



HAL
open science

Étude multi-techniques et multi-échelles de la spéciation du titane(IV) dans l'acide phosphorique concentré

Lucas Mangold

► **To cite this version:**

Lucas Mangold. Étude multi-techniques et multi-échelles de la spéciation du titane(IV) dans l'acide phosphorique concentré. Chimie. Université de Lorraine, 2022. Français. NNT : 2022LORR0025 . tel-03774804

HAL Id: tel-03774804

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03774804>

Submitted on 12 Sep 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Etude multi-techniques et multi-échelles de la spéciation du titane(IV) dans l'acide phosphorique concentré

THESE

Présentée et soutenue publiquement le 28 janvier 2022
pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité Géosciences

par

Lucas MANGOLD

Sous la direction de Alexandre Chagnes et Gérard Cote

Membres du jury :

| | | |
|--------------------------|---|--------------------------------|
| Prof. Isabelle NAVIZET | Université Gustave Eiffel, Marne-la-Vallée | Rapporteur |
| Dr. Michel MEYER | Université de Bourgogne, Dijon | Rapporteur |
| Prof. Laurence MUHR | Université de Lorraine, Nancy | Présidente du jury - Examineur |
| Prof. Véronique HUBSCHER | Université de Strasbourg, Strasbourg | Examineur |
| Prof. Alexandre CHAGNES | Université de Lorraine, Vandœuvre-lès-Nancy | Directeur de thèse |
| Prof. Gérard COTE | Université PSL, Paris | Directeur de thèse |
| Dr. Aurélien MONCOMBLE | Université de Lille, Villeneuve d'Ascq | Invité |
| Mr. Hubert HALLEUX | Prayon, Puurs (Belgique) | Invité |

Résumé

L'acide phosphorique et les sels de phosphates sont utilisés dans le monde entier pour la production de fertilisants, d'additifs alimentaires, mais également comme agent de gravure dans l'industrie électronique et pour diverses applications de l'industrie pharmaceutique. Selon l'application visée, un degré de pureté plus ou moins élevé peut être requis vis-à-vis d'un certain nombre d'impuretés dissoutes conjointement avec l'acide phosphorique (H_3PO_4) lors de la lixiviation des roches phosphatées par l'acide sulfurique (voie humide, constituant aujourd'hui le procédé quasi exclusif de production de H_3PO_4). Il est donc nécessaire d'éliminer ces impuretés (espèces métalliques, sulfates, chlorures, etc.).

A l'échelle industrielle, la purification de l'acide phosphorique est réalisée principalement par extraction liquide-liquide. L'opération consiste à extraire le plus sélectivement possible l'acide phosphorique initialement contenu dans le jus de lixiviation par une phase organique appropriée. Cependant une telle extraction n'est pas totalement sélective et certaines impuretés sont co-extraites. Par la suite, des étapes complémentaires doivent être ajoutées, ce qui complexifie l'ensemble du procédé et le rend plus coûteux. La connaissance fine de la spéciation des impuretés présentes dans l'acide phosphorique concentré (8-14,5 mol.L⁻¹) est donc une donnée importante pour comprendre les raisons physicochimiques de leur co-extraction et, *in fine*, pour modifier le procédé afin de s'affranchir de cette dernière. Par exemple, les solvants actuellement utilisés ne sont pas suffisamment sélectifs vis-à-vis du titane(IV). Ce travail de thèse est donc centré sur l'étude de la spéciation du titane(IV) sur une large gamme de concentrations en acide phosphorique dans le but de pouvoir identifier ultérieurement les équilibres responsables de sa co-extraction avec l'acide phosphorique.

Cette thèse repose sur une approche originale combinant des méthodes d'analyses spectroscopiques et des calculs de modélisation moléculaire. Des solutions synthétiques d'acide phosphorique contenant du titane(IV) ont été caractérisées par spectroscopies par UV-Visible, par Résonnance Magnétique Nucléaire du phosphore (³¹P RMN) ainsi que par spectroscopie d'absorption des rayons X. Ainsi, la structure des complexes formés dans l'acide phosphorique a pu être étudiée en comparant les spectres UV-Visible expérimentaux avec ceux obtenus par des calculs implémentant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT). La nucléarité de ces complexes a également pu être évaluée en comparant les valeurs des coefficients d'autodiffusion déterminées expérimentalement par RMN ³¹P aux valeurs calculées par dynamique moléculaire pour différentes espèces de titane(IV) potentiellement présentes en solution. La coordination du titane(IV) a pu aussi être étudiée en analysant les spectres EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) à l'aide de simulations de dynamique moléculaire *ab-initio* prenant explicitement en compte la solvation des complexes.

Enfin, l'exploitation des spectres UV-Visible par un outil chimiométrique fondé sur une analyse en composants principaux a permis d'extraire des informations quantitatives sur la répartition des complexes de titane(IV) présents dans l'acide phosphorique concentré. A partir de l'ensemble de ces résultats, il a été possible de proposer, pour la première fois, un diagramme de spéciation du titane(IV) dans l'acide phosphorique pour une gamme de concentrations comprises entre 6 et 13 mol.L⁻¹, soulignant la présence évolutive de trois complexes de titane(IV) mono- et poly-nucléaires dont l'espèce prédominante est $[\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_3\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)]^{2+}$.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Alexandre Chagnes et Gérard Cote mes directeurs de thèse qui ont parfaitement tenu leurs rôles d'aiguilleur, relecteur, soutien, sans qui ce travail de thèse n'aurait jamais vu le jour. Merci également à Hubert Halleux et Alain Germeau de la société Prayon pour leur accompagnement et leur accueil.

Merci à Isabelle Navizet et Michel Meyer d'avoir accepté de rapporter ce travail et je remercie également Véronique Hubscher et Laurence Muhr pour leur présence dans ce jury de thèse.

Merci aux membres de mon comité de suivi individuel de thèse Marc Hébrant et Véronique Hubscher pour leur aide précieuse dans le développement de ce travail de recherche et dans son questionnement scientifique.

Un grand merci à toutes les personnes qui ont su m'apporter leurs expertises pour mener à bien mes travaux. Je remercie tout particulièrement Sébastien Leclerc, Pier Lorenzo Solari, et Aurélien Moncomble.

Je remercie tous ceux que j'ai pu croiser au bâtiment A, à GeoRessources, à Nancy qui ont contribué à rendre ces années mémorables : Fred, Jérôme, Bob, Joséphine, Coco, père Clausolles, père Perret, Sylvain, Claire, Philippe, Wen, Allen, Rodolfo, Amani, Soumaya, Lev, Inna ...

Merci : à Yann pour la saucisse, à Pierric (parce que c'est Normal), à Pabla pour euh... comment, à Éric boh simplement pour me supporter quoi, à Catherine pour ses rires éclatants et son gâteau de riz, à Paul pour les pintes/jus de tomate au Chtimi, à Anne-Sylvie pour m'avoir donné la notion de ce qui est grave et ne l'est pas, à Chloé pour la boulotte, et merci à Alexandra, Juliette, Rima, Carlos, Gaëlle d'avoir accepté de participer à cette émission de télé-réalité.

Je remercie mes amis de longue date Diboune, Tom, Mallau, Ophélie, Bambi, ces retrouvailles régulières ont été importantes pour moi ! Je remercie mes sœurs Marie et Séverine et leurs compagnons Hervé et Nemanja et même mon neveu Evan arrivé au cours de ces trois années, pour les moments passés, les sourires les rires et simplement la déconnexion. Merci à ma mère Yvette et mon père Christian, au-delà des trois mois passés en confinement à se supporter mutuellement, vous avez été d'un soutien sans faille au cours de ces trois années et plus généralement le long de l'ensemble de mon parcours. Je remercie pour finir ma femme Pauline pour avoir été là au quotidien et m'avoir accompagné pendant ces moments intenses sans jamais lâcher !

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre 1 Étude bibliographique de la spéciation du titane | 7 |
| 1. États d'oxydation du titane | 7 |
| 2. Spéciation du titane(IV) en milieu aqueux acide | 11 |
| 2.1. Spéciation du titane(IV) en milieu aqueux acide non complexant | 11 |
| 2.2. Spéciation du titane(IV) en milieu aqueux acide complexant | 22 |
| 3. Milieu phosphorique | 34 |
| 4. Précipitation des phosphates de titane(IV) | 37 |
| 4.1. Préparation, propriétés et structures des phosphates de titane(IV) à l'état cristallin | 37 |
| 4.2. Préparation et propriétés des phosphates de titane(IV) à l'état amorphe | 42 |
| 5. Formation de polyoxotitanates et oligomérisation du titane(IV) | 46 |
| 6. Conclusion | 54 |
| Chapitre 2 Etude qualitative de la spéciation du titane(IV) en milieu aqueux acide | 56 |
| 1. Étude qualitative de la spéciation du titane(IV) en milieu non complexant et en présence d'acide phosphorique par spectroscopie UV-Visible et de RMN (issue de Mangold et al. ¹⁸⁸) | 56 |
| 1.1. Étude par spectroscopie UV-Visible du titane(IV) libre en milieu non complexant | 57 |
| 1.2. Prédiction des transitions électroniques d'espèces de titane(IV) libres par TD-DFT | 59 |
| 2. Étude qualitative de la spéciation du titane(IV) dans l'acide phosphorique sur une large gamme de concentration (0,15 à 13 mol.L ⁻¹) | 67 |
| 2.1. RMN du phosphore 31 | 68 |
| 2.2. Spectroscopie UV-Visible et analyse chimométrique | 70 |
| 2.3. Etude par TD-DFT du complexe Ti ² | 75 |
| 3. Évaluation du degré de nucléarité du titane(IV) en milieu acide phosphorique par couplage de la RMN ^{31P} avec des calculs de modélisation moléculaire | 77 |
| 3.1. Spectroscopie RMN ³¹ P | 80 |
| 3.2. Dynamique moléculaire | 83 |
| 3.3. Conclusion | 102 |

| | |
|---|------------|
| 4. Structure du complexe Ti^4 | 103 |
| 5. Conclusion | 110 |
| Chapitre 3 Étude de la coordination des complexes du titane dans l'acide phosphorique concentré par spectroscopie d'absorption des rayons X couplée à la dynamique moléculaire <i>ab-initio</i> | 112 |
| 1. Analyse de la région XANES..... | 114 |
| 2. Étude par dynamique moléculaire <i>ab initio</i> de la structure de complexes de phosphate de titane(IV) | 122 |
| 2.1. Dynamique moléculaire d'un complexe mononucléaire avec un modèle de solvatation explicite | 122 |
| 2.2. Dynamique moléculaire d'un complexe dinucléaire avec un modèle de solvatation explicite | 137 |
| 3. Interprétation du spectre EXAFS | 140 |
| 4. Conclusion | 155 |
| Chapitre 4 Étude quantitative de la spéciation du titane(IV) dans l'acide phosphorique concentré | 157 |
| 1. Étude quantitative de la spéciation à l'équilibre | 157 |
| 1.1. Description du jeu de données | 157 |
| 1.2. Extraction des profils de concentration à partir du jeu de données spectrales | 159 |
| 1.3. Interprétation des profils de concentrations..... | 164 |
| 2. Étude de la cinétique des réactions de complexation par la méthode par blocage de flux | 172 |
| 3. Conclusion | 181 |
| Chapitre 5 Conclusion générale..... | 183 |
| <i>Bibliographie</i> | 187 |
| Annexe 1 Monographie de l'organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture contenant les spécifications pour le phosphate trisodique¹⁹ | 197 |
| Annexe 2 Procédures générales de préparation et caractérisation élémentaire des solutions d'acide phosphorique contenant du titane(IV) (issue de l'article dans RSC Advances : Mangold <i>et al.</i>¹⁸⁸)..... | 199 |
| Annexe 3 Prédiction des états d'excitation et des déplacements chimiques isotropiques par DFT .. | 201 |
| Annexe 4 Génération des trajectoires de dynamique moléculaire par DFTB | 202 |

| | | |
|------------------|---|------------|
| Annexe 5 | Résultats de l'ajustement de l'équation de Stejskal et Tanner pour le pic à -12 ppm des données de RMN | 209 |
| Annexe 6 | Indicateurs utilisés au cours de la thèse | 209 |
| Annexe 7 | Dynamique moléculaire <i>ab initio</i> pour l'estimation des distances interatomiques dans les complexes de titane(IV) | 211 |
| Annexe 8 | Traitement des données de spectroscopie d'absorption des rayons X..... | 213 |
| Annexe 9 | Méthodologies utilisées pour traiter le jeu de données spectrales..... | 214 |
| Annexe 10 | Méthode d'ajustement des signaux de méthode par blocage de flux par un modèle cinétique | 225 |
| Annexe 11 | Coordonnées cartésiennes des structures considérées..... | 228 |

Introduction générale

La production industrielle de phosphates revêt un rôle crucial dans nos sociétés étant donné son utilisation massive en tant qu'engrais ou pour la production de composés phosphorés. Cette importance s'est traduite en 2014 par l'ajout de la phosphorite et du phosphore dans la liste des 30 matières premières critiques de l'union européenne¹.

Dans le monde, on estime qu'environ 227 millions de tonnes de phosphates commercialisables (teneur en $P_2O_5 > 30\%$ après enrichissement du minerai²) ont été produites en 2019 et 223 millions en 2020³. En 2020, la demande mondiale en engrais phosphaté a atteint 47,1 millions de tonnes de P_2O_5 avec une croissance projetée de 3% de demande supplémentaire chaque année⁴.

Moins de 10% de ces roches phosphatées seront utilisées de manière « naturelle » c'est-à-dire directement sans traitement⁵. Le reste subira divers procédés permettant d'obtenir différents produits. Le **Tableau 1** rassemble les principaux secteurs d'activités où les phosphates peuvent être retrouvés. On remarque qu'une grande majorité de ces phosphates trouvera comme application finale la synthèse d'engrais. Cette dépendance de l'agriculture aux dérivés des phosphates n'est pas nouvelle. La production annuelle de phosphate suit d'ailleurs une évolution proche de la croissance démographique du siècle dernier.

Tableau 1 : Secteur d'activités principaux des produits phosphatés en 2013⁶.

| Utilisation | Pourcentage de demande |
|-----------------------|------------------------|
| Engrais | 79 % |
| Industrie | 11 % |
| Additifs alimentaires | 5 % |
| Détergents | 3 % |
| Autres | 2 % |

Les engrais les plus répandus, obtenus par le traitement des roches phosphatées sont le phosphate diammonique (DAP), le phosphate monoammonique (MAP), le superphosphate simple (SSP), triple (TSP) et enrichi (ESP). La norme NF U42-001-1 (octobre 2011) fixe les teneurs limites en impuretés autorisées en France pour ces engrais minéraux, qui sont par exemple respectivement de 60 mg.kg⁻¹ et 150 mg.kg⁻¹ d'engrais (matière sèche) pour l'arsenic et le plomb, et 90 mg.kg⁻¹ de P_2O_5 pour le cadmium.^{7,8}

Excepté l'acide phosphorique utilisé comme acidifiant dans les boissons, les principales applications alimentaires sont des sels de phosphates utilisés comme agent levant⁹, agent hydratant ou comme tampon¹⁰. L'acide phosphorique utilisé pour ces applications est souvent irremplaçable¹¹. Il permet dans certains cas de s'affranchir de l'utilisation d'autres additifs en plus grandes quantité comme le chlorure de sodium pour les viandes¹² (**Tableau 2**).

Tableau 2 : Principaux additifs alimentaires phosphatés¹³

| Phosphate | Numéro | Acronyme | Formule | Solubilité (g/100mL) | pH (1% solution) |
|--------------------------------------|------------------|-------------|---|----------------------|------------------|
| <i>Phosphate monosodique</i> | E339(i) | MSP | NaH ₂ PO ₄ | 80 | 4,4-4,8 |
| <i>Phosphate disodique</i> | E339(ii) | DSP | Na ₂ HPO ₄ | 10 | 8,6-9,4 |
| <i>Phosphate trisodique</i> | E339(iii) | TSP | Na ₃ PO ₄ | 12 | 11,9-12,5 |
| <i>Phosphate monopotassique</i> | E340(i) | MKP | KH ₂ PO ₄ | 33 | 4,4-4,8 |
| <i>Phosphate dipotassique</i> | E340(ii) | DKP | K ₂ HPO ₄ | 167 | 8,6-9,4 |
| <i>Phosphate tripotassique</i> | E340(iii) | TKP | K ₃ PO ₄ | 90 | 11,9-12,5 |
| <i>Phosphate monocalcique</i> | E341(i) | MCP | Ca(H ₂ PO ₄) ₂ | Minime | 2,7-3,0 |
| <i>Phosphate dicalcique</i> | E341(ii) | DCP | Ca(HPO ₄) | Insoluble | 7,2-8,2 |
| <i>Phosphate tricalcique</i> | E342(iii) | TCP | Ca ₅ (OH)(PO ₄) ₃ | Insoluble | 7,0-8,0 |
| <i>Pyrophosphate tetrasodique</i> | E450(iii) | TSPP | Na ₄ P ₂ O ₇ | 6,5 | 9,9-10,7 |
| <i>Pyrophosphate tetrapotassique</i> | E450(v) | TKPP | K ₄ P ₂ O ₇ | 184 | 10,0-10,5 |
| <i>Hexametaphosphate sodique</i> | E452(i) | SHMP | (NaPO ₃) _n | Haute | 6,3-7,3 |
| <i>Tripolyphosphate de sodium</i> | E452(vi) | STPP | Na ₅ P ₃ O ₁₀ | 180 | 9,5-10,2 |
| <i>Phosphate de monoammonium</i> | E342(i) | MAP | NH ₄ H ₂ PO ₄ | 38 | 4,5-4,7 |
| <i>Phosphate de diammonium</i> | E342(ii) | DAP | (NH ₄) ₂ HPO ₄ | 58 | 7,9-8,1 |

L'ensemble de ces utilisations fait l'objet de diverses réglementations¹⁴ portant d'une part sur les quantités d'additifs autorisés liés à la dose journalière admissible (DJA) et, d'autre part, sur les critères de pureté (par exemple limites maximales en certains métaux lourds dont arsenic, cadmium, plomb, fluorures, *etc.*)¹⁵ : Food Chemicals Codex¹⁶, Norme Générale pour les additifs alimentaires (NGAA)¹⁷, règlement (UE) n° 231/2012¹⁸. Chaque additif fait l'objet d'une monographie comme illustré en Annexe 1 dans le cas du phosphate trisodique¹⁹.

Comme indiqué précédemment, les phosphates et l'acide phosphorique sont également utilisés dans d'autres domaines. L'utilisation d'acide phosphorique de qualité pharmaceutique dans des actes tels que le mordantage d'émail dentaire est une pratique relativement courante²⁰.

Cet acide sous sa forme concentrée est également indispensable dans l'industrie électronique pour la gravure de certains matériaux de wafers (disques assez fins de matériau semi-conducteur) tels que l'aluminium et le nitrure de silicium²¹. Il va de soi que pour ces deux dernières applications, mais plus largement pour les industries pharmaceutiques et électroniques, les spécifications en vigueur imposent des puretés supérieures à celles requises par l'industrie agroalimentaire.

Ces spécifications sont rassemblées dans des textes tels que la Pharmacopée européenne²², ou dans les spécifications internationales pour les équipements et matériaux semi-conducteurs (SEMI)²³.

La production d'acide phosphorique à partir de roches phosphatées repose sur deux types de procédés très différents : (i) la pyrométallurgie et (ii) l'hydrométallurgie.

La voie pyrométallurgique permet d'obtenir un acide d'une concentration comprise entre 75 et 85% (m/m H_3PO_4) mais demeure très marginale (5% environ en 2007) en raison de son coût énergétique élevé et de son impact environnemental. Elle consiste en une réduction à haute température des phosphates contenus dans les roches phosphatées en phosphore, généralement dans un four électrique en présence de silice ou de coke²⁴. Le phosphore ainsi produit est ensuite récupéré par condensation (P_4) qui sera ensuite oxydé en P_4O_{10} , puis, finalement hydrolysé en H_3PO_4 ²⁵, ce qui conduit à une solution d'acide phosphorique de haute pureté.

La grande majorité des roches phosphatées produites dans le monde sont traitées par un procédé hydrométallurgique, appelé voie humide (ou *wet-process* en anglais). Il consiste en une attaque par l'acide sulfurique des roches phosphatées. Les phosphates, sous la forme d'apatite (hydroxo, fluoruro ou chlorapatite), de formule brute $XCa_5(PO_4)_3$ avec $X=Cl, F, OH$, sont alors convertis en acide phosphorique tandis que le calcium présent dans l'apatite réagit avec les sulfates en solution pour former du gypse $CaSO_4$ (appelé phosphogypse). La solution contenant l'acide phosphorique contient alors de nombreuses impuretés²⁶ telles que des anions inorganiques non métalliques comme les fluorures, les sulfates ou les chlorures. Ce jus de lixiviation contient également des impuretés métalliques telles que le fer ou le titane pouvant respectivement atteindre des teneurs supérieures²⁷ à 10 et 1 $g.kg^{-1}$, ou des métaux lourds comme l'arsenic ou le cadmium présents tous deux à des teneurs de plusieurs dizaines de milligrammes par litre^{28,29}. Afin d'obtenir un acide qui présente les spécifications requises pour l'application souhaitée (engrais, additifs alimentaires, acide pour l'industrie pharmaceutique ou l'électronique), différents procédés de purification peuvent être mis en œuvre. D'une manière générale, ces procédés exploitent des phénomènes de partage liquide-liquide^{30,31}, de chélation^{32,33}, de précipitation³⁴ ou d'adsorption des métaux³⁵⁻³⁹, avec parfois le souhait de valoriser certaines impuretés comme les terres rares^{31,39-42} ou l'uranium^{43,44}.

La technique la plus utilisée à ce jour pour purifier l'acide phosphorique demeure l'extraction liquide-liquide. Dans tous les cas, lors de cette étape, le lixiviat obtenu par voie humide est mis en contact avec un solvant d'extraction organique, mais cette opération peut avoir deux objectifs très différents : (i) extraire sélectivement l'acide phosphorique en laissant le plus possible les impuretés

dans le raffinat⁴⁵, (ii) extraire le plus possible d'impuretés (au moins les plus gênantes) de manière à laisser dans le raffinat un acide phosphorique purifié. Cette dernière voie a fait l'objet de nombreux développements, notamment pour récupérer l'uranium extrait^{42-44,46-48}.

Cependant, la grande majorité des procédés d'extraction liquide-liquide mis en œuvre actuellement à l'échelle industrielle vise à extraire sélectivement l'acide phosphorique tout en limitant la co-extraction des impuretés.

S'agissant de l'extraction sélective de l'acide phosphorique [voie (i)], différents systèmes d'extraction ont été proposés comme les alcools aliphatiques^{49,50}, le Cyanex 923 (composé d'oxydes d'organophosphines)⁵¹, le méthylisobutylcétone (ou MIBK)²⁶ le phosphate de tributyle (ou TBP)⁵² ou encore des mélanges de MIBK et de TBP^{30,53}. Une comparaison des avantages et inconvénients de ces différents systèmes est disponible dans la thèse de Mariana C. Assunção²⁷.

L'entreprise Prayon, spécialisée dans la fabrication de produits phosphatés, a développé un procédé permettant de purifier l'acide phosphorique obtenu par voie humide. Après plusieurs étapes de traitements minéralurgiques telles que la concentration par séparation gravimétrique ou par flottation, les roches phosphatées sont lixiviées, comme dit plus haut, par l'acide sulfurique.

Plusieurs prétraitements comme la désarséniation, la désulfatation ou l'oxydation de l'acide phosphorique sont réalisés avant de passer à l'étape d'extraction liquide-liquide. Dans le procédé Prayon, le solvant d'extraction utilisé est un mélange de TBP (10%) et d'éther diisopropylique (DiPE) (90%).

Ce solvant permet d'obtenir un acide phosphorique largement débarrassé de la plupart des impuretés initiales comme le magnésium, le fer ou l'aluminium présents respectivement à des concentrations de l'ordre de 3,5; 10 et 15 g.kg⁻¹ dans le jus d'entrée de l'unité d'extraction liquide-liquide. Néanmoins, selon la composition du jus d'entrée du procédé, il peut arriver que certains éléments comme le titane soient toujours présents à des concentrations trop élevées dans l'acide phosphorique après l'étape d'extraction liquide-liquide. Des opérations supplémentaires comme la « détitanisation » qui consiste à laver à la soude la phase organique chargée en acide phosphorique doivent donc être mises en œuvre. Ces opérations supplémentaires augmentent ainsi la complexité et donc le coût global du procédé de production d'acide phosphorique purifié.

A ce jour, le mécanisme de co-extraction du titane dans la phase organique lors du procédé de purification est méconnu. Pour mieux l'appréhender, il est nécessaire de connaître la spéciation de ce métal dans l'acide phosphorique concentré, ce qui constitue le fil conducteur du présent travail de thèse.

La spéciation du titane(IV) en milieu aqueux acide a fait l'objet d'un grand nombre d'études. Ainsi, selon les milieux étudiés, non ou peu complexants^{54,55} (comme $\text{HClO}_4/\text{ClO}_4^-$ ou $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$) ou complexants^{56,57} diverses espèces sont mentionnées dans la littérature (complexes aquo ou leurs formes hydrolysées, complexes chlorure ou sulfate, *etc.*). Ceux-ci existent soit sous forme mononucléaire^{55,58} soit sous forme polynucléaire (polyoxotitanate)^{59,60}. En ce qui concerne plus spécifiquement le milieu phosphorique, les études sont peu nombreuses et aboutissent le plus souvent à des conclusions divergentes⁶¹⁻⁶³, probablement en raison des difficultés expérimentales pour les caractériser.

Parmi les différentes techniques disponibles, la spectroscopie UV-Visible qui repose sur les propriétés de transfert de charge associées à la formation de complexes devrait être suffisamment sensible pour différencier les différentes formes du titane(IV) dans les solutions d'acide phosphorique que nous souhaitons étudier. Le changement de l'environnement chimique du phosphore lors de la complexation du titane(IV) est également une donnée clé qui peut être étudiée par spectroscopie RMN du phosphore ^{31}P ^{64,65}. Enfin, le manque de données structurales pourrait être comblé par une étude utilisant les techniques de spectroscopie par absorption des rayons X^{66,67}.

D'autres méthodes telles que la potentiométrie⁶², les spectroscopies Raman^{68,69} et Infra-rouge⁷⁰, semblent inadaptées au vue des fortes concentrations en acide phosphorique considérées ($> 8 \text{ mol.L}^{-1}$). De nombreux auteurs ont caractérisé la spéciation du titane(IV) en réalisant des mesures de solubilité^{56,71,72}. L'interprétation de ces données par la régression de modèles numériques se fonde cependant sur des hypothèses concernant le type d'espèces présentes en solution, ce qui rend cette technique inadaptée dans le cadre de cette thèse.

Notre examen de la littérature met également en évidence un intérêt croissant pour les approches théoriques fondées sur des techniques de modélisation moléculaire comme les calculs de dynamique moléculaire^{73,74}, de prédiction d'énergie d'excitation par TD-DFT⁷⁵⁻⁷⁷ (théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps), *etc.*

De fait, le défi à relever est double. D'une part il s'agit de déterminer la nature des complexes de titane(IV) en identifiant les liaisons formées entre le titane(IV) et l'acide phosphorique ou ses formes plus ou moins dissociées et leur stœchiométrie et, d'autre part, à évaluer le degré de nucléarité de ces complexes (mononucléaires, dinucléaires, polynucléaires). Pour y parvenir, la stratégie adoptée ici consiste en une étude expérimentale couplée à des calculs de modélisation moléculaire et en l'élaboration de modèles numériques pour l'interprétation de jeux de données spectraux afin d'obtenir des informations quantitatives sur cette spéciation.

Ce manuscrit, articulé en quatre Chapitres, présente les résultats des travaux entrepris lors de cette thèse de doctorat pour caractériser la spéciation du titane(IV) dans l'acide phosphorique concentré.

Le premier Chapitre permet au lecteur de se familiariser avec cette thématique en présentant l'état de l'art sur la spéciation du titane(IV) en milieu aqueux acide en présence ou non d'agents complexants. La formation d'espèces polynucléaires et de phases solides de phosphate de titane y est également discutée au regard de la littérature.

Le deuxième Chapitre présente une étude qualitative de la spéciation du titane(IV) par spectroscopie par résonance magnétique nucléaire du phosphore 31 (RMN ^{31}P) et par spectroscopie UV-Visible. La combinaison des informations provenant de l'étude spectroscopique et de calculs reposant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) ont permis de calculer des énergies d'excitation de complexes de titane(IV) en phase aqueuse et de montrer la présence d'espèces polynucléaires en solution.

Le troisième Chapitre présente une étude de la structure des espèces de titane(IV) complexées par l'acide phosphorique en combinant des techniques expérimentales (mesure des temps de relaxation par RMN ^{31}P et spectroscopie d'absorption des rayons X) à des techniques de modélisation moléculaire (dynamique moléculaire et calculs par la théorie de la fonctionnelle de la densité).

Enfin, le quatrième et dernier Chapitre propose une analyse quantitative de cette spéciation en exploitant un jeu de données spectrales UV-Visible par des méthodes chimiométriques. L'analyse de la répartition des espèces en utilisant des modèles numériques a permis de suggérer plusieurs équilibres de formation de ces espèces.

Chapitre 1 Étude bibliographique de la spéciation du titane

Au cours de cet état de l'art, la spéciation du titane(IV) dans divers milieux sera examinée à la lumière des différents travaux ayant pu être identifiés. Afin d'illustrer les réactions de complexation décrites dans la littérature, différentes constantes de stabilité et d'équilibre seront mentionnées dans ce travail. Selon la définition du livre d'or de l'IUPAC^a (Union internationale de chimie pure et appliquée), une constante d'équilibre est une quantité qui s'exprime sous la forme générale $K = \prod_B x_B^{\nu_B}$ où x_B peut désigner, dans le cas d'équilibres en phase aqueuse, une activité ou une concentration à l'équilibre d'un des produits ou réactifs de l'équilibre en jeu. Le nombre ν_B désigne quant à lui la stœchiométrie positive ou négative dans le cas respectivement des produits et réactifs. Cette définition laisse la possibilité d'exprimer des constantes d'équilibres apparentes dimensionnelles par un rapport des concentrations à l'équilibre, par exemple^b. Afin d'obtenir des expressions plus lisibles, nous serons amenés à exprimer le logarithme de certaines de ces constantes. Nous avons ainsi fait le choix d'exprimer ces constantes sous une forme adimensionnelle, en divisant les quantités obtenues par une concentration de référence, e.g. 1 mol.L⁻¹ ou 1 mol.kg⁻¹ pour une constante exprimée respectivement dans l'échelle des molarités et molalités.

1. États d'oxydation du titane

Le titane est un métal de transition léger que l'on peut trouver à une abondance moyenne de 0,6% dans la croûte terrestre⁷⁸. Il est présent principalement sous la forme de deux minéraux : l'ilménite de formule brute FeTiO₃ et le rutile composé majoritairement de dioxyde de titane TiO₂.

Le titane métallique (environ 220 000 tonnes produites en 2017⁷⁹) peut être élaboré à l'aide du procédé développé par le Dr. Kroll (**Figure 1**) impliquant une réduction du tétrachlorure de titane(IV) par le magnésium⁸⁰. La phase stable du titane métallique à température ambiante est le titane alpha, relativement ductile, qui cristallise dans le groupe d'espace C6/mmc. En présence d'oxygène, il se forme une couche d'oxyde (TiO₂) à la surface de celui-ci, caractérisée par une forte

^a *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book*, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, Version 2.3.3, 2014.

^b J. Quílez-Pardo, *International Journal of Physics & Chemistry Education*, 2019, **11**, 73–83.

résistance à la corrosion acide. Ce sont d'ailleurs ces propriétés de ductilité et de résistance chimique qui confèrent au titane des avantages pour la préparation de prothèses médicales.

L'élément titane, dont le numéro atomique est 22, appartient au même groupe que le zirconium, l'hafnium et le rutherfordium. Sa configuration électronique est la suivante : $[\text{Ar}]4s^23d^2$. Ses énergies d'ionisation successives sont de : 6,86 eV, 13,58 eV, 27,49 eV, 43,27 eV et 99,3 eV, impliquant que l'état d'oxydation +IV est le plus couramment retrouvé, par exemple dans TiO_2 .



Figure 1 : Dr. Kroll au centre de recherche d'Albany (USA)⁸¹.

Néanmoins, le titane peut exister en solution aux degrés d'oxydation +II (Ti^{2+}), +III (Ti^{3+}), voire +VI (TiO_2^{2+}) décrits dans les diagrammes potentiels-pH établis par Pourbaix⁸² (**Figure 2**). Les ions TiO_2^{2+} (ion pertitanyle) et le composé $\text{TiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont peu stables et leurs propriétés sont encore mal connues. Il est à noter que la réaction entre l'eau oxygénée et le titane(IV) conduit à la formation de l'ion TiO_2^{2+} , mais celui-ci serait en réalité l'ion peroxotitanate dans lequel le titane se trouverait au degré d'oxydation +IV^{83,84}. Il est aussi à souligner que les conditions dans lesquelles les ions pertitanyle et/ou peroxotitanate se forment écartent la possibilité de les trouver dans les solutions d'acide phosphorique qui nous intéressent dans le présent travail.

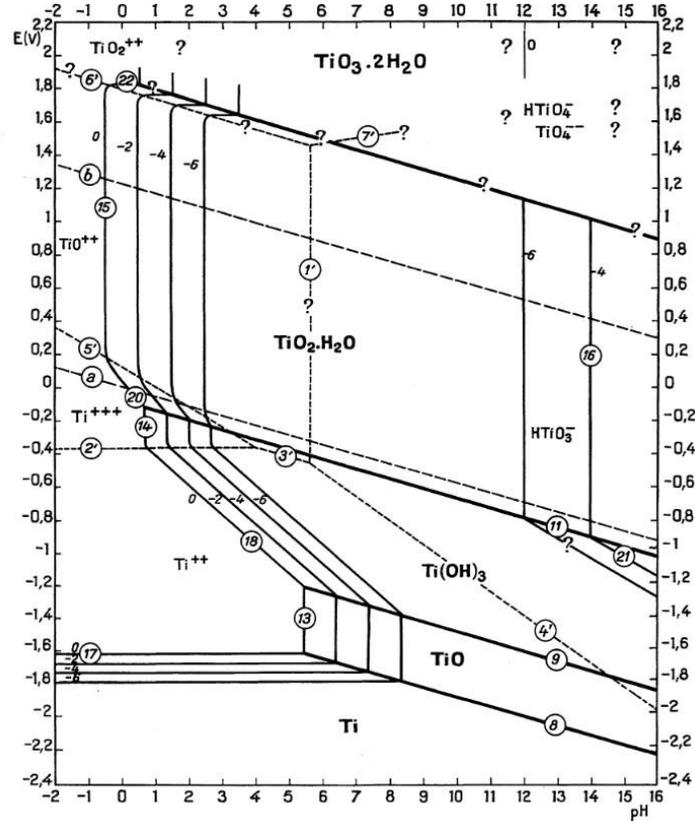


Figure 2 : Diagramme potentiel-pH du titane en solution à 25 °C (potentiels redox mesurés par rapport à une électrode normale à hydrogène)⁸². Les frontières représentées par des lignes parallèles légendées 0, -2, -4 et -6 correspondent à des concentrations en titane en solution respectivement égales à 1, 10^{-2} , 10^{-4} et 10^{-6} mol.L⁻¹.

La chimie du titane est assez variée^{78,85} puisqu'il est possible de préparer un grand nombre de composés tels que des hydrures, des halogénures (di⁸⁶, tri⁸⁷ et tétra⁸⁸-) et des oxohalogénures⁸⁹⁻⁹¹ dans lesquels le titane est présent sous différents états d'oxydation. Le tétrachlorure de titane(IV) revêt d'ailleurs une importance industrielle toute particulière puisqu'il est associé à la production historique des catalyseurs de Ziegler-Natta⁹².

De nombreux autres composés ont été synthétisés durant la seconde moitié du XX^{ème} siècle dont des carbures⁹³, sulfures⁹⁴, phosphures⁹⁵, etc. La synthèse d'une grande variété d'alcoolates de titane(IV) à partir du tétrachlorure de titane(IV)⁹⁶ est également d'une importance capitale puisque son hydrolyse par ajout d'acides organiques dans des conditions de température et de teneur en eau contrôlées permet de générer des nanoparticules de dioxyde de titane ou encore de réaliser des dépôts de couches minces⁹⁷.

Le titane au degré d'oxydation +III est relativement stable en solution aqueuse. Cependant, il s'oxyde en quelques heures en titane(IV) en présence d'oxygène. Sa forme aquo, $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, nommée ion titaneux présente une couleur bleue-violette. A l'état solide, on retrouve Ti(III) par exemple dans l'oxyde Ti_2O_3 . Le potentiel standard du couple $\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}$ est égal à 0,1 V/ENH. Ainsi, il est possible dans certains milieux relativement réducteurs d'avoir une réaction d'oxydo-réduction conduisant à la formation de titane(III).

Enfin, le titane à l'état d'oxydation +II est constitutif de l'oxyde TiO et peut être trouvé en solution de couleur verte sous la forme d'ions Ti^{2+} . Le potentiel standard du couple $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$ est de -0,368 V/ENH, rendant donc l'oxydation du titane(II) en solution très favorable. Enfin le potentiel standard du couple Ti^{2+}/Ti est de -1,63 V/ENH.

Outre les espèces décrites ci-dessus, l'examen du diagramme de Pourbaix (**Figure 2**) suggère l'existence d'autres espèces comme les différents oxydes et hydroxydes de titane à des valeurs de pH plus élevées, appelés parfois acides titaniques.

Les ions TiO^{2+} qui existent en milieu acide et dans lesquels le titane est présent au degré d'oxydation +IV sont appelés ions « titanyle » par analogie avec l'ion vanadyle. La prédominance de cette forme en solution sera discutée dans la suite de cet état de l'art.

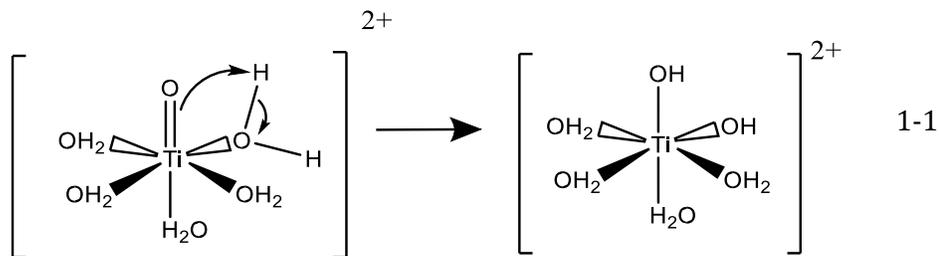
Bien que quelques espèces de titane(III) soient mentionnées, l'étude bibliographique se focalisera sur l'état d'oxydation +IV, largement favorisé en solution en l'absence de réducteurs ou d'oxydants forts. Cependant, les équations de Nernst utilisées pour établir le diagramme potentiel-pH du titane, et donc les équilibres d'oxydo-réduction mis en jeu, peuvent être très différentes selon le milieu étudié.

Dans notre cas la présence d'ions phosphate à concentrations très élevées peut modifier les potentiels redox du fait de phénomènes de complexation ou à cause de la variation de l'activité d'eau (par exemple $a_w = 0,47$ à $10 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$)⁹⁸, ce qui pourrait éventuellement conduire à la présence de titane à l'état d'oxydation +III dans les solutions étudiées.

2. Spéciation du titane(IV) en milieu aqueux acide

2.1. Spéciation du titane(IV) en milieu aqueux acide non complexant

Le titane(IV) en solution (par exemple à partir de TiCl_4) subit une hydrolyse spontanée, comportement classique des cations métalliques tétravalents dû à une charge formelle élevée⁹⁹. Comme cela a été mentionné précédemment, la forme du titane(IV) en solution est l'ion titanyle TiO^{2+} (représenté sous sa forme hydratée sur la partie gauche de l'équation 1-1)⁶⁰. Cependant, d'autres études^{56,99,100} considèrent plutôt la réaction suivante conduisant à la formation de $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ à la place de TiO^{2+} :



En réalité, il semblerait que ces deux espèces soient en équilibre. Cela a notamment été mentionné par Jolivet et Henry⁹⁹. Bien que pour la majorité des auteurs ayant étudié la répartition des espèces mononucléaires de titane(IV) ont conclu que la liaison $\text{Ti}=\text{O}$ n'est stabilisée qu'en présence d'agents complexants (comme en présence de dimethylsulfoxyde¹⁰¹), d'autres auteurs comme Grätzel *et al.*⁶⁸ ont apporté des preuves de la présence de liaisons $\text{Ti}=\text{O}$ dans les espèces de titane(IV) libre en solution acide. Dans cette étude, les spectres Raman de solutions d'acide perchlorique ($\sim 2 \text{ mol.L}^{-1}$) et d'acide chlorhydrique ($\sim 2 \text{ mol.L}^{-1}$) contenant du titane(IV) ($\sim 0,08 \text{ mol.L}^{-1}$) ont été enregistrés. Un pic en milieu chlorhydrique et un épaulement en milieu perchlorique à 975 cm^{-1} ont été observés et associés à la présence de la liaison $\text{Ti}=\text{O}$ au sein des espèces de titane(IV) présentes en solution.

Il est à noter que des études plus récentes par spectroscopie Raman semblent montrer la présence en solution aqueuse de polyoxométalates tels que des polytungstates¹⁰², des polyvanadates ou des polyniobates¹⁰³ puisque des pics situés entre $900\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux fréquences

de vibration des liaisons M-O où M est un métal et O un oxygène engagés dans un pont M-O-M au sein d'espèces polynucléaires ont été observés.

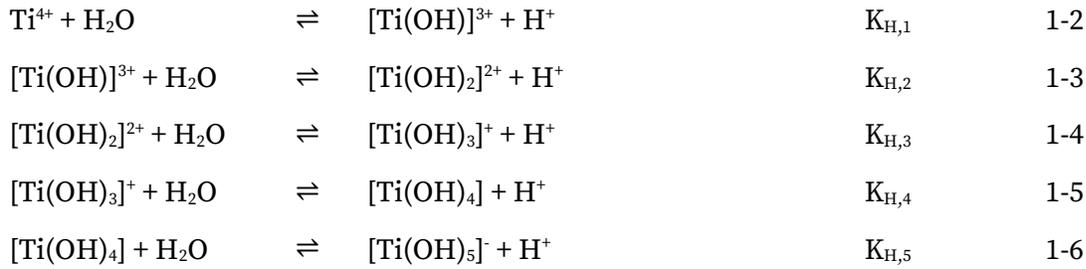
Le pic détecté par spectroscopie Raman à 975 cm^{-1} pour le titane(IV) pourrait ainsi correspondre à la vibration d'une liaison Ti-O au sein d'une espèce de titane(IV) polynucléaire dont l'existence sera discutée dans ce manuscrit (partie 5 du Chapitre 1). Il est également possible que le pouvoir complexant des ions chlorure participe à la formation d'ions chlorure de titanyle en solution comme cela est le cas en présence d'ions sulfate. La présence de ces types de complexes fera l'objet d'une discussion dans l'état de l'art traitant de la spéciation en milieu acide complexant (partie 2.2.1 du Chapitre 1).

Dans la littérature, on trouve cependant les deux écritures suivantes pour le cation divalent du titane(IV) en solution : $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ ou bien TiO^{2+} . De même, pour des degrés d'hydrolyse supérieurs, l'espèce $[\text{Ti}(\text{OH})_5]^-$ est parfois nommée dans la littérature sous la formule HTiO_3^- .

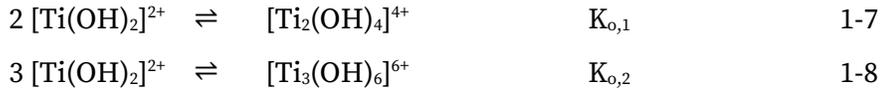
Généralement, pour le titane comme pour d'autres métaux, la spéciation du titane(IV) libre plus ou moins hydrolysé est étudiée en milieu perchlorique. L'ion perchlorate (ClO_4^-) étant peu complexant¹⁰⁴, il permet de faire varier le pH sans ajouter des anions susceptibles de modifier la spéciation. Cette spéciation en milieu aqueux a été étudiée dans la littérature pour caractériser les espèces qui se forment lors de la dissolution d'oxyde de titane(IV). Ceci est utile pour prédire la résistance à la corrosion, ou bien l'assimilation dans le corps de nanoparticules de dioxyde de titane(IV). Plusieurs études ont été menées pour déterminer les constantes d'équilibres des différentes espèces mises en jeu^{55,56,72,100,105-107}.

Bien que les publications s'accordent plus ou moins sur le fait que l'espèce de titane(IV) la plus stable en milieu aqueux acide ($\text{pH} < 3$) soit le cation divalent $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$, les constantes de protonation de cette espèce varient d'une publication à l'autre et les auteurs sont en désaccord sur les espèces majoritaires en milieu proche de la neutralité ou légèrement basique.

On considère généralement les équilibres suivants ^{55,100}:



Cependant, la forme la plus acide du titane(IV) prise en compte est le plus souvent $[Ti(OH)]^{3+}$. Dans certains cas, les équilibres d'oligomérisation suivants sont également considérés¹⁰⁸ :



Les informations concernant ces équilibres oligomériques seront discutées plus tard dans la partie 5 du Chapitre 1 portant sur la formation des polyxotitanates.

La spéciation des espèces mononucléaires du titane(IV) en solution a été étudiée par différentes techniques. Une des premières approches fût celle de Liberti *et al.*⁵⁵ qui ont déterminé les constantes des équilibres en mettant en contact une phase aqueuse contenant du titane(IV) en présence de perchlorates avec une phase organique composée de 8-hydroxyquinoline diluée dans du chloroforme ou de la 2-thényltrifluoroacétone (TTA) diluée dans du benzène. L'influence du pH (de 0 à 4) à force ionique constante ($0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ClO}_4^-$) sur le coefficient de distribution du titane(IV) a été étudiée. Cette méthode a montré que $Ti(OH)^{3+}$ est l'espèce majoritaire pour des valeurs de pH comprises entre 0 et 1,7 puis $Ti(OH)_2^{2+}$ entre 1,7 et 2,2, et enfin $Ti(OH)_4$ pour des pH supérieurs à 2,2. La **Figure 3** montre le diagramme de spéciation publié par ces auteurs. Dans cette étude, l'ion monohydroxylé $Ti(OH)^{3+}$ est largement prédominant jusqu'à un pH de 1,5 contrairement à ce que nous pouvons déduire du diagramme potentiel-pH de la **Figure 2** qui fait état de la présence majoritaire de l'ion titanyle (que l'on peut supposer être $Ti(OH)_2^{2+}$).

Comme ce diagramme ne présente pas d'équilibre avec une phase solide, on ne peut pas le comparer avec la partie du diagramme de Pourbaix sur laquelle le dioxyde de titane hydraté est prédominant, qui peut néanmoins être assimilé à une phase $Ti(OH)_4$ condensée.

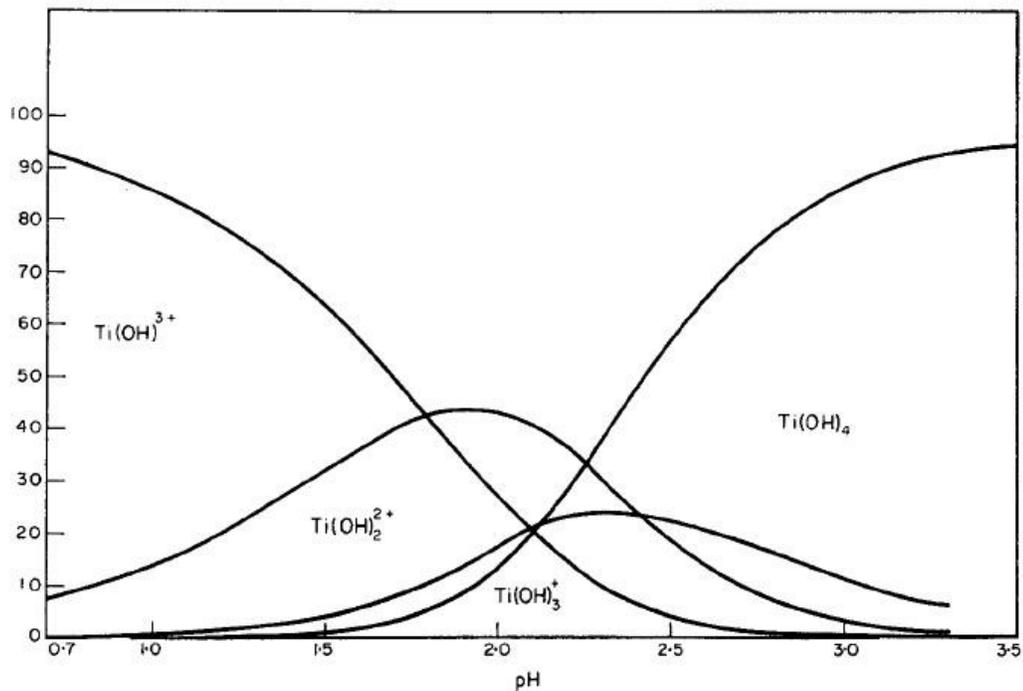


Figure 3 : Spéciation du titane(IV) (pourcentage) en milieu aqueux perchlorique déduite par extraction liquide-liquide à 25 °C (force ionique maintenue constante fixée par NaClO_4 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) selon Liberti et al.⁵⁵.

D'autres méthodes ont été utilisées pour étudier l'hydrolyse du titane(IV) libre en milieu perchlorique^{54,109}. Par exemple, Sugimoto *et al.*⁵⁴ ont enregistré les spectres UV-Visible (**Figure 4**) de solutions préparées à partir d'un précipité d'hydroxyde de titane(IV) dissous dans de l'acide perchlorique (de façon à atteindre une concentration totale $[\text{Ti(IV)}]=1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) dont le pH a été ajusté pour qu'il varie entre 0,8 et 9,31 à l'aide d'hydroxyde de sodium et d'acide perchlorique (force ionique de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). On peut voir sur cette Figure qu'un pic de plus en plus intense apparaît vers 250 nm lorsque le pH augmente de 0,8 à 3,3.

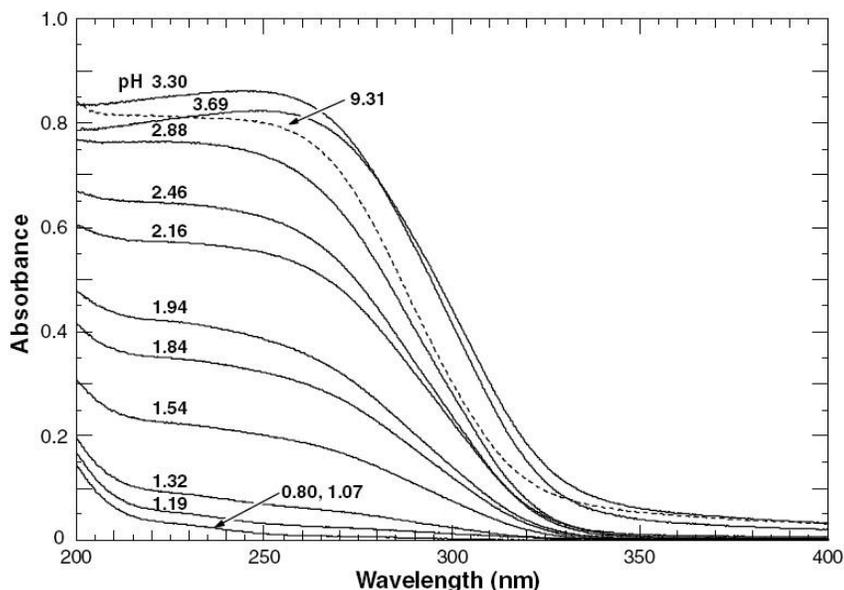


Figure 4 : Spectres UV pour des solutions de titane(IV) ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) dans l'acide perchlorique obtenus à différents pH par Sugimoto *et al.*⁵⁴.

Les auteurs de cette étude ont considéré que parmi les espèces susceptibles d'exister en solution, *i.e.* hydroxydes de titane $\text{Ti(OH)}_n^{(4-n)+}$ avec $n=2, 3$ ou 4 , seule Ti(OH)_2^{2+} existerait tant que le pH est inférieur à $1,2$. Ceci leur a permis de déterminer les coefficients d'extinction molaire (ϵ) de cette dernière forme hydroxylée pour différentes longueurs d'onde (par exemple $\epsilon=64 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 260 nm) et du Ti(OH)_3^+ (par exemple $\epsilon=7270 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 260 nm), et de tracer le diagramme de spéciation des espèces considérées dans les équations 1-4 et 1-5 (**Figure 5**).

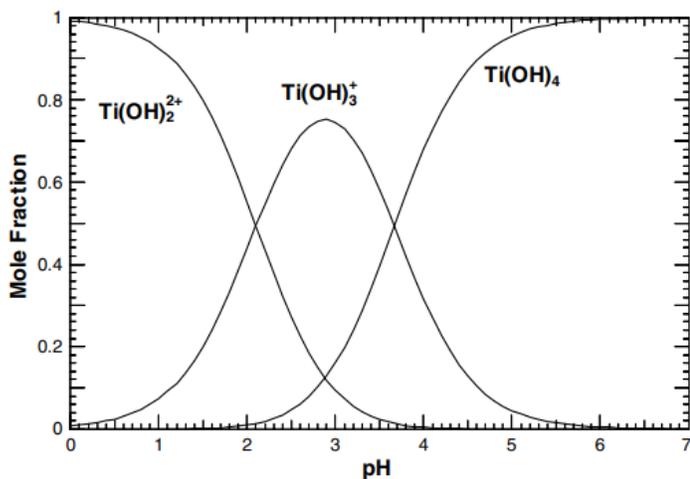


Figure 5 : Diagramme de spéciation des espèces du titane(IV) (Ti(OH)_2^{2+} , Ti(OH)_3^+) en fonction du pH (à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ pour une force ionique de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) déterminé par Sugimoto *et al.*⁵⁴ à partir des constantes calculées pour une concentration totale en titane $[\text{Ti}]_{\text{tot}}=1,25 \text{ mmol.L}^{-1}$.

La méthode classique pour étudier les équilibres des espèces mononucléaires est la mesure de la concentration totale en titane en solution lors de la dissolution de dioxyde de titane(IV) dans différents milieux. La dépendance de la concentration en solution en fonction du pH donne des informations précieuses sur les différents équilibres conduisant aux différentes formes d'hydroxyde de titane(IV) et les constantes d'équilibre correspondantes.

Shkol'nikov *et al.*¹⁰⁹ ont pu montrer que les solubilités des oxydes de titane(IV) sont égales à $2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ pour TiO_2 (taille de particules d'environ 8-19 nm) et $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ pour le TiO_2 amorphe hydraté (taille des particules d'environ 1,6 nm) dans $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide perchlorique. Ceci montre que l'utilisation de cette méthode n'est fiable qu'à condition que les phases solides soient bien définies puisque la mesure de solubilité dépend fortement de la cristallinité, de la morphologie et de la taille des particules.

Cela a notamment été montré par Schmidt *et al.*¹⁰⁰ qui ont calculé des paramètres d'équilibre par mesure de solubilité en mettant en contact des phases solides de dioxyde de titane(IV) présentant différentes cristallinités. Malgré des résultats différents, ils ont calculé la moyenne des constantes des équilibres 1-4 et 1-5 obtenues pour les différentes phases de départ. La **Figure 6** montre le diagramme de spéciation du titane(IV) en milieu aqueux pour des valeurs de pH comprises entre 0 et 14 à une concentration totale en titane de 1 mol.L^{-1} calculé en utilisant le jeu de constante déterminé par Schmidt *et al.*¹⁰⁰.

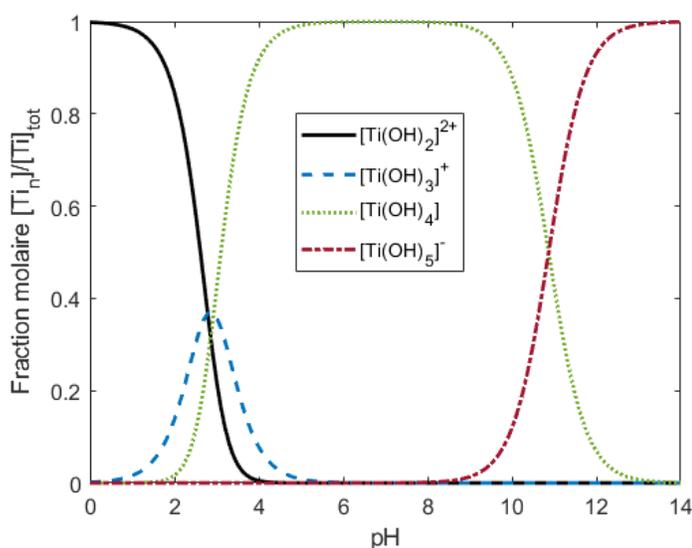


Figure 6 : Diagramme de spéciation des espèces mononucléaires du titane(IV) à 25 °C en fonction du pH déterminé à partir des constantes des équilibres 1-3 à 1-6 (corrigées des effets d'activités par un modèle de Davies et calculées par Schmidt *et al.* pour une force ionique nulle¹⁰⁰). Diagramme tracé pour une concentration totale en titane(IV) $[\text{Ti}]_{\text{tot}}=1 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Les valeurs calculées sont proches de celles mentionnées par Liberti *et al.*⁵⁵. Il est à noter que ces auteurs ont considéré, peut-être un peu hâtivement, les ions chlorure comme non complexant vis-à-vis du titane(IV) puisque les études n'ont pas été réalisées en milieu perchlorique mais en présence de NaCl et en contrôlant le pH soit avec de l'acide chlorhydrique soit avec de l'hydroxyde de sodium.

Contrairement à Liberti *et al.*⁵⁵, le diagramme de spéciation déduit des données de Schmidt *et al.*¹⁰⁰ ne comprend pas de zone où l'on peut retrouver l'espèce monohydroxylée $Ti(OH)^{3+}$.

Des mesures de solubilités à différentes températures réalisées par Ziemniak *et al.*⁷² ont permis de déterminer les enthalpies libres de formation des espèces impliquées dans les équilibres (1-2 à 1-6). En associant ces enthalpies libres de formation avec celles des données déterminées par Vasil'ev *et al.*¹⁰⁵ et par Baes *et al.*¹⁰⁶, il est alors possible de tracer le diagramme de spéciation de la **Figure 7** qui est semblable à celui déterminé par Schmidt *et al.*¹⁰⁰ (**Figure 6**). Dans cette étude de Ziemniak *et al.*, les auteurs ont pu calculer les enthalpies libres de formation pour différents pH variant entre 9,3 et 11,2 en présence de phosphate et d'hydroxyde de sodium ainsi que d'hydroxyde d'ammonium. Pour cela, ils ont considéré les équilibres acido-basiques 1-2 à 1-6 mais également des équilibres de formation de complexes d'hydroxophosphates de titane(IV). Puis les paramètres thermochimiques (enthalpies libres de formation) ont été calculés par une méthode d'optimisation en utilisant un modèle d'équilibres chimiques et les données de solubilité à différentes températures et différentes valeurs de pH. Pour tracer ce diagramme de spéciation, seules les espèces mononucléaires en solution en équilibre avec la phase solide ont été prises en compte. En effet, dans cette étude, comme dans celle de Schmidt *et al.*¹⁰⁰, les espèces polymétalliques ont été ignorées.

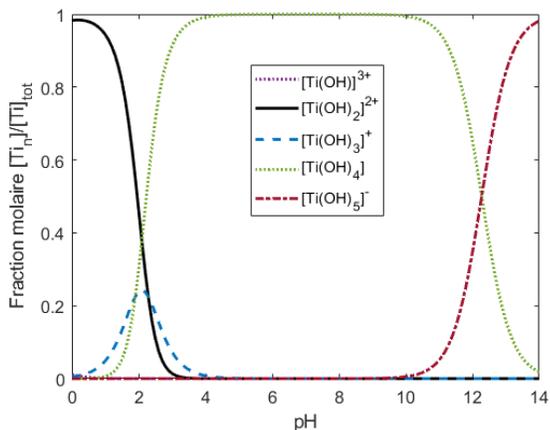


Figure 7 : Diagramme de spéciation des espèces mononucléaires du titane(IV) pour une concentration totale en titane de $[Ti]_{tot}=1 \text{ mmol.L}^{-1}$ en fonction du pH déterminé à partir des enthalpies libres de formation rapportées par Ziemniak *et al.*⁷².

Il est à noter qu'un travail similaire a également été effectué par Knauss *et al.*⁷¹. La solubilité du rutile en milieu nitrique/nitrate pour des pH entre 1 et 13 a été mesurée à des températures élevées (100-300 °C). Les auteurs ont pu réaliser des régressions de leurs données afin de déterminer les constantes des équilibres 1-5 à 1-6. Le modèle extrapolé d'Helgeson¹¹⁰ a été utilisé pour la prise en compte des activités de l'eau et des ions en solution. Néanmoins, l'obtention de constantes de formation négatives a poussé les auteurs à retirer l'espèce $Ti(OH)_2^{2+}$ de leur modèle. Ainsi pour les équilibres 1-5 et 1-6, il a été déterminé que $\log(K_{H,4})$ et $\log(K_{H,5})$ (échelle des molarités) varient respectivement de $2,28 \pm 0,15$ à $-3,31 \pm 1,1$ et de $-10,11 \pm 0,16$ à $-7,43 \pm 1,11$ lorsque la température passe de 100 à 300 °C. Ces valeurs sont à comparer avec celles mentionnées par Pichavant *et al.*⁵⁶ et rassemblées dans le **Tableau 3**. Ce travail de Knauss *et al.*⁷¹ a également permis de conclure à la présence possible d'espèce Na-titanate pour des valeurs élevées de pH sans évoquer de structure ou de stœchiométrie pour ces complexes.

Tableau 3 : Logarithme des constantes d'équilibres pour les réactions d'hydrolyse du titane(IV) en milieu acide issues de différents travaux et rassemblées dans la publication de Pichavant *et al.*⁵⁶. Le lecteur pourra se reporter aux différentes études citées dans ce tableau pour prendre connaissance des conditions expérimentales fixées pour chacune de ces études.

| Reaction d'hydrolyse | Liberti ⁵⁵ | Nabivanets ¹¹¹ | Lobanov ¹¹² | Nazarenko ⁵⁸ | Ziemniak ⁷² | Schmidt ¹⁰⁰ | Janaf database ^{113,114} |
|---|-----------------------|---------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------------|
| $Ti^{4+} (aq.) + H_2O \rightleftharpoons Ti(OH)^{3+} (aq.) + H^+$ | ND | 2,79 | -0,16 | 0,097 | ND | ND | 3,75 |
| $Ti(OH)^{3+} (aq.) + H_2O \rightleftharpoons Ti(OH)_2^{2+} (aq.) + H^+$ | -1,8 | 2,35 | -0,59 | -0,31 | ND | ND | 3,26 |
| $Ti(OH)_2^{2+} (aq.) + H_2O \rightleftharpoons Ti(OH)_3^+ (aq.) + H^+$ | -2,4 | -2,1 | -0,92 | -0,64 | -2,28 | -1,85 | -1,71 |
| $Ti(OH)_3^+ (aq.) + H_2O \rightleftharpoons Ti(OH)_4 (aq.) + H^+$ | -2,1 | -3,37 | 1,05 | -0,96 | -1,9 | -2,95 | -3,07 |

En résumé, l'ion divalent (dihydroxylé ou titanyle) est considéré dans la plupart des cas comme l'espèce prédominante à pH très acide. Pour des pH se rapprochant de la neutralité, les espèces hydroxylées $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$ et $\text{Ti}(\text{OH})_4$ cohabitent mais peuvent être en équilibre avec des formes polynucléaires (octamères, dimères ou tétramères). Pour Jolivet et Henry⁹⁹, la dimérisation de $\text{Ti}(\text{OH})_4$ par la formation de deux ponts hydroxo est la première étape de la nucléation du dioxyde de titane(IV). La formation des espèces polynucléaires en solution sera discutée dans le sous Chapitre 5 de cet état de l'art.

Enfin, il existe une littérature plus récente sur la spéciation du titane(IV) obtenue par des techniques de modélisation moléculaire. Les études de van Sijl *et al.*^{115,116} s'intéressent plus particulièrement à des spéciations dans des milieux non conventionnels, *i.e.* eau supercritique ou conditions au sein des fluides de zones de subduction (caractérisée par une haute température et une haute pression). Néanmoins, des calculs à pression et température ambiantes ont également été réalisés.

Ces auteurs ont utilisé des méthodes de chimie quantique poussée, *i.e.* la dynamique moléculaire de Carr-Parinello par DFT avec une fonctionnelle d'échange corrélation BLYP, ainsi que des optimisations géométriques grâce à une fonctionnelle d'échange corrélation hybride (B3LYP) et une base 6-311++G(d,p). Ils ont ainsi pu observer la structure obtenue en plaçant un atome de titane(IV) et 64 molécules d'eau dans une boîte de 12,5 Å et en utilisant une charge de fond afin de simuler le comportement du titane(IV). Contre toute attente, à température ambiante, un nombre de coordination de 5 a été trouvé pour le titane(IV), contre un nombre de coordination de 6 pour des pressions et températures plus élevées. Deux types de géométrie existeraient pour ce complexe aquo de titane(IV) coordonné cinq fois: une forme trigonale bipyramidale et une forme pyramidale à base carrée. Celles-ci sont représentées dans la **Figure 8**.

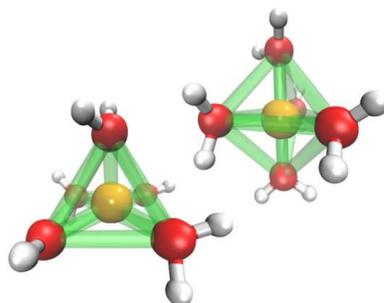


Figure 8 : Représentations des complexes aquo de titane(IV) de symétrie prismatique carrée et trigonale bipyramidale isolés selon les calculs réalisés par Sijl *et al.*¹¹⁵.

Une valeur moyenne de 2,0 Å a été trouvée pour la longueur de la liaison Ti-O au cours de la simulation dans l'étude de 2010¹¹⁵ tandis qu'une différenciation des longueurs de liaison Ti-O calculées grâce à une optimisation géométrique a été obtenue dans l'étude de 2011¹¹⁶ et est résumée dans le **Tableau 4**.

Dans ces études, l'environnement octaédrique du titane(IV) n'a été observé que pour des simulations dans des conditions de pression et température élevées. Cependant, à pression et température ambiantes, ces simulations ne présentent pas non plus des conditions forcément réalistes en termes de réactivité et donc d'échange de ligands, dans la mesure où le système n'est constitué que de molécules d'eau. Ces études permettent néanmoins d'avoir une idée plus claire des longueurs de liaisons Ti-OH₂ dans des complexes aquo du titane(IV) ou dans d'autres types de complexe de titane(IV).

Tableau 4 : Longueurs des liaisons Ti-O dans les complexes coordonnés 5 fois de formule Ti-(H₂O)₅ (optimisation géométrique en phase gaz) par deux méthodes différentes (base 6-311++G(d,p))¹¹⁶.

| Nombre de liaisons pour la longueur associée | B3LYP | MP2 |
|--|-------|-------|
| 1 | 1,919 | 1,903 |
| 2 | 1,974 | 1,950 |
| 2 | 1,978 | 1,975 |
| Charge de Mulliken sur le Ti | 2,087 | 2,649 |

Ces longueurs ont également été déterminées dans d'autres études plus anciennes comme celle de Uudsemaa *et al.*¹¹⁷ ou encore celle de Rotzinger¹¹⁸. Dans ces études, les géométries des complexes aquo du titane(IV) pour différents états d'oxydation ont été déterminées par modélisation moléculaire. Après optimisation géométrique d'un système comprenant un atome de titane avec 6 molécules d'eau coordonnées en symétrie octaédrale, une longueur moyenne de 2,03 Å pour la liaison Ti-O a été déterminée¹¹⁷. Des longueurs plus importantes ont été déduites des calculs pour des complexes de titane à d'autres états d'oxydation, e.g. ~2,2 Å et 2,1 Å respectivement pour des complexes aquo de titane(II) et de titane(III) en solution aqueuse¹¹⁷. Ces résultats sont relativement similaires aux longueurs obtenues pour des complexes aquo de Ti(III) en solution aqueuses (2,11-2,16 Å) déterminées par Rotzinger¹¹⁸ en utilisant des optimisations géométriques à un niveau de théorie Hartree-Fock et CAS-SCF en phase gazeuse. Lors de l'ajout d'une deuxième sphère

d'hydratation autour du complexe octaédral aquo de titane(IV), Uudsemaa *et al.*¹¹⁷ ont trouvé une élongation des longueurs Ti-O passant de 2,17 à 2,19 Å.

Il est à noter que les systèmes modélisés dans ces études théoriques^{116,116-118} correspondent plutôt à une spéciation dans de l'eau pure, et donc dans un milieu très différent de celui qui fait l'objet de cette thèse. La présence d'une structure avec un environnement non octaédrique (comme celle décrite par Van Sijl *et al.*^{115,116}) en sphère de coordination du titane(IV) n'est donc pas attendue pour des milieux plus complexes tels que l'acide phosphorique.

La coordination du titane(IV) a d'ailleurs été étudiée en milieu sulfurique par modélisation moléculaire en utilisant une boîte contenant du titane(IV), des molécules d'acide sulfurique et d'eau. Des trajectoires de dynamique moléculaire ont été générées par des calculs DFT avec une fonctionnelle d'échange corrélation PBE. L'environnement octaédrique du titane(IV) a été conservé tout au long des trajectoires calculées et différents complexes (aquo et sulfate) ont ainsi pu être observés⁷³.

Cette étude a permis d'isoler une géométrie particulière obtenue par des calculs de dynamique moléculaire pour une forme hydrolysée de titane(IV) libre (sans molécule d'acide sulfurique en première sphère de coordination). Cette espèce de formule $\text{TiO}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ est constituée de deux liaisons Ti-OH de 1,9 et 2,1 Å, trois liaisons Ti-OH₂ dont les longueurs varient entre 2,1 et 2,3 Å et une liaison Ti=O dont la longueur est de 1,7 Å.

Cette structure est relativement semblable à celle calculée par DFT par Bock *et al.*¹¹⁹ en réalisant une optimisation géométrique de complexes aquo de titane(IV) à un niveau de théorie élevé (fonctionnelle B3LYP et base 6-31G**). Dans cette étude, des longueurs de liaison Ti-O de 1,7 à 2,1 Å ont été calculées à partir d'une optimisation géométrique d'un système composé d'un atome de titane(IV) et de 18 molécules d'eau. Ces auteurs ont décrit un transfert de trois protons vers la seconde couche d'hydratation représentée par douze des molécules d'eau du système. Ces calculs ont permis de déduire la formule brute suivante pour le complexe : $[\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$.

2.2. Spéciation du titane(IV) en milieu aqueux acide complexant

2.2.1. Complexation du titane(IV) par les ions halogénure (Cl⁻, F⁻)

Une littérature fournie rapporte la formation de complexes de titane(IV) stables par ajout d'ions fluorure ou chlorure. L'examen de cette littérature est à même de nous renseigner sur la réactivité du titane(IV) et sa propension à former des complexes successifs. Ainsi, la formation de plusieurs complexes identifiés comme étant des fluorures de titanyle a notamment été investiguée par Caglioti *et al.*¹²⁰ à l'aide de mesures potentiométriques en présence d'acide perchlorique. Il a été considéré que les ions fluorure réagissent avec TiO²⁺ pour former quatre complexes de formule chimique [TiOF_n]²⁻ⁿ avec n variant de 1 à 4 et dont les constantes de formation (à partir du TiOF⁺) sont rassemblées dans le **Tableau 5**. Outre celles déterminées par Caglioti et al., les constantes de formation de ces quatre complexes (à partir de TiO²⁺) déterminées par Nabivanets sont également mentionnées dans un article de Kelsall *et al.*¹²¹ et compilées dans le **Tableau 6**.

Tableau 5 : Logarithmes des constantes de formation des complexes (échelle des molarités) de fluorure de titane(IV) TiOF_n⁽²⁻ⁿ⁾⁺ à partir du TiOF⁺ déterminées par Caglioti *et al.*¹²⁰ à 25 °C et force ionique maintenue constante : [ClO₄⁻]=3 mol.L⁻¹.

| Équilibre | | Caglioti ¹²⁰ |
|--------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| TiOF ⁺ + F ⁻ | ⇌ TiOF ₂ | 4,35 |
| TiOF ⁺ + 2 F ⁻ | ⇌ TiOF ₃ ⁻ | 8,31 |
| TiOF ⁺ + 3 F ⁻ | ⇌ TiOF ₄ ²⁻ | 12,03 |

Tableau 6 : Logarithmes des constantes de stabilité (échelle des molarités) des complexes de fluorure de titane(IV) TiOF_n⁽²⁻ⁿ⁾⁺ à partir de TiO²⁺ déterminées par Nabivanets et al.^{121,122} à 25 °C (force ionique non mentionnée dans la revue de littérature de Kelsall et al.¹²¹).

| Équilibre | | Nabivanets ^{121,122} |
|--------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| TiO ²⁺ + F ⁻ | ⇌ TiOF ⁺ | 6,65 |
| TiO ²⁺ + 2 F ⁻ | ⇌ TiOF ₂ | 5,09 |
| TiO ²⁺ + 3 F ⁻ | ⇌ TiOF ₃ ⁻ | 4,58 |
| TiO ²⁺ + 4 F ⁻ | ⇌ TiOF ₄ ²⁻ | 4,06 |

De la même manière, la complexation du titane(IV) par les ions chlorure en milieu acide a fait l'objet de diverses investigations. Les constantes de formation des complexes TiOCl_n²⁻ⁿ où n est compris entre 1 et 4 sont rassemblées dans le **Tableau 7**. La formation de ces complexes a été étudiée par différentes méthodes dont la spectroscopie UV-Visible¹⁰⁴ pour une concentration en titane(IV) de 0,05 mol.L⁻¹ et une concentration en NaCl variant de 0 à 0,5 mol.L⁻¹. La constante de stabilité de [Ti(OH)₂Cl₂] calculée dans cette étude est également renseignée dans le **Tableau 7**.

Tableau 7 : Logarithmes des constantes de stabilité (échelle des molarités) des complexes de chlorure de titane(IV) à 25 °C. Le lecteur pourra se reporter à la revue de la littérature de Pichavant *et al.*⁵⁶ et à l'étude de Szilágyi *et al.*¹⁰⁴ pour prendre connaissance des conditions expérimentales fixées pour chacune de ces études.

| | Nabivanets ¹²³ | Szilágyi ¹⁰⁴ |
|--------------------|---------------------------|-------------------------|
| Log β^{Cl_1} | 0,55 | - |
| Log β^{Cl_2} | 0,15 | 1,11 |
| Log β^{Cl_3} | 1,18 | - |
| Log β^{Cl_4} | 2,26 | - |

Il est à noter que des études portant sur la spéciation du titane(IV) libre en solution, comme celle de Schmidt *et al.*¹⁰⁰, Ciavatta *et al.*⁵⁷ ou encore d'Einaga *et al.*^{61,124}, n'ont pas pris en compte la formation de ces complexes de chlorure de titane(IV) malgré la présence d'ions chlorure dans le milieu acide aqueux étudié.

A partir des travaux de Nabivanets *et al.*¹²³, Kelsall *et al.*¹²¹, et Cservenyák *et al.*¹²⁵, le diagramme de spéciation de la **Figure 9** a été établi. Ce diagramme est néanmoins en désaccord avec l'étude plus récente de Szilágyi *et al.*¹⁰⁴ qui indique que l'espèce neutre $TiOCl_2$ est prédominante en solution acide.

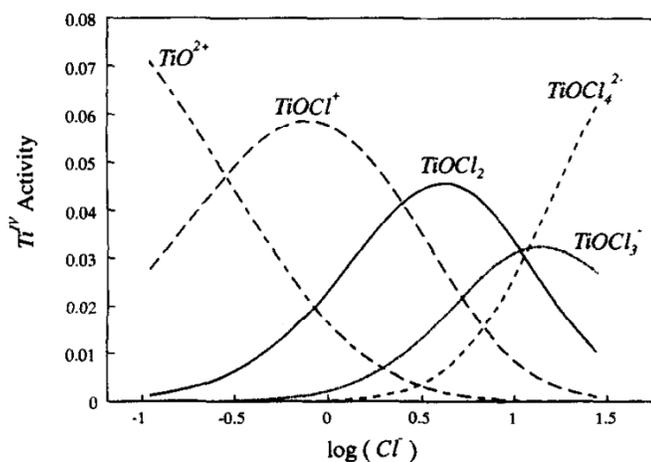


Figure 9 : Diagramme de spéciation des complexes de chlorure de titane(IV) en solution acide établi par Cservenyák¹²⁵ à partir des données de Nabivanets¹²³ et Kelsall¹²¹.

L'étude par spectroscopie UV-Visible réalisée par Szilágyi *et al.* a permis de mettre en évidence la présence du $TiOCl_2$ par la méthode des rapports molaires¹²⁶. Ces auteurs ont fait varier la concentration de chlorure (de 0 à 0,5 mol.L⁻¹) par ajout de NaCl dans une solution contenant du

titane(IV) à une concentration de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ dans de l'acide nitrique à 2 mol.L^{-1} (force ionique maintenue constante). Ils ont ainsi pu identifier une rupture de la pente de l'absorbance à une valeur de rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{Ti(IV)}]$ de 2.

Ces études décrivant la complexation du titane(IV) libre par les ions chlorure et fluorure en milieu acide sont intéressantes car elles font état de modèles de spéciation classiques. Néanmoins les désaccords montrent que même dans l'état des connaissances et techniques actuelles, un modèle de spéciation aussi simple de prime abord (un métal et un ligand à différentes concentrations) peut s'avérer complexe à élaborer du fait du choix des hypothèses qui peuvent être sujettes à controverses. Les constantes de formation évoquées dans le **Tableau 7** constituent une base de réflexion pour la spéciation du titane(IV) en milieu aqueux acide complexant. Cependant, l'interaction entre le titane(IV) libre en solution et les molécules d'acide phosphorique ou les anions (di)hydrogénophosphate est potentiellement très différente de celles décrites ci-dessus.

2.2.2. Complexation du titane(IV) par les ions sulfate (ou hydrogènesulfate)

La spéciation du titane(IV) en milieu sulfate a été étudiée pour différentes valeurs de pH, et plus particulièrement pour des valeurs de pH où la forme hydrogènesulfate est prédominante. Cela représente un grand intérêt pour l'industrie car le dioxyde de titane(IV) est majoritairement produit par hydrolyse thermique du sulfate de titane.

