, no. 18, pp. 3327–3339, 2017.
- [13] A. Jordan, 'Methoden und Werkzeuge für den Wissenstransfer in der Bionik', pp. 18–19, 2010.
- [14] K. Machel, 'Probing peptide interactions with lipid-monolayer systems via Sum-

- Frequency generation', Johannes Gutenberg Universität Mainz, 2018.
- [15] M. Bonn, Y. Nagata, and E. H. G. Backus, 'Molecular structure and dynamics of water at the water-air interface studied with surface-specific vibrational spectroscopy', *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 54, no. 19, pp. 5560–5576, May 2015.
- [16] M. Bonn, C. Hsieh, L. Piatkowski, H. J. Bakker, and Z. Zhang, 'Ultrafast dynamics of water at the water-air interface studied by femtosecond surface vibrational spectroscopy', *EPJ Web Conf.*, vol. 06009, pp. 41–42, 2013.
- [17] F. Tang *et al.*, 'Definition of Free O-H Groups of Water at the Air-Water Interface', *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 14, no. 1, pp. 357–364, 2018.
- [18] S. Parashar, D. Lesnicki, and M. Sulpizi, 'Increased Acid Dissociation at the Quartz/Water Interface', *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 9, pp. 2186–2189, 2018.
- [19] P. B. Miranda, Q. Du, and Y. R. Shen, 'Interaction of water with a fatty acid Langmuir film', *Chem. Phys. Lett.*, vol. 286, no. 1–2, pp. 1–8, Apr. 1998.
- [20] C. Y. Tang, Z. Huang, and H. C. Allen, 'Binding of Mg²⁺ and Ca²⁺ to palmitic acid and deprotonation of the cooh headgroup studied by vibrational sum frequency generation spectroscopy', *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, no. 51, pp. 17068–17076, 2010.
- [21] S. Strazdaite, K. Meister, and H. J. Bakker, 'Reduced Acid Dissociation of Amino-Acids at the Surface of Water', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 10, pp. 3716–3720, 2017.
- [22] A. Morita, *Theory of Sum Frequency Generation Spectroscopy*, Lecture No. Singapore: Springer, 2018.
- [23] P. C. Heinrich, M. Müller, and L. Graeve, *Biochemie und Pathobiochemie*, 9. Auflage. Heinrich, P. C. Müller, M. Graeve, L., 2014.
- [24] P. R. Veres *et al.*, 'Evidence of rapid production of organic acids in an urban air mass', *Geophys. Res. Lett.*, vol. 38, p. L17807, 2011.
- [25] L. Bao, M. Matsumoto, T. Kubota, K. Sekiguchi, Q. Wang, and K. Sakamoto, 'Gas/particle partitioning of low-molecular-weight dicarboxylic acids at a suburban site in Saitama, Japan', *Atmos. Environ.*, vol. 47, pp. 546–553, 2012.
- [26] J. Damitio, G. Smith, J. E. Meany, and Y. Pocker, 'A Comparative Study of the Enolization of Pyruvate and the Reversible Dehydration of Pyruvate Hydrate', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 8, pp. 3081–3087, 1992.
- [27] S. Federle, S. Hergesell, and Sebastian Schubert, *Die Stoffklassen der organischen Chemie*. Berlin: Springer-Verlag GmbH Deutschland, 2017.
- [28] P. Artikelnummer, A. Reach, A. Emsure, P. Eur, and E. Registriernummer, 'Sicherheitsdatenblatt Brenztraubensäure', 2015.
- [29] D. R. Lide, 'CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, 2003-2004', *Handb. Chem. Phys.*, vol. 53, p. 2616, 2003.

