

Die Prinzipien der Koordinationschemie, z. B. Die Ligandenfeldtheorie, bilden die gemeinsame Grundlage für molekularen Magnetismus, sowie biomimetische und bioinspirierte Chemie. Das Thema *molekularer Magnetismus* steht im Mittelpunkt dieser Arbeit. Diese Arbeit beschäftigt sich im Wesentlichen mit magnetostrukturellen Studien homo- und heteropolynuklearer Metallkomplexe, mit besonderem Schwerpunkt auf der Untersuchung verschiedener Austauschpfade. Eine Reihe verschiedener, spektroskopischer Techniken (d.h. MS, IR, NMR, UV-VIS, SQUID, EPR, MCD etc.) wurden verwendet, um ein möglichst vollständiges Bild zu erhalten. Die Arbeit ist in sieben Kapitel unterteilt. Das erste Kapitel gibt eine Einleitung in die relevanten Grundlagen, insbesondere für das Konzept des „molekularer Magnetismus“ und die Bedeutung von austauschgekoppelten, polynuklearen Komplexen für molekularen Magnetismus und magnetische, molekulare Materialien. Des Weiteren werden die aufgrund ihrer flexiblen Bindungsmoden als Rückgrat für mehrkernige Komplexe wichtigen Liganden mit Hydroxyl- und Oximgruppen diskutiert. Die grundlegenden Prinzipien der MCD-Spektroskopie werden hier ebenfalls behandelt. In Kapitel 2 wird über den Einfluss von Liganden mit Hydroxylgruppen auf die Nuklearität und Topologie von Metallkomplexen berichtet. Einige andere interessante Entwicklungen bezüglich der magnetostrukturellen Chemie von Komplexen dieser Liganden werden diskutiert. Die Aggregation weicher Metallzentren zu kovalent gebundenen Clustern ist bekannt. Harte Metallkationen bilden gewöhnlich keine Metall-Metallbindungen aus und benötigen verbrückende Liganden, wie z.B. Carbocylate, Oxide oder Hydroxide, um eine Aggregation zu erzeugen. Hierin berichten wir über zwei interessante Beispiele von Metall-Ligand-Netzwerken, die durch Selbstorganisation um ein Alkalimetallion als Templat aufgebaut werden. Obwohl polynukleare Komplexe mit Oximatbrücken bereits beschrieben wurden, erschwert die Koexistenz verschiedener verbrückender Liganden die eindeutige Analyse der magnetischen Kopplung über die Oximatbrücken. Um die genaue Art der Austauschwechselwirkung über die Oximatliganden aufzuklären, bedurfte es der Synthese neuartiger Materialien. Im Hinblick auf dieses Ziel, wurde ein einfach oximatverbrückter $[\text{Mn}^{\text{II}}]_n$ -Komplex erfolgreich synthetisiert, welcher in Kapitel 3 diskutiert wird. Kapitel 4 beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung eines ferromagnetisch gekoppelten, zweikernigen Eisenkomplexes. Obwohl der Spin-Polarisationsmechanismus für organische Polyradikalsysteme gut bekannt ist, hat er im Falle von Koordinationsverbindungen mit Übergangsmetallen nur geringe Aufmerksamkeit erhalten. Dieses System wurde zusätzlich durch DFT-Rechnungen untersucht. In Kapitel 5 wird die Synthese und Charakterisierung eines vierkernigen $[\text{V}(\text{III})\text{V}(\text{IV})]_2$ -Komplexes mit lokalisierten Valenzen beschrieben. Dieser ist ein seltenes Beispiel eines gemischtvalenten Clusters ohne Carboxylat- oder Phosphatliganden. Zum Abschluss berichtet Kapitel 6 über eine Serie dinuklearer, homo- und heteropolynuklearer Komplexe mit verbrückenden *N*-methylimidazolealdoxim-Liganden. Eine vergleichbare Serie mit Pyridinaldoxim-Liganden wurde zuvor bereits beschrieben. In diesem Kapitel wird außerdem gezeigt, wie somit ein einfacher Vergleich der magnetischen und koordinationschemischen Eigenschaften von Komplexen mit 1-Methyl-2-imidazolealdoxim- bzw. Pyridinaldoxim-Liganden und 3d-Übergangsmetallen möglich ist. MCD-Spektroskopie ist ein wichtiges, analytisches Hilfsmittel zur Untersuchung der geometrischen und elektronischen Struktur von Übergangsmetallkomplexen. Zusammen mit magnetostrukturellen Studien enthält Kapitel 6 MCD-Untersuchungen von $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}$ -, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Zn}^{\text{II}}$ - und $\text{Ga}^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexen mit $S = 3/2$, $S = 5/2$ bzw. $S = 1$ Grundzustand.