Il est donc très intéressant de comprendre les espèces formées en phase aqueuse pour identifier les précurseurs de la précipitation de TiO_2 , et ainsi mieux contrôler la cinétique de précipitation et les propriétés physicochimiques du solide formé (granulométrie, cristallinité, filtrabilité, *etc.*).

Pichavant *et al.*⁵⁶ ont rassemblé les constantes thermodynamiques de formation des espèces présentes dans le système $Ti(IV)-SO_4-H_2O$ tirées de la littérature (**Tableau 8**). Ces constantes ont été déterminées par chromatographie d'échanges d'ions¹²⁷, spectroscopie FT-Raman^{69,128}, spectroscopie infra-rouge, spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (étude d'un système fer-titane-acide sulfurique)¹⁰⁴.

Tableau 8 : Logarithmes des constantes de complexation du titane(IV) (échelle des molarités) par les anions sulfate et hydrogènesulfate à 25 °C⁵⁶. Les deux constantes pour l'étude de Szilágyi correspondent à deux systèmes différents avec deux sels différents (a) Na_2SO_4 (b) $(NH_4)SO_4$ (ND=Non déterminé). Le lecteur pourra se rapporter aux études mentionnées dans le tableau pour prendre connaissance des conditions expérimentales fixées pour chacune de ces études⁵⁶.

| | | Nabivanets ¹²⁷ | Babko ¹²⁹ | Baillon ⁶⁹ | Szilágyi ¹²⁸ | |
|-------------|------------------------|---------------------------|----------------------|-----------------------|-------------------------|----------|
| SO_4^{2-} | $\log \beta_1^{SO_4}$ | 2,4 | 2,23 | 0,53 | 0,85 (a) | 0,99 (b) |
| | $\log \beta_2^{SO_4}$ | 3,6 | 4,12 | 1,08 | 0,68 (a) | 0,97 (b) |
| | $\log \beta_3^{SO_4}$ | ND | 4,25 | ND | ND | ND |
| HSO_4^- | $\log \beta_1^{HSO_4}$ | 2,15 | ND | 0,04 | ND | ND |
| | $\log \beta_2^{HSO_4}$ | ND | ND | -0,04 | ND | ND |

L'analyse de ces données et de nouvelles mesures de solubilité à 25 °C et 80 °C ont permis à Pichavant *et al.*⁵⁶ de sélectionner un jeu de constantes de formation à partir des données de la littérature. Cela a été rendu possible par une comparaison de leurs valeurs de solubilité à 80 °C avec celles prédites par les différents jeux de données à 80 °C en utilisant deux méthodes d'extrapolation (Helgeson *et al.*¹³⁰ et Ziemniak *et al.*⁷²). Ces constantes d'équilibre d'hydrolyse du titane(IV) et de complexation du cation divalent $Ti(OH)_2^{2+}$ par les ions sulfate sont rassemblées dans le **Tableau 9**.

A notre connaissance, ce jeu de constantes d'équilibre sélectionné par Pichavant *et al.*⁵⁶ demeure le plus récent (2019) dans la littérature. Nous n'avons pas trouvé d'informations

concernant la variation des coefficients d'activité de ces espèces avec l'augmentation de la concentration en acide sulfurique et la variation de l'activité de l'eau ($a_w = 0,74$ pour une solution aqueuse¹³¹ à 30% (m/m) H_2SO_4). Cela étant, il n'a pas été possible d'établir la prédominance de ces espèces pour des solutions modérément concentrées en acide sulfurique ($> 1 \text{ mol.L}^{-1}$).

Tableau 9 : Logarithmes des constantes d'équilibres (à 25 °C, échelle des molarités) déterminées pour les hydrolyses successives du titane(IV) en solution acide et constantes de complexation du cation divalent par les ions sulfate et hydrogènesulfate (sélectionnées par Pichavant *et al.*⁵⁶). Le lecteur pourra se rapporter aux études mentionnées dans le tableau pour prendre connaissance des conditions expérimentales fixées pour chacune de ces études⁵⁶.

| Équilibre | log (K) |
|---|---------|
| $[Ti(OH)]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Ti(OH)_2]^{2+} + H^+$ | 3,26 |
| $[Ti(OH)_2]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Ti(OH)_3]^+ + H^+$ | -1,71 |
| $[Ti(OH)_3]^+ + H_2O \rightleftharpoons [Ti(OH)_4] + H^+$ | -3,07 |
| $[Ti(OH)_2]^{2+} + HSO_4^- \rightleftharpoons [Ti(OH)_2(HSO_4)]^+$ | 0,04 |
| $[Ti(OH)_2]^{2+} + 2 HSO_4^- \rightleftharpoons [Ti(OH)_2(HSO_4)_2]$ | -0,04 |
| $[Ti(OH)_2]^{2+} + SO_4^- \rightleftharpoons [Ti(OH)_2(SO_4)]$ | 0,53 |
| $[Ti(OH)_2]^{2+} + 2 SO_4^- \rightleftharpoons [Ti(OH)_2(SO_4)_2]^{2-}$ | 1,08 |

Cservenyàk *et al.*¹²⁵ se sont fondés sur les valeurs des constantes de stabilité déterminées par Babko *et al.*¹²⁹ et par Nabivanets¹²⁷ pour tracer le diagramme de spéciation du titane(IV) en fonction de la concentration en SO_4^{2-} en solution présenté en **Figure 10**. Pour établir ce diagramme de spéciation, nous n'avons pas pu identifier si les auteurs ont pris en compte le changement d'activité et quelle constante de dissociation de l'hydrogènesulfate en sulfate a été choisie. Ceux-ci indiquent seulement que la prédominance des espèces est la suivante $[TiOSO_4] > [TiO(SO_4)_2^{2-}] > [TiO^{2+}]$ pour une concentration totale en sulfate de 2 mol.L^{-1} pour laquelle ils considèrent que la concentration en sulfate est de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

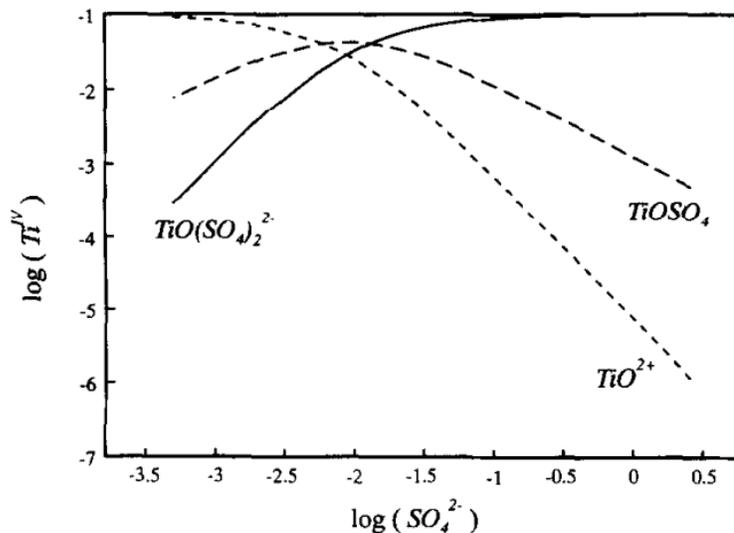


Figure 10 : Diagramme de spéciation de Ti(IV) (en logarithme de la concentration des espèces complexes) en fonction du logarithme de la concentration en sulfate (SO_4^{2-}) à 25 °C selon Cservenyàk *et al.*¹²⁵.

Cservenyàk *et al.*¹²⁵ se sont également intéressés à la complexation du titane(IV) et du titane(III) par les ions sulfate étudiée par spectroscopie UV-Visible. Des solutions contenant du titane(III) ont été préparées et la mesure de l'évolution du spectre UV-Visible en fonction du temps (**Figure 11**) a permis de montrer une oxydation progressive (introduction d'oxygène par barbotage) du titane(III) en un complexe mixte de titane(IV)-titane(III) puis en des formes complexes de Ti(IV). Le spectre associé à l'espèce mixte de titane(IV)-titane(III) présente un maximum d'absorbance situé à environ 500 nm qui n'était pas présent en milieu non complexant pour le titane(IV) (**Figure 4**).

L'augmentation de l'intensité du pic à $\lambda_{max} = 490$ nm traduit la formation du complexe mixte d'état d'oxydation de formule générale $[Ti^{IV}(\mu-O_2)Ti^{III}(SO_4)_q(H^+)_p]^{(2q-3-p)-}$ d'après Cservenyàk *et al.*¹²⁵ selon l'équation 1-10, tandis que la diminution de ce même pic correspond à l'oxydation du sulfate de titane(III) (et du complexe mixte) en sulfate de titane(IV) (équilibre 1-9). Le spectre UV-Visible du titane(IV) en milieu sulfate ne présente donc pas de maximum dans le visible, comme en milieu non complexant. Néanmoins, une augmentation de l'absorbance pour des longueurs d'ondes inférieures à 350 nm est observée, ce qui n'était pas le cas pour des valeurs de pH plus acides en milieu non complexant. Il y a donc bien une modification du spectre UV-Visible liée à la présence d'ions complexants (sulfate).

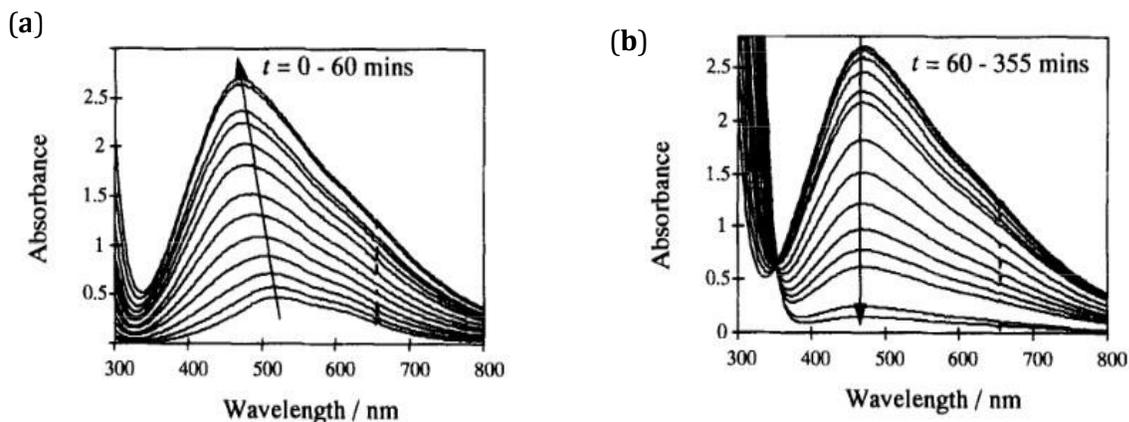
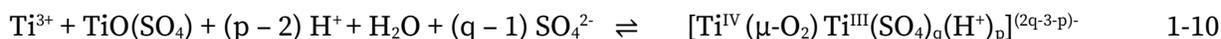
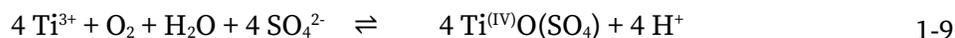


Figure 11 : Évolution du spectre UV-Visible de solutions de titane (114 mmol.L^{-1}) en milieu sulfate (2 mol.L^{-1}) au cours du temps traduisant **(a)** la formation du complexe mixte Ti(III)-Ti(IV) et **(b)** l'oxydation du complexe de titane(III) selon Cservenyák *et al.*¹²⁵.



La constante d'équilibre apparente de la formation de ce complexe mixte K^{**} déduite de l'équation 1-11, où $[\text{Ti}^{\text{IV}}]$ et $[\text{Ti}^{\text{III}}]$ représentent respectivement les concentrations totales à l'équilibre en Ti(IV) et en Ti(III), a été évaluée à 10,8 par un modèle de régression (échelle des molarités).

$$K^{**} = \frac{[\text{Ti}^{\text{IV}} \cdot \text{Ti}^{\text{III}}]}{[\text{Ti}^{\text{IV}}][[\text{Ti}^{\text{III}}]} = 10,8 \quad 1-11$$

Le nombre de sulfates engagés et la charge du complexe mixte détecté dans cette étude n'ont pas pu être déterminés. Néanmoins, l'étude réalisée montre bien qu'une solution en contact avec l'air libre sera pauvre en espèces mixtes titane(III)-titane(IV) et en complexe de titane(III).

D'un point de vue structural, peu d'études se sont intéressées à la géométrie des complexes de sulfate de titane(IV). Cependant, quatre publications apportent des éléments très intéressants concernant les longueurs des liaisons Ti-O présentes au sein de ces complexes mais également sur la géométrie de ceux-ci. La caractérisation de la structure locale du titane(IV) en milieu sulfate a notamment été étudiée par spectroscopie d'absorption des rayons X par Miyanaga *et al.*⁶⁷. Dans cette étude, les spectres XANES et EXAFS de solutions de titane(IV) à $0,75 \text{ mol.L}^{-1}$ dans 4 mol.L^{-1} d'acide sulfurique ont été comparés à ceux obtenus pour le sulfate de titanyle hydraté solide ($\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cristallisé). Le premier point important soulevé par cette étude est la similarité des zones du pré-pic

du spectre XANES. Cela indique une géométrie autour de l'atome de titane très semblable en solution et en phase solide.

La même interprétation pour la zone de spectroscopie EXAFS correspondant à la première sphère de coordination du titane(IV) permet d'affirmer que les longueurs des six liaisons Ti-O de l'environnement octaédrique du titane dans le sulfate de titanyle sont relativement conservées pour le titane(IV) en solution. Cette zone présente ainsi des longueurs de liaisons Ti-O d'environ 2 Å qui correspondent à Ti-OH₂, Ti-O-(Ti) et Ti-O(SO₄). Cette similarité structurale ne s'arrête pas en première sphère puisqu'un pic correspondant à une distance interatomique Ti··Ti de 3,51 Å pour le sulfate de titanyle solide a été détecté dans la transformée de Fourier de son spectre EXAFS. Or, un pic attribué à une longueur de 3,49 Å a été mis en évidence dans le cas du titane(IV) en solution, pouvant correspondre à la formation d'espèces complexes polynucléaires.

Il est à noter que l'épaule du pic correspondant à la première sphère de coordination est légèrement différent pour ces deux transformées de Fourier, mais la résolution ne permet pas de différencier les trois types de liaison Ti-O. Il n'est donc pas possible de proposer une structure pour ce complexe de sulfate de titane(IV).

Malgré tout, l'interprétation des résultats précédents permet de penser que des polytitanates sont potentiellement présents en solution (*cf.* partie 5 du Chapitre 1), que l'environnement octaédrique du titane(IV) est conservé en milieu sulfate et qu'il est relativement semblable à l'environnement bien connu du titane au sein du cristal de TiOSO₄.

Une étude relativement similaire a été réalisée par Lundberg *et al.*¹⁰¹. Ces auteurs ont enregistré le spectre EXAFS et le diffractogramme LAXS (diffusion des rayons X aux grands angles) d'une solution aqueuse de sulfate de titanyle. Trois types de liaisons Ti-O ont été identifiés en analysant les données expérimentales et un bon accord a été trouvé entre ces deux techniques. Quatre liaisons équatoriales d'une longueur de 2,0 Å, et deux longueurs axiales respectivement de 1,6 et 2,2 Å ont été déduites de l'analyse des résultats. La formation d'espèces polynucléaires n'a pas été discutée dans cette étude. Une longueur de 3,51 Å a également été trouvée pour la distance Ti-S entre l'atome de titane absorbant et l'atome de soufre de l'ion sulfate coordonnant le titane.

Cette valeur étant très proche de la distance interatomique Ti··Ti observée dans l'étude de Miyanaga *et al.*⁶⁷, il est possible qu'une des deux interprétations soit erronée et que le signal extrait de la transformée de Fourier du spectre EXAFS corresponde en réalité à la même liaison, voire à une moyenne des deux. Si les distances Ti··Ti et Ti··S sont du même ordre de grandeur cela peut créer une confusion dans l'interprétation des résultats.

La différence la plus importante dans ces deux études est l'identification d'une longueur Ti-O de 1,65 Å par Lundberg *et al.*¹⁰¹. Cette longueur correspond tout à fait à la longueur d'une liaison Ti=O. La comparaison des rétrodiffusions directes et indirectes de la liaison Ti-O-S a conduit ces auteurs à conclure à une coordination en mode monodenté des ions sulfate vis-à-vis de l'atome de titane(IV) central.

Une étude très complète de la formation du dioxyde de titane à partir de solution de titane(IV) dans l'acide sulfurique a également été réalisée par spectroscopie FT-IR et Raman⁷⁰. Bien que les concentrations en titane(IV) dans les solutions considérées sont plus élevées que les concentrations d'intérêt pour le procédé Prayon (>1 mol.L⁻¹), les auteurs évoquent un mécanisme de formation du TiO₂ par une réaction d'olation impliquant des intermédiaires complexes notamment polynucléaires comme ceux représentés dans la **Figure 12**. La formation de ces espèces sera discutée plus en détail ultérieurement (partie 5 du Chapitre 1).

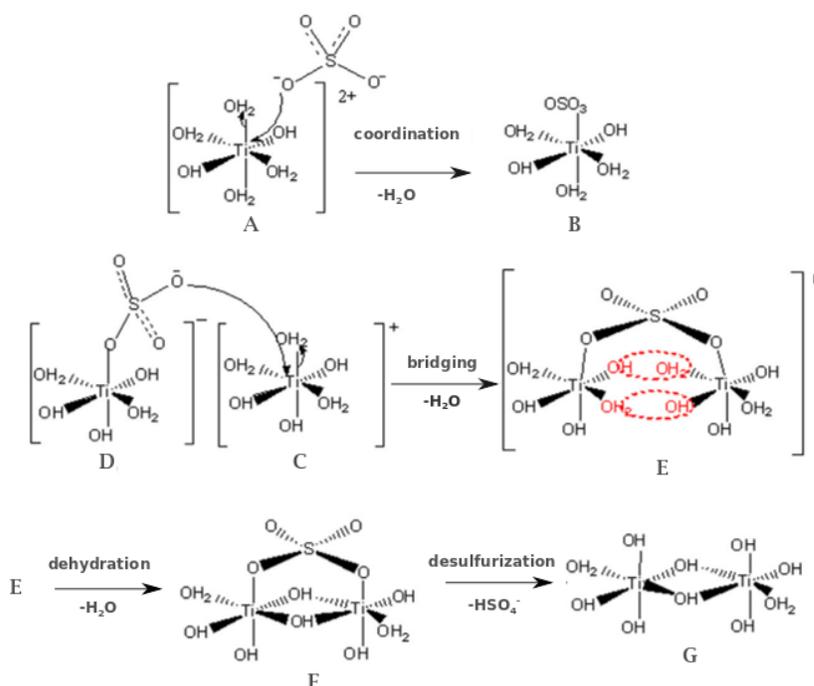


Figure 12 : Mécanismes de complexation du titane(IV) par les ions sulfate conduisant à la formation de complexes polytitanate⁷⁰.

Lors de ces étapes de complexation, un échange de ligand entre une molécule d'eau des ions divalent $Ti(OH)_2(H_2O)_4^{2+}$ et un groupement sulfate a lieu, ce qui conduit ensuite à la formation d'un sulfate pontant entre deux centres de titane(IV). Cette étude est à comparer avec le travail très récent de modélisation moléculaire de complexes de titane(IV) dans l'acide sulfurique⁷³. Dans ce travail,

Choe *et al.* a placé plusieurs atomes de titane(IV) dans une boîte contenant des molécules d'acide sulfurique et d'eau afin de réaliser des calculs par dynamique moléculaire.

Un complexe dinucléaire a été identifié au cours de cette trajectoire, mais avec une structure différente de celle représentée dans la **Figure 12**, *i.e.* un unique pont oxo entre les deux atomes de titane(IV) et une complexation bidenté du groupement sulfate sur un des deux atomes métalliques (**Figure 13**). Un complexe mononucléaire a également été mis en évidence dans cette trajectoire de dynamique moléculaire avec, là aussi, un groupement sulfate coordonné en mode bidenté. Les longueurs des liaisons Ti-O trouvées lors de cette trajectoire sont d'environ 1,8 Å pour les liaisons Ti-OH, 2,0 Å et 2,3 Å pour les liaisons avec le groupement sulfate, et enfin 2,1-2,2 Å pour les liaisons Ti-OH₂. Durant cette simulation, le titane(IV) a conservé sa géométrie octaédrique. Les auteurs précisent aussi que des calculs d'énergie indiquent que la structure décrite par Lundberg *et al.*¹⁰¹ serait plus favorablement formée que l'espèce dinucléaire possédant un unique pont oxo.

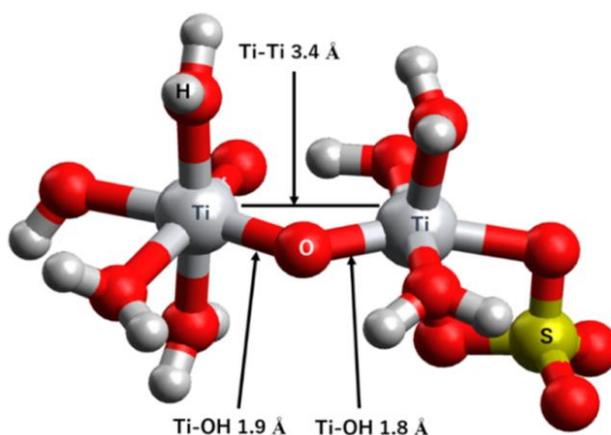


Figure 13 : Structure moléculaire du complexe de sulfate de titane(IV) dinucléaire proposée par Choe *et al.*⁷³.

2.2.3. Complexation du titane(IV) par des ligands organiques en milieu acide

Il est intéressant de s'attarder sur quelques travaux sur la spéciation du titane(IV) en présence d'autres espèces complexantes en milieu aqueux acide. C'est le cas des études concernant la complexation du titane(IV) par les citrates¹³²⁻¹³⁴ pour des pH compris entre 2 et 8. Ces études montrent que dans ce milieu, le titane(IV) est complexé par trois citrates en mode bidenté. La protonation des citrates dépend du pH du milieu. Il est à noter que dans ces complexes, le titane(IV) conserve un mode de coordination octaédrique. La **Figure 14** illustre la structure de tels complexes.

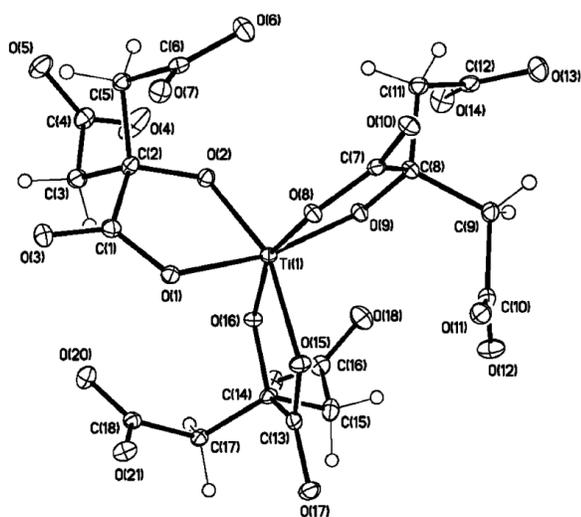
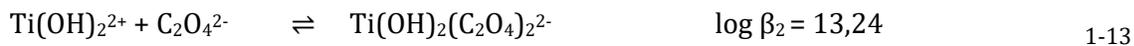


Figure 14 : Représentation ORTEP d'un complexe¹³⁴ de citrate de titane(IV) de formule $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3^{8-}$.

Dans ces conditions, la variation du pH n'a pas induit de variation du mode de coordination. Seule une protonation/déprotonation des fonctions carboxyles disponibles se produit, et ainsi un changement de la charge totale du complexe est observé.

La complexation par les oxalates de l'espèce mononucléaire $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ a également été observée en milieu aqueux à pH acide^{135,136}. Il se forme deux complexes successifs : $\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ et $\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ dont les constantes de formation (échelle des molarités) ont été déterminées par des mesures potentiométriques à 25 °C en milieu perchlorate (force ionique de 0,5 mol.L⁻¹)¹³⁵ :



L'ensemble de ces études sur la complexation du titane(IV) en solution aqueuse par des complexants organiques (occupation des sites de coordination par un atome d'oxygène) montre que le titane(IV) conserve systématiquement un environnement octaédrique en solution acide.

Les groupements hydroxyles présents en coordination du titane(IV) dans les formes hydrolysées du titane(IV) peuvent être échangés par des molécules organiques jusqu'à une occupation complète des six sites de complexation. Par suite, de manière logique, un complexe phosphato de titane(IV) du type $\text{Ti}(\text{H}_n\text{PO}_4)_x$ avec x allant jusqu'à six serait donc envisageable.

La complexation du titane(IV) par des « métalloligands » dérivés du molybdène (ligands hybrides organiques-inorganiques composé ici de 1,4,7-triazacyclononane et de MoO_3) a également été

étudiée en milieu aqueux¹³⁷. Un environnement de coordination du titane(IV) octaédrique a également été identifié. Dans ce complexe, les six sites de coordination sont occupés par des atomes d'oxygène présents dans les « métalloligands ».

Dans la plupart de ces études, les auteurs considèrent que les sites non occupés par les atomes d'oxygène des agents complexants le sont soit par des groupements hydroxyle soit par des molécules d'eau (par exemple en milieu oxalate $\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$). Cependant il existe des cas où une liaison $\text{Ti}=\text{O}$ peut être stabilisée. La spectroscopie d'absorption des rayons X^{101} a permis de montrer que le cation titanyle TiO^{2+} peut exister lors d'une coordination du titane(IV) par certaines molécules solvatantes. Il a été observé que le groupement oxotitane(IV) peut s'entourer de 5 molécules de diméthylsulfoxyde (DMSO) pour former l'ion $[\text{TiO}(\text{dmsO})_5]^{2+}$. Une liaison $\text{Ti}-\text{O}$ de 1,65 Å a en effet été déduite par spectroscopie EXAFS. D'un point de vue structural, la liaison $\text{Ti}-\text{O}$ axiale opposée à la liaison $\text{Ti}=\text{O}$ du groupement titanyle possède une longueur de 2,220 Å, tandis que les liaisons $\text{Ti}-\text{O}$ équatoriales ont une longueur d'environ 2,035 Å.

Bien que la forme du titane(IV) libre en solution (TiO^{2+} , $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$, *etc.*) influence la structure des complexes formés en présence de ligands complexants (par exemple $[\text{TiO}(\text{dmsO})_5]^{2+}$ possédant une liaison $\text{Ti}=\text{O}$ ou $\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ caractérisé par un groupement $\text{Ti}(\text{OH})_2$), ces études montrent également que les groupes hydroxyle peuvent s'échanger. Ainsi, une étude exhaustive de la complexation du titane(IV) par l'acide phosphorique ne devra pas se limiter à considérer des formes de type $\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_n\text{PO}_4)_x$ où $x < 4$, mais devra également envisager la possible conservation d'une liaison $\text{Ti}=\text{O}$ comme cela a été déjà observé pour certains modes de solvation, ou encore à une occupation complète des sites de coordination du titane(IV) par des molécules d'acide phosphorique/ou des ions phosphate .

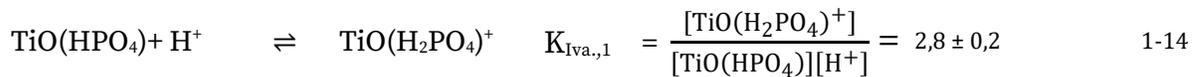
Enfin, les techniques utilisées pour étudier la complexation du titane(IV) par le citrate¹³²⁻¹³⁴, *i.e.* les spectroscopies UV-Visible et RMN, pourraient également être mises en œuvre pour l'étude en milieu phosphorique. En effet, la formation de complexes à transfert de charge avec les citrates implique de fortes réponses en spectroscopie UV-Visible avec des coefficients d'extinction molaire de l'ordre de 7000 mol.L⁻¹.cm⁻¹. De même, ce changement de l'environnement chimique est très facilement observable en RMN ¹³C car les atomes de carbone des ions citrate adjacents aux atomes d'oxygène qui complexent le titane(IV) présentent des déplacements chimiques distincts de ceux observés pour les molécules d'acide citrique libre en solution. Ces deux types d'effets pourraient donc probablement être mis à profit pour étudier la complexation du titane(IV) par l'acide phosphorique en utilisant les spectroscopies RMN ³¹P et UV-Visible.

3. Milieu phosphorique

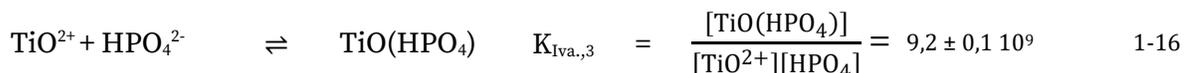
La spéciation du titane(IV) en milieu phosphorique reste à ce jour très peu étudiée. Néanmoins, quelques auteurs s'y sont intéressés pour comprendre la formation des précipités de phosphates de titane(IV) amorphe à partir d'hydroxyde de titane(IV) $[\text{Ti}(\text{OH})_4]$ ou pour comprendre les phénomènes conduisant à la dissolution du dioxyde de titane(IV) en milieu phosphorique.

Les espèces considérées sont généralement des hydrogénophosphates d'hydroxyde de titane(IV) ($\text{Ti}(\text{OH})_2\text{HPO}_4$, $\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HPO}_4)_2^{2-}$) ou encore des hydrogénophosphates de titanyle (TiOHPO_4) dont les constantes de stabilité sont de l'ordre de $\log(\beta)=4,5$ à 10 selon les auteurs^{61,62,138}. Des composés mixtes possédant des groupements hydrogénophosphate et dihydrogénophosphate à différentes stœchiométries ont également été pris en considération par ces auteurs.

Des mesures potentiométriques en milieu perchlorique (force ionique maintenue à 4 mol.L⁻¹ $\text{NaClO}_4/\text{HClO}_4$) ont permis à Ivanenko *et al.*⁶² d'étudier la complexation du titane(III et IV) (concentration totale comprise entre 4 10⁻⁴ et 2 10⁻³ mol.L⁻¹) en milieu phosphorique (concentration en phosphate totale variant de 0,05 à 0,4 mol.L⁻¹). Ces mesures leur ont permis de déterminer la constante d'équilibre (échelle des molarités) $K_{\text{Iva},1}$ de $2,8 \pm 0,2$ entre l'espèce TiOHPO_4 et sa forme dihydrogénophosphate (chargé +1) correspondant à l'équilibre 1-14. Cette constante permet alors de déduire la constante de formation de l'espèce $\text{TiO}(\text{H}_2\text{PO}_4)^+$ à partir du cation TiO^{2+} (correspondant à l'équilibre 1-15).



La constante de stabilité de l'espèce TiOHPO_4 à partir du cation TiO^{2+} a ainsi pu être évaluée à partir de la constante $K_{\text{Iva},2}$ en considérant $\log(K_{\text{Iva},3})=9,96$ pour l'équilibre 1-16:



L'article de Ivanenko *et al.*⁶² fait référence à d'autres travaux indiquant l'existence d'autres complexes de titane(IV) en milieu phosphorique mais ces articles n'ont pas pu être consultés.

Le complexe $\text{TiO}(\text{HPO}_4)$ a également été suggéré en milieu perchlorique ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) en présence d'acide phosphorique ($0,004 - 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) par Gorelov *et al.*¹³⁸. Ces auteurs ont déterminé que le logarithme de la constante de stabilité de $\text{TiO}(\text{HPO}_4)$ dans ces milieux serait (en accord avec Ivanenko *et al.*⁶²) de $\log(K_{\text{Gor}}) = 10,15$ (échelle des molarités). Romanova *et al.*¹³⁹ ont quant à eux proposé la formation d'un complexe de charge également neutre mais sous la forme dihydroxyde ($\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HPO}_4)$) pour des pH compris entre 2 et 5. Un pH supérieur permettrait de former un complexe constitué de deux groupements phosphate, *i.e.* $\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HPO}_4)_2^{2-}$. Selon ces mêmes auteurs, l'absence de précipitation provient de la présence de complexes mononucléaires en solution. Enfin, Ivanenko *et al.*⁶² mentionne l'existence d'une étude spectroscopique de la spéciation du titane(IV) dans l'acide phosphorique. Selon eux, Gorelov *et al.*¹⁴⁰ auraient montré que $\text{Ti}(\text{OH}_2)(\text{HPO}_4)_n^{(2-2n)}$ et $(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_n)_2\text{HPO}_4^{2-2n}$ seraient présents dans de l'acide phosphorique dont la concentration est comprise entre $0,2$ et $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

La constante de stabilité de l'espèce $\text{TiO}(\text{HPO}_4)_{(\text{aq})}$ (équilibre 1-16) a également été déterminée par Komatsu et Einaga⁶¹ en mesurant la concentration totale en phosphate et en titane(IV) dans des solutions en équilibre avec une phase solide constituée selon ces auteurs de $\text{TiO}(\text{HPO}_4)_{(\text{s})}$. Ces mesures ont été réalisées pour des solutions de Ti(IV) (force ionique de $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ fixée par NaCl et HCl) en présence de phosphate (concentration totale de $0,0125$ à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) dont la concentration en proton variait de $0,1$ à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Elles ont permis à ces auteurs de calculer par ajustement une valeur de $\log(K_{\text{Einaga}}) = 4,5$ (échelle des molarités).

La formation de ce complexe en milieu alcalin en présence de phosphate a également été étudiée en autoclave en réalisant des mesures de solubilité à différentes températures. L'enthalpie libre de formation de $\text{Na}_4\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2$ a été déterminée comme étant égale à $-4025 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à température ambiante⁶³. Par la même méthode, en milieu alcalin et en présence de phosphate⁷², les enthalpies libres de formation des espèces $\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HPO}_4)_{(\text{aq})}$, $\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{HPO}_4)_2^{2-}(\text{aq})$, $\text{Ti}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^{2-}(\text{aq})$ et $\text{Ti}(\text{OH})_5(\text{HPO}_4)_3^{3-}(\text{aq})$ ont été déterminées comme étant respectivement égales à $-1977,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $-2419,15 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $-2633,04 \text{ kJ.mol}^{-1}$, et $-2568,86 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Ces valeurs couplées aux valeurs d'enthalpie libre de formation des hydroxydes ont permis de calculer le diagramme de spéciation du titane(IV) en milieu phosphate alcalin de la **Figure 15**.

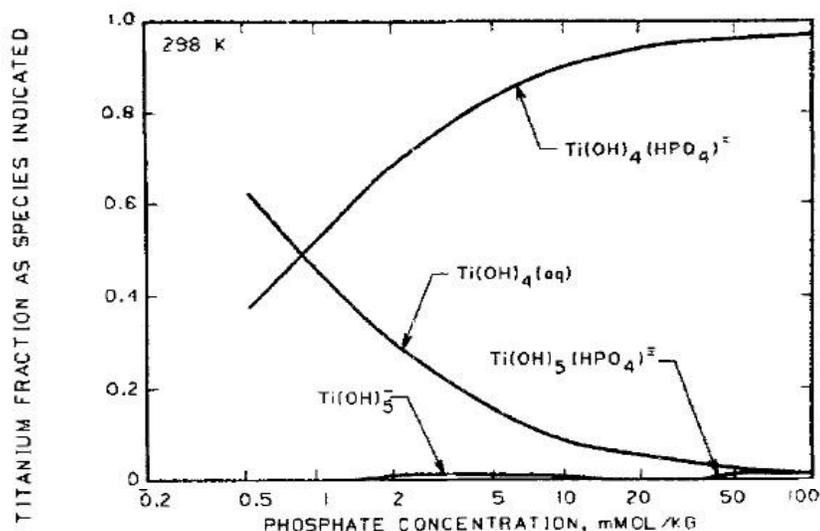
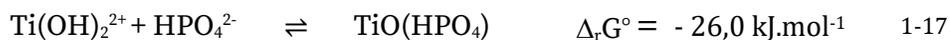


Figure 15 : Diagramme de spéciation du système titane(IV)-phosphate à 25 °C⁷² (pH variant de 9,33 à 11).

En croisant les valeurs d'enthalpie libre de formation déterminées par Ziemniak *et al.*⁷² et celles issues du *vade-mecum* CRC Handbook of Chemistry and Physics¹⁴¹, l'enthalpie libre d'équilibre de la réaction 1-17 peut être estimée¹⁴² à -26,0 kJ.mol⁻¹.



L'ensemble des constantes d'équilibre ayant été évaluées pour ces différentes études sont rassemblées dans le **Tableau 10**.

Comme nous pouvons le voir à travers ces études, les espèces considérées et les constantes thermodynamiques qui sont calculées sont variables d'une étude à l'autre. De plus les techniques utilisées pour l'étude de la complexation du titane(IV) dans l'acide phosphorique ne donnent aucune information sur la structure des espèces formées en solution. En effet, les modèles utilisés pour exploiter les données reposent sur des hypothèses qui ne sont pas forcément vérifiées comme l'existence de titane(IV) libre en solution sous forme de TiO²⁺ ou encore sur une conservation de la mononucléarité des différentes espèces mises en jeu. Il est également important de noter qu'aucune étude ne s'est à ce jour vraiment focalisée sur la spéciation du titane(IV) dans l'acide phosphorique fortement concentré (>8 mol.L⁻¹).

Tableau 10 : Équilibres pour les différents complexes de phosphate de titane(IV) et logarithme des constantes apparentes (25 °C) mentionnées par différents travaux (échelle des molarités).

| Équilibre | | Définition de la constante | | Log(K) | Article d'origine |
|---|----------------------|---|---|---------------|--|
| $\text{TiO}(\text{HPO}_4) + \text{H}^+$ | \rightleftharpoons | $\text{TiO}(\text{H}_2\text{PO}_4)^+$ | $K_{\text{Iva},1} = \frac{[\text{TiO}(\text{H}_2\text{PO}_4)^+]}{[\text{TiO}(\text{HPO}_4)][\text{H}^+]}$ | 0,45 | Ivanenko <i>et al.</i> ⁶² |
| $\text{TiO}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ | \rightleftharpoons | $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{PO}_4)]^+$ | $K_{\text{Iva},2} = \frac{[\text{TiO}(\text{H}_2\text{PO}_4)^+]}{[\text{TiO}^{2+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$ | 4,1 | Ivanenko <i>et al.</i> ⁶² |
| $\text{TiO}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$ | \rightleftharpoons | $\text{TiO}(\text{HPO}_4)$ | $K_{\text{Iva},3} = \frac{[\text{TiO}(\text{HPO}_4)]}{[\text{TiO}^{2+}][\text{HPO}_4^{2-}]}$ | 9,96 4,48 | Ivanenko <i>et al.</i> ⁶² Komatsu et Einaga ⁶¹ |
| $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$ | \rightleftharpoons | $\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HPO}_4)$ | Calculé à partir du $\Delta_r G^\circ$ de l'équilibre à 25 °C. | 10,15 4,57 | Gorelov <i>et al.</i> ¹³⁸ Lu <i>et al.</i> ¹⁴² (à partir des données de Ziemniak <i>et al.</i> ⁷²) |

4. Précipitation des phosphates de titane(IV)

Il existe une littérature très fournie sur les composés de phosphates de titane(IV) précipités sous forme amorphe ou cristalline. La formation de complexes en solution a aussi été étudiée pour élucider la précipitation de ces espèces mais également la résistance chimique des nanoparticules d'oxyde de titane(IV) en milieu acide phosphorique. La stœchiométrie et la structure cristalline des phosphates de titane(IV) en phase condensée dépendent fortement des conditions de synthèse. Cette partie du manuscrit s'attache à décrire l'état des connaissances sur les phosphates de titane(IV) à l'état condensé car leurs structures chimiques apportent des informations précieuses qui pourront nous guider sur les structures des complexes de titane(IV) qui sont susceptibles d'exister en solution.

4.1. Préparation, propriétés et structures des phosphates de titane(IV) à l'état cristallin

Le phosphate de titane(IV) le plus utilisé est le phosphate de titane(IV) potassique (KTiOPO_4 noté KTP) qui présente des propriétés optiques très intéressantes sous sa forme cristalline¹⁴³. Sa structure cristalline représentée dans la **Figure 16** montre des octaèdres correspondant à TiO_6 qui partagent chacun deux sommets avec deux autres octaèdres tandis que les autres sommets des octaèdres TiO_6 sont partagés avec des tétraèdres de phosphates. Les ions potassium occupent les cavités formées par ce réseau d'octaèdres et de tétraèdres.

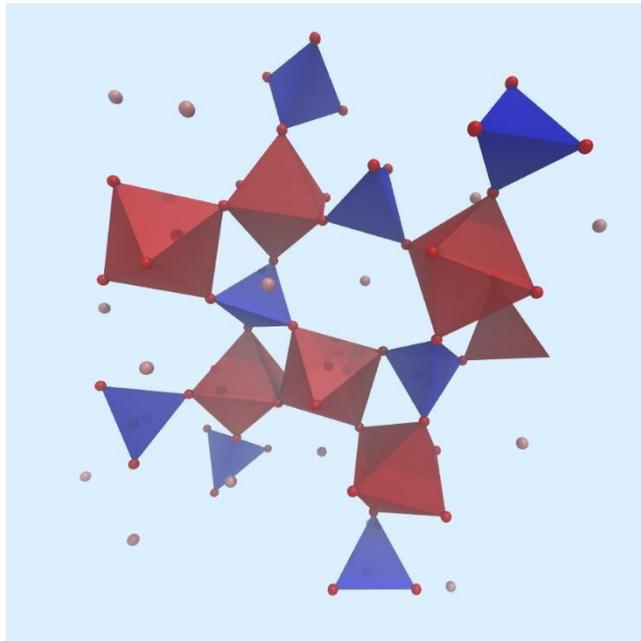
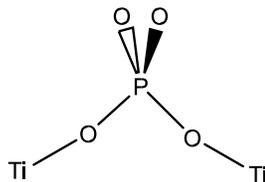


Figure 16 : Structure cristalline du KTiOPO_4 ¹⁴⁴. Les sphères rouges représentent des atomes d'oxygène, les sphères roses des atomes de potassium. Les atomes de phosphore et de titane sont respectivement représentés par le centre des tétraèdres et des octaèdres.

Cette formation d'octaèdres de TiO_6 et de tétraèdres de PO_4 est présente dans tous les phosphates de titane(IV). Toutefois, en fonction des conditions de synthèse donnant lieu à une plus ou moins grande cristallinité et hydratation, l'arrangement du cristal va fortement varier. Dans certains cas, aucun octaèdre n'est directement relié par un oxygène, c'est-à-dire qu'aucune liaison Ti-O-Ti n'est présente dans le cristal comme c'est le cas pour le KTP. Dans ce cas précis, il se forme en revanche des ponts par l'intermédiaire des phosphates comme illustré ci-dessous :



Les six atomes d'oxygène de coordination octaédrique avec le titane(IV) appartiennent tous à un groupement phosphate. Dans le cas de cristaux mixtes dihydrogénophosphate-phosphate de titane(IV) comme le $\text{Ti}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{PO}_4$ (noté $\beta\text{-TiP}$), les groupements phosphate PO_4 sont ainsi mobilisés par des ponts entre les cations de titane(IV). Les groupements dihydrogénophosphate (H_2PO_4) forment un pont avec les atomes d'oxygène non protonés. Leurs groupements hydroxyde s'orientent de manière à former une structure de feuillet comme on peut le voir sur la **Figure 17**.

Il y aura donc une succession de couches formées par des octaèdres de TiO_6 et des tétraèdres de PO_4 dont les deux surfaces sont hydroxylées.

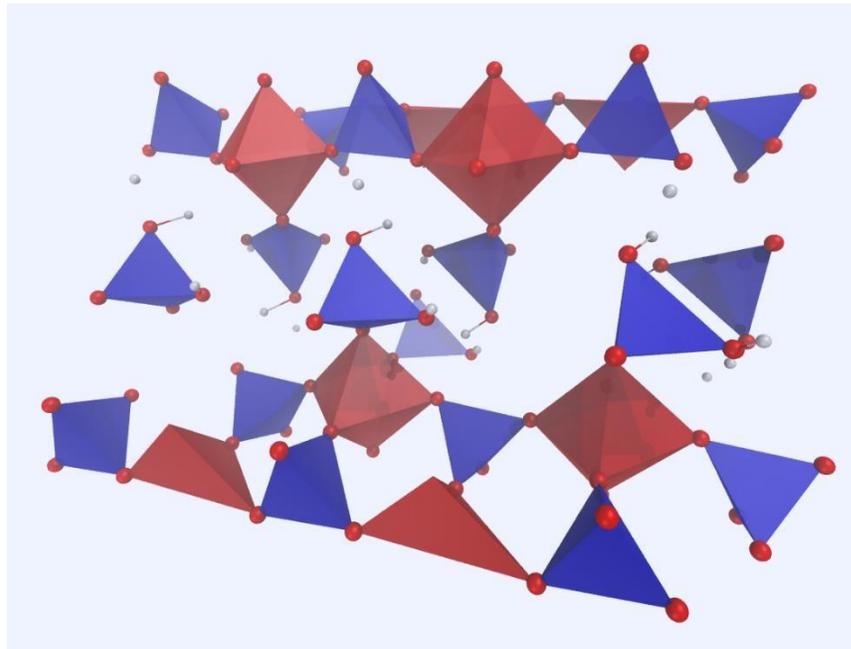


Figure 17 : Structure cristalline du $\beta\text{-TiP}^{145}$. Les atomes d'oxygène sont représentés par des sphères rouges. Les atomes de phosphore et de titane sont respectivement représentés par le centre des tétraèdres et des octaèdres. Les sphères blanches représentent des atomes d'hydrogène.

Il est également intéressant de remarquer que si cette poudre cristalline n'est pas stockée dans un solvant mais dans de l'eau, une double hydratation de la couche entre les deux feuillets est observée, provoquant un écartement d'environ 2 \AA .

La déshydratation thermique de $\text{Ti}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ noté $\gamma\text{-TiP}$ (dont la structure cristalline est représentée dans la **Figure 18**) se produit en passant par un intermédiaire monohydraté. Ces matériaux ont des propriétés intéressantes qui ont différentes applications. Il est par exemple possible d'intercaler des ions Na^+ ou Li^+ dans une structure de $\gamma\text{-TiP}$ ¹⁴⁶ pour utiliser potentiellement ce matériau comme électrode.

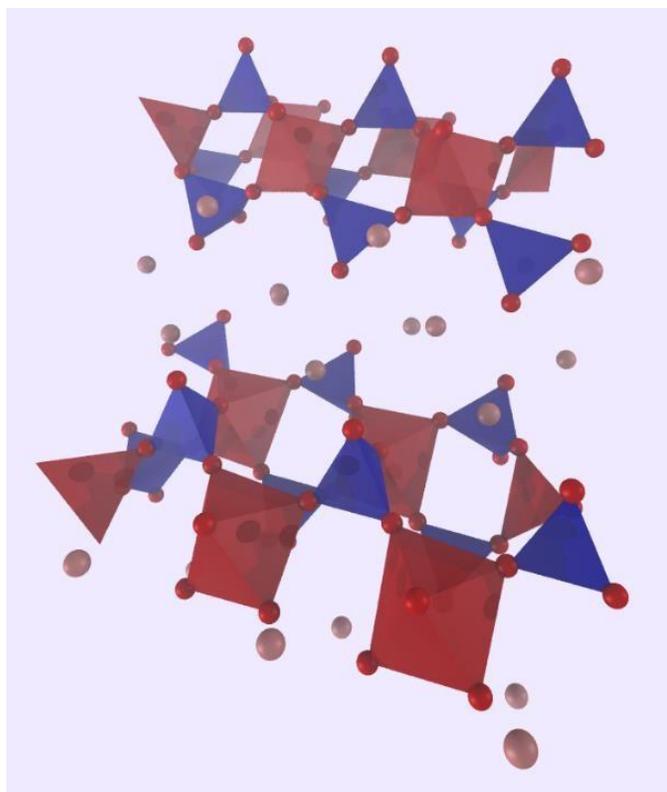


Figure 18 : Structure cristalline du $\gamma\text{-TiP}$ (les atomes d'hydrogène ne sont pas montrés, les molécules d'eau sont donc représentées par des atomes d'oxygène libres sphères roses)¹⁴⁷. Les atomes d'oxygène sont représentés par des sphères rouges et les atomes de phosphore et de titane respectivement par le centre des tétraèdres et des octaèdres.

Comme cela a été décrit précédemment, les phosphates de titane(IV) présentent une structure en feuillets dont l'écart peut varier en fonction de différents paramètres parmi lesquels l'hydratation du matériau. Il est donc possible de capter de manière sélective des ions alcalins. Cette application reste la plus courante pour ces composés et c'est pourquoi il existe une littérature abondante sur les propriétés d'échange ionique de ces phosphates de titane(IV). Par exemple, il est possible d'adsorber sélectivement des ions strontium, sodium, rubidium ou césium sur ces matériaux^{148,149}.

Ceci est possible avec des matériaux cristallins comme ceux qui ont été présentés jusqu'à présent mais également pour des matériaux semi-cristallins voire amorphes dont les conditions de synthèse sont beaucoup plus douces. L'étude des structures cristallines qui sont thermodynamiquement les plus stables peut nous aider à comprendre la coordination préférentielle des cations de titane(IV). On peut citer parmi celles-ci le γ -TiP dont la cristallographie a été présentée mais également le $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ noté α -TiP qui reste le phosphate de titane(IV) cristallin le plus étudié et qui est obtenu en traitant un phosphate de titane(IV) amorphe à une température relativement basse (<100 °C) avec une solution d'acide phosphorique concentrée (<10 mol.L⁻¹)¹⁵⁰.

Il est intéressant de remarquer qu'un précipité de γ -TiP dispersé dans une solution d'acide phosphorique réagit peu à peu pour former la phase α -TiP dont la structure cristalline est donnée dans la **Figure 19** (a). De nombreuses formes de phosphate de titane(IV) peuvent être obtenues selon le traitement thermique comme les pyrophosphates TiP_2O_7 , les complexes à degrés d'oxydation mixtes comme $\text{Ti}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ ou TiPO_4 (structure **Figure 19(b)**) avec un degré d'oxydation +III sur le titane. Il existe également d'autres phases cristallines dites de nouvelles générations comme Ti_2O_3 .

Comme cela a été mentionné précédemment, une forme hydratée de $\text{Ti}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ a également été identifiée lors de la corrosion du dioxyde de titane par l'acide phosphorique¹⁴² à 250 °C.

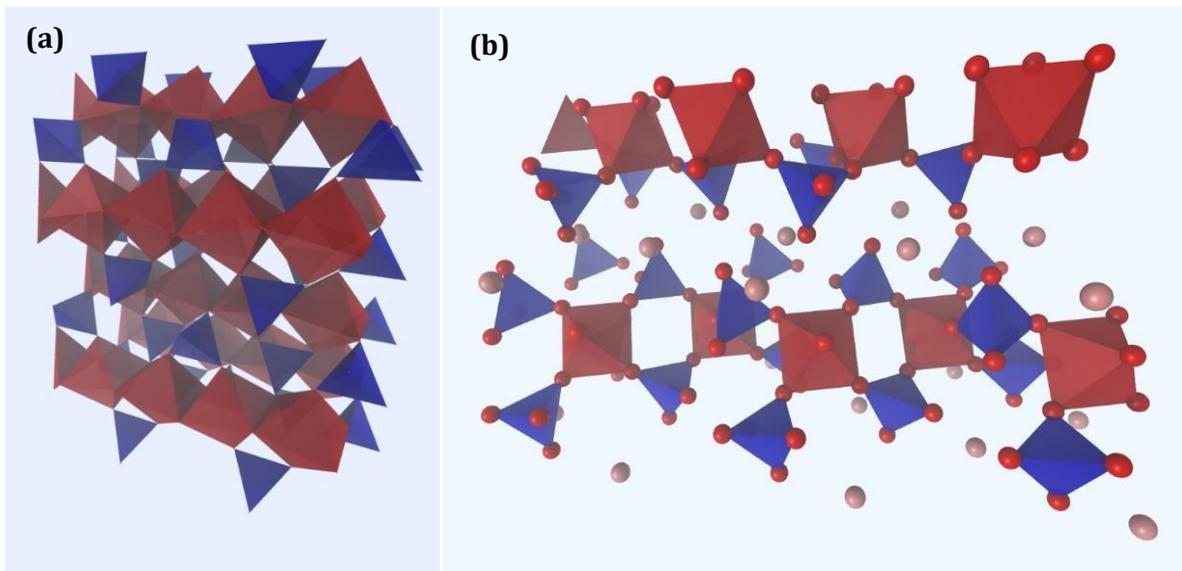


Figure 19 : (a) Structure cristalline du $\text{Ti}(\text{PO}_4)$ ¹⁵¹ (aucun atome n'est représenté, chaque sommet représente un atome d'oxygène). Au centre des octaèdres rouges se trouvent les atomes de titane et au centre des tétraèdres bleus les atomes de phosphore. (b) Structure cristalline de l' α -TiP (les atomes d'hydrogène ne sont pas visibles - les atomes d'oxygène libres représentés par des sphères roses correspondent donc à des molécules d'eau)¹⁵². Les atomes d'oxygène sont représentés par des sphères rouges au sommet des polyèdres, les atomes de titane et de phosphore sont représentés respectivement par le centre des octaèdres et des tétraèdres.

Les applications de ces phases sont très variées : la catalyse, la sorption des métaux, mais également l'adsorption de gaz comme l'azote ¹⁵³.

4.2. Préparation et propriétés des phosphates de titane(IV) à l'état amorphe

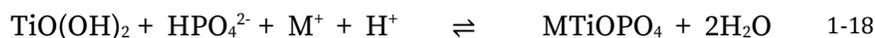
Ces dernières années, l'intérêt s'est porté sur les phases amorphes ou semi-cristallines de phosphates de titane(IV) qui sont obtenues grâce à des conditions de synthèse relativement douces et aisées. De nombreuses informations peuvent par exemple être trouvées dans le travail de thèse de Mylène Trublet¹⁵⁴. Ces phases sont généralement des phases de type hydroxophosphate de titane(IV), *i.e.* $\text{TiO}_m(\text{OH})_n(\text{PO}_4)_x(\text{HPO}_4)_y(\text{H}_2\text{PO}_4)_z$, pour lesquelles les stœchiométries m, n, x, y, z sont des fractions telles que :

$$2m + n + 3x + 2y + z = 4$$

Ces matériaux amorphes possèdent eux aussi d'excellentes propriétés de sorption des métaux alcalins en solution mais également pour certains métaux de transition¹⁵⁵. L'étude de la capacité d'échange cationique statique en fonction du ratio phosphore/titane a permis de montrer que l'absorption des cations ne se fait pas sur les sites hydroxydes¹⁵⁶. En effet il est supposé que les cations monovalents comme Na^+ prennent la place d'un des protons d'un groupement P-O-H. Ceci peut être confirmé en comparant les données de sorption obtenues sur un hydrogénophosphate de titane(IV) (TiOHPO_4) et sur un dihydrogénophosphate de titane(IV) ($\text{TiO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4)$)¹⁵⁷.

Différentes méthodes de synthèse de ces précipités ont été décrites dans la littérature. La plupart se basent sur le traitement d'un précipité d'hydroxyde de titane(IV) par de l'acide phosphorique.

Lokshin *et al.*¹⁵⁸ ont proposé un mécanisme réactionnel impliquant un échange cationique pour expliquer la formation de phosphate de titane(IV) en solution acide à partir de l'hydroxyde de titane(IV). Ce mécanisme fait intervenir une première étape de neutralisation des groupements hydroxo sur l'hydroxyde de titane $\text{TiO}(\text{OH})_2$ par les ions H^+ en solution, qui sont ensuite substitués par les anions HPO_4^{2-} . En présence de cations métalliques alcalins M^+ , un échange avec les atomes d'hydrogène du phosphate de titane(IV) a lieu ce qui permet ainsi la formation de MTiOPO_4 .



La constante d'équilibre totale pour la formation de cette espèce selon la réaction 1-18 a été déterminée en présence de différents cations alcalins. Ils ont observé que celle-ci augmente avec la taille du cation et peut varier de $2,75 \cdot 10^8$ à $5,01 \cdot 10^8$ (échelle des molarités)².

Ivanenko *et al.*¹⁵⁶ proposent un autre mécanisme reposant sur la substitution partielle des groupements hydroxyde par des groupements phosphate (appelées substitution anionique hétérogène) pour expliquer la formation de phosphate de titane(IV) en solution acide (équilibre 1-19).



Selon la concentration en acide phosphorique et la température de réaction, il est alors possible de former des solides dont la stœchiométrie x est contrôlée. Plus la concentration d'acide phosphorique ou plus la température est élevée, plus le rapport molaire P/Ti augmente dans le solide. Ainsi, un rapport molaire en suspension d'environ 2 est nécessaire à température ambiante pour obtenir un rapport molaire dans le solide d'environ 1, c'est-à-dire pour former l'hydrogénophosphate de titanyle (TiOHPO_4) qui existe également parfois sous la forme $\text{Ti(OH)}_2(\text{HPO}_4)$ selon le degré d'hydratation¹⁵⁹.

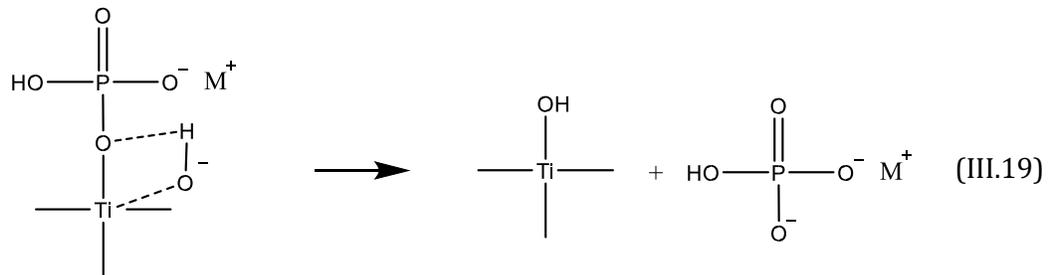
Une autre voie de synthèse d'hydroxophosphate de titane(IV) implique d'utiliser du sulfate de titanyle(IV) TiOSO_4 . Généralement le mélange du sulfate de titane(IV) avec l'acide phosphorique se fait à 70°C ^{157,160-162}. Le précipité obtenu est souvent un mélange d'hydrogénophosphate et de dihydrogénophosphate de titane(IV) amorphe à différentes proportions. Ce phosphate de titane(IV) amorphe, s'il est chauffé à reflux dans l'acide phosphorique, cristallise pour former finalement la phase α -TiP¹⁵⁹. La concentration d'acide phosphorique utilisée pour le reflux a une influence sur le produit final obtenu. On peut par exemple synthétiser par cette voie le TiOHPO_4 , qui est normalement le produit de la voie hydroxyde. Il est également possible d'obtenir des produits similaires à partir de tétrachlorure de titane(IV) et d'acide phosphorique⁸³.

Comme cela a pu être décrit, si la durée de traitement à l'acide phosphorique est augmentée et/ou si la réaction est réalisée à des températures plus élevées (à reflux d'acide phosphorique), la phase α -TiP sera obtenue¹⁵². Les phases cristallines d'hydrogénophosphate de titane(IV) sont composées d'octaèdres de TiO_6 qui ne partagent pas de sommets entre eux mais qui partagent leurs sommets avec des tétraèdres de phosphate en formant des feuillets hydratés. On passe donc d'une structure composée de chaînes de titane(IV) dans l'acide titanique (ou hydroxyde de titane) reliées

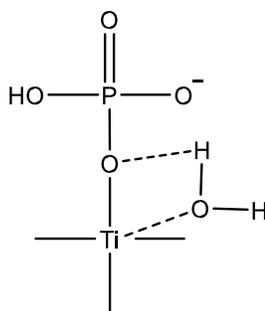
avec des ponts oxyde et hydroxyde à un réseau où les ponts entre les cations de titane(IV) se font par l'intermédiaire des atomes d'oxygène des groupements phosphate.

La formation d'une telle structure pourrait provenir de l'hydrolyse des chaînes Ti-O-Ti-O certainement présentes dans l'hydroxyde de titane(IV), suivie d'une réaction de complexation avec les ligands phosphate, et enfin, d'une re-polymérisation des complexes avec le ligand phosphate conduisant à l'ébauche du réseau cristallin de α -TiP ou de γ -TiP

La réaction de formation des précipités de phosphate de titane(IV) est bien entendue réversible et a été étudiée sous différentes conditions par Bortun *et al.*¹⁶³. Pour cette étude, un phosphate de titane(IV) amorphe a été synthétisé en partant d'un tétrachlorure de titane(IV). Sa résistance chimique à une attaque acide a été évaluée en présence de cations monovalents (Na^+ , K^+ et Li^+) à différentes valeurs de pH (fixées grâce à de la soude) et à différentes températures. En milieu acide (pH compris entre 2 et 5), le rendement d'hydrolyse atteint quelques pourcents tandis qu'en milieu neutre ou alcalin, le taux d'hydrolyse peut atteindre 50% à l'équilibre. La réaction d'hydrolyse proposée est une substitution nucléophile sur le titane(IV) :



Cette substitution est favorable car le cation de titane(IV) a une taille relativement petite et donc une densité de charge positive effective élevée qui va influencer la formation de l'intermédiaire réactionnel. Ceci est visible en la comparant avec l'hydrolyse d'un phosphate de zirconium(IV) puisque la taille du zirconium(IV) est plus grande. Un effet du cation monovalent accompagnant le ligand hydrogénophosphate est également observé. Plus celui-ci est électronégatif (comme le lithium), plus la densité de charge sur le ligand augmentera, renforçant alors la charge positive du titane(IV) et son acidité de Lewis. Cette hydrolyse est également possible en milieu neutre ou acide pour former également un hydroxyde, un des protons pouvant se lier au groupement phosphate, l'intermédiaire réactionnel étant stabilisé par liaison Hydrogène :



Pour ces deux exemples, le pH est soit basique soit très peu acide. Ce sont donc des milieux éloignés de la problématique de la spéciation du titane(IV) dans l'acide phosphorique concentré. Cependant, il est intéressant d'avoir une vision de tous les équilibres qui peuvent être mis en jeu dans ces systèmes. Si le titane(IV) se trouve sous forme de complexe d'hydrogénophosphate lors de l'étape d'extraction liquide-liquide, on peut imaginer que lorsque la phase organique est lavée par une solution de soude, on retrouve ce type d'équilibre conduisant à terme à la formation de l'hydroxyde, plus soluble en phase aqueuse.

En résumé, cette étude bibliographique concernant les phosphates de titane(IV) nous permet de tirer des conclusions quant à la nature des espèces qui peuvent précipiter à partir de solutions de titane(IV) dans l'acide phosphorique, mais également sur la constitution de leurs intermédiaires.

Il semblerait qu'à température et à pression ambiante, la formation d'espèces cristallines de type α -TiP, β -TiP ou encore γ -TiP en quantités non négligeables ne soit pas favorisée. Néanmoins, il est probable que des phases de titane amorphe se forment sous certaines conditions, et qu'elles soient composées d'un mélange d'hydroxydes de titane(IV) et d'hydrogénophosphates de titane(IV).

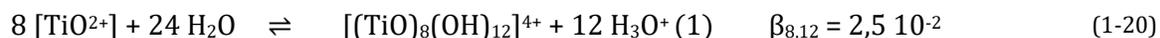
Comme cela a été souligné par Jolivet et Henry⁹⁹, la formation des espèces oligomériques d'hydroxydes de titane(IV) est un point de départ pour la formation des précipités.

Ainsi, l'arrangement des phosphates et du titane(IV) dans les phases cristallines peut nous informer sur les précurseurs conduisant à la formation de précipités, ou même sur la géométrie des complexes stabilisés en solution. Par exemple, il semblerait possible de retrouver un complexe polynucléaire dans lequel deux sommets d'un tétraèdre de phosphate forment un pont entre deux cations de titane. Enfin, il est très intéressant de voir l'influence des cations dans la synthèse des précipités de phosphates de titane(IV) car ceux-ci pourraient également avoir un rôle déterminant dans les équilibres complexes impliquant la formation éventuelle de paires d'ions.

5. Formation de polyoxotitanates et oligomérisation du titane(IV)

Un autre volet de la chimie du titane(IV) en solution aqueuse porte sur l'étude de la formation d'espèces polyoxotitanates. La présence de complexes comportant plusieurs atomes de titane liés par des ponts oxo ou hydroxo est suspectée depuis plusieurs décennies. Néanmoins il n'existe pas de réel consensus sur l'existence d'une ou plusieurs forme(s) soluble(s) prédominante(s) en milieu aqueux acide. Le degré de polycondensation (ou de nucléarité) et la structure de ces complexes pourraient dépendre grandement du type de milieu considéré. La concentration en titane(IV) ainsi que le pH, voire le rapport de la concentration en titane(IV) sur la concentration d'acide semblent être des facteurs déterminants dans la condensation des espèces mononucléaires de titane(IV) en espèces polynucléaires de type polyoxotitanates de petite taille (nombre d'atomes de titane inférieur à 5), voire de taille supérieure, souvent appelés cluster d'oxo-titane(IV).

Cette partie présente un panorama des différentes espèces du titane(IV) ayant été décrites dans la littérature en phase liquide et solide. Ces informations sont précieuses pour établir un modèle de spéciation du titane(IV) dans l'acide phosphorique. L'environnement chimique du titane(IV), mais également les modes de coordination présents dans ces formes, pourront en effet servir de base de réflexion. La formation d'espèces polynucléaires a été suggérée dès la fin des années 1970. Ainsi, des mesures potentiométriques ont été réalisées par Einaga⁶⁰ sur des solutions contenant entre 20 et 48 mmol.L⁻¹ de titane(IV) pour un pH compris entre 0,7 et 1,1 et à une force ionique de 2 mol.L⁻¹ en présence d'ions chlorure. A partir de ces mesures et en faisant l'hypothèse de la formation d'un complexe polynucléaire de taille unique, Einaga a suggéré la formation de l'espèce $[(TiO)_8(OH)_{12}]^{4+}$ et a calculé sa constante de formation (échelle des molarités) $\beta_{8,12} = 2,5 \cdot 10^{-2}$ par ajustement en considérant la réaction suivante (1-20):



En 1987, Comba et Merbach¹⁰⁸ se sont intéressés à la formation de complexes polynucléaires de titane(IV) en milieu perchlorate en combinant plusieurs techniques spectroscopiques (RMN ¹⁷O, UV, FT-IR et Raman) pour des molalités respectives en titane(IV) et en proton de 0,2-0,5 mol.kg⁻¹ et 1-2,5 mol.kg⁻¹ et une force ionique de 2,3-4 mol.kg⁻¹. L'analyse des spectres RMN ¹⁷O a permis d'affirmer sans équivoque que des espèces de Ti(IV) hydrolysées possédant ponts oxo et hydroxo étaient présentes.

En utilisant les données obtenues par RMN et en déterminant la concentration totale d'espèces oligomériques peu de temps après la préparation de la solution à l'aide de mesures de diffusion de la lumière, ces auteurs ont pu bâtir un modèle d'équilibre chimique permettant de conclure à la présence de $Ti_3O_4^{4+}$, le $Ti_3O^{\alpha_3}O^{\beta_2}H_3^{5+}$ et $Ti_4O^{\alpha_4}O^{\beta_2}H_4^{8+}$ dans le milieu étudié (α et β correspondant aux deux types d'atomes d'oxygène non équivalents associés à des ponts oxo et hydroxo détectés par RMN ^{17}O). Ils ont aussi pu calculer les constantes de formation à partir du cation titanyle TiO^{2+} pour les trois espèces citées précédemment, à savoir 0,38 pour $Ti_3O_4^{4+}$, 1,66 pour $Ti_3O^{\alpha_3}O^{\beta_2}H_3^{5+}$, et 2,31 pour $Ti_4O^{\alpha_4}O^{\beta_2}H_4^{8+}$ dans l'échelle des molalités.

Au cours de cette dernière décennie, une attention toute particulière a été portée sur la formation de polyoxotitanates de petite taille et de cluster de type Titanium Oxo Cluster (TOC appellation généralement réservée pour les oligomères de nombre d'agrégation supérieure à 5) et sur leur caractérisation ^{59,164-166}. Si la plupart de ces travaux n'apportent pas d'informations directes sur la spéciation du titane(IV) en milieu aqueux, ils mettent en perspective la grande versatilité des espèces pouvant se trouver dans ces milieux. Ainsi des espèces polynucléaires possédant de 2 à 52 atomes de titane(IV) ont pu être synthétisées ou identifiées en phase solide mais également en phase aqueuse.

Parmi tous ces travaux, certains s'inscrivent néanmoins dans une démarche d'identification des espèces mises en jeu dans la précipitation du titane(IV) en dioxyde de titane (forme anatase ou rutile) en milieu aqueux acide. Zhang *et al.*¹⁶⁷ ont réussi en 2016 à isoler un cluster constitué de 6 atomes de titane **Ti₆** de formule brute $[Ti_6O_8(OH_2)_{20}]^{8+}$. La structure de cette espèce proposée par les auteurs est représentée dans la **Figure 20**. La structure de ce composé a été trouvée par diffraction des rayons X en cristallisant un mélange de $TiCl_4$ et de TBAC (chlorure de tétrabutylammonium). Ce complexe polyoxotitanate est donc stabilisé par la présence de contre-ions halogénure interagissant en périphérie de **Ti₆** par l'intermédiaire de liaisons Hydrogène avec les molécules d'eau.

Dans ce travail, un mécanisme de formation de ce cluster a également fait l'objet d'une discussion. Celui-ci implique une première étape d'hydrolyse des ions Ti^{4+} , issus du tétrachlorure de titane(IV), en $Ti(OH)_4$ à laquelle se succède une condensation de six molécules de $Ti(OH)_4$ en solution en présence de TBAC menant à la formation de **Ti₆** (faisant intervenir également quatre molécules d'eau et huit protons supplémentaires). Dans ce mécanisme, le rôle du TBAC serait de permettre une séparation des unités de **Ti₆** (entourées d'ions halogénure) en solution du fait de l'encombrement stérique des chaînes hydrophobes butyle.

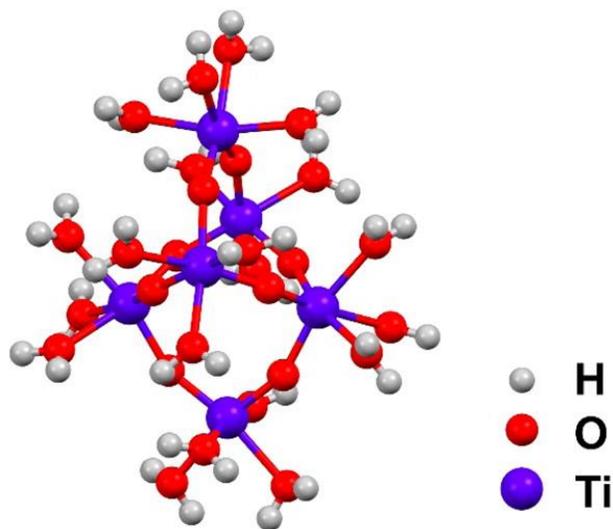


Figure 20 : Structure du cluster $[\text{Ti}_6\text{O}_8(\text{OH}_2)_{20}]^{8+}$ isolé par Zhang *et al.*¹⁶⁷. Les contre-ions chlorure ayant un effet stabilisateur sur ce cluster ne sont pas représentés mais les auteurs indiquent qu'ils interagissent par l'intermédiaire de liaisons Hydrogène avec les molécules d'eau de **Ti₆**.

Les auteurs estiment probable qu'un cluster plus petit contenant 4 atomes de titane(IV) soit présent en solution aqueuse et conduise par réaction avec d'autres espèces potentiellement mononucléaires du titane(IV) à la formation du cluster comprenant 6 atomes de titane(IV). La constitution de ce plus petit cluster serait également à l'origine de la condensation en anatase du titane(IV) en solution. Ce complexe possède également des caractéristiques intéressantes dans la mesure où il permet de réaliser des réactions d'oxydation photocatalytique (complexe de transfert de charge)¹⁶⁸.

Une autre étude réalisée par Kozma *et al.*⁵⁹ indique l'existence d'un cluster de taille supérieure comprenant 18 atomes de titane(IV) dont la formule brute est $\text{Ti}_{18}\text{O}_{27}(\text{H}_2\text{O})_{25}(\text{SO}_4)_{9.5}$ (**Ti₁₈**). Dans cette étude, la structure de ce polyoxotitanate a été mise en évidence par la spectroscopie SAXS (diffusion des rayons X aux petits angles), et par EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure)⁵⁹. Les auteurs de cette publication affirment que des complexes octa-décamériques se forment dans une solution préparée à partir de TiOSO_4 lorsque la concentration en titane(IV) est de 0,25, 0,50 ou 1 mol.L⁻¹. La structure de ce complexe, constitué de trois unités hexanucléaires de $\text{Ti}(\text{Ti}_5)$ superposées (de forme pentagonale), est présentée dans la **Figure 21** et est comparée avec celle de TiOSO_4 hydraté et de l'anatase. Pour obtenir la structure du **Ti₁₈**, Kozma *et al.* ont isolé ce cluster par précipitation en employant du chlorure de tétrabutylammonium, par évaporation lente du solvant.

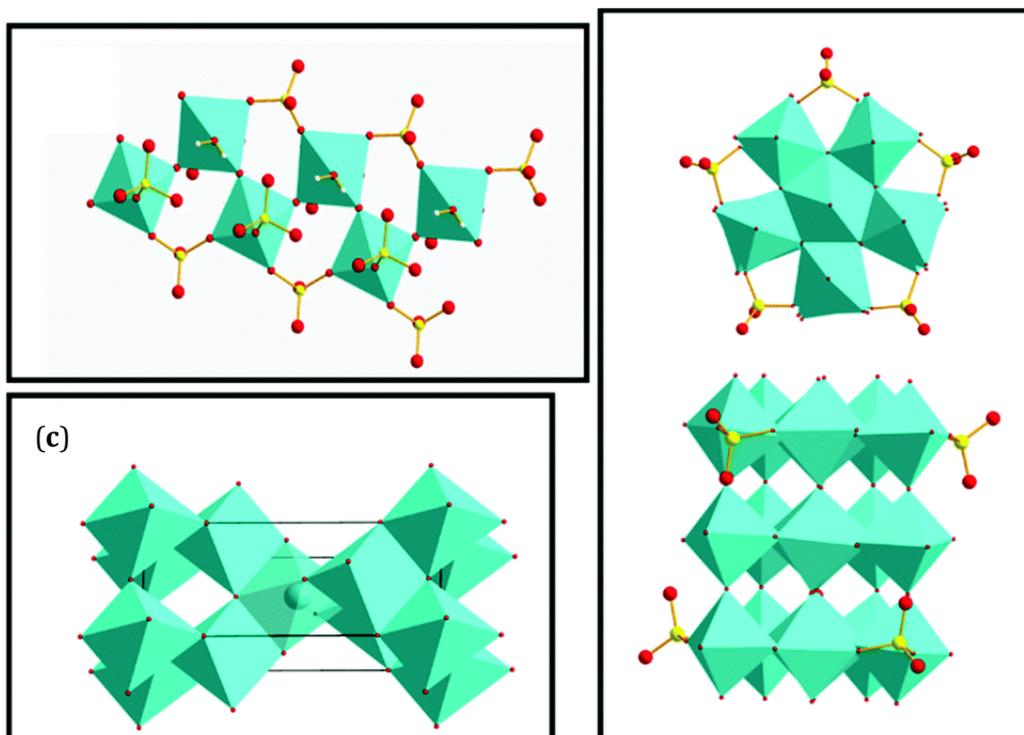


Figure 21 : Représentation du TiOSO_4 hydraté **(a)**, du cluster $\{\text{Ti}_{18}\}$ en solution sous deux angles **(b)**, et de la cellule cristallographique de l'anatase **(c)**. Les polyèdres verts représentent les atomes d'oxygène autour d'un atome de titane, les sphères rouges représentent des atomes d'oxygène et les sphères jaunes les atomes de soufre (de Kozma *et al.*⁵⁹).

Une caractérisation par SAXS et EXAFS de Ti_{18} précipité, de Ti_{18} re-dissous, et des solutions obtenues à partir de TiOSO_4 a permis de montrer la similarité des formes en présence et ainsi de conclure à la présence du Ti_{18} dans les solutions de titane(IV) en milieu aqueux acide en présence de sulfate.

Ces auteurs ont également étudié l'inertie de ces complexes. Il apparaît que l'oxo-cluster est relativement stable malgré la formation d'un précipité de dioxyde de titane(IV) au cours du temps. Ces auteurs suggèrent qu'un cluster intermédiaire soit formé, d'un rayon de giration d'environ 1 nm, similaire à celui des nanoparticules de TiO_2 obtenues. Ce résultat provient notamment de l'analyse par SAXS de la population dans les solutions au cours de la précipitation. Au bout de 6 jours après la dissolution du TiOSO_4 (pH initial de 1,4 pour une solution à $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ en Ti), une population en solution d'environ 93% a été identifiée comme étant le cluster Ti_{18} avec un rayon de giration d'environ $5,8 \text{ \AA}$, tandis que les 7% correspondraient au cluster de plus grande taille non identifié ayant un rayon de giration d'environ $10,8 \text{ \AA}$. Ce délai de 6 jours correspond au moment où la précipitation d'anatase commence, atteignant respectivement 20% du titane(IV) au bout de 24 jours et 50% au bout de 80 jours.

Il est à noter que ce cœur, constitué de 18 atomes de titane(IV) et de 27 atomes d'oxygène, a également fait l'objet d'un article publié par Zhang *et al.*¹⁶⁴ (avec un nombre de molécules d'eau de 25 et de sulfate équivalent à 9,5 pour 18 atomes de titane(IV)). Ces auteurs ont utilisé dans leur étude la spectrométrie de masse en mode électrospray, la RMN ¹⁷O et la spectroscopie vibrationnelle. Comme dans l'étude de Kozma, le système Ti⁴⁺/SO₄²⁻ a été utilisé et ce composé a pu être isolé par cristallisation en ajoutant du chlorure de tétrabutylammonium (TBAC). Comme précédemment, ces auteurs considèrent que la stabilisation des clusters en solution avant cristallisation (formation du cluster et non d'une phase de TiO₂) est possible par l'interaction des cations d'ammonium organique présents en solution, avec les groupements sulfate coordinant les atomes de titane(IV) et des ions chlorure (liés par liaison Hydrogène avec les molécules d'eau en coordination du titane(IV)).

Ces différents polyoxométallates constitués d'atomes de titane, d'oxygène et d'hydrogène, sont donc stabilisés par les anions sulfate ou chlorure et/ou par le cation tétrabutylammonium (TBA⁺).