- [30] U. Holzgrabe, *Neues Buch: Chemie für Pharmazeuten von H. P. Latscha, U. Kazmeier, H. A. Klein*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2002.
- [31] R. J. Perkins, R. K. Shoemaker, B. K. Carpenter, and V. Vaida, 'Chemical equilibria and kinetics in aqueous solutions of zymonic acid', *J. Phys. Chem. A*, vol. 120, no. 51, pp. 10096–10107, 2016.
- [32] R. J. Rapf, M. R. Dooley, K. Kappes, R. J. Perkins, and V. Vaida, 'PH Dependence of the Aqueous Photochemistry of α -Keto Acids', *J. Phys. Chem. A*, vol. 121, no. 44, pp. 8368–8379, 2017.
- [33] M. Rolandsgaard, J. Sandosham, T. Thomassen, and D. Grace, 'Method for producing pyruvic acid', EP1805126B1, 2010.
- [34] Y. Li, J. Chen, and S. Y. Lun, 'Biotechnological production of pyruvic acid', *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 57, no. 4, pp. 451–459, 2001.
- [35] T. Gerharz, 'Pyruvat-Produktion durch acetatauxotrophe Escherichia coli-Stämme', Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2003.
- [36] N. Novatchev, 'Untersuchung des Verunreinigungsprofils von Aminosäuren aus fermentativer Herstellung mittels Kapillarelektrophorese', Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2002.
- [37] H. J. Brömme, H. Loertzer, and Z. Akçetin, 'Der postischämische reperfusionsschaden. Biochemische und methodische grundlagen', *Der Urologe*, Springer Verlag Medizin, 2002.
- [38] A. Joseph Broadview Heights *et al.*, 'Cationic cassia derivatives and applications for', *Patent, DE20046003507T 20040618, NOVEON INC*, 2003. [Online]. Available: <https://patents.google.com/patent/DE602004003507T2/en?q=DE602004003507T2>. [Accessed: 08-May-2019].
- [39] COSMACON, 'Brenztraubensäure', *COSMACON GmbH*, 2017. [Online]. Available: <https://www.cosmacon.de/glossary/brenztraubensaure/>. [Accessed: 08-May-2019].
- [40] H. Opitz and F. Schmid, *Handbuch der Kinderheilkunde*. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1966.
- [41] N. Yoshimi *et al.*, 'Blood metabolomics analysis identifies abnormalities in the citric acid cycle, urea cycle, and amino acid metabolism in bipolar disorder', *BBA Clin.*, vol. 5, pp. 151–158, 2016.
- [42] M. v. Grab and M. v. Grab, 'Brenztraubensäure als Zwischenprodukt der alkoholischen Zuckerspaltung', in *Brenztraubensäure als Zwischenprodukt der alkoholischen Zuckerspaltung*, Springer Berlin Heidelberg, 2013, pp. 69–89.
- [43] Hermann Sahm ·, G. Antranikian, K.-P. Stahmann, and R. T. (Hrsg.), *Industrielle Mikrobiologie*. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 2013.
- [44] W. Karrer, *Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe*, Zweite Auf.

- Basel: Springer Basel AG, 1976.
- [45] F. Schilling, S. Glaser, S. Düwel, and M. Gersch, 'pH-biosensors based on compounds produced from pyruvic acid for magnetic resonance imaging and spectroscopy and their uses', EP 3 058 375 B1, 2016.
- [46] F. Hirschhaeuser, U. G. A. Sattler, and W. Mueller-Klieser, 'Lactate: A metabolic key player in cancer', *Cancer Res.*, vol. 71, no. 22, pp. 6921–6925, 2011.
- [47] I. San-Millán and G. A. Brooks, 'Reexamining cancer metabolism: Lactate production for carcinogenesis could be the purpose and explanation of the Warburg Effect', *Carcinogenesis*. 2017.
- [48] G. Kaissis, 'Detektion metaboler Subgruppen des hepatozellulären Karzinoms (HCC) mittels Magnetresonanztomographie (MRSI) mit hyperpolarisiertem ¹³C-Pyruvat – Bewerber für den Young Investigator Award', *RöFo - Fortschritte auf dem Gebiet der Röntgenstrahlen und der Bildgeb. Verfahren*, 2017.
- [49] C. Bliefert, *Umweltchemie*, Dritte akt. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2002.
- [50] S. E. Manahan, *Fundamentals of Environmental Chemistry*. Boca Raton: CRC Press LLC (Lewis Publishers), 2001.
- [51] M. Schott, 'Massenspektrometrische Untersuchungen zur Aufklärung der Bildungsmechanismen von Oligomeren in sekundärem organischen Aerosol und zur Zusammensetzung von marinem Hintergrund-Aerosol', Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2008.
- [52] A. E. Reed Harris *et al.*, 'Photochemical kinetics of Pyruvic acid in aqueous solution', *J. Phys. Chem. A*, vol. 118, no. 37, pp. 8505–8516, 2014.
- [53] J. Becker, Karl H., Löbel, *Atmosphärische Spurenstoffe und ihr physikalisch-chemisches Verhalten, ein Beitrag zur Umweltforschung*. Becker, Karl H., Löbel, Jürgen, 1985.
- [54] C. Von Hessberg, P. Von Hessberg, U. Pöschl, M. Bilde, O. J. Nielsen, and G. K. Moortgat, 'Temperature and humidity dependence of secondary organic aerosol yield from the ozonolysis of β -pinene', *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 11, pp. 3583–3599, 2009.
- [55] U. Pöschl, 'Kleine Partikel mit großer Wirkung auf Klima und Gesundheit', Mainz, 2006.
- [56] V. Vaida Group, 'Water-Air Interfaces', *University of Colorado*. [Online]. Available: <https://www.colorado.edu/lab/vaidagroup/research>. [Accessed: 20-Dec-2019].
- [57] J. Feichter, 'Aerosole und das Klimasystem: Atmosphärenforschung', *Phys. unserer Zeit*, vol. 34, no. 2, pp. 72–79, 2003.
- [58] A. G. Carlton, B. J. Turpin, H. J. Lim, K. E. Altieri, and S. Seitzinger, 'Link between isoprene and secondary organic aerosol (SOA): Pyruvic acid oxidation yields low volatility organic acids in clouds', *Geophys. Res. Lett.*, vol. 33, no. 6, p. L06822, 2006.
- [59] A. J. Eugene and M. I. Guzman, 'Reactivity of Ketyl and Acetyl Radicals from Direct Solar

