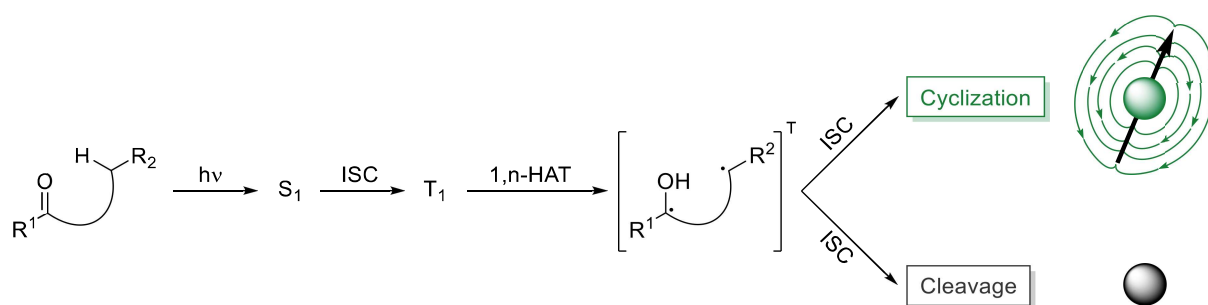


## Abstract

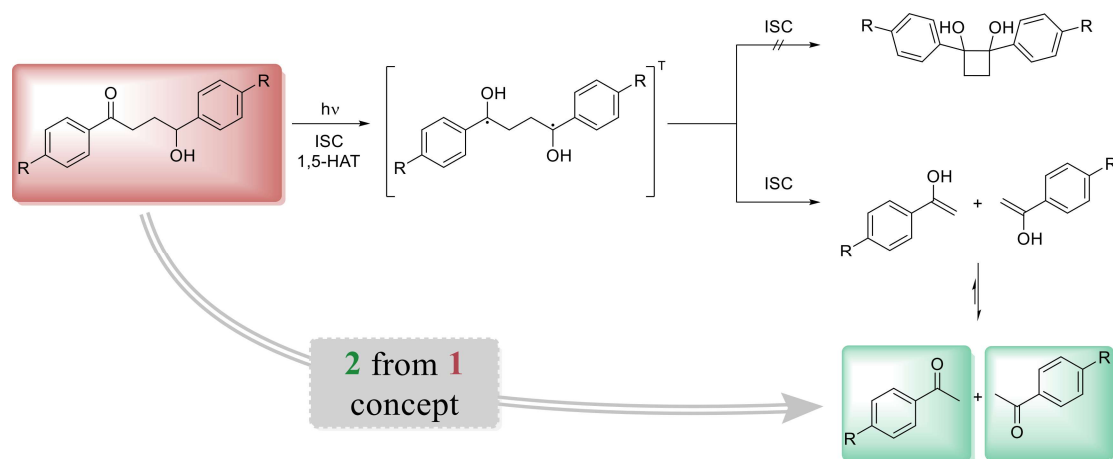
Spin chemistry is based on the fundamental quantum principle of (electron) spin conservation, which dictates that all chemical reactions have to be spin-selective, i.e. they are only allowed for those spin states of the reactants whose total spin is identical to that of the products. Photochemical processes involving radical pairs (RPs) as intermediates serve as optimal examples for spin-selective reactions. The (re-)combination of radicals into the diamagnetic product molecule is allowed from their singlet state. In the triplet state, (re-)combination is forbidden so that the radical pair either dissociates to free radicals or experiences spin conversion (intersystem crossing, ISC). The latter can be induced by magnetic interactions with nearby nuclei so that the nonreactive triplet state is transformed to the chemically reactive singlet state (or *vice versa*). The efficiency of spin conversion and, therefore, the probability of the (re-)combination reaction from the singlet state of the RP is dependent on the magnetic moment of the nuclei and its isotope. These resulting changes in reaction behavior, when nonmagnetic nuclei are substituted by magnetic isotopes, are called magnetic isotope effects (MIE) and are the main focus of this work.



Herein, the magnetic isotope effects of hydrogen and carbon nuclei were investigated on the intramolecular hydrogen atom transfer (HAT) processes of a series of five different aromatic ketone structures. For this purpose, the reaction outcome (product distribution) of labeled (<sup>13</sup>C- and deuterium labeling) and unlabeled substrates were compared. The differences between both were evaluated (in solution and confined media) with regard to possibly occurring HFC-induced effects.