L'influence de ces différents paramètres a notamment été discutée par Liu *et al.*¹⁶⁹ Dans cette publication, différents cations d'ammonium organique ont été testés pour la synthèse d'un cluster de taille {Ti₄}. Ces auteurs suggèrent que la présence des ions sulfate en solution permettrait de stabiliser dans un premier temps les liaisons Ti-O-Ti en adoptant un mode de coordination bidenté où deux atomes d'oxygène du sulfate seraient liés aux deux atomes de titane du pont μ₂-O, représenté en **Figure 22**. Ce type d'interaction pourrait alors également être présent dans les complexes de phosphate de titane(IV).

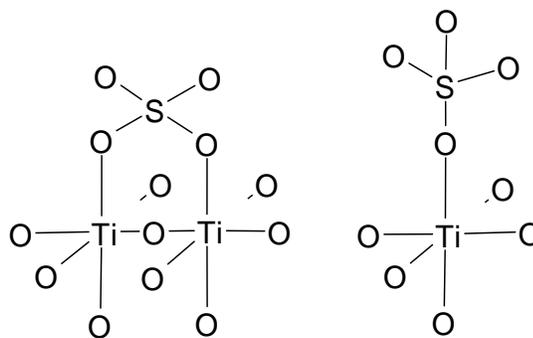


Figure 22 : Coordination en mode bidenté **(a)** et monodenté **(b)** des groupements sulfates dans les TOCs (Liu *et al.*¹⁶⁹).

Ces auteurs considèrent également que l'interaction entre les cations ammonium organiques en solution et les clusters TOCs (polycationiques) est possible par la compensation des répulsions électrostatiques des anions sulfate et chlorure présents à l'extérieur de ces entités. Le rôle de ces

cations ammonium organiques est très important puisqu'ils permettent de séparer spatialement les unités d'oxo cluster de titane(IV) et empêchent une polycondensation supérieure. Dans le cas du cluster $\{\text{Ti}_6\text{O}_8\}$ isolé en présence de TBAC par Zhang *et al.*¹⁶⁷, les cations TBA⁺ sont organisés en couches hydrophobes comme le montre la **Figure 23**.

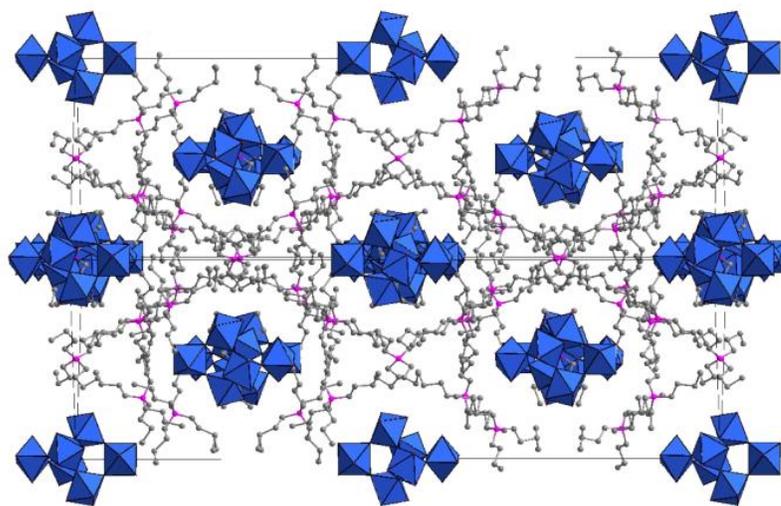


Figure 23 : Représentation de l'organisation spatiale des cations d'ammonium TBA⁺ et des clusters de TOCs $\{\text{Ti}_6\text{O}_8\}$. Les cations TBA⁺ sont organisés en couches hydrophobes délimitant des espaces où se trouvent les clusters $\{\text{Ti}_6\text{O}_8\}$, les ions Cl⁻ et des molécules d'eau.^{167,169}

Les travaux résumés ici sur la formation des oxo-clusters ne représentent qu'une petite partie de la littérature disponible à ce sujet. En effet, de nombreux auteurs ont pu synthétiser une grande variété de ces polyoxotitanates où une partie des atomes d'oxygène impliqués dans la structure sont dérivés de molécules organiques comme des diméthylaminoethanolates¹⁷⁰, des formiates¹⁷¹, *etc.* Le contrôle de ces synthèses permet de fonctionnaliser ces clusters afin d'obtenir des matériaux/composés hybrides organiques-inorganiques¹⁷² offrant des propriétés intéressantes comme pour la photocatalyse¹⁷³ de certaines réactions grâce aux propriétés de réactivité photo-redox de ces composés^{174,175}, la catalyse asymétrique par la formation de clusters chiraux¹⁷⁶, la synthèse de nano-particules de TiO₂ possédant des propriétés fluorescentes par l'agrégation de ces clusters¹⁷⁷ ou encore la formation de clusters « cages » permettant la capture et l'échange de certains cations¹⁶⁵ comme le K⁺, le Rb⁺ ou le Cs⁺.

Ces nouveaux types de clusters présentent des structures très variées où les possibilités d'arrangement des atomes de titane(IV) et d'oxygène au cœur des TOCs sont quasiment toutes représentées. Ainsi Schubert *et al.*¹⁷⁸ ont pu synthétiser plusieurs dimères avec des ponts oxo issus,

entre autres d'alcoolates. Des clusters de tailles intermédiaires par exemple $\{\text{Ti}_4\}$ ¹⁷⁰, $\{\text{Ti}_6\}$ ¹⁷⁹⁻¹⁸¹, $\{\text{Ti}_9\}$, $\{\text{Ti}_{11}\}$ et $\{\text{Ti}_{19}\}$ ¹⁸¹ ont été mentionnés. Enfin, des macrocycles ont pu être synthétisés comme le cluster Ti_{32} avec une taille de cavité d'environ 12 Å par 12 Å¹⁸². Zhang *et al.*¹⁸³ ont par ailleurs publié en 2021 un article présentant la diversité des structures ayant été synthétisées à ce jour.

La plupart de ces TOCs aux géométries et modes de coordination du titane(IV) variables ne sont probablement pas présents en milieu aqueux acides. En effet, le plus souvent ces clusters ne sont pas stables dans ces milieux et surtout, la stabilisation du cœur de ces structures résulte fréquemment de la présence de différents ligands qui vont notamment permettre la formation de certains ponts oxo par une liaison entre deux centres métalliques, ligands qui ne sont pas présents dans les solutions d'acide phosphorique qui nous intéressent directement.

Néanmoins, certaines informations précieuses peuvent être transposées. Ainsi, une étude de Schubert¹⁸⁴ de 2021 a mis en lumière le mode de coordination des anions phosphonate (RPO_3^{2-}) vis-à-vis des atomes de titane se trouvant dans un environnement octaédrique au sein des clusters. La **Figure 24** montre qu'un groupement phosphonate peut se lier avec trois atomes de titane(IV) différents au maximum, ce qui conduit à quatre modes de coordination. Dans ces structures, les octaèdres de titane peuvent partager leurs côtés et leurs sommets indépendamment les uns des autres, donnant une multiplicité d'arrangements possibles. Le $\text{Ti}_8\text{O}_2(\text{OiPr})_{14}(\text{R}''\text{PO}_3)_6[\text{R}''\text{P}(\text{OiPr})\text{O}_2]_2$ ($\text{R}''=\text{allyl, Ethyl}$) est un exemple, parmi bien d'autres, de clusters illustrant le caractère pontant des anions phosphonate.

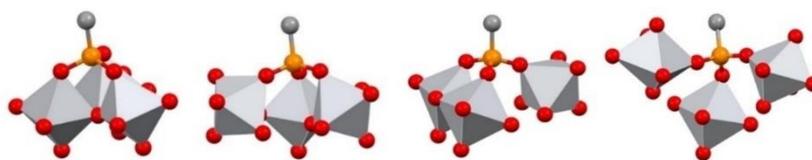


Figure 24 : Les différents modes de coordination tridentés de groupements phosphonate vis-à-vis des atomes de titane(IV) se trouvant dans un environnement octaédrique au sein des TOCs (Schubert¹⁸⁴).

De par leur structure, les ions phosphate et mono- ou di-hydrogénophosphate pourraient également jouer le rôle de ligands pontants. L'arrangement des groupements phosphate autour des atomes de titane(IV) a fait l'objet d'une discussion dans la partie 4 de ce Chapitre, dédiée aux précipités de phosphate de titane(IV).

Comme cela a été évoqué précédemment, le rôle des cations et des anions dans la stabilisation de ces polyoxotitanates est crucial. La présence de cations ou d'anions en milieu phosphorique

pourrait alors induire une stabilisation ou déstabilisation des complexes formés, et donc changer la spéciation en solution.

L'ensemble des considérations précédentes suggère que seuls les polyoxotitanates identifiés en milieu aqueux acides^{59,60,164,166} peuvent être envisagés comme potentiellement présents dans l'acide phosphorique. Il est à noter qu'un rapport de concentration élevé $[Ti]/[H^+]$ a souvent été choisi dans ces études. Cette condition expérimentale est éloignée des conditions opératoires mis en œuvre dans le procédé de purification de l'acide phosphorique exploité par Prayon. L'un des enjeux de cette étude de la spéciation du titane(IV) en milieu phosphorique sera donc d'identifier l'éventuelle présence de ces polyoxotitanates, mais également de formuler des hypothèses quant à leurs tailles. Notons que rien n'indique, *a priori*, un degré de nucléarité privilégié. Ryumae *et al.*¹⁸⁵ ont identifié la présence de dimères, trimères, tétramères et pentamères par ESI-MS (spectrométrie de masse couplée à l'ionisation par électronébulisation) lors de l'hydrolyse de $TiCl_4$.

A partir de ces informations, il est néanmoins possible de suggérer des structures éventuelles pour ces oligomères. La **Figure 25** représente deux hypothétiques dimères avec des phosphates en coordination avec les atomes de titane(IV). Ces groupements pourraient être en coordination monodenté, mais également bidenté par la formation d'un enchaînement $Ti-O-P-O-Ti$. Dans ces structures les autres sites de coordination sont occupés par des molécules d'eau et/ou des groupements hydroxo. Dans ces structures, différents états de protonation des phosphates sont également envisageables.

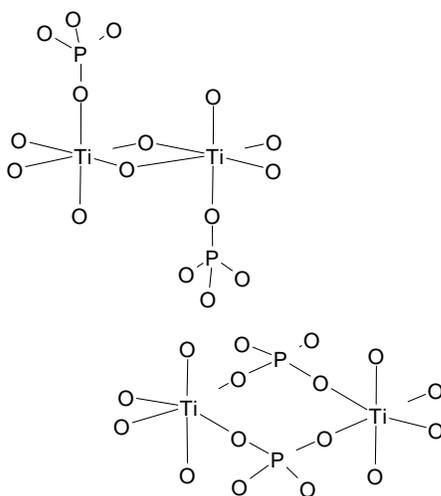


Figure 25 : Exemples d'espèces dinucléaires de phosphate de titane(IV) pouvant éventuellement se former en milieu phosphorique.

6. Conclusion

Ce Chapitre présente les différentes études concernant la spéciation du titane(IV) en milieu aqueux en présence ou non d'espèces complexantes. La revue de la littérature se rapportant aux formes hydrolysées du titane(IV) en solution acide ($\text{Ti}(\text{OH})_{m^{4-m}}$) a permis de montrer que le cation divalent $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ (parfois considéré sous la forme titanyle TiO^{2+}) est prédominant en solution acide ($\text{pH} < 2$) en l'absence de complexant. Cette espèce est d'ailleurs la forme privilégiée par les auteurs pour les calculs de constantes de stabilité des équilibres de complexation^{62,104,120,186}.

Cette forme hydrolysée est cependant sujette à controverse puisque plusieurs auteurs rapportent la formation d'espèces polynucléaires de type polyoxotitanate de diverses tailles en milieu aqueux acide^{59,60,108}. La littérature concernant les espèces polyoxotitanate est fournie et récente^{164,167,180,187}, mais n'est pas toujours représentative des conditions pouvant exister dans les solutions d'acide phosphorique d'entrée du procédé de purification de Prayon (notamment de par les concentrations élevées en titane par rapport aux faibles concentration en protons mises en jeu dans ces études).

La formation d'espèces polynucléaires du titane(IV) en milieu non aqueux par la coordination de divers cations phosphonate présente également un intérêt puisqu'elle met en exergue la possibilité de formation d'un pont Ti-O-P-O-Ti entre deux centres métalliques. Cette stabilisation pourrait également intervenir dans le cas de la spéciation du titane(IV) dans l'acide phosphorique, ces espèces polynucléaires pouvant être précurseurs des formes solides de phosphate de titane(IV)^{147,152} présentant également ce type de pont.

Différentes études structurales de la solvatisation du titane(IV) par l'eau ont été réalisées par modélisation moléculaire^{73,115,117-119} et ont permis de (i) mettre en évidence l'hydrolyse des molécules en première sphère de coordination du titane(IV) avec un transfert de proton vers la seconde sphère¹¹⁹ (ii) calculer des longueurs de liaisons allant de 2,0 à 2,3 Å pour les liaisons Ti-OH₂ (entre le titane(IV) et une molécule d'eau en première sphère) et de 1,7 à 2,1 Å pour les liaisons Ti-OH après hydrolyse d'une des molécules d'eau de la couche de solvatisation.

Dans l'ensemble, ces études structurales ont montré une conservation de l'environnement octaédrique du titane(IV) également confirmé par plusieurs études de la complexation du titane(IV) par différents agents^{32,101,137}.

La complexation du titane(IV) a également été largement étudiée d'un point de vue quantitatif, notamment par les anions chlorure et fluorure. Par exemple, des constantes de stabilité (échelle des molarités) de $\log(\beta)$ comprises entre 4,95 et 3,27 ont été mentionnées dans la littérature pour les fluorures de titane(IV) TiOF_n^{2-} ($n = 1$ à 4) formés à partir de TiO^{2+} . La stabilité de ces complexes pourrait revêtir une importance particulière pour le procédé Prayon (concentration en fluorure dans l'acide phosphorique industriel non purifié²⁹ supérieure à 1 g.L⁻¹), mais ne fait pas l'objet de ce travail de thèse.

En milieu sulfurique une formation de complexes à différentes stœchiométries $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_n\text{SO}_4)_m]^{2-2n+n\cdot m}$ a été décrite par différents auteurs^{56,104,125,128} avec des constantes de stabilité relativement faibles n'évoquant pas une forte prédominance des complexes de sulfate de titane(IV) par rapport aux espèces hydrolysées de titane(IV) pour des solutions moyennement concentrées en acide sulfurique.

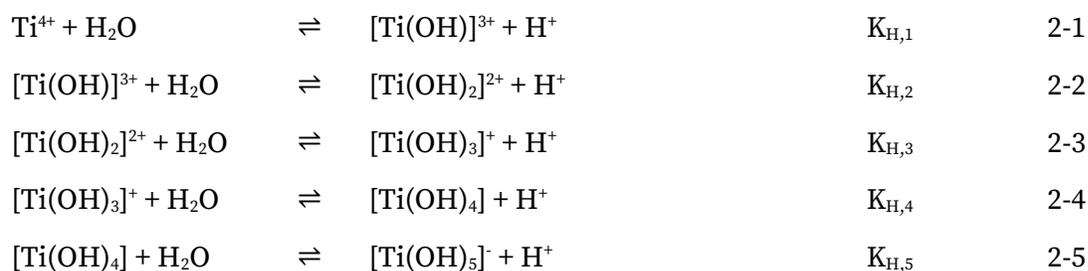
Les rares études s'intéressant à la complexation du titane(IV) en milieu phosphorique nous ont permis d'identifier des constantes de formation (échelle des molarités) du monophosphate (équilibre 1-16) de titane(IV) $\text{TiO}(\text{HPO}_4)$ (ou $\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HPO}_4)$ selon les études) allant de $\log(\beta) = 4,5$ à 10,15 (pour des concentrations en acide phosphorique inférieures à 1,0 mol.L⁻¹). Aucune information sur le mode de coordination (monodenté ou bidenté) du groupement monohydrogénophosphate n'a cependant été trouvée dans la littérature. La disparité des valeurs de constante de formation des espèces considérées et la faible concentration en acide phosphorique (inférieure à 1,0 mol.L⁻¹) dans ces études montrent la nécessité d'élargir l'étude de la spéciation du titane(IV) dans l'acide phosphorique concentré (> 8 mol.L⁻¹).

Chapitre 2 Etude qualitative de la spéciation du titane(IV) en milieu aqueux acide

L'étude bibliographique réalisée dans le Chapitre 1 a montré la disparité des informations concernant la spéciation du titane(IV) en milieu aqueux acide, notamment sur l'identification de la nucléarité de l'espèce prédominante en absence de complexant. De plus, peu d'auteurs se sont intéressés à la spéciation du titane(IV) dans l'acide phosphorique, et aucune étude en milieu concentré (> 7 mol.L⁻¹ en acide phosphorique) n'a été identifiée. Dans ce Chapitre, les résultats d'une étude qualitative de cette spéciation seront présentés, notamment dans le but d'identifier le nombre d'espèces de titane(IV) présentes dans l'acide phosphorique et leurs répartitions en concentration. Une réévaluation de la spéciation en milieu non complexant a également été réalisée en combinant l'enregistrement de spectres UV-Visible et des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps.

1. Étude qualitative de la spéciation du titane(IV) en milieu non complexant et en présence d'acide phosphorique par spectroscopie UV-Visible et de RMN (issue de Mangold *et al.*¹⁸⁸)

Comme cela a été mentionné dans la bibliographie concernant la chimie du titane(IV) en milieu acide en l'absence d'agent complexant, la spéciation du titane(IV) repose principalement sur les équilibres suivants :



En l'absence de complexant, le cation divalent a généralement été indiqué comme étant l'espèce prédominante pour des faibles valeurs de pH^{54,99,100}. La structure de ce cation divalent n'est pas clairement connue puisque si certains auteurs considèrent qu'il s'agit d'un oxocation titanyle^{68,82,124} TiO²⁺, d'autres considèrent plutôt qu'il s'agit du cation dihydroxo Ti(OH)₂²⁺^{56,99,108}. Les

constantes d'équilibres des hydrolyses successives du titane(IV) en milieu acide (équations 2-1 à 2-5) varient en fonction des études et des techniques utilisées. Nous avons souhaité dans un premier temps réévaluer cette forme prédominante présente en milieu non complexant. Pour ce faire, la spéciation du titane(IV) dans l'acide nitrique a été étudiée.

1.1. Étude par spectroscopie UV-Visible du titane(IV) libre en milieu non complexant

Les spectres UV-visibles du titane(IV) à $0,05 \text{ mmol.L}^{-1}$ dans de l'acide nitrique dont la concentration est comprise entre $0,73$ et $2,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ ont été enregistrés afin d'investiguer la spéciation du titane(IV) en milieu non complexant (**Figure 26(a)**). La complexation du titane(IV) dans l'acide nitrique est peu probable dans la mesure où les ions nitrate présentent une faible tendance à former des complexes nitrato avec la plupart des métaux¹⁸⁹⁻¹⁹². Par exemple, les constantes de formation (échelle des molarités) de complexe de nitrate de manganèse et de cadmium de type MNO_3^+ (avec $\text{M} = \text{Mn}$ ou Cd) ont été évaluées respectivement à $0,17$ et $0,54$ à $298,6 \text{ K}$ ¹⁸⁹. Les constantes de formation (échelle des molarités) pour le néodyme(III), le thorium(IV) et l'uranium(VI) sont également du même ordre de grandeur puisqu'elles sont respectivement de $0,64$ ($I=2 \text{ mol.L}^{-1}$), $0,22$ ($I=1 \text{ mol.L}^{-1}$) et $0,24$ ($I=1 \text{ mol.L}^{-1}$)¹⁹⁰⁻¹⁹². Dans ces solutions d'acide nitrique contenant du titane(IV), il est ainsi possible de faire l'hypothèse que le titane(IV) ne se situe que sous sa forme libre¹⁹³ car la concentration en nitrate est faible, *i.e.* entre $0,73$ et $2,2 \text{ mmol.L}^{-1}$.

La **Figure 26(a)** montre que, comme attendu^{54,104,194}, le titane(IV) libre présente une absorbance intense en UV. Sur cette Figure, la bande située entre 180 et 220 nm (région 1) peut être attribuée aux ions nitrate en solution¹⁹⁵, et la bande située dans la gamme de longueurs d'onde 220 - 350 (région 2) peut quant à elle être attribuée à la présence d'une ou de plusieurs espèces complexes du titane(IV) en solution.

La bande située dans la région 1 présente une absorbance qui augmente linéairement avec la concentration totale en ions nitrate mais qui est indépendante de la concentration en titane(IV). Au contraire, l'absorbance dans la région 2 est indépendante de la concentration en nitrates (**Figure 26(a)**). Ceci confirme l'absence de complexes de type nitrate de titane(IV) pour des concentrations totales en nitrate variant de $0,73$ à $2,2 \text{ mmol.L}^{-1}$, comme cela a précédemment été mentionné par Szilágyi *et al.*¹⁰⁴. Le bruit important présent pour les longueurs d'ondes inférieures à 240 après soustraction du spectre de l'acide nitrique (**Figure 26(b)**) provient de la forte absorbance des nitrates autour de 200 nm .

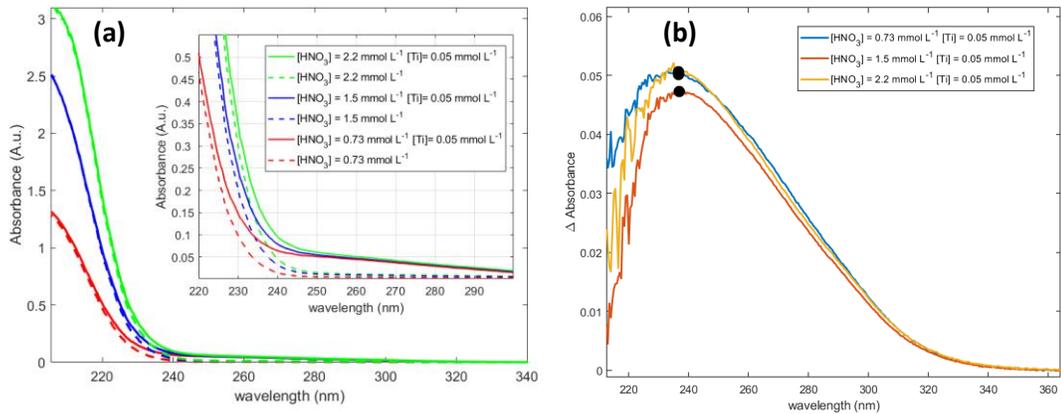


Figure 26 : Spectres UV (après correction de la ligne de base) de **(a)** 0,05 mmol.L⁻¹ de titane(IV) dans 0,73-2,2 mmol.L⁻¹ d'acide nitrique (lignes continues) et de solutions aqueuses dont la concentration en acide nitrique est comprise entre 0,73 et 2,2 mmol.L⁻¹ (lignes pointillées) enregistrées dans une cuvette de chemin optique 2mm, et **(b)** différence entre les spectres du Ti(IV)-HNO₃ et le spectre de l'acide nitrique.

Sur la **Figure 26**, la largeur de la bande entre 230 nm et 275 nm indique probablement une asymétrie du pic présent à 235 nm par rapport à la région située vers 200 – 230 nm. Cette asymétrie pourrait provenir de la présence de plusieurs complexes de titane(IV) en solution ou encore de la présence d'une seule espèce qui présenterait plusieurs transitions électroniques majeures dans cette gamme de longueur d'ondes.

Dans la suite de ce Chapitre, les espèces de titane(IV) seront nommées $[(TiO)_\mu]^{2\mu}$ avec $\mu = 1$ pour les espèces mononucléaires et $\mu > 1$ pour les espèces de types polyoxotitanates, dans la mesure où leur présence ne peut pas être exclue en solution. Pour $\mu > 1$, une structure octaédrique présentant des ponts oxo entre les atomes de titane(IV) est suggérée (voir **Figure 27**). Des équilibres d'échanges de protons similaires à celui mentionné pour le titane libre mononucléaire ($TiO^{2+} \rightleftharpoons Ti(OH_2)^{2+}$) pourraient exister pour ces espèces polynucléaires, conduisant à la formation éventuelle de pont hydroxo (comme illustré en **Figure 27**).

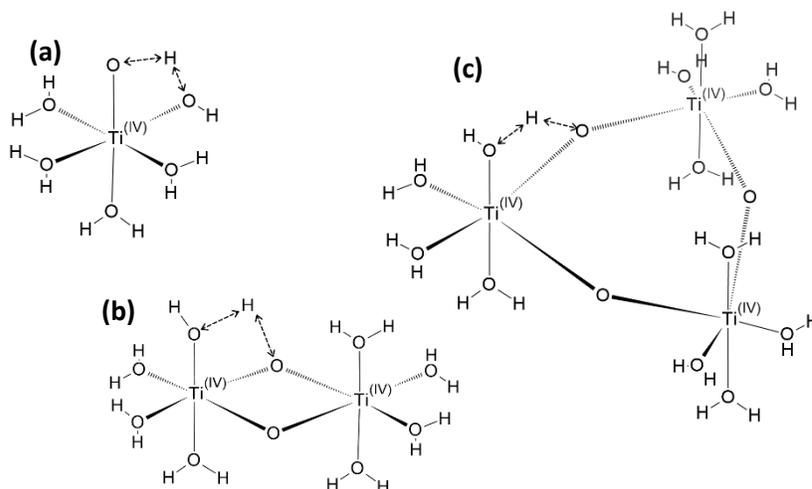


Figure 27 : Représentations schématiques des structures proposées pour les formes libres du titane $[\text{TiO}_\mu]^{2\mu}$ de nucléarités variables, *i.e.* **(a)** mononucléaire ($\mu=1$), **(b)** dinucléaire ($\mu=2$) et **(c)** trinucléaire ($\mu=3$). Les échanges de protons intramoléculaires éventuels sont représentés par les doubles flèches en pointillé.

1.2. Prédiction des transitions électroniques d'espèces de titane(IV) libres par TD-DFT

Afin d'obtenir des informations sur la structure chimique et la stœchiométrie des espèces du titane(IV) libre en solution acide en l'absence de complexant, les énergies de transition de différentes formes possibles ont été prédites par des calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT).

La **Figure 28** rassemble les différentes configurations qui ont été décrites^{54,55,99,100} dans la littérature pour les espèces du titane(IV) libres mononucléaires. Ces structures correspondent aux géométries optimisées lors de cette thèse. Les cations divalents TiO^{2+} et $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ mais également $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$ et $\text{Ti}(\text{OH})_3^{3+}$ ont été considérés pour ces calculs afin de trouver la structure de l'espèce prédominante en solution responsable du spectre observé en **Figure 26(b)**.

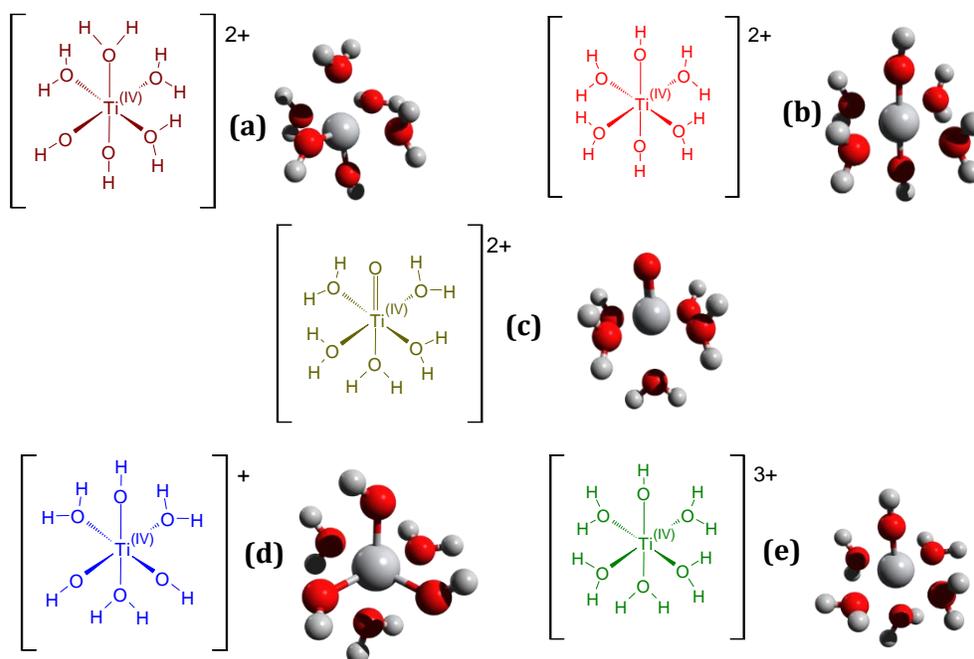


Figure 28 : Représentations schématiques des géométries optimisées pour **(a)** $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ (*cis*) **(b)** $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ (*trans*) **(c)** $[\text{TiO}]^{2+}$ **(d)** $[\text{Ti}(\text{OH})_3]^+$ **(e)** $[\text{Ti}(\text{OH})]^{3+}$. Les coordonnées cartésiennes sont disponibles dans les informations supplémentaires de l'article Mangold *et al.*¹⁸⁸.

Pour obtenir ces structures, des optimisations géométriques ont ainsi été réalisées avec les paramètres indiqués en Annexe 3. Les structures de départ pour ces optimisations géométriques ont été générées en plaçant un à trois groupements hydroxyle (et un groupe oxo pour TiO^{2+}) en coordination du titane(IV). Des molécules d'eau ont été placées dans le reste des sites de coordination octaédrique du titane(IV). Un modèle implicite de solvation par des molécules d'eau (PCM) a été utilisé pour décrire les couches de solvation extérieures. Ce mode opératoire a été utilisé dans des travaux antérieurs qui ont démontré l'efficacité de ces modèles pour décrire les complexes de métaux de transition en milieu aqueux^{76,196}.

Pour s'assurer que les structures optimisées géométriquement correspondent à des minimums énergétiques, un calcul des modes de vibration a systématiquement été réalisé afin de s'assurer que tous ces modes étaient associés à des valeurs propres positives. L'octaédricité des complexes a été conservée durant les optimisations comme en témoigne le **Tableau 11**. Pour les formes $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ (*cis*) et $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$, une forte distorsion des structures a cependant été observée. Les longueurs de liaisons $\text{Ti}-(\text{OH})_2$, $\text{Ti}=\text{O}$ et $\text{Ti}-(\text{OH})$ des structures optimisées (**Figure 28**) sont également rassemblées dans le **Tableau 11**.

Tableau 11 : Longueurs des liaisons (en Å) et angles (en degré) des structures optimisées géométriquement de la **Figure 28**.

| | TiO ²⁺ | Ti(OH) ₂ ²⁺ (<i>cis</i>) | Ti(OH) ₂ ²⁺ (<i>trans</i>) | Ti(OH) ³⁺ | Ti(OH) ₃ ⁺ |
|--|-------------------|--|--|----------------------|----------------------------------|
| mean Ti-H ₂ O distance | 2,07 | 2,11 | 2,05 | 2,02 | 2,22 |
| axial Ti-H ₂ O distance (TiO ²⁺ and Ti(OH) ³⁺) | 2,29 | – | – | 2,09 | – |
| Ti=O, Ti-OH distance (TiO ²⁺ and Ti(OH) ³⁺) | 1,58 | – | – | 1,68 | – |
| Ti-O-H angle | – | 146° | 173° | 180° | 128° |
| mean Ti-OH distance | – | 1,74 | 1,76 | – | 1,79 |
| O-Ti-O angle (minimal and maximal values) | 82°, 97° | 75°, 105° | 89°, 91° | 80°, 100° | 75°, 105° |

Les énergies d'excitation des espèces du titane(IV) libres ont été calculées en utilisant la TD-DFT (les énergies d'excitations prédites sont disponibles dans les informations supplémentaires de l'article Mangold *et al.*¹⁸⁸). Le mode opératoire décrit en Annexe 3 a été utilisé pour calculer les états d'excitation des formes considérées. Cette méthodologie permet d'une manière générale de s'approcher à 0,25 eV des valeurs expérimentales, ce qui est suffisant dans le cadre de cette étude qualitative.

Les forces d'oscillateur associées aux transitions prédites par TD-DFT pour les espèces de la **Figure 28** sont représentées en **Figure 29**. Ces valeurs correspondent à la probabilité de chaque transition, et peuvent ainsi être comparées à une valeur d'absorbance expérimentale pour la longueur d'onde correspondant à l'énergie de transition associée. Des spectres UV-Visible simulés ont été obtenus par convolution des transitions avec des fonctions gaussiennes (écart type de 0,4 eV). Ces spectres simulés, mais aussi l'ensemble des énergies d'excitation prédites et leurs forces d'oscillateur associées sont comparés au spectre expérimental obtenu pour le titane(IV) libre (voir **Figure 26**) dans la partie 1.1 de ce Chapitre 2. Aucun accord avec le spectre expérimental n'a été obtenu pour les espèces mononucléaires considérées dans ces calculs, par comparaison entre les transitions principales (associées aux forces d'oscillateur les plus grandes) et le maximum d'absorbance à 235 nm.

En effet, les transitions obtenues par cette méthode sont décalées vers des longueurs d'ondes moins importantes (< 200 nm), et ce, quelle que soit la structure mononucléaire considérée. Ces résultats montrent que cette étude ne permet pas de détecter la présence d'espèces mononucléaires

du titane(IV) libre en solution par comparaison avec les spectres simulés. En d'autres termes, la nature du titane(IV) libre prédominant en milieu non complexant acide (perchlorique ou nitrique) n'est probablement pas $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ comme cela a pu être signalé précédemment dans la littérature 54,55,100.

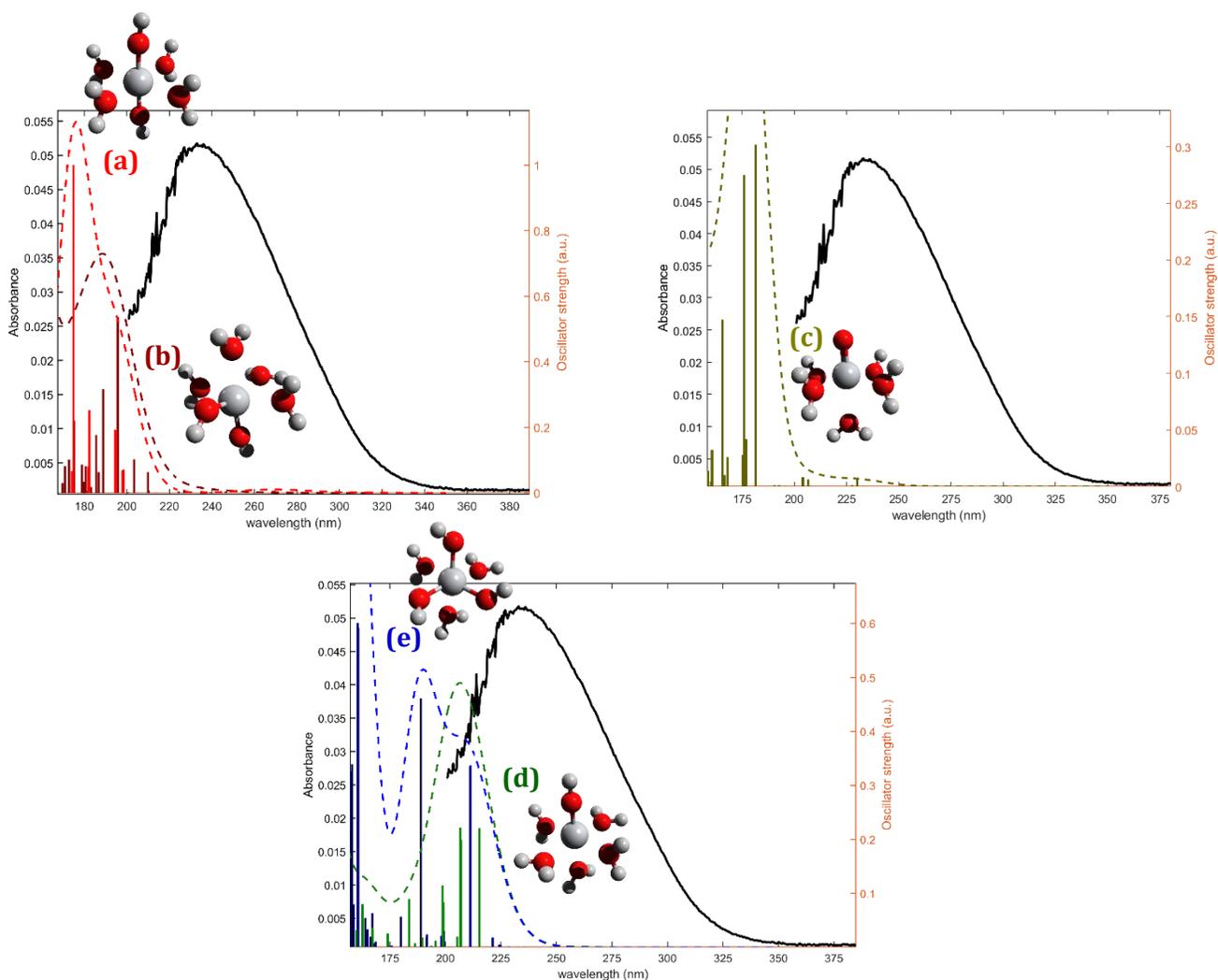


Figure 29 : Comparaison entre les énergies d'excitation prédites associées à leurs forces d'oscillateurs pour **(a)** $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}(\text{cis})$; **(b)** $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}(\text{trans})$; **(c)** $[\text{TiO}]^{2+}$; **(d)** $[\text{Ti}(\text{OH})_3]^+$ et **(e)** $[\text{Ti}(\text{OH})]^{3+}$ et le spectre du titane(IV) libre (**Figure 26(b)**).

La formation d'espèces polyoxotitanates est suspectée même en solution acide^{59,60,108}. Le coût de la technique utilisée pour modéliser les transitions électroniques (6-311+G**/PBE0) est un facteur limitant pour réaliser des calculs d'optimisation géométriques sur des clusters de grande taille tels que ceux décrits par Kozma *et al.*⁵⁹. Ainsi, les énergies d'excitation ont été calculées dans un premier

temps uniquement pour des formes dinucléaires de titane(IV). Deux atomes d'oxygène pontant ont été ajoutés entre les atomes de titane(IV) et les différents états de protonation possibles pour ces ponts ont été considérés, *i.e.* $\mu\text{-O}_2$, $\mu\text{-(OH)}_2$ et $\mu\text{-(O)(OH)}$. Pour l'ensemble des structures considérées, certaines présentaient de bons accords avec le spectre expérimental. Le meilleur accord a été obtenu pour la structure représentée en **Figure 30(b)**. La comparaison des énergies d'excitation et de leur force d'oscillateur associée, ainsi que du spectre convolué avec le spectre expérimental du titane(IV) libre est représentée en **Figure 30(a)**. Cette structure est composée d'un pont mixte $\mu\text{-(O)(OH)}$ entre les atomes de titane(IV). Le reste des premières sphères de coordination a été complété avec des molécules d'eau comme pour les espèces mononucléaires.

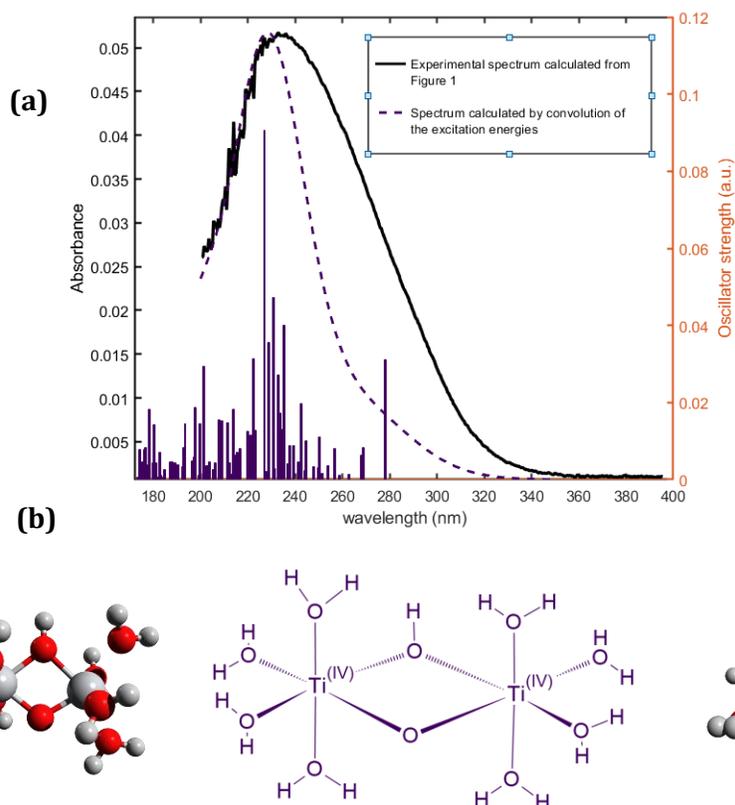


Figure 30 : (a) Transitions prédites associées à leurs forces d'oscillateurs pour une structure dinucléaire $[\text{Ti}_2(\mu\text{-(OOH)})]^{5+}$ comparées au spectre expérimental du titane(IV) libre calculé en **Figure 26(b)**. La convolution des énergies d'excitation (écart-type pour le nombre d'onde de 0,4 eV) est représentée par une ligne pointillée. (b) Représentation schématique et géométrie optimisée (vue de côté et d'en haut) pour un polytitanate dinucléaire $[\text{Ti}_2(\mu\text{-(OOH)})]^{5+}$.

La **Figure 30** montre que la partie du spectre expérimental entre 230 et 340 nm n'est pas bien reproduite par le spectre simulé à partir des énergies d'excitation du complexe dinucléaire. Il est intéressant de noter qu'une transition électronique avec une force d'oscillateur non négligeable

est présente à une longueur d'onde de 275 nm comme représenté en **Figure 30**. La largeur de la bande expérimentale entre 230 et 340 nm pourrait ainsi provenir d'une transition électronique de ce type, associée avec une plus grande force d'oscillateur. Malheureusement, il n'a pas été possible d'identifier une structure présentant ce type de transition.

Les transitions électroniques principales présentées en **Figure 30**, *i.e.* à des longueurs d'onde de 227 nm et 278 nm (les plus intenses dans leurs domaines de longueur d'onde respectifs) ont été décrites par la méthode des orbitales de transition naturelle (NTO). L'identification des orbitales impliquées dans ces transitions principales n'est pas possible en utilisant la base de orbitales canoniques (une décomposition des transitions en question en contribution des orbitales canoniques est présentée dans les informations supplémentaires de l'article Mangold *et al.*¹⁸⁸).

Par la méthode des NTO, deux contributions principales ont été trouvées pour décomposer la transition à 227 nm (5,46 eV) : (i) un transfert d'électron d'une orbitale p correspondante aux atomes d'oxygène des différentes molécules d'eau en sphère de coordination vers l'orbitale d_{z^2} d'un des atomes de titane et (ii) un transfert d'électron des orbitales p des atomes d'oxygène formant le pont entre les atomes de titane et des atomes d'oxygène des molécules d'eau en coordination vers les orbitales d des atomes de titane(IV) (voir **Figure 31**). La deuxième excitation à 278 nm (4,48 eV) a été décrite par une transition relativement similaire, c'est-à-dire des orbitales p des atomes d'oxygène formant le pont entre les atomes de titane vers leurs orbitales d. Ces deux descriptions des transitions électroniques corroborent le caractère de transfert de charge du ligand vers le métal des transitions les plus intenses pour cette espèce du titane(IV).

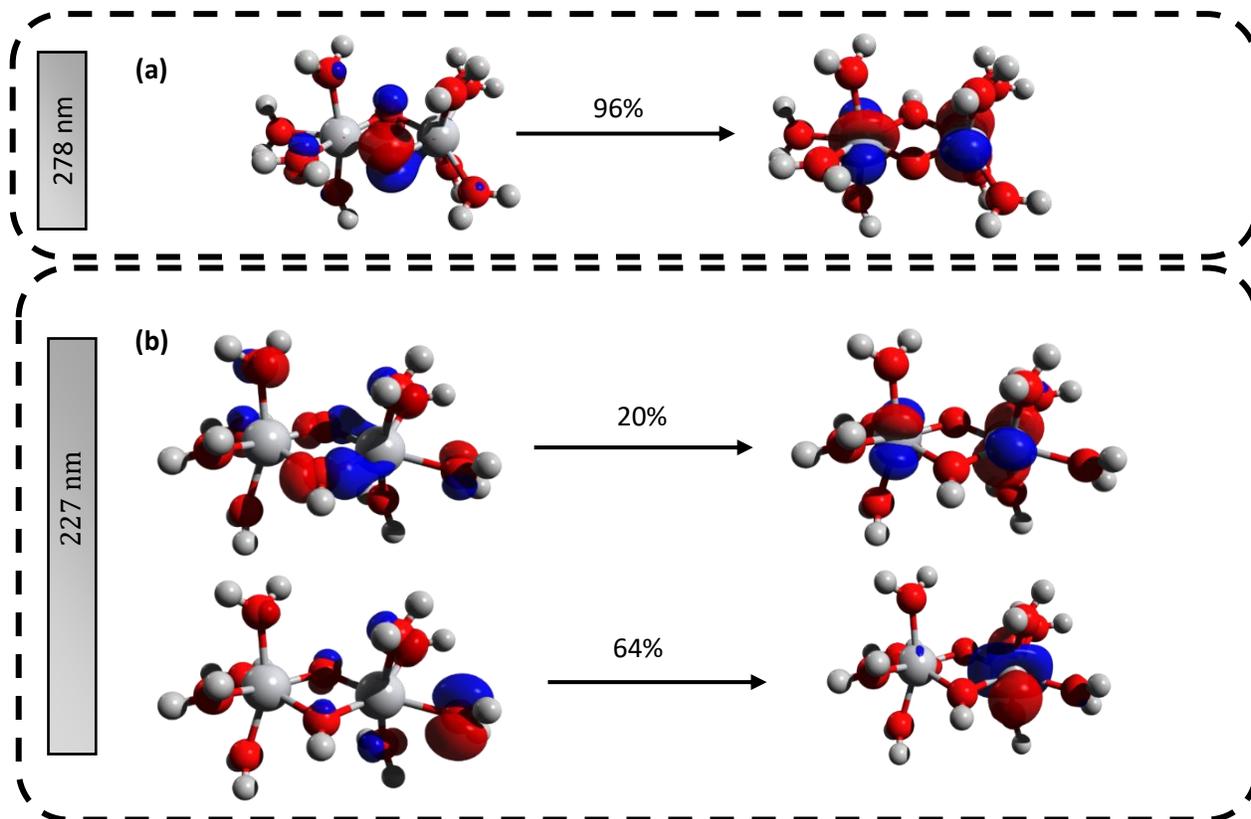


Figure 31 : Orbitales de transition naturelle générées pour les transitions prédites à **(a)** 278 nm et **(b)** 227 nm. Les pourcentages représentent la contribution des transitions NTO schématisées dans la transition totale.

Ce type de calculs a été également réalisé pour deux autres complexes de titane(IV) avec des structures similaires à celle présentées en **Figure 30(b)**. Pour la première forme (**Figure 32(a)**) une molécule d'eau en coordination d'un des atomes de titane(IV) a été remplacée par un groupement hydroxyle. La seconde espèce pour laquelle les transitions électroniques ont été calculées est quant à elle une forme trinucéaire de titane(IV) avec trois ponts oxo (voir structure en **Figure 32(b)**). L'énergie d'excitation principale prédite pour cette structure comprenant trois atomes de titane(IV) présente également un bon accord avec la position du maximum d'absorbance expérimental. Pour le complexe dinucléaire comprenant un groupement hydroxyle (**Figure 32(a)**), une différence d'environ 15 nm a été trouvée par rapport à la valeur expérimentale. En comparaison des résultats obtenus pour les complexes mononucléaires (présentés en **Figure 29**), la différence de 15 nm demeure acceptable.

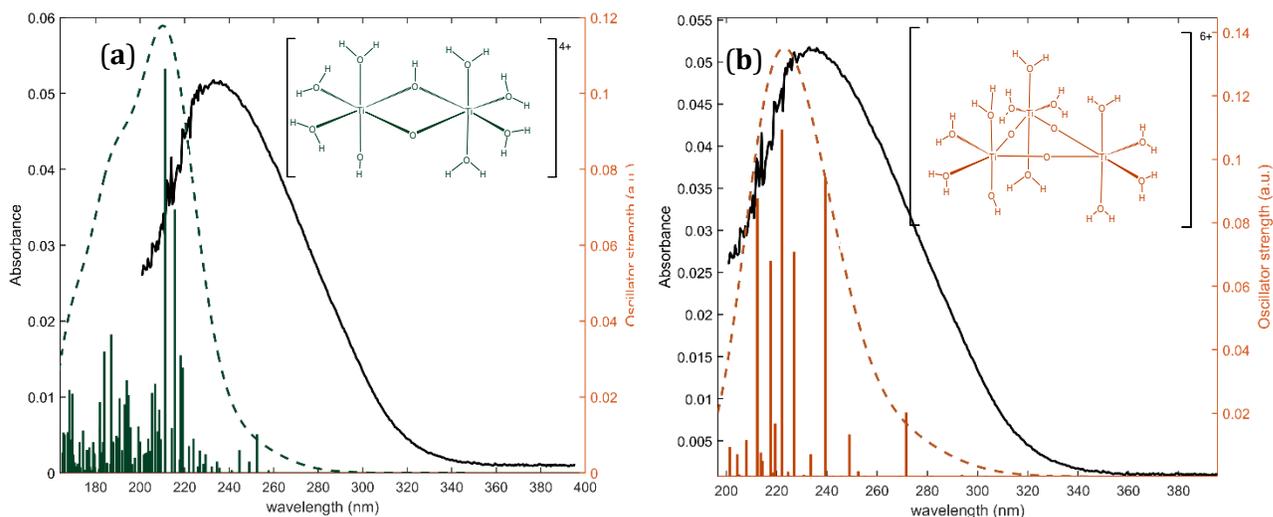


Figure 32 : Transitions prédites et leurs forces d'oscillateur associées pour **(a)** une structure dinucléaire $[\text{Ti}_2(\mu\text{-(OH)(OH)})_4]^{4+}$; **(b)** une structure trinucléaire $[\text{Ti}_3(\mu\text{-O})_3]^{6+}$ comparées au spectre expérimental du titane(IV) libre de la **Figure 26(b)**. La convolution des énergies d'excitation (écart-type pour le nombre d'onde de 0,4 eV) est représentée par une ligne pointillée.

La prédiction des énergies de transition par TD-DFT n'est ainsi pas adaptée pour déterminer une structure exacte pour le titane(IV) libre en solution acide. En effet, il existe une grande variété d'espèces de type polynucléaire de titane(IV) dont les longueurs d'ondes d'excitation principales corroboreraient les valeurs expérimentales.

Cette étude montre cependant que la position des maximums d'absorbance des spectres simulés est décalée vers des longueurs d'ondes plus grandes avec l'augmentation de la taille des espèces polynucléaires. La **Figure 33** montre que cette tendance est confirmée pour des degrés de nucléarité plus importants. La convolution des énergies d'excitation pour des espèces polynucléaires comprenant 2, 3 et 18 atomes de titane(IV) et des ponts oxo y est représentée. Les coordonnées cartésiennes des complexes $\text{Ti}_2(\mu\text{-O})_2^{4+}$ et $[\text{Ti}_3(\mu\text{-O})_3]^{6+}$ utilisées pour cette Figure, ainsi que la procédure utilisée pour obtenir les énergies d'excitation du cluster Ti_{18} sont présentées dans les informations supplémentaires de l'article Mangold *et al.*¹⁸⁸.

La comparaison avec le spectre expérimental du titane(IV) dans l'acide nitrique montre que le maximum obtenu à environ 235 nm en **Figure 33** peut être lié à la présence d'une espèce polynucléaire de plutôt petite taille (dinucléaire, trinucléaire). Cette Figure montre que la largeur de

la bande dans la gamme de longueur d'ondes 230-320 nm, pourrait être associée à la présence de complexes, voire de clusters de plus grande taille comme celui suggéré par Kozma *et al.*⁵⁹.

Cependant la comparaison de ces résultats avec les énergies de transitions obtenues pour le $[\text{Ti}_2(\mu\text{-(OOH)})]^{5+}$ et le $[\text{Ti}_2(\mu\text{-(OOH)})(\text{OH})]^{4+}$ (**Figure 30** et **Figure 32**) et la différence entre celles obtenues pour le $[\text{Ti}_2(\mu\text{-(OOH)})]^{5+}$ et $[\text{Ti}_2(\mu\text{-O})_2]^{4+}$ suggère une grande influence de l'état de protonation (présence d'hydroxyle ou de molécules d'eau en sphère de coordination) sur la position du maximum d'absorbance simulé.

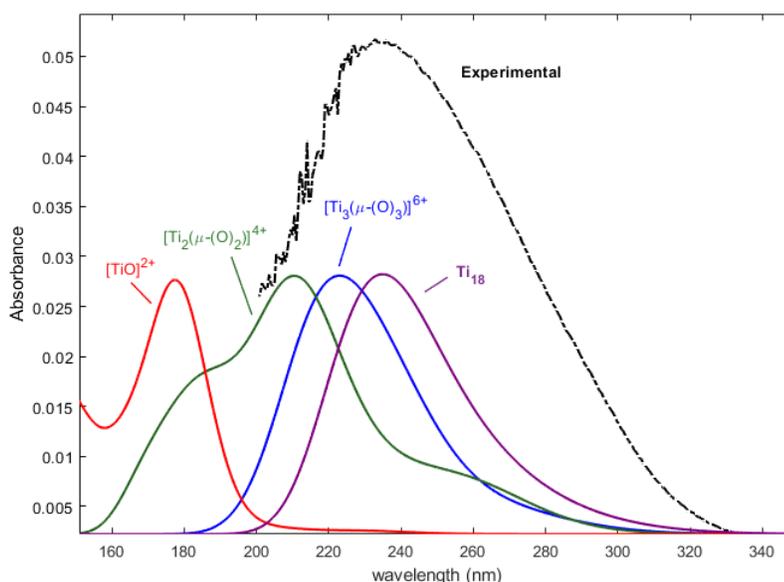


Figure 33 : Comparaison entre les convolutions normalisées des énergies de transitions calculées par TD-DFT pour TiO^{2+} , $[\text{Ti}_2(\mu\text{-O})_2]^{4+}$, $[\text{Ti}_3(\mu\text{-O})_3]^{6+}$ et **Ti₁₈** et le spectre UV-Vis expérimental du titane(IV) dans l'acide nitrique de la **Figure 26(b)**.

2. Étude qualitative de la spéciation du titane(IV) dans l'acide phosphorique sur une large gamme de concentration (0,15 à 13 mol.L⁻¹)

On peut supposer que le passage d'un milieu non complexant (acide nitrique) à complexant (acide phosphorique) conduise à une complexation du titane(IV) libre $(\text{TiO})_{\mu}^{2\mu}$ par l'acide phosphorique (dissocié ou non). Le but de cette partie est d'étudier la formation de ces complexes de manière qualitative par spectroscopie par résonance magnétique du phosphore 31 (³¹P RMN) et spectroscopie UV-Visible.

2.1. RMN du phosphore ^{31}P

La **Figure 34** montre les spectres RMN ^{31}P enregistrés pour des solutions d'acide phosphorique (entre 6,9 et 12,7 mol.L⁻¹) contenant 17 mmol.L⁻¹ de titane(IV). Les pics localisés entre des déplacements chimiques δ de -6,1 à -6,9 ppm dans les spectres (a) à (c) peuvent être associés à la présence d'une espèce de titane(IV) complexé par l'acide phosphorique dans la mesure où l'intégration pondérée par rapport à l'intégrale du pic de l'acide phosphorique à 0 ppm (voir **Figure 34**) présente une variation dépendante de la concentration en acide phosphorique. Il n'est pas possible de se prononcer sur l'origine des pics de faible intensité observés dans la région $\delta = -11$ à -12,5 ppm. En effet, ceux-ci peuvent être associés à deux espèces différentes ou bien à une espèce présentant deux atomes de phosphore ayant un environnement chimique non équivalent. La conformation moyenne pourrait également dépendre des conditions expérimentales telles que le pH et la viscosité (corrélés avec la concentration en acide phosphorique).

L'étude de la synthèse de phosphate amorphe par spectroscopie RMN¹⁶¹ a permis de mettre en évidence la présence de deux pics à des déplacements chimiques similaires, *i.e.* $\delta = -5,0$ à $-5,2$ ppm et $\delta = -13,5$ à $-15,5$ ppm (obtenus par déconvolution des spectres de MAS-RMN). Ces pics ont été attribués respectivement à la présence de groupements H_3PO_4 et H_2PO_4^- dans les sites de type $\text{P}(\text{OTi})_x(\text{OH})_{4-x}$ (avec $x=1$ ou 2) d'une part, et des groupements HPO_4^{2-} dans les sites $\text{P}(\text{OTi})_3(\text{OH})$, d'autre part. Des attributions similaires ont été réalisées par Trublet *et al.*¹⁵⁷ et Zhang *et al.*⁶⁵ dans la région localisée entre $-4,5$ et $-7,3$ ppm attribuée à H_2PO_4^- et dans la région située entre $-12,5$ et $15,9$ ppm attribuée à HPO_4^{2-} également pour des phosphates de titane(IV) amorphes. L'étude par spectroscopie MAS-RMN de phosphate de titane(IV) oxofluorés a conduit également Bhanja *et al.*⁶⁴ à attribuer le pic présent à -7 ppm à des groupements orthophosphate lié à un atome de titane(IV), et le pic présent à $-11,5$ ppm aux groupements liés à deux atomes de titane(IV).

A partir de ces hypothèses issues de la littérature, nous pouvons attribuer le pic localisé entre $-6,18$ et $-6,95$ ppm à une espèce comprenant une ou plusieurs molécules d'acide phosphorique (ou anion dihydrogénophosphate) liée(s) à un seul atome de titane(IV). A ce stade il n'est pas possible de conclure sur le degré de nucléarité de cette espèce. Les pics observés dans la région $-11,3$ à $-12,3$ ppm, pourraient être associés à la présence de complexes présentant un ou plusieurs anions orthophosphate (H_2PO_4^- ou HPO_4^{2-}) liés à deux atomes de titane(IV) (donc de degré de nucléarité serait supérieur à un).

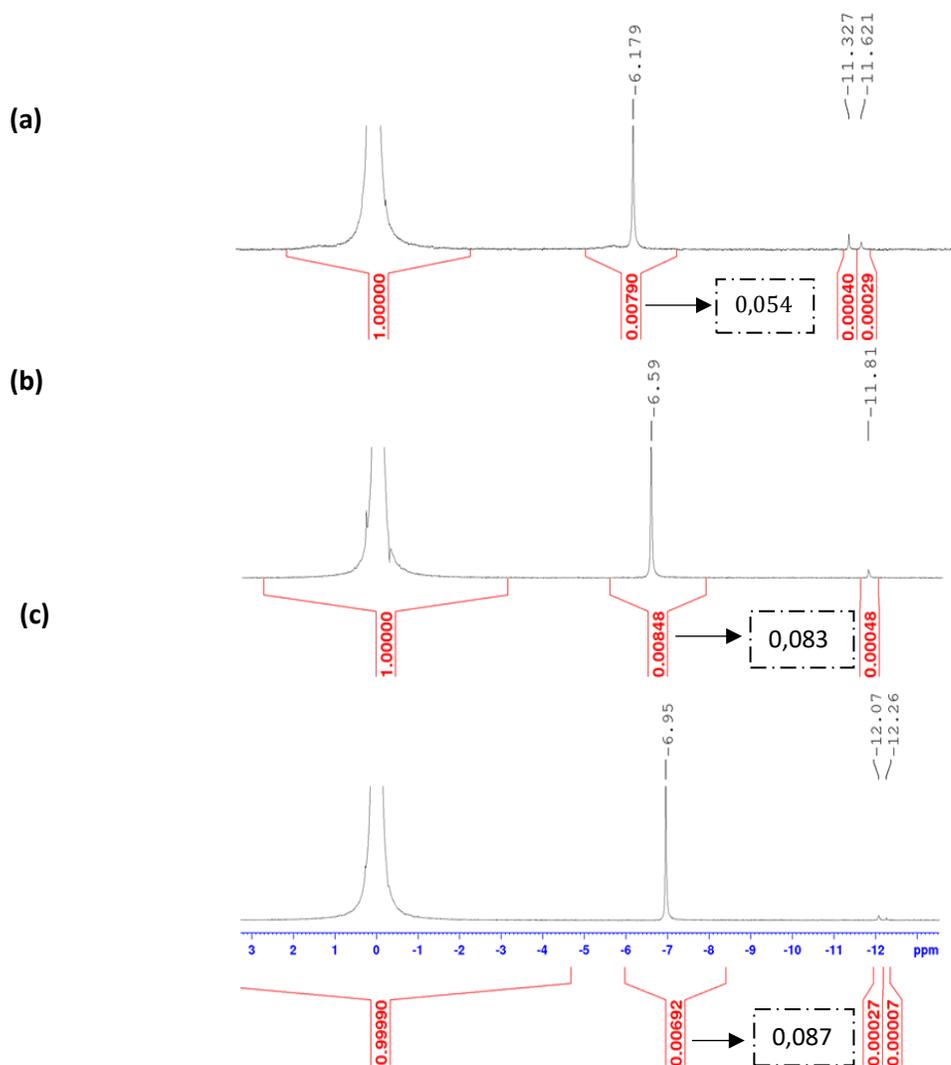


Figure 34 : Spectres RMN ^{31}P pour des solutions de titane(IV) ($[\text{Ti(IV)}] = 17\text{mmol.L}^{-1}$) dans l'acide phosphorique dont la concentration est de **(a)** 6,9 mol.L⁻¹; **(b)** 9,8 mol.L⁻¹ et **(c)** 12,7 mol.L⁻¹. Les déplacements chimiques et les intégrations des principaux pics correspondent respectivement aux nombres en noir au-dessus des pics et aux nombres en rouge en dessous des pics. Les valeurs d'intégration des pics pondérées par rapport la concentration en acide phosphorique sont indiquées dans les encarts en contour pointillé.

2.2. Spectroscopie UV-Visible et analyse chimiométrique

La **Figure 35** montre le jeu de données spectrales (après correction de la ligne de base) enregistré pour des solutions contenant 2,7 à 3,3 mmol.L⁻¹ de titane(IV) dans 5,8 à 11,6 mol.L⁻¹ d'acide phosphorique. Ces spectres ont été utilisés pour déterminer le nombre d'espèces chromophores détectables entre 200 et 400 nm en utilisant l'indicateur de Malinowski¹⁹⁷(IND). Le calcul de ce critère IND permet l'identification du nombre d'espèces indépendantes k. La courbe orange (bas) de la **Figure 35** montre la variation de ce critère en fonction du nombre hypothétique de chromophores k sans ajout externe de perturbation (voir Annexe 6). Cette courbe ne permet pas en l'état de déterminer le nombre de chromophores car aucun minimum n'est visible. A l'inverse cette courbe atteint un plateau pour des valeurs de k supérieures à 3 qui s'explique par la présence de bruit non uniformément distribué dans les spectres, mais également par la présence éventuelle d'espèces chromophores dont l'absorbance en UV-Visible est du même ordre de grandeur que le bruit. Une perturbation du jeu de données spectrales par l'ajout de bruit numérique (uniformément distribué) permet de masquer ce phénomène et ainsi d'obtenir un minimum de l'indicateur de Malinowski pour un nombre de chromophores k=3. Ce nombre correspond donc au nombre d'espèces chromophores en solution pour les gammes de concentrations considérées (2,6-3,3 mmol.L⁻¹ en Ti(IV) dans de l'acide phosphorique dont la concentration est comprise entre 5,8 et 11,6 mol.L⁻¹).

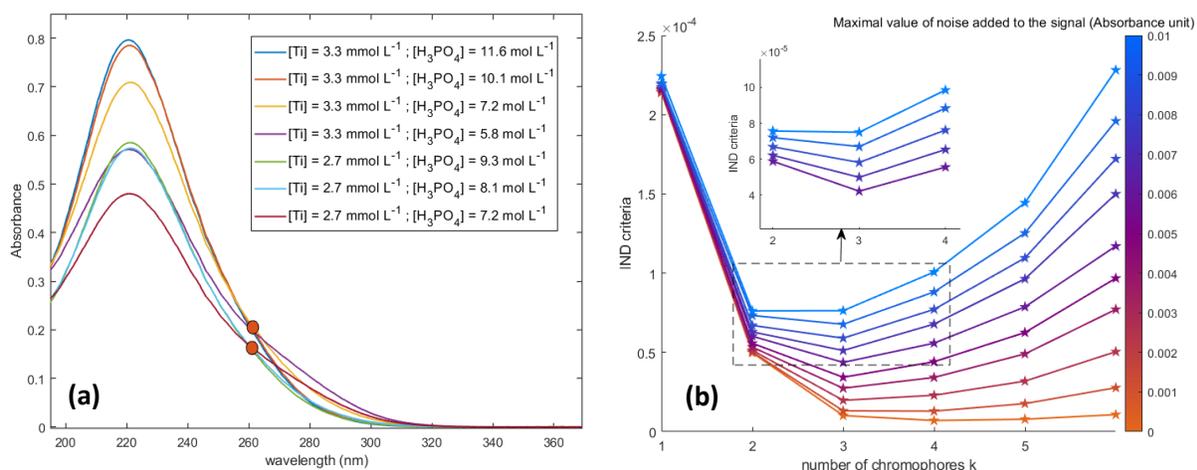


Figure 35 : (a) Jeu de données spectrales (après correction de la ligne de base) utilisé pour la détermination du nombre de chromophores (dans une cuvette de chemin optique de 0,1 mm) (b) Indicateur de Malinowski calculé pour différentes valeurs de chromophores k après addition d'un bruit numérique artificiel.

Il est intéressant de noter que la valeur de cet indicateur pour k=3 (sans ajout de bruit numérique) est faible en comparaison des valeurs obtenues pour k=1 et k=2. Ainsi, bien que cette

troisième espèce doit être prise en compte pour étudier la spéciation du titane(IV) dans l'acide phosphorique, une contribution négligeable dans les spectres expérimentaux en **Figure 35** est attendue. Dans la suite de cette partie, la contribution de cette troisième espèce va donc être négligée.

La **Figure 36** montre le spectre UV-Visible de solutions d'acide phosphorique à des concentrations comprises entre 2,0 et 7,7 mol.L⁻¹ contenant 0,3 mmol.L⁻¹ de titane(IV). Ces spectres ont été utilisés pour estimer plus précisément la longueur d'onde du maximum d'absorbance des espèces chromophores. Le premier pic identifié à une longueur d'onde $\lambda_{m,1} = 220$ nm est attribué à la présence d'un complexe nommé $Ti^{\lambda_{m,1}}$. Cette espèce pourrait également être à l'origine du pic observé en RMN³¹P à un déplacement chimique compris entre -6,1 et -6,9 ppm. En effet, l'intégration pondérée de ce pic et l'absorbance à 220 nm augmentent toutes les deux lorsque la concentration en acide phosphorique augmente.

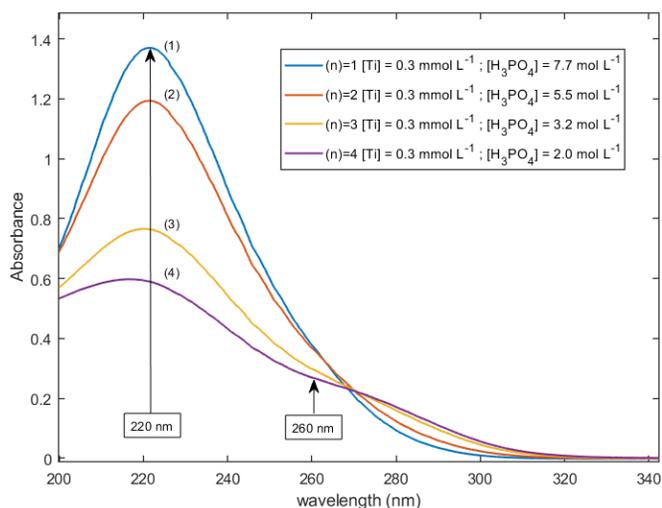


Figure 36 : Spectres UV-Vis du titane(IV) à 0,3 mmol.L⁻¹ dans 2,0-7,7 mol.L⁻¹ d'acide phosphorique après correction de la ligne de base (dans une cuvette de 2mm de chemin optique).

Une seconde bande d'absorbance peut être observée en **Figure 36** sous la forme d'un épaulement entre 260 et 280 nm. Pour identifier la position exacte $\lambda_{m,2}$ du pic d'absorbance de cette espèce nommée $Ti^{\lambda_{m,2}}$, la loi de Beer-Lambert a été utilisée en considérant l'existence d'une troisième espèce mais dont la concentration est négligeable comme mentionné précédemment.

La loi de Beer-Lambert a été exprimée en considérant deux chromophores et une gamme de longueur d'onde comprise entre 200 et 340 nm :

$$\mathcal{A}_{(n)} = \varepsilon_{\text{Ti}^{\lambda_{m,1}}} \cdot [\text{Ti}^{\lambda_{m,1}}]_{(n)} + \varepsilon_{\text{Ti}^{\lambda_{m,2}}} \cdot [\text{Ti}^{\lambda_{m,2}}]_{(n)} \quad 2-6$$

Où $\mathcal{A}(n)$ correspond au vecteur d'absorbance (spectre) mesuré entre 200 et 340 nm pour une solution (n) donnée. Les compositions en acide phosphorique et en titane(IV) des solutions (n=1 à 4) sont indiquées dans la légende de la **Figure 36**. Les vecteurs contenant les coefficients d'extinction molaires entre 200 et 340 nm des espèce $\text{Ti}^{\lambda_{m,1}}$ et $\text{Ti}^{\lambda_{m,2}}$ sont notés respectivement $\varepsilon_{\text{Ti}^{\lambda_{m,1}}}$ et $\varepsilon_{\text{Ti}^{\lambda_{m,2}}}$.

Pour les conditions expérimentales de la solution n=1 ($[\text{Ti}^{(IV)}]=0,3 \text{ mmol.L}^{-1}$ et $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 7,7 \text{ mol.L}^{-1}$), la **Figure 36** montre que la contribution de $\text{Ti}^{\lambda_{m,2}}$ semble faible. Ainsi pour ces conditions expérimentales, la contribution de $\text{Ti}^{\lambda_{m,2}}$ dans l'expression de $\mathcal{A}(1)$ peut être négligée. Le coefficient d'extinction molaire entre 200 et 340 nm pour $\text{Ti}^{\lambda_{m,2}}$ peut ainsi être exprimée selon l'eq 2-7.

$$\varepsilon_{\text{Ti}^{\lambda_{m,2}}} = \frac{1}{[\text{Ti}^{\lambda_{m,2}}]_{(n)}} \cdot \left(\mathcal{A}_{(n)} - \frac{[\text{Ti}^{\lambda_{m,1}}]_{(n)}}{[\text{Ti}^{\lambda_{m,1}}]_{(1)}} \cdot \mathcal{A}_{(1)} \right) \quad 2-7$$

D'après cette équation, pour trouver la position du pic de l'espèce $\text{Ti}^{\lambda_{m,2}}$, il est nécessaire d'évaluer le rapport de concentration de la première espèce $\text{Ti}^{\lambda_{m,1}}$ entre deux conditions expérimentales (n) et (1). Ce rapport peut être exprimé selon l'équation 2-10 en utilisant la relation de Beer-Lambert à 220 nm.

$$\mathcal{A}_{(n)}^{\lambda_{m,1}} = \varepsilon_{\text{Ti}^{\lambda_{m,1}}}^{\lambda_{m,1}} \cdot [\text{Ti}^{\lambda_{m,1}}]_{(n)} + \varepsilon_{\text{Ti}^{\lambda_{m,2}}}^{\lambda_{m,1}} \cdot [\text{Ti}^{\lambda_{m,2}}]_{(n)} \quad 2-8$$

$$\frac{[\text{Ti}^{\lambda_{m,1}}]_{(n)}}{[\text{Ti}^{\lambda_{m,1}}]_{(1)}} = \alpha \frac{\mathcal{A}_{(n)}^{\lambda_{m,1}}}{\mathcal{A}_{(1)}^{\lambda_{m,1}}} \text{ where } \frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{\varepsilon_2 \cdot [\text{Ti}^{\lambda_{m,2}}]_{(n)}}{\varepsilon_1 \cdot [\text{Ti}^{\lambda_{m,1}}]_{(n)}} \quad 2-9$$

Le coefficient α représente dans cette équation la contribution de l'espèce $\text{Ti}^{\lambda_{m,2}}$ dans l'absorbance à 220 nm pour les conditions expérimentales (n). Un vecteur Π proportionnel au profil spectral de l'espèce $\text{Ti}^{\lambda_{m,2}}$ (coefficient d'extinction molaire pour chaque longueur d'onde) peut ainsi être calculé (eq 2-10).

$$\varepsilon_{\text{Ti}^{\lambda_{m,2}}} \propto \Pi = \mathcal{A}_{(n)} - \alpha \frac{\mathcal{A}_{(n)}^{\lambda_{m,1}}}{\mathcal{A}_{(1)}^{\lambda_{m,1}}} \cdot \mathcal{A}_{(1)} \quad 2-10$$

La **Figure 37** montre la variation de Π pour l'espèce $Ti^{\lambda m,2}$ à trois valeurs hypothétiques de α , en fonction de la longueur d'onde (condition expérimentale $(n)=4$, *i.e.* $0,3 \text{ mol.L}^{-1} Ti^{(IV)}$ et $2 \text{ mol.L}^{-1} H_3PO_4$). Cette condition expérimentale a été choisie car les spectres enregistrés pour les conditions expérimentales $(n)=1$ et $(n)=4$ montrent une différence significative entre 260 et 280 nm.

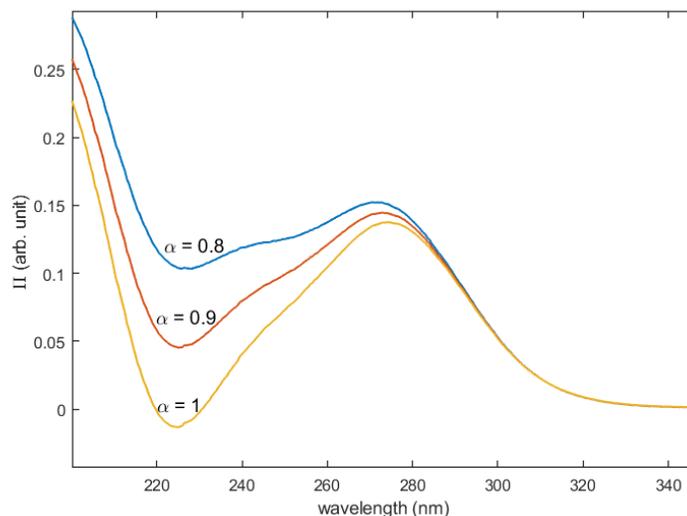
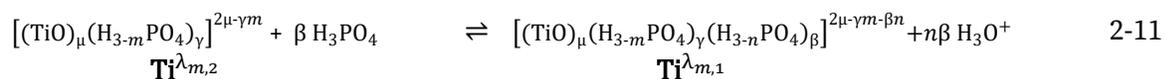


Figure 37 : Coefficients d'extinction molaire de $Ti^{\lambda m,2}$ calculés pour $\alpha=0,8 ; 0,9$ et 1 d'après l'équation 2-10.

Un maximum de ce vecteur Π et donc du profil spectral de $Ti^{\lambda m,2}$ est clairement visible à 270 nm. La **Figure 36** montre que la concentration de ce complexe $Ti^{\lambda m,2}$ diminue avec l'augmentation de la concentration en acide phosphorique (voir région 270 – 320 nm pour les conditions (1) à (4)).

Finalement, au vu de ces résultats, la réaction suivante est attendue en solution lorsque la concentration en acide phosphorique est élevée de 2 à 7 mol.L⁻¹.



Où $1 \leq \mu, 0 \leq m \leq 3, 0 \leq n \leq 3, 1 \leq \gamma \leq 4\mu$ and $1 \leq \beta \leq 4\mu$ sont des nombres entiers. Un degré de nucléarité μ est introduit dans cette réaction, car comme cela a été mentionné dans la partie 1.2 du Chapitre 2, la formation de polyoxotitanate n'est pas exclue.

Les deux espèces chromophores $Ti^{\lambda m,1}$ et $Ti^{\lambda m,2}$ sont toujours visibles en **Figure 38** pour des solutions où la concentration en acide phosphorique, plus faible, varie entre 0,8 et 1,4 mol.L⁻¹. Par exemple, deux bandes visibles à 220 nm et 260 nm peuvent clairement être observées dans le spectre

enregistré pour la solution dont la concentration en acide phosphorique est de 1,4 mol.L⁻¹ (courbe (5) en **Figure 38**). Cependant, un autre pic correspondant à une autre espèce chromophore peut être observé à une longueur d'onde de 225 nm quand la concentration en acide phosphorique est inférieure à 0,5 mol.L⁻¹ (courbes (8) et (9) de la **Figure 38**). L'absorbance à 225 nm présente d'ailleurs une augmentation quand la concentration en acide phosphorique diminue de 0,5 à 0,14 mol.L⁻¹. Cette observation montre qu'un troisième chromophore, Ti^{λm,3}, est bien présente en solution.

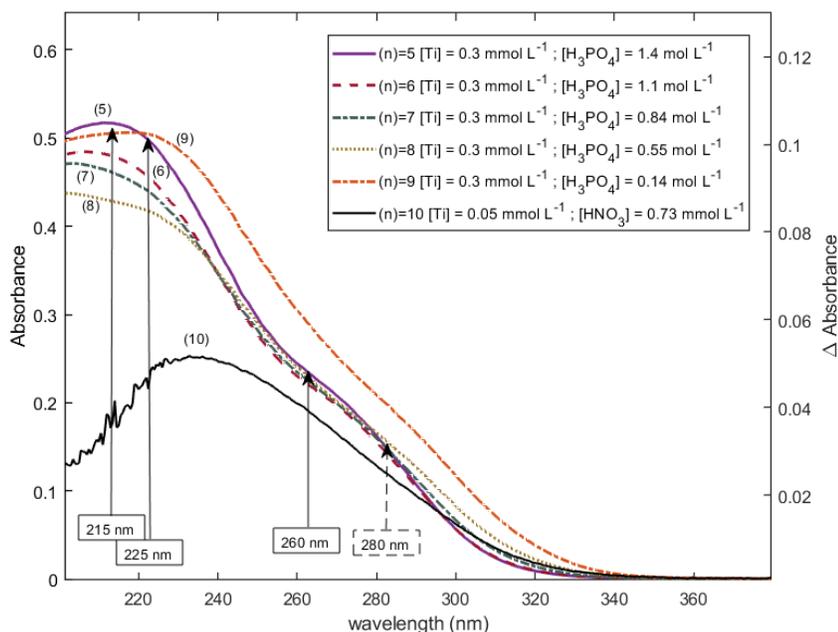


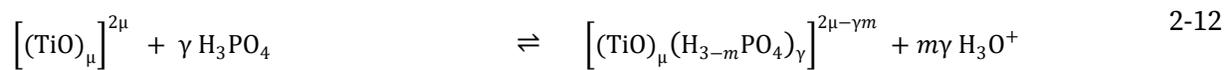
Figure 38 : Spectres UV-Vis du titane(IV) à 0,3 mmol.L⁻¹ dans 0,1-1,4 mol.L⁻¹ d'acide phosphorique après correction de la ligne de base (dans une cuvette de 2mm de chemin optique).