- Actinic Photolysis of Aqueous Pyruvic Acid', *J. Phys. Chem. A*, 2017.
- [60] J. Spritzendorfer, 'Raumschadstoffe VOCs Inhalt', *Umwelt Bundesamt, EGGBI*, 2018. [Online]. Available: http://www.eggbi.eu/fileadmin/EGGBI/PDF/EGGBI_Zusammenfassung__Raumschadstoffe_VOC.pdf. [Accessed: 12-Feb-2019].
- [61] H. Sagunski and B. Heinzow, 'Richtwerte für die Innenraumluft: Bicyclische Terpene', *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforsch. - Gesundheitsschutz*, vol. 46, no. 4, pp. 346–352, 2003.
- [62] T. Hoffmann, C. Zetzsch, and M. J. Rossi, 'Chemie von Aerosolen', *Chemie Unserer Zeit*, vol. 41, pp. 232 – 246, 2007.
- [63] W. Zimmer, 'Funktion und Bedeutung der Isoprenabgabe durch Pflanzen', *Biol. Unserer Zeit*, vol. 27, no. 1, pp. 34–39, 1997.
- [64] K. T. Valsaraj, 'A Review of the Aqueous Aerosol Surface Chemistry in the Atmospheric Context', *Open J. Phys. Chem.*, vol. 2, no. 1, pp. 58–66, 2012.
- [65] E. C. Griffith, B. K. Carpenter, R. K. Shoemaker, and V. Vaida, 'Photochemistry of aqueous pyruvic acid', *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 110, no. 29, pp. 11714–11719, 2013.
- [66] Y. Pocker, J. E. Meany, B. J. Nist, and C. Zadorojny, 'The reversible hydration of pyruvic acid. I. Equilibrium studies', *J. Phys. Chem.*, vol. 73, no. 9, pp. 2879–2882, 1969.
- [67] D. Grosjean, 'Atmospheric reactions of pyruvic acid', *Atmos. Environ.*, vol. 17, no. 11, pp. 2379–2382, 1983.
- [68] M. G. M. Berges and P. Warneck, 'Product Quantum Yields for the 350 nm Photodecomposition of Pyruvic Acid in Air', *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, vol. 96, no. 3, pp. 413–416, 2011.
- [69] Welt der Physik, 'konventionelle Laser, wie funktioniert ein Laser?', *Welt der Physik*. [Online]. Available: <https://www.weltderphysik.de/gebiet/teilchen/licht/konventionelle-laser/>. [Accessed: 10-May-2019].
- [70] P. Carl-friedrich, 'ATR-FTIR-spektroskopische Untersuchungen zur Ras-Dimerisierung mit verschiedenen Immobilisierungstechniken ATR-FTIR-spectroscopic investigations on the Ras dimerization with different immobilization methods', Ruhr-Universität Bochum, 2017.
- [71] U. P. Fringeli, 'ATR and Reflectance IR Spectroscopy, Applications', in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Third Edit., Elsevier Inc., 2016, pp. 115–129.
- [72] A. G. Lambert, P. B. Davies, and D. J. Neivandt, 'Implementing the theory of sum frequency generation vibrational spectroscopy: A tutorial review', *Appl. Spectrosc. Rev.*, vol. 40, no. 2, pp. 103–145, 2005.
- [73] R. Aroca and S. Rodriguez-Llorente, *Surface-enhanced vibrational spectroscopy*. John

