

149

CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DE COMPLEXOS DE ZR E DE HF COM O ÍON PURPURATO (C₈H₄O₆N₅⁻) EM MEIOS DE DIFERENTES DONICIDADES. Priscilla de Souza Lima, Fernando Georges, Yeda Pinheiro Dick (*orient.*) (UFRGS).

É fato conhecido que a capacidade de solvatação de um solvente, expressa por sua donicidade na escala de Gutmann, desempenha papel fundamental no processo de complexação de metais em solução. Ghasemi e Shamsipur (1995)(1) estabeleceram, em série de publicações, uma proporcionalidade inversa entre a donicidade do meio solvente e a estabilidade termodinâmica de complexos não metalocênicos de metais de transição com o ânion purpurato. A estabilidade termodinâmica de complexos de íons purpurato com muitos metais em solução, medida pela constante de formação, não é muito elevada ($K=10^5$ a 10^6). Isto se deve, em parte, à estrutura do sítio de coordenação tridentado do ligante, do qual participam um átomo de nitrogênio e dois oxigênios, apresentando uma carga negativa distribuída entre o átomo-ponte de nitrogênio e quatro oxigênios, com extensa deslocalização eletrônica. A ligação com o cátion metálico, neste caso, envolve tanto o nitrogênio-ponte como os dois oxigênios vizinhos. O equilíbrio se estabelece muito rapidamente, porém, em seguida tem início a reação de decomposição. No presente trabalho, foi feito um estudo cinético da estabilidade de complexos de Zr e de Hf com o ânion purpurato, em vários meios aquo-orgânicos. Os resultados indicam que não é possível correlacionar inequivocamente a donicidade média dos sistemas solventes com a constante de velocidade de decomposição daqueles compostos. Em todos os sistemas investigados (total de 15) o processo de decomposição obedeceu a uma cinética de pseudo-primeira ordem, com exceção da mistura dioxano-água que segue uma cinética de segunda ordem. Conclusão: se a estabilidade termodinâmica dos complexos está relacionada à donicidade do meio, sua labilidade não está. ((1) J Coord. Chem., 36, 183, 1995) (BIC).