Il est intéressant de comparer la position du pic à 225 nm correspondant à l'espèce Ti^{λm,3} avec celle du pic attribué au titane(IV) libre (**Figure 38** courbe noire (10)). Le décalage de longueur d'onde (225 nm et non environ 235 nm) peut être dû à la présence d'une contribution au spectre des espèces Ti^{λm,1} et Ti^{λm,2}. Cette similarité nous pousse à étudier plus en détail l'espèce Ti^{λm,3} au titane(IV) libre.

A partir de ces conclusions, la variation de la spéciation du titane(IV) lors du passage d'un milieu de dilué en acide phosphorique vers un milieu concentré en acide phosphorique peut être expliquée par la présence deux espèces complexes en plus du titane(IV) libre Ti^{λm,3} :

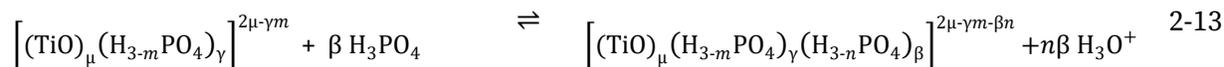
- Ti^{λm,2} ou [(TiO)_μ(H_{3-m}PO₄)_γ]^{2μ-γm}
- Ti^{λm,1} [(TiO)_μ(H_{3-m}PO₄)_γ(H_{3-n}PO₄)_β]^{2μ-γm-βn}.

Ces complexes sont formés dans l'acide phosphorique selon les réactions suivantes qui dépendent de la concentration en acide phosphorique :



(milieu non complexant)

(Concentration modérée en H_3PO_4 , $>1 \text{ mol.L}^{-1}$)



(Concentration élevée en H_3PO_4 , $> 6 \text{ mol.L}^{-1}$)

Où $1 \leq \mu$, $0 \leq m, n \leq 3$ et $1 \leq \gamma \leq 4\mu$ sont des nombres entiers. Pour simplification le degré de nucléarité μ est considéré comme constant. Cependant, il est susceptible de varier au sein de ces trois espèces.

Afin de simplifier les notations, la forme du titane(IV) libre observée pour des concentrations inférieures à 1 mol.L^{-1} en acide phosphorique sera nommée **Ti⁰**, la forme intermédiaire présente en milieu modérément concentré en acide phosphorique **Ti¹** et enfin la forme prédominante pour les solutions concentrées en acide phosphorique ($> 8 \text{ mol.L}^{-1}$) sera nommée **Ti²**. La forme **Ti²** est donc caractérisée par un pic à 220 nm en UV-Visible et un pic RMN ³¹P à environ -6,5 ppm. La forme **Ti⁰** associée au titane(IV) libre présente un pic à environ 235 nm en UV-Visible. La forme **Ti¹** présente deux pics en UV-Visible, l'un à environ 270 nm et l'autre pour une longueur d'onde inférieure à 200 nm, et cette forme est associée aux pics identifiés en RMN ³¹P dans la zone -11,5 à -12,5 ppm.

2.3. Etude par TD-DFT du complexe **Ti²**

Afin de proposer des structures pour le complexe prédominant **Ti²** présent dans les solutions d'acide phosphorique concentrées, nous avons souhaité mettre en œuvre la même stratégie que celle utilisée pour étudier la forme libre du titane(IV). Des calculs de TD-DFT ont ainsi été réalisés pour différents complexes mono- et dinucléaires comportant un nombre variable de molécules d'acide phosphorique coordonnées au titane(IV).

Ces calculs n'ont pas pu livrer de résultats exploitables dans la mesure où plusieurs accords pour des structures très différentes ont été trouvés par rapport à la bande observée en UV-Visible à 220 nm pour le complexe **Ti²**. La **Figure 39** montre un exemple pour deux complexes différents : un complexe mononucléaire avec trois molécules d'acide phosphorique coordonnées au titane(IV) et un complexe dinucléaire présentant un pont oxo et huit molécules d'acide phosphorique dans la sphère de coordination des deux atomes de titane(IV).

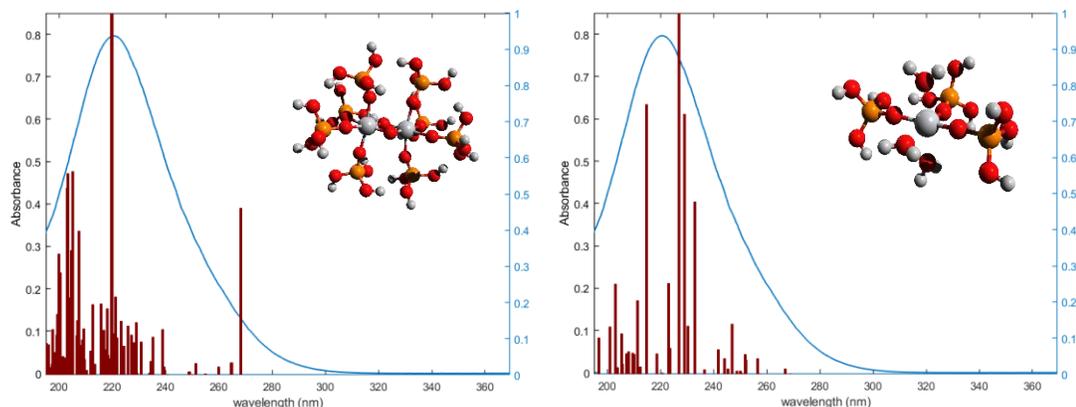


Figure 39 : Comparaison des longueurs d'ondes des excitations prédites et leurs forces d'oscillateur associées avec le spectre de la **Figure 35** ($[\text{Ti(IV)}]=3,3 \text{ mmol.L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 11,6 \text{ mol.L}^{-1}$) pour la forme **(a)** $[\text{Ti}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{H}_3\text{PO}_4)_8]^{4+}$ **(b)** $[\text{Ti}(\text{H}_3\text{PO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{4+}$.

Ainsi, la TD-DFT n'est dans ce cas précis pas discriminante car elle ne permet pas de privilégier un type de structure plutôt qu'un autre. De ce fait, d'autres techniques doivent être mises en œuvre pour apporter un éclairage. Nous avons souhaité réaliser des prédictions de déplacements chimiques par DFT (méthode GIAO) afin de pouvoir les comparer aux résultats expérimentaux de la **Figure 34** (déplacement chimique situé entre -6,1 et -7 ppm pour **Ti²**). Des structures mononucléaires et dinucléaires de titane(IV) ont alors été optimisées géométriquement. Cependant les déplacements chimiques obtenus montrent une forte dépendance à l'environnement chimique local des phosphores, *i.e.* longueurs des liaisons P-OH et P=O, et au nombre de liaisons Hydrogène impliquées. La **Figure 40** montre les déplacements chimiques isotropes absolus obtenus pour un complexe dinucléaire avec un pont oxo et huit molécules d'acide phosphorique en sphère de coordination des atomes de titane(IV). Comme cette Figure le montre, une grande variabilité est obtenue (supérieure à la valeur de déplacement chimique relative de **Ti²**).

Ainsi, aucune de ces méthodes de calculs statiques (à une géométrie donnée) ne permettent de privilégier une structure plutôt qu'une autre. Les résultats de la première partie de ce premier Chapitre montrent que le degré de nucléarité des espèces complexes pourrait être supérieur à un. Ainsi nous nous sommes attachés à essayer de déterminer la taille du complexe **Ti²** dans la partie suivante.

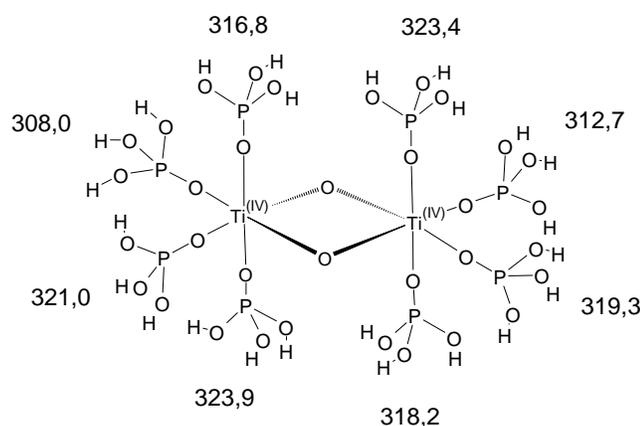


Figure 40 : Déplacements chimiques isotropes pour les différents atomes de phosphore du complexe $[\text{Ti}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{H}_3\text{PO}_4)_8]^{4+}$

3. Évaluation du degré de nucléarité du titane(IV) en milieu acide phosphorique par couplage de la RMN³¹P avec des calculs de modélisation moléculaire

Comme cela a été évoqué dans le Chapitre 1, de nombreuses études se sont penchées sur la formation d'éventuelles espèces polynucléaires du titane(IV) en milieu acide. Différentes espèces ont ainsi pu être mentionnées dans la littérature (voir partie 5 du Chapitre 1), comme des polyoxotitanates avec des degrés de nucléarité de 2, 3, 8 voire bien supérieurs. Les espèces de degré de nucléarité élevé telles que les oxo-cluster observés par Zhang *et al.*, Kozma *et al.* ou Comba *et al.*^{59,108,166} ont été identifiées comme des précurseurs potentiels de la précipitation des oxydes de titane, notamment dans la formation de nanoparticules de dioxyde de titane(IV). Néanmoins, les espèces de moindre nucléarité comme des dimères, trimères ou tétramères n'ont pas souvent été évoquées dans des milieux dits simples, c'est-à-dire en l'absence de molécules organiques permettant leur stabilisation.

L'étude couplée par TD-DFT (calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle dépendante du temps) et par spectroscopie UV-Visible des espèces de titane(IV) en milieu non complexant (acide nitrique) a permis de mettre en évidence la présence de dimères ou de trimères. A partir de ces résultats, il est important de se questionner sur la présence d'espèces polynucléaires de titane(IV) dans l'acide phosphorique.

La **Figure 41** montre deux mécanismes envisageables décrivant la complexation du titane(IV) par l'acide phosphorique à partir d'un complexe dinucléaire de titane(IV) libre (**Ti⁰**), tels que ceux mentionnés dans la partie 1.2 du Chapitre 2. Dans un cas, le degré de nucléarité est conservé lors des deux étapes de complexation (complexation du **Ti⁰** pour former le **Ti¹** et complexation du **Ti¹** pour former le **Ti²**). Dans l'autre cas la deuxième étape de complexation correspondant à l'équilibre entre **Ti¹** et **Ti²** est également associée à un changement de degré de nucléarité.

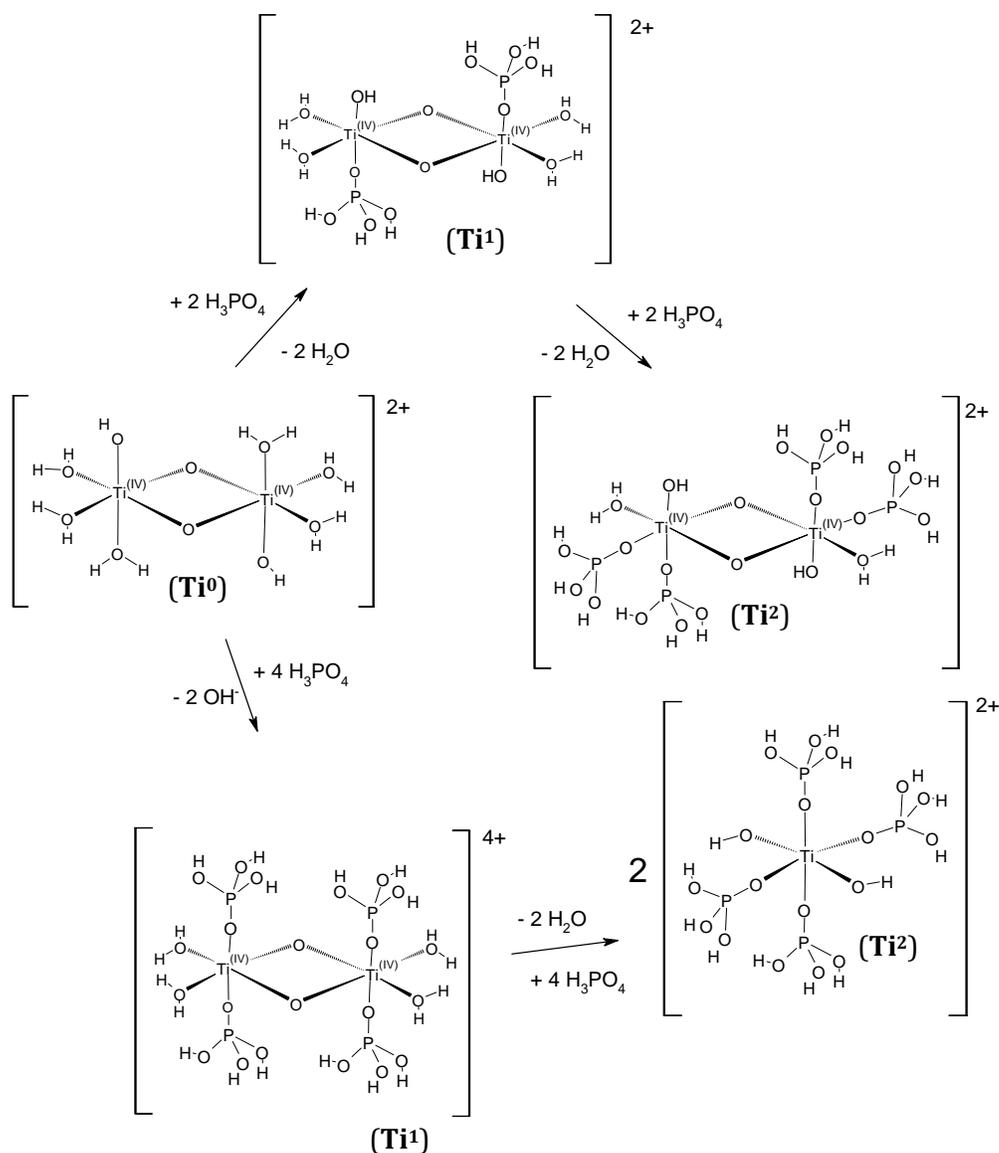


Figure 41 : Mécanismes généraux hypothétiques décrivant la formation de complexes de titane(IV) en solution dans l'acide phosphorique. Cas d'une conservation et d'un changement de nucléarité au cours de la complexation.

Afin d'obtenir des informations sur le degré de nucléarité du complexe majoritaire dans l'acide phosphorique concentré (pic à 220nm pour le complexe **Ti²**, voir **Figure 36**), le coefficient d'autodiffusion du complexe **Ti²** détecté à environ -7 ppm en spectroscopie RMN³¹P a été mesuré et comparé à celui obtenu pour le pic à 0 ppm associé à l'acide phosphorique.

Pour pouvoir faire des hypothèses sur le degré de nucléarité, l'autodiffusion de formes hypothétiques de ce complexe a également été étudiée par dynamique moléculaire en utilisant le modèle de liaison forte basé sur la fonctionnelle de la densité (DFTB, Density Functional based Tight Binding method). Afin d'avoir une base de comparaison, cette méthode a également été utilisée pour calculer le coefficient d'autodiffusion de l'acide phosphorique dans des solutions concentrées.

Notons que la question de la forme $H_nPO_4^{3-n}$ ($n = 2$ ou 3) à prendre en considération dans l'acide phosphorique n'est pas simple. Certains travaux, portant sur des modèles d'activité pour des solutions moyennement concentrées en acide phosphorique ($< 10 \text{ mol.L}^{-1}$) considèrent la présence de quatre composants pour l'établissement de paramètres d'interactions^{27,98,198,199} : H_2O , H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$ et $H_5P_2O_8^-$. La dernière forme mentionnée est une espèce dimérique putative formée par l'association de l'anion dihydrogénophosphate et l'acide phosphorique moléculaire qui permet un meilleur ajustement des modèles d'activités aux données expérimentales.

Cependant, les auteurs font état d'un réseau plutôt structuré de molécules d'acide phosphorique (ou plus généralement d'orthophosphates) et de molécules d'eau liées par des liaisons Hydrogène fortes avec une mobilité protonique importante²⁰⁰⁻²⁰². Une des dernières études en date²⁰⁰, concernant notamment la diffusion des espèces de l'acide phosphorique dans des solutions aqueuses, associe en fait le large pic à 0 ppm à l'ensemble des espèces monomériques de l'acide phosphorique: $H_2PO_4^-$, H_3PO_4 et $H_4PO_4^+$. Les échanges de protons et la structuration des solutions par liaisons Hydrogène rendent la frontière entre ces espèces fines. Il ne s'agit là que de discriminer une forme ou une autre en départageant ce qui s'apparente plutôt à une liaison covalente ($0,95 \text{ \AA}$) et à une liaison Hydrogène ($1,5 - 1,6 \text{ \AA}$ pour ces solutions²⁰¹). En fin de compte, que ce soit par mesure expérimentale (RMN ³¹P) ou par modélisation moléculaire (dynamique moléculaire), l'estimation du coefficient de diffusion associé au pic à 0 ppm (**Figure 34**) revient à évaluer la dynamique globale des orthophosphates monomériques.

3.1. Spectroscopie RMN ³¹P

Les coefficients d'autodiffusion du phosphore 31 pour les différents complexes détectés dans l'acide phosphorique (même solutions qu'en **Figure 34**, [Ti(IV)] = 17 mmol.L⁻¹ et [H₃PO₄] = 6,9 à 12,7 mol.L⁻¹) ont été déterminés en utilisant un protocole standard. Celui-ci consiste à appliquer une séquence d'écho stimulée (STE) et d'un champ de gradient pulsé (PFG).

Les spectres RMN ³¹P ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AVANCE III 400 à une fréquence de 161,975 MHz équipé d'une sonde BBFO large bande de 5 mm. Les mesures ont été réalisées à 25 °C en introduisant les solutions dans des tubes RMN de 5 mm de diamètre avec un insert coaxial contenant de l'eau deutérée (solvant de verrouillage). La séquence utilisée consiste à utiliser une séquence d'écho stimulée (STE, STimulated Echo sequence) et un champ de gradient pulsé (PFG, Pulsed Field Gradient). Pour chaque intensité de champ de gradient pulsé (au nombre de 24), 64 scans ont été réalisés avec une largeur spectrale de 16 164 Hz et un temps de répétition de 2 secondes. Les paramètres utilisés pour la mesure d'autodiffusion sont : une durée des impulsions de gradient $\delta = 2$ ms, un intervalle de diffusion $\Delta = 200$ ms et une rampe de gradient de 24 points allant de 10 à 470 mT.m⁻¹.

A partir des mesures de temps de relaxation, il est possible de calculer le coefficient d'autodiffusion des espèces associées aux différents signaux RMN à l'aide de la relation de Stejskal et Tanner²⁰³ qui permet de corrélérer l'intensité mesurée avec l'intensité du champ du gradient pulsé :

$$I(g) = I(0) \exp \left[-(\gamma g \delta)^2 D \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) \right] \quad 2-14$$

où γ représente le rapport gyromagnétique, Δ représente la durée entre les pulses de champ magnétique (ici 200 ms), δ représente la longueur de ces pulses (ici 2 ms) et D le coefficient d'autodiffusion de l'espèce étudiée.

En faisant varier les différents paramètres, la valeur du coefficient d'autodiffusion D peut ainsi être déduite. Les pics obtenus par cette technique sont similaires à ceux des spectres RMN ³¹P de la **Figure 34** (partie 2.1 du Chapitre 2). L'équation de Stejskal et Tanner peut ainsi être utilisée pour évaluer le coefficient d'autodiffusion de l'acide phosphorique (pic à 0 ppm), du complexe **Ti²** (pic à environ - 6,5 ppm) et, éventuellement du complexe **Ti¹** (pics présents entre -11,5 et -12,5 ppm).

La **Figure 42** montre un exemple de courbe obtenue I(g) et la régression correspondante à l'aide de l'équation (2-14) pour le pic à 0 ppm dans 6,9 mol.L⁻¹ en acide phosphorique contenant 17

mmol.L⁻¹ en titane(IV). Dans cet exemple, l'intensité I(g) a été utilisée, mais une autre possibilité aurait été de s'intéresser à l'évolution de l'intégrale du pic. Des coefficients d'autodiffusion similaires ont été obtenus pour le signal du phosphore de l'acide phosphorique (0 ppm en **Figure 34**) en considérant l'intensité ou l'intégrale, *i.e.*, respectivement de $1,78 \cdot 10^{-10}$ et $1,77 \cdot 10^{-10}$ m².s⁻¹.

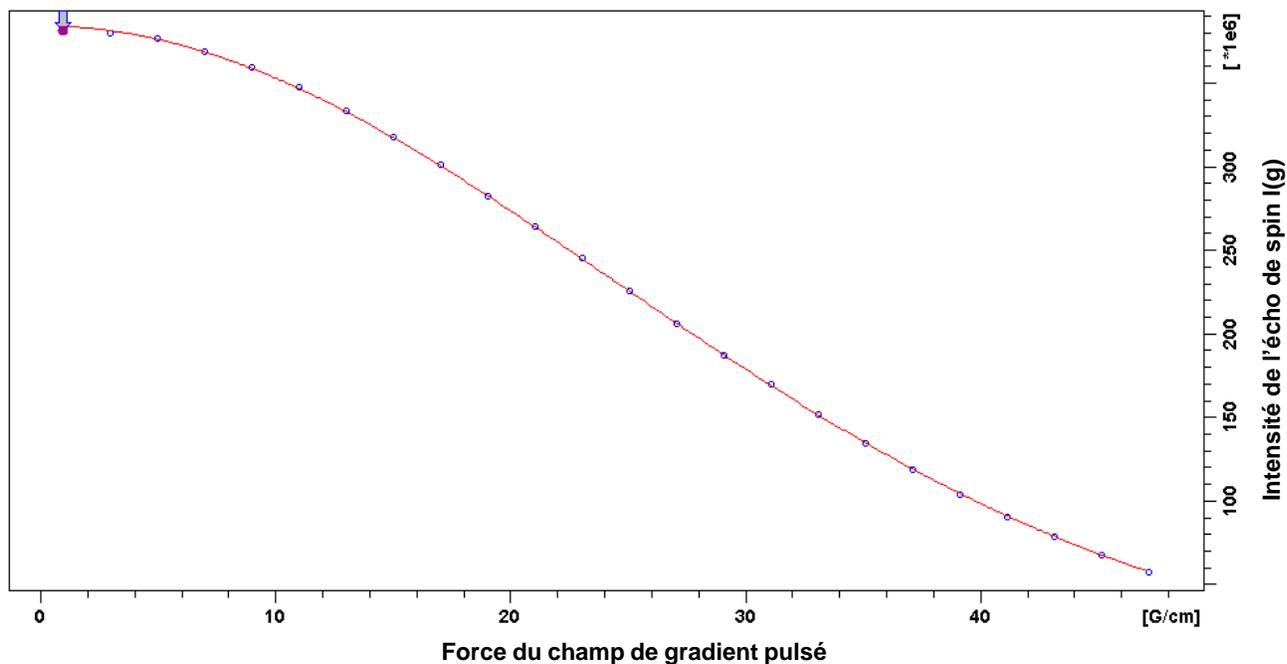


Figure 42 : Évolution de l'intensité de l'écho de spin (I(g) dans l'équation 2-14) en fonction de la force du champ (g dans l'équation 2-14) variant de 0 à 470 mT.m⁻¹ pour le signal à 0 ppm (acide phosphorique, solution de [Ti(IV)] = 17 mmol.L⁻¹ et [H₃PO₄] = 6,9 mol.L⁻¹). Les valeurs expérimentales sont superposées à celles calculées à l'aide de l'équation 2-14.

Pour le signal à -7 ppm (**Ti²**), les résultats sont différents, et la régression obtenue en prenant en compte l'intensité I(g) semble bien plus significative comme en témoigne la **Figure 43**. Pour ce qui est des signaux à des déplacements chimiques inférieurs (entre -11 et -12,5 ppm, associés à l'espèce **Ti¹**), les résultats obtenus sont médiocres, et le coefficient d'autodiffusion calculé à partir de la relaxation ne semble pas pertinent. Un des ajustements obtenus pour ces signaux est disponible en Annexe 5.

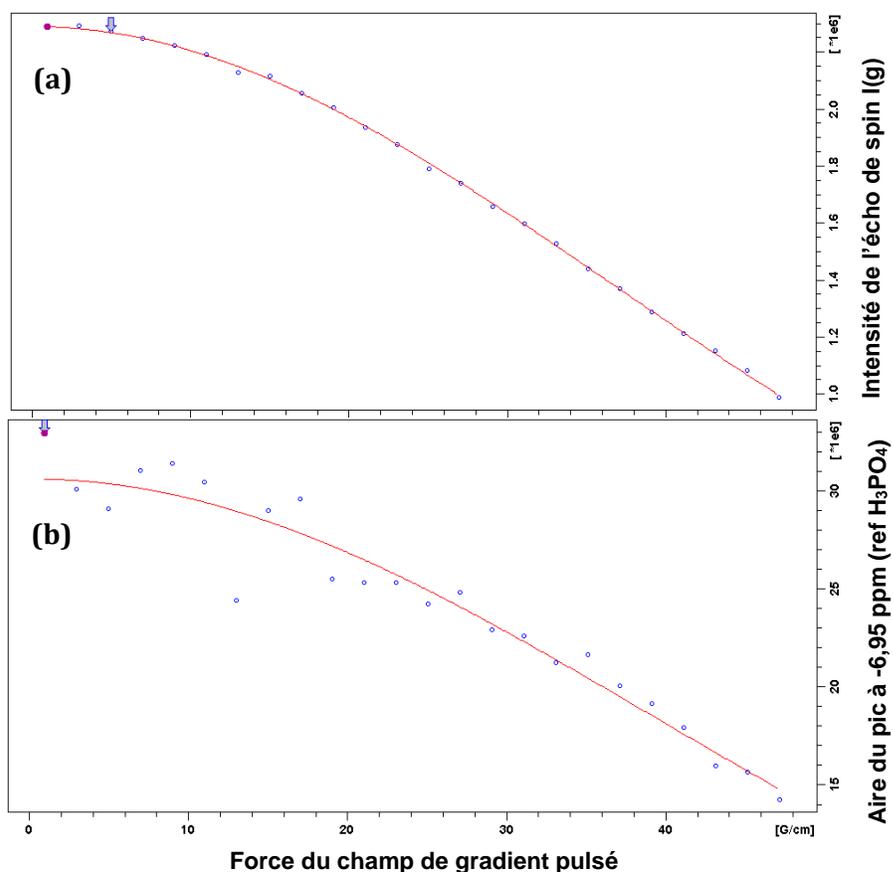


Figure 43 : Évolution **(a)** de l'intensité de l'écho de spin $I(g)$ en fonction de la force du champ pour le signal à -7 ppm et régression obtenue **(b)** de l'aire du pic à -7ppm en fonction de g (espèce Ti^{2+} , solution de $[Ti(IV)] = 17 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[H_3PO_4] = 12,7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Le **Tableau 12** rassemble ainsi les valeurs des coefficients d'autodiffusion du complexe Ti^{2+} associé au phosphore dont le déplacement chimique est à environ -7 ppm ainsi que pour le complexe Ti^{1+} dont le signal très bruité a été observé à environ -12 ppm. Les coefficients d'autodiffusion ont été déterminés à partir de l'équation (2-14) en utilisant l'intégrale du signal pour l'acide phosphorique (ou l'orthophosphates monomériques, voir discussion p.79) dont la concentration varie entre 6,9 et 12,7 mol L^{-1} . Le **Tableau 12** montre également que le rapport des coefficients d'autodiffusion de H_3PO_4 et Ti^{2+} varie entre 1,9 et 2,6 en fonction de la concentration totale en acide phosphorique.

Tableau 12 : Coefficients d'autodiffusion de l'acide phosphorique, de l'espèce Ti^2 observée à -7 ppm et de l'espèce dont le déplacement chimique est à -12 ppm (Ti^1) calculés à l'aide de l'équation (2-14) en utilisant l'intégrale ou l'intensité $I(g)$ des pics pour différentes concentrations en acide phosphorique.

| $[H_3PO_4]$ | 6,9 mol.L ⁻¹ | 6,9 mol.L ⁻¹ | 9,8 mol.L ⁻¹ | 9,8 mol.L ⁻¹ | 12,7 mol.L ⁻¹ | 12,7 mol.L ⁻¹ |
|---------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| $D_{P_{-0ppm}}(H_3PO_4)$ | $1,78 \cdot 10^{-10}$ | $1,77 \cdot 10^{-10}$ | $9,93 \cdot 10^{-11}$ | $9,98 \cdot 10^{-11}$ | $5,217 \cdot 10^{-11}$ | $5,214 \cdot 10^{-11}$ |
| $D_{P_{-7ppm}}(Ti^2)$ | $9,47 \cdot 10^{-11}$ | $8,69 \cdot 10^{-11}$ | $5,08 \cdot 10^{-11}$ | $4,84 \cdot 10^{-11}$ | $2,3 \cdot 10^{-11}$ | $2,013 \cdot 10^{-11}$ |
| $D_{P_{-12ppm}}(Ti^1)$ | - | $3,09 \cdot 10^{-11}$ | $3,4 \cdot 10^{-11}$ | $4,35 \cdot 10^{-11}$ | $2,165 \cdot 10^{-11}$ | $2,67 \cdot 10^{-11}$ |
| $D_{P_{-0ppm}} / D_{P_{-7ppm}}$ | 1,9 | 2,0 | 1,95 | 2,1 | 2,3 | 2,6 |

Ces rapports sont évalués pour la même concentration en acide phosphorique, donc la même viscosité, et pour la même température. Ainsi, selon la relation de Stokes-Einstein le rapport des coefficients de diffusion devrait être égal à l'inverse du rapport des rayons hydrodynamiques. Le rayon hydrodynamique du complexe Ti^2 est ainsi environ 2 fois supérieur à celui de l'acide phosphorique. Néanmoins, la relation de Stokes-Einstein n'est valable que pour des molécules diffusantes d'une taille significativement supérieure à celles du solvant, ce qui n'est pas le cas ici. De plus, estimer un rayon hydrodynamique pour ce type de complexes dans un solvant concentré n'est pas chose aisée. Nous avons ainsi privilégié une approche par dynamique moléculaire afin d'obtenir une estimation raisonnable des rapports des coefficients d'autodiffusion de l'acide phosphorique par rapport à un complexe dinucléaire, et un complexe mononucléaire.

3.2. Dynamique moléculaire

Afin d'émettre une hypothèse sur la nucléarité du complexe de phosphate de titane(IV) présent à -7 ppm (*i.e.* Ti^2) à partir du coefficient d'autodiffusion calculé dans la partie précédente, il a été choisi de simuler l'autodiffusion d'espèces complexes de titane(IV) dans un milieu comprenant des molécules d'eau et d'acide phosphorique.

Pour cela, des trajectoires ont été évaluées par dynamique moléculaire dans différents systèmes à l'aide du logiciel CP2K^{204,205}. Le solvant (composé de molécules d'eau et d'acide phosphorique) doit être pris en compte explicitement dans une boîte de taille conséquente (>20 Å de côté) afin d'évaluer le coefficient d'autodiffusion de l'acide phosphorique. Lors de ces calculs de dynamique moléculaire, les positions des atomes sont prédites entre deux pas temporel par l'intégration de Verlet²⁰⁶ qui nécessite une évaluation des forces s'exerçant sur le système. La durée des calculs en dynamique moléculaire doit être importante (>100 ps) pour assurer une bonne représentation de l'autodiffusion. Il n'est pas possible de générer des trajectoires en utilisant la DFT pour le calcul des forces pour des durées aussi longues et une taille de cellule aussi importante à cause des temps de calculs qui seraient trop longs. Les forces ont ainsi été calculées en utilisant la

méthode semi-empirique SCC-DFTB²⁰⁷ (Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding). Cette méthode repose sur une approximation de la théorie de la fonctionnelle de la densité et elle permet d'estimer avec une bonne précision différentes propriétés énergétiques et structurales pour des complexes métalliques^{208,209} mais également pour des milieux aqueux²¹⁰⁻²¹² pour des temps de calculs bien inférieurs aux calculs par DFT.

Les paramètres de répulsion de Slater-Koster rassemblés dans l'ensemble *matsci*^{213,214} ont été utilisés dans cette méthode. Ces paramètres ont été déterminés lors d'une étude de l'adsorption d'acides phosphoniques sur une surface de dioxyde de titane(IV).

Dans la mesure où les orthophosphates des systèmes que nous étudions sont inorganiques et le titane(IV) est complexé, l'utilisation de ces paramètres est susceptible d'entraîner des déviations par rapport aux trajectoires qui auraient été obtenues en calculant les forces par DFT. Il est attendu que la méthode utilisée ne permette pas de prédire les valeurs absolues de coefficient d'autodiffusion avec une bonne précision. Néanmoins, cette méthode pourrait s'avérer efficace dans le cadre de cette étude si nous nous intéressons uniquement au rapport entre le coefficient d'autodiffusion de l'acide phosphorique et celui d'un complexe de phosphate de titane(IV).

3.2.1. Analyse d'une trajectoire de dynamique moléculaire : cas d'un complexe mononucléaire

Les détails pratiques concernant la méthode mise en œuvre pour la génération des trajectoires par dynamique moléculaire sont rassemblés en Annexe 4. Pour résumer, un complexe mononucléaire (détails de la structure en partie 3.2.2 du Chapitre 2), 113 molécules d'eau et 26 molécules d'acide phosphorique (environ 55% m/m en H_3PO_4) ont été placés dans une boîte volontairement dilatée avec l'application de conditions périodiques. Après une optimisation géométrique et une stabilisation de la taille de la cellule en utilisant un barostat (conditions NPT, *i.e.* nombre de particules, pression et température constante) à 300 K et 1 bar, la trajectoire du système a été enregistrée pendant 260 ps (après une courte thermalisation de 5 ps) sous des conditions NVT. Nous nous référerons dans la suite de cette partie à l'évolution de l'ensemble des coordonnées cartésiennes des atomes du système en fonction du temps par la dénomination trajectoire. Cette trajectoire de dynamique moléculaire sera également appelée MD-DFTB-Timono-P55.

Différentes informations ont été extraites des trajectoires calculées par cette dynamique moléculaire, telles que les longueurs de différentes liaisons de ce système (liaisons Hydrogène, liaisons P-O). L'évolution de la structuration entre les molécules d'eau et l'acide phosphorique au

cours du temps donne des informations sur l'applicabilité de cette méthode pour l'étude des systèmes simulés.

La **Figure 44** représente la fonction de distribution radiale (g_{O-H}) des distances entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène r_{O-H} du système dans sa globalité (entre tous les atomes d'oxygène et d'hydrogène de la boîte considérée pour la dynamique MD-DFTB-Timono-P55). Cette fonction de distribution radiale peut s'apparenter à une densité de probabilité issue d'une étude statistique réalisée sur la trajectoire calculée par dynamique moléculaire. Elle correspond, dans le cas des distances O-H, au nombre de fois (à un facteur près) où un atome d'hydrogène a été présent à une distance r_{O-H} d'un atome d'oxygène au cours du segment de trajectoire de dynamique moléculaire considéré. Cette fonction est définie pour toutes paires d'atomes A et B comme $g_{A-B}(r_{A-B})$ et sera utilisée tout au long de ce Chapitre et dans la partie 2 du Chapitre 3 de ce manuscrit.

La distance moyenne égale à 0,95 Å observée dans la **Figure 44** correspond aux distances O-H des molécules d'eau et des groupements hydroxyle des molécules d'acide phosphorique en accord avec la littérature^{215,216}.

Nos calculs montrent également la présence d'un pic vers 2,9 Å en **Figure 44** qui correspond à des interactions proton-oxygène intermoléculaires qui pourraient s'apparenter à des liaisons Hydrogène comme on s'y attendait. Cependant, cette distance est différente de celle déterminée par Mikalčiūtė *et al.*²⁰¹. En étudiant les phénomènes d'autodiffusion de l'acide phosphorique pour différentes fractions molaires eau/acide phosphorique par dynamique moléculaire (champs de force), ces auteurs ont montré que la fonction de distribution radiale des distances O-H était caractérisée par un pic compris entre 1,5 et 2 Å (correspondant à la longueur desdites liaisons Hydrogène). Cependant, nous n'observons pas ce pic dans nos calculs. Ils ont également montré que cette longueur moyenne variait en fonction de la composition du mélange et de la nature des liaisons (entre deux molécules d'eau, entre deux molécules d'acide phosphorique et entre les molécules d'eau et d'acide phosphorique). Ainsi, nous pouvons affirmer que la méthode DFTB avec les paramètres d'interaction choisis ne permet pas de bien reproduire la distance moyenne des liaisons Hydrogène dans nos systèmes et qu'elle sous-estime l'interaction existante entre les molécules d'acide phosphorique et d'eau par l'intermédiaire de ces liaisons.

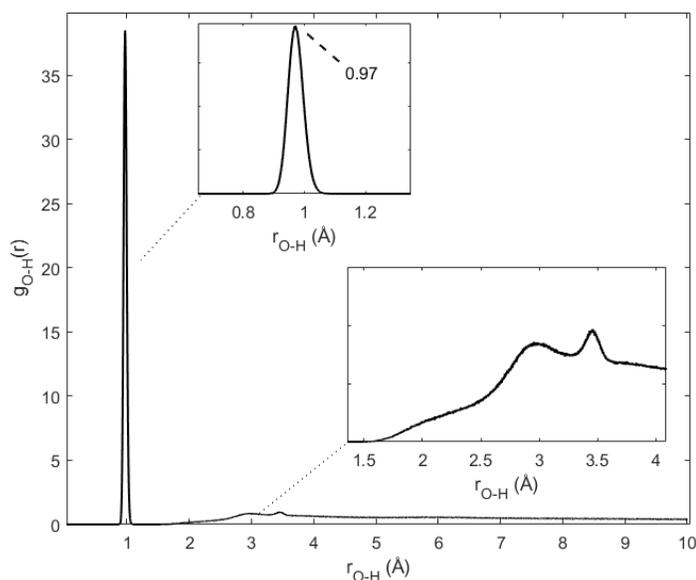


Figure 44 : Fonction de distribution radiale des distances interatomiques O-H pour un segment de la dynamique moléculaire sur l'ensemble des atomes d'oxygène et d'hydrogène du système. Agrandissement de deux régions d'intérêt : les liaisons O-H inter et intra moléculaire (issue de la dynamique moléculaire MD-DFTB-Timono-P55 présentée en page 84).

Afin d'affiner ces résultats, la fonction de distribution radiale des distances O-H intermoléculaire (pouvant donc correspondre à des liaisons Hydrogène) a été calculée pour les couples $O_{\text{eau}}-H_{\text{acide}}$ et $O_{\text{acide}}-H_{\text{eau}}$ en utilisant les positions d'origine avant qu'il ne puisse y avoir des échanges de protons dans le but de pouvoir classer les atomes d'hydrogène. Le résultat de ces distributions est présenté dans la **Figure 45**. Dans la mesure où aucune liaison inférieure à 1,5 Å n'est détectée, il peut être conclu qu'aucun échange de proton entre une molécule d'eau et une molécule d'acide phosphorique n'a eu lieu au cours du segment de dynamique moléculaire considéré. Ce résultat montre que la méthode et les paramètres utilisées ne permettent pas de bien reproduire les interactions entre les molécules d'eau et d'acide phosphorique et les échanges de protons²⁰¹.

Il est toutefois possible de voir sur cette Figure que des liaisons Hydrogène se sont formées pendant la dynamique moléculaire. C'est notamment le cas pour le couple $O_{\text{acide}}-H_{\text{eau}}$ qui est caractérisé par la présence d'un pic entre 1,5 et 2 Å (correspondant probablement au faible épaulement entre 2 et 2,5 Å dans l'encart en **Figure 44**). Les interactions de type liaison Hydrogène pour le couple $O_{\text{eau}}-H_{\text{acide}}$ sont quant à elles très faibles, avec une augmentation de la fonction de distribution radiale progressive à partir de 2 Å. Ces deux types de liaison Hydrogène ($O_{\text{acide}}-H_{\text{eau}}$) et

($O_{\text{eau}}-H_{\text{acide}}$), sont représentées en 3 dimensions (à partir d'un instantané de la trajectoire) dans la **Figure 45**.

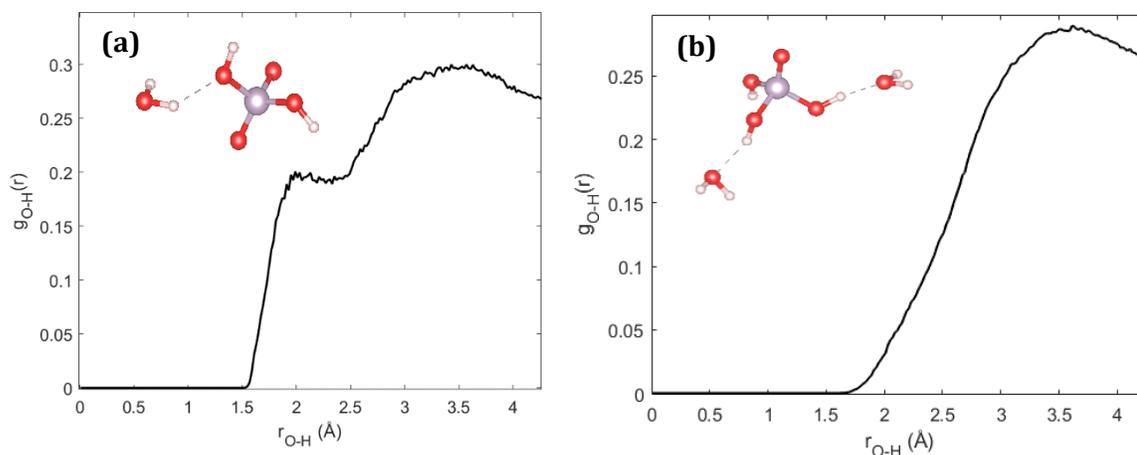


Figure 45 : Différenciation des distributions radiales des distances interatomiques O-H en fonction de leur type : **(a)** entre un oxygène d'une molécule d'acide phosphorique et un hydrogène d'une molécule d'eau, **(b)** entre un oxygène d'une molécule d'eau et un hydrogène d'une molécule d'acide phosphorique (issue de la dynamique moléculaire MD-DFTB-Timono-P55 présentée en page 84). La classification des atomes d'hydrogène (eau ou acide phosphorique) est réalisée par rapport à leurs positions dans le système d'entrée de la trajectoire de dynamique moléculaire.

Nous avons également étudié la longueur des liaisons P-O constitutives des molécules d'acide phosphorique (**Figure 46**). Deux pics importants sont visibles à 1,46 et 1,67 Å. Ceux-ci correspondent respectivement aux liaisons P=O et P-(OH) des groupements phosphate. Cela confirme que peu, voire aucun échange de proton entre une molécule d'eau et un atome d'oxygène d'un groupement P=O n'a eu lieu au cours de la dynamique moléculaire. Cet échange aurait eu pour conséquence immédiate un allongement de la liaison P=O, et une différenciation plus difficile de ces deux types de liaison sur la distribution radiale. Ce type d'information sera d'ailleurs discuté dans le Chapitre 3 où les résultats d'une trajectoire de dynamique moléculaire *ab initio* seront présentés. L'étude des quatre liaisons P-O des orthophosphates nous a permis de déterminer une longueur moyenne de 1,63 Å (moyenne entre la P=O et les trois P-(OH) présentées en **Figure 46**) alors que la littérature nous indique que ces liaisons sont d'environ 1,53 Å²¹⁷. Ainsi, le modèle choisi a tendance à surestimer les longueurs des liaisons du système. Cette différence de 0,1 Å est importante et aura, tout comme la surestimation des longueurs de liaisons Hydrogène, des conséquences sur la prédiction de la dynamique des molécules en solution.

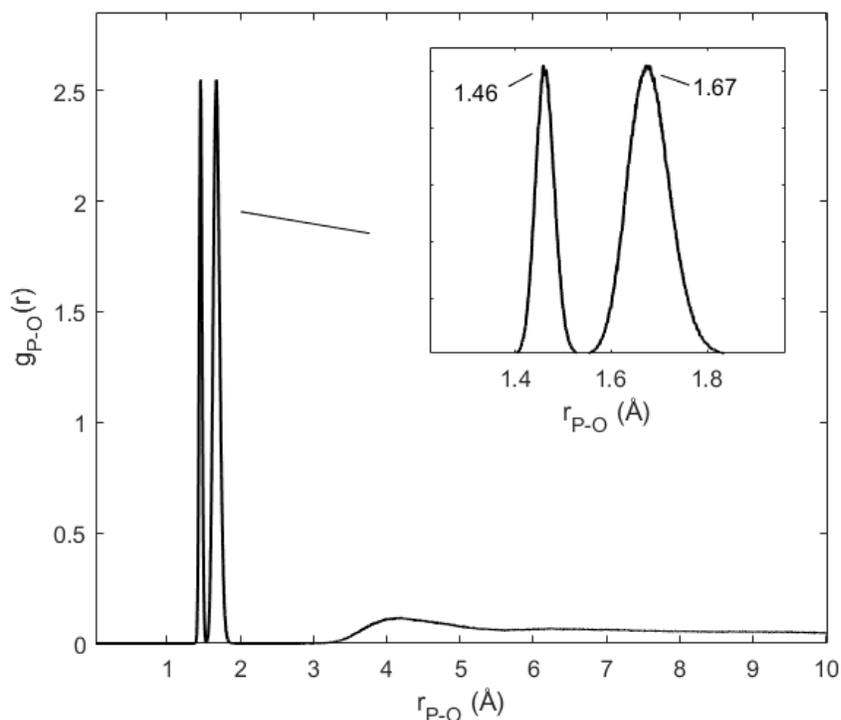


Figure 46 : Fonction de distribution radiale des distances interatomiques P-O. Agrandissement des liaisons P-O constitutives de l'acide phosphorique (issue de la dynamique moléculaire MD-DFTB-Timono-P55 présentée en page 84).

L'étape de stabilisation NPT (conditions de ce calcul présentées page 84 et détaillées en Annexe 4) permet de stabiliser la pression et la température du système pour être le plus proche possible de conditions expérimentales. Lors des calculs de dynamiques moléculaires dans l'ensemble NPT, une taille de cellule anormalement grande a été obtenue après stabilisation du système. En effet, pour la boîte contenant 26 molécules d'acide phosphorique, 113 molécules d'eau et un complexe mononucléaire de titane(IV) (structure du complexe détaillée plus loin dans ce Chapitre), un cube dont chaque côté mesure 20,14 Å a été obtenu.

La masse volumique théorique d'un tel cube en prenant en compte le solvant et le complexe est d'environ $1,03 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$, alors que la valeur expérimentale pour un mélange à cette fraction molaire d'eau est de $1,33 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$. De même, pour une boîte contenant 75 molécules d'acide phosphorique, 76 molécules d'eau et un complexe dinucléaire de titane(IV) (structure et dynamique discutée plus loin en partie 3.2.4 du Chapitre 2), la masse volumique calculée est de $1,33 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$, ce qui est bien inférieur à la masse volumique expérimentale²¹⁸ déterminée à la même fraction molaire d'acide phosphorique $1,63 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$). Bien que la présence du complexe ait une probable influence sur la

densité calculée (la densité expérimentale étant sur un mélange pur H_2O/H_3PO_4) celle-ci ne suffit pas à expliquer une telle différence. La surestimation des longueurs des liaisons Hydrogène évoquée précédemment est probablement à l'origine de cette dilation importante de la cellule lors de l'équilibrage du système.

Une erreur importante dans l'estimation des coefficients d'autodiffusion est donc attendue. La sous-estimation des interactions entre les molécules d'acide phosphorique et les molécules d'eau aura pour conséquence des déplacements moyens plus grands. Si cela peut s'avérer très gênant pour l'estimation des coefficients d'autodiffusion absolus, il est par contre attendu à ce que les rapports des coefficients d'autodiffusion obtenus restent proches de ceux obtenus expérimentalement.

3.2.2. Détermination du coefficient d'autodiffusion d'une forme de titane(IV) mononucléaire complexée par l'acide phosphorique

Le complexe mononucléaire TiP^{tetra} placé dans la boîte de la dynamique moléculaire MD-DFTB-Timono-P55 est une forme du titane(IV) complexée par 4 molécules d'acide phosphorique et deux ligands aquo (en position *trans*). La **Figure 47** propose une représentation de ce complexe (coordonnées cartésiennes des atomes disponibles en Annexe 11). La structure de ce complexe a été optimisée géométriquement par la méthode utilisée précédemment (voir partie 1.1 du Chapitre 2 et en Annexe 3).

Les paramètres de cette dynamique moléculaire ont été brièvement présentés précédemment (partie 3.2.1 du Chapitre 2). Il est à noter qu'une charge neutralisante de fond a été appliquée pour contrebalancer la charge +4 du complexe présenté en **Figure 47**. L'utilisation d'une taille de boîte plus grande pour le système initial (d'entrée de la trajectoire de stabilisation NPT) permet une solvatation progressive du complexe.

Ce complexe a été choisi pour représenter le complexe Ti^2 dans l'hypothèse où celui-ci serait mononucléaire. Afin de se restreindre à une seule dynamique moléculaire pour l'autodiffusion d'un complexe mononucléaire, nous avons choisi de placer quatre ligands phosphorique dans la sphère de coordination du titane(IV). Ce nombre de coordination est choisi pour estimer le coefficient d'autodiffusion d'un complexe mononucléaire de la plus grande taille possible (théoriquement un nombre de coordination de 6 est possible mais peu probable). En choisissant un complexe monophosphaté, le risque aurait été de ne pas pouvoir discriminer un degré de nucléarité. Le choix du mode de coordination de l'acide phosphorique par l'oxygène de la liaison $P=O$ s'inspire des complexes décrits pour l'uranyle en milieu phosphorique²¹⁹ et sera discuté dans la partie 2.1.2 du Chapitre 3.

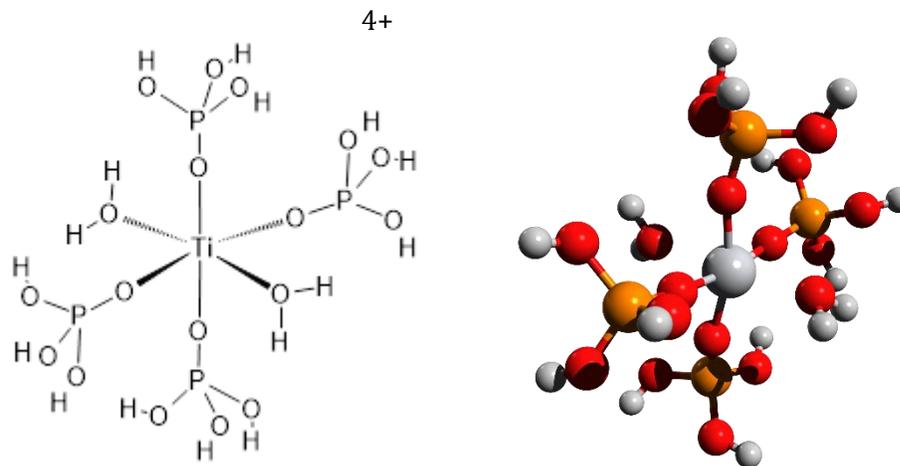


Figure 47 : Représentation du complexe $\text{TiP}^{\text{tetra}}$ utilisé pour le calcul du coefficient d'autodiffusion d'une espèce mononucléaire de titane(IV) complexée par l'acide phosphorique.

Le coefficient d'autodiffusion de ce complexe mononucléaire a ensuite été déterminé. Comme la mesure expérimentale du coefficient d'autodiffusion se fonde sur la relaxation du phosphore 31, l'hypothèse de départ considère que les différents atomes de phosphore du complexe sont équivalents et qu'ils correspondent tous au signal observé à -7 ppm sur le spectre RMN (**Figure 34**). Ainsi, la méthode pour évaluer ce coefficient d'autodiffusion consiste à s'intéresser aux déplacements moyens du centre de masse du complexe (équations rappelées en Annexe 4).

Dans la mesure où des échanges des protons sont toujours possibles des ligands aquo et phosphorique coordonnés au titane(IV) vers le solvant (eau ou acide phosphorique) en seconde couche du complexe, ceux-ci seront exclus du calcul de la position du centre de masse au temps t . Le calcul du centre de masse ne prendra donc en compte que les positions des atomes des quatre groupements phosphorique, des atomes d'oxygène des ligands aquo ainsi que du titane(IV).

La fonction de distribution radiale de la paire Ti-O au cours de la trajectoire (sur 15 ps) est représentée dans la **Figure 48**. Deux types de liaison sont visibles sur cette Figure : la longueur de la liaison Ti-(OP(OH)₃) des ligands phosphorique coordonnés au titane(IV) est de 1,96 Å, tandis que le pic à 2,27 Å correspond à la longueur entre le titane(IV) et les ligands aquo Ti-(OH₂). Une analyse plus

fine de la trajectoire montre qu'une molécule d'acide phosphorique du solvant est rentrée dans la sphère de coordination du titane(IV) (par l'intermédiaire de l'oxygène de la liaison P=O) au cours de la trajectoire et qu'un équilibre d'échange a lieu entre ce groupement et une des deux molécules d'eau coordonnées au titane(IV). L'interaction reste cependant faible puisque la longueur moyenne entre le titane(IV) et l'oxygène de ce ligand phosphorique supplémentaire est proche de celle trouvée entre le titane et les ligands aquo.

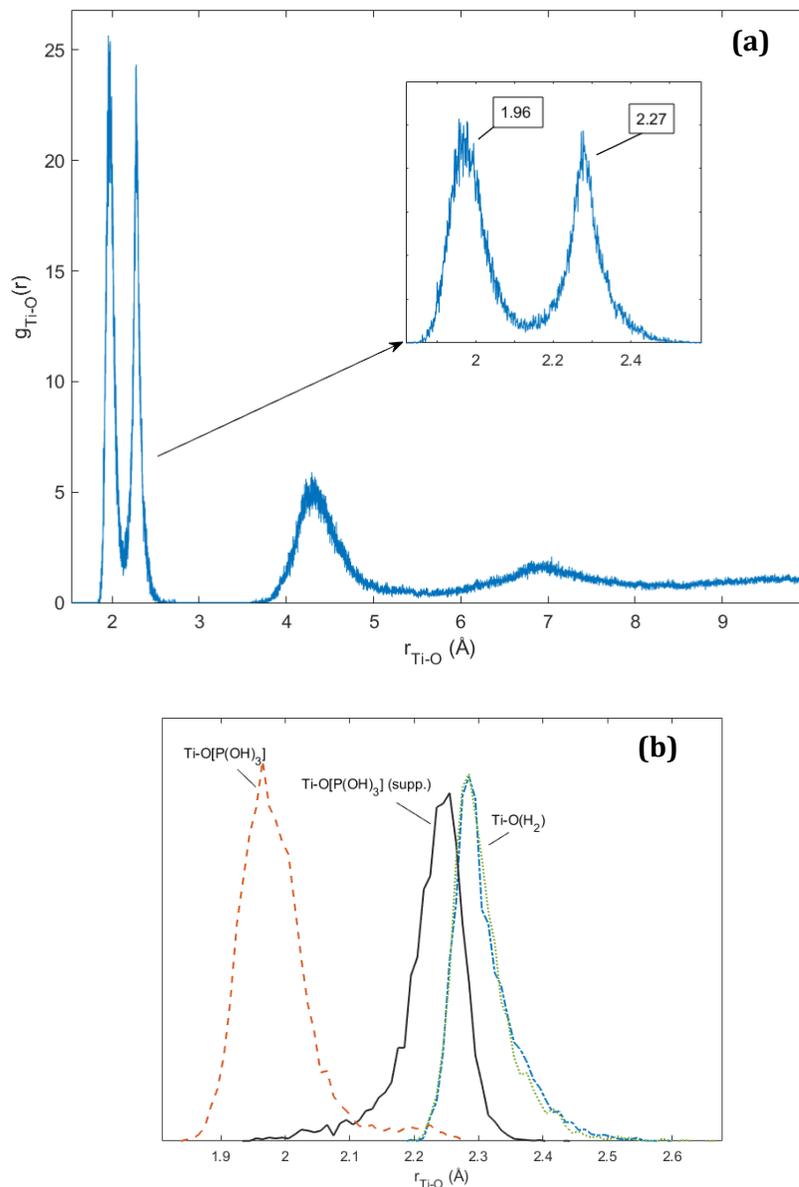


Figure 48 : (a) Fonction de distribution radiale des distances interatomiques Ti-O d'un segment de la dynamique moléculaire du complexe de titane (IV). (b) Différenciation des distributions en fonction des atomes d'oxygène en coordination du titane(IV). Distributions obtenues à partir de la dynamique moléculaire MD-DFTB-Timono-P55.

La **Figure 49** montre l'évolution du déplacement moyen carré (MSD, Mean Squared Displacements) du centre de masse du complexe $\text{TiP}^{\text{tetra}}$ au cours du temps dans l'espace à trois dimensions. Celui-ci correspond à la norme du vecteur défini entre sa position d'origine et sa position au temps t . La définition de ce déplacement et son calcul sont rappelés en Annexe 4.

D'une manière assez triviale, cette espèce chimique adopte un mouvement de type brownien avec des oscillations entre un éloignement et un rapprochement de sa position d'origine.

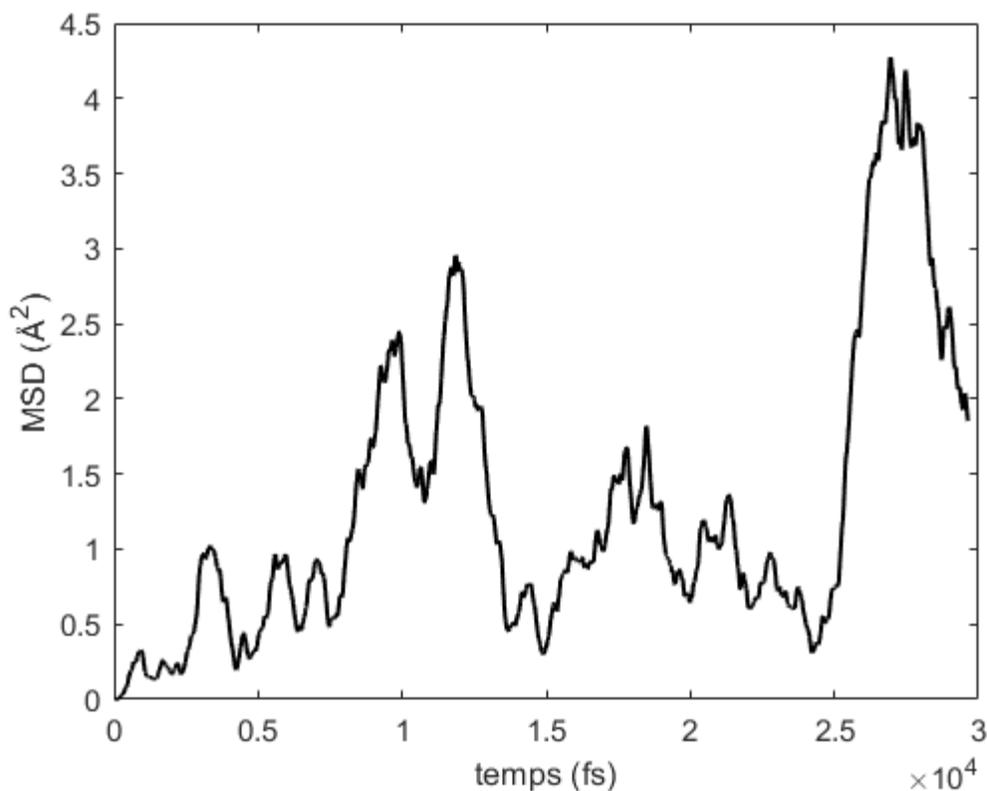


Figure 49 : Évolution du MSD absolu du centre de masse de $\text{TiP}^{\text{tetra}}$ en fonction du temps de la trajectoire de dynamique moléculaire MD-DFTB-Timono-P55 pour une durée de 30 ps.

Selon la relation d'Einstein²²⁰ la pente de ce déplacement par rapport au temps moyennée sur un ensemble statistique est égale à six fois le coefficient d'autodiffusion. Le calcul de celui-ci passe ainsi par une moyenne sur un ensemble de particules du mouvement du centre de masse. Lorsque les déplacements moyens sont sommés sur un ensemble de particules, il est possible d'obtenir une évolution linéaire de ceux-ci en fonction du temps.

Dans le cas du complexe de titane(IV) TiPtetra il n'est pas possible de créer une boîte suffisamment grande pour y placer une population statistiquement significative pour réaliser cette moyenne. La solution est ainsi de calculer le déplacement par rapport à plusieurs positions d'origine. La moyenne de ces différentes pentes des MSD correspondra alors à une moyenne sur un ensemble NVT reconstitué. L'application de cette méthode est détaillée en Annexe 4, mais les différents paramètres sur lesquels il est possible d'intervenir sont rappelés ici : le nombre N d'échantillons (position d'origine), la durée d'échantillonnage Δt , la longueur de la trajectoire τ prise en compte pour le calcul des MSD, et enfin le pas temporel δt dans le calcul des MSD.

La **Figure 50** montre les résultats obtenus pour ce complexe mononucléaire en termes d'évolution des MSD (en Å^2) en fonction du temps (en fs). Sur cette Figure les MSD ont été calculés pour une trajectoire de $\tau=40$ ps. Le nombre d'échantillons N a été fixé à 1000 et la durée d'échantillonnage était comprise entre 2 et 200 ps. Différentes informations peuvent être tirées de cette Figure. En premier lieu, comme cela était attendu, la linéarité et la corrélation obtenues dépendent de la durée d'échantillonnage choisie.

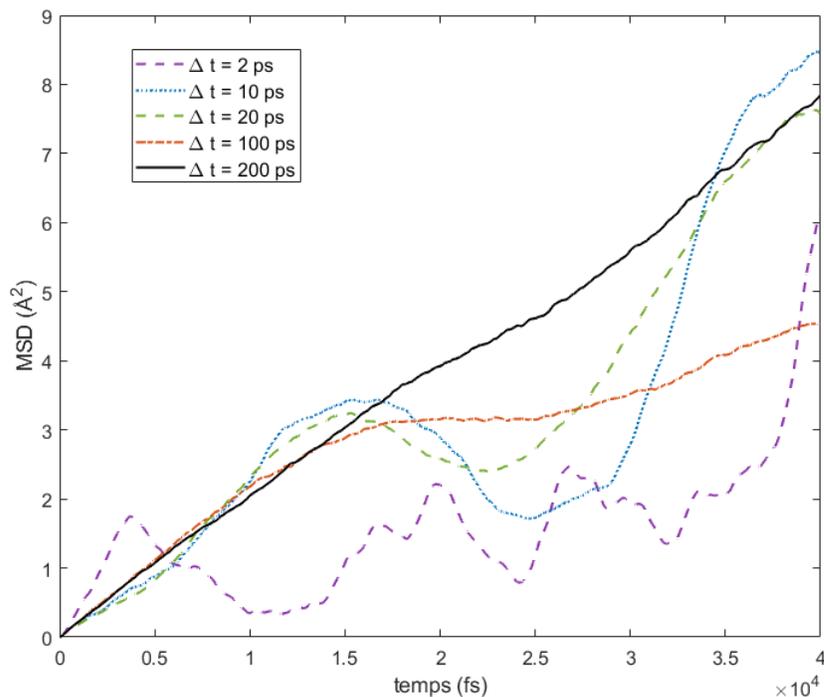


Figure 50 : Évolution des MSD en fonction du temps pour différents temps d'échantillonnage Δt (issu de la trajectoire MD-DFTB-Timono-P55).

Pour une durée d'échantillonnage $\Delta t=100$ ps, le coefficient de corrélation de la régression linéaire (R^2) sur l'ensemble de la trajectoire de $\tau=30$ ps est de 0,859 tandis que le coefficient de corrélation de la régression linéaire est de 0,996 pour une même durée de trajectoire et un Δt de 200 ps. Il est également possible de voir qu'à partir d'une durée de trajectoire τ de 15 ps, le coefficient d'autodiffusion de $\text{TiP}^{\text{tetra}}$ peut déjà être calculé, et que pour un τ supérieur à 20 ps, des fluctuations interviennent, perturbant la linéarité des MSD. Il est donc possible de déterminer le coefficient d'autodiffusion du complexe en prenant une durée de trajectoire τ de 15 ps. Dans la mesure où la durée de la trajectoire obtenue par la dynamique moléculaire est de 260 ps au total, la durée d'échantillonnage Δt pourra donc être prise à 240 ps.

La **Figure 51(a)** et **(b)** montrent l'influence du nombre d'échantillons et de la durée du pas sur le coefficient d'autodiffusion. Bien qu'une légère variation soit observée, aucune tendance ne peut être dégagée. Ainsi, l'estimation du coefficient d'autodiffusion semble la plus appropriée pour un nombre d'échantillons supérieur à 500 et un pas temporel compris entre 50 et 100 fs. Il est d'ailleurs possible de comparer la variance σ obtenue lorsque le tirage des N échantillons et le calcul des MSD sont réalisés à plusieurs reprises. Les différences obtenues sont du même ordre de grandeur que la valeur de σ lorsque le pas temporel et le nombre d'échantillons sont modifiés.

Ces informations permettent de déduire que le coefficient d'autodiffusion du complexe mononucléaire de titane(IV) $\text{TiP}^{\text{tetra}}$ de la **Figure 47** comprenant quatre ligands phosphorique et deux molécules d'eau est de $3,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Comme cela a été discuté dans la partie sur l'analyse des longueurs de liaisons du solvant (partie 3.2.1 de ce Chapitre), cette valeur est anormalement haute par rapport aux mesures obtenues par RMN (**Tableau 12**). Cela ne signifie pas que le complexe présent en solution, qui correspond au signal à -7 ppm en RMN, diffuse réellement plus lentement que l'espèce hypothétique considérée ici (**Figure 47**), car nous avons précédemment fait remarquer que le calcul réalisé souffre d'un biais. Pour s'affranchir de ce biais et tirer des conclusions, il est préférable de comparer la valeur des coefficients d'autodiffusion avec celle de l'acide phosphorique. Pour cela, il est pertinent d'estimer le coefficient d'autodiffusion de l'acide phosphorique obtenu dans les mêmes conditions par dynamique moléculaire et de calculer le rapport des coefficients d'autodiffusion de ces deux espèces.

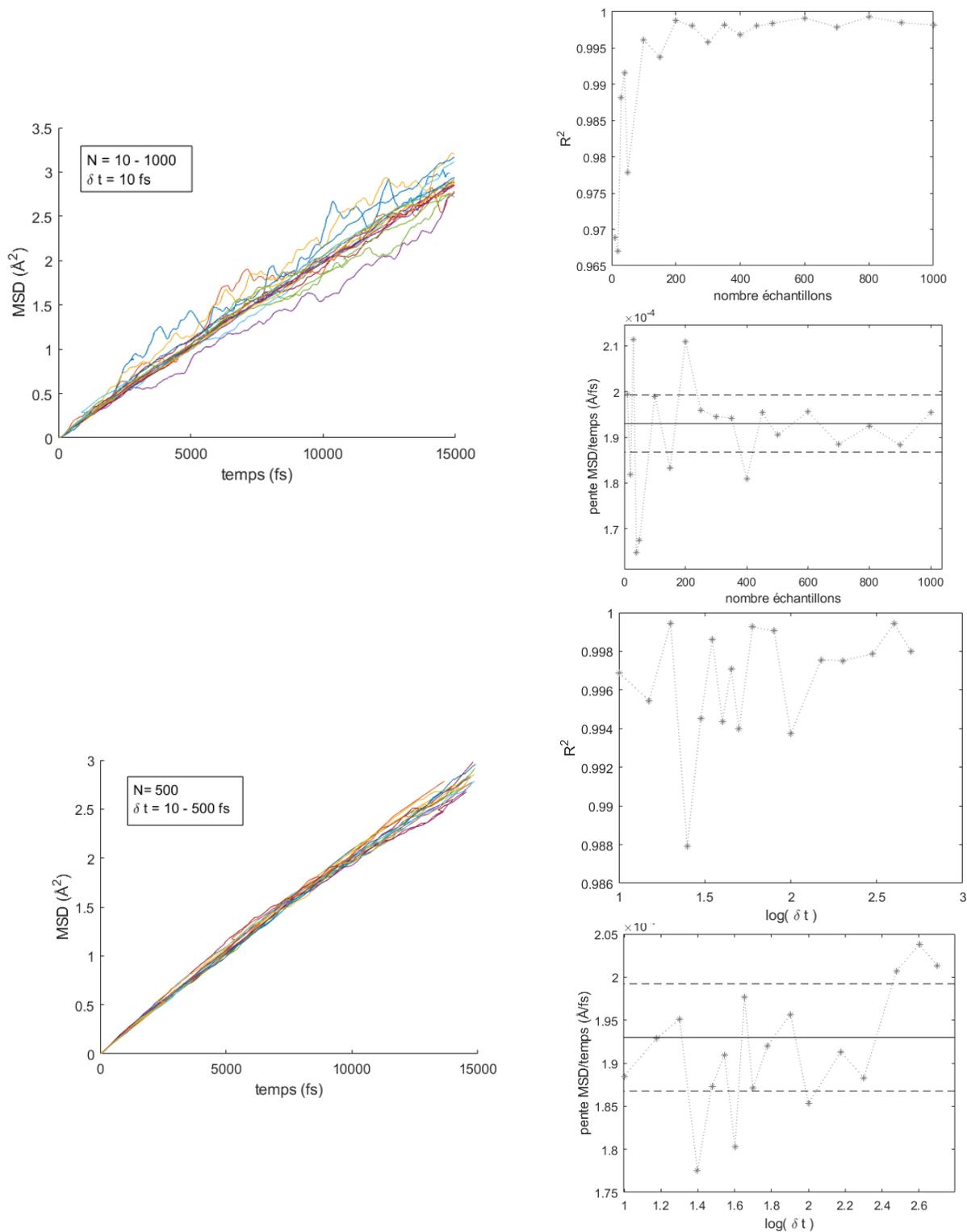


Figure 51 : Influence du nombre d'échantillons et du pas temporel sur les déplacements MSD en fonction du temps, coefficient de régression R^2 , et pente des MSD par rapport au temps (issue de la dynamique moléculaire MD-DFTB-Timono-P55).

3.2.3. Détermination du coefficient d'autodiffusion de l'acide phosphorique

La procédure utilisée pour déterminer le coefficient d'autodiffusion de l'acide phosphorique est similaire à celle utilisée pour la forme du titane(IV) complexée par l'acide phosphorique. Une boîte contenant 52 molécules d'acide phosphorique et 226 molécules d'eau a été construite (environ 55% m/m en H_3PO_4) et une trajectoire de dynamique moléculaire a été générée dans l'ensemble NPT afin de stabiliser le volume de la boîte, puis 150 ps ont été générées dans l'ensemble NVT afin d'obtenir les coordonnées cartésiennes de tous les atomes du système en fonction du temps. Cette dynamique moléculaire sera nommée MD-DFTB-P55. Pour obtenir les déplacements moyens des molécules d'acide phosphorique, la position du centre de masse de chacun d'entre eux a été déterminée pour chaque étape de la dynamique moléculaire. A nouveau, afin de ne pas prendre en compte les échanges de protons d'une molécule d'acide phosphorique avec les autres molécules du solvant, seules les positions des 4 atomes d'oxygène et de l'atome de phosphore ont été prises en compte pour le calcul de la position du centre de masse. En utilisant la méthode décrite en Annexe 4 et dans la partie sur l'autodiffusion du complexe (partie 3.2.2 du Chapitre 2), il est possible de déterminer un coefficient d'autodiffusion pour chaque molécule d'acide phosphorique.

La **Figure 52** montre que les déplacements moyens obtenus pour chaque molécule d'acide phosphorique sont très variables sur l'échelle de temps considérée pour l'échantillonnage de la trajectoire. Ce phénomène pourrait être corrigé en calculant une trajectoire de dynamique moléculaire sur une durée plus grande.

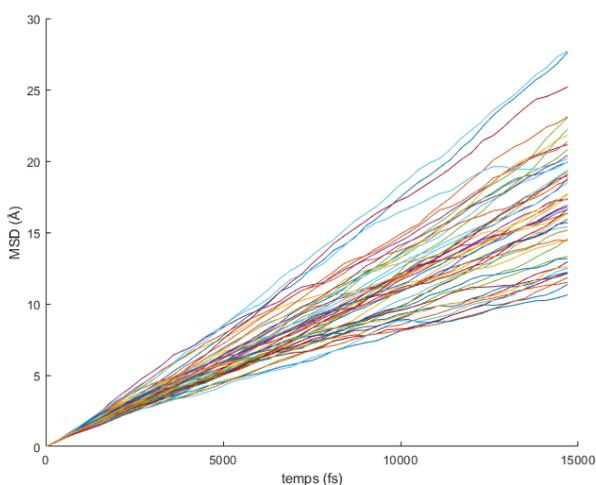


Figure 52 : Déplacements en fonction du temps obtenus pour l'ensemble des 52 molécules d'acide phosphorique contenues dans la boîte (issus de la dynamique moléculaire MD-DFTB-P55).

Néanmoins, la **Figure 53** montre que pour 5 molécules d'acide phosphorique différentes, les coefficients d'autodiffusion déterminés par cette méthode ne semblent pas converger vers une même valeur lorsque la durée d'échantillonnage est augmentée raisonnablement. En d'autres termes, doubler la durée de la trajectoire obtenue par dynamique moléculaire pourrait permettre d'obtenir des valeurs de coefficients d'autodiffusion plus proches pour chacune des molécules d'acide phosphorique, mais les valeurs resteraient assez largement distribuées.

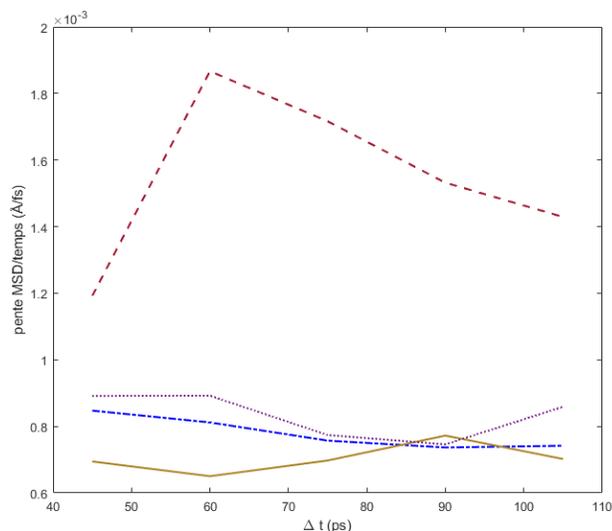
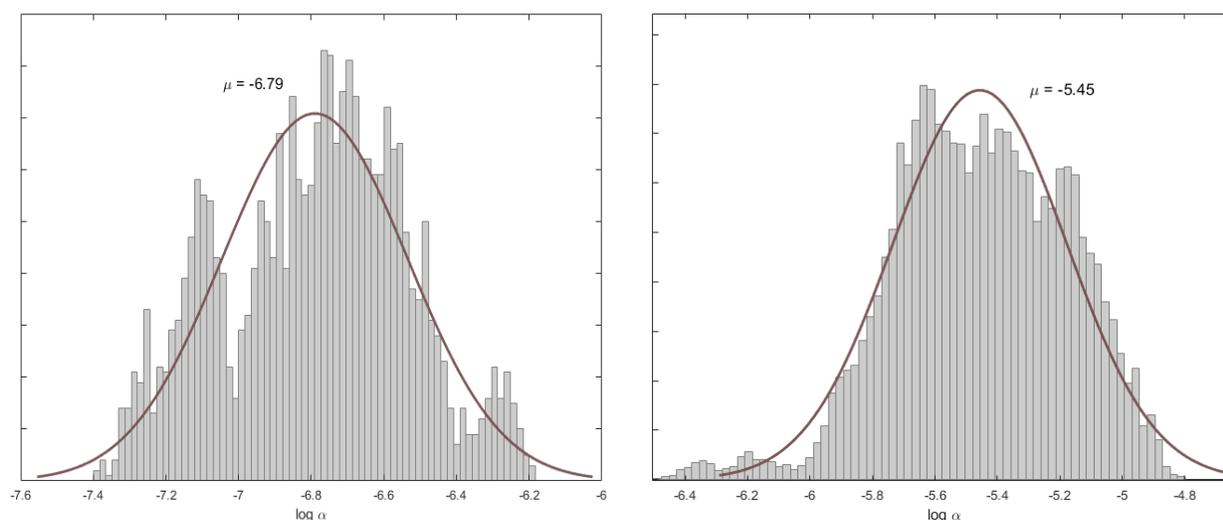


Figure 53 : Évolution de la pente des MSD sur le temps en fonction de la durée d'échantillonnage variant de 45 à 105 ps (issue de la dynamique moléculaire MD-DFTB-P55).

Dans la mesure où la méthode DFTB est tout de même relativement coûteuse en temps de calcul par rapport à la dynamique moléculaire classique, il n'est pas possible d'atteindre des temps d'échantillonnage de l'ordre de 10 ns. Ainsi, il n'y a donc aucun intérêt à calculer des trajectoires de dynamique moléculaire plus longues pour déterminer le coefficient d'autodiffusion. Comme le montre la **Figure 54**, les valeurs des coefficients d'autodiffusion sont relativement bien distribuées autour d'une valeur moyenne. Il est donc possible d'évaluer le coefficient d'autodiffusion de l'acide phosphorique à $1,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Une telle distribution gaussienne des logarithmes des coefficients d'autodiffusion a été mentionnée précédemment²²¹. Il est intéressant de remarquer que plusieurs populations pourraient être présentes sur ces distributions, pouvant correspondre à différents régimes. Cependant, un échantillonnage statistique plus large serait souhaitable.