- Wiley & Sons, Ltd, 1997.
- [74] R. Superfine, P. Guyot-Sionnest, J. H. Hunt, C. T. Kao, and Y. R. Shen, 'Surface vibrational spectroscopy of molecular adsorbates on metals and semiconductors by infrared-visible sum-frequency generation', *Surf. Sci. Lett.*, vol. 200, no. 1, pp. 445–450, 1988.
- [75] U. Bauer, 'Summenfrequenz-Spektroskopie im mittleren Infrarotbereich an in situ Grenzflächen und Oberflächen unter UHV-Bedingungen', Technische Universität München, 2005.
- [76] M. Bonn, '„Good Vibrations“ – Molekülen bei der Arbeit zusehen', Mainz, 2012.
- [77] C. Hess, 'Ultraschnelle Reaktionsdynamik und Schwingungsspektroskopie an Oberflächen', Freie Universität Berlin, 2001.
- [78] J. Fick, 'Charakterisierung von biokompatiblen Oberflächen mittels Vibrations-Summenfrequenzspektroskopie und Neutronenreflektometrie', Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2005.
- [79] M. Bonn, Y. Nagata, and E. H. G. Backus, 'Untersuchung der Struktur und Dynamik von Wasser an der Wasser-Luft-Grenzfläche mittels oberflächenspezifischer Schwingungsspektroskopie', *Angew. Chemie*, vol. 127, no. 19, pp. 5652–5669, 2015.
- [80] B. Zelić and Đ. Vasić-rački, 'Recovery of Pyruvic Acid from Fermentation Broth : Process Development and Modelling Materials and Methods Electrodialysis', *Desalination*, vol. 174, pp. 267–174, 2005.
- [81] W. B. Wendel, 'The determination of pyruvic acid and the preparation of lithium pyruvate', *J. Biol. Chem.*, vol. 94, no. 3, pp. 717–725, Jan. 1931.
- [82] A. Krężel and W. Bal, 'A formula for correlating pKavalues determined in D2O and H2O', *J. Inorg. Biochem.*, vol. 98, no. 1, pp. 161–166, 2004.
- [83] E. L. Purlee, 'On the Solvent Isotope Effect of Deuterium in Aqueous Acid Solutions', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 81, no. 2, pp. 263–272, 1959.
- [84] A. Lopalco, J. Douglas, N. Denora, and V. J. Stella, 'Determination of pKa and Hydration Constants for a Series of α -Keto-Carboxylic Acids Using Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry', *J. Pharm. Sci.*, vol. 105, no. 2, pp. 664–672, 2016.
- [85] M. Pierluigi and A. Piccolo, 'NMR-based metabolomics of water-buffalo milk after conventional or biological feeding', *Published in Chemical and Biological Technologies*, 2017. [Online]. Available: <https://www.semanticscholar.org/paper/NMR-based-metabolomics-of-water-buffalo-milk-after-Mazzei-Piccolo/eba4b69d65f00648fcf48506b18fef911c53ab98>. [Accessed: 10-May-2019].
- [86] S. Mohapatra *et al.*, 'Structural and thermal characterization of PHAs produced by *Lysinibacillus* sp. through submerged fermentation process', *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 93, pp. 1161–1167, 2016.
- [87] R. Deubner, 'Quantitative NMR-Spektroskopie zur Reinheitsbestimmung von

- Arzneistoffen', Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2004.
- [88] M. I. Guzmán, A. J. Colussi, and M. R. Hoffmann, 'Photoinduced oligomerization of aqueous pyruvic acid', *J. Phys. Chem. A*, vol. 110, no. 10, pp. 3619–3626, 2006.
- [89] R. J. Perkins, 'Beyond Hydrophobicity : Aqueous Interfaces , Interactions and Reactions', University of Colorado, Boulder, 2017.
- [90] M. T. C. Martins-Costa, J. M. Anglada, J. S. Francisco, and M. F. Ruiz-Lopez, 'Reactivity of volatile organic compounds at the surface of a water droplet', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 28, pp. 11821–11827, 2012.

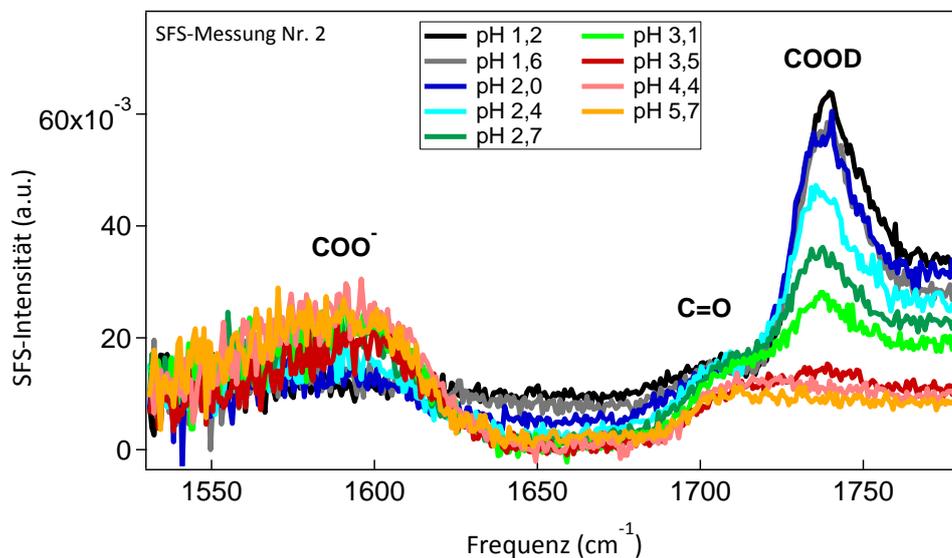
8 Anhang

Die in dieser Arbeit zu entnehmenden Ergebnisse und Annahmen lassen sich durch eine wiederholte Durchführung des Experiments, im selben pH-Bereich und mit gleicher Konzentration der Brenztraubensäure, bestätigen. Diese Ergebnisse werden in diesem Abschnitt dargestellt.

Anhand der wiederholten Durchführung wurde konnte die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nachgewiesen werden.

8.1 SFS-Ergebnisse Nr.2

Darstellung der Summenfrequenzspektren und Fitting-Daten des wiederholten Experiments.