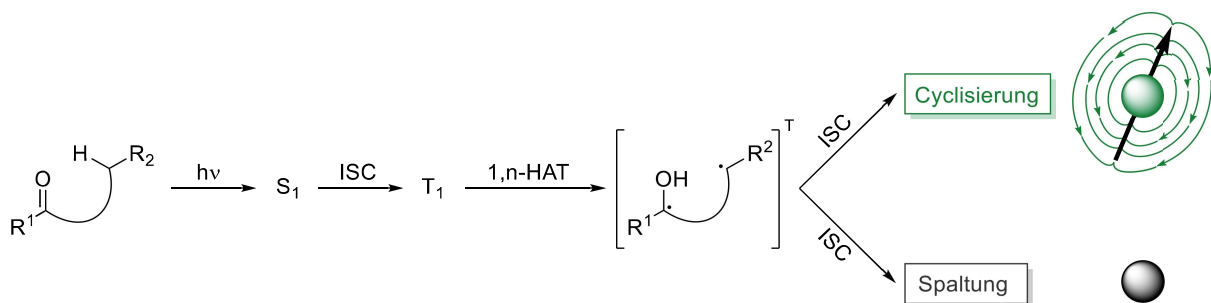
A clear trend in reactivity was observed, where the use of nuclei with high HFC contributions (e.g. <sup>13</sup>C) resulted in a (mass-independent) fractionation of the products, which was generally in favor of the cyclization process. The opposite trend was observed for nuclei with lower HFC contribution (e.g. deuterium, in favor of cleavage products). These differences were even more pronounced when zeolites were used as constrained reaction media instead of homogenous solutions.

In the second chapter of this work, an intramolecular HAT process, specifically the *Norrish* type II photocleavage reaction, was investigated as a potential release mechanism for enol/ketone structures. For this purpose, a series of three aromatic  $\gamma$ -hydroxyketones were synthesized as potential photocages and their photochemistry as well as quantum efficiency were analyzed. Through targeted design of the photocages, two identical equivalents of the enol/ketone products could be released from one equivalent of substrate without the formation of any by-products. The *Norrish* type II photocleavage proceeded with high quantum yields between 29-54%.



## Kurzzusammenfassung

Der grundlegende (Elektronen-)Spinerhaltungssatz besagt, dass alle chemischen Reaktionen spinselektiv sein müssen, d. h. sie sind nur für diejenigen Spinzustände der Reaktanten zulässig, deren Gesamtspin mit dem der Produkte identisch ist. Photochemische Prozesse, bei denen Radikalpaare (RP) als Intermediate gebildet werden, sind typische Beispiele für spinselektive Reaktionen. Die (Re-)Kombination von Radikalen zum diamagnetischen Produktmolekül ist von ihrem Singulett-Zustand aus möglich. Im Triplett-Zustand ist die (Rück-)Kombination verboten, sodass das Radikalpaar entweder zu freien Radikalen dissoziiert oder eine Spinumwandlung erfährt. Letzteres kann durch magnetische Wechselwirkungen mit benachbarten Atomkernen ausgelöst werden, sodass der unreaktive Triplett-Zustand in den chemisch reaktiven Singulett-Zustand umgewandelt wird. Die Effizienz der Spinumwandlung und damit die Wahrscheinlichkeit der (Re-)Kombination aus dem Singulett-Zustand des RPs ist abhängig vom magnetischen Moment der Atomkerne und ihres Isotops. Die sich daraus ergebenden Änderungen im Reaktionsverhalten, wenn nichtmagnetische Kerne durch magnetische Isotope ersetzt werden (oder umgekehrt), werden als magnetische Isotopeneffekte (MIE) bezeichnet.



In dieser Arbeit wurden die magnetischen Isotopeneffekte von Wasserstoff- und Kohlenstoffkernen auf intramolekulare Wasserstoffatom-Transferprozesse, ausgehend von fünf verschiedenen aromatischen Ketonen (in Lösung und in Zeolithen als poröse Medien), untersucht. Hierfür wurden die Produktverhältnisse von markierten und unmarkierten Substraten verglichen und die Unterschiede zwischen beiden hinsichtlich HFC-induzierter Effekte bewertet. Ein klarer Trend in der Reaktivität konnte beobachtet werden, wo die Verwendung von Kernen mit hohen HFC-Wechselwirkungen (z. B. <sup>13</sup>C) zu einer (massenunabhängigen) Fraktionierung der Produkte führte, was sich durch eine Bevorzugung des Cyclisierungsprozesses beobachten ließ. Der gegenteilige Trend wurde für Kerne mit geringerem HFC-Beitrag (z. B. Deuterium, zu Gunsten der Spaltungsprodukte) beobachtet.

Diese Unterschiede waren ausgeprägter, wenn Zeolithe, die einen eingeschränkten Reaktionsraum besitzen, anstelle von Lösungen als Reaktionsmedium verwendet wurden.

Im zweiten Kapitel dieser Arbeit wurde ein intramolekularer HAT-Prozess, die *Norrish* Typ II Photospaltungsreaktion, als potenzieller Freisetzungsmechanismus für Enol/Keton-Moleküle untersucht. Hierfür wurde eine Reihe von drei aromatischen  $\gamma$ -Hydroxyketonen als potentielle Photokäfige synthetisiert und deren Photochemie sowie Quanteneffizienz analysiert. Durch gezieltes Design der Photokäfige konnten zwei Äquivalente der Enol/Keton-Produkte aus einem Äquivalent Substrat freigesetzt werden, ohne dass dabei Nebenprodukte entstanden. Die *Norrish* Typ II Photospaltung erfolgte dabei mit hohen Quantenausbeuten zwischen 29-54%.