La mesure de la valeur moyenne de la distribution gaussienne déduite de notre étude semble ainsi appropriée. Afin de donner un intervalle de confiance pour cette mesure, l'écart-type de la

distribution gaussienne semble inapproprié car la dispersion des valeurs de coefficients d'autodiffusion est tout à fait attendue sur les durées de trajectoires considérées et ne constitue pas une incertitude. Il peut néanmoins servir de guide pour l'incertitude sur la valeur mesurée pour les espèces de titane(IV) complexées par l'acide phosphorique, dans la mesure où celle-ci a été évaluée pour une seule forme et non comme une moyenne sur une population. L'incertitude sur la valeur du coefficient d'autodiffusion de l'acide phosphorique sera ici prise comme l'intervalle de confiance sur la moyenne obtenue par la régression d'une distribution normale sur les données. Ainsi, à partir de



ces informations, le coefficient d'autodiffusion de l'acide phosphorique est estimé à $D = (1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Figure 54 : Répartition des valeurs de pentes des MSD en fonction du temps (en logarithme) pour un total de 50 répétitions pour chacune des 52 molécules d'acide phosphorique (issue de la dynamique moléculaire MD-DFTB-P55).

Comparée à la mesure expérimentale déterminée par RMN ^{31}P (**Tableau 12**), cette valeur est éloignée de quasiment un ordre de grandeur. Cela est probablement dû à la sous-estimation de la longueur des liaisons Hydrogène et à la dilatation trop importante de la cellule.

Afin de valider la méthode d'estimation des rapports des coefficients d'autodiffusion, il est proposé ici de procéder à la mesure des coefficients d'autodiffusion des molécules d'eau pour la même trajectoire de dynamique moléculaire MD-DFTB-P55. Dans la mesure où il existe dans la littérature des valeurs pour le rapport des coefficients d'autodiffusions des molécules d'acide phosphorique obtenus par RMN ^{31}P et des coefficients d'autodiffusion des molécules d'eau obtenus par RMN ^{17}O , il sera possible de comparer ces valeurs à nos propres résultats.

Cette même trajectoire MD-DFTB-P55 a donc été utilisée pour calculer les déplacements moyens des atomes d'oxygène des molécules d'eau, et déterminer une distribution. La valeur moyenne du coefficient d'autodiffusion des molécules d'eau du système a ainsi été évaluée à $(7,1 \pm 0,3) 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Melchior *et al.*²⁰⁰ ont mesuré par spectroscopie RMN des valeurs pour différents mélanges d'acide phosphorique et d'eau. Les coefficients d'autodiffusions obtenus pour un mélange de 50% (m/m) en acide phosphorique à 300 K sont de respectivement $2,24 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $7,0 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'acide phosphorique et l'eau. Pour un mélange constitué de 40 % (m/m) en acide phosphorique à 300 K, elles sont de $3,14 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $9,54 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, et enfin, pour un mélange contenant 60% (m/m) d'acide phosphorique à la même température, elles sont de $1,53 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $4,70 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Le rapport des coefficients d'autodiffusion varie donc entre 3,0 et 3,1 pour des mélanges entre 40 et 60% (m/m) en acide phosphorique. Le rapport obtenu par la méthode par dynamique moléculaire est ici de $3,8 \pm 0,4$, ce qui montre un bon accord avec la valeur expérimentale.

La méthode mise en œuvre basée sur le calcul du rapport des coefficients d'autodiffusion peut donc être considérée comme fiable. Il est à noter que ce rapport a également été évalué pour les molécules de solvants dans le système comprenant le complexe de phosphate de titane(IV), et que la valeur de rapport obtenue est de $3,6 \pm 0,4$. La valeur absolue de coefficient d'autodiffusion de l'acide phosphorique pour ce système est de $1,67 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Celle-ci est donc incluse dans l'incertitude du coefficient d'autodiffusion calculé par dynamique moléculaire à partir d'une boîte ne contenant que des molécules d'eau et d'acide phosphorique.

La valeur de ce rapport ($D_{\text{H}_2\text{O}}/D_{\text{H}_3\text{PO}_4}$) a également été évaluée pour une autre composition de solvant (75 molécules d'acide phosphorique et 76 molécules d'eau soit environ 84 % (m/m)) à partir d'une dynamique moléculaire détaillée en Annexe 4, nommée MD-DFTB-Ti^{dim}-P85. Un rapport de $3,3 \pm 1$ a été obtenu qui est à comparer avec les valeurs de 3,0 et 2,8 obtenues expérimentalement par Melchior *et al.*²⁰⁰ pour des compositions de 70 et 80 % (m/m).

3.2.4. Rapports des coefficients d'autodiffusion pour le complexe mononucléaire TiP^{tetra} et un complexe dinucléaire de titane(IV)

A partir de ces résultats, un rapport R entre le coefficient d'autodiffusion de l'acide phosphorique et celui du complexe de titane(IV) mononucléaire peut être déterminé. Une valeur de $R = 5,9 \pm 2,1$ est obtenue, tandis que le rapport obtenu expérimentalement par RMN pour le pic à environ 0 ppm (H_3PO_4) et -7 ppm (Ti^2) est d'environ 2,1. Plus précisément, l'incertitude sur cette

valeur de rapport a été calculée grâce à la propagation des incertitudes sur l'évaluation du coefficient d'autodiffusion du complexe de titane(IV) TiP^{tetra} et de l'acide phosphorique. L'incertitude sur le coefficient de complexe a été évaluée en prenant en compte la distribution obtenue pour la population des molécules d'acide phosphorique, soit une valeur de coefficient d'autodiffusion de $(3,2 \pm 0,8) 10^{-10} m^2.s^{-1}$. Les formules utilisées pour le calcul de ces incertitudes sont disponibles en Annexe 4. Ainsi, le rapport obtenu expérimentalement se situe en dessous de la valeur limite inférieure de celui calculé par dynamique moléculaire pour le complexe mononucléaire de titane(IV). Cela indiquerait que le complexe présent en solution responsable du signal à -7 ppm (Ti^2) diffuse plus rapidement qu'un complexe mononucléaire constitué de 4 molécules d'acide phosphorique en première sphère de coordination, tel que celui considéré dans la dynamique moléculaire (**Figure 47**). Ce complexe de titane(IV), Ti^2 , ne peut donc pas, au vu de ces résultats, présenter une nucléarité supérieure à un. Afin de confirmer ce résultat intéressant, le coefficient d'autodiffusion a également été évalué pour un complexe dinucléaire de titane(IV).

Pour cela, un complexe Ti_2P^{tetra} comprenant deux atomes de titane(IV) liés par deux atomes d'oxygène, ainsi que quatre molécules d'acide phosphorique en sphère de coordination des cations métalliques (**Figure 55**) a été placé dans une cellule avec la même composition de solvant que pour le complexe mononucléaire (113 molécules d'eau et 26 molécules d'acide phosphorique soit environ 55% (m/m), dynamique moléculaire MD-DFTB- Ti^{din} -P55). Le coefficient d'autodiffusion a été évalué de la même manière, en calculant l'évolution de la position du centre de masse en fonction du temps à partir de la trajectoire complète obtenue par dynamique moléculaire. Un coefficient d'autodiffusion de $(1,7 \pm 0,4) 10^{-10} m^2.s^{-1}$ a été évalué pour ce complexe dinucléaire. Cela a permis de calculer un rapport de $R = 11 \pm 4$. Ce rapport étant largement supérieur à celui obtenu expérimentalement, en incluant l'incertitude, il est fortement improbable que l'espèce détectée à -7 ppm (Ti^2) soit un complexe dinucléaire.

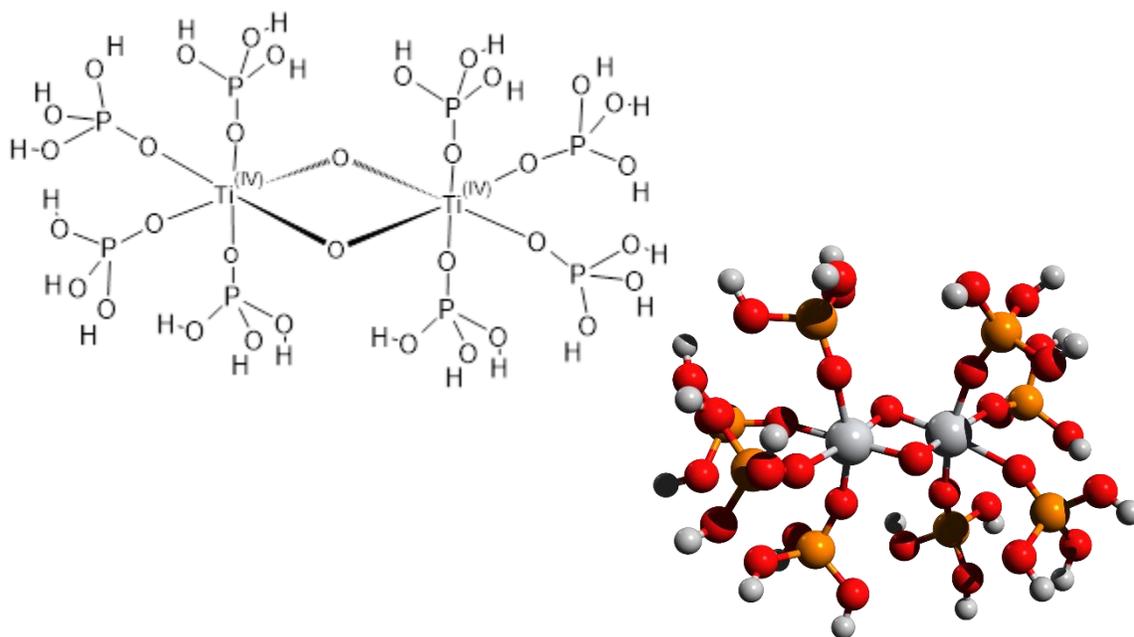


Figure 55 : Représentation de la forme dinucléaire de titane(IV) complexé par l'acide phosphorique Ti_2P^{tetra} , utilisée pour le calcul du coefficient d'autodiffusion.

Les deux coefficients d'autodiffusion du complexe mononucléaire TiP^{tetra} et du complexe dinucléaire Ti_2P^{tetra} ont été évalués en utilisant le déplacement moyen du centre de masse. Il est également possible de calculer la dépendance temporelle des atomes de phosphore des groupements phosphate coordonnés aux atomes de titane(IV). Dans le cas du complexe mononucléaire TiP^{tetra} par exemple, quatre coefficients d'autodiffusion correspondant aux quatre groupements phosphate liés au titane(IV) peuvent être déterminés. Le **Tableau 13** rassemble les différents coefficients d'autodiffusion pour le complexe mononucléaire de titane(IV), *i.e.* ceux déterminés par la méthode classique par le centre de masse et ceux calculés pour chaque déplacement moyen des quatre phosphores (appartenant aux ligands phosphorique liés au titane(IV)). De plus, le coefficient d'autodiffusion et le rapport correspondant ($D_{H_3PO_4}/D_{Ti,din}$) ont été évalués pour le complexe dinucléaire dans une composition de solvant d'environ 84 % (m/m) d'acide phosphorique et sont également rassemblés dans le **Tableau 13**.

Tableau 13 : Coefficients d'autodiffusion des complexes, de l'acide phosphorique et des molécules d'eau du solvant déterminés à partir des trajectoires de dynamique moléculaire calculées dans ce Chapitre.

| | Complexe | Acide phosphorique (solvant) | Molécules d'eau (solvant) | Rapport des coefficients d'autodiffusion du complexe et de l'acide phosphorique |
|---------------------------------|--|--|---|---|
| MD-DFTB-P55 | - | $1,9 \pm 0,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | $7,1 \pm 0,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | |
| MD-DFTB-Ti ^{mono} -P55 | $3,2 \pm 0,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | $1,67 \pm 0,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | $6,0 \pm 0,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | $5,9 \pm 2,1$ |
| Phosphore 1 | $3,9 \pm 0,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | - | - | $4,9 \pm 1,6$ |
| Phosphore 2 | $8,1 \pm 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | - | - | $2,3 \pm 0,8$ |
| Phosphore 3 | $8,0 \pm 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | - | - | $2,4 \pm 0,8$ |
| Phosphore 4 | $8,0 \pm 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | - | - | $2,4 \pm 0,8$ |
| Moyenne des phosphores | $7,1 \pm 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | - | - | $2,7 \pm 0,8$ |
| MD-DFTB-Ti ^{din} -P55 | $1,7 \pm 0,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | - | - | 11 ± 4 |
| MD-DFTB-Ti ^{din} -P85 | $1,1 \pm 0,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | $9,5 \cdot 10^{-10} \pm 0,8 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | $3,1 \pm 0,3 \cdot 10^{-10}$ | $8,6 \pm 3,1$ |

La méthode de détermination de ces coefficients a une influence sur le résultat obtenu en termes de rapport. Cependant, les conclusions tirées de l'étude en termes de nucléarité du complexe sont identiques.

3.3. Conclusion

Grâce à l'utilisation combinée de la mesure de temps de relaxation par RMN ³¹P et de la dynamique moléculaire, il a été possible de proposer un degré de nucléarité (monomère) pour le complexe de phosphate de titane(IV) **Ti²**. Bien que cela représente une avancée, ce résultat est à mettre en contraste avec celui obtenu par TD-DFT et spectroscopie UV-Visible. Il a en effet été proposé de considérer le complexe **Ti⁰**, identifié en solution non complexante et en milieu phosphorique dilué, comme étant un complexe polynucléaire de faible degré de nucléarité (entre 2 et 4). Ces deux résultats ne sont pas contradictoires car cela indiquerait que le degré de nucléarité évolue lorsque la concentration en acide phosphorique augmente du fait de la formation des complexes **Ti¹** et, *in fine*, **Ti²**. A ce stade, il n'est pas possible de prédire le degré de nucléarité exact de l'espèce **Ti⁰**, de même que celui de l'espèce intermédiaire **Ti¹**. Une étude quantitative de la distribution de ces trois complexes présents en solution permettrait probablement de formuler des hypothèses concernant les degrés de nucléarité.

4. Structure du complexe Ti^1

La présence du complexe Ti^1 a été discutée dans la partie 2.2 du Chapitre 2. Cette espèce a été identifiée dans l'acide phosphorique en présence de 17 mol.L^{-1} de titane(IV) en analysant les spectres UV-Visible vers 270 nm . Ces spectres montrent que la concentration de cette espèce diminue lorsque la concentration en acide phosphorique augmente de 5 à 14 mol.L^{-1} (voir **Figure 36** et **Figure 38** de la partie 2 du Chapitre 2).

La **Figure 56** rassemble quelques spectres de RMN ^{31}P entre -13 à 3 ppm de solutions de titane(IV) dans de l'acide phosphorique dont la concentration est comprise entre $6,9$ et $12,7 \text{ mol.L}^{-1}$ (**Figure 56(a₁)**, **(b₁)** et **(c₁)**) ainsi qu'un zoom sur les pics situés vers -12 ppm (**Figure 56(a₂)**, **(b₂)** et **(c₂)**). Cette Figure a déjà été présentée et discutée dans la partie 2.1 du Chapitre 2 de ce manuscrit.

Elle montre la présence de trois pics pour les trois concentrations en acide phosphorique étudiées ($6,0$; $9,8$ et $12,7 \text{ mol.L}^{-1}$). Les positions des deux pics observés pour une solution contenant 17 mol.L^{-1} de titane(IV) dans $9,8 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide phosphorique sont très proches ($\delta = -11,80$ et $-11,85 \text{ ppm}$, **Figure 56 (b₂)**). A partir de ces résultats, on peut se demander si ces deux pics peuvent être attribués à une seule et même espèce présentant deux phosphores non équivalents, ou à deux espèces différentes dont les déplacements chimiques n'évolueraient pas de la même manière avec la concentration en acide phosphorique. Pour rappel la présence de ces pics a été attribuée dans la partie 2.1 du Chapitre 2 à l'espèce Ti^1 . Cette partie vise ainsi à mieux comprendre la nature de cette espèce Ti^1 à partir de l'étude par RMN ^{31}P .

Pour interpréter l'évolution des pics dans la zone $-11,5$ à $-12,5 \text{ ppm}$, il faut regarder de plus près l'évolution du déplacement chimique du complexe Ti^2 (-7 ppm) en fonction de la concentration en acide phosphorique.

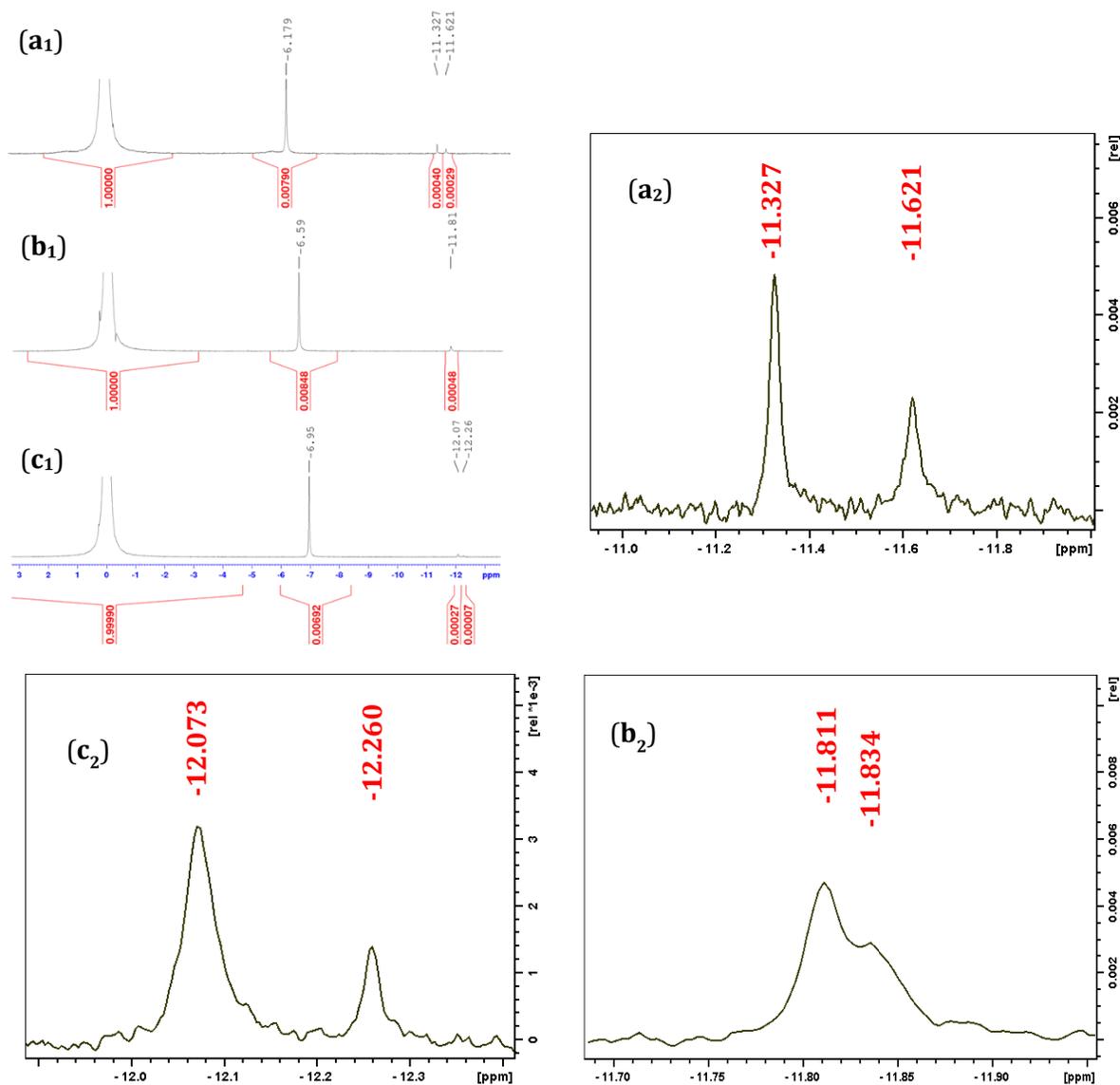


Figure 56 : Spectres RMN ^{31}P des solutions contenant 17 mmol.L^{-1} de Ti(IV) dans l'acide phosphorique dont la concentration est égale à **(a₁)** $6,9 \text{ mol.L}^{-1}$, **(b₁)** $9,8 \text{ mol.L}^{-1}$ et **(c₁)** $12,7 \text{ mol.L}^{-1}$ (Les chiffres en rouge et en noir correspondent respectivement à l'intégrale du pic normalisée par rapport au pic de l'acide phosphorique et aux déplacements chimiques de ces pics) ; **(a₂)**, **(b₂)** et **(c₂)** Agrandissement entre $-11,7$ et -12 ppm pour les mêmes solutions.

La **Figure 57** montre que le déplacement chimique situé entre $-6,1$ et -7 ppm attribué au complexe Ti^2 décroît a priori linéairement avec la concentration en acide phosphorique. Cela traduit un changement de l'environnement des atomes de phosphore lorsque la concentration en acide phosphorique augmente qui pourrait être attribué à une évolution de la longueur moyenne des liaisons Hydrogène entre les ligands phosphorique de Ti^2 et les molécules de la seconde sphère de solvation (acide phosphorique ou eau).

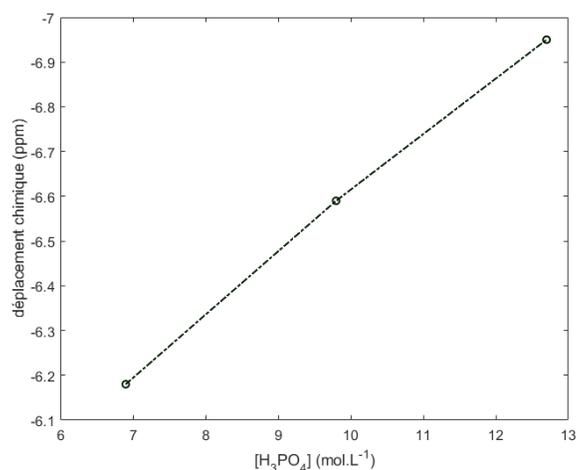


Figure 57 : Évolution du déplacement chimique (ppm) du pic attribué à l'espèce **Ti²** dans le spectre RMN ³¹P (-7 ppm) de la **Figure 56** en fonction de la concentration en acide phosphorique en présence de titane(IV).

De même, la **Figure 58** montre la variation des déplacements chimiques des pics observés entre -11,3 et -12,3 ppm en fonction de la concentration en acide phosphorique. Comme attendu, les déplacements chimiques des deux pics semblent également décroître de façon linéaire et indépendamment avec la concentration en acide phosphorique. Nous noterons P^α l'espèce attribuée au pic présent à environ -11,3 ppm et P^β celle attribuée au pic à environ -11,6 ppm dans le spectre de la solution où la concentration en acide phosphorique est de 6,9 mol.L⁻¹ (**Figure 56**). Pour une concentration en acide phosphorique de 9,8 mol.L⁻¹, les deux pics sont confondus et correspondent en fait à la valeur où le décalage du déplacement chimique de P^α croise celui de P^β (**Figure 56(b₂)**).

Il est intéressant de noter que l'intégrale du pic P^α est de 4 10⁻⁴ (relative à l'acide phosphorique) pour [H₃PO₄] = 6,9 mol.L⁻¹ et de 7 10⁻⁵ pour [H₃PO₄] = 12,7 mol.L⁻¹. En pondérant ces intégrales par les valeurs de concentration en acide phosphorique pour avoir une estimation de l'évolution de la concentration de l'espèce P^α en solution, des valeurs respectives de 2,8 et 0,9 mmol.L⁻¹ sont obtenues pour [H₃PO₄] = 6,9 mol.L⁻¹ et 12,7 mol.L⁻¹. Le nombre de phosphores équivalents associé au pic de l'espèce P^α n'étant pas connu, ces concentrations ne sont pas égales mais proportionnelles à la concentration en P^α. Ainsi, les valeurs de concentrations (même lien de proportionnalité) estimées pour l'espèce P^β sont de 2,0 et 3,4 mmol.L⁻¹. Cette information permet donc d'attribuer P^α au complexe **Ti¹** dont la concentration diminue avec l'augmentation de la concentration en acide phosphorique entre 2 et 13 mol.L⁻¹ comme nous l'avons montré dans la partie 2.2 du Chapitre 2.

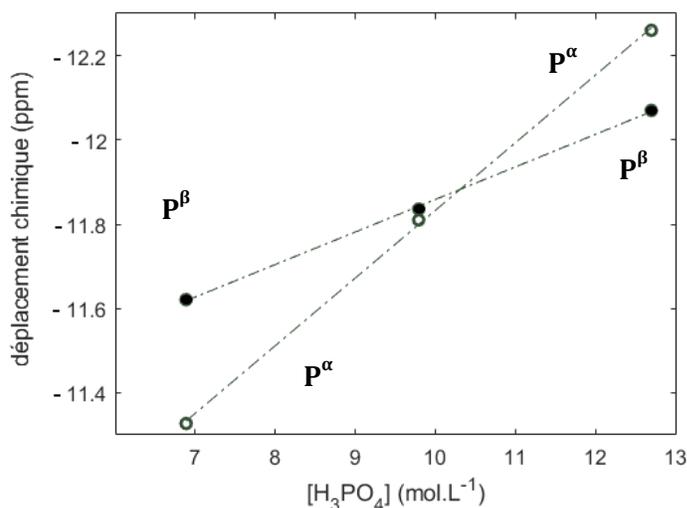


Figure 58 : Variation des déplacements chimiques des pics observés en RMN³¹P (**Figure 56**) dans la zone de -11 à -12,5 ppm en fonction de la concentration en acide phosphorique. Les droites en pointillé mettent en exergue les deux tendances linéaires observées mais n'ont aucune valeur prédictive. Association des pics avec deux espèces différentes P^α (cercles noirs) et P^β (disques noirs).

Pour permettre une meilleure interprétation de ces deux pics, il serait utile d'avoir des données concernant les coefficients d'autodiffusion des espèces associées. Malheureusement, les intensités et l'intégration des pics pour les solutions contenant 17 mmol.L⁻¹ de titane(IV) sont trop faibles pour mesurer ces coefficients.

Une séquence d'écho stimulé et de champ de gradient pulsé (détails et paramètres détaillés en partie 3.1 du Chapitre 2) a également été réalisée pour évaluer les coefficients d'autodiffusion des espèces P^α et P^β dans cette solution contenant 30 mmol.L⁻¹ de titane(IV) dans 12 mol.L⁻¹ d'acide phosphorique. Les valeurs des coefficients d'autodiffusion ajustées selon la méthode décrite dans la partie 3.1 de ce Chapitre sont rassemblées dans le **Tableau 14**. Ce tableau présente également les rapports des coefficients d'autodiffusion par rapport à celui mesuré pour l'acide phosphorique (pic à 0 ppm).

Tableau 14 : Coefficients d'autodiffusion des espèces associées aux différents pics observés dans les RMN³¹P (**Figure 56**). Les rapports de ces coefficients sont obtenus en divisant le coefficient d'autodiffusion par celui obtenu pour l'acide phosphorique (pic à 0 ppm). Les intégrales des différents pics de la **Figure 56** par rapport à l'acide phosphorique sont également présentées.

| Pic x | Coefficient d'autodiffusion D_x ($m^2 \cdot s^{-1}$) | Rapport $D_{H_3PO_4}/D_x$ | Intégration des pics |
|--------------------------------------|---|------------------------------|-------------------------|
| Pic H_3PO_4 (0 ppm) | $6,28 \cdot 10^{-11}$ | 1 | 1 |
| Pic Ti² (-6,5 ppm) | $3,2 \cdot 10^{-11}$ | 1,96 | 0,0139 |
| P ^α | $2,15 \cdot 10^{-11}$ | 2,92 | $4,1 \cdot 10^{-4}$ |
| P ^β | $4,3 \cdot 10^{-11}$ | 1,46 | $4,1 \cdot 10^{-4}$ |

Différentes informations peuvent être déduites du **Tableau 14**. Le rapport de coefficient d'autodiffusion du pic P^β par rapport à celui calculé pour l'acide phosphorique est relativement bas, *i.e.* 1,46, ce qui indique que les dimensions de cette forme sont à peine plus grandes que celles de l'acide phosphorique moléculaire. A partir de ces informations, il est difficile d'aller plus loin sur la nature de l'espèce P^β. Cependant, la valeur du coefficient d'autodiffusion et le faible décalage du déplacement chimique observé lorsque la concentration en acide phosphorique augmente (**Figure 58**) permettent d'écarter l'hypothèse que la forme P^β soit apparentée à une forme de titane(IV) complexée par l'acide phosphorique. Cette espèce pourrait éventuellement correspondre à la forme hypothétique dimérique dihydrogénophosphate-acide phosphorique mentionnée pour l'acide phosphorique non dilué ($>2 \text{ mol.L}^{-1}$)^{98,198}, ou encore à une forme dimérique du type polyphosphate apparaissant à des concentrations en acide phosphorique élevées et possédant des déplacements chimiques compris entre -10 et -20 ppm par rapport à l'acide phosphorique²⁰⁰.

Le coefficient d'autodiffusion obtenu pour l'espèce P^α est plus faible que celui de l'espèce **Ti²** est dans les deux solutions étudiées. Les résultats de la partie 3.2.4 de ce Chapitre ont mené à la conclusion que l'espèce **Ti²** était un complexe mononucléaire. L'analyse qualitative de la spéciation du titane(IV) dans l'acide phosphorique a permis d'émettre l'hypothèse de l'existence d'un équilibre de complexation du titane(IV) par des molécules d'acide phosphorique moléculaire ou d'acide phosphorique dissocié conduisant à la formation des espèces **Ti¹** et **Ti²**.

Il semblerait que **Ti¹** corresponde à une espèce dont le degré de nucléarité soit supérieur à 1 étant donné que le coefficient d'autodiffusion de cette espèce est supérieur à celui trouvé pour **Ti²** qui serait une espèce mononucléaire. Les simulations de coefficients d'autodiffusion réalisées dans la partie 3.2.4 de ce Chapitre ont montré que pour un complexe dinucléaire (où deux ponts oxo étaient présents entre les atomes de titane(IV)) avec 8 molécules d'acide phosphorique en sphère de coordination, le rapport de coefficient d'autodiffusion serait de 11 ± 4 . L'espèce **Ti¹** correspond donc

très probablement à un complexe dinucléaire avec peu de molécules d'acide phosphorique coordonnées au le titane(IV).

Comme cela a été mentionné dans la partie 2.1 de ce Chapitre, la caractérisation par spectroscopie RMN du solide de phosphates de titane(IV) a permis d'attribuer les signaux visibles de -4,5 à -7 ppm aux groupements H_2PO_4^- liés à un seul atome de titane(IV) tandis que les pics situés de -11,5 à -15 ppm pouvaient être attribués aux groupements HPO_4^{2-} liés à deux atomes de titane(IV)^{64,65,157,161}. Il est donc fort probable que le complexe **Ti¹** ait une structure dinucléaire où les deux atomes de titane(IV) sont liés par deux anions mono- ou dihydrogénophosphate.

Des calculs prédictifs de déplacements chimiques de RMN des noyaux de phosphore par DFT ont alors été entrepris afin d'estimer si cette observation en phase solide était aussi valable dans le cas de complexes en solution. Deux structures différentes ont été optimisées géométriquement selon la même procédure que celle utilisée précédemment (voir partie 1.2 de ce Chapitre et Annexe 3). Les tenseurs d'écrantage et les déplacements chimiques relatifs à l'acide phosphorique ont ensuite été évalués en utilisant la méthode GIAO implémentée dans le logiciel Gaussian en prenant le même niveau de théorie que pour les calculs de TD-DFT réalisés dans la partie 1.2 de ce Chapitre.

L'idée est de considérer deux complexes différents : (i) la forme hypothétique la plus hydratée (voir **Figure 59(a)**) d'un complexe dinucléaire avec des ponts dihydrogénophosphate de formule $[\text{Ti}_2(\mu\text{-H}_2\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{6+}$, et (ii) un autre complexe de charge nulle dont la structure chimique se rapproche d'une dimérisation de l'espèce $\text{TiO}(\text{HPO}_4)$ mentionnée par Ivanenko *et al.*⁶² à une concentration en acide phosphorique inférieure à 2mol.L^{-1} (**Figure 59(b)**) et qui pourrait être un précurseur de certaines formes de phosphate de titane(IV) précipitée (répertoriée en partie 4 du Chapitre 1 de ce manuscrit). La formule de ce complexe est : $\text{Ti}_2(\mu\text{-HPO}_4)_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4$.

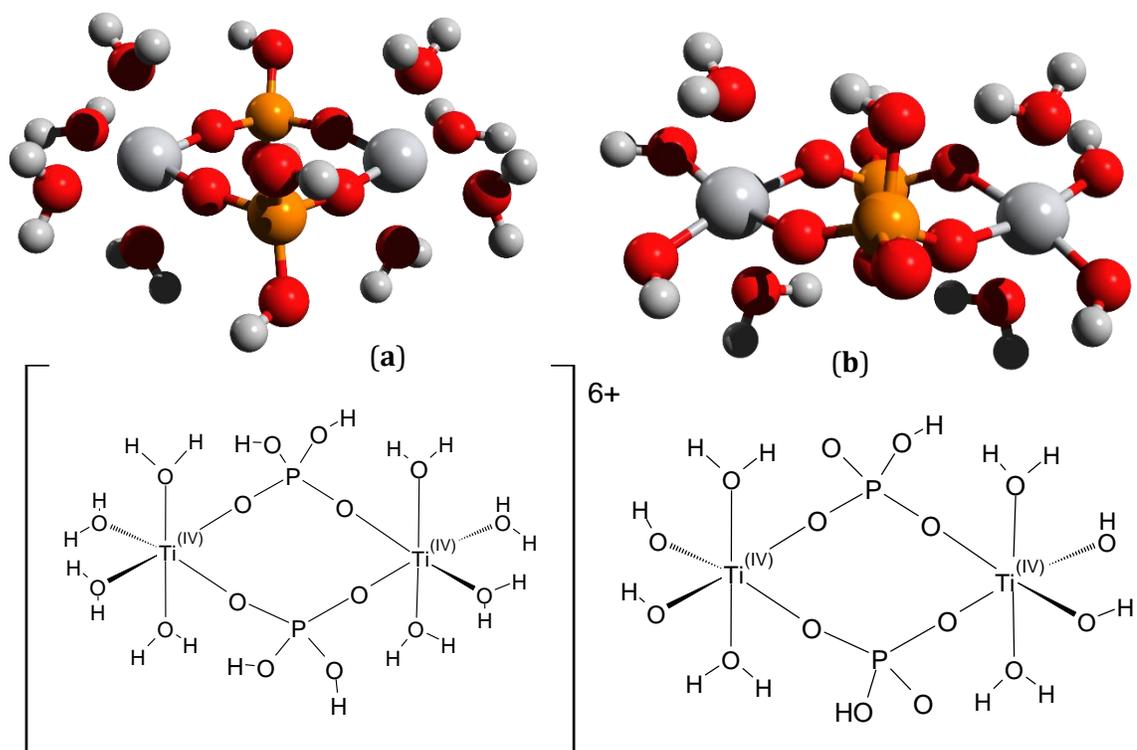


Figure 59 : Formules développées et structures optimisées géométriquement pour (a) le complexe $[\text{Ti}_2(\mu\text{-H}_2\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{6+}$ et (b) le complexe $\text{Ti}_2(\mu\text{-HPO}_4)_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4$.

Les déplacements chimiques isotropes absolus et les déplacements chimiques calculés par rapport à l'acide phosphorique (voir Annexe 3) pour les deux atomes de phosphore de chacun de ces deux complexes sont rassemblés dans le **Tableau 15**.

Tableau 15 : Déplacements chimiques isotropes absolus par rapport à l'acide phosphorique calculés par DFT (méthode GIAO) pour les espèces $[\text{Ti}_2(\mu\text{-H}_2\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{6+}$ et $\text{Ti}_2(\mu\text{-HPO}_4)_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ présentées en **Figure 59**.

| Complexe | Phosphore | Déplacement chimique isotrope absolu calculé par DFT (méthode GIAO) (ppm) | Déplacement chimique en ppm calculé par rapport à l'acide phosphorique moléculaire. ($\delta_{\text{P-H}_3\text{PO}_4} - \delta_{\text{Pn}}$) |
|---|----------------|---|---|
| $[\text{Ti}_2(\mu\text{-H}_2\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{6+}$ | P ₁ | 341,64 | -29,3 |
| | P ₂ | 342,1658 | -29,8 |
| $\text{Ti}_2(\mu\text{-HPO}_4)_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ | P ₁ | 322,5823 | -10,25 |
| | P ₂ | 309,8546 | -2,47 |

Comme cela a été mentionné dans la partie 2.3 du Chapitre 2, les déplacements chimiques obtenus par des calculs statiques (structures optimisées géométriquement) dépendent fortement de la géométrie de l'espèce considérée. Le nombre d'interactions de type liaisons Hydrogène réalisées

par les atomes d'oxygène des groupements phosphate influe notamment significativement la valeur des déplacements chimiques. Cependant, ces interactions obtenues par une optimisation géométrique ne sont pas représentatives de ce qui se produit en solution où la solvataion en seconde sphère de coordination du titane(IV) joue un rôle prépondérant.

La structure optimisée de l'espèce $\text{Ti}_2(\mu\text{-HPO}_4)_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ présente plusieurs liaisons Hydrogène tandis que l'espèce $[\text{Ti}_2(\mu\text{-H}_2\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{6+}$ n'en présente pas. Ceci a pour effet que les valeurs de déplacements chimiques (relatifs à l'acide phosphorique) des deux phosphores sont éloignés l'un de l'autre dans le cas de $\text{Ti}_2(\mu\text{-HPO}_4)_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ et proches dans le cas de $[\text{Ti}_2(\mu\text{-H}_2\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{6+}$.

Pour la structure chargée, les déplacements chimiques prédits par DFT (-29 ppm) sont bien inférieurs à ceux obtenus expérimentalement (entre -11,5 et -12,5 ppm). Pour la structure de charge nulle, où l'environnement chimique des deux atomes de phosphore est différent à cause d'une répartition des charges différentes (présence de groupements hydroxyle au lieu de molécules d'eau) et d'un état de protonation des phosphates différents, les déplacements chimiques sont plus proches des valeurs expérimentales. Il semble ainsi possible qu'un déplacement chimique de l'ordre de -12 ppm soit obtenu pour une structure intermédiaire avec, par exemple, au total 6 molécules d'eau et 2 groupements hydroxyle coordonnés au titane(IV),

Ces calculs prédictifs des déplacements chimique RMN de l'atome de phosphore ne constituent pas une avancée significative sur la connaissance de la structure du complexe **Ti¹**. Ils permettent cependant de confirmer que la structure dinucléaire comprenant un pont $(\mu\text{-H}_2\text{PO}_4)_2$ n'est pas incompatible avec le déplacement chimique déterminé expérimentalement pour cette espèce.

5. Conclusion

Les différentes techniques mises en œuvre pour étudier qualitativement la spéciation du titane(IV) ont permis de formuler plusieurs hypothèses. Ces hypothèses sont résumées par la présence de trois complexes différents dans l'acide phosphorique concentré entre 6 et 13 mol.L⁻¹ appelés :

-**Ti⁰**: espèce significativement présente pour des concentrations inférieures à 1 mol.L⁻¹ en acide phosphorique, associée au titane(IV) libre, polynucléaire en solution acide.

- **Ti¹** : espèce significativement présente pour des concentrations comprises entre 1 mol.L⁻¹ et 7 mol.L⁻¹ en acide phosphorique, potentiellement dinucléaire avec un pont composé de deux anions (di)hydrogénophosphate, formée par la complexation de **Ti⁰** par l'acide phosphorique.

- **Ti²** : espèce mononucléaire prédominante pour les concentrations en acide phosphorique supérieure à 7 mol.L⁻¹ en acide phosphorique, formée par la complexation de **Ti¹** par l'acide phosphorique.

Chapitre 3 Étude de la coordination des complexes du titane dans l'acide phosphorique concentré par spectroscopie d'absorption des rayons X couplée à la dynamique moléculaire *ab-initio*

Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur les formes du titane(IV) dans l'acide phosphorique concentré, une étude de la coordination du titane(IV) dans ces solutions a été entreprise. L'objectif est d'étudier la forme prédominante Ti^{2+} afin, notamment, de pouvoir proposer une structure pour cette espèce. Pour ce faire, des solutions synthétiques d'acide phosphorique contenant du titane(IV) ont été étudiées par spectroscopie d'absorption des rayons X et la structure de deux complexes (l'un mononucléaire et l'autre dinucléaire) a été étudiée par dynamique moléculaire *ab initio*.

Les données de spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS, X-ray Absorption Spectroscopy) ont été acquises sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL. La ligne MARS est une ligne travaillant dans le domaine des rayons X durs et qui est dédiée principalement à l'étude d'échantillons radioactifs^{222,223}. Pour nos analyses, l'optique était réglée en utilisant le jeu de cristaux silicium(111) pour le monochromateur et la piste silicium pour les miroirs avec un angle de 3,1 mrad. Un porte-échantillon en Téflon muni de deux fenêtres en Kapton a été rempli avec des solutions d'acide phosphorique contenant du titane(IV) à différentes concentrations (**Tableau 16**).

Tableau 16 : Concentrations en titane totale et acide phosphorique dans les solutions étudiées par spectroscopie d'absorption des rayons X.

| Solution | [H ₃ PO ₄] (mol.L ⁻¹) | [Ti] _{tot} (mmol.L ⁻¹) |
|---------------------|--|---|
| C _{P1,Ti1} | 8,6 | 8,6 |
| C _{P1,Ti2} | 8,5 | 17 |
| C _{P2,Ti1} | 12 | 8,6 |
| C _{P2,Ti2} | 12 | 17 |

Lors des acquisitions, ces solutions ont été exposées au rayonnement synchrotron d'énergie variable entre 4800 et 5900 eV (autour de la valeur du seuil K du titane). L'énergie du monochromateur a été calibrée avec une feuille de titane métallique (seuil à 4966 eV). Au vu des concentrations relativement faibles de certains échantillons et de l'absorption relativement importante du milieu, les analyses ont été faites en mesurant le signal de fluorescence X grâce à un détecteur solide SDD (Silicon Drift Detector) à quatre éléments placés à 90° par rapport au faisceau incident (le porte-échantillon étant orienté à 45°) (**Figure 61**).

Un spectre d'absorption des rayons X peut être décomposé en deux zones. La première, appelée région de spectroscopie de structure près du front (XANES, X-Ray Absorption Near Edge Structure) donne des informations sur l'état d'oxydation et la symétrie locale autour de l'élément absorbant (ici le titane)^{224,225}.

Dans le cadre de cette étude, la gamme d'énergie étudiée correspond au seuil K du titane, c'est-à-dire qu'elle correspond à l'énergie nécessaire pour une excitation des électrons situés dans les orbitales 1s vers des orbitales ayant une forte contribution des orbitales 4p du métal (transition dipolaire permise)²²⁶. L'énergie à laquelle ce seuil est mesuré dépend de l'état d'oxydation du métal considéré. La zone pré-seuil K correspond quant à elle aux énergies avant ce seuil, et est caractéristique de l'excitation des électrons 1s vers des orbitales ayant une contribution des orbitales 3d du métal et généralement une contribution des orbitales p des ligands (transition quadrupolaire permise)²²⁶. Cette zone pré-seuil communique ainsi des informations sur la symétrie de l'atome absorbant. Des informations plus quantitatives, notamment par des prédictions de ces transitions par des méthodes de modélisation moléculaire peuvent être tirées de ces spectres. Néanmoins dans le cadre de cette étude nous nous restreindrons à comparer les résultats obtenus avec la littérature disponible pour l'étude par XANES de composés du titane afin de tirer des conclusions qualitatives.

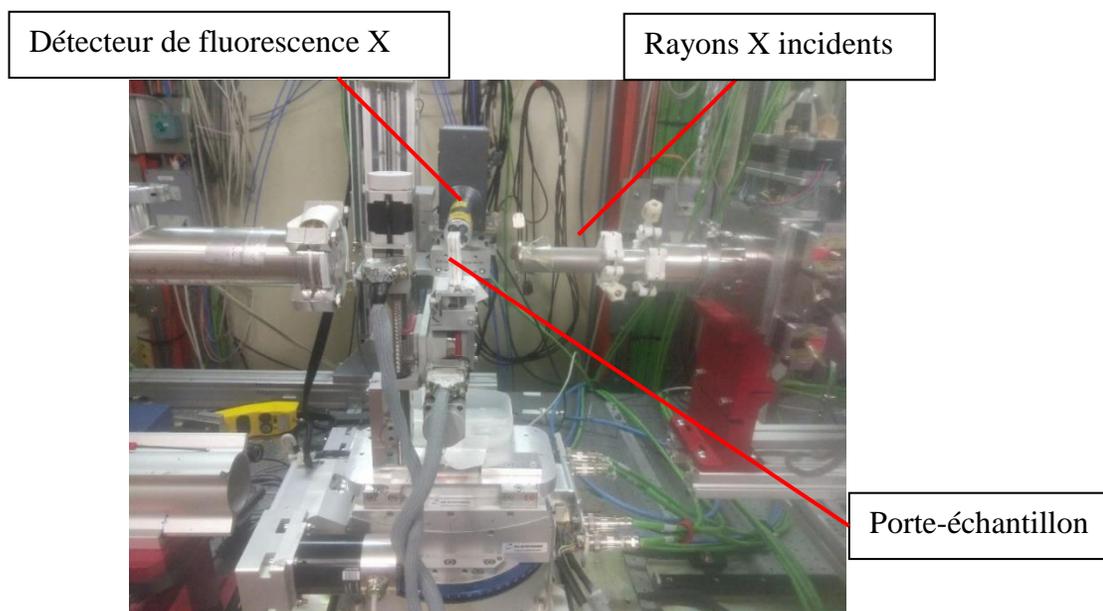


Figure 60 : Montage expérimental utilisé pour l'enregistrement des spectres d'absorption des rayons X lors de cette étude^c.

^c Cette photographie a été prise entre deux mesures où le porte échantillon n'était pas orienté à 45° par rapport au faisceau.

La deuxième région est appelée EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) et correspond aux énergies après le seuil où les excitations correspondent à des transitions électroniques vers le continuum. Cette région donne des informations sur la distance, le nombre de coordination et la nature des proches voisins de l'atome absorbeur²²⁷.

L'interprétation des résultats de cette technique se fonde généralement sur l'ajustement de paramètres d'un modèle pour reproduire au mieux les données expérimentales. Elle sera plus largement explicitée dans la partie 3 de ce Chapitre.

Pour le traitement des données acquises, les logiciels Athena et Artemis de la suite Demeter²²⁸ ont été utilisés. Les paramètres utilisés pour les prétraitements (réalisés avec le logiciel Athena) sont détaillés en Annexe 8: correction du fond, nombre d'accumulation pour chaque spectre, fenêtre utilisée pour la transformée de Fourier, *etc.* Pour l'interprétation des résultats de l'EXAFS, le logiciel Artemis a été utilisé et les différents paramètres choisis seront explicités dans la partie traitant de cette technique (partie 3 de ce Chapitre).

1. Analyse de la région XANES

La région XANES d'un spectre d'absorption des rayons X donne des informations sur l'atome absorbant. Il est notamment possible d'estimer le degré d'oxydation de l'élément en comparant la position en énergie du seuil à des valeurs de référence, mais également d'estimer la symétrie autour de l'atome en s'intéressant à l'allure et la position des pics présents dans la région pré-seuil K. La **Figure 61** montre les pics obtenus pour les solutions d'acide phosphorique contenant du titane dont les compositions sont indiquées dans le **Tableau 16**. On peut remarquer que les spectres obtenus sont identiques pour l'ensemble de ces solutions. Ainsi, nous pouvons conclure que l'environnement moyen du titane dans ces milieux varie peu dans les gammes de concentrations étudiées.

Afin de permettre une interprétation plus fine de ces spectres, différentes caractéristiques sont définies en **Figure 61** d'après une nomenclature utilisée notamment par Doyle *et al.*²²⁹ et Henderson *et al.*²³⁰. Ainsi, les deux pics présents à environ 4969,2 et 4971,2 eV sont notés respectivement a1 et a2, avec les énergies associées E_{a1} et E_{a2} . L'énergie correspondant au minimum présent entre les pics dans la zone du pré-seuil et le seuil est notée E_m , tandis que l'énergie à 80% de l'intensité du seuil est notée $E_{0,8}$.

Les énergies du seuil K et des pics présents dans la zone du pré-seuil peuvent renseigner sur le degré d'oxydation du titane en comparant celles-ci avec des valeurs obtenues pour d'autres échantillons dont le degré d'oxydation de l'atome absorbant étudié est connu, dans la mesure où l'influence de l'environnement du titane sur la position du seuil K est faible.

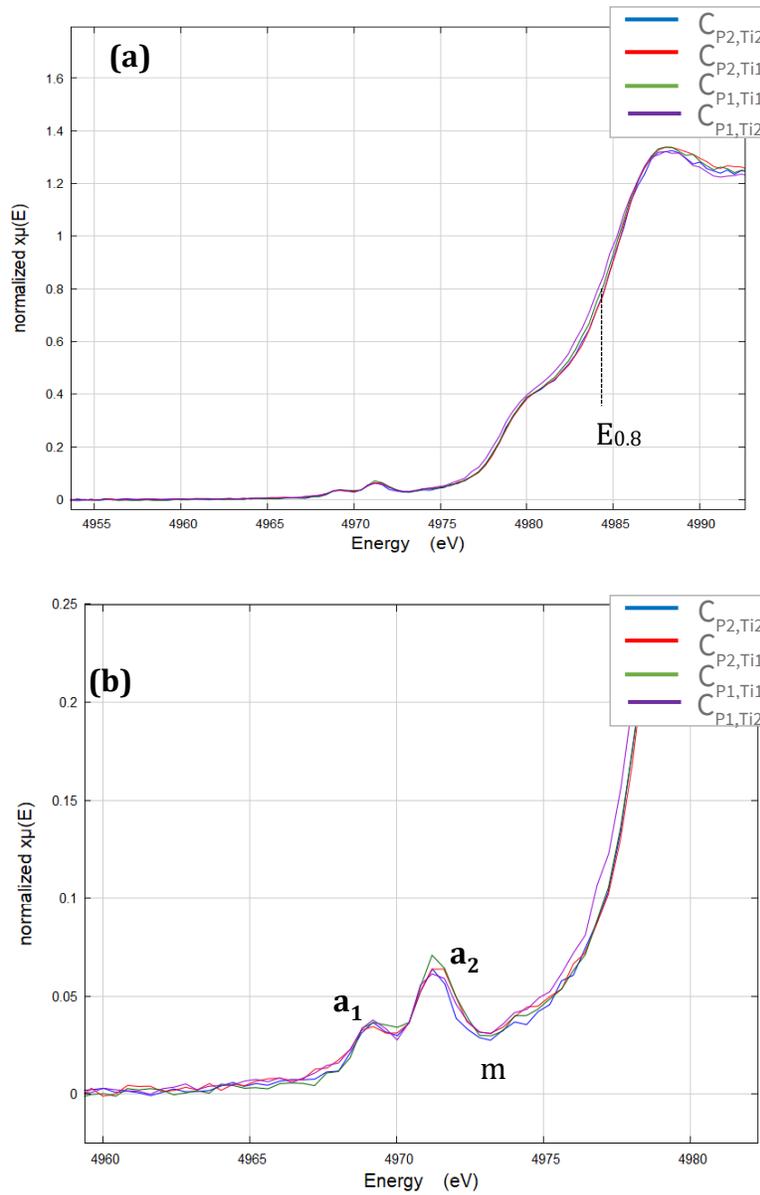


Figure 61 : (a) Spectres XANES enregistrés sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL pour des solutions d'acide phosphorique contenant du titane(IV) dont les compositions sont rassemblées dans le **Tableau 16**. (b) Vue étendue des pics présents au pré-seuil K du titane.

La **Figure 62** montre des valeurs d'énergie du pic au pré-seuil de spectres XANES obtenus pour des échantillons lunaires et des verres synthétiques contenant du titane à différents états d'oxydation²³¹. Les énergies de pic du pré-seuil mentionnées dans cette étude pour le titane(III) et le titane(IV) dans un environnement octaédrique sont respectivement de 4969,7 eV et de 4970,5 eV (correspondant respectivement aux carrés jaunes légendés Ti(III) et Ti(IV) sur la **Figure 62**).

Ces valeurs moyennes d'énergie du pic sont difficilement comparables à celles que nous avons obtenues pour nos systèmes dans la mesure où la région du pré-pic peut être décomposée en plusieurs pics. Néanmoins, il est intéressant de noter que l'énergie moyenne des pics du pré-seuil K mesurée pour le titane dissous dans l'acide phosphorique est égale à 4970,2 eV et est proche de celle trouvée dans pour le titane(IV) en environnement octaédrique.

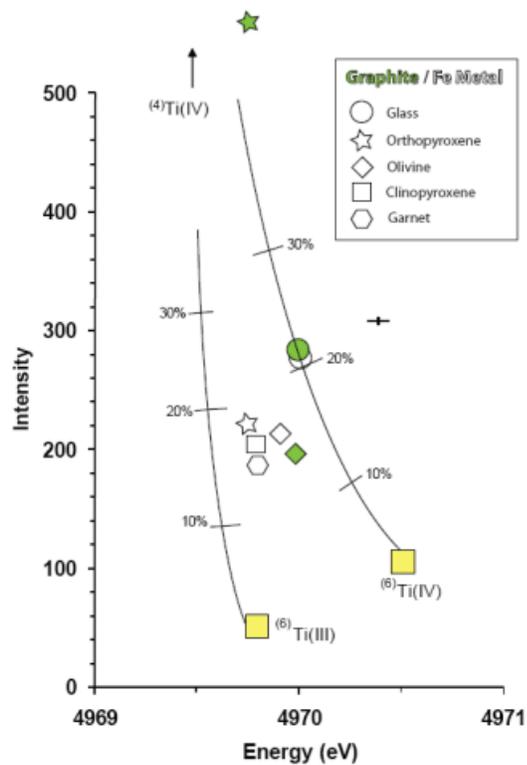


Figure 62 : Intensité des pics du pré-seuil en fonction de leurs énergies pour des échantillons contenant du titane(III) et du titane(IV) dans des environnements tétraédriques et octaédriques²³¹.

Doyle *et al.*²²⁹ ont montré l'influence de la fraction molaire de Ti^{3+} présent dans divers échantillons d'hibonites (oxydes d'aluminium, titane et magnésium de formule générale $(Ca,Ce)(Al,$

Ti, Mg)₁₂O₁₉) et d'oxyde de titane synthétiques sur l'énergie des différentes caractéristiques de la zone pré-seuil K présentées en **Figure 61** (E_{a1} , E_{a2} , E_m , $E_{0,8}$).

Les valeurs de ces énergies sont rassemblées dans le **Tableau 17**, ainsi que les valeurs déterminées à partir des spectres XANES des solutions de titane dans l'acide phosphorique et du TiO₂ sous forme d'anatase, provenant de notre étude.

Tableau 17 : Énergies correspondant au pic a2 (E_{a2}), au minimum entre les pics du pré-seuil et le seuil (E_m), et à 80% de l'intensité du seuil ($E_{0,8}$) pour des échantillons d'hibonite et d'oxydes de titane comportant des fractions molaires en Ti(III) variables (données provenant de la publication de Doyle *et al.*²²⁹), et pour des échantillons provenant de ce travail de thèse (solutions de titane dans l'acide phosphorique et TiO₂).

| | Fraction molaire Ti ³⁺ | E_{a2} (eV) | E_m (eV) | $E_{0,8}$ (eV) |
|--|-----------------------------------|----------------|---------------|----------------|
| Hibonite 1 | 1 | 4970,20 ± 0,05 | 4972,3 ± 0,08 | 4982,22 ± 0,04 |
| Hibonite 2 | 0,6 | 4970,21 ± 0,08 | 4972,4 ± 0,08 | 4982,36 ± 0,03 |
| Hibonite 3 | 0,33 | 4970,16 ± 0,05 | 4972,6 ± 0,07 | 4982,9 ± 0,06 |
| Hibonite 4 | 0 | 4970,20 ± 0,00 | 4973,2 ± 0,12 | 4984,18 ± 0,03 |
| Hibonite 5 | 0 | 4970,24 ± 0,05 | 4973,2 ± 0,04 | 4984,16 ± 0,07 |
| Ti ₂ O ₃ | 1 | 4970,90 | 4971,7 | 4979,11 |
| TiO ₂ | 0 | 4971,49 | 4976,2 | 4984,44 |
| TiO ₂ (cette étude) | 0 | 4971,9 | 4976,0 | 4983,4 |
| Ti dans H ₃ PO ₄ valeur moyenne des quatre spectres | / | 4971,25 | 4973,2 | 4984,42 |

Le **Tableau 17** montre que l'énergie du minimum entre le pic du pré-seuil et le seuil E_m , et l'énergie à 80% de l'intensité du seuil diminuent sensiblement lorsque la fraction de titane(III) augmente dans les matériaux étudiés²²⁹. On note également que ces énergies sont différentes pour les hibonites contenant 100% de titane(IV) et le dioxyde de titane(IV). Cela montre donc une influence de la nature de l'échantillon considéré.

Ces données permettent ainsi de déduire l'état d'oxydation du titane dans les solutions d'acide phosphorique. En effet, comme les valeurs d'énergie au pic a2 et de l'énergie à 80% d'intensité du seuil sont très proches entre les solutions de titane dans l'acide phosphorique étudiées (**Tableau 16**) et le dioxyde de titane(IV), il est possible de conclure que le titane existe très probablement exclusivement à l'état d'oxydation +IV au sein de ces solutions comme nous pouvions nous y attendre.

Le **Tableau 17** montre en revanche une différence notable entre les énergies au minimum entre les pics du pré-seuil et le seuil (E_m) déterminées pour le TiO₂ et pour les solutions de titane dans l'acide phosphorique. Ceci peut être dû au fait qu'aucun pic a₃ n'a été observé dans le spectre

XANES des solutions d'acide phosphorique en présence de titane alors que ce pic existe dans les spectres des oxydes de titane et d'hibonites²²⁹.

L'analyse des spectres XANES permet également de déterminer le nombre de coordination du titane(IV) en étudiant la position des pics pré-seuil et de leurs intensités. La **Figure 63(a)** montre l'influence de la géométrie de l'espèce de titane(IV) étudiée (structure tétraédrique ou octaédrique) et du nombre de coordination sur le spectre XANES dans la région du pré-seuil²³⁰.

Un pic intense est présent dans la région pré-seuil K du titane lorsque celui-ci est, au moins partiellement, en environnement tétraédrique (courbe du $K_2Ti_2O_5$ et $K_6Ti_2O_7$) comme en témoigne cette Figure. Une tendance générale de la variation de l'énergie et de l'intensité des pics présents dans la zone pré-seuil K peut alors être observée (**Figure 63(b)**). Lorsque le nombre de coordination du titane(IV) augmente de 4 (tétraédrique) à 6 (octaédrique), la position énergétique du pic en pré-seuil augmente et l'intensité diminue.

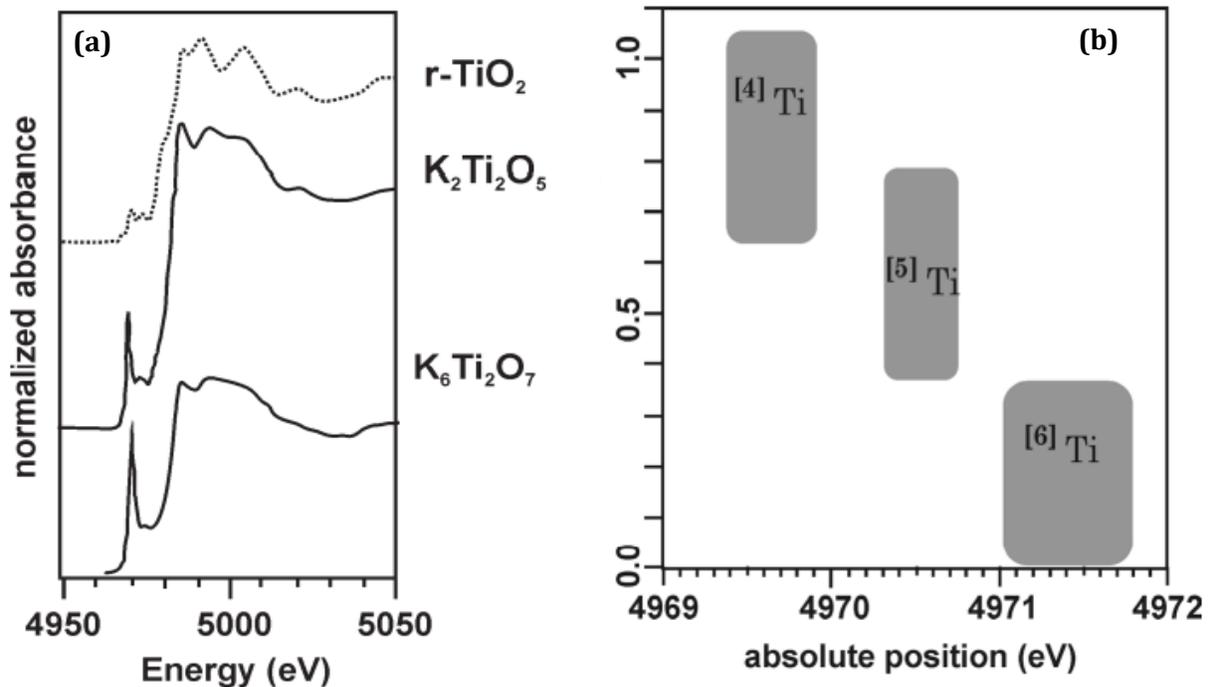


Figure 63 : (a) Allure de la zone pré-seuil K pour du titane(IV) en fonction du nombre de coordination compris entre 4 et 6 pour différents oxydes ($r-TiO_2$ pour le dioxyde de titane de forme rutile)^{230,232,233}. (b) Corrélation entre l'intensité normalisée et la position en fonction du nombre de coordination du titane(IV) (précisé entre crochets en haut à gauche du titane)²³⁰.

La valeur moyenne de l'énergie du pic dans la zone du pré-seuil, correspondant environ à la valeur de E_{a2} est de 4971,2 eV pour les solutions de titane(IV) dans l'acide phosphorique. L'intensité de ce pic a_2 (normalisée par l'intensité du seuil) est comprise entre 0,05 et 0,1 pour ces solutions. Par analogie avec la tendance donnée en **Figure 63(b)**, il ne fait aucun doute que le titane(IV) possède un environnement octaédrique dans nos échantillons.

La comparaison de l'intensité des pics des spectres XANES des solutions de titane dans l'acide phosphorique avec des systèmes similaires bien définis permettrait d'apporter des informations complémentaires. Malheureusement, il n'existe à ce jour aucune étude de la complexation du titane dans l'acide phosphorique par la spectroscopie XANES.

Une analogie peut néanmoins être faite avec le sulfate de titane(IV) qui a été étudié par Miyanaga *et al.*⁶⁷. Le spectre XANES du sulfate de titane hydraté ($TiOSO_4$) présente également les pics a_1 et a_2 , mais également un troisième pic, noté a_3 , de faible intensité.

Ce pic a_3 est également présent dans la zone pré-seuil K du dioxyde de titane à une énergie de 4974,6 eV : comme en témoigne la **Figure 64** qui présente le spectre XANES de l'anatase mesuré au synchrotron SOLEIL dans le cadre de notre étude.

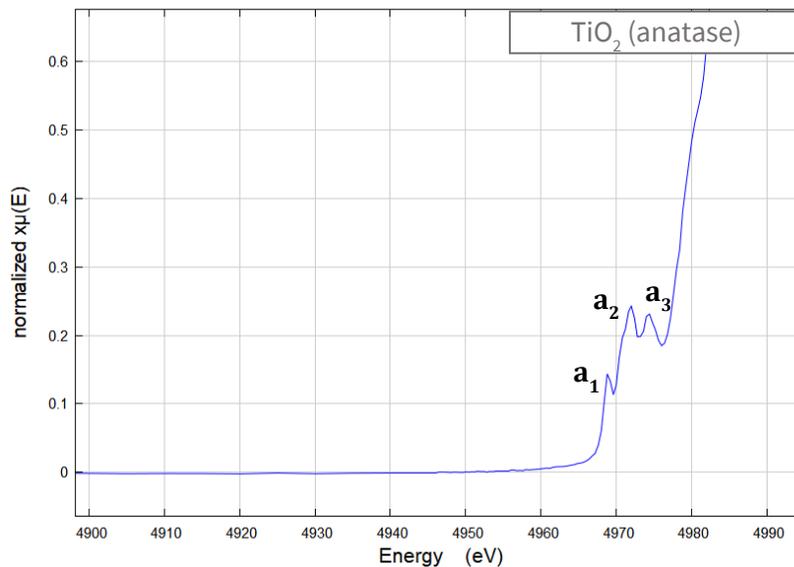


Figure 64 : Spectre XANES de TiO_2 (anatase) montrant les pics au pré-seuil K (anatase) enregistré au synchrotron Soleil sur la ligne MARS.

De même, le spectre XANES du titane(IV) dans l'acide sulfurique provenant de l'étude de Miyanaga *et al.*⁶⁷ possède un pic a2 d'intensité similaire à celui observé dans le spectre XANES de TiOSO₄ hydraté. Par contre aucun pic a3 n'est détectable dans ce spectre.

Dans le cas des solutions de titane(IV) dans l'acide phosphorique, la zone correspondant au pic a3 ne présente aucun pic. Des études théoriques comme celle de Cabaret *et al.*²³⁴ ou encore celle de Rossi *et al.*²³⁵ ont permis d'associer ces pics avec des types de transitions pour le titane à environnement octaédrique : quadrupolaire vers des sites hybrides de type $4p_{x,y} - 3d_{yz}$ et $3d_{yz}$ pour le pic a1, majoritairement dipolaire vers des orbitales hybridées $4p_{x,y,z} - (3d_{xy}, 3d_{z2})$ (présence d'une hybridation avec les orbitales 3d des proches voisins du titane) pour le pic a2, et purement dipolaire vers les orbitales de type 4p dans le cas du pic a3. L'intensité des pics pourrait ainsi avoir un lien direct avec la symétrie et la distorsion de l'environnement octaédrique.

Si pour le rutile et l'anatase les longueurs des liaisons Ti-O opposées sont en moyenne identiques, ce n'est pas le cas du sulfate de titane, pour lequel l'intensité du pic a3 est réduite par rapport au TiO₂. La structure du TiOSO₄ hydraté est disponible²³⁶ et présente en effet des disparités quant aux longueurs de liaisons Ti-O.

Schmutz *et al.*⁶⁶ ont étudié les pré-seuils de régions XANES de précipités de phosphate de titane(IV). Ces auteurs ont fait réagir un alcoolate de titane(IV) avec de l'acide phosphorique à 85% massique afin de former des précipités pour différents rapports P/Ti avant d'effectuer une hydrolyse de ceux-ci. Ces auteurs ont montré que des groupements alcoolate étaient piégés dans la structure du précipité, ce qui peut avoir pour effet une modification de l'environnement du titane(IV) par rapport à une forme où les sites de coordination ne correspondent qu'à des groupements phosphate ou des ponts oxo/hydroxo.

L'augmentation du rapport P/Ti permettait d'avoir des signaux XANES et EXAFS se rapprochant fortement de ceux mesurés dans la même étude pour un hydrogénophosphate de titane(IV), *i.e.* Ti(HPO₄)₂ H₂O. Cela indique que pour le rapport le plus élevé (P/Ti=2) le titane est uniquement entouré de groupements hydrogénophosphate, par analogie avec la structure cristallographique de Ti(HPO₄)₂ H₂O. Celle-ci est disponible dans la littérature¹⁵² (voir partie 4 du Chapitre 1 où une représentation est présente). L'octaédricité de l'environnement du titane(IV) dans ce composé est bien conservée puisque les valeurs d'angles se situent autour de 90°. Néanmoins les longueurs de liaisons sont assez contrastées avec jusqu'à 0,03 et 0,12 Å de différence de longueur des liaisons entre le titane(IV) et les atomes d'oxygène des groupements phosphate opposés (déterminées à partir du fichier cristallographique).

Concernant l'intensité du pic a3, il est difficile de conclure et d'expliquer la diminution de celle-ci pour les phosphates de titane(IV). Celle-ci pourrait éventuellement être due à la symétrie axiale des liaisons Ti-O. Cette transition correspond à une excitation vers des orbitales avec une forte contribution des 4p (du titane) pour le dioxyde de titane(IV)²³⁵. Une hypothèse pourrait donc éventuellement être que cette excitation est favorisée dans le cas où les atomes d'oxygène de part et d'autre des sites octaédriques du titane(IV) sont présents à la même distance, menant à une contribution plus importante des orbitales 4p du titane dans l'orbitale acceptrice de la transition. Pour le rutile et l'anatase où le pic a3 est d'une intensité similaires aux pics a1 et a2, cette symétrie existe et pour le sulfate de titane cristallisé où un faible pic a3 est observé⁶⁷, deux groupements sulfate sont situés en position *trans* à une distance égale.

Dans le cas du phosphate de titane(IV) caractérisé par Schmutz *et al.*⁶⁶ où le pic a3 n'est pas ou peu visible, aucune symétrie n'a été trouvée dans la structure cristallographique. Comme ce pic a3 est également absent pour les solutions de titane(IV) dans l'acide phosphorique, il est possible que cette symétrie soit également absente pour les espèces complexées du titane(IV). Pour mieux comprendre ces phénomènes, il faudrait réaliser une caractérisation complète de cette transition électronique, notamment par TD-DFT pour différents composés afin d'observer une éventuelle influence.

Comme cela a été mentionné précédemment, l'intensité normalisée de la région pré-seuil est liée à l'octaédricité (**Figure 63**). Schmutz *et al.*⁶⁶ ont montré que pour les phosphates de titane(IV), lorsque la substitution des alcoolates par des phosphates est complète, l'intensité normalisée (par rapport à l'intensité du seuil) se situe entre 0,05 et 0,1. Les spectres XANES enregistrés dans notre étude pour les solutions d'acide phosphorique contenant du titane(IV) présentent des intensités normalisées de cet ordre de grandeur (**Figure 61**). Cette information est donc une nouvelle confirmation de l'octaédricité de la structure des espèces de titane(IV) complexées par l'acide phosphorique, avec des angles probablement compris entre 85 et 95° comme c'est le cas pour le $(\text{TiHPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

La spectroscopie d'absorption des rayons X a ainsi permis, dans le cadre de notre étude, d'obtenir des informations qualitatives sur l'environnement du titane(IV) en milieu acide phosphorique grâce à l'étude de la région XANES. L'étude de la région EXAFS devrait livrer des renseignements plus précis sur la coordination du titane(IV). L'analyse des résultats de cette spectroscopie nécessite cependant d'estimer la longueur des liaisons pour des structures de

références. En effet, comme le titane(IV) n'est entouré que d'atomes d'oxygène, la spectroscopie EXAFS ne permet que d'estimer la longueur des liaisons Ti-O.

Afin de pouvoir différencier deux types de liaisons (une liaison Ti-(OH) d'une liaison Ti-(OH₂)), il est donc nécessaire d'avoir des valeurs de références. Bien entendu, aucune valeur n'est disponible dans la littérature pour les complexes de phosphate de titane(IV). Ces valeurs ont ainsi été évaluées grâce à des calculs de modélisation moléculaire.

2. Étude par dynamique moléculaire *ab initio* de la structure de complexes de phosphate de titane(IV)

La structure des espèces du titane(IV) complexées par l'acide phosphorique n'a pas fait l'objet d'études dans la littérature. De ce fait, il n'existe pas de référence pour les distances interatomiques en première couche correspondant aux distance Ti-O avec les six atomes d'oxygène dans l'environnement octaédrique du titane(IV), et en seconde couche correspondant aux distances Ti-P avec les atomes de phosphore des molécules d'acide phosphorique/phosphates coordonnées au titane(IV). Celles-ci ont ainsi été évaluées par modélisation moléculaire durant cette thèse. Ces distances sont nécessaires pour permettre une analyse poussée des résultats obtenus pour la région EXAFS de la spectroscopie d'absorption des rayons X. L'approche est ici de simuler l'évolution dynamique de complexes de référence imaginés pour cette spéciation, en présence d'un modèle de solvation explicite (mélange d'eau et d'acide phosphorique).

2.1. Dynamique moléculaire d'un complexe mononucléaire avec un modèle de solvation explicite

Une façon d'estimer les distances Ti-O et Ti-P pourrait être d'optimiser la géométrie des complexes étudiés. Cependant, la méthode utilisée notamment dans la partie 1.2 du Chapitre 2 pour la prédiction des transitions électroniques des espèces du titane(IV) libre est limitée par l'utilisation d'un modèle de solvation implicite. En effet, l'optimisation géométrique va converger vers un minimum énergétique local où la structure privilégiée sera celle comprenant le plus de liaisons Hydrogène intramoléculaires. Cela est illustré par la **Figure 65**, qui présente une optimisation géométrique (réalisée lors de cette thèse) d'un complexe mononucléaire de formule $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_3\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Ces liaisons Hydrogène peuvent induire une forte distorsion des angles, notamment en ce qui concerne les angles Ti-O-P.

Afin d'obtenir une estimation plus rigoureuse des distances entre le titane(IV) et le phosphore du groupement phosphaté, il est donc nécessaire d'avoir une vision dynamique du complexe. Celle-ci permettra de tenir compte des vibrations dues aux interactions avec les molécules d'eau et d'acide phosphorique du solvant pour les sphères de solvation supérieures.

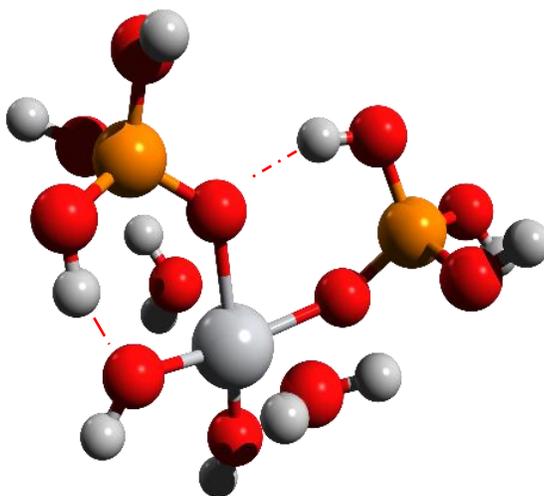


Figure 65 : Représentation d'un complexe mononucléaire optimisé géométriquement avec deux molécules d'acide phosphorique coordonnées au titane(IV). Présence de liaison Hydrogène (en pointillés rouges) dans la structure au minimum énergétique.

Ainsi, pour réaliser cette étude, les longueurs de liaisons ont été estimées par dynamique moléculaire *ab-initio* (DFT) pour une espèce mononucléaire de titane(IV) complexé par une molécule d'acide phosphorique dont la formule est $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ (ce complexe sera nommé $\text{TiP}^{\text{mono},i}$ dans la suite de cette partie).

Cependant, la prise en compte optimale des effets dynamiques sur la structure des complexes se fait en dépit du niveau de théorie utilisé en dynamique moléculaire. Pour les calculs de dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer, l'énergie a été évaluée par DFT en utilisant la fonctionnelle BLYP^{237,238} et les bases de type double zeta valence (DZV) pour le titane et double zeta valence polarisée (DZVP) pour l'oxygène, le phosphore et l'hydrogène. La méthode des ondes planes gaussiennes (GPW, Gaussian Plain Wave)²³⁹ telle qu'elle est implémentée dans le logiciel CP2K^{204,205,240} a été utilisée. Un pseudo-potential de type Goedecker-Tetter-Hutter (GTH)²⁴¹⁻²⁴³ pré-

optimisé pour l'association BLYP-DZV a été utilisé pour les électrons de cœur. Une description complète de la méthode mise en œuvre est disponible en Annexe 7.

Une boîte a donc été construite à partir du complexe $\text{TiP}^{\text{mono},i}$ représenté en **Figure 66** dont la formule est $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$. Ce complexe a été choisi pour pouvoir estimer la longueur d'une liaison entre le titane(IV) et un ligand phosphaté avec un modèle simple ainsi que les longueurs des liaisons entre le titane(IV) et des groupements hydroxyle et des molécules d'eau.

Peu d'informations existent sur le mode de coordination des ligands phosphatés dans les complexes de métaux de transition. Ainsi, nous avons choisi un mode de coordination du titane(IV) par l'oxygène de la liaison P=O d'une molécule d'acide phosphorique (où les trois hydroxyles sont protonés). Ce mode de coordination est suggéré par certaines études s'intéressant à la spéciation de l'uranium en milieu phosphorique^{219,244}.

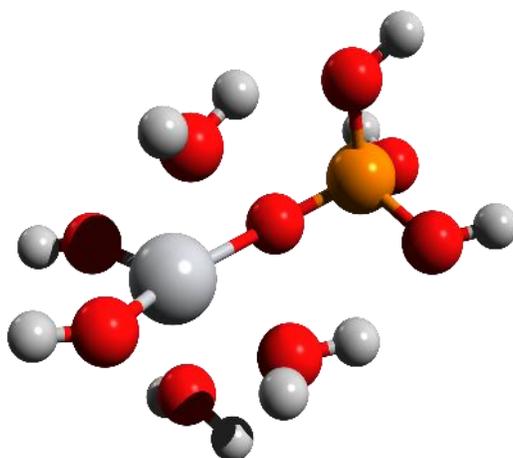


Figure 66 : Structure initiale du complexe mononucléaire $\text{TiP}^{\text{mono},i}$ considéré dans la dynamique moléculaire de formule $\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}$. Les sphères rouges correspondent aux atomes d'oxygène, la sphère orange au phosphore du groupement phosphate, les petites sphères grises correspondent aux atomes d'hydrogène et la grande sphère grise au titane. Les coordonnées cartésiennes de ce complexe sont disponibles en Annexe 11.

Pour modéliser l'influence du solvant sur les longueurs de liaisons, vingt molécules d'eau et vingt molécules d'acide phosphorique supplémentaires (correspondant environ à 85% (m/m) soit environ la concentration de l'acide phosphorique en entrée du procédé de purification) ont été ajoutées autour de ce complexe.