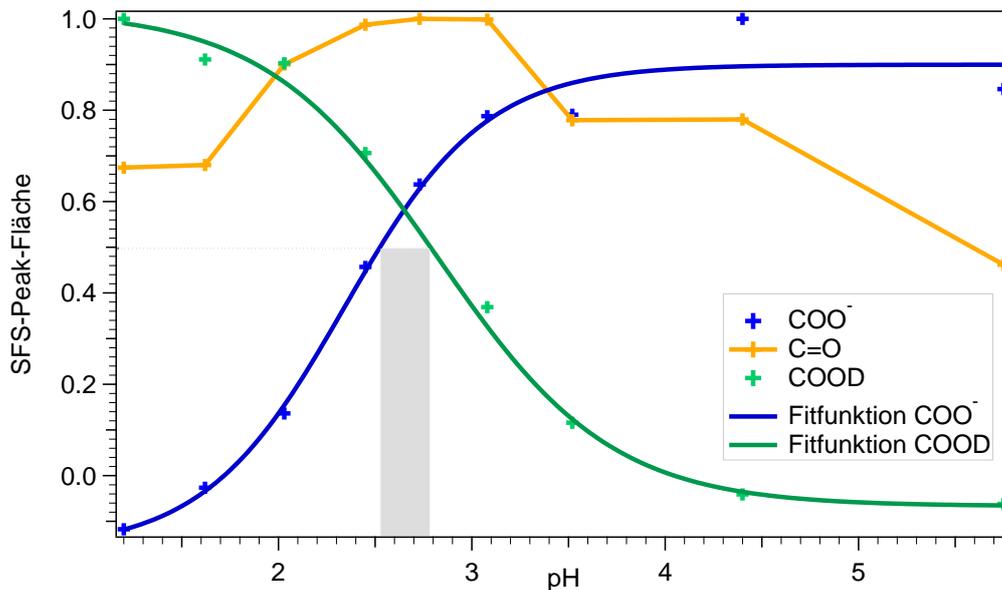
Anhang Abbildung 1: Probenreihe Nr. 2: Summenfrequenzspektren im Carboxy- und Carbonyl-Frequenzbereich der Brenztraubensäure-Lösung an der Grenzfläche zur Luft. Messung der $\text{C}_3\text{O}_4\text{H}_3$ -Proben im sauren Milieu mit pH-Werten von 1,2 bis 5,7.

Anhang Tabelle 1: Probenreihe Nr. 2: Darstellung der Fitting-Parameter (Frequenzposition ω , spektralen Breite Γ und resonante Amplitude A_R) für die SFS-Spektren von Brenztraubensäure in der Schwingungsregion $V_{C=O}$ (rechts). Auflistung der nicht resonanten Amplitude A_{NR} für Schwingungen $V_{C=O}$, V_{COO^-} , V_{COOD} (links).

pH-Wert	A_{NR} für $V_{C=O}$, V_{COO^-} , V_{COOD}	$\omega_{C=O} = 1699 \text{ cm}^{-1} \pm 1$	
		A_R	$\Gamma_1 [\text{cm}^{-1}]$
1,2	0.13	1.42 ± 0.03	52
1,6	0.13	1.44 ± 0.06	52
2,0	0.13	1.90 ± 0.06	52
2,5	0.12	2.09 ± 0.05	52
2,8	0.12	2.11 ± 0.06	53
3,1	0.11	2.11 ± 0.06	53
3,6	0.10	1.64 ± 0.16	53
4,4	0.10	1.65 ± 0.07	53
5,8	0.10	0.98 ± 0.08	53

Anhang Tabelle 2: Probenreihe Nr. 2: Auflistung der Fitting Parameter (Frequenzposition ω , spektralen Breite Γ und resonante Amplitude A_R) für die SFS-Spektren von Brenztraubensäure in der V_{COO^-} (links) und V_{COOD} Schwingungsregion (rechts).

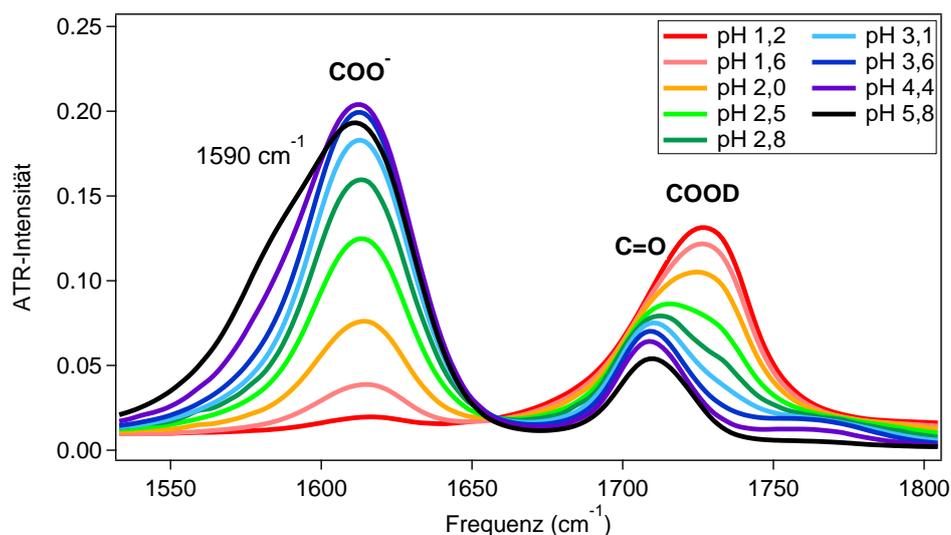
pH-Wert	$\omega_{COO^-} = 1613 \text{ cm}^{-1} \pm 1$		$\omega_{COOD} = 1732,5 \text{ cm}^{-1} \pm 1,5$	
	A_R	$\Gamma_2 [\text{cm}^{-1}]$	A_R	$\Gamma_3 [\text{cm}^{-1}]$
1,2	0.34 ± 0.03	52	1.49 ± 0.01	22
1,6	0.08 ± 0.06	52	1.35 ± 0.02	22
2,0	-0.39 ± 0.07	53	1.34 ± 0.03	22
2,5	-1.30 ± 0.02	53	1.05 ± 0.08	22
2,8	-1.82 ± 0.06	54	0.70 ± 0.03	22
3,1	-2.46 ± 0.05	53	0.55 ± 0.03	22
3,6	-2.26 ± 0.05	53	0.17 ± 0.04	23
4,4	-2.85 ± 0.05	53	-0.06 ± 0.04	23
5,8	-2.42 ± 0.05	53	-0.09 ± 0.04	22