Après une optimisation géométrique du complexe $\text{TiP}^{\text{mono},i}$ à l'aide d'une fonctionnelle PBE0^{245,246} et d'une base 6-311+G(d,p)²⁴⁷⁻²⁴⁹ (voir Annexe 7 pour la méthode et Annexe 11 pour les coordonnées cartésiennes de ce complexe $\text{TiP}^{\text{mono},i}$) puis une dynamique à pression et température constantes (NPT) pour optimiser la taille de la boîte, la trajectoire de ce système a été évaluée durant environ 40 ps à volume constant (NVT) en utilisant des conditions périodiques. Il est à noter que les 6 premières picosecondes de la trajectoire NVT n'ont pas été prises compte par la suite (thermalisation) et qu'une charge neutralisante de fond est appliquée pour compenser la charge +2 du système. Nous nous référons ici à l'évolution de toutes les coordonnées cartésiennes de tout le système en fonction du temps sous le terme trajectoire. Au temps zéro de la trajectoire NVT (c'est-à-dire après les 6ps de thermalisation), bien que des échanges de protons avec le solvant (molécules d'eau et d'acide phosphorique) aient déjà eu lieu, la structure globale du complexe $\text{TiP}^{\text{mono},t0}$ est identique à celle d'entrée de la méthode ($\text{TiP}^{\text{mono},i}$), soit deux groupements hydroxyle en *cis* et *trans* par rapport au ligand phosphorique et le reste de la sphère de coordination occupée par des molécules d'eau.

2.1.1. Caractérisation du solvant lors de la dynamique moléculaire

Cette modélisation en dynamique moléculaire a permis d'observer la formation de liaisons Hydrogène de plusieurs types au sein du solvant (molécules d'eau et d'acide phosphorique) :

- PO-H---OH₂ : entre les atomes d'oxygène des molécules d'eau et les atomes d'hydrogène des groupements hydroxyle des molécules d'acide phosphorique.
- PO-H---O(H)P : entre les atomes d'oxygène des molécules d'acide phosphorique et les atomes d'hydrogène des groupements hydroxyle des molécules d'acide phosphorique.
- HO-H---OH₂ : entre les atomes d'oxygène des molécules d'eau et les atomes d'hydrogène d'autres molécules d'eau du solvant.
- HO-H---O(H)P : entre les atomes d'oxygène des molécules d'acide phosphorique et les atomes d'hydrogène des molécules d'eau.

La **Figure 67** montre la fonction de distribution radiale des distances O-H (pour l'ensemble des atomes d'oxygène et d'hydrogène du système) extraite à partir de la trajectoire obtenue par dynamique moléculaire. Un pic important associé aux liaisons covalentes O-H des molécules d'eau et d'acide phosphorique est visible pour une distance maximum de 1,01 Å. Cette longueur est légèrement plus importante que celles mentionnées dans la littérature pour l'eau (0,96 Å) et pour l'acide phosphorique (0,98 Å)^{215,216}.

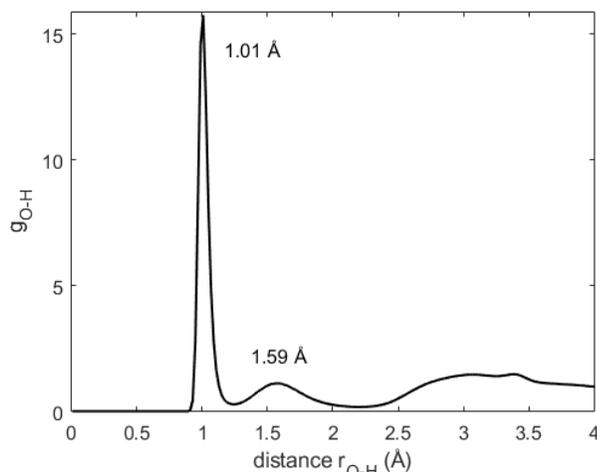


Figure 67 : Fonction de distribution radiale des distances O-H pour les atomes d'oxygène et les atomes d'hydrogène sur l'ensemble du système calculée par la dynamique moléculaire de la présente étude sur 30 ps (20 molécules d'acide phosphorique, 20 molécules d'eau et le complexe $\text{TiP}^{\text{mono},i}$).

Le pic localisé à 1,59 Å correspond à la moyenne des différents types de liaisons Hydrogène citées précédemment. Cette valeur est sensiblement similaire à celle obtenue pour l'étude par dynamique moléculaire classique (champs de forces de type AMBER) d'un mélange $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}$ (1:1)²⁰¹, c'est-à-dire 1,60 Å. Les résultats obtenus dans notre étude sont suffisamment proches de ceux obtenus par *Mikalčiūtė et al.*²⁰¹ pour considérer que la méthode de calcul utilisée dans notre travail est fiable, et peut-être mise en œuvre pour modéliser la solvatation par l'acide phosphorique avec des temps de calculs acceptables malgré une trajectoire relativement courte (40 ps).

La **Figure 68** montre la différenciation de la distribution des liaisons Hydrogène en fonction de leur type, c'est-à-dire si la liaison Hydrogène implique un atome d'oxygène de l'acide phosphorique ($\text{O}_{\text{phos}}\text{-H}$) ou un atome d'oxygène d'une molécule d'eau ($\text{O}_{\text{eau}}\text{-H}$). Pour réaliser cette distribution, les atomes d'hydrogène n'ont quant à eux pas été différenciés. La valeur obtenue à 1,51 Å est attribuée à la distance $\text{O}_{\text{eau}}\text{-H}$ tandis que la valeur de 1,59 Å correspond à la distance $\text{O}_{\text{phos}}\text{-H}$. Ceci montre que les interactions entre les atomes d'hydrogène des molécules d'acide phosphorique et les atomes d'oxygène des molécules d'eau sont les plus fortes. Cela est totalement logique puisque cette liaison Hydrogène correspond à l'échange d'un proton entre une molécule d'acide phosphorique et une molécule d'eau typique de l'équilibre acido-basique : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$.

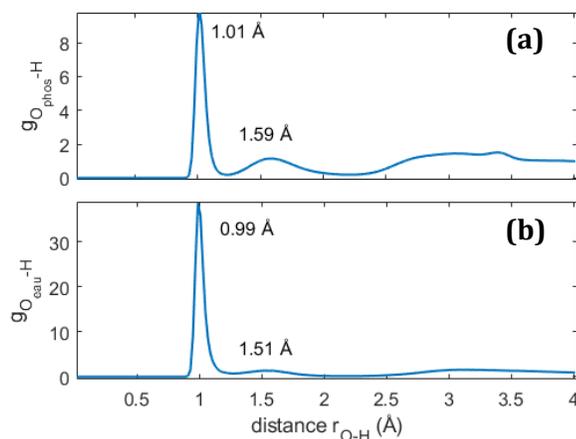


Figure 68 : Fonction de distribution radiales des distances O-H entre les atomes d'hydrogène du système sur 30 ps (20 molécules d'eau, 20 molécules d'acide phosphorique et le complexe $TiP^{mono,i}$) et **(a)** les atomes d'oxygène des molécules d'acide phosphorique (O_{phos-H}) et **(b)** les atomes d'oxygène des molécules d'eau (O_{eau-H}).

La **Figure 69** présente quant à elle la distribution des distances interatomiques entre les atomes de phosphore et d'oxygène P-O. La valeur moyenne des longueurs P-O des molécules d'acide phosphorique du solvant est plus élevée que celle disponible dans la littérature (1,57 Å pour notre étude contre 1,53 Å pour l'étude de Persson *et al.*²¹⁷). Cette différence de 0,04 Å est moins importante que dans les estimations faites par MD-DFTB (voir la partie 3.2 du deuxième Chapitre de ce manuscrit). Elle pourrait s'expliquer par le faible niveau de théorie utilisé dans notre étude de dynamique moléculaire. Cependant, la précision sur les longueurs calculées par dynamique moléculaire devrait suffire pour estimer les longueurs de liaisons observées en EXAFS dans la partie 3 du Chapitre 3 de ce travail.

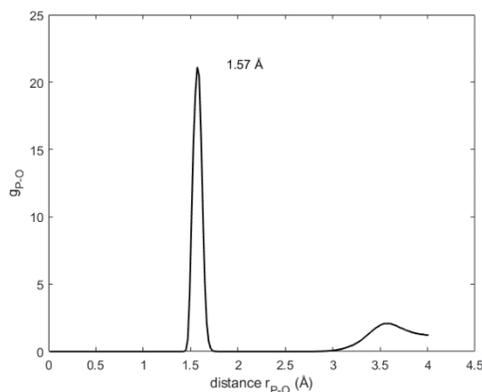


Figure 69 : Fonction de distribution radiale des distances entre les atomes de phosphore et les atomes d'oxygène P - O pour l'ensemble du système sur 30 ps (20 molécules d'eau, 20 molécules d'acide phosphorique et le complexe $TiP^{mono,i}$). Le pic à 3,5 Å correspond aux atomes d'oxygène interagissant par l'intermédiaire d'une liaison Hydrogène avec un des groupements hydroxyle des molécules d'acide phosphorique.

2.1.2. Caractérisation des distances interatomique au sein du complexe TiP^{mono} et état de protonation des ligands

Bien que les distributions de liaisons citées précédemment apportent des informations sur la méthode utilisée, les valeurs les plus intéressantes pour cette étude sont bien entendu les valeurs des liaisons Ti-O qui constituent des références pour l'analyse de la région EXAFS (partie 3 du Chapitre 3). Dans la suite de cette partie nous nous référerons aux liaisons entre le titane(IV) et les molécules d'eau par $\text{Ti}-(\text{OH}_2)$, entre le titane(IV) et les groupements hydroxyle par $\text{Ti}-(\text{OH})$ et entre le titane(IV) et l'oxygène du groupement phosphaté par $\text{Ti}-(\text{OP}(\text{OH})_3)$. Celles-ci sont représentées en **Figure 70** sur la structure initiale du complexe $\text{TiP}^{\text{mono},i}$.

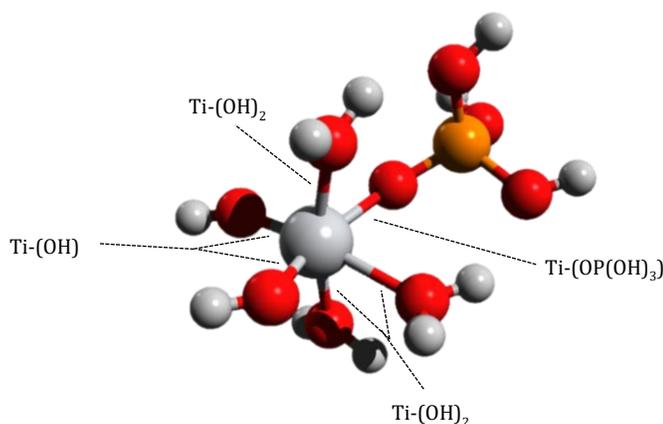


Figure 70 : Notation des différentes liaisons référencées dans cette partie au sein du complexe TiP^{mono} . (Structure optimisée géométriquement selon la méthode présentée en Annexe 3(PBE0/6-311+G(d,p)), coordonnées cartésiennes présentées en Annexe 11).

La **Figure 71** présente la distribution des distances interatomiques Ti-O pour l'ensemble du système (complexe $\text{TiP}^{\text{mono},i}$, 20 molécules d'acide phosphorique et 20 molécules d'eau), ainsi que la distribution des distances $\text{Ti}-\text{O}_{\text{ini}}$ où seuls les atomes d'oxygène présents dans la sphère de coordination du Ti(IV) dans la structure initiale de $\text{TiP}^{\text{mono},i}$ (optimisée géométriquement, voir coordonnées en Annexe 11) sont pris en compte pour le calcul de la fonction de distribution radiale. Cette Figure montre qu'il y a globalement deux longueurs de liaisons au sein de ce complexe $\text{TiP}^{\text{mono},i}$ au cours de la dynamique moléculaire Ti-O (2,05 Å et 1,77 Å), mais également qu'aucun échange de ligand n'a eu lieu au cours de la trajectoire. En effet les deux distributions sont identiques pour la première sphère de coordination (< 3 Å).

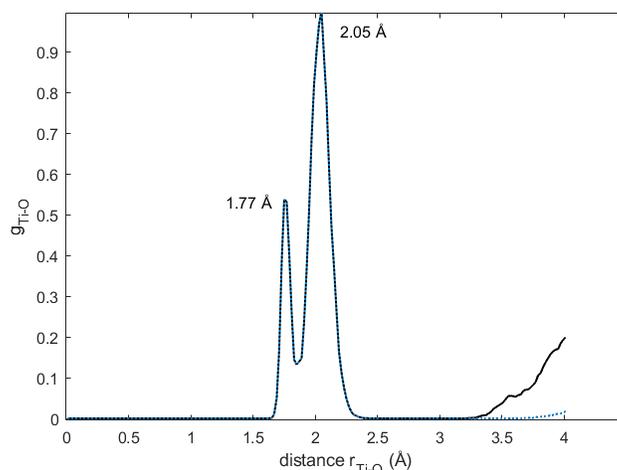


Figure 71 : Comparaison des fonctions de distribution radiale des distances Ti-O pour les atomes d'oxygène de l'ensemble du système sur 30 ps (20 molécules d'eau, 20 molécules d'acide phosphorique, et le complexe $\text{TiP}^{\text{mono},i}$) au cours de la trajectoire de dynamique moléculaire (courbe noire, niveau de théorie mentionné page 123) et pour les atomes d'oxygène situés en première sphère de coordination dans la structure initiale de $\text{TiP}^{\text{mono},i}$ (courbe bleue pointillée). La croissance de la courbe noire à partir de 3,5 Å correspond aux distances entre le titane(IV) et les atomes d'oxygène à proximité du complexe (autres atomes d'oxygène de l'acide phosphorique coordonné et molécules du solvant interagissant *via* des liaisons Hydrogène).

La **Figure 72(a)** montre la différenciation des fonctions de distribution radiale entre le titane et les six atomes d'oxygène qui lui sont coordonnés (environnement octaédrique). Cette Figure représente les trois distances type Ti-(OH₂), deux distances du type Ti-(OH), et une distance du type Ti-(OP(OH)₃) (notations correspondant à la structure initiale de $\text{TiP}^{\text{mono},i}$). La première interprétation de cette Figure concerne la longueur de la liaison Ti-(OP(OH)₃) de 1,97 Å, du même ordre de grandeur que les liaisons Ti-(OH₂) d'environ 2,05 Å. Il est possible que cette faible différence de longueur ne soit pas suffisamment significative pour qu'elle puisse être observable sur le spectre EXAFS associé à la première sphère de coordination du titane(IV).

Une différence est visible pour les deux liaisons du type Ti-(OH) (notation correspondant à la structure initiale de $\text{TiP}^{\text{mono},i}$). La liaison correspondant au groupement hydroxyle en position *trans* du ligand phosphorique (voir **Figure 70(a)**, Ti-(OH)_{trans}), correspondant à la ligne gris pointillée de la **Figure 72(a)**, possède une longueur d'environ 1,77 Å. La liaison correspondant au groupement hydroxyle en position *cis* du ligand phosphorique correspondant à la ligne bleue pleine dans la **Figure 72(a)** (Ti-(OH)_{cis}) montre deux longueurs différentes à environ 1,87 et 2,05 Å. Ce phénomène peut être expliqué en observant la fonction de distribution radiale au début de la trajectoire NPT (premières 5 ps) et sur la seconde partie de celle-ci (15 à 35 ps) représentée en **Figure 72(b)**.

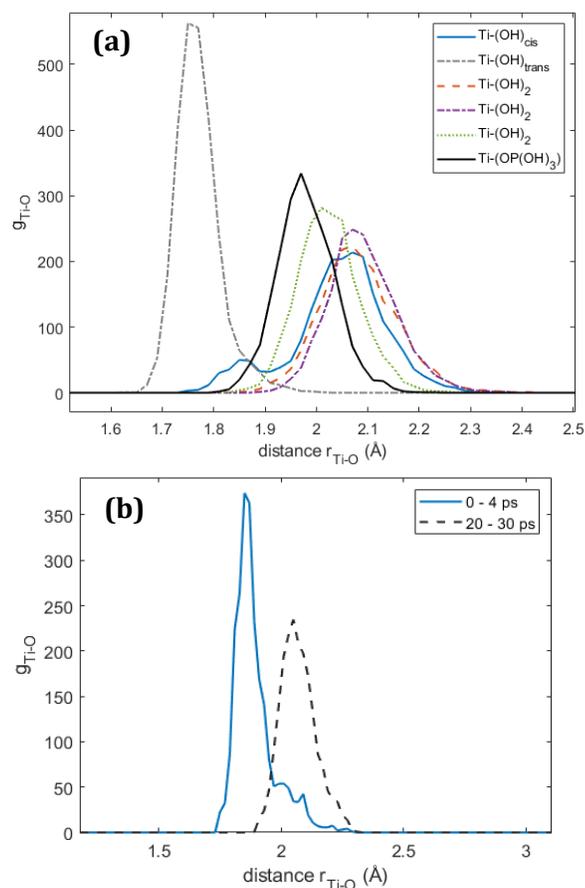


Figure 72 : (a) Fonctions de distribution radiale des distances Ti-O pour les 6 atomes d'oxygène coordonnés au titane(IV) dans le complexe mononucléaire TiP^{mono} au cours de la trajectoire de dynamique moléculaire (30 ps, niveau de théorie mentionné page 123). (b) Comparaison des fonctions de distributions radiales de la distance $\text{Ti}-(\text{OH})_{\text{cis}}$ de l'oxygène en position *trans* du ligand phosphorique calculées au début (trait bleu) et à la fin de la trajectoire de dynamique moléculaire (trait noir pointillé).

Cette Figure montre un changement de coordination entre le début et la fin de la trajectoire. En observant la trajectoire de dynamique moléculaire plus précisément, on s'aperçoit que ce changement correspond à une protonation du groupement hydroxyle en position *cis* par rapport au ligand phosphorique, devenant ainsi un ligand aquo. Cette protonation s'effectue par un transfert de proton du solvant.

La structure du complexe à partir d'un instantané pris à la fin de la trajectoire de dynamique moléculaire est présentée en **Figure 73**. Cette structure montre que le complexe final $\text{TiP}^{\text{mono},f}$ présente, quatre molécules d'eau en position équatoriale par rapport au ligand phosphorique à la fin de la trajectoire. Pour ce ligand, un changement d'état est également observé. Il sera discuté ultérieurement dans cette partie du manuscrit.

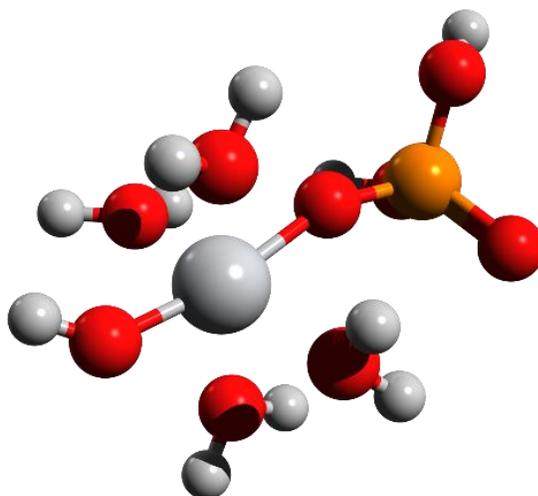


Figure 73 : Structure du complexe $\text{TiP}^{\text{mono},f}$ à partir d'un instantané pris à la fin de la trajectoire de dynamique moléculaire.

Deux complexes du type de $\text{TiP}^{\text{mono},f}$ ont été optimisés géométriquement avec la méthodologie présentée en Annexe 3 (PBE0/6-311+G(d,p) et solvant PCM). Ces complexes, de formule $[\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ présentent un groupement hydroxyle en position *cis* par rapport au ligand phosphorique dans un cas (**Figure 74(a)**) et un groupement hydroxyle en position *trans* dans l'autre cas (**Figure 74(b)**).

Le complexe où le groupement hydroxyle est en position *trans* par rapport au ligand phosphorique (**Figure 74(b)**) montre une stabilité légèrement supérieure au complexe possédant le groupement hydroxyle en position *cis* avec une différence d'énergie d'environ $1,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui implique que ces deux structures sont probablement en équilibre en solution à température ambiante.

Ces résultats semblent indiquer que dans le cas d'un complexe monophosphaté de titane(IV) du type de TiP^{mono} , une structure avec quatre molécules d'eau en position équatoriale par rapport au ligand phosphaté semble privilégiée. Cependant, la durée de la trajectoire considérée (30 ps) ne permet pas de se prononcer sur la stabilité de ce complexe pour des échelles de temps plus grandes. L'observation des fonctions de distribution radiale présente toutefois l'avantage de fournir une vision globale des longueurs de liaisons. En effet, les échanges de protons constants dans le milieu impliquent que les atomes d'oxygène en position équatoriale se trouvent régulièrement sous la forme de groupements hydroxyle avec une liaison Hydrogène ($\sim 1,5 \text{ \AA}$).

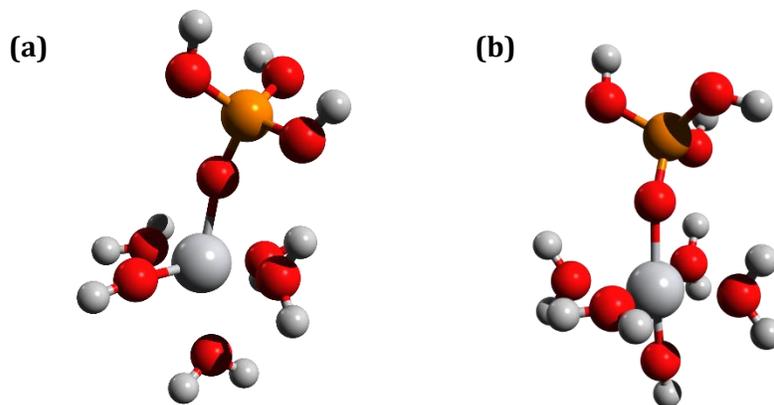


Figure 74 : Structure des deux isomères pour le complexe $[\text{Ti}(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ optimisées géométriquement selon la méthode présentée en Annexe 3 (PBE0/6-311+G(d,p) solvant PCM).

En ce qui concerne le groupement OH axial en position *trans* par rapport au ligand phosphorique, aucune protonation menant à la formation d'un ligand aquo n'a été trouvée. Cela se traduit d'ailleurs par une longueur de liaison faible de 1,77 Å (**Figure 72(a)**). Une déprotonation de ce groupement a toutefois été observée à la fin de la trajectoire de dynamique moléculaire. La **Figure 75(a)** met en évidence une diminution de la distance $\text{Ti}-(\text{OH})_{\text{trans}}$ au bout de 34 ps (**Figure 75(a)**) due à la déprotonation du groupement hydroxyle visible par l'augmentation de la longueur O-H correspondante également à 34 ps sur la **Figure 75(b)**.

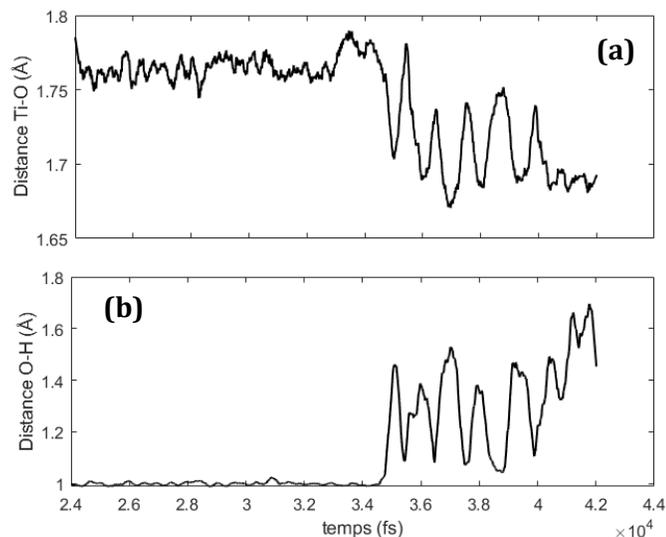


Figure 75 : Évolution conjointe des distances **(a)** Ti-O et **(b)** O-H montrant la déprotonation du groupement hydroxyle coordonné au titane(IV) en position *trans* par rapport à l'acide phosphorique issue de la trajectoire de dynamique moléculaire (oscillations à période courte filtrées à l'aide d'un filtre de type Savitzky-Golay).

Cet échange de proton avec une molécule du solvant (acide phosphorique ou eau) correspond concrètement au passage d'une liaison covalente O-H à une liaison Hydrogène et d'une liaison simple Ti-O à une liaison plus courte de type titanyle Ti=O. Cette trajectoire, relativement courte ne permet pas de savoir si cette déprotonation du groupement (OH)_{trans} est favorisée ou non d'un point de vue thermodynamique.

Une trajectoire de dynamique moléculaire NVT a également été réalisée pour une cellule plus dilatée sans stabilisation au préalable par l'utilisation d'un barostat (résultats non présentés). Cette trajectoire, plus longue (environ 55 ps) a permis de montrer que cet échange de proton est en réalité plutôt un équilibre. La liaison Ti-(OH)_{trans} oscille entre une longueur correspondant plutôt à une liaison Ti-(OH) (environ 1,78 Å) et une liaison Ti=O (environ 1,68 Å) comme en témoigne la **Figure 76**.

Il est à noter que l'optimisation géométrique du cation titanyle [Ti(O)(OH₂)₅]²⁺ dans la partie 1.2 du Chapitre 2 avait permis de déterminer une liaison Ti=O de 1,58 Å, donc bien plus courte que celle trouvée par dynamique moléculaire (environ 1,68 Å). L'équilibre identifié dans l'étude par dynamique moléculaire NVT ne conduit donc pas exactement au même type de liaison.

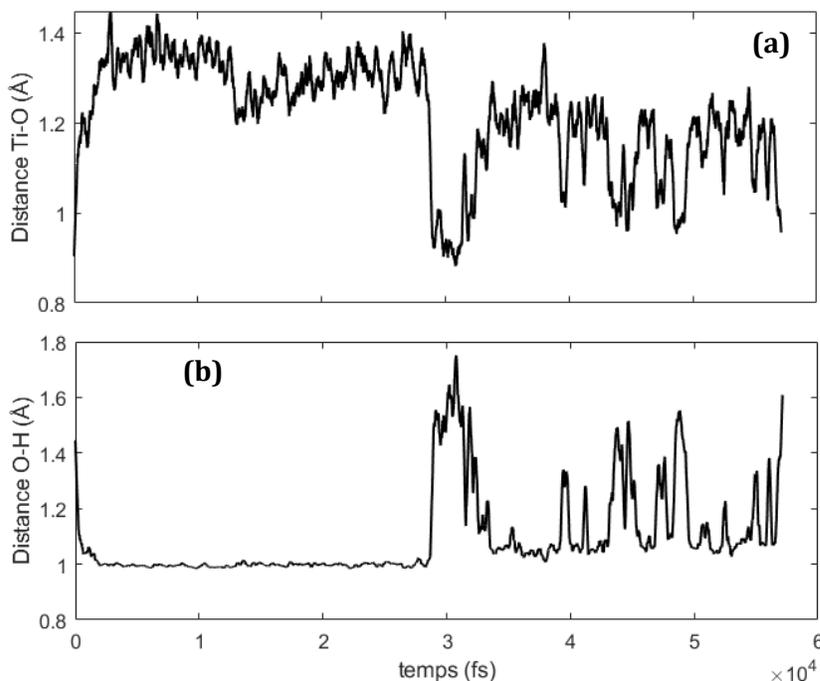


Figure 76 : Évolution conjointe des distances **(a)** Ti-O et **(b)** O-H montrant l'existence d'un échange de proton pour le groupement hydroxyle coordiné au titane(IV) en position *trans* par rapport à l'acide phosphorique (calculs de dynamique moléculaire sans stabilisation NPT ; oscillations à période courte filtrées à l'aide d'un filtre de type Savitzky-Golay).

Il est possible, de par l'échange de ce proton, que la longueur de cette liaison soit légèrement inférieure à la distance de 1,77 Å calculée après 30 ps de trajectoire NPT. Il est intéressant de remarquer que ce contraste de liaison en position *trans* d'environ 1,95 Å pour la liaison Ti-O du phosphate et environ 1,75 Å pour la liaison Ti-(OH)_{trans} est tout à fait en accord avec l'hypothèse faite par l'analyse de la partie XANES des spectres correspondant aux solutions étudiées (**Tableau 16**). La protonation de ce ligand hydroxyle menant à la formation d'un ligand aquo se traduirait par une augmentation de la longueur de liaison à environ 2 Å, soit du même ordre de grandeur que la liaison Ti-(OP(OH)₃)

Ces calculs de dynamique moléculaire ont également permis de mettre en lumière un autre échange de proton. En effet, à la fin de la dynamique moléculaire, le ligand phosphorique coordonné au titane(IV) ne réalise plus que deux liaisons hydroxyle. Cela signifie que le groupement phosphoré dans le complexe de titane(IV) se trouve dans un état proche d'un anion dihydrogénophosphate suite à un échange de proton avec une molécule de solvant contenu dans la boîte (molécule d'acide phosphorique ou d'eau). La fonction de distribution radiale entre l'atome d'oxygène déprotoné et les

atomes d'hydrogène de la boîte (**Figure 77(a)**) montre que la distance la plus proche correspond à une liaison Hydrogène (1,5 Å).

L'observation des longueurs des liaisons de ce groupement phosphate montre également que la liaison P-O correspondant à l'atome d'oxygène déprotoné est la plus courte du groupement qui montre la distribution des distances O-P du groupement phosphate coordonné au titane(IV) (voir la **Figure 77(b)**).

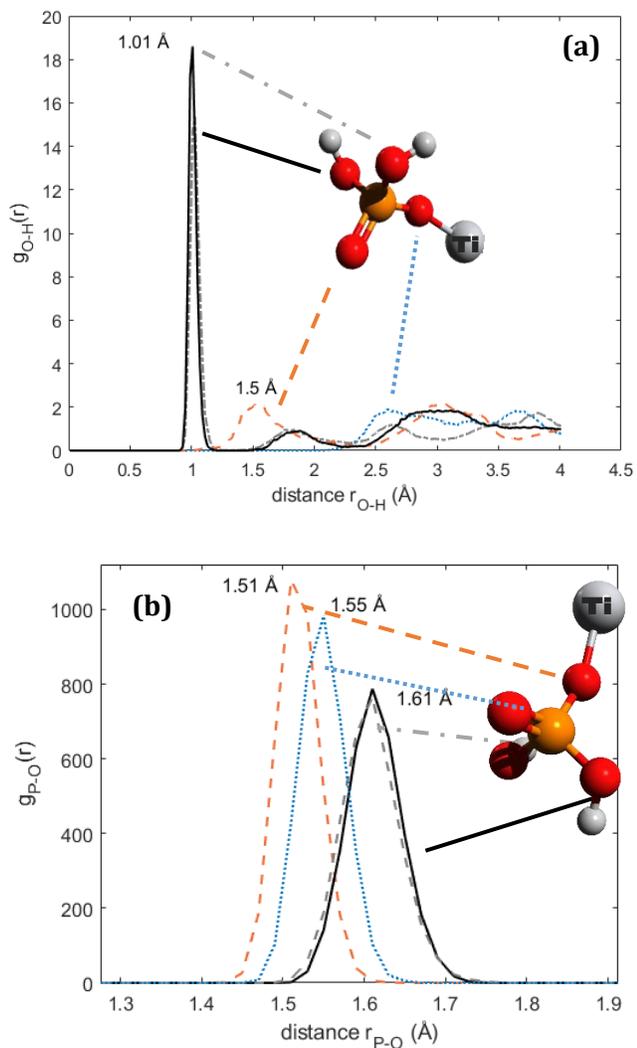


Figure 77 : Fonctions de distribution radiale des longueurs **(a)** O-H et **(b)** O-P dans le ligand phosphaté coordonné au titane(IV) et attribution de ces liaisons sur la structure (tronquée) de $TiP^{mono,f}$.

Cette déprotonation de l'acide phosphorique moléculaire pourrait signifier que c'est la forme dihydrogénophosphate $H_2PO_4^-$ qui est coordonnée avec le titane(IV) avec une délocalisation de la

charge négative vers l'oxygène situé dans la sphère de coordination. Le passage d'un ligand phosphorique (comme dans le cas du complexe $\text{TiP}^{\text{mono},i}$, voir **Figure 66**) en ligand dihydrogénophosphate (comme dans le cas du complexe $\text{TiP}^{\text{mono},f}$, voir **Figure 73**) est représenté schématiquement en **Figure 78**, dans le cas où la déprotonation s'effectue par échange avec une molécule d'eau (l'échange avec une molécule d'acide phosphorique est bien évidemment également possible).

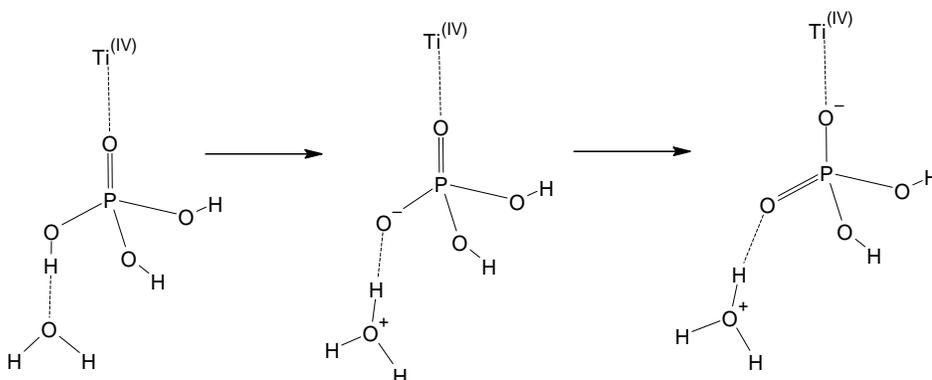


Figure 78 : Représentation schématique de la délocalisation de la charge négative suivant la déprotonation du ligand phosphorique mise en évidence par la différence des longueurs de liaison des ligands phosphatés entre la structure $\text{TiP}^{\text{mono},i}$ (**Figure 66**) et la structure $\text{TiP}^{\text{mono},f}$ (**Figure 73**).

La **Figure 79** met en évidence le caractère d'équilibre de cet échange de proton. Celle-ci montre qu'au cours de la trajectoire, la distance O-H entre l'oxygène déprotoné du ligand phosphaté passe d'une liaison Hydrogène ($\sim 1,57 \text{ \AA}$) à une liaison covalente ($1,04 \text{ \AA}$).

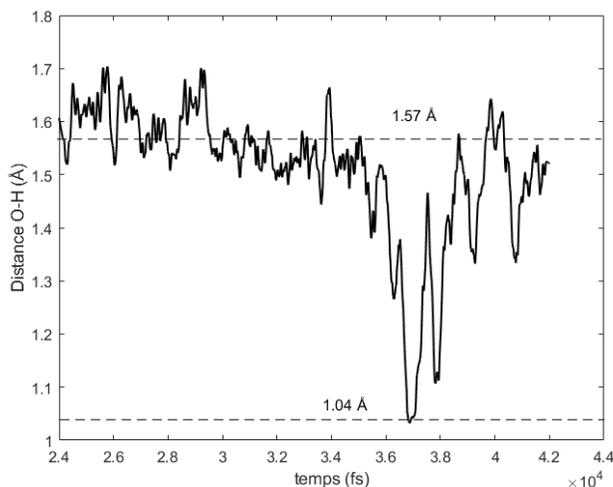


Figure 79 : Distance O-H entre l'oxygène et le proton labile échangé entre le ligand phosphaté coordonné au titane(IV) et une molécule du solvant au cours de la trajectoire calculée par dynamique moléculaire (oscillations à période courtes filtrées grâce à un filtre de type Savitzky-Golay).

Bien qu'une interaction de type liaison Hydrogène entre ce proton et l'oxygène du groupement phosphate semble privilégiée, il n'est pas possible de désigner la forme dihydrogénophosphate comme étant exclusive dans les complexes de phosphate de titane(IV).

Cette étude par dynamique moléculaire *ab-initio* a permis de discuter les différents mécanismes conduisant à un échange de proton dans les complexes de titane(IV) en présence de molécules d'acide phosphorique et de molécules d'eau. Cela a également permis d'apporter un regard critique sur les liaisons Ti-O extraites de la trajectoire. Ces différentes informations seront utilisées pour interpréter les spectres EXAFS.

Le **Tableau 18** rassemble les valeurs obtenues pour les quatre longueurs de la liaison Ti-(OH)₂, ainsi que pour les longueurs des liaisons Ti-(OH)_{trans} et Ti-(OPO(OH)₂).

Tableau 18 : Longueurs des liaisons moyennes déterminées à partir de calculs par dynamique moléculaire (niveau de théorie mentionné page 123) du complexe mononucléaire [Ti(H_nPO₄)(OH)(H₂O)₄]ⁿ⁺.

| Types de liaison | Longueurs moyenne en Å |
|---|------------------------|
| Ti-(OH) ₂ | 2,01 |
| Ti-(OH) ₂ | 2,09 |
| Ti-(OH) ₂ | 2,05 |
| Ti-(OH) ₂ | 2,09 |
| Ti-(OH) _{trans} | 1,77 |
| Ti-OPO(OH) ₂ | 1,97 |
| Ti...P (entre le titane et le phosphore du ligand dihydrogénophosphate) | 3,49 |

La partie 3.2 du Chapitre 2 concernant la diffusion des complexes a permis d'estimer que le complexe prédominant dans les solutions concentrées d'acide phosphorique (typiquement 85% en H₃PO₄) serait mononucléaire (pour les concentrations en titane(IV) considérée, *i.e.* < 20 mmol.L⁻¹). Afin d'apporter des preuves supplémentaires et d'observer les échanges possibles pour une espèce dinucléaire, de nouveaux calculs de dynamique moléculaire ont été réalisés à partir d'un complexe [Ti₂(μ-O₂)(H₃PO₄)₄(OH₂)₄]⁴⁺.

2.2. Dynamique moléculaire d'un complexe dinucléaire avec un modèle de solvation explicite

Le même mode opératoire a été utilisé que pour le complexe mononucléaire afin de caractériser les distances interatomiques en son sein (voir en Annexe 7). Pour cette dynamique, la proportion de molécules d'H₃PO₄ et d'eau du solvant a été modifiée puisque 15 molécules d'acide phosphorique et 24 molécules d'eau ont été considérées dans la boîte servant aux calculs de

dynamique moléculaire afin d'observer une éventuelle influence de la proportion d'acide phosphorique sur les longueurs de liaison (le système étudié correspond à environ 77% en masse de H_3PO_4).

La structure de ce complexe est représentée en **Figure 80**. Ce complexe comprend ainsi deux atomes de titane liés par deux ponts oxo. Deux molécules d'acide phosphorique viennent coordonner chacun des deux atomes de titane(IV) et la première sphère de coordination est complétée par deux molécules d'eau. Ce complexe dinucléaire appelé $\text{TiP}^{\text{di},i}$ a été imaginé pour correspondre au résultat d'une éventuelle dimérisation d'un complexe mononucléaire de type $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_3\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. L'objectif de cette dynamique moléculaire est principalement d'évaluer la distance entre deux atomes de titane(IV) d'un complexe dinucléaire où les centres métalliques sont liés par des ponts (hydr)oxo.

La structure de départ de $\text{TiP}^{\text{di},i}$ a d'abord été optimisée géométriquement (**Figure 80(a)**). Cette optimisation géométrique a évolué vers une structure ayant une dissymétrie marquée. En effet, la structure de départ a été construite avec un plan de symétrie normal par rapport à l'axe Ti-Ti passant par le pont oxo. Les deux molécules d'acide phosphorique étaient ainsi placées en position *trans* de chaque atome oxygène des ponts oxo. Une rotation d'une des sphères de coordination a eu lieu lors de l'optimisation géométrique (qui correspond bien à un minimum dans la surface d'énergie potentielle). Cette dissymétrie n'a pas été perdue après avoir réalisé les calculs de dynamique moléculaire (**Figure 80**). Au contraire, elle est encore plus marquée vers la fin de la trajectoire obtenue par dynamique moléculaire NPT, c'est-à-dire après environ 5 ps.

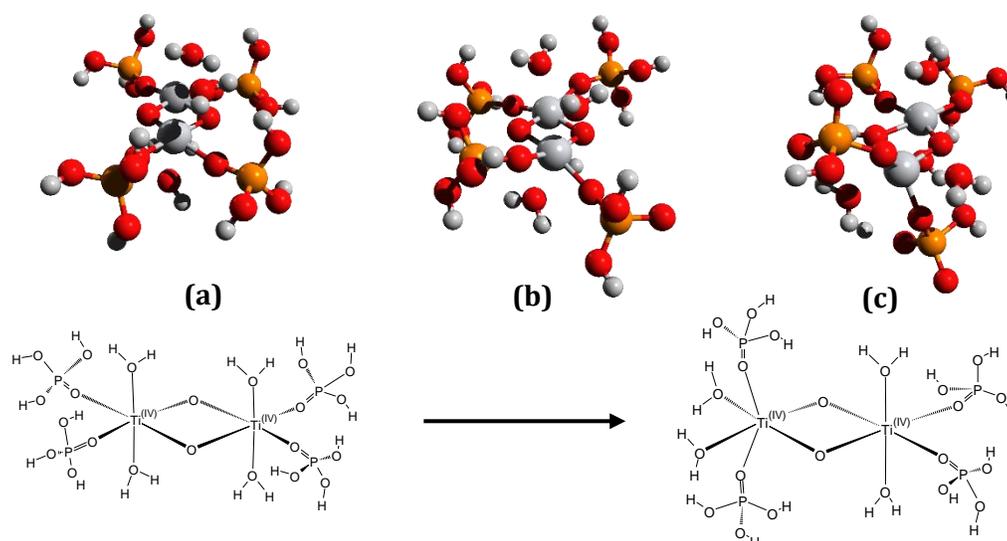


Figure 80 : Distorsion par rotation de l'environnement du titane(IV) observée pour l'un des centres métalliques du complexe dinucléaire après son optimisation géométrique et après avoir réalisé des calculs de dynamique moléculaire : **(a)** structure initiale avant l'optimisation géométrique, **(b)** géométrie optimisée, **(c)** structure à la fin de la trajectoire de la dynamique moléculaire (système composé de 15 molécules d'acide phosphorique, 24 molécules d'eau et du complexe $\text{TiP}^{\text{di},i}$).

Cette évolution au cours des calculs de dynamique moléculaire montre qu'il n'est pas possible de conserver une structure stable énergétiquement lorsque les atomes de titane(IV) sont placés de façon symétrique par rapport aux ponts oxo. La sphère de coordination autour de l'atome de titane(IV) affecté par cette rotation est en réalité éloignée d'une symétrie octaédrique. Celle-ci se rapproche d'un tétraèdre excluant les molécules d'eau. Les angles O-Ti-O entre le pont oxo et les groupements phosphate ont en effet des valeurs d'environ 120°. Cette déformation se traduirait alors par une forte augmentation de l'intensité des pics au pré-seuil en spectroscopie XANES, ce qui n'a pas été observé dans notre étude.

Ce type de distorsion n'a en réalité pas été observé pour l'ensemble des structures considérées lors des optimisations géométriques. Deux environnements octaédriques pour les deux atomes de titane(IV) pourraient éventuellement être stabilisés dans des cas particuliers, par exemple des complexes dinucléaires ayant un grand nombre de ligand phosphorique (comme $[\text{Ti}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{H}_3\text{PO}_4)_8]^{6+}$) où l'octaédricité est conservée (optimisation géométrique réalisée lors de cette thèse, résultats non présentés). Cette observation apporte tout de même un indice supplémentaire en faveur de l'absence de ce type de complexe de phosphate de titane(IV) dinucléaire dans lequel les deux atomes de titane sont liés par un pont oxo.

Une analyse de la dynamique moléculaire a également permis de mettre en évidence une protonation d'un des ponts oxo en pont hydroxo (sur la durée relativement faible de cette trajectoire) par l'échange d'un ion H^+ provenant du solvant (molécule d'eau ou d'acide phosphorique). Cette protonation du pont est très intéressante. En effet, plusieurs faisceaux d'informations convergent pour indiquer que le complexe Ti^2 (espèce prédominante identifiée en milieu phosphorique concentré en partie 2.2 du Chapitre 2) n'est pas un complexe dinucléaire. Cependant le complexe de titane(IV) libre en solution Ti^0 , identifié en milieu phosphorique dilué (voir partie 2.2 du Chapitre 2), présente probablement un tel pont (voir partie 1.2 du Chapitre 2 présentant les résultats de l'étude par TD-DFT du titane(IV) libre). En effet, si les faisceaux d'informations convergent pour indiquer que le complexe Ti^2 (espèce prédominante identifiée en milieu phosphorique concentré en partie 2.2 du Chapitre 2) n'est pas un complexe dinucléaire, par contre le complexe de titane(IV) libre en solution Ti^0 , identifié en milieu phosphorique dilué en partie 2.2 du Chapitre 2, présente probablement un tel pont (voir partie 1.2 du Chapitre 2 présentant les résultats de l'étude par TD-DFT du titane(IV) libre). Pour rappel, la structure ayant montré le meilleur accord avec la structure du titane(IV) libre en solution acide par TD-DFT était un complexe ayant un pont dissymétrique $\mu_2\text{-OOH}$.

Il est possible que des calculs de dynamique moléculaire plus longs montrent une protonation du deuxième pont oxo. Néanmoins, il est d'ores et déjà possible, au vu de ce résultat, de privilégier une structure dinucléaire montrant la présence d'au moins un pont hydroxo pour le titane(IV) libre en solution.

Concernant l'état de protonation des phosphates coordonnés au titane(IV), les différentes fonctions de distribution radiale des distances entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène des groupements hydroxyle des molécules d'acide phosphorique ne permettent pas de conclure. Il semblerait qu'il n'y ait aucune déprotonation pour deux des trois atomes d'oxygène non liés au titane(IV) dans le complexe octaédrique (en accord avec les résultats du complexe mononucléaire page 134).

Bien que d'autres informations, qui sortent du cadre de cette étude, puissent être tirées de la dynamique moléculaire du complexe dinucléaire, nous nous limiterons ici à une évaluation des liaisons présentes au sein de ce complexe (**Tableau 19**).

Tableau 19 : Distances interatomiques entre le titane et ses plus proches voisins issues de la trajectoire de dynamique moléculaire de 5 ps du complexe TiP^{di}

| Type de distance ou de liaison | Distance entre les atomes |
|--|---------------------------|
| Ti...Ti (liés par un pont mixte oxo-hydroxo) | 2,97 Å |
| Ti-(OPO(OH) ₂) | 1,97 Å / 2,01 Å |
| Ti-(OH ₂) | 2,05 Å |
| Ti...P | 3,37 Å |

Pour simplifier les notations la longueur de liaison entre le titane(IV) et le ligand phosphorique sera nommée Ti-(OP) et la distance entre le titane(IV) et le phosphore sera nommée Ti-P.

3. Interprétation du spectre EXAFS

Les spectres EXAFS (Extended X-Ray Analysis Fine Structure) de quatre solutions d'acide phosphorique contenant du titane(IV) dont la composition est rappelée dans le **Tableau 16** ont été enregistrés. Ces spectres ont été obtenus en faisant la moyenne de plusieurs acquisitions (dépendant de l'intensité de la fluorescence mesurée, voir Annexe 8) afin de réduire l'erreur relative et qu'elle soit la même pour l'ensemble des spectres enregistrés. Etant donné que l'espèce **Ti²⁺** semble

prédominante en solution lorsque la concentration en titane(IV) est faible ($< 20 \text{ mmol.L}^{-1}$) et la concentration en acide phosphorique est élevée ($> 8 \text{ mol.L}^{-1}$) (voir Chapitre 2), il est probable que la solution $C_{P2,Ti1}$ soit la plus adaptée pour tirer des informations des spectres EXAFS. La solution $C_{P2,Ti2}$ est également intéressante pour une analyse quantitative des spectres EXAFS puisque le rapport de concentrations entre le titane(IV) et l'acide phosphorique reste bas et que la concentration en titane(IV) a peu d'effet sur la spéciation.

Après avoir normalisé et retiré le fond spectral (voir Annexe 8), le signal a été traité par une transformée de Fourier en appliquant une fenêtre d'Hanning et une pondération k^3 a été appliquée afin d'obtenir des oscillations d'amplitude similaire et de pouvoir choisir une fenêtre optimale (voir **Figure 81(a)**). La transformée de Fourier dans l'espace R : $\chi(R)$, ainsi obtenue est représentée en **Figure 81(b)** (après pondération par k^3). L'échelle en R de la transformée de Fourier est décalée par rapport aux distances réelles d'un facteur de déphasage d'environ $0,5 \text{ \AA}$.

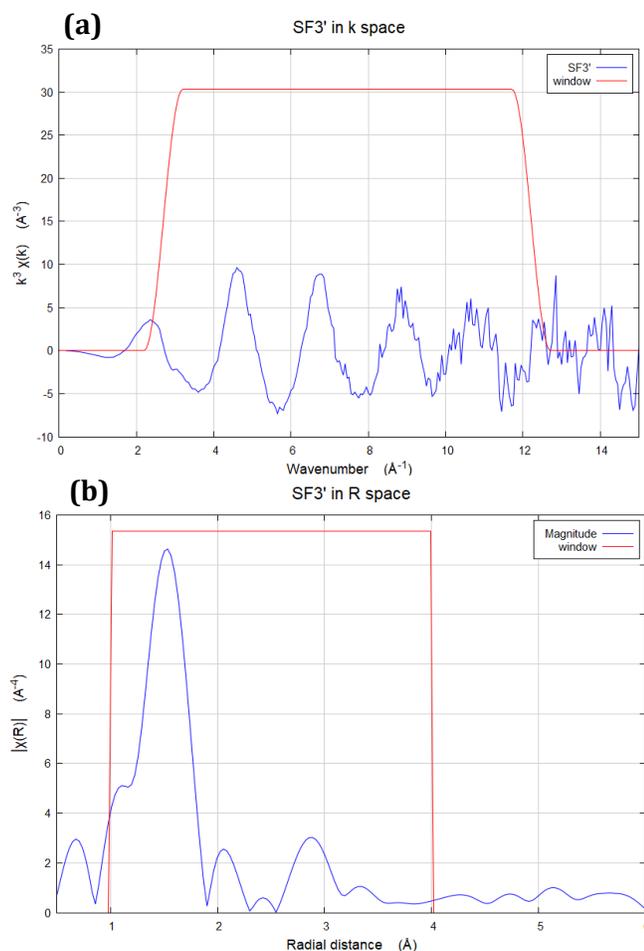


Figure 81 : (a) Signal χ du spectre EXAFS de la solution $C_{P2,Ti1}$ (**Tableau 16**) en fonction du nombre d'onde du photoélectron k (pondéré par k^3). (b) Module de la transformée de Fourier $\chi(R)$ pour la solution $C_{P2,Ti1}$ (**Tableau 16**) pondérée par k^3 , obtenue en utilisant la fenêtre de Hanning signalée en rouge sur la partie (a) de cette Figure.

Ainsi, le pic principal à 1,5 Å dans l'espace R, correspond aux liaisons Ti-O de la première couche de coordination autour du titane. Un autre pic relativement important vers 3 Å dans l'espace R correspond à la deuxième couche de coordination. Il est à noter que les pics situés entre 0 et 1 Å et vers 2 Å sont des pics artificiels issus de la transformée de Fourier

Les spectres ont été analysés en utilisant l'algorithme FEFF implémenté dans le logiciel Artemis²²⁸. La structure du complexe mononucléaire $\text{TiP}^{\text{mono},f}$ (représenté en **Figure 73**) discutée dans la partie précédente (2.1 du Chapitre 3) issue d'un instantané à la fin de la trajectoire de dynamique moléculaire a été exploitée pour la génération des chemins de diffusion et des paramètres associés qui ne sont pas ajustés lors de la régression (comme précisé par la suite). Ces chemins de diffusion simple ou multiple correspondent aux contributions des différents atomes à proximité du titane(IV) dans le signal EXAFS. Pour la première couche (atomes d'oxygène dans l'environnement octaédrique du titane(IV)), quatre types de chemins différents (correspondant dans ce cas-ci à quatre longueurs Ti-O sensiblement différentes) ont été identifiés, les résultats sont rassemblés dans le **Tableau 20** (les chemins de diffusion principaux de $\text{TiP}^{\text{mono},f}$ sont disponibles en Annexe 8).

Tableau 20 : Chemins de diffusion pour la première couche de coordination du titane(IV) obtenus par l'algorithme FEFF à partir des coordonnées de la structure du complexe mononucléaire $\text{TiP}^{\text{mono},f}$ (**Figure 73**) vers la fin de la trajectoire de dynamique moléculaire (voir partie 2.1 du Chapitre 3).

| Dégénérescence | Distance effective en Å |
|----------------|-------------------------|
| 1 | 1,794 |
| 1 | 1,993 |
| 3 | 2,05 |
| 1 | 2,145 |

Les deux premiers chemins identifiés correspondent respectivement à la diffusion par l'oxygène du groupement hydroxyle et à la diffusion du phosphate. Deux distances effectives différentes ont été trouvées pour les liaisons Ti-(OH₂) entre le titane(IV) et les ligands aquo. Cela est vrai pour la structure choisie qui correspond à une image instantanée, mais les distances moyennes des Ti-(OH₂) peuvent être considérées comme égales d'après les calculs de dynamique moléculaire. Ainsi, seuls trois types de contributions différentes (distances typiques entre le titane et un hydroxyle, un ligand phosphorique et une molécule d'eau) seront utilisés pour les régressions visant à reproduire au mieux les données expérimentales après avoir appliqué une transformée de Fourier inverse.

Le but de cette analyse consiste à trouver le nombre de contribution de chaque type permettant au mieux de reproduire les signaux expérimentaux. En fixant des bornes pour les

longueurs de liaisons déduites des calculs de dynamique moléculaire et en ajustant des paramètres pour simuler les signaux EXAFS, il sera possible de discriminer la structure du complexe **Ti²** qui est susceptible d'exister en solution.

Pour chaque régression, différents paramètres seront considérés. Ceux-ci sont des paramètres utilisés très largement dans l'interprétation de résultats de spectroscopie EXAFS. En effet, lorsque l'algorithme IFEFFIT implémenté dans le logiciel Artemis²²⁸ réalise une régression des données, il calculera en fait une contribution pour chaque chemin de diffusion. Cette contribution dépend de différents facteurs qui sont optimisés afin que la somme des contributions de l'ensemble des chemins considérés soit la plus proche possible de la transformée de Fourier du spectre EXAFS.

La contribution au chemin diffusionnel pour un atome *i* s'exprime en fonction du nombre d'onde *k* en utilisant l'équation suivante²⁵⁰:

$$\chi^i(k) = \frac{S_0^2 N_i F_i(k)}{2kR_i^2} e^{-2k^2\sigma_i^2} e^{-R_i/\lambda_i(k)} \sin(2kR_i + \delta_i(k))$$

Les paramètres $\lambda_i(k)$, $\delta_i(k)$, $F_i(k)$, correspondent respectivement au chemin libre moyen du photoélectron, au décalage de phase des atomes absorbeur et diffuseur, et à l'amplitude effective de diffusion. Les valeurs de ces paramètres fondamentaux sont calculées par FEFF à partir de la structure théorique initiale et ne sont pas ajustées pendant la régression.

En revanche les paramètres S_0^2 , σ_i^2 , R_i et N_i qui correspondent respectivement au facteur de réduction d'amplitude, au facteur de Debye-Waller (lié au désordre), à la longueur de demi-chemin (liée à la distance) et à la dégénérescence (liée au nombre de voisins) sont optimisés par l'algorithme. Ceux-ci peuvent également être fixés. Ainsi, dans la plupart des régressions réalisées pour cette étude, le facteur de réduction d'amplitude sera fixé à 1 (afin de voir l'influence des dégénérescences), les valeurs de longueur de demi-chemin seront parfois bornées pour être proches des valeurs de la dynamique moléculaire. Les valeurs de dégénérescence seront utilisées pour tester l'influence du nombre de chaque type de contribution sur la qualité des ajustements. Ceci permettra de donner des hypothèses sur le nombre de ligands phosphorique, de groupements hydroxyle et de ligands aquo en coordination du titane(IV).

Les résultats des régressions seront présentés graphiquement en comparant la transformée de Fourier expérimentale (partie réelle et module) avec celle calculée après optimisation des paramètres. Les paramètres optimisés, ainsi que le facteur *R* et le χ^2_r réduit seront rassemblés dans un tableau pour chaque régression (pour les définitions de ces indicateurs se référer au travail de Bruce Ravel²⁵¹).

Un premier essai de régression a été réalisé en considérant uniquement un type de liaison Ti-(OP) dont la longueur a été évaluée à 1,97 Å par les calculs de dynamique moléculaire. Cinq liaisons de ce type ont été utilisées pour aboutir à la régression présentée en **Figure 82**. Les paramètres obtenus sont rassemblés dans le **Tableau 21**.

Après optimisation, la longueur de la liaison Ti-(OP) est de 1,95 Å. En utilisant cinq liaisons de ce type associées à une amplitude de 1, un coefficient de Debye-Waller de 0,0033 Å² est obtenu, ce qui semble montrer que le nombre de coordination choisi est adapté pour reproduire le pic principal de la transformée de Fourier de l'EXAFS (à environ 1,5 Å dans l'espace R). L'ajout d'un type de contribution pour une distance plus courte (environ 1,2 Å dans l'espace R), et d'un autre pour une distance plus longue (environ 1,5 Å dans l'espace R) semble cependant nécessaire afin d'améliorer les résultats. Rappelons que le modèle retenu devra contenir en tout 6 oxygènes (la somme de toutes les dégénérescences devra être égale à 6) pour bien avoir un environnement de coordination octaédrique du titane(IV).

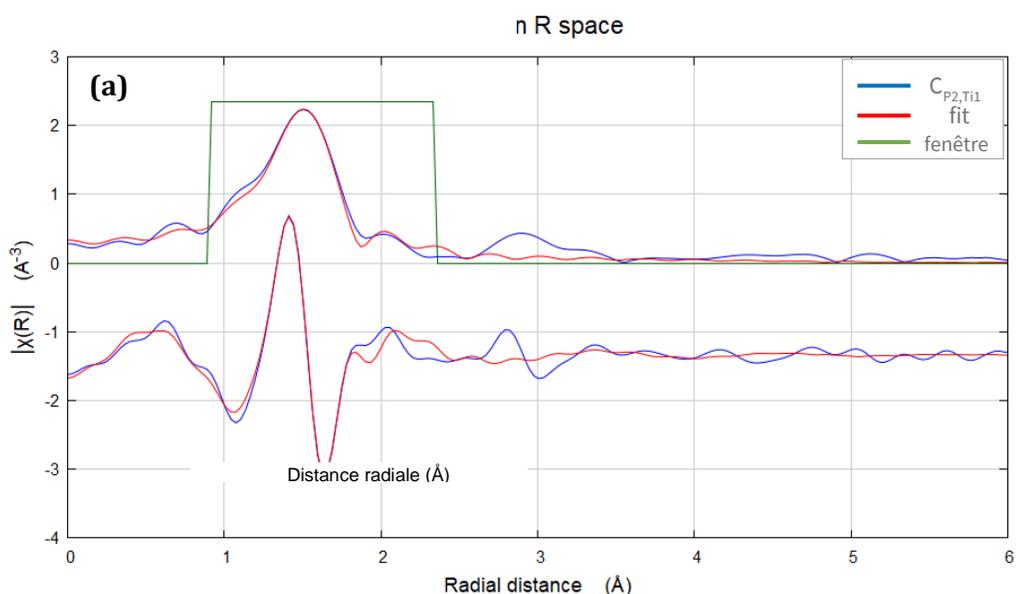


Figure 82 : Régression du module et de la partie réelle de la transformée de Fourier (pondérées k^2) d'une acquisition EXAFS (solution $C_{P_2,Ti1}$ **Tableau 16**) avec un modèle considérant cinq liaisons entre le titane(IV) et l'atome d'oxygène d'un ligand phosphorique.

Tableau 21 : Paramètres utilisés pour obtenir la régression présentée en **Figure 82** (régressions effectuées sur la transformée pondérée k^3).

| | $N_{\text{Ti-Ox}}$ | S_0^2 | σ^2 (\AA^2) | ΔE_0 (eV) | R (\AA) |
|---------------------|--------------------|----------|-------------------------------|-------------------|--------------------|
| Régression a | | | | | |
| Ti-(OP) | 5 | 1,0 | 0,00328 | 1,959 | 1,947 |
| χ^2_r | 22,12 | R-factor | 0,021 | | |

Une contribution supplémentaire a été ajoutée dans un premier temps. Pour cela, le chemin correspondant aux liaisons Ti-(OH₂) a été utilisé. Trois liaisons Ti-(OP) et deux liaisons Ti-(OH₂) ont été nécessaires pour obtenir le meilleur résultat (**Figure 83**). La zone située autour de 1,9 \AA est mieux reproduite car le modèle prend mieux en compte les longueurs Ti-O. Néanmoins les valeurs des longueurs de liaison Ti-(OP) et Ti-(OH₂) obtenues sont légèrement différentes de celles déduites des calculs de dynamique moléculaire (**Tableau 22**) puisque celles-ci sont égales à 1,92 \AA et 2,01 \AA alors que les calculs de dynamique moléculaire ont conduit à des longueurs de liaison respectivement égales à 1,97 et 2,05 \AA . Cette différence pourrait provenir de la présence de liaisons plus courtes correspondant aux groupements hydroxyle qui ne sont pas pris en compte dans le modèle utilisé pour décrire la transformée de Fourier du signal EXAFS.

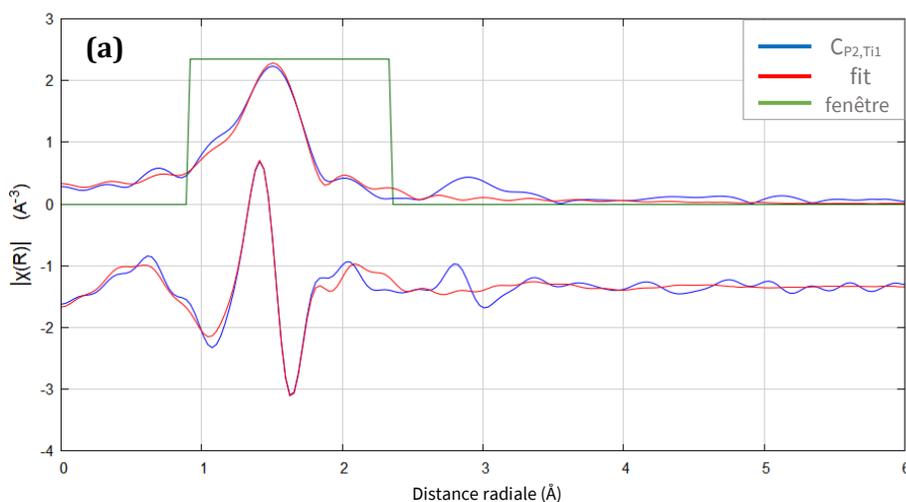


Figure 83 : Régression du module et de la partie réelle de la transformée de Fourier (pondérées k^2) d'une acquisition EXAFS (solution $C_{P2,Ti1}$ - **Tableau 16**) avec un modèle considérant deux liaisons entre le titane(IV) et l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau et trois liaisons entre le titane(IV) et un atome d'oxygène d'un phosphate.

Tableau 22 : Paramètres utilisés pour obtenir la régression présentée en **Figure 83** (régressions effectuées sur la transformée pondérée k^3).

| | $N_{\text{Ti-Ox}}$ | S_0^2 | σ^2 (Å ²) | ΔE_0 (eV) | R (Å) |
|---------------------|--------------------|----------|------------------------------|-------------------|---------|
| Régression a | | | | | |
| Ti-(OP) | 3 | 1,0 | 0,008 | 2,996 | 1,91806 |
| Ti-OH ₂ | 2 | 1,0 | 0,0013 | 2,996 | 2,01433 |
| χ^2_r | 32,62 | R-factor | 0,0194 | | |

La contribution de longueurs plus courtes a donc été prise en compte en incluant le chemin correspondant à la liaison Ti-OH. Les régressions effectuées pour différentes valeurs des nombres de liaisons $N_{\text{Ti-OH}}$, $N_{\text{Ti-OH}_2}$ et $N_{\text{Ti-OP}}$ dont le total vaut 6 (dans le cas d'une géométrie octaédrique) n'ont cependant pas permis d'obtenir de bons résultats (

Figure 84 et Tableau 23). En effet, les longueurs de liaisons obtenues sont en accord avec celles dérivées de la dynamique moléculaire, mais les coefficients de Debye-Waller σ^2 optimisés sont tous négatifs ce qui est un non-sens puisqu'il s'agit d'un facteur au carré. Ainsi, un ajustement aboutissant à des coefficients σ^2 négatifs peut indiquer que le nombre de coordination (dégénérescence) utilisé pour la régression n'est pas adapté et qu'une valeur supérieure doit être prise en compte, puisque ces deux paramètres jouent tous les deux sur l'amplitude du signal ajusté. Dans la mesure où le nombre total de liaisons est de six, et que la géométrie octaédrique du complexe a été prouvée par l'analyse du spectre XANES, il ne semble pas cohérent d'augmenter un des nombres de liaisons utilisé.

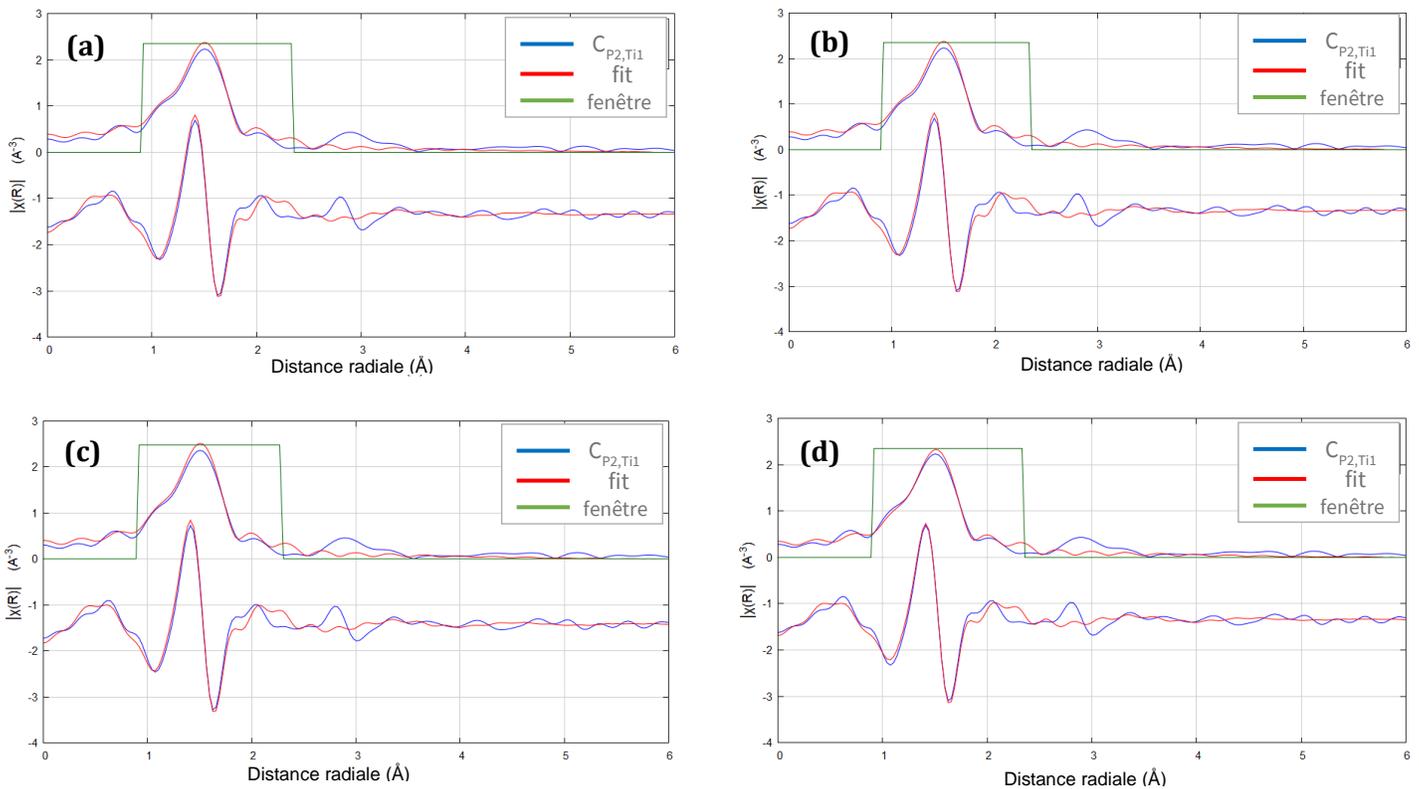


Figure 84 : Régression du module et de la partie réelle de la transformée de Fourier (pondérées k^2) d'une acquisition EXAFS (solution $C_{P2,Ti1}$ – **Tableau 16**) avec un modèle contenant trois types de liaisons correspondant à : des liaisons entre le titane(IV) et l'atome d'oxygène d'un hydroxyle (deux liaisons pour **(a)** et une liaison pour **(b)**, **(c)** et **(d)**), des liaisons entre le titane(IV) et l'atome d'oxygène d'un phosphate (deux liaisons pour **(a)**, 4 liaisons pour **(b)** et 3 liaisons pour **(c)** et **(d)**), et des liaisons entre le titane(IV) et l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau (une liaison pour **(b)** et deux liaisons pour **(a)**, **(c)** et **(d)**).

Tableau 23 : Paramètres utilisés pour obtenir les régressions présentées en

Figure 84 (régressions effectuées sur la transformée pondérée k^3).

| | N_{Ti-Ox} | S_0^2 | $\sigma^2 (\text{Å}^2)$ | ΔE_0 (eV) | R (Å) |
|-----------------------|-------------|----------|-------------------------|-------------------|---------|
| Régression | | | | | |
| (a) | | | | | |
| Ti-(OH) | 2 | 1,0 | -0,0053 | 2,332 | 1,85254 |
| Ti-(OP) | 2 | 1,0 | -0,00411 | 2,332 | 1,94479 |
| Ti-(OH ₂) | 2 | 1,0 | -0,00169 | 2,332 | 2,05659 |
| χ^2_r | 69,95 | R-factor | 0,0178 | | |
| Régression | | | | | |
| (b) | | | | | |
| Ti-(OH) | 1 | 1,0 | -0,00235 | 2,227 | 1,81014 |
| Ti-(OP) | 4 | 1,0 | -0,00183 | 2,227 | 1,94993 |

| | | | | | |
|-----------------------|-------|----------|----------|-------|---------|
| Ti-(OH ₂) | 1 | 1,0 | -0,00365 | 2,227 | 2,09765 |
| χ^2_r | 68,91 | R-factor | 0,0175 | | |
| Régression | | | | | |
| (c) | | | | | |
| Ti-(OH) | 1 | 1,0 | -0,00523 | 2,648 | 1,80042 |
| Ti-(OP) | 3 | 1,0 | -0,00500 | 2,648 | 1,93327 |
| Ti-(OH ₂) | 2 | 1,0 | -0,00347 | 2,648 | 2,06479 |
| χ^2_r | 73,74 | R-factor | 0,014 | | |
| Régression | | | | | |
| (d) | | | | | |
| Ti-(OH) | 1 | 0,811 | -0,00772 | 3,186 | 1,79777 |
| Ti-(OP) | 3 | 0,811 | -0,00718 | 3,186 | 1,93314 |
| Ti-(OH ₂) | 2 | 0,811 | -0,006 | 3,186 | 2,06780 |
| χ^2_r | 171,7 | R-factor | 0,0143 | | |

Afin de parer à ce problème, il a été décidé de ne pas faire de distinction entre les liaisons Ti-(OH₂) et les liaisons Ti-(OP). En effet ces deux liaisons sont seulement séparées de 0,09 Å d'après les calculs de dynamique moléculaire. Or la résolution minimale de nos spectres EXAFS est d'environ $\Delta R \sim 0,12 \text{ \AA}^{246}$ et il ne nous est donc pas possible de discriminer correctement deux contributions de même type (titane-oxygène) avec des différences de distance en dessous de cette valeur. Le contraste avec la liaison Ti-(OH) est, lui, bien présent, ce qui rend possible l'identification du nombre de liaisons de ce type. Pour cela, deux essais de régression ont été réalisés en utilisant seulement deux types de contributions : Ti-(OH) et Ti-(OP). Les résultats sont présentés en **Figure 85** et dans le **Tableau 24**. Lorsque deux liaisons du type Ti-(OH) sont utilisées, et ce avec des facteurs de Debye-Waller optimisés paraissant sensés, la contribution des liaisons courtes semble trop importante, et réciproquement, la contribution des liaisons longues semble trop faible.

La régression obtenue lorsque le nombre de liaison Ti-(OH) est fixé à 1 et le nombre de liaisons Ti-(OP) est fixé à 5 est, quant à elle, de très bonne qualité. Les valeurs de χ^2_r et du facteur R sont bonnes, et les liaisons moyennes obtenues sont, elles aussi, relativement proches des valeurs déterminées par les calculs de dynamique moléculaire. Ce sont donc ces valeurs qui seront utilisées pour étudier la deuxième couche de coordination.

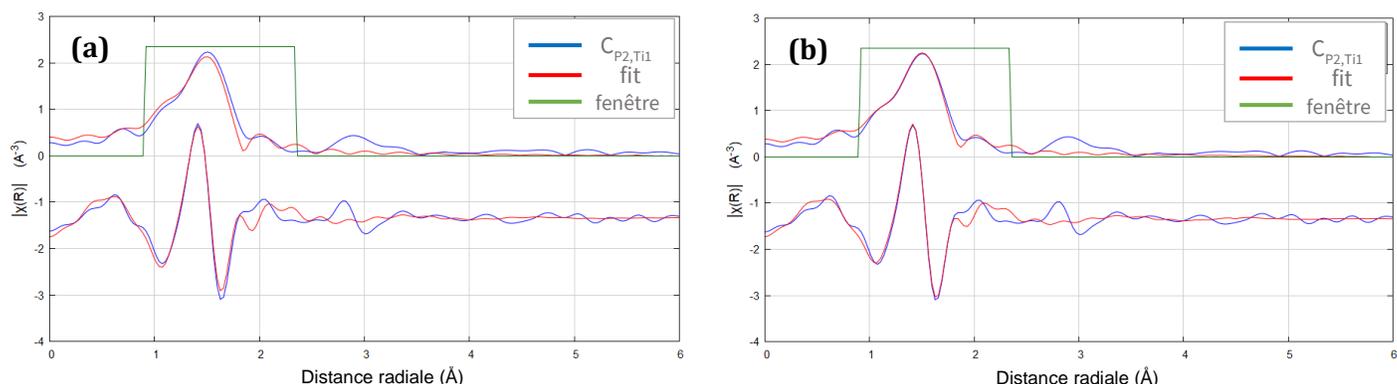


Figure 85 : Régression du module et de la partie réelle de la transformée de Fourier (pondérées k^2) d'une acquisition EXAFS (solution $C_{P_2,Ti1}$ - **Tableau 16**) avec un modèle contenant deux types de liaisons correspondant à la liaison entre le titane(IV) et l'atome d'oxygène d'un hydroxyle (deux liaisons pour **(a)** et une liaison pour **(b)**) et entre le titane(IV) et l'atome d'oxygène d'un phosphate (quatre liaisons pour **(a)** et 5 liaisons pour **(b)**).

Tableau 24 : Paramètres utilisés pour obtenir les régressions présentées en **Figure 85** (régressions effectuées sur la transformée pondérée k^3).

| | N_{Ti-Ox} | S_0^2 | σ^2 (Å ²) | ΔE_0 (eV) | R (Å) |
|-------------------|-------------|----------|------------------------------|-------------------|---------|
| Régression | | | | | |
| (a) | | | | | |
| Ti-(OH) | 2 | 1,0 | 0,00452 | -3,697 | 1,81508 |
| Ti-(OP) | 4 | 1,0 | 0,00087 | -3,697 | 1,94100 |
| χ^2_r | 62,43 | R-factor | 0,037 | | |
| Régression | | | | | |
| (b) | | | | | |
| Ti-(OH) | 1 | 1,0 | 0,00728 | -0,554 | 1,81395 |
| Ti-(OP) | 5 | 1,0 | 0,00283 | -0,554 | 1,94373 |
| χ^2_r | 38,30 | R-factor | 0,0227 | | |

Pour pouvoir réaliser une régression de la transformée de Fourier correspondant à la seconde couche de coordination, il est nécessaire d'augmenter la taille de la fenêtre (dans l'espace R), notamment pour prendre en compte le pic situé vers 3 Å dans l'espace R. Pour cela, la diffusion du phosphore à une distance d'environ 3,4 Å a été utilisée. Le chemin de diffusion correspondant a été, lui aussi, extrait de la décomposition réalisée par l'algorithme FEFF.

La **Figure 86** montre les résultats de la régression obtenue avec les paramètres utilisés dans le **Tableau 25**. Dans un premier cas (**Figure 86(a)**), le nombre d'atomes de phosphore a été fixé à quatre (en considérant pour un premier essai de régression qu'une des liaisons longue provient d'un ligand aquo). Comme le montre la **Figure 86(a)**, le résultat obtenu n'est pas optimal. Le pic de la seconde couche est mal reproduit.

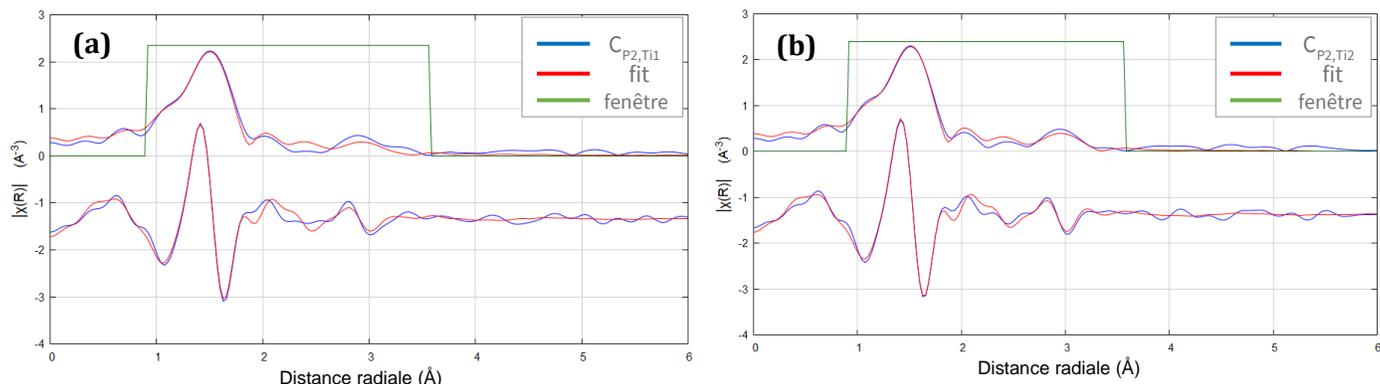


Figure 86 : Régressions du module et de la partie réelle des transformées de Fourier (pondérées k^2) de deux acquisitions EXAFS (solution $C_{P2,Ti1}$ pour **(a)** et $C_{P2,Ti2}$ pour **(b)**) avec un modèle contenant trois types de liaisons correspondant à la liaison entre le titane(IV) et un atome d'oxygène d'un hydroxyle (une liaison pour **(a)** et **(b)**), entre le titane(IV) et un atome d'oxygène d'un phosphate (cinq liaisons pour **(a)** et **(b)**), et entre le titane(IV) et le phosphate (4 liaisons pour **(a)** et 2 liaisons pour **(b)**).