Anhang Abbildung 2: Probenreihe Nr. 2: Normierte Darstellung der SFS-Fitting-Daten von Brenztraubensäure in Abhängigkeit des pH-Wertes an der Luft/Wasser-Grenzfläche. Zuordnung der Frequenzen im Schwingungsbereich $\nu_{C=O}$ (orange Kurve), ν_{AS,COO^-} (blaue Kurve) und ν_{COOD} (grüne Kurve).

8.2 ATR-Ergebnisse Nr.2

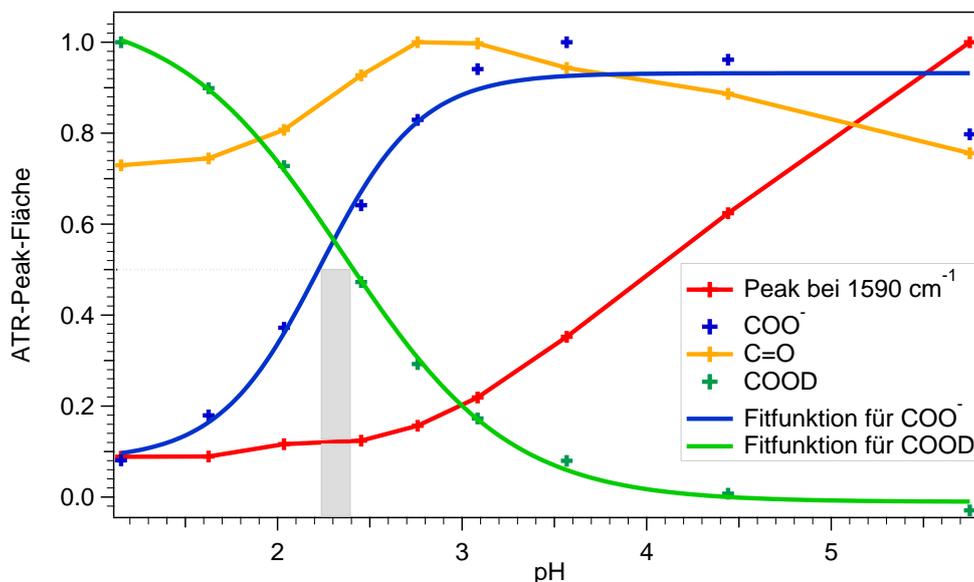
Darstellung der ATR-Spektren und Fitting-Daten des wiederholten Experiments.



Anhang Abbildung 3: Probenreihe Nr. 2: Grafische Darstellung der ATR-Spektren im Carboxy- und Carbonyl-Frequenzbereich der Brenztraubensäure im Volumenwasser. Bei einer Konzentration von 1,4 M sind hier $C_3O_4H_3$ -Proben bei pH-Werten von 1,2 bis 5,8 zu sehen.

Anhang Tabelle 3: Probenreihe Nr. 2: Fitting Parameter der ATR-Spektren von Brenztraubensäure für die Schwingungsregion der Carbonyl- und Carbonsäuregruppe. Die unbekannte Frequenz ω_{ub} bei 1590 cm^{-1} wird mit ub für unbekannt abgekürzt

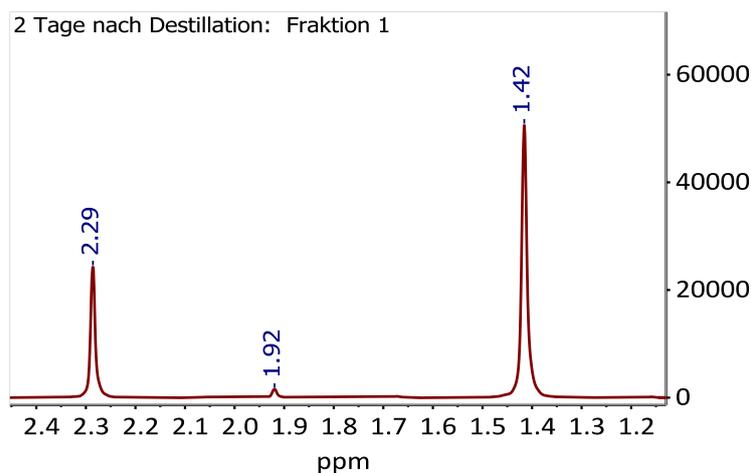
	$\omega_{ub} = 1590\text{ cm}^{-1} \pm 1$ $\Gamma_1 = 400$	$\omega_{COO^-} = 1614\text{ cm}^{-1} \pm 1$ $\Gamma_2 = 310$	$\omega_{C=O} = 1710\text{ cm}^{-1}$ $\Gamma_3 = 200$	$\omega_{COOD} = 1729,5\text{ cm}^{-1} \pm 1$ $\Gamma_4 = 300$
pH	Peak 1 Fläche	Peak 2 Fläche	Peak 3 Fläche	Peak 4 Fläche
1,2	3.59 ± 0.58	4.77 ± 0.48	8.72 ± 0.38	35.90 ± 0.53
1,6	3.62 ± 0.43	10.61 ± 0.36	8.90 ± 0.29	32.27 ± 0.40
2,0	4.73 ± 0.38	21.99 ± 0.32	9.65 ± 0.26	26.12 ± 0.35
2,5	5.03 ± 0.45	37.89 ± 0.37	11.08 ± 0.28	16.97 ± 0.38
2,8	6.36 ± 0.58	48.98 ± 0.48	11.95 ± 0.35	10.50 ± 0.47
3,1	8.89 ± 0.74	55.57 ± 0.61	11.92 ± 0.44	6.20 ± 0.60
3,6	14.31 ± 0.87	59.06 ± 0.72	11.28 ± 0.54	2.86 ± 0.74
4,4	25.34 ± 0.82	56.79 ± 0.68	10.60 ± 0.50	0.26 ± 0.68
5,8	40.60 ± 0.85	47.10 ± 0.70	09.04 ± 0.54	-1.05 ± 0.7



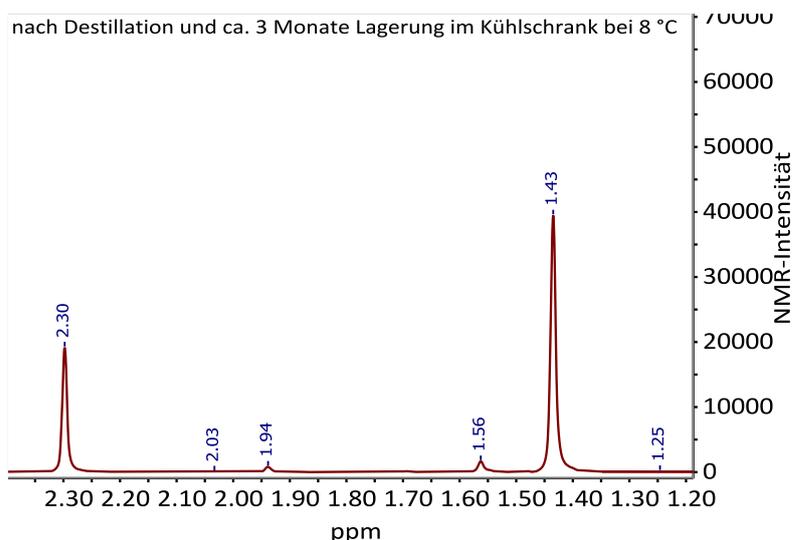
Anhang Abbildung 4: Probenreihe Nr. 2: Normierte Darstellung der ATR-Fitting-Daten von Brenztraubensäure in Abhängigkeit des pH-Wertes im Volumenwasser. Zuordnung der Frequenzen im Schwingungsbereich ν_{ub} (rote Kurve, unbekannt ub bei 1590 cm^{-1}), $\nu_{C=O}$ (orange Kurve), ν_{AS,COO^-} (blaue Kurve) und ν_{COOD} (grüne Kurve).

8.3 Ergänzende NMR-Ergebnisse

Entsprechend der Studie von Perkins et al. kann selbst gut aufgereinigte Brenztraubensäure, welche im Kühlschrank gelagert wurde, nach einiger Zeit anteilig in Zymonsäure übergehen. [31] Derartige Beobachtungen wurden ebenso in dieser Arbeit festgestellt, als die hier destillierte Brenztraubensäure nach ca. drei Monaten wiederholt mit der NMR-Technik gemessen wurde. Wie hier zu erkennen war das Signal bei 1,6 ppm, welches zuvor durch die Destillation entfernt werden konnte, nach einiger Zeit wieder zu erkennen. Wie bereits erwähnt, könnte das ^1H -NMR-Signal bei 1,6 ppm ein Indikator für Zymonsäure sein (siehe Abschnitt 4.1).