Tableau 25 : Paramètres utilisés pour obtenir les régressions présentées en **Figure 86** (régressions effectuées sur la transformée pondérée k^3) pour les deux solutions.

| | N_{Ti-Ox} | S_0^2 | $\sigma^2 (\text{\AA}^2)$ | ΔE_0 (eV) | R (\AA) |
|-------------------|-------------|----------|---------------------------|-------------------|----------------------|
| Régression | | | | | |
| (a) | | | | | |
| $C_{P2,Ti1}$ | | | | | |
| Ti-(OH) | 1 | 1,0 | 0,00776 | -0,894 | 1,81396 |
| Ti-(OP) | 5 | 1,0 | 0,00288 | -0,894 | 1,94214 |
| Ti-P | 4 | 1,0 | 0,01138 | -0,894 | 3,49418 |
| χ^2_r | 26,032 | R-factor | 0,0333 | | |
| Régression | | | | | |
| (b) | | | | | |
| $C_{P2,Ti2}$ | | | | | |
| Ti-(OH) | 1 | 1,0 | 0,00577 | -0,835 | 1,81376 |
| Ti-(OP) | 5 | 1,0 | 0,00231 | -0,835 | 1,94593 |
| Ti-P | 2 | 1,589 | 0,00607 | -0,835 | 3,49393 |
| χ^2_r | 10,42 | R-factor | 0,0172 | | |

L'examen du signal calculé dans l'espace R considérant des chemins Ti-O dont les distances sont comprises entre 1,7 à 2,1 Å et les chemins Ti-P pour une distance à environ 3,5 Å montre la présence d'un pic de faible intensité vers 2,5 Å qui n'est pas observé expérimentalement pour la transformée de Fourier correspondant au spectre de la solution $C_{P2,Ti1}$. Ce pic présent dans les signaux recalculés provient de la contribution du chemin Ti-P et des chemins Ti-O. Dans les signaux expérimentaux la valeur du module pour 2,5 Å dans l'espace R provient en partie de l'analyse des résultats (fenêtre, normalisation, fond, bruit dans le signal XAS). Ainsi, pour la solution $C_{P2,Ti2}$ ce pic a été observé tandis qu'il n'est pas présent pour la solution $C_{P2,Ti1}$.

Afin de mieux pouvoir exploiter les résultats pour la seconde couche, le spectre EXAFS de la solution $C_{P2,Ti2}$ dont la concentration en titane(IV) est plus élevée a donc été analysé. La **Figure 86** montre la similitude des résultats obtenus pour les transformées de Fourier des spectres des deux solutions $C_{P2,Ti1}$ et $C_{P2,Ti2}$ pour la zone entre 1 et 2 Å dans l'espace R et le pic de la seconde couche, à 3 Å dans l'espace R. Cette similitude est attendue puisque la spéciation du titane(IV) est peu dépendante de la concentration en titane totale dans la gamme de concentration considérée (**Tableau 16**). La transformée de Fourier pour la solution $C_{P2,Ti2}$ (**Figure 86(b)**) montre la présence d'un pic situé à 2,5 Å dans l'espace R. Une régression a donc été réalisée en fixant le nombre d'atomes de phosphore à 2 et en optimisant le facteur de réduction d'amplitude $S0^2$. Le paramètre $S0^2$ qui a le même effet sur l'amplitude du signal théorique a été ajusté car il n'est pas possible d'ajuster directement le nombre de voisins dans le programme Artemis). Cette régression est présentée en **Figure 86(b)** et les paramètres sont rassemblés dans le **Tableau 25(b)**.

Dans la mesure où la valeur de $S0^2$ optimisée est d'environ 1,5 pour un nombre d'atomes de phosphore fixé à 2, il est possible de conclure que la prise en compte de trois phosphores permet de mieux de reproduire les données expérimentales.

Les valeurs du **Tableau 25** et de la **Figure 86** constituent le meilleur modèle pour l'environnement du titane(IV), des valeurs proches de celles déterminées par la dynamique moléculaire ont été obtenues. Pour la liaison Ti-(OH) une longueur de liaison de 1,77 Å a été obtenue par dynamique moléculaire (partie 2.1.2 de ce Chapitre) contre 1,81 Å pour le traitement de l'EXAFS. Pour la liaison Ti-(OP) la différence est inférieure à 0,03 Å, toutefois la valeur déterminée par l'EXAFS correspond à une moyenne de contribution entre les liaisons de type Ti-(OP) et Ti-(OH₂). Enfin la distance entre les atomes de titane(IV) et de phosphore en seconde couche est de 3,49 Å par le traitement de l'EXAFS. Une valeur de 3,49 Å a été obtenue à partir de la trajectoire de dynamique moléculaire du complexe mononucléaire et de 3,37 Å pour le complexe dinucléaire. Cette dernière

valeur peut être sujette à une variation importante due au modèle utilisé mais présente une bonne corrélation avec les valeurs théoriques. Il est possible d'ajouter des contributions de chemins de diffusion multiples tels que des chemins de type $\text{Ti} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{Ti}$, cependant leur prise en compte est délicate et n'a pas été réalisée dans ce travail.

Dès l'ajout de la contribution de la seconde couche de coordination dans ce modèle de régression, il a été décidé de se focaliser sur l'atome de phosphore issu de l'analyse des chemins d'un complexe mononucléaire.

Il existe cependant une autre contribution possible, celle du titane en seconde couche qui existerait dans le cas d'un complexe dinucléaire prédominant en solution.

En effet, l'extraction d'une structure des calculs de dynamique moléculaire du complexe dinucléaire considéré dans la partie 2.2 de ce Chapitre permet de trouver le chemin correspondant à la diffusion Ti-Ti. La **Figure 87** montre la contribution générée grâce à l'algorithme FEFF pour le phosphore en deuxième couche de coordination utilisée dans les régressions précédentes et pour le titane issu de l'analyse des chemins de diffusion du complexe dinucléaire. Si le phosphore est bien représenté par le pic situé à 3 Å dans l'espace R, correspondant à la seconde couche de coordination du titane, le titane devrait quant à lui apparaître à des longueurs plus petites, soit environ 2,5 Å dans l'espace R.

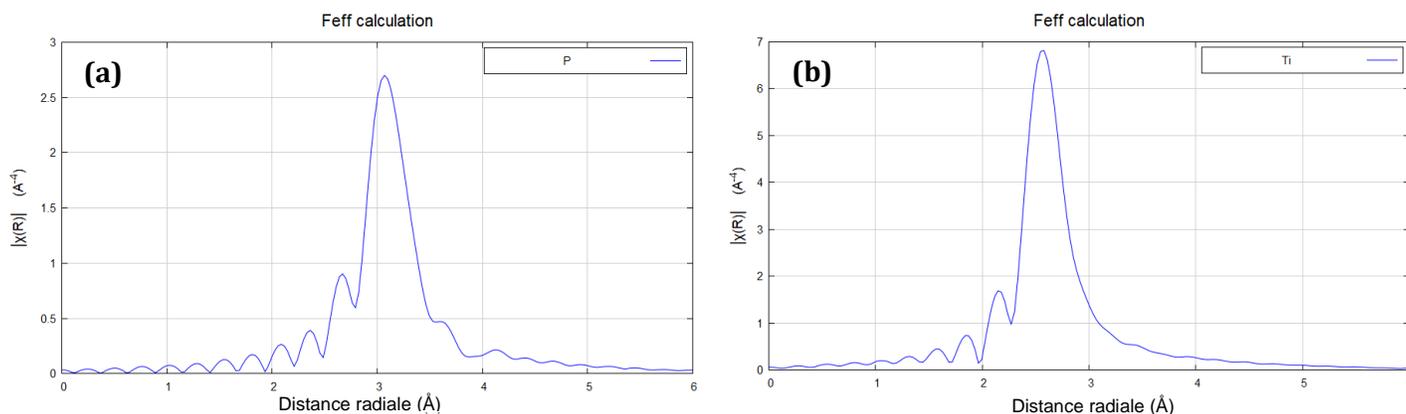


Figure 87 : Contribution en termes d'amplitude dans l'espace R, générées à partir de chemins simples (a) Ti-P d'un complexe mononucléaire et (b) Ti-Ti d'un complexe dinucléaire.

La **Figure 88** compare les transformées de Fourier obtenues pour les quatre solutions de titane(IV) dans l'acide phosphorique.

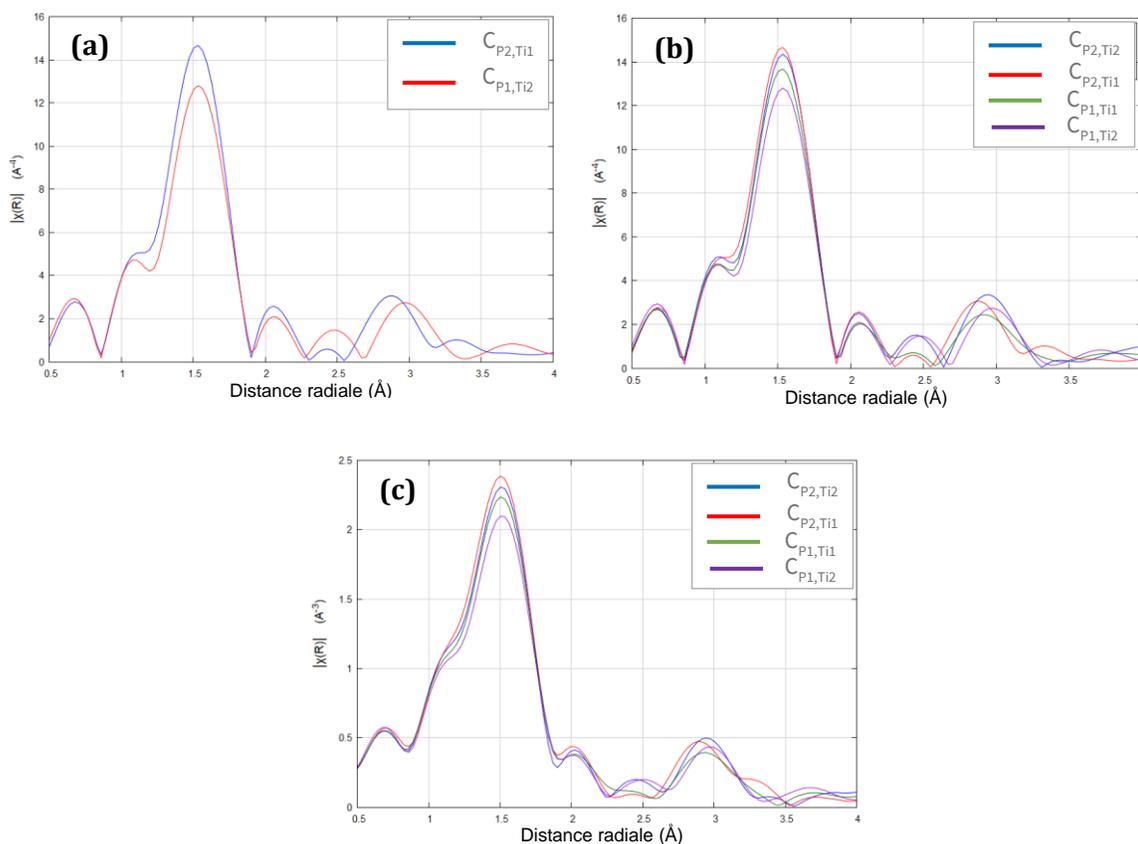


Figure 88 : Comparaison des modules des transformées de Fourier (pondérées par k^3) obtenues pour **(a)** les solutions $C_{P2,Ti1}$ et $C_{P1,Ti2}$ (**Tableau 16**), **(b)** l'ensemble des solutions (**Tableau 16**), et **(c)** modules des transformées de Fourier (pondérées par k^2) obtenues pour l'ensemble des solutions (**Tableau 16**).

La décroissance du pic à 1,5 Å dans l'espace R correspond bien à un changement d'environnement chimique moyen du titane(IV) en solution. Il est alors possible de considérer, au vu de ces différences, que la spéciation du titane(IV) est semblable dans les solutions $C_{P2,Ti1}$ et $C_{P2,Ti2}$. Par contre, le domaine compris entre 2,2 et 2,7 Å semble être différent pour ces deux solutions : il paraît être plus dépendant de la concentration en titane(IV) que de celle en acide phosphorique. Il est alors possible de considérer que les pics présents dans ce domaine n'apportent pas une information sur l'environnement du titane(IV), mais qu'ils proviennent plutôt du traitement du signal. En effet pour ces deux solutions, la moyenne spectrale a été réalisée sur un nombre moins important d'échantillons, dans la mesure où le signal était d'intensité plus élevée par effet de la concentration de l'élément absorbant. Cette partie du signal correspond néanmoins à la position où une contribution associée aux contributions de seconde couche Ti-Ti est attendue. Une augmentation du

pic à 2,5 Å pour la transformée de Fourier du spectre de la solution $C_{P1,Ti2}$ est visible en **Figure 88(a)**. Dans cette solution, un changement de spéciation important est attendu avec la formation de l'espèce intermédiaire Ti^1 et éventuellement du titane libre Ti^0 . L'augmentation du signal pourrait donc correspondre à la présence de titane(IV) en seconde couche de certaines espèces se formant à des concentrations en acide phosphorique plus faibles.

La réduction de la taille du pic à 1,5 Å dans l'espace R vient probablement du fait que l'environnement du titane(IV) évolue, avec un remplacement de certaines liaisons Ti-OP par des liaisons plus courtes (Ti-O ou Ti-OH) ou plus longues (Ti-OH₂), ce qui est attendu de par le changement de spéciation (rapport P/Ti dans les complexes moins important). Le changement d'une espèce prédominante mononucléaire vers une espèce prédominante dinucléaire ou encore de degré de nucléarité supérieur, pourrait également avoir cet effet par le changement éventuel de symétrie moyenne et ainsi des facteurs de réduction d'amplitude et de Debye-Waller associés.

Le nombre d'échantillons considéré ne permet pas de trouver les composants principaux du spectre EXAFS, par exemple par une décomposition spectrale. Il pourrait être intéressant de le réaliser, afin de pouvoir extraire le spectre EXAFS des trois complexes en solution est ainsi pouvoir mieux décrire les structures des espèces Ti^1 et Ti^0 .

4. Conclusion

L'étude de la structure du complexe Ti^2 par le croisement de différentes techniques expérimentales (relaxation par RMN du phosphore, XANES, EXAFS) et de modélisation moléculaire (optimisation géométrique de structures par DFT, dynamique moléculaire par DFTB et DFT) aura permis de tirer des informations importantes :

- la mononucléarité du complexe
- la symétrie octaédrique du complexe
- l'état d'oxydation +IV du titane au sein de ce complexe
- le contraste des liaisons en position *trans*
- la présence de trois groupements phosphate (ou molécules d'acide phosphorique) en sphère de coordination
- la présence d'une liaison courte en coordination entre Ti et un atome d'oxygène, correspondant probablement à une liaison Ti-(OH) avec un groupement hydroxyle.

Cependant, il n'a pas été possible de conclure quant à différents aspects :

- Correspondance de la liaison courte à une Ti=O ou une Ti-OH,
- Etat de protonation des phosphates en coordination.

Grâce à ces informations, il est dès à présent possible de proposer une formule pour le complexe Ti^2 : $[Ti(OH_m)(H_nPO_4)_3(H_2O)_2]^{m+3n-7}$ avec $m=0$ ou 1 et $n=1$ à 3 .

L'analyse des dynamiques moléculaires nous a permis de poser des hypothèses supplémentaires, qui sont néanmoins plus fragiles que celles soutenues par des données expérimentales. La formation de la liaison de type oxocation ne semble pas privilégiée, ainsi le nombre m pourrait être statistiquement proche de 1 . De même, l'état de protonation des phosphates ne peut pas être précisément déterminé, mais lors de la dynamique moléculaire seul un des atomes d'oxygène non liés au titane(IV) présentait un échange de proton non négligeable, Le nombre n peut alors raisonnablement être pris comme supérieur à 2 . Les échanges de proton en solution semblent indiquer qu'il existe une proportion des phosphates liés au titane(IV) sous la forme $H_2PO_4^-$ et l'autre sous forme H_3PO_4 . Cette distribution dépendrait de la concentration en acide phosphorique (et ainsi de la concentration en proton).

Cette hypothèse implique que les longueurs de liaisons Ti-(OP), P-O, O-H et des liaisons Hydrogène du complexe Ti^{2+} dépendent de la concentration totale en acide phosphorique. Cela pourrait expliquer le décalage de déplacement chimique observé en RMN ^{31}P avec l'augmentation de la concentration en acide phosphorique totale (voir partie 4 du Chapitre 2),

Cette dépendance a peut-être une influence sur le procédé d'extraction liquide-liquide. En effet, l'état de protonation des phosphates au sein du complexe de titane(IV) pourrait influencer la co-extractibilité de celui-ci avec l'acide phosphorique dans le procédé Prayon (voir l'Introduction générale).

Grâce à l'ensemble de ces hypothèses, une représentation du complexe Ti^{2+} peut être proposée en **Figure 89**. Il serait intéressant de réaliser des calculs de modélisation moléculaire à un niveau de théorie plus élevé tel que celui utilisé pour les calculs de TD-DFT dans le second chapitre de ce manuscrit (utilisation d'une plus grande base et une fonctionnelle hybride). Des optimisations géométriques de la structure présentée en **Figure 89** pour différents degrés de protonation des ligands phosphorique, mais également des calculs de TD-DFT supplémentaires pourraient apporter quelques informations complémentaires.

Il serait également envisageable de déterminer des paramètres de type Slater-Koster pour ce système, en partie grâce aux calculs par dynamique moléculaire *ab initio*, afin de pouvoir évaluer l'énergie de ces systèmes par la méthode DFTB. Cela permettrait de réduire les temps de calculs tout en ayant une description plus adéquate que celle obtenue avec les paramètres utilisés dans l'étude présentée au Chapitre 2 de ce manuscrit.

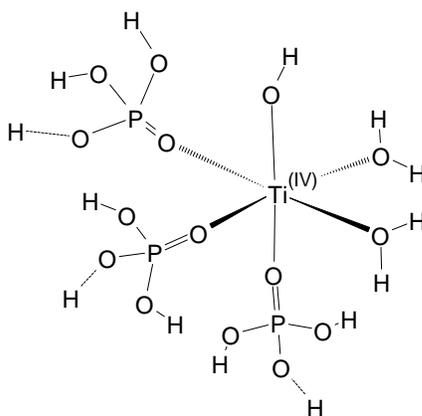


Figure 89 : Représentation du complexe de phosphate de titane Ti^{2+} ,

Chapitre 4 Étude quantitative de la spéciation du titane(IV) dans l'acide phosphorique concentré

L'étude structurale des complexes de titane(IV) présents en solution a permis de rassembler des informations, notamment sur le degré de nucléarité et le nombre de groupements $H_nPO_4^{(3-n)}$ coordonnés au titane(IV) dans le complexe Ti^2 . Il a notamment été possible de montrer que ce complexe est mononucléaire et qu'il possède une liaison Ti-O courte qui correspond probablement à la présence d'un groupement hydroxyle en sphère de coordination du titane(IV). Les résultats de l'étude par spectroscopie d'absorption des rayons X (partie 3 du Chapitre 3) nous ont également conduit à proposer une formule pour ce complexe : $[Ti(OH)(H_nPO_4)_3(H_2O)_2]^{(3n-6)}$ avec $n= 2$ ou 3 . La présence des deux formes orthophosphate, *i.e.* H_3PO_4 et $H_2PO_4^-$, dans la sphère de coordination du titane(IV) est possible mais la réalité en solution est probablement plus continue, c'est-à-dire que les ligands phosphorique sont statistiquement plus ou moins protonés selon la concentration en acide phosphorique totale en solution (voir échange proposé en **Figure 78** de la partie 2.1.2 du Chapitre 3). Bien que quelques hypothèses aient pu être proposées sur la nature du complexe Ti^1 formé lorsque la concentration en acide phosphorique est modérée, *i.e.* $0,5$ à 8 mol.L^{-1} , une connaissance plus précise de la répartition de ces deux espèces en solution est nécessaire pour une caractérisation complète de la spéciation. La présence d'une troisième espèce notée Ti^0 a également été déduite des spectres UV-Visible dans la partie 2.2 du Chapitre 2 pour des concentrations en acide phosphorique inférieures à 1 mol.L^{-1} . La similarité de la position du maximum d'absorbance de cette espèce avec celle du titane(IV) libre (à environ 235 nm) nous a conduit à associer ces deux espèces en proposant donc que Ti^0 soit un complexe polynucléaire de nucléarité typiquement comprise entre 2 et 4 sans complexation par l'acide phosphorique.

1. Étude quantitative de la spéciation à l'équilibre

1.1. Description du jeu de données

Un jeu de données spectrales UV-Visible a été analysé par la méthode chimiométrique Computer-Assisted Target Factor Analysis (CAT)²⁵³ dont le principe est détaillé en Annexe 9. La **Figure 90(a)** montre les gammes de concentrations en acide phosphorique et en titane(IV) totale pour lesquelles des spectres UV-Visible ont été acquis afin de constituer un jeu de données. La

concentration varie de 1,9 à 23 mmol.L⁻¹ pour le titane(IV) et de 5,7 à 13,4 mol.L⁻¹ pour l'acide phosphorique.

La méthode et le matériel utilisés pour l'acquisition de ces spectres et la préparation des échantillons sont détaillés en Annexe 2. L'Annexe 9 décrit les prétraitements numériques mis en œuvre dans la méthode CAT pour extraire des informations sur la spéciation du titane(IV) dans l'acide phosphorique à partir des spectres UV-Visible enregistrés.

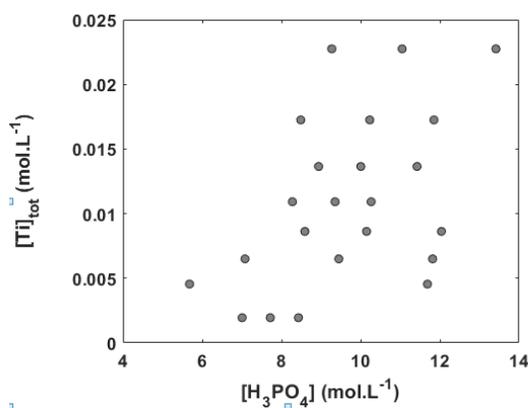


Figure 90 : Concentrations totales en acide phosphorique et en titane(IV) dans les échantillons utilisés pour construire le jeu de données spectrales.

Le nombre de chromophores a été évalué de la même manière que dans le jeu de données plus restreint évoqué dans le Chapitre 2. L'indicateur de Malinowski atteint une valeur minimum lorsque 3 ou 4 chromophores sont considérés. Ainsi, nous considérerons la présence de trois contributions dans les spectres UV-visible.

La reconstruction du jeu de données spectrales à partir de deux et trois composants principaux (issus d'une décomposition en valeur singulière) est représentée en **Figure 91**. Cette Figure montre que la majorité de l'information spectrale est conservée en utilisant deux composants. Cependant, l'utilisation d'un troisième composant permet une reconstruction de meilleure qualité avec une erreur quadratique normalisée (NRMSD défini en Annexe 6) de $7,1 \cdot 10^{-4}$ contre $1,7 \cdot 10^{-3}$ en utilisant seulement deux composants.

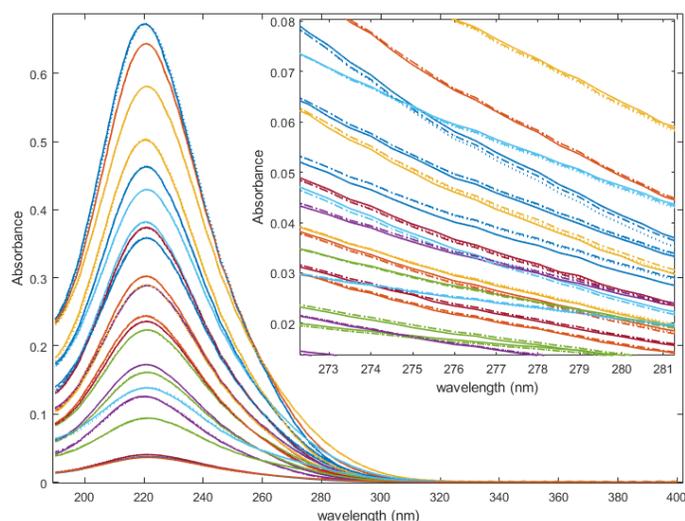


Figure 91 : Reconstruction du jeu de données spectrales (ligne continue) en utilisant seulement deux ou trois composants (lignes pointillées) issue d'une décomposition en valeurs singulières.

1.2. Extraction des profils de concentration à partir du jeu de données spectrales

L'analyse chimiométrique de ce jeu de données spectrales a ensuite été effectuée grâce à la méthode CAT. L'objectif est d'extraire les concentrations de chacune des espèces en fonction des conditions expérimentales (concentrations en acide phosphorique et en titane(IV)) à partir des informations spectrales afin de pouvoir évaluer la répartition et la prédominance des complexes du titane(IV) présents en solution.

Le principe de la méthode CAT détaillé en Annexe 9 repose sur une analyse en composantes principales. L'objectif de ce type de méthode est d'extraire des contributions uniques à partir d'un signal multivarié. Dans le cas de données spectrales, l'objectif est de décomposer l'ensemble des données d'absorbance de façon à déduire les coefficients d'extinction en fonction de la longueur d'onde ainsi que les concentrations de chaque chromophore en solution en fonction de la concentration totale en acide phosphorique et en titane(IV).

Dans la suite de ce Chapitre, nous utiliserons l'expression « profil spectral » pour se référer à un vecteur contenant les coefficients d'extinction pour chaque longueur d'onde pour une espèce donnée. De la même manière, le « profil de concentration » correspondra au vecteur comportant les concentrations relatives à un chromophore pour chaque solution du jeu de données. Pour l'obtenir, le vecteur de concentration obtenu par l'analyse en composants principaux sera divisé par la

concentration totale en titane(IV) en solution. De cette manière, il représentera la fraction molaire d'une espèce complexe à une constante près.

La méthode CAT permet donc d'extraire les profils spectraux et de concentrations pour chaque composant dont le nombre est fixé par le nombre de chromophores en solution (déterminé grâce à l'indicateur de Malinowski). Le but de cette étude est donc de trouver les paramètres les plus adaptés qui permettent d'en savoir plus sur la spéciation et d'associer à chaque composant une espèce chimique (Ti^0 , Ti^1 , et Ti^2).

Pour correctement fonctionner, la méthode CAT nécessite l'implémentation de contraintes, qui permettent d'obtenir une décomposition cohérente. La première contrainte, qui est également la plus facile à appréhender, est la positivité : l'ensemble des profils spectraux et de concentrations ne doivent idéalement comporter aucun élément négatif.

Lors de la décomposition spectrale, une optimisation est réalisée en considérant que chaque élément négatif entraîne une pénalité dans la fonction à minimiser. L'ajout de contraintes supplémentaires, également sous forme de pénalités, pourra ainsi réduire le nombre de termes négatifs dans les profils.

Afin de montrer l'influence des contraintes utilisées sur l'allure des profils spectraux et de concentrations, nous ne considérerons dans un premier temps que deux espèces chromophores.

Les deux profils spectraux obtenus par la méthode CAT en utilisant uniquement la contrainte de positivité sont représentées en **Figure 92(a₁)** et **(b₁)**. Cette Figure montre que d'autres contraintes doivent être appliquées car l'algorithme n'est pas capable de séparer correctement les informations spectrales.

Une contrainte supplémentaire a ainsi été ajoutée sous la forme d'une pénalité dans la fonction d'optimisation afin que l'algorithme puisse converger vers une solution dont le profil spectral présente un minimum à 225 nm. Pour cela, une valeur de seuil de coupure τ_1 a été introduite (définition en Annexe 9) afin d'éviter que le profil spectral présente un minimum égal à 0 pour une longueur d'onde de 225 nm (cette valeur de seuil de coupure est une valeur limite en dessous de laquelle la pénalité n'est plus appliquée).

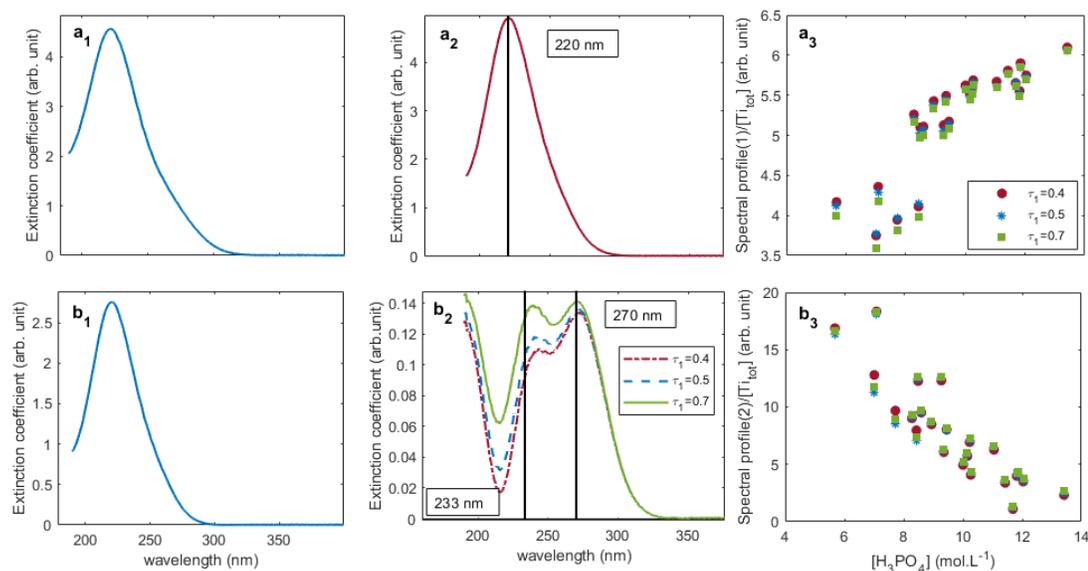


Figure 92 : Profils spectraux du **(a1-2)** premier et **(b1-2)** deuxième composant obtenus par la méthode CAT en utilisant soit **((a1) et (b1))** la contrainte de positivité sans pénalité, soit **((a2) et (b2))** la contrainte de positivité avec une pénalité d'absorbance à 225 nm sur le deuxième composant pour différentes valeurs de seuil de coupure τ . **((a3) et (b3))** Profils de concentrations obtenus avec la contrainte de positivité et la pénalité d'absorbance à 225 nm en variant la valeur de seuil de coupure.

Différentes valeurs de τ_1 ont été testées afin d'identifier la valeur qui permet d'obtenir un meilleur profil spectral à la fois différent de celui de l'espèce Ti^2 et relativement unimodal dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 220 et 350 nm. La **Figure 92(a2)** et la **Figure 92(b2)** montrent trois profils spectraux obtenus en fixant τ_1 à 0,4, 0,5 et 0,7. L'introduction de cette valeur de seuil de coupure permet d'obtenir des résultats bien plus probants. Le profil de la première espèce extraite par l'algorithme correspond à l'espèce Ti^2 (supposée majoritaire dans les gammes de concentrations considérées c'est-à-dire entre 5,7 et 13,4 mol.L⁻¹). Le maximum d'absorbance est atteint pour une valeur d'environ 220 nm. Le profil obtenu pour la deuxième espèce extraite est plus complexe. Il s'agit en réalité de la superposition des signaux attendus pour les espèces Ti^0 et Ti^1 . Dans la mesure où seules deux contributions sont considérées dans l'extraction de la **Figure 92**, il est tout à fait logique que le profil spectral soit un mélange de ces deux espèces minoritaires.

Le profil spectral semble présenter trois maximums : le premier à 270 nm (correspondant à l'espèce Ti^1), le second entre 230 et 250 nm (correspondant à l'espèce Ti^0) et le troisième inférieur à 195 nm non visible dans la gamme de longueur d'ondes considérée (probablement proche de 195 nm au vu de l'inflexion du profil spectral). Le pic entre 230 et 250 nm correspond à celui observé pour l'espèce Ti^0 associée au titane(IV) libre en solution acide selon notre étude. La variation de la

valeur de seuil de coupure τ_1 a une influence notable sur l'allure de ce profil spectral. Dans la mesure où la position du pic de l'espèce **Ti⁰** (à environ 235 nm) est proche de la position du pic de l'espèce **Ti²** (à 220 nm) lorsque la valeur de seuil de coupure est trop haute, une partie du signal correspondant à l'espèce **Ti²** est extraite dans la deuxième contribution, et réciproquement, une partie du signal correspondant à l'espèce **Ti⁰** est extraite dans la première contribution.

Les profils de concentrations obtenus par cette première analyse sont présentés dans la **Figure 92(a₃)** et la **Figure 92(b₃)**. On peut voir que la valeur de τ_1 n'a pas une grande influence sur l'allure de ces profils. Le profil de l'espèce **Ti²** (**Figure 92(a₃)**) montre que la fraction molaire de ce complexe augmente avec la concentration en acide phosphorique. De la même manière, les fractions molaires des espèces **Ti⁰** et **Ti¹** diminuent avec la concentration en acide phosphorique comme en témoigne la **Figure 92(b₃)**.

De manière plus avancée, il est possible de réaliser la décomposition en utilisant cette fois-ci trois chromophores. Comme précédemment, une optimisation a d'abord été réalisée en n'utilisant que la contrainte de positivité. Les résultats obtenus sont représentés en **Figure 93((a₁), (b₁) et (c₁))**. Pour cette optimisation, l'espèce **Ti¹** est cette fois-ci bien extraite dans la deuxième contribution (**Figure 93(b₁)**). Néanmoins, en utilisant seulement le critère de positivité, l'optimum trouvé par l'algorithme ne permet pas de différencier les espèces **Ti⁰** et **Ti²** dont les positions des maxima d'absorbance sont identiques.

Le pic de l'espèce **Ti⁰** est décalé de 10 à 15 nm vers les longueurs d'ondes plus grandes par rapport au pic de l'espèce **Ti²**. Ainsi, en considérant une largeur de pic similaire, l'absorbance à 200 nm de l'espèce **Ti⁰** devrait être bien inférieure à celle de l'espèce **Ti²**. De ce fait, une deuxième pénalité sur les profils spectraux est introduite pour une longueur d'onde de 195 nm (190 nm étant le minimum de la gamme de longueurs d'ondes considérées) afin de réduire la valeur d'extinction pour cette longueur d'onde du profil spectral de **Ti⁰**. Une deuxième valeur de seuil de coupure τ_2 est également incluse pour cette pénalité.

Différentes combinaisons des valeurs de seuil de coupure τ_1 et τ_2 ont été testées et les profils spectraux pour les trois espèces sont présentés dans la **Figure 93 ((a₂), (b₂) et (c₂))**. La variation de ces valeurs de seuil de coupure n'induit pas de changement sur le profil spectral de l'espèce **Ti²** (**Figure 93(a₂)**) qui présente toujours un pic à 220 nm en utilisant ces paramètres de décomposition spectrale.

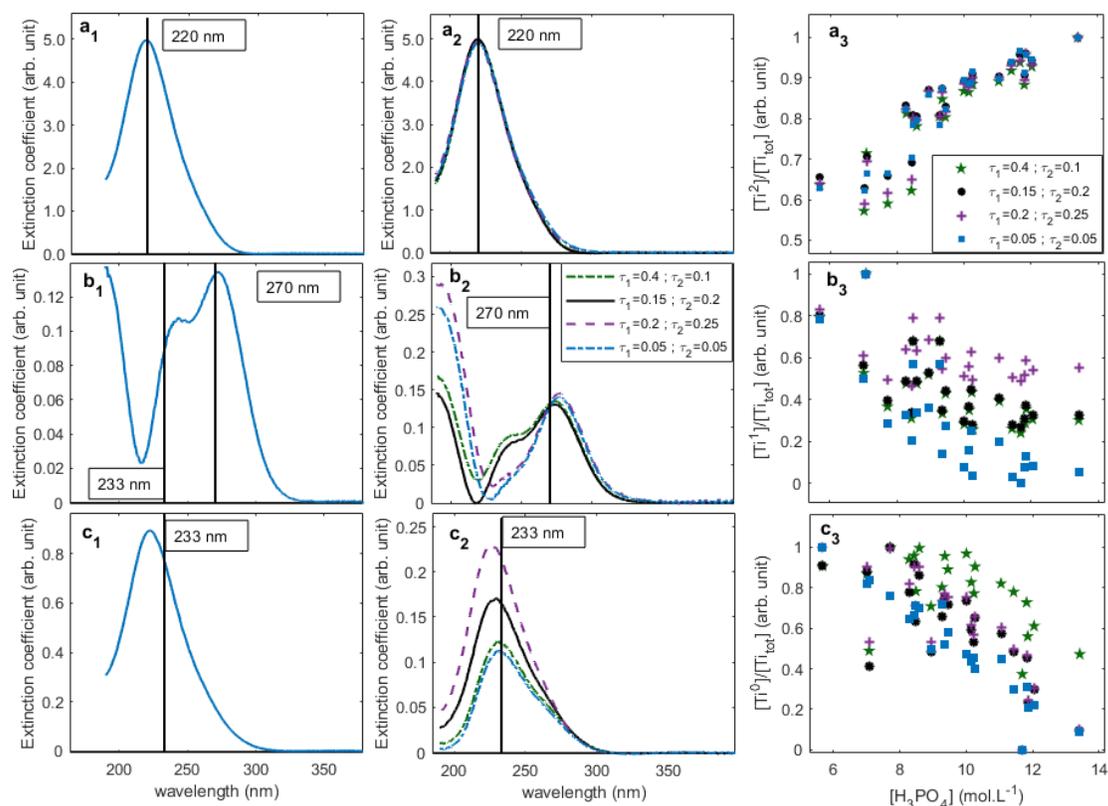


Figure 93 : Profils spectraux des premier (**(a1-2)**), deuxième (**(b1-2)**) et troisième (**(c1-2)**) composants obtenus par la méthode CAT en utilisant soit la contrainte de positivité en absence de pénalité (**(a1)**, **(b1)** et **(c1)**), soit la contrainte de positivité combinée avec des pénalités d'absorbance à 225 nm sur le deuxième composant et à 195 nm sur le troisième composant (**(a2)**, **(b2)** et **(c2)**) pour différentes valeurs de seuil de coupure τ_1 et τ_2 . Profils de concentrations obtenus avec la contrainte de positivité et les pénalités d'absorbance en variant les valeurs de seuil de coupure (**(a3)**, **(b3)** et **(c3)**).

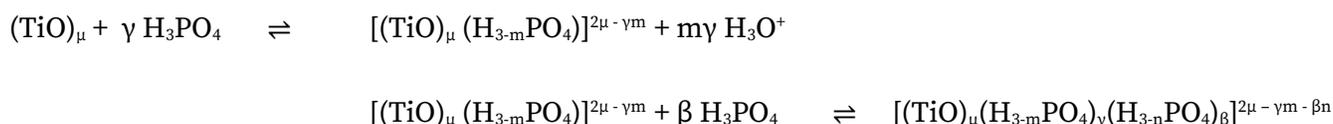
Pour l'espèce **Ti⁰** (**Figure 93(c2)**), la diminution de la valeur de τ_2 semble provoquer un léger décalage de la longueur d'onde du maximum du profil spectral. La variation des valeurs de seuil de coupure τ_1 et τ_2 a une influence notable sur l'allure du spectre de **Ti¹**. La combinaison $\tau_1=0,05$ et $\tau_2=0,05$ semble donner les meilleurs résultats. En effet, plus aucune contribution de l'espèce **Ti⁰** ne semble présente dans le profil spectral de **Ti¹**. Ces valeurs de seuils de coupure permettent également d'obtenir des profils de concentrations cohérents montrant une tendance claire lorsque la concentration en acide phosphorique augmente comme en témoignent les graphiques **(a3)**, **(b3)**, **(c3)** de la **Figure 93**. Cet effet est même visible sur le profil de concentration de l'espèce **Ti²** (**Figure 93(a3)**) pour lequel les valeurs de concentrations semblent moins dispersées.

Ces valeurs de seuil de coupures ont été déterminées empiriquement mais elles feront l'objet d'une optimisation conjointe afin de mieux prendre en compte leur influence. Cette méthode nous aura permis de trouver des profils spectraux cohérents pour chacun des trois complexes de titane(IV) notés **Ti⁰**, **Ti¹** et **Ti²**. Grâce à ces extractions les profils de concentration obtenus peuvent désormais être utilisés pour émettre des hypothèses sur les équilibres de complexation du titane(IV) par l'acide phosphorique.

1.3. Interprétation des profils de concentrations

Les profils de concentrations obtenus par la méthode CAT ont été interprétés grâce à des modèles d'équilibres chimiques de complexation.

Les résultats présentés dans la partie 3 du Chapitre 2 et partie 3 du Chapitre 3 concernent la structure des complexes de titane(IV) en solution et permettent de réduire le nombre d'équilibres de complexation envisageables tirées des réactions ci-dessous :



Dans ces équilibres généraux, notons que le degré de nucléarité μ est évolutif mais qu'il est ici fixé pour simplifier les notations.

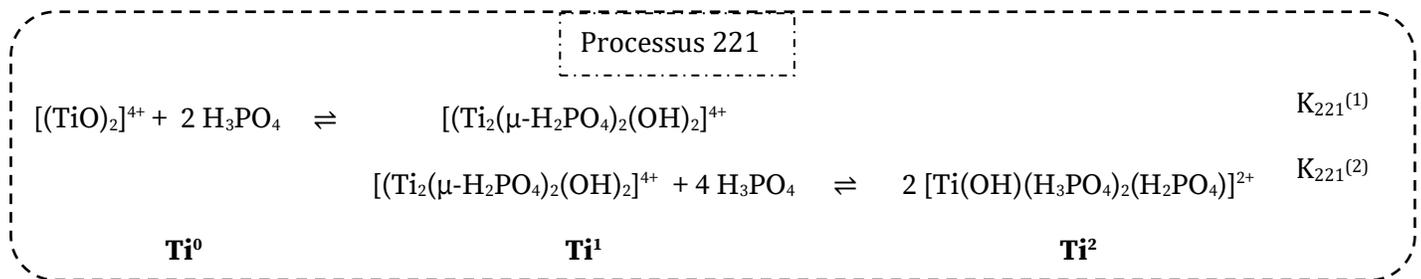
L'étude de la structure du complexe **Ti²** a permis de conclure que ce complexe était mononucléaire et que trois molécules d'acide phosphorique étaient présentes en sphère de coordination du titane(IV) (voir partie 3 du Chapitre 3).

Les hypothèses réalisées sur la structure du complexe **Ti¹** impliquent que ce complexe est dinucléaire avec, probablement, deux groupements dihydrogénophosphate réalisant des ponts entre les deux atomes de titane(IV).

Si l'on suit l'hypothèse émise dans la première partie de ce manuscrit qui indique que l'espèce **Ti⁰** observée à environ 235 nm dans les spectres UV-Visible (partie 2.2 du Chapitre 2) est en fait le titane(IV) libre, le degré de nucléarité de **Ti⁰** serait supérieur ou égal à deux.

Aucune information précise sur la charge portée par ces complexes, ni sur le nombre de groupements hydroxyle et de molécules d'eau coordonnées au titane(IV) n'a pu être tirée des différentes analyses réalisées lors de cette thèse.

Les différentes hypothèses structurales évoquées ci-dessus permettent d'écrire deux « processus » de complexation probables pour les espèces du titane(IV) dans les solutions d'acide phosphorique. Comme la forme moléculaire de l'acide phosphorique est largement majoritaire dans les milieux qui nous intéressent (5 à 13 mol.L⁻¹ H₃PO₄ environ), c'est cette forme que nous avons fait apparaître dans les réactions données ci-dessous.



$$K_{221}^{(1)} = \frac{(\text{Ti}^1)}{(\text{Ti}^0)(\text{H}_3\text{PO}_4)^2} \quad 4-1 \quad K_{221}^{(2)} = \frac{(\text{Ti}^2)^2}{(\text{Ti}^1)(\text{H}_3\text{PO}_4)^4} \quad 4-2$$

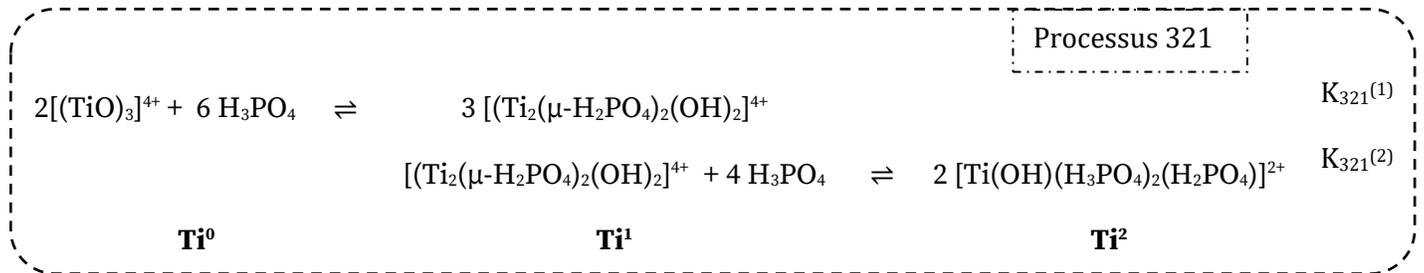
$$K_{221}^{(1)} = \frac{[\text{Ti}^1]}{[\text{Ti}^0][\text{H}_3\text{PO}_4]^2} \quad 4-3 \quad K_{221}^{(2)} = \frac{[\text{Ti}^2]^2}{[\text{Ti}^1][\text{H}_3\text{PO}_4]^4} \quad 4-4$$

Pour le premier processus appelé 221, l'espèce **Ti⁰** est considérée comme étant de degré de nucléarité 2. Les ponts oxo entre les atomes de titane(IV) sont remplacés par deux molécules d'acide phosphorique dissociées avec une constante d'équilibre $K_{221}^{(1)}$ (équation 4-1). La seconde étape consiste en une dissociation des ponts dihydrogénophosphate du complexe **Ti¹** pour former le complexe mononucléaire **Ti²**. Cette réaction fait intervenir quatre molécules d'acide phosphorique avec une constante d'équilibre $K_{221}^{(2)}$ comme exprimée dans l'équation 4-2.

Il est intéressant de souligner ici que le coefficient d'activité de la forme moléculaire de l'acide phosphorique varie beaucoup moins que celles des espèces ioniques lorsque la concentration totale de H₃PO₄ augmente^{254,255}. De plus, étant donné que les espèces du titane(IV) interviennent dans les constantes $K_{221}^{(1)}$ et $K_{221}^{(2)}$ par un rapport d'activité, on peut admettre que celui-ci varie moins que les activités elles-mêmes lorsque la concentration totale en H₃PO₄ augmente. Ainsi, nous avons choisi

de confondre ici l'activité de H_3PO_4 avec sa concentration, et le modèle développé ci-dessous s'appuiera sur les constantes apparentes $K_{221}^{(1)}$ et $K_{221}^{(2)}$ exprimées en termes de concentrations (Equations 4-3 et 4-4).

Le second processus appelé 321 fait intervenir du titane(IV) libre avec un degré de nucléarité de trois pour l'espèce Ti^0 . Les espèces Ti^1 et Ti^2 sont les mêmes que dans le premier processus et les constantes d'équilibre apparentes associées $K_{321}^{(1)}$ et $K_{321}^{(2)}$ sont exprimées dans les équations 4-5 et 4-6.



$$K_{321}^{(1)} = \frac{[Ti^1]^3}{[Ti^0]^2 [H_3PO_4]^6} \quad 4-5$$

$$K_{321}^{(2)} = \frac{[Ti^2]^2}{[Ti^1] [H_3PO_4]^4} \quad 4-6$$

A partir des équations des deux processus, un modèle numérique a été utilisé afin de prédire les concentrations de chacun des trois complexes pour n'importe quelles constantes d'équilibre apparentes. Un algorithme a ensuite été utilisé pour faire varier les constantes apparentes de complexation afin de trouver un optimum pour lequel les concentrations prédites par le modèle sont les plus proches de celles extraites par la méthode CAT. Les détails de cet algorithme développé au cours de cette thèse sous Matlab sont disponibles en Annexe 9.

Il est à noter que la méthode CAT ne permet d'obtenir les profils spectraux et les profils de concentrations qu'à une constante près. Une pré-optimisation a ainsi été réalisée pour déterminer les trois pré-facteurs correspondant à chaque espèce qui permettent d'obtenir de vraies concentrations. Cette pré-optimisation est simplement fondée sur un bilan de masse des complexes par rapport à la concentration totale en titane(IV). Bien entendu, ce bilan de masse va dépendre du degré de nucléarité des complexes choisis dans le modèle, et l'optimisation des pré-facteurs doit donc être réalisée pour chacun des processus de complexation envisagés.

Afin d'évaluer la qualité des ajustements des constantes d'équilibre apparentes du modèle numérique, nous avons choisi d'utiliser une forme normalisée du RMSD (Root Mean Squared Deviation pour racine de l'erreur quadratique moyenne). L'équation générale de cet indicateur de qualité d'ajustement est rappelée en Annexe 6.

Le **Tableau 26** rassemble les constantes d'équilibre apparentes évaluées pour les deux processus de complexation 221 et 321, ainsi que les erreurs relatives du modèle par rapport aux profils de concentrations extraits du jeu de données.

Les valeurs des erreurs quadratiques montrent que le modèle reposant sur le processus 221 reproduit mieux les valeurs de concentrations que celui basé sur le processus 321. Cela montre que l'espèce Ti^0 possède un degré de nucléarité strictement inférieur à 3. Le processus 221 est ainsi privilégié pour interpréter ces données de concentration.

Tableau 26 : Constantes d'équilibre apparentes obtenues par régression des profils de concentrations extraits du jeu de données pour les processus 221 et 321, et erreurs normalisées (NRMSD) pour chaque profil de concentration par rapport au modèle.

| Processus | Log(K ⁽¹⁾) | Log(K ⁽²⁾) | NRMSD Ti ² | NRMSD Ti ¹ | NRMSD Ti ⁰ |
|-----------|------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 221 | -2,5 | -4,2 | 0,29 | 0,20 | 0,23 |
| 321 | -9,8 | -4,3 | 0,35 | 0,21 | 0,31 |

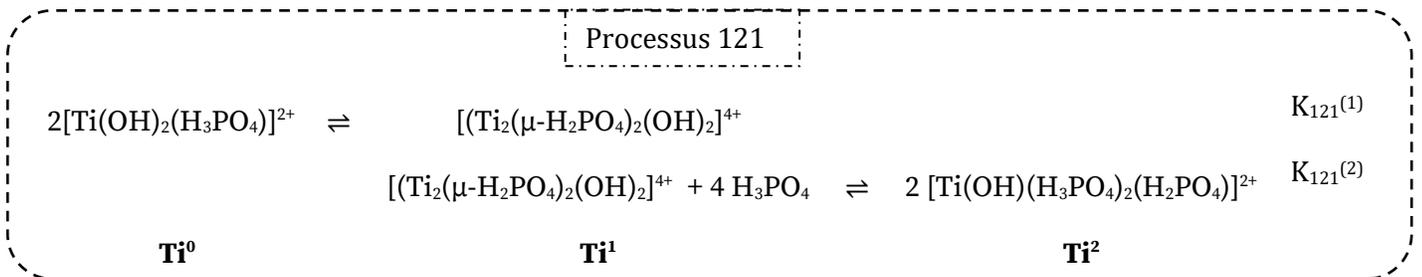
Nous avons modifié l'algorithme afin que les stœchiométries de complexation soient considérées comme des paramètres ajustables supplémentaires. De façon surprenante, cette modification de l'algorithme nous a permis d'observer que le coefficient γ correspondant au nombre de molécules d'acide phosphorique réagissant avec le complexe Ti^0 pour former le complexe Ti^1 converge vers une valeur proche de zéro.

Nous avons donc souhaité prendre en compte un processus hypothétique supplémentaire en conservant les hypothèses faites sur la nature des complexes Ti^2 et Ti^1 .

La particularité de ce nouveau processus réside dans la nature du complexe Ti^0 . Une longueur d'onde d'absorbance maximale similaire a été obtenue pour ce complexe et le titane(IV) libre. De plus, la spectroscopie RMN ³¹P a montré la présence de seulement deux déplacements chimiques principaux du phosphore. Ces deux hypothèses nous ont conduits, logiquement, à considérer que le complexe Ti^0 était le titane(IV) libre.

Cependant, la forme **Ti⁰** peut également être un complexe de titane(IV) formé avec des molécules d'acide phosphorique ou des ions hydrogénophosphate. Il se pourrait en effet que le pic de ce complexe **Ti⁰** soit confondu avec le pic de l'espèce **Ti²**. Ceci est par exemple le cas lorsque le mode de coordination du ligand phosphorique est équivalent dans ces deux espèces. Concernant la similitude de la position du pic observé en spectroscopie UV-Visible, celle-ci pourrait être purement fortuite.

Le nouveau processus de complexation appelé 121 propose, non pas un équilibre de complexation pour la première étape, mais une transformation du complexe mononucléaire **Ti⁰** en un complexe dinucléaire **Ti¹**, suivie d'une complexation pour aboutir à l'espèce **Ti²**, selon le schéma ci-dessous, avec la particularité que **Ti⁰** et **Ti¹** comporteraient chacun une molécule d'acide phosphorique (ou d'ion hydrogénophosphate) par atome de titane :



$$K_{121}^{(1)} = \frac{[\text{Ti}^1]}{[\text{Ti}^0]^2} \quad 4-7$$

$$K_{121}^{(2)} = \frac{[\text{Ti}^2]^2}{[\text{Ti}^1][\text{H}_3\text{PO}_4]^4} \quad 4-8$$

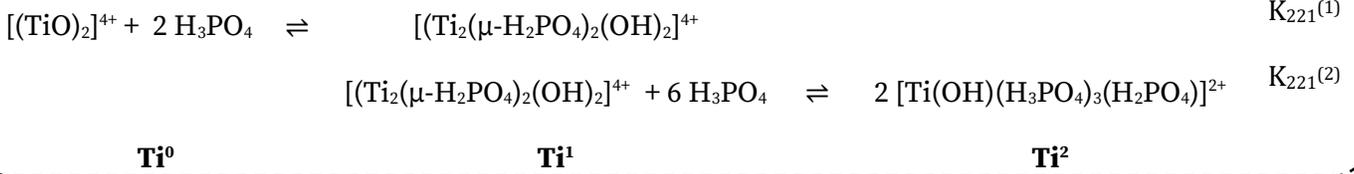
L'espèce **Ti⁰** sous la forme indiquée dans le processus 121, pourrait alors éventuellement correspondre au complexe $\text{TiO}(\text{H}_2\text{PO}_4)^+$ détecté par Ivanenko *et al.*⁶² dans l'acide phosphorique dilué (<2 mol.L⁻¹).

L'algorithme d'optimisation utilisé pour les processus 221 et 331 a été repris pour ce nouveau processus 121. Les résultats obtenus pour ce processus sont renseignés dans le **Tableau 27**. L'implémentation de ce processus permet de réduire les erreurs quadratiques normalisées du modèle de prédiction pour les trois profils de concentration.

La différence la plus notable est visible pour les espèces **Ti⁰** et **Ti²** avec une réduction respective des NRMSD de 0,23 à 0,12 et 0,29 à 0,19 par rapport au processus 221.

Notons le fait que les constantes évaluées pour le deuxième équilibre $K^{(2)}$ sont très proches pour les trois processus. Ceci s'explique par le fait que la deuxième étape de complexation (de Ti^1 à Ti^2) est équivalente dans les trois cas. L'influence d'un changement de la stœchiométrie de cet équilibre sur la qualité de la régression du modèle chimique a donc également été évaluée. Le **Tableau 27** rassemble les constantes d'équilibre apparentes évaluées et les NRMSD des trois espèces en prenant deux processus 121b et 221b similaires aux processus 121 et 221 cités plus haut.

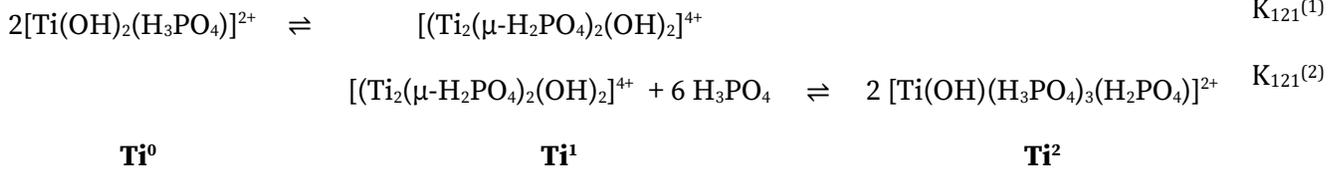
Processus 221b



$$K_{221}^{(1)} = \frac{[Ti^1]^2}{[Ti^0][H_3PO_4]^2} \quad 4-9$$

$$K_{221}^{(2)} = \frac{[Ti^2]^2}{[Ti^1][H_3PO_4]^6} \quad 4-10$$

Processus 121b



$$K_{121}^{(1)} = \frac{[Ti^1]}{[Ti^0]^2} \quad 4-11$$

$$K_{121}^{(2)} = \frac{[Ti^2]^2}{[Ti^1][H_3PO_4]^6} \quad 4-12$$

La différence réside dans le nombre de molécule d'acide phosphorique intervenant dans la complexation passant de 4 à 6. Le complexe **Ti²** présente ainsi, pour ces processus hypothétiques, 4 molécules d'acide phosphorique coordonnées au titane(IV).

On remarque que ces modèles présentent une meilleure reproduction des profils de concentrations extraits de la méthode chimiométrique pour les espèces **Ti²** et **Ti¹** par rapport aux processus 221 et 121, avec des NRMSD passant respectivement de 0,19 à 0,17 et de 0,18 à 0,14 pour les processus types 121 et 121b.

Tableau 27 : Constantes d'équilibre apparentes obtenues par régression des profils de concentrations extraits du jeu de données pour les processus 121, 121b et 221b, et erreur normalisée (NRMSD) pour chaque profil de concentrations par rapport au modèle.

| Processus | γ | β | Log(K ⁽¹⁾) | Log(K ⁽²⁾) | NRMSD | NRMSD | NMRSD |
|-----------|----------|---------|------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | | | | Ti² | Ti¹ | Ti⁰ |
| 121 | 0 | 4 | 1,8 | -4,1 | 0,19 | 0,18 | 0,12 |
| 121b | 0 | 6 | 1,8 | -6,1 | 0,17 | 0,14 | 0,15 |
| 221b | 2 | 6 | -2,5 | -6,1 | 0,3 | 0,14 | 0,3 |

Cette amélioration du modèle n'est pas significative pour la stœchiométrie à considérer mais elle pourrait s'expliquer par le changement d'activité de l'acide phosphorique avec l'augmentation de la concentration.

Grâce à l'ensemble de ces résultats, trois processus probables pour la spéciation du titane(IV) dans l'acide phosphorique concentré ont été identifiés : les processus 221, 121 et 121b.

Afin de s'affranchir de l'influence d'une détermination arbitraire des valeurs de seuil de coupures τ_1 et τ_2 pour l'extraction des profils de concentrations par la méthode chimiométrique, plusieurs optimisations finales ont été réalisées en faisant varier leurs valeurs.

Pour ce faire, une méthode d'optimisation emboîtée a été mise en place. Pour chaque optimisation effectuée par la méthode chimiométrique, la qualité de l'ajustement des profils de concentrations au modèle chimique a directement été ajoutée comme pénalité à la fonction d'optimisation. Grâce à cette méthode, les valeurs de seuil de coupure ont été optimisées de manière à avoir des profils de concentrations ayant une « réalité chimique ».

Cette optimisation a été réalisée pour les trois processus 221, 121 et 121b. La **Figure 94** montre les résultats obtenus pour les profils de concentrations extraits du jeu de données et les concentrations du modèle chimique.

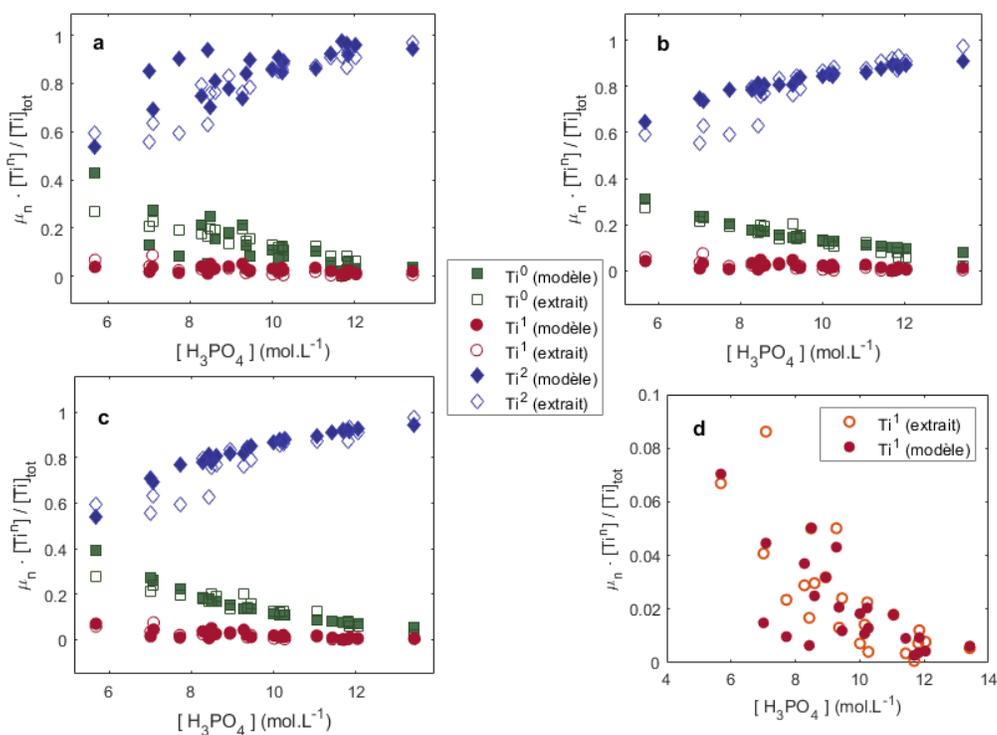


Figure 94 : Comparaison des profils de concentrations (multipliés par le degré de nucléarité de chaque complexe μ_n) extraits de l'analyse chimiométrique du jeu de données et des concentrations obtenues par les différents modèles issus des processus **(a)**221, **(b)** 121 et **(c)** et **(d)** 121b.

Le **Tableau 28** rassemble quant à lui les constantes d'équilibre apparentes obtenues par cette méthode ainsi que les indicateurs de la qualité des régressions NRMSD pour les trois profils de concentrations. Bien qu'une légère amélioration des ajustements du modèle soit visible, celle-ci n'est pas significative. Ceci s'observe également par les constantes d'équilibre qui ont très peu changé par rapport aux valeurs obtenues avec l'extraction de départ ($\tau_1=0,05$ et $\tau_2=0,05$).

La **Figure 94(d)** montre que pour le meilleur ajustement obtenu pour le profil de **Ti¹** (processus 121b), la dispersion des valeurs due aux différences de concentrations totales en titane(IV) est assez bien reproduite par le premier équilibre reposant uniquement sur une dimérisation de l'espèce **Ti⁰** déjà complexée par l'acide phosphorique ou ses formes dissociées (et non une complexation comme c'est le cas pour les processus 221 et 321).

Tableau 28 : Constantes d'équilibre apparentes optimisées lors de l'optimisation emboîtée des profils de concentrations extraits du jeu de données spectral, par les modèles reposant sur les équilibres 121, 121b et 221. Les résidus quadratiques normalisés pour les différentes espèces complexes sont rassemblés avec, en gras, les améliorations par rapport à ceux obtenus sans optimisation emboîtée.

| Processus | γ | β | $\log(K^{(1)})$ | $\log(K^{(2)})$ | NRMSD Ti² | NRMSD Ti¹ | NMRSD Ti⁰ |
|-----------|----------|---------|-----------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 121 | 0 | 4 | 1,6 | -4,1 | 0,18 | 0,18 | 0,12 |
| 121b | 0 | 6 | 1,7 | -6,0 | 0,17 | 0,14 | 0,14 |
| 221 | 2 | 4 | -2,6 | -4,2 | 0,29 | 0,20 | 0,23 |

L'analyse quantitative de ce jeu de données spectrales nous a ainsi permis de proposer des modèles d'équilibres chimiques qui reproduisent d'une manière cohérente les profils de concentrations extraits par la méthode chimiométrique. Trois processus possibles, avec des évolutions du degré de nucléarité et des stœchiométries différentes ont été identifiés, et les constantes d'équilibre apparentes associées à chacun de ces modèles ont pu être calculées.

Ces constantes d'équilibre ont été déterminées en négligeant en première approximation la variation de l'activité des espèces lorsque la concentration en acide phosphorique varie. Cette première approximation permet d'avoir une très bonne représentation de la répartition des espèces en solution en fonction de la concentration en acide phosphorique et des équilibres sous-jacents. En revanche, les constantes d'équilibre apparentes déterminées dans cette étude sont à prendre avec précaution car elles sont peu représentatives de la réalité du milieu étudié (acide phosphorique concentré).

Nous souhaitons dans le futur améliorer ce modèle en prenant en compte la variation de l'activité de l'acide phosphorique dans le calcul des constantes d'équilibre en utilisant des données disponibles dans la littérature^{28,98}. Cependant, la gamme de concentrations considérée dans la littérature est limitée et nécessite une extrapolation pour être représentative de la gamme de concentration plus large étudiée dans ce travail de thèse.

2. Étude de la cinétique des réactions de complexation par la méthode par blocage de flux

Pour obtenir une meilleure connaissance de la spéciation du titane(IV) dans les solutions d'acide phosphorique nous avons complété les travaux présentés dans les Chapitres précédents par une étude cinétique.

Pour ce faire, la méthode par blocage de flux couplée à la spectroscopie UV-Visible a été utilisée. Cette technique consiste à effectuer un mélange de deux solutions différentes dans un délai de temps très court grâce à l'utilisation de deux seringues dont la décharge est automatisée à un débit et un volume délivré connus. La solution obtenue après le mélange est maintenue dans une cellule et un signal, par exemple de fluorescence, de conductimétrie ou d'absorbance, est enregistré au cours du temps, généralement dans des délais courts (de l'ordre d'une seconde).

Dans le cadre de cette étude, l'objectif consistait à étudier l'influence du changement de concentration en acide phosphorique, et ainsi de l'évolution de la spéciation, sur le signal UV-Visible. Deux solutions contenant toutes deux 32 mmol.L^{-1} de titane(IV) dans de l'acide phosphorique dont la concentration est comprise entre $5,4$ et $12,7 \text{ mol.L}^{-1}$ sont introduites dans les seringues du dispositif afin de les mélanger.

De ce fait, aucune décroissance du signal liée à la dilution du titane(IV) n'aura lieu. Ainsi, seule l'évolution de la spéciation du titane(IV) au cours du temps sera observée suite à l'application d'un échelon de concentration (vers une concentration plus forte en H_3PO_4 pour la solution contenue dans l'une des seringues et inversement pour l'autre solution).

L'évolution de l'absorbance à 320 nm a ainsi été enregistrée après le mélange des deux solutions pour différentes proportions, avec un rapport R correspondant à la fraction volumique de la solution S1 dans le mélange.

La longueur d'onde de 320 nm a été choisie car elle permettait d'obtenir une bonne variation dans la gamme de sensibilité du détecteur, et ce, avec la cuvette de $1,5 \text{ mm}$ utilisée. Les spectres UV-Visible enregistrés pour des solutions à l'équilibre montrent que la transmittance d'une solution à 32 mmol.L^{-1} en Ti(IV) sur un chemin optique de $1,5 \text{ mm}$, n'est pas assez grande pour permettre une mesure suffisamment sensible pour des longueurs d'onde inférieures à 300 nm .

L'objectif de cette étude est double, d'une part appréhender l'échelle de temps pour atteindre l'état d'équilibre et par suite vérifier que la spéciation présentée dans les Chapitres précédents correspond bien à un état thermodynamique, à l'instar des données mentionnées dans les diagrammes de Pourbaix et, d'autre part, exploiter les signaux de la méthode par blocage de flux pour obtenir une modélisation prédictive des données cinétiques, une telle représentation pouvant être utile voire nécessaire pour prévoir l'état du système au cours des étapes transitoires rencontrées lors des opérations de purification (par exemple désextraction du titane(IV) par lavage dans une solution d'hydroxyde de sodium ou encore divergence incidentelle ou accidentelle de fonctionnement). Il est à souligner ici que la modélisation prend une place de plus en plus importante dans le pilotage des

procédés (la numérisation est une composante de la transition vers l'usine 5.0) et que la dynamique des procédés repose tout autant sur les propriétés cinétiques que thermodynamiques.

D'une manière générale, la modélisation de la cinétique des réactions chimiques trouve sa place entre deux extrêmes, soit une approche empirique conduisant souvent à une loi polynômiale fidèle mais sans fondement physique, soit une étude détaillée du processus réactionnel permettant d'établir des équations cinétiques visant à refléter la physique du système étudié. Naturellement, la seconde approche est préférable, mais elle demande souvent des études longues et difficiles ne permettant pas de trancher entre plusieurs processus, d'où un grand nombre de controverses dans la littérature (cela est particulièrement vrai pour les réactions d'extraction liquide-liquide pour lesquelles il n'est pas rare que deux groupes d'auteurs différents proposent pour un même système des processus différents et par conséquent des lois cinétiques différentes). D'une certaine manière, malgré la volonté d'établir un modèle physique rigoureux, les modèles cinétiques différents proposés pour un même système sont souvent, de fait, empreints d'empirisme.

Dans le présent travail, nous n'avons pas cherché à établir un processus détaillé de l'évolution de la spéciation sous l'application d'un échelon de concentration, car il s'agit d'un travail qui aurait pu constituer le sujet d'une thèse en soi. Inversement, une modélisation de type polynômial sans fondements physiques semblait trop limitée. Ainsi, un choix intermédiaire a été fait, celui de tester des lois cinétiques associées à des ordres de réactions physiquement possibles, mais non établis formellement. Les lois cinétiques et les paramètres associés qui conduisent à des résultats simulés en bon accord avec les données cinétiques expérimentales constituent un modèle, certes encore empreint d'empirisme, mais ayant néanmoins un fondement physique sous-jacent.

L'ensemble des signaux acquis lors de cette étude sont similaires à celui représenté en **Figure 95** obtenu pour une concentration finale de $8,9 \text{ mol.L}^{-1}$ en acide phosphorique. Une décroissance forte de l'absorbance est observée durant les premiers instants (environ 20 ms) selon une courbe dont la tangente dépend de la concentration finale en acide phosphorique. Passé ce délai, une rupture de cette décroissance a lieu puis un signal de décroissance pseudo-exponentiel est observé avec une valeur équilibrée atteinte à environ 2 secondes après le mélange.

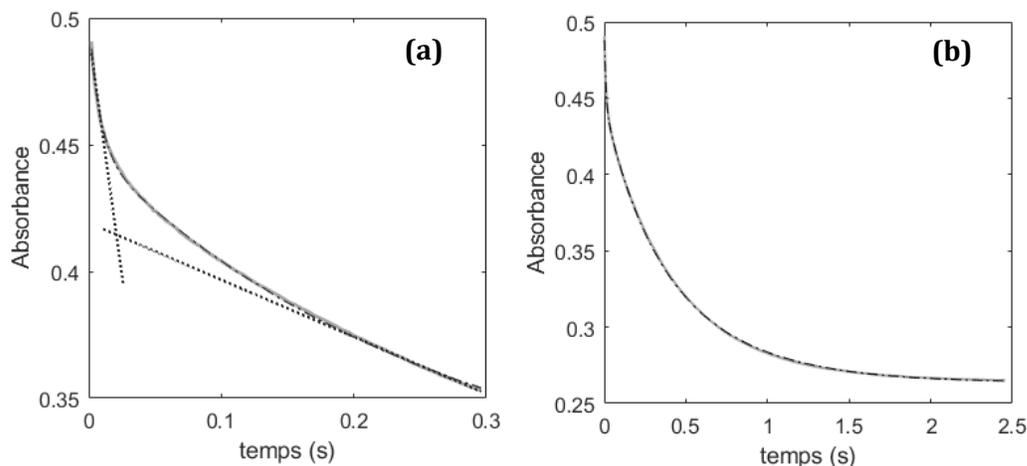


Figure 95 : Signaux de la méthode par blocage de flux (absorbance à 320 nm en fonction du temps) obtenus pour un mélange avec une concentration finale d'acide phosphorique de 8,9 mol.L⁻¹. (a) Mise en évidence du changement de régime à environ 20 ms (b) signal complet jusqu'à l'équilibre à environ 2 s.

Ces résultats montrent que la cinétique d'évolution de la spéciation à 25 °C sous la contrainte d'un échelon de concentration de H₃PO₄ est rapide. Cela permet de confirmer que les données mentionnées dans les Chapitres précédents sont bien des données à l'équilibre.

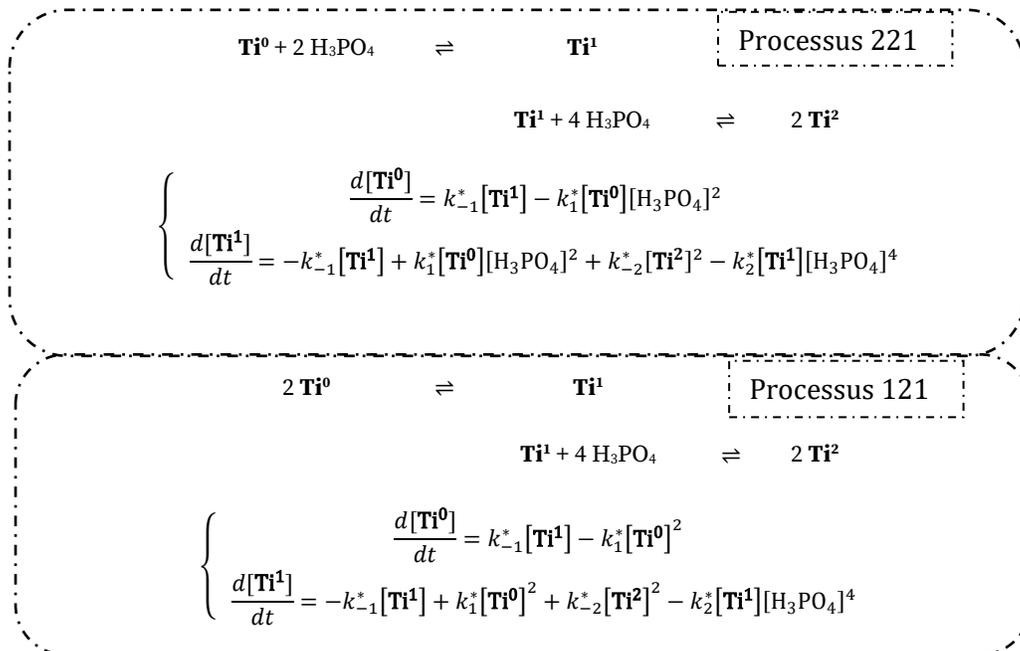
Concernant le second objectif de cette partie du travail, le modèle développé devra ainsi pouvoir reproduire fidèlement ces deux parties importantes du signal qui sont la signature de l'évolution du système chimique.

L'approche mathématique et numérique de la méthode développée dans cette thèse est détaillée en Annexe 10. Le principe de celle-ci est une résolution d'un système d'équations différentielles inspiré des éléments des processus réactionnels globaux cités précédemment en partie 1.3 de ce Chapitre qui permet de simuler l'évolution au cours du temps des trois espèces (**Ti⁰**, **Ti¹**, **Ti²**) en utilisant divers paramètres. La solution de ces équations différentielles est ensuite convertie en un signal d'absorbance en fonction du temps $A^{sim}(t)$. L'ajustement des paramètres d'entrée du modèle numérique sert ensuite à reproduire au mieux le signal enregistré par la méthode par blocage de flux $A^{StF}(t)$.

Les quatre premiers paramètres du modèle sont nommés k_1^* , k_{-1}^* , k_2^* et k_{-2}^* . Ceux-ci sont assimilables à des constantes de vitesses mais ces paramètres n'ont pas de réel sens physico-chimique puisque les équilibres envisagés dans ce modèle empirique ne sont pas des processus élémentaires. Trois autres paramètres sont utilisés qui correspondent aux coefficients d'extinctions des trois espèces complexes en solution $\epsilon^{320}(\mathbf{Ti}^0)$, $\epsilon^{320}(\mathbf{Ti}^1)$ et $\epsilon^{320}(\mathbf{Ti}^2)$.

Enfin, les concentrations des espèces \mathbf{Ti}^0 , \mathbf{Ti}^1 dans les solutions initiales des seringues sont calculées à partir des constantes apparentes d'équilibres évaluées dans la partie précédente pour chaque processus considéré en fonction de la concentration en acide phosphorique. Les valeurs initiales pour chaque essai sont donc calculées à partir des concentrations dans les seringues et du ratio. Des déviations à ces valeurs d'équilibre dans les solutions sont également ajustées par le modèle et constituent les quatre derniers paramètres appelés $\delta_{\text{eq}}(\mathbf{Ti}^0)_{S1}$, $\delta_{\text{eq}}(\mathbf{Ti}^0)_{S2}$, $\delta_{\text{eq}}(\mathbf{Ti}^1)_{S1}$, et $\delta_{\text{eq}}(\mathbf{Ti}^1)_{S2}$, bornés à 20% de la valeur initiale pour \mathbf{Ti}^0 et 50% pour \mathbf{Ti}^1 (incertitude importante pour les concentrations entre 5 et 8 mol.L⁻¹ comme montré en **Figure 94** de la partie précédente).

Les processus réactionnels globaux utilisés pour construire les équations du modèle sont les mêmes que ceux évoqués dans la partie 1.3. de ce Chapitre. Les optimisations ont été réalisées en premier lieu pour les processus 221 et 121 avec une stœchiométrie de 4 molécules d'acide phosphorique pour la seconde complexation. Dans cette approche, et afin d'observer une influence de cette stœchiométrie de complexation sur la modélisation des signaux de la méthode par blocage de flux, elle sera utilisée comme ordre global par rapport à l'acide phosphorique pour l'établissement des équations différentielles. De même, afin de modéliser l'influence de l'étape de changement de nucléarité sur le signal $A_{\text{simul}}(t)$, un ordre global par rapport à la concentration en \mathbf{Ti}^2 dans le processus 221, et par rapport à la concentration en \mathbf{Ti}^0 et \mathbf{Ti}^2 dans le processus 121 sont intégrés dans les équations différentielles, comme le montrent les encarts correspondants.



Il est évident que pour ces processus impliquant plusieurs échanges de ligands sur le titane(IV), le système d'équations cinétiques correspondant à une réalité physico-chimique (décomposition en processus élémentaire) serait bien plus complexe. Cependant, l'idée de ce travail est uniquement d'évaluer le processus et les ordres globaux associés les plus à même de reproduire le signal expérimental en utilisant un modèle simple. Il est d'ailleurs important de noter que pour établir un modèle cinétique, des constantes multiplicatives liées aux stœchiométries devraient être présentes dans les équations différentielles correspondantes. Pour le modèle considéré ici, ces constantes ont tout simplement été intégrées aux paramètres k_1^* , k_{-1}^* , k_2^* et k_{-2}^* .

Les résultats des optimisations pour les processus 221 et 121 sont présentés dans la **Figure 96(a)** et **(b)** avec un agrandissement des 50 ms suivant le mélange en **Figure 97(a)** et **(b)**. Ces Figures montrent que pour ces deux processus, le modèle permet une bonne reproduction des signaux obtenus expérimentalement. Les valeurs d'erreur quadratique normalisée (NRMSD) sont respectivement de 0,036 et 0,04 pour les processus 221 et 121. Il est intéressant de remarquer que le processus 221 permet de mieux reproduire la deuxième phase des signaux (de 50 à 2000 ms), tandis que le processus 121 permet de mieux reproduire la cinétique courte (< 50 ms).

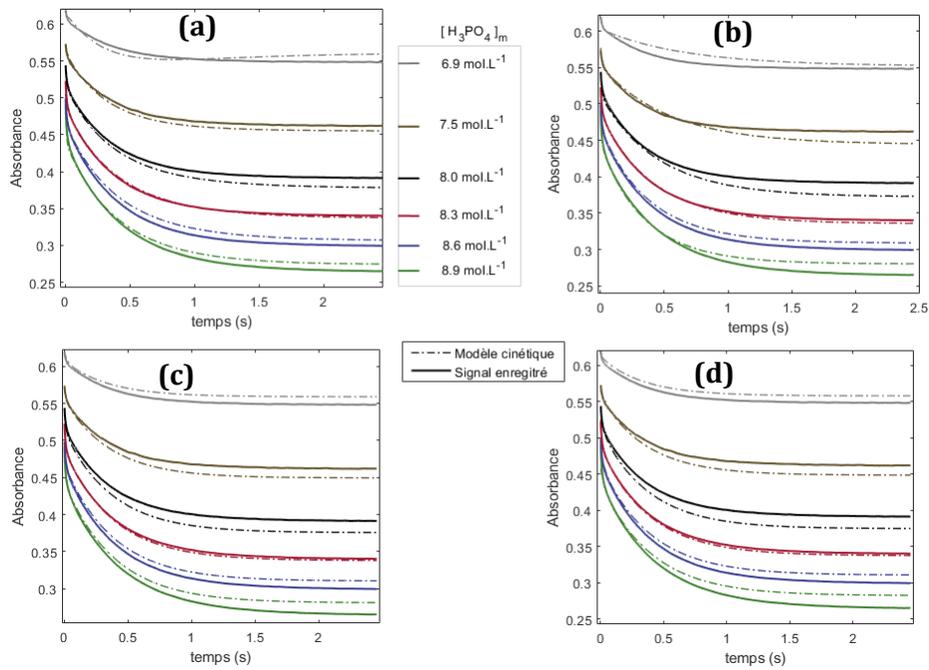


Figure 96 : Modélisation numérique des signaux de méthode par blocage des flux enregistrés pour différents rapports R de mélange. Les processus utilisés dans le modèle sont le (a) 221, (b) 121, (c) 121_p et (d) 121b_p.

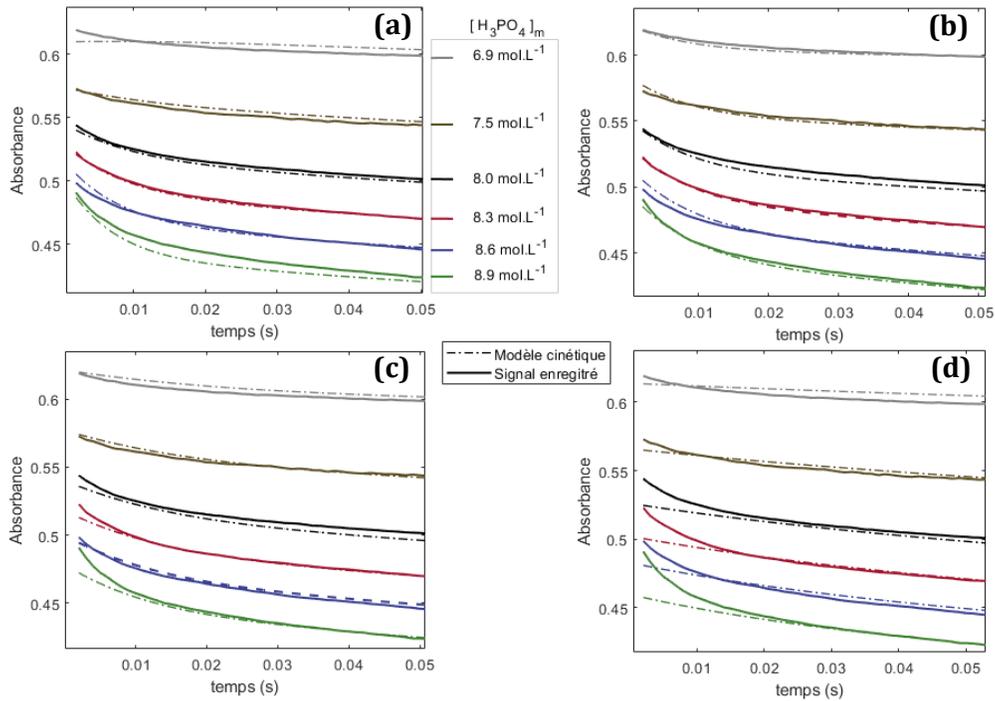
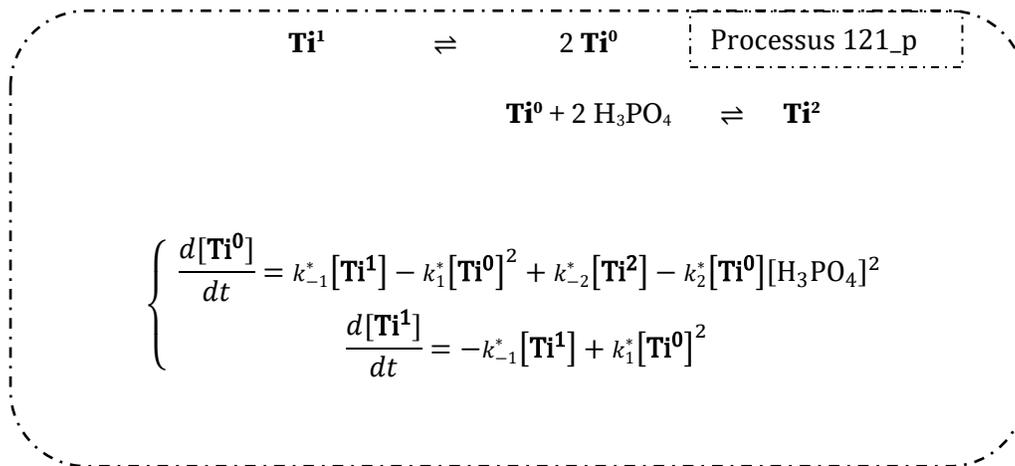


Figure 97 : Agrandissement des modélisations présentées en **Figure 96** pour les temps courts (0 – 50 ms).

Comme le deuxième processus envisagé (121) se fonde sur une transformation du complexe mononucléaire \mathbf{Ti}^0 en un complexe dinucléaire \mathbf{Ti}^1 , suivie d'une complexation pour aboutir à l'espèce \mathbf{Ti}^2 , il est possible que cette succession de réactions envisagée jusqu'à présent soit erronée. En effet, dans le processus 121, l'espèce \mathbf{Ti}^0 est mononucléaire et il est ainsi possible que cette espèce soit à la fois en équilibre de complexation avec l'espèce \mathbf{Ti}^2 et en équilibre de dimérisation avec l'espèce \mathbf{Ti}^1 . Cette indétermination ne peut pas être levée par une modélisation à l'équilibre telle que celle réalisée précédemment. Cependant, le modèle empirique peut être utilisé afin d'évaluer si un type de processus pourrait mieux reproduire les données expérimentales.

Ce processus correspondant à deux équilibres parallèles, appelé 121_p, est présenté ci-après, avec les équations différentielles utilisées pour construire le modèle empirique.



Les résultats d'optimisation obtenus par l'utilisation du processus 121_p sont présentés dans la **Figure 96(c)** et la **Figure 97(c)**. Une variation de la stœchiométrie a également été testée en considérant 3 molécules d'acide phosphorique au lieu de 2 pour l'étape de complexation (processus 121b_p). Les résultats pour ce quatrième et dernier processus sont présentés dans la **Figure 96(d)** et la **Figure 97(d)**.

Le modèle empirique dérivé des deux processus parallèles 121_p et 121b_p ne semble pas être approprié pour bien décrire le système comme en témoignent ces Figures. Les NRMSD calculés pour ces régressions sont respectivement de 0,047 et 0,056. Bien que la reproduction de la deuxième partie du signal (50-2000 ms) semble peu varier en fonction du modèle utilisé, le signal de méthode par blocage de flux dans les temps courts (<50 ms) est très mal reproduit pour les modèles 121_p et 121b_p qui ne présentent aucune rupture de pente.

L'ensemble des paramètres optimisés pour les quatre processus envisagés dans cette étude sont rassemblés dans le **Tableau 29**.

Il est intéressant de remarquer qu'une valeur de coefficient d'extinction de 1600 L.mol⁻¹.cm⁻¹ à 320 nm a pu être déterminée pour l'espèce **Ti¹** à partir de l'extraction des profils spectraux présentée dans la partie précédente. Les valeurs optimisées par le modèle empirique du coefficient d'extinction de **Ti¹** sont très proches. Ce résultat est d'autant plus intéressant qu'il s'agit de deux techniques différentes avec deux méthodes d'interprétations différentes.

Tableau 29 : Paramètres déterminés à partir des régressions du modèle cinétique sur les données de Stopped-Flow pour les différents processus considérés dans cette étude.

| Processus | k^*_1 | k^*_{-1} | k^*_2 | k^*_{-2} | ϵ_{Ti0} L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹ | ϵ_{Ti1} L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹ | ϵ_{Ti2} L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹ |
|-----------|---------------------|------------|----------------------|---------------------|---|---|---|
| 221 | 0,024 | 1,96 | 0,022 | 1,5 10 ² | 3,0 10 ² | 1,8 10 ³ | <10 ⁻² |
| 121 | 3,6 10 ³ | 71 | 1,2 10 ⁻³ | 8,4 | 1,0 10 ² | 1,9 10 ³ | < 10 ⁻² |
| 121_p | 3,4 10 ² | 2,2 | 1,0 | 8,2 | 1,1 10 ² | 1,4 10 ³ | < 10 ⁻² |
| 121b_p | 55 | 2,3 | 0,043 | 6,8 | 1,1 10 ² | 1,2 10 ³ | 15 |

Les régressions présentées jusqu'à présent ont été réalisées pour une gamme limitée de rapports de mélanges R. Le modèle empirique développé ici n'a pas permis de bien reproduire les signaux de méthode par blocage de flux obtenus pour des concentrations finales en acide phosphorique supérieures à 9,0 mol.L⁻¹. Ceci est probablement dû au changement d'activité du milieu et aux décroissances de l'absorbance importantes présentes pour les temps initiaux après le mélange (< 20 ms). Cependant, un ajustement des paramètres a été réalisé pour le processus 121 (voir **Figure 98**), qui a permis d'obtenir des résultats relativement satisfaisants (NRMSD de 0,024). Le **Tableau 29** montre également que les paramètres obtenus sont relativement proches de ceux optimisés pour les signaux de la **Figure 96**.

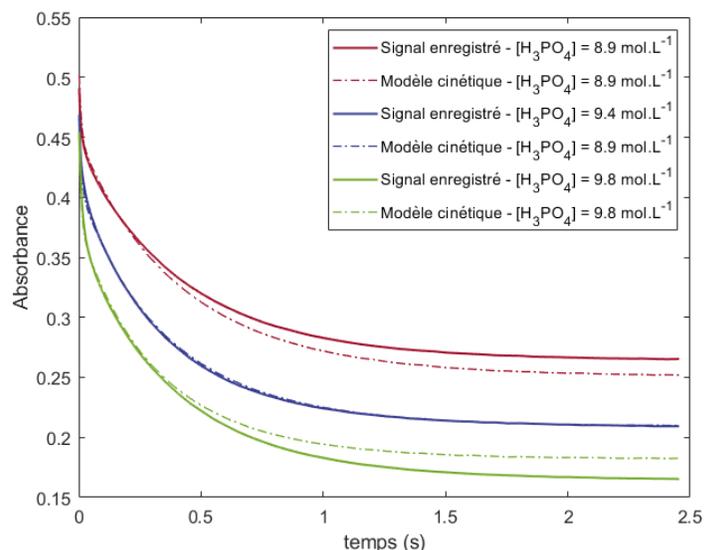


Figure 98 : Comparaison des signaux de méthode par blocage de flux obtenus pour des rapports R inférieurs à 1 (concentration en acide phosphorique supérieure à 9,0 mol.L⁻¹).

Tableau 30 : Paramètres déterminés à partir des ajustements du modèle empirique sur les données de méthode par blocage de flux pour les différents processus considérés dans cette étude.

| Processus | k_1^* | k_{-1}^* | k_2^* | k_{-2}^* | ϵ_{Ti0} | ϵ_{Ti1} | ϵ_{Ti2} |
|-----------|------------------|------------|---------------------|------------|------------------|------------------|------------------|
| 121 | $3,3 \cdot 10^3$ | 71 | $1,1 \cdot 10^{-3}$ | 6,2 | $< 10^{-2}$ | $2,5 \cdot 10^3$ | $< 10^{-2}$ |

3. Conclusion

Dans ce Chapitre, une étude quantitative de la spéciation du titane(IV) dans l'acide phosphorique a été réalisée. Deux techniques expérimentales différentes ont été utilisées pour caractériser cette spéciation. Un jeu de données spectrales de solutions à l'équilibre a pu être interprété grâce à l'utilisation d'un outil chimométrique et les profils de concentrations des trois espèces du titane(IV) ont été extraits. Un modèle numérique a été développé pour pouvoir formuler des hypothèses d'équilibres chimiques gouvernant la spéciation du titane(IV) à partir des profils de concentration. Ces informations ont pu être complétées par des données cinétiques acquises par la méthode par blocage de flux. Ainsi, il apparaît que la cinétique d'évolution de la spéciation du titane(IV) sous la contrainte d'un échelon de concentration de H₃PO₄ est rapide et un modèle cinétique compatible avec les équilibres chimiques établis auparavant est proposé. Celui-ci pourrait

s'avérer utile pour prévoir l'état du système au cours des étapes transitoires rencontrées lors des opérations de purification.

Plus précisément, l'ensemble de ces résultats nous permet de conclure à la présence d'un équilibre chimique entre l'espèce **Ti¹** et l'espèce **Ti²** du type :



Avec une stœchiométrie de complexation β égale à 4 ou 6. Différents éléments nous ont amené à reconsidérer la présence du titane(IV) libre en solution. En effet, selon les résultats obtenus par cette analyse quantitative, l'espèce **Ti⁰** pourrait en réalité être un complexe comprenant un groupement phosphate (ou une molécule d'acide phosphorique) en coordination du titane(IV). Un équilibre de dimérisation existerait entre **Ti⁰** et **Ti¹**:



Ce type d'équilibre serait en accord avec les informations sporadiques de la littérature concernant la spéciation du titane(IV) en milieu phosphorique dilué ($< 1\text{mol.L}^{-1}$) qui indiquent la prédominance d'un complexe monophosphaté (associé à une constante de stabilité à partir du $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ variant de $\log(\beta)=4$ à 10 selon les auteurs, voir partie 3 du Chapitre 1).

Deux constantes apparentes associées aux équilibres ont pu être déterminées à partir des profils de concentrations extraits du jeu de données. Ces constantes ont été évaluées en faisant l'hypothèse (forte) d'une activité constante de l'acide phosphorique avec augmentation de la concentration. De ce fait, elles nécessitent un affinement réalisable par l'intégration d'un modèle d'activité pour l'acide phosphorique, et éventuellement pour les complexes de titane(IV) en solution, dans l'algorithme développé lors de cette thèse.

Chapitre 5 Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était d'avoir une meilleure vision de la spéciation du titane(IV) dans l'acide phosphorique concentré. Le Chapitre 1 de ce manuscrit a permis de mettre en évidence la grande variété d'espèces complexes, et aquo-complexes de titane(IV) pouvant se former en milieu aqueux acide. La spéciation du titane(IV) libre (en l'absence de complexant) ne fait à ce jour pas l'objet d'un consensus, notamment du fait que certains auteurs ne considèrent pour cette spéciation que des espèces mononucléaires telles que le TiO^{2+} et le $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ (forme prédominante décrite par plusieurs études) et d'autres des espèces polynucléaires. Il existe une littérature fournie concernant la formation de complexes en présence d'anions inorganiques tels que les ions chlorure, fluorure, ou sulfate en milieu acide. Cette revue de la littérature a également permis de mettre en évidence l'intérêt de considérer la formation d'espèces complexes polynucléaires dans le modèle de spéciation de cette thèse, qui ont fait l'objet de nombreuses études durant la dernière décennie.

Enfin ce Chapitre 1 montre l'intérêt d'une telle étude de la spéciation du titane(IV) dans l'acide phosphorique par le manque de littérature concernant les espèces formées dans ce milieu, se limitant à la formation éventuelle d'un complexe de formule TiOHPO_4 présumé existant dans les solutions diluées d'acide phosphorique ($< 2 \text{ mol.L}^{-1}$).

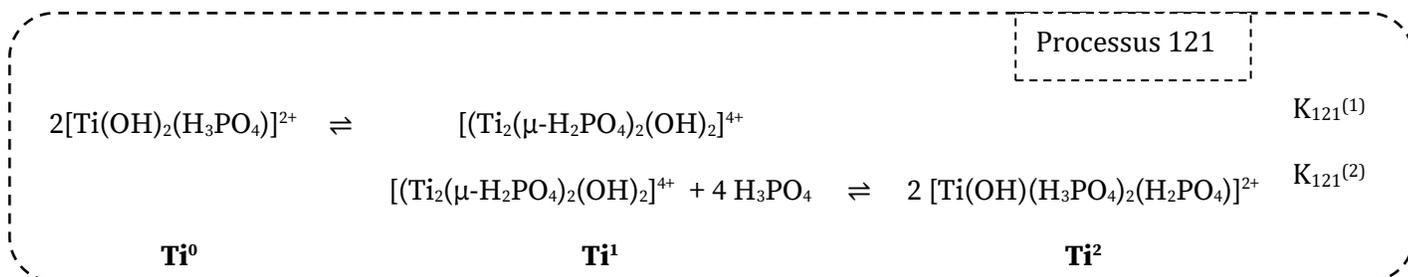
Dans le Chapitre 2, cette spéciation a dans un premier temps été abordée d'une manière qualitative par la caractérisation par spectroscopie UV-Visible et RMN ^{31}P de solutions synthétiques d'acide phosphorique contenant du titane(IV). Pour ces solutions, trois espèces principales ont été détectées : **Ti⁰** identifié dans ce Chapitre comme étant le titane(IV) libre, **Ti¹** une espèce intermédiaire formée dans un milieu moyennement concentré en acide phosphorique, et **Ti²** espèce prédominante en milieu phosphorique concentré. Une comparaison de la position du pic trouvé en UV-Visible pour le **Ti⁰**, avec des résultats de prédiction d'énergie d'excitation pour des espèces mononucléaires, dinucléaires et trinucléaires de titane(IV) (en l'absence de complexant) a permis de montrer la très probable formation d'espèces polynucléaires en solution acide.

Afin d'estimer le degré de nucléarité des espèces de titane(IV) dans l'acide phosphorique concentré ($8 - 13 \text{ mol.L}^{-1}$), des mesures de coefficients d'autodiffusion ont été réalisées à partir d'un pic RMN ^{31}P (déplacement chimique d'environ $-6,5 \text{ ppm}$) associé au complexe **Ti²**. Des calculs de dynamique moléculaire utilisant la DFTB ont permis d'estimer le rapport de coefficient d'autodiffusion d'une espèce mononucléaire et d'une espèce dinucléaire par rapport à l'acide phosphorique. La grande différence de rapport observée pour le complexe dinucléaire a permis de

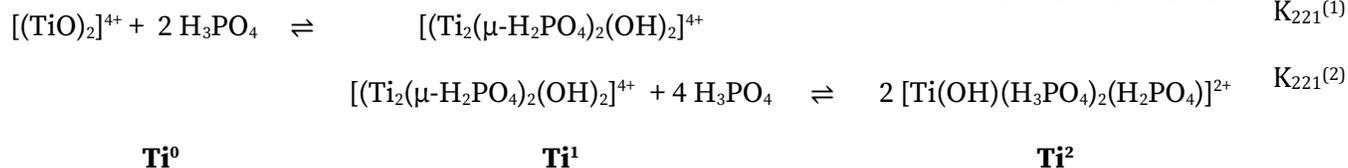
conclure à la mononucléarité du complexe **Ti²**. La mesure du coefficient d'autodiffusion de l'espèce **Ti¹** a permis de mettre en évidence son caractère dinucléaire, et le positionnement du pic RMN ³¹P lui étant associé (à environ -12 ppm) a permis de formuler l'hypothèse selon laquelle ce complexe serait formé de deux cations de titane(IV) liés par un double pont dihydrogénophosphate.

Les techniques utilisées pour les caractérisations de ce second Chapitre ne suffisent pas à pouvoir imaginer le nombre de molécules d'acide phosphorique coordonnées au titane(IV) dans ces complexes. La coordination du titane(IV) en solution a ainsi été étudiée par spectroscopie d'absorption des rayons X dont les résultats sont présentés dans le Chapitre 3. L'analyse de la région XANES a permis de montrer que dans ces solutions, le titane présentait bien un degré d'oxydation de +IV et une symétrie octaédrique. Il a également été possible de formuler l'hypothèse qu'une dissymétrie des liaisons était présente dans le complexe prédominant (**Ti²**). La région EXAFS, renseignant sur les distances interatomiques entre le titane(IV) et ses proches voisins (première et seconde couche) a été interprétée grâce à des simulations de dynamique moléculaire ab-initio (par DFT) qui ont permis d'obtenir des valeurs de référence pour les différentes longueurs de liaison du système. Grâce à ces résultats, il a été suggéré que le complexe **Ti²** avait pour formule $[\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_3\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

Enfin le Chapitre 4 présente une étude quantitative de la spéciation du titane(IV). Une analyse d'un jeu de données de spectroscopie UV-Visible par une méthode chimométrique a été réalisée pour extraire la répartition des trois complexes identifiés dans l'étude qualitative. L'ajustement des constantes de formation pour différents modèles d'équilibres chimiques fondés sur les hypothèses structurales décrites plus haut a permis de montrer la limite de validité de l'hypothèse selon laquelle l'espèce **Ti⁰** observée aux faibles concentrations en acide phosphorique correspond au titane(IV) libre. Deux processus généraux préférentiels pour les équilibres chimiques de formation de **Ti¹** et **Ti²** ont ainsi été formulés :



Processus 221



Cependant le processus 121 a permis un meilleur accord entre les concentrations simulées par le modèle et les concentrations des différentes espèces en solution extraites par la méthode chimométrique. L'utilisation de ce processus pour construire un modèle cinétique a également permis de mieux reproduire des données de méthode par blocage de flux concernant les équilibres de ces complexes par rapport au mécanisme 221.

Les résultats obtenus dans ce dernier Chapitre doivent être nuancés par le fait que pour les établir, l'évolution du coefficient d'activité des différentes espèces mises en jeu avec l'augmentation de la concentration apparente en acide phosphorique n'a pas été prise en compte.

De plus, le degré de protonation des molécules d'acide phosphorique (pouvant être présentes sous les formes dihydrogénophosphates et hydrogénophosphate en coordination du titane(IV)) n'est pas connu. La répartition de groupements hydroxyle et de molécules d'eau en sphère de coordination du titane(IV) est également une donnée manquante, qui peut amener le modèle utilisé pour reproduire les concentrations expérimentales à évoluer.

Il pourrait être intéressant d'étudier la variation des déplacements chimiques mesurés pour les complexes de titane(IV) par RMN ^{31}P par des calculs de DFT. On pourrait imaginer déterminer l'influence de la structure (longueur des liaisons P-O et O-H) et de l'interaction avec le solvant (nombre de liaisons Hydrogène) des molécules d'acide phosphorique coordonné avec le titane(IV) sur le déplacement chimique prédit. A partir de ces résultats, un état de protonation moyen des phosphates pourrait éventuellement être tiré par comparaison avec les résultats expérimentaux

Si l'ensemble de ces résultats apporte un éclairage sur la structure des formes complexes du titane(IV) en milieu phosphorique, et leurs répartitions en fonction de la concentration en acide phosphorique, il serait nécessaire de mener des investigations plus poussées pour comprendre les mécanismes responsables de la co-extraction du titane(IV) lors du procédé de purification de l'acide phosphorique.

La mesure des quantités de titane(IV) co-extraites à partir de solutions synthétiques en utilisant un solvant d'extraction proche de celui du procédé actuel de Prayon pourrait permettre de mettre en lumière un mécanisme de co-extraction en faisant un lien avec la répartition des espèces du titane(IV) trouvée par ce travail.

Bibliographie

- 1 Commission Européenne, Résilience des matières premières critiques: la voie à suivre pour un renforcement de la sécurité et de la durabilité, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/HTML/?uri=CELEX:52020DC0474&from=EN>, (accessed 29 November 2021).
- 2 A. Watti, M. Alnjar and A. Hammal, *Arab. J. Chem.*, 2016, **9**, 637–642.
- 3 *Phosphate Rock, Mineral Commodity Summaries*, U.S. Geological Survey, 2021.
- 4 International Fertilizer Association, 2020.
- 5 *Phosphate Rock Fact Sheet*, International Plant Nutrition Institute.
- 6 M. Chen and T. E. Graedel, *Glob. Environ. Change*, 2016, **36**, 139–152.
- 7 Agence Nationale de Sécurité Sanitaire, Alimentation, Environnement, Travail, Propositions de niveaux en cadmium dans les matières fertilisantes et supports de culture permettant de maîtriser la pollution des sols agricoles et la contamination des productions végétales, <https://www.anses.fr/fr/content/propositions-de-niveaux-en-cadmium-dans-les-mati%C3%A8res-fertilisantes-et-supports-de-culture>, (accessed 4 December 2021).
- 8 NF U42-001-1/A1, <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-u420011-a1/engrais-denominations-et-specifications-partie-1-engrais-mineraux-amendemen/fa192229/83234>, (accessed 4 December 2021).
- 9 R. A. Molins, *Phosphates in Food*, Routledge, Boca Raton, 2017.
- 10 R. H. Ellinger, *Phosphates as Food Ingredients*, CRC Press, Boca Raton, 2017.
- 11 E. Fuhrman, Phosphates: highly functional, hard to replace, <https://www.provisioneronline.com/gdpr-policy?url=https%3A%2F%2Fwww.provisioneronline.com%2Farticles%2F101323-phosphates-highly-functional-hard-to-replace>, (accessed 26 August 2021).
- 12 G. W. Shults, D. R. Russell and E. Wierbicki, *J. Food Sci.*, 1972, **37**, 860–864.
- 13 L. Lampila, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 2013, **1301**, 37–44.
- 14 Le Synpa - Les additifs alimentaires : Réglementation, <https://www.synpa.org/les-additifs-alimentaires-reglementation-2.php>, (accessed 3 December 2021).
- 15 A. Cooke, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 2017, **16**, 906–1021.
- 16 Convention, *Food Chemicals Codex*, US Pharmacopeia Conv, Rockville, 2009.
- 17 Base de données en ligne sur NGAA (additifs alimentaires), <https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/gsfa/fr/>, (accessed 24 November 2021).
- 18 Règlement (UE) no 231/2012 de la Commission du 9 mars 2012 établissant les spécifications des additifs alimentaires énumérés aux annexes II et III du règlement (CE) no 1333/2008 du Parlement européen et du Conseil, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=CELEX%3A02012R0231-20140414>, (accessed 24 November 2021).
- 19 Monographie du phosphate trisodique de la FAO, <https://www.fao.org/food/food-safety-quality/scientific-advice/jecfa/jecfa-additives/detail/fr/c/451/>, (accessed 24 November 2021).
- 20 E. W. Gottlieb, D. H. Retief and H. C. Jamison, *J. Prosthet. Dent.*, 1982, **48**, 48–51.
- 21 Y.-H. C. Chien, C.-C. Hu and C.-M. Yang, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, **165**, H3187.
- 22 *European Pharmacopoeia (Ph. Eur.) 10th Edition*, Council of Europe, Strasbourg, 2019.
- 23 *SEMI C2 - Specifications for Etchants*, Semiconductor Equipment & Materials International specification (SEMI), 2007.
- 24 B. G. Klugh, *Ind. Eng. Chem.*, 1932, **24**, 371–374.

- 25 F. Pereira, *Production d'acide phosphorique par attaque chlorhydrique de minerais phosphatés avec réduction des nuisances environnementales et récupération des terres rares en tant que sous-produits*, Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2003.
- 26 R. Kijkowska, D. Pawlowska-Kozinska, Z. Kowalski, M. Jodko and Z. Wzorek, *Separation and Purification Technology*, 2002, **28**, 197–205.
- 27 M. C. Assunção, *Etude physicochimique et formulation d'un nouveau solvant d'extraction pour la purification de l'acide phosphorique*, Thèse, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017.
- 28 S. Kouzbou, B. Gourich, F. Gros, C. Vial, F. Allam and Y. Stiriba, *Hydrometallurgy*, 2019, **188**, 222–247.
- 29 L. Hinojosa Reyes, I. Saucedo Medina, R. Navarro Mendoza, J. Revilla Vázquez, M. Avila Rodríguez and E. Guibal, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, **40**, 1422–1433.
- 30 A. Hannachi, D. Habaili, C. Chtara and A. Ratel, *Sep. Purif. Technol.*, 2007, **55**, 212–216.
- 31 E. P. Lokshin, O. A. Tareeva and I. R. Elizarova, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2013, **86**, 623–628.
- 32 D. Xu, J. Wan, D. Xu, T. Luo, Y. Zhong, X. Yang, L. Yang, Z. Zhang and X. Wang, *Can. J. Chem. Eng.*, 2020, **98**, 665–675.
- 33 J. Bessiere, M. Bruant, E. A. Jdid and P. Blazy, *Int. J. Miner. Process.*, 1986, **16**, 63–74.
- 34 J. Zieliński, M. Huculak-Mączka, M. Kaniewski, D. Nieweś, K. Hoffmann and J. Hoffmann, *Hydrometallurgy*, 2019, **190**, 105157.
- 35 H. M. H. Gad, N. S. Awwad, A. El-Khalafawy, A. a. M. Daifullah, S. A. El-Reefy and H. F. Aly, .
- 36 A. A. M. Daifullah, N. S. Awwad and S. A. El-Reefy, *Chem. Eng. Process.*, 2004, **43**, 193–201.
- 37 M. I. Amin, *J. Environ. Anal. Chem.*, 2020, **0**, 1–18.
- 38 A. A. El-Zahhar, M. M. Ali, A. M. Ahmed, M. E. Khalifa and E. M. Abdel-Bary, *Chem. Tech. Indian. J.*, 2015, **10**, 210–219.
- 39 H. Barrak, R. Ahmedi, P. Chevallier, A. M'nif, G. Laroche and A. H. Hamzaoui, *Sep. Purif. Technol.*, 2019, **222**, 145–151.
- 40 S. Wu, L. Wang, L. Zhao, P. Zhang, H. El-Shall, B. Moudgil, X. Huang and L. Zhang, *Chem. Eng. J.*, 2018, **335**, 774–800.
- 41 E. P. Lokshin, O. A. Tareeva and I. R. Elizarova, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2011, **84**, 773–781.
- 42 A. Chagnes and G. Cote, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2016, **34**, 577–578.
- 43 D. Beltrami, G. Cote, H. Mokhtari, B. Courtaud, B. A. Moyer and A. Chagnes, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 12002–12023.
- 44 S. Girgin, N. Acarkan and A. A. Sirkeci, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2002, **251**, 263–271.
- 45 M. C. Assuncao, G. Cote, M. Andre, H. Halleux and A. Chagnes, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 6922–6930.
- 46 A. Dartiguelongue, A. Chagnes, E. Provost, W. Fürst and G. Cote, *Hydrometallurgy*, 2016, **165**, 57–63.
- 47 M. Krea and H. Khalaf, *Hydrometallurgy*, 2000, **58**, 215–225.
- 48 F. J. Hurst and D. J. Crouse, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1974, **13**, 286–291.
- 49 M. I. Amin, M. M. Ali, H. M. Kamal, A. M. Youssef and M. A. Akl, *Hydrometallurgy*, 2010, **105**, 115–119.
- 50 F. Ruiz, A. Marcilla, A. M. Ancheta and J. A. Caro, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 1985, **3**, 331–343.
- 51 I. M. Ahmed, R. N. Ammanoeil, E. A. Saad and J. A. Daoud, *Period. Polytech. Chem. Eng.*, 2019, **63**, 122–129.
- 52 M. Alibrahim, *Period. Polytech. Chem. Eng.*, 2007, **51**, 39–42.
- 53 R. Hamdi and A. Hannachi, *J Chem Eng Process Technol.*, DOI:10.4172/2157-7048.1000134.
- 54 T. Sugimoto, X. Zhou and A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.*, 2002, **252**, 339–346.
- 55 A. Liberti, V. Chiantella and F. Corigliano, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1963, **25**, 415–427.
- 56 A. Pichavant, E. Provost, W. Fürst and J.-F. Hochepped, *J. Chem. Thermodyn.*, 2019, **131**, 184–191.
- 57 L. ciavatta, D. Ferri and G. Riccio, *Polyhedron*, 1985, **4**, 15–22.
- 58 V. A. Nazarenko, V. P. Antonovich and E. M. Nevskaya, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 71, **16**, 530.

- 59 K. Kozma, M. Wang, P. I. Molina, N. P. Martin, Z. Feng and M. Nyman, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 11086–11093.
- 60 H. Einaga, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1979, 1917–1919.
- 61 Y. Komatsu and H. Einaga, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1981, **43**, 2449–2454.
- 62 V. I. Ivanenko, I. A. Udalova, E. P. Lokshin and V. I. Kravtsov, *Russ. J. Electrochem.*, 2001, **37**, 530–535.
- 63 S. E. Ziemniak and E. P. Opalka, *Chem. Mater.*, 1993, **5**, 690–694.
- 64 P. Bhanja, S. Chatterjee, A. K. Patra and A. Bhaumik, *J. Colloid Interface Sci.*, 2018, **511**, 92–100.
- 65 W. Zhang, R. Koivula, E. Wiikinkoski, J. Xu, S. Hietala, J. Lehto and R. Harjula, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2017, **5**, 3103–3114.
- 66 C. Schmutz, P. Barboux, F. Ribot, F. Taulelle, M. Verdaguer and C. Fernandez-Lorenzo, *J. Non-Cryst. Solids*, 1994, **170**, 250–262.
- 67 T. Miyanaga, I. Watanabe and S. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1990, **63**, 3282–3287.
- 68 M. Graetzel and F. P. Rotzinger, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 2320–2321.
- 69 F. Baillon, E. Provost and W. Fürst, *J. Mol. Liq.*, 2008, **143**, 8–12.
- 70 W. Wang, Y. Liu, T. Xue, J. Li, D. Chen and T. Qi, *Chem. Eng. Sci.*, 2015, **134**, 196–204.
- 71 K. G. Knauss, M. J. Dibley, W. L. Bourcier and H. F. Shaw, *Appl. Geochemistry*, 2001, **16**, 1115–1128.
- 72 S. E. Ziemniak, M. E. Jones and K. E. S. Combs, *J. Solution. Chem.*, 1993, **22**, 601–623.
- 73 Y.-K. Choe, E. Tsuchida, K. Tokuda, J. Otsuka, Y. Saito, A. Masuno and H. Inoue, *AIP Adv.*, 2021, **11**, 035224.
- 74 E. Tsuchida, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2006, **75**, 054801.
- 75 X. Wang, S. Li, L. Zhao, C. Xu and J. Gao, *Chin. J. Chem. Eng.*, 2020, **28**, 532–540.
- 76 L. Labarrière, A. Moncomble and J.-P. Cornard, *RSC Adv.*, 2020, **10**, 35017–35030.
- 77 D. J. Thavilgadu, L. Labarrière, A. Moncomble and J.-P. Cornard, *Spectroc. Acta A*, 2020, **225**, 117492.
- 78 R. J. H. Clark, D. C. Bradley and P. Thornton, *The Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium : Pergamon Texts in Inorganic Chemistry*, Pergamon, 1973, vol. 19.
- 79 M. R. Earlam, in *The Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium : Pergamon Texts in Inorganic Chemistry*, eds. Z. Z. Fang, F. H. Froes and Y. Zhang, Elsevier, Pergamon., 1973, vol. 19, pp. 97–112.
- 80 W. Kroll, *Trans. Electrochem. Soc.*, 1940, **78**, 35.
- 81 P. C. Turner, A. D. Hartman, J. S. Hansen and S. J. Gerdemann, Low cost titanium—myth or reality, <https://www.osti.gov/biblio/899609>.
- 82 M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, 1974.
- 83 D. W. O’Sullivan and M. Tyree, *Int. J. Chem. Kinet.*, 2007, **39**, 457–461.
- 84 M. Mori, M. Shibata, E. Kyuno and S. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1956, **29**, 904–907.
- 85 G. Lütjering and J. C. Williams, *Titanium*, Springer, Berlin, 2003.
- 86 N. C. Baenziger and R. E. Rundle, *Acta Crystallogr.*, 1948, **1**, 274–274.
- 87 W. Klemm and E. Krose, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1947, **253**, 209–217.
- 88 P. Brand and H. Sackmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1963, **321**, 262–269.
- 89 K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1961, **309**, 266–275.
- 90 K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1965, **338**, 279–286.
- 91 H. G. Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1964, **76**, 353–353.
- 92 G. Natta, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1958, **8**, 589–611.
- 93 H. J. Goldschmidt, in *Interstitial Alloys*, ed. H. J. Goldschmidt, Butterworth-Heinemann, 1967, pp. 88–213.
- 94 L. E. Conroy and K. C. Park, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 459–463.
- 95 F. Hulliger, *Struct. Bond.*, 1968, 83–229.

- 96 H. Bestian, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1966, **5**, 908–908.
- 97 G. Oskam, A. Nellore, R. L. Penn and P. C. Searson, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 1734–1738.
- 98 Chengfa Jiang, *Chem. Eng. Sci.*, 1996, **51**, 689–693.
- 99 J.-P. Jolivet and M. Henry, *De la solution à l'oxyde - Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxyde*, EDP Sciences, Paris, 2012.
- 100 J. Schmidt and W. Vogelsberger, *J. Solution Chem.*, 2009, **38**, 1267–1282.
- 101 D. Lundberg and I. Persson, *J. Solution Chem.*, 2017, **46**, 476–487.
- 102 A. F. Redkin and G. V. Bondarenko, *J. Solution Chem.*, 2010, **39**, 1549–1561.
- 103 M. Aureliano, C. A. Ohlin, M. O. Vieira, M. P. M. Marques, W. H. Casey and L. A. E. B. de Carvalho, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 7391–7399.
- 104 I. Szilágyi, E. Königsberger and P. M. May, *Dalton Trans.*, 2009, 7717–7724.
- 105 V. P. Vasil'ev, P. N. Vorob'ev and I. L. Khodakovskii, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1974, **19**, 1481.
- 106 C. F. Baes and R. E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, Wiley-Interscience, New York, 1976.
- 107 Paul L. Brown and Christian Ekberg, in *Hydrolysis of Metal Ions*, John Wiley & Sons, Ltd, 2016, pp. 433–498.
- 108 P. Comba and A. Merbach, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 1315–1323.
- 109 E. V. Shkol'nikov, *Russ. J. Phys. Chem.*, 2016, **90**, 567–571.
- 110 H. C. Helgeson, *Am. J. Sci.*, 1969, **267**, 729–804.
- 111 B. I. Nabivanets and V. V. Lukachina, *Ukr. Khim. Zhur.*, 1964, **30**, 1123.
- 112 F. I. Lobanov, V. M. Savostina, I. V. Serzhenko and V. M. Peshkova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1969, **14**, 562.
- 113 M. W. Chase, J. L. Curnutt, H. Prophet, R. A. McDonald and A. N. Syverud, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1975, **4**, 1–176.
- 114 A. Testino, I. R. Bellobono, V. Buscaglia, C. Canevali, M. D'Arienzo, S. Polizzi, R. Scotti and F. Morazzoni, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 3564–3575.
- 115 J. van Sijl, N. L. Allan, G. R. Davies and W. van Westrenen, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, **74**, 2797–2810.
- 116 J. van Sijl, N. L. Allan, G. R. Davies and W. van Westrenen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 7371–7377.
- 117 M. Uudsemaa and T. Tamm, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **342**, 667–672.
- 118 F. P. Rotzinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 6760–6766.
- 119 C. W. Bock, G. D. Markham, A. K. Katz and J. P. Glusker, *Theor. Chem. Acc.*, 2006, **115**, 100–112.
- 120 V. Caglioti, L. Ciavatta and A. Liberti, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1960, **15**, 115–124.
- 121 G. H. Kelsall and D. J. Robbins, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.*, 1990, **283**, 135–157.
- 122 B. I. Nabivanets, *Ukr. Khim. Zhur.*, 1966, **32**, 886.
- 123 B. I. Nabivanets and L. N. Kudritskaya, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1967, **12**, 789.
- 124 H. Einaga and Y. Komatsu, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1981, **43**, 2443–2448.
- 125 I. Cservenyák, G. H. Kelsall and W. Wang, *Electrochim. Acta*, 1996, **41**, 563–572.
- 126 J. H. Yoe and A. Letcher. Jones, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1944, **16**, 111–115.
- 127 B. I. Nabivanets, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1962, **7**, 352.
- 128 I. Szilágyi, E. Königsberger and P. M. May, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 2200–2204.
- 129 A. K. Babko, E. A. Mazurenko and B. I. Nabivanets, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1969, **14**, 1091.
- 130 H. C. Helgeson, *J. Phys. Chem.*, 1967, **71**, 3121–3136.
- 131 L. Zhang, P. M. Grace and D.-W. Sun, *Dry. Technol.*, 2021, **0**, 1–10.
- 132 P. Panagiotidis, E. T. Kefalas, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, T. Mavromoustakos and A. Salifoglou, *Inorg. Chim. Acta*, 2008, **361**, 2210–2224.
- 133 Y.-F. Deng, Y.-Q. Jiang, Q.-M. Hong and Z.-H. Zhou, *Polyhedron*, 2007, **26**, 1561–1569.
- 134 J. M. Collins, R. Uppal, C. D. Incarvito and A. M. Valentine, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 3431–3440.
- 135 G. M. H. Van de Velde, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1977, **39**, 1357–1362.
- 136 H. S. Potdar, S. B. Deshpande and S. K. Date, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**, 2795–2797.

- 137 Sugiarto, S. Kazakami, K. Kawamoto and Y. Hayashi, *Inorg. Chim. Acta*, 2020, **509**, 119691.
- 138 A. M. Gorelov and A. P. Shtin, *Zh. Neorg. Khim.*, 1970, **15**, 3178.
- 139 I. V. Romanova, V. V. Strelko, A. I. Bortun and S. A. Khainakov, *Urk. Khim. Zh.*, 1997, **63**, 8.
- 140 A. M. Gorelov and A. P. Shtin, VINITI, Moscow, 1974.
- 141 D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics [M]*, CRC Press, Boca Raton, 1996.
- 142 J. Lu, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2009, **19**, 552–556.
- 143 P. A. Thomas, A. Baldwin, R. Dupree, P. Blaha, K. Schwarz, A. Samoson and Z. H. Gan, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 4324–4331.
- 144 P. A. Thomas, A. M. Glazer and B. E. Watts, *Acta Crystallogr. B*, 1990, **46**, 333–343.
- 145 A. M. K. Andersen, P. Norby and T. Vogt, *J. Solid State Chem.*, 1998, **140**, 266–271.
- 146 X. Xiang, X. Li, K. Chen, Y. Tang, M. Wan, X. Ding, L. Xue, W. Zhang and Y. Huang, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 18084–18090.
- 147 S. García-Granda, S. A. Khainakov, A. Espina, J. R. García, G. R. Castro, J. Rocha and L. Mafra, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 2630–2638.
- 148 S. Allulli, C. Ferragina, A. L. Ginestra, M. A. Massucci and N. Tomassini, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1977, **39**, 1043–1048.
- 149 G. Alberti, P. Cardini-Galli, U. Costantino and E. Torracca, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1967, **29**, 571–578.
- 150 A. Bortun, E. Jaimez, R. Llavona, J. R. Garcia and J. Rodriguez, *Mater. Res. Bull.*, 1995, **30**, 413–420.
- 151 R. Glaum and R. Gruehn, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.*, 1992, **198**, 41–48.
- 152 M. A. Salvadó, P. Pertierra, S. García-Granda, J. R. García, J. Rodríguez and M. T. Fernández-Díaz, *Acta Crystallogr. B*, 1996, **52**, 896–898.
- 153 J. García-Glez, Z. Amghouz, I. da Silva, C. O. Ania, J. B. Parra, C. Trobajo and S. García-Granda, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 2249–2251.
- 154 M. Trublet, O. Antzutkin, A.-C. Larsson, M. Maslova, N. Clayden, Luleå tekniska universitet, and Institutionen för samhällsbyggnad och naturresurser, *Titanium(IV) Phosphates The Next Generation of Wastewater Sorbents.*, 2018.
- 155 A. I. Bortun, L. N. Bortun, A. Clearfield, S. A. Khainakov, V. V. Strelko, V. N. Khryashevskii, A. P. Kvashenko and I. I. Voitko, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 1997, **15**, 515–532.
- 156 V. I. Ivanenko, E. P. Lokshin, R. I. Korneikov, S. V. Aksenova and V. T. Kalinnikov, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2008, **81**, 760–764.
- 157 M. Trublet, M. V. Maslova, D. Rusanova and O. N. Antzutkin, *Mater. Chem. Phys.*, 2016, **183**, 467–475.
- 158 E. P. Lokshin, V. I. Ivanenko, I. A. Udalova and V. T. Kalinnikov, *Radiochemistry*, 2003, **45**, 394–398.
- 159 M. V. Maslova and L. G. Gerasimova, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2011, **84**, 1–8.
- 160 M. V. Maslova, A. S. Chugunov, L. G. Gerasimova and N. V. Konovalova, *Radiochemistry*, 2013, **55**, 392–398.
- 161 M. V. Maslova, D. Rusanova, V. Naydenov, O. N. Antzutkin and L. G. Gerasimova, *J. Non-Cryst. Solids*, 2012, **358**, 2943–2950.
- 162 M. V. Maslova, D. Rusanova, V. Naydenov, O. N. Antzutkin and L. G. Gerasimova, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 11351–11360.
- 163 A. I. Bortun, JoséR. García, T. A. Budovitskaya, V. V. Strelko and J. Rodríguez, *Mater. Res. Bull.*, 1996, **31**, 487–496.
- 164 G. Zhang, C. Liu, D.-L. Long, L. Cronin, C.-H. Tung and Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 11097–11100.
- 165 G. Zhang, W. Li, C. Liu, J. Jia, C.-H. Tung and Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 66–69.
- 166 G. Zhang, J. Hou, C.-H. Tung and Y. Wang, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 3212–3214.
- 167 G. Zhang, J. Hou, M. Li, C.-H. Tung and Y. Wang, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 4704–4709.
- 168 W. Wu, G. Zhang, J. Zhang, G. Wang, C.-H. Tung and Y. Wang, *Chem. Eng. J.*, 2021, **404**, 126433.

- 169 W. Liu, C. Liu, W. Wu, G. Zhang, J. Zhang, C.-H. Tung and Y. Wang, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 5957–5964.
- 170 B. F. G. Johnson, M. C. Klunduk, T. J. O’Connell, C. McIntosh and J. Ridland, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 1553–1555.
- 171 T. J. Boyle, T. M. Alam, C. J. Tafoya and B. L. Scott, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 5588–5594.
- 172 C. Liu, J. Hu, F. Zhu, J. Zhan, L. Du, C.-H. Tung and Y. Wang, *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 14843–14849.
- 173 X. Fan, H. Fu, M.-Y. Gao, L. Zhang and J. Zhang, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 13353–13359.
- 174 N. Li, S.-Q. Zhao, X.-R. Ding, X.-Y. Hu, Q.-K. Zhang, G.-D. Zou and Y. Fan, *Inorg. Chem. Commun.*, 2021, **130**, 108681.
- 175 T. Krämer, F. Tuna and S. D. Pike, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 6886–6898.
- 176 Q.-R. Ding, G.-L. Xu, J. Zhang and L. Zhang, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 4030–4033.
- 177 P.-Y. Liu, L.-N. Cui, L. Yang, X.-P. Shu, Q.-Y. Zhu and J. Dai, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 12360–12363.
- 178 U. Schubert, M. Bendova, M. Czakler, C. Maurer and C. Visinescu, *Monatsh. Chem.*, 2020, **151**, 1697–1703.
- 179 S. S. Passadis, M. G. Papanikolaou, A. Elliott, C. G. Tsiafoulis, A. C. Tshipis, A. D. Keramidis, H. N. Miras and T. A. Kabanos, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 18345–18357.
- 180 M. Czakler, C. Artner and U. Schubert, *New J. Chem.*, 2018, **42**, 12098–12103.
- 181 X.-X. Liu, S. Chen, W.-H. Fang, L. Zhang and J. Zhang, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 7267–7273.
- 182 H.-T. Lv, Y. Cui, G.-D. Zou, N. Li, P. Yang and Y. Fan, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 14044–14048.
- 183 Y. Zhang, F. de Azambuja and T. N. Parac-Vogt, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, **438**, 213886.
- 184 U. Schubert, *Chem. Eur. J.*, 2021, **27**, 11239–11256.
- 185 I. Ryumae and M. Tanaka, *Bunseki Kagaku*, 2014, **63**, 581–592.
- 186 A. Pichavant, *Coprécipitation d’oxydes mixtes de titane et d’étain en solution aqueuse*, Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2015.
- 187 X. Fan, J. Wang, K. Wu, L. Zhang and J. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 1320–1323.
- 188 L. Mangold, H. Halleux, S. Leclerc, A. Moncomble, G. Cote and A. Chagnes, *RSC Adv.*, 2021, **11**, 27059–27073.
- 189 D. F. C. Morris, J. D. MacCarthy and R. J. Newton, *Electrochim. Acta*, 1978, **23**, 1383–1386.
- 190 L. Rao and G. Tian, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 964–970.
- 191 P. D. Bernardo, P. Zanonato, L. Rao, A. Bismondo and F. Endrizzi, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 9101–9105.
- 192 L. Rao and G. Tian, *J. Chem. Thermodyn.*, 2008, **40**, 1001–1006.
- 193 S. E. Rizk, M. I. Aly and J. A. Daoud, *Sep. Sci. Technol.*, 2017, **52**, 1206–1215.
- 194 K. Takamura and T. Matsumoto, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 690–696.
- 195 B. G. Ershov and N. M. Panich, *Spectroc. Acta A*, 2018, **188**, 179–182.
- 196 S. Boumendil, J.-P. Cornard, M. Sekkal-Rahal and A. Moncomble, *Chem. Phys. Lett.*, 2015, **636**, 39–45.
- 197 E. R. Malinowski, *Anal. Chem.*, 1977, **49**, 612–617.
- 198 B. Messnaoui and T. Bounahmidi, *Fluid Phase Equilib.*, 2005, **237**, 77–85.
- 199 A. Dartiguelongue, E. Provost, A. Chagnes, G. Cote and W. Fürst, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2016, **34**, 241–259.
- 200 J.-P. Melchior, K.-D. Kreuer and J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **19**, 587–600.
- 201 A. Mikalčiūtė and L. Vilčiauskas, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, **23**, 6213–6224.
- 202 L. Vilčiauskas, M. E. Tuckerman, G. Bester, S. J. Paddison and K.-D. Kreuer, *Nat. Chem.*, 2012, **4**, 461–466.
- 203 E. O. Stejskal and J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 288–292.
- 204 J. Hutter, M. Iannuzzi, F. Schiffmann and J. VandeVondele, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol.*, 2014, **4**, 15–25.

- 205 T. D. Kühne, M. Iannuzzi, M. Del Ben, V. V. Rybkin, P. Seewald, F. Stein, T. Laino, R. Z. Khaliullin, O. Schütt, F. Schiffmann, D. Golze, J. Wilhelm, S. Chulkov, M. H. Bani-Hashemian, V. Weber, U. Borštnik, M. Taillefumier, A. S. Jakobovits, A. Lazzaro, H. Pabst, T. Müller, R. Schade, M. Guidon, S. Andermatt, N. Holmberg, G. K. Schenter, A. Hehn, A. Bussy, F. Belleflamme, G. Tabacchi, A. Glöß, M. Lass, I. Bethune, C. J. Mundy, C. Plessl, M. Watkins, J. VandeVondele, M. Krack and J. Hutter, *J. Chem. Phys.*, 2020, **152**, 194103.
- 206 L. Verlet, *Phys. Rev.*, 1967, **159**, 98–103.
- 207 M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai and G. Seifert, *Phys. Rev. B*, 1998, **58**, 7260–7268.
- 208 M. Elstner, Q. Cui, P. Muni, E. Kaxiras, T. Frauenheim and M. Karplus, *J. Comput. Chem.*, 2003, **24**, 565–581.
- 209 M. Vlassa and A. Bende, *Chem. Phys.*, 2015, **457**, 152–159.
- 210 P. Goyal, M. Elstner and Q. Cui, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 6790–6805.
- 211 A. W. Sakti, Y. Nishimura and H. Nakai, *J. Phys. Chem. B*, 2017, **121**, 1362–1371.
- 212 T. H. Choi, R. Liang, C. M. Maupin and G. A. Voth, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 5165–5179.
- 213 J. Frenzel, A. F. Oliveira, N. Jardillier, T. Heine and G. Seifert, *Semi-relativistic, self-consistent charge Slater-Koster tables for density-functional based tight-binding (DFTB) for materials science simulations*, Dresden, 2009.
- 214 R. Luschtinetz, J. Frenzel, T. Milek and G. Seifert, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 5730–5740.
- 215 I. V. Fedorova, M. G. Kiselev and L. P. Safonova, *Russ. J. Phys. Chem.*, 2011, **85**, 1917–1922.
- 216 R. H. Tromp, S. H. Spieser and G. W. Neilson, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 2145–2150.
- 217 I. Persson, M. Trublet and W. Klysubun, *J. Phys. Chem. A*, 2018, **122**, 7413–7420.
- 218 K. L. Elmore, C. M. Mason and J. H. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 2528–2532.
- 219 D. Beltrami, F. Mercier-Bion, G. Cote, H. Mokhtari, B. Courtaud, E. Simoni and A. Chagnes, *J. Mol. Liq.*, 2014, **190**, 42–49.
- 220 M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulations of liquids*, Oxford Science Publications, Oxford, 1987.
- 221 N. H. Williamson, M. Nydén and M. Röding, *J. Magn. Reson.*, 2016, **267**, 54–62.
- 222 I. Llorens, P. L. Solari, B. Sitaud, R. Bes, S. Cammelli, H. Hermange, G. Othmane, S. Safi, P. Moisy, S. Wahu, C. Bresson, M. L. Schlegel, D. Menut, J.-L. Bechade, P. Martin, J.-L. Hazemann, O. Proux and C. D. Auwer, *Radiochim. Acta*, 2014, **102**, 957–972.
- 223 B. Sitaud, P. L. Solari, S. Schlutig, I. Llorens and H. Hermange, *J. Nucl. Mater.*, 2012, **425**, 238–243.
- 224 R. C. Nelson and J. T. Miller, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, **2**, 461–470.
- 225 J. E. Penner-Hann, X-ray Absorption Spectroscopy, http://websites.umich.edu/~jphgroup/XAS_Course/CCC2_XAS.pdf, (accessed 7 December 2021).
- 226 R. Sarangi, Introduction to X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES), https://www-ssl.slac.stanford.edu/conferences/workshops/srxas2011/presentations/Sarangi_XANES_2011.pdf, (accessed 7 December 2021).
- 227 M. Newville, *Fundamentals of XAFS*, Consortium for Advanced Radiation Sources, Université de Chicago, 2004.
- 228 B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, 2005, **12**, 537–541.
- 229 P. M. Doyle, A. J. Berry, P. F. Schofield and J. F. W. Mosselmans, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2016, **187**, 294–310.
- 230 G. S. Henderson, F. M. F. de Groot and B. J. A. Moulton, *Rev. Mineral. Geochem.*, 2014, **78**, 75–138.
- 231 M. J. Krawczynski, S. R. Sutton, T. L. Grove and M. Newville, Titanium oxidation state and coordination in the lunar high-titanium glass source mantle., <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2009LPI....40.2164K/abstract>.
- 232 F. Farges, G. E. Brown and J. J. Rehr, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, **60**, 3023–3038.
- 233 F. Farges, G. E. Brown and J. J. Rehr, *Phys. Rev. B*, 1997, **56**, 1809–1819.

- 234 D. Cabaret, A. Bordage, A. Juhin, M. Arfaoui and E. Gaudry, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 5619–5633.
- 235 T. C. Rossi, D. Grolimund, M. Nachtegaal, O. Cannelli, G. F. Mancini, C. Bacellar, D. Kinschel, J. R. Rouxel, N. Ohannessian, D. Pergolesi, T. Lippert and M. Chergui, *Phys. Rev. B*, 2019, **100**, 245207.
- 236 G. Lundgren, *Arkiv. Kemi.*, 1956, **10**, 397.
- 237 C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785–789.
- 238 A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, **38**, 3098–3100.
- 239 G. Lippert, J. Hutter and M. Parinello, *Mol. Phys.*, 1997, **92**, 477–488.
- 240 J. VandeVondele, M. Krack, F. Mohamed, M. Parrinello, T. Chassaing and J. Hutter, *Comput. Phys. Commun.*, 2005, **167**, 103–128.
- 241 S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter, *Phys. Rev. B*, 1996, **54**, 1703–1710.
- 242 C. Hartwigsen, S. Goedecker and J. Hutter, *Phys. Rev. B*, 1998, **58**, 3641–3662.
- 243 M. Krack, *Theor. Chem. Acc.*, 2005, **114**, 145–152.
- 244 A. Elyahyaoui, S. Bouhlassa, M. Hussonnois, L. Brillard and R. Guillaumont, *J. Less Common. Met.*, 1987, **135**, 147–160.
- 245 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
- 246 C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6158–6170.
- 247 R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 650–654.
- 248 A. D. McLean and G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 5639–5648.
- 249 P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Theoret. Chim. Acta*, 1973, **28**, 213–222.
- 250 C. A. Ashley and S. Doniach, *Phys. Rev. B*, 1975, **11**, 1279–1288.
- 251 B. Ravel, in *X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd, 2016, pp. 281–302.
- 252 E. Stern, *J. Synchrotron Rad.*, 2001, **8**, 49–54.
- 253 G. Meinrath and S. Lis, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2001, **369**, 124–133.
- 254 C. Louis and J. Bessière, *Can. J. Chem.*, 1986, **64**, 608–614.
- 255 C. Louis and J. Bessiere, *Can. J. Chem.*, 1985, **63**, 908–916.
- 256 F. A. Deorsola and D. Vallauri, *J. Mater. Sci.*, 2008, **43**, 3274–3278.
- 257 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision*, 2009.
- 258 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman and D. J. Fox, *Gaussian 16 Revision C.01*, 2016.
- 259 M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 43–54.
- 260 J. Tomasi, B. Mennucci and R. Cammi, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 2999–3094.

- 261 R. L. Martin, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 4775–4777.
- 262 F. London, *J. Phys. Radium*, 1937, **8**, 397–409.
- 263 R. McWeeny, *Phys. Rev.*, 1962, **126**, 1028–1034.
- 264 R. Ditchfield, *Mol. Phys.*, 1974, **27**, 789–807.
- 265 K. Wolinski, J. F. Hinton and P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 8251–8260.
- 266 J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith and M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 5497–5509.
- 267 M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek and G. R. Hutchison, *J. Cheminform.*, 2012, **4**, 17.
- 268 POV-Team, *The persistence of vision raytracer Pty. Ltd. POV-Ray 3.7*, 2013.
- 269 K. Momma and F. Izumi, *J Appl Cryst*, 2011, **44**, 1272–1276.
- 270 L. Martínez, R. Andrade, E. G. Birgin and J. M. Martínez, *J. Comput. Chem.*, 2009, **30**, 2157–2164.
- 271 U. Borštnik, J. VandeVondele, V. Weber and J. Hutter, *Parallel Comput.*, 2014, **40**, 47–58.
- 272 J. Hutter, M. Iannuzzi, F. Schiffmann and J. VandeVondele, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol.*, 2014, **4**, 15–25.
- 273 O. Schütt, P. Messmer, J. Hutter and J. VandeVondele, in *Electronic Structure Calculations on Graphics Processing Units*, John Wiley & Sons, Ltd, 2016, pp. 173–190.
- 274 M. Frigo and S. G. Johnson, *Proceedings of the IEEE*, 2005, **93**, 216–231.
- 275 G. Seifert, D. Porezag and Th. Frauenheim, *Int. J. Quantum Chem.*, 1996, **58**, 185–192.
- 276 D. Porezag, Th. Frauenheim, Th. Köhler, G. Seifert and R. Kaschner, *Phys. Rev. B*, 1995, **51**, 12947–12957.
- 277 L. Zhechkov, T. Heine, S. Patchkovskii, G. Seifert and H. A. Duarte, *J. Chem. Theory Comput.*, 2005, **1**, 841–847.
- 278 J. VandeVondele and J. Hutter, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 4365–4369.
- 279 R. H. Byrd, P. Lu, J. Nocedal and C. Zhu, *SIAM J. Sci. Comput.*, 1995, **16**, 1190–1208.
- 280 G. Bussi, D. Donadio and M. Parrinello, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 014101.
- 281 J. Kolafa, *J. Comput. Chem.*, 2004, **25**, 335–342.
- 282 S. Pack, *J. Chemom.*, 1991, **5**, 545–545.
- 283 P. W. Yendle and H. J. H. MacFie, *J. Chemom.*, 1989, **3**, 589–600.
- 284 M. Meloun, J. Čapek, P. Mikšík and R. G. Brereton, *Analytica Chimica Acta*, 2000, **423**, 51–68.
- 285 J. M. Chambers, W. S. Cleveland, B. Kleiner and P. A. Tukey, *Graphical Methods for Data Analysis*, Chapman and Hall - CRC, 2018.
- 286 S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 154104.
- 287 S. Grimme, S. Ehrlich and L. Goerigk, *J. Comput. Chem.*, 2011, **32**, 1456–1465.
- 288 G. Meinrath, S. Lis and U. Böhme, *J. Alloys Compd.*, 2006, **408–412**, 962–969.
- 289 S. Lis, S. But and G. Meinrath, *J. Alloys Compd.*, 2006, **408–412**, 958–961.
- 290 S. Lis, G. Meinrath, Z. Glaty and M. Kubicki, *Inorg. Chim. Acta*, 2010, **363**, 3847–3855.
- 291 G. Meinrath and S. Lis, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, **372**, 333–340.
- 292 J. A. Nelder and R. Mead, *Comput. J.*, 1965, **7**, 308–313.
- 293 J. R. Dormand and P. J. Prince, *J. Comp. Appl. Math.*, 1980, **6**, 19–26.
- 294 L. F. Shampine and M. W. Reichelt, *SIAM J. Sci. Comput.*, 1997, **18**, 1–22.

Annexe 1 Monographie de l'organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture contenant les spécifications pour le phosphate trisodique¹⁹.

TRISODIUM PHOSPHATE

Prepared at the 19th JECFA (1975), published in NMRS 55B (1976) and in FNP 52 (1992). Metals and arsenic specifications revised at the 59th JECFA (2002). A group MTDI of 70 mg/kg bw, as phosphorus from all food sources, was established at the 26th JECFA (1982).

| | |
|----------------------------|---|
| SYNONYMS | Tribasic sodium phosphate, sodium phosphate; INS No. 339(iii) |
| DEFINITION | |
| Chemical names | Trisodium orthophosphate, trisodium phosphate, trisodium monophosphate |
| C.A.S. number | 7601-54-9 |
| Chemical formula | Anhydrous: Na_3PO_4 Hydrated: $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ |
| Formula weight | Anhydrous: 163.94 |
| Assay | Anhydrous, hemihydrate and monohydrate: Not less than 97.0% calculated on the dried basis Dodecahydrate: Not less than 92.0% calculated on the ignited basis |
| DESCRIPTION | White odourless crystals, granules or a crystalline powder; hydrated forms available include hemi- and monohydrates, hexahydrate, octahydrate, decahydrate and dodecahydrate; the dodecahydrate contains 1/4 mol of sodium hydroxide. |
| FUNCTIONAL USES | Buffer, sequestrant, emulsion stabilizer |
| CHARACTERISTICS | |
| IDENTIFICATION | |
| <u>Solubility</u> (Vol. 4) | Freely soluble in water; insoluble in ethanol |
| <u>pH</u> (Vol. 4) | 11.5 - 12.5 (1 in 100 soln) |

Test for sodium To 5 ml of a 1 in 20 solution of the sample add 1 ml of acetic acid TS and 1 ml of uranyl zinc acetate TS. A yellow crystalline precipitate is formed within a few min.

Test for phosphate To 5 ml of a 1 in 100 solution of the sample add 1 ml of concentrated nitric acid and 5 ml of ammonium molybdate TS and warm. A bright canary-yellow precipitate is obtained.

Test for orthophosphate Dissolve 0.1 g of the sample in 10 ml water, acidify slightly with dilute acetic acid TS, and add 1 ml of silver nitrate TS. A yellow precipitate is formed.

PURITY

Loss on ignition (Vol. 4) Anhydrous: Not more than 2% (120°, 2 h, then 800°, 30 min)
Monohydrate: Not more than 11% (120°, 2 h, then 800°, 30 min)
Dodecahydrate: 45-58% (120°, 2 h, then 800°, 30 min)

Water insoluble substances
(Vol. 4) Not more than 0.2%

Fluoride (Vol. 4) Not more than 50 mg/kg (Method I or III)

Arsenic (Vol. 4) Not more than 3 mg/kg (Method II)

Lead (Vol. 4) Not more than 4 mg/kg
Determine using an atomic absorption technique appropriate to the specified level. The selection of sample size and method of sample preparation may be based on the principles of the method described in Volume 4, "Instrumental Methods."

METHOD OF ASSAY

Dissolve an accurately weighed quantity of the sample, equivalent to between 5.5 and 6 g of anhydrous Na_3PO_4 , in 40 ml of water in a 400-ml beaker, and add 100 ml of 1 N hydrochloric acid. Pass a stream of carbon dioxide-free air, in fine bubbles, through the solution for 30 min to expel carbon dioxide, covering the beaker loosely to prevent loss by spraying. Wash the cover and sides of the beaker with a few ml of water, and place the electrodes of a suitable pH meter in the solution. Titrate the solution with 1 N sodium hydroxide to the inflection point occurring at about pH 4, then calculate the volume (A) of 1 N hydrochloric acid consumed. Protect the solution from absorbing carbon dioxide from the air, and continue the titration with 1 N sodium hydroxide until the inflection point occurring at about pH 8.8 is reached. Calculate the volume (B) of 1 N sodium hydroxide consumed in the titration. When (A) is equal to, greater than, 2(B), each ml of the volume (B) of 1 N sodium hydroxide is equivalent to 163.9 mg of Na_3PO_4 . When (A) is less than 2(B), each ml of the volume (A) - (B) of 1 N sodium hydroxide is equivalent to 163.9 mg of Na_3PO_4 .

Annexe 2 Procédures générales de préparation et caractérisation élémentaire des solutions d'acide phosphorique contenant du titane(IV) (issue de l'article dans RSC Advances : Mangold *et al.*¹⁸⁸).

Preparation of titanium hydroxide

All work was carried under a fume hood. Orthotitanic acid (H_4TiO_4) used to prepare a mother solution of various Ti(IV) was obtained as follows. A volume of 5 mL of titanium tetraisopropoxide (Sigma Aldrich, purity=97%) was added dropwise to 25 mL of ethanol (Carlo Erba, 96%) at 0 °C under constant stirring. A white precipitate of orthotitanic acid was formed immediately after ethanol addition²⁵⁶. Afterwards, a mixture of 25 mL ethanol (Carlo Erba, 96%) and 3 mL of deionized water cooled at 0 °C (resistance=18.2 Ω) was then added to the orthotitanic acid suspension. After 1h of agitation in an ice bath, the suspension was filtered under vacuum by means of a fritted glass filter (cat. 4). The solid was dried for 1h under vacuum at room temperature (the solid was regularly triturated during drying). A white powder (~3 g) of titanium hydroxide was obtained.

Dissolution of titanium(IV) in nitric acid

All work was carried under a fume hood. Approximately 0.3 g of the orthotitanic acid was dispersed in 10 mL of 0.73 mol L⁻¹ nitric acid prepared by dilution of 65%(vol.) nitric acid (analytical grade, Merck) in deionized water. After 24h under agitation, orthotitanic acid was almost completely dissolved in nitric acid. In order to complete the dissolution, 20 mL of 0.73 mol L⁻¹ nitric acid was added again. Residual insoluble powder of orthotitanic acid was removed by filtration under vacuum with a fritted glass filter (cat. 4). The turbid solution was then filtered using an Acrodisc Supor syringe filter containing a PES membrane (porosity= 0.2 μm , Pall) previously conditioned by using 0.73 mol L⁻¹ nitric acid. The titanium concentration in the filtrate was determined by using an Agilent Microwave-Plasma Atomic Emission Spectrometer (see below). Titanium concentration was found to be equal to 2.3 g L⁻¹.

Dissolution of titanium(IV) in phosphoric acid

All work was carried under a fume hood. Approximately 2.7 g of orthotitanic acid was added under agitation to 30 mL of 85% (weight) phosphoric acid (Sigma-Aldrich). After one night of agitation, a small amount of deionized water was added to decrease the viscosity. The suspension was filtered under vacuum with fritted glass filter (Cat. 4) previously conditioned with deionized

water^d. Titanium concentration in the filtrate was determined by using the Agilent Microwave-Plasma Atomic Emission Spectrometer (the filtrate was still slightly turbid). The titanium(IV) concentration was found to be equal to 8.0 g L⁻¹.

Potentiometric titrations

The nitric acid concentration in the diluted nitric acid stock solution was determined by potentiometry with 0.1 mol L⁻¹ sodium hydroxide (VWR, AVS Titrimorm, ±0.2%). The pH-meter used for the potentiometric titration was a pHenomenal pH 1100L (VWR) equipped with a pHenomenal pH electrode. The pH electrode was calibrated by using two buffer solutions at pH=4 and pH=7 (VWR, AVS Titrimorm). The concentrations of phosphoric acid in the stock solution and in the titanium mother solutions were also determined by potentiometry with a fresh solution of 0.1 mol L⁻¹ sodium hydroxide (Merck, EMPROVE Expert ±2.5%). The same pH-meter and the same electrode were used but three buffer solutions at pH=4, pH=7 and pH=9 (VWR, AVS Titrimorm), respectively, were used to calibrate the pH electrode.

Elemental analyses

Titanium concentrations in the samples were determined by using an Agilent Microwave-Plasma Atomic Emission Spectrometer (wavelength =323,452nm). The mother standard solution containing 1000 ppm of titanium in 2% (vol.) nitric acid (Sigma Aldrich, ICP Standard) was diluted in 5% (vol.) nitric acid to prepare five standards containing 1 to 10 ppm titanium. In order to minimize possible matrix effects, two different series of standards were prepared, without or with H₃PO₄.

UV-visible Spectroscopy

An Agilent Cary 60 UV-visible spectrophotometer was used to record spectra between 190 nm and 400 nm with a step of 0.5 nm. A 2 mm light path cuvette (Agilent) was used to analyze the solutions containing less than 1 mmol L⁻¹ titanium. A 0.1 mm^e light path demountable cuvette (Hellma Analytics) was used to analyze the solutions containing titanium at concentration greater than 1 mmol L⁻¹.

^d Pour les solutions préparées pour la spectroscopie d'absorption des rayons X et le jeu de données spectrales, une filtration supplémentaire avec un filtre seringue en PTFE de porosité 0,45 µm a été réalisée.

^e Pour le jeu de données spectrales, deux cuvettes ont été utilisées, toutes deux démontables, l'une avec un trajet optique de 0,1 mm et l'autre de 0,01 mm (Hellma Analytics).

In nitrate media, a good signal-to-noise ratio was obtained providing that the nitrate concentration was lower than 2 mmol L⁻¹ as the nitrate ion exhibits a broad absorption peak at 200 nm with a molar absorption coefficient approximately equal to 10⁵ cm⁻¹ L mol⁻¹. Therefore, the titanium(IV) solutions were diluted and the [Ti]/[NO₃] ratio was controlled by adding the requested amount of nitric acid in the solutions. The reference solutions were prepared by using the same protocol. The blank was 0.73 mol L⁻¹ nitric acid, which was filtered by using a 0.2 μm syringe filter with PES membrane prior to UV-vis analyses.

³¹P NMR Spectroscopy

³¹P NMR spectra were recorded at 161.975 MHz on a Bruker AVANCE III 400 spectrometer at 25 °C equipped with a 5-mm BBFO broad-band probe. Samples were introduced in a 5mm NMR tube with a coaxial insert containing D₂O as a lock solvent. The D₂O is separated from the samples in order to avoid affecting the pH of the solution. Chemical shifts are referred to external H₃PO₄ (0 ppm). ³¹P NMR data were acquired with 128 scans, 64k points, a repetition delay of 2s and a spectral width of 16164 Hz.

Annexe 3 Prédiction des états d'excitation et des déplacements chimiques isotropiques par DFT

Calculs DFT (issue de l'article dans RSC Advances)¹⁸⁸

Des calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante et indépendante du temps ont été réalisés avec la version 16^f du logiciel Gaussian²⁵⁸. Les structures considérées dans cette thèse ont été optimisées géométriquement avec la fonctionnelle hybride PBE0^{245,246} et les bases the 6-311+G(d,p)²⁴⁷⁻²⁴⁹. La première sphère de coordination des complexes a été décrite explicitement tandis que les sphères de solvatation extérieures ont été décrites en utilisant le modèle PCM (eau)^{259,260}. Les modes de vibration ont été systématiquement calculés afin de s'assurer que la géométrie trouvée est un minimum énergétique. Les énergies d'excitation ont été déterminées par

^f Pour l'optimisation géométrique des complexes [Ti₂(μ-H₂PO₄)₂(H₂O)₈]⁶⁺ et Ti₂(μ-HPO₄)₂(OH)₄(H₂O)₄ en partie 4 du Chapitre 2 et pour le complexe TiP^{tetra} de la partie 3.2.1 du Chapitre 2, la version 09 du logiciel Gaussian²⁵⁷ a été utilisée.

TD-DFT en utilisant également la fonctionnelle PBE0 et les bases 6-311+G(d,p) avec un modèle de solvation PCM (eau) par réponse linéaire. Un total de 80 états d'excitations a été calculé pour avoir une gamme représentative des gammes expérimentales d'UV-Visible considérées. Pour l'oxo cluster **Ti₁₈** (partie 1.2 du Chapitre 2) les détails du calcul sont présentés dans le matériel supplémentaire de l'article Mangold *et al.*¹⁸⁸. Certaines transitions ont été décrites en utilisant la méthode des orbitales de transition naturelle²⁶¹.

Des calculs de prédiction de déplacements chimiques isotropes RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) ont également été réalisés avec le logiciel Gaussian (méthode GIAO²⁶²⁻²⁶⁶) en utilisant la fonctionnelle PBE0^{245,246}, les bases 6-311+G(d,p)²⁴⁷⁻²⁴⁹ et un modèle de solvation PCM^{259,260}. Pour les calculs des structures dinucléaires [Ti₂(μ-H₂PO₄)₂(H₂O)₈]⁶⁺ et Ti₂(μ-HPO₄)₂(OH)₄(H₂O)₄ en partie 4 du Chapitre 2 la version 09²⁵⁷ du logiciel a été utilisée, pour les calculs de la structure dinucléaire [Ti₂(μ-O₂)(H₃PO₄)₈]⁴⁺ en partie 2.3 du Chapitre 2 la version 16 de Gaussian²⁵⁸ a été utilisée.

Pour la visualisation des résultats, les logiciels Avogadro²⁶⁷, POV-Ray²⁶⁸ et VESTA²⁶⁹ ont été utilisés.

Déplacement chimique de l'acide phosphorique

Pour les déplacements chimiques relatifs à l'acide phosphorique mentionnés dans ce manuscrit, la valeur de référence a été calculée pour la structure optimisée géométriquement de H₃PO₄ (PBE0, 6-311+G(d,p), PCM(eau)). La méthode GIAO telle quelle est implémentée dans le logiciel Gaussian 16 a été utilisée pour calculer un déplacement isotrope pour le phosphore de l'acide phosphorique de 312,33 ppm.

Annexe 4 Génération des trajectoires de dynamique moléculaire par DFTB

Dynamique moléculaire d'une solution d'acide phosphorique et d'eau :

Afin de simuler les coefficients de diffusion de l'eau et de l'acide phosphorique dans une solution contenant environ 7 mol.L⁻¹ (entre 50 et 55 %m/m) d'acide phosphorique, une boîte a été construite pour le calcul de dynamique moléculaire.