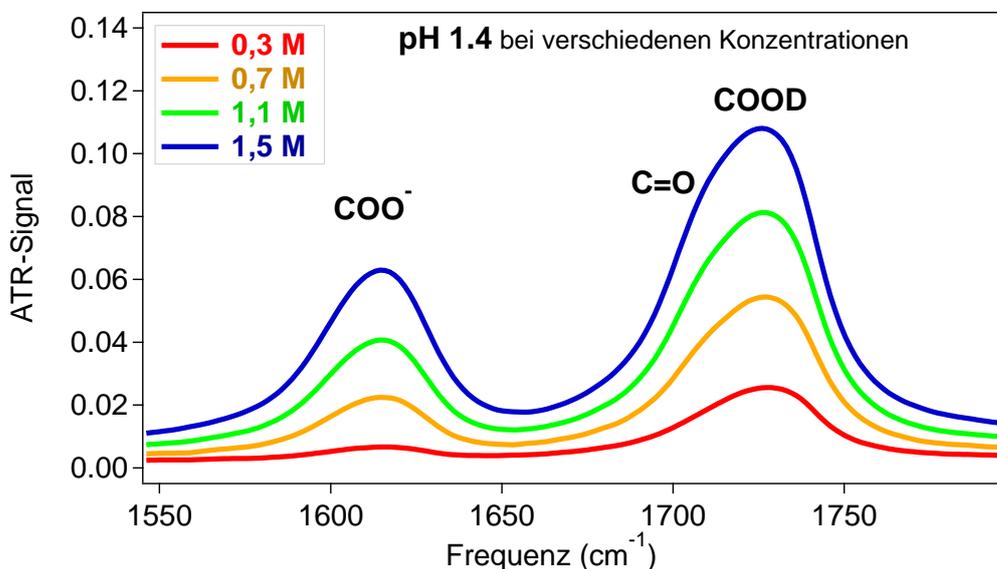
Anhang Abbildung 5: ^1H -NMR-Spektrum von Brenztraubensäure in deuteriertem Wasser. Zwei Tage nach fraktionierter Vakuumdestillation der Brenztraubensäure. Für die Zuordnung der Peaks des Hydrats und der Oxo-Form siehe Abbildung 18 in Kapitel 4.1.



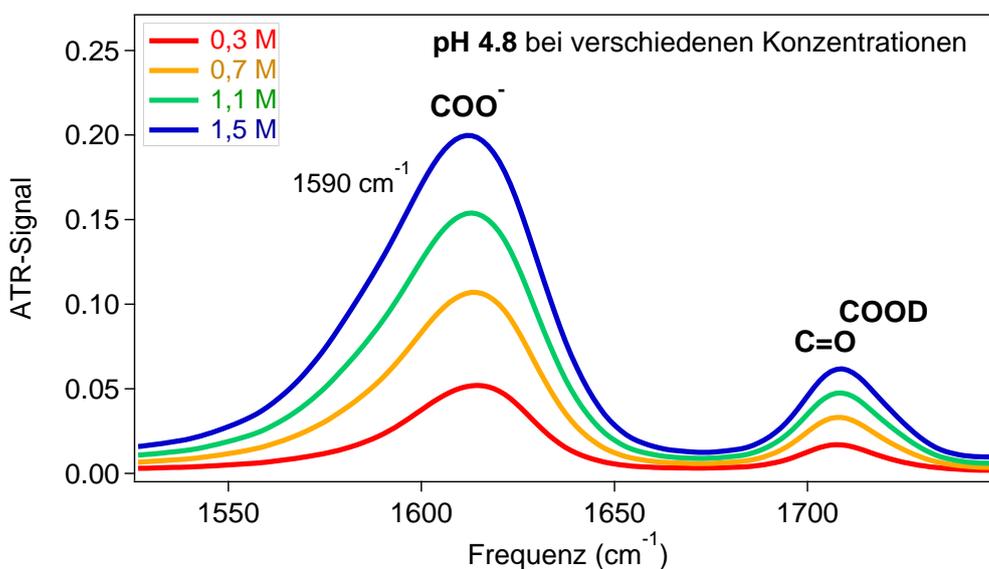
Anhang Abbildung 6: ^1H -NMR-Spektrum von Brenztraubensäure in deuteriertem Wasser. Circa drei Monate nach fraktionierter Vakuumdestillation von Brenztraubensäure. Für die Zuordnung der Peaks des Hydrats und der Oxo-Form siehe Abbildung 17 in Kapitel 4.1.

8.4 Ergänzende ATR-Spektren verschiedene Konzentrationen

Die in der Masterthesis in Abbildung 22 dargestellten normierten Konzentrationsabhängige ATR-Spektren von 0,3 M, 0,7 M, 1,2 M und 1,5 M bei pH 1,4 und 4,8 werden in Anhang Abbildungen 7 und 8 ohne Normierung dargestellt.



Anhang Abbildung 7 : Graphische Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der Brenztraubensäure in wässriger Lösung bei pH=1,4.



Anhang Abbildung 8 : Graphische Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der Brenztraubensäure in wässriger Lösung bei pH=4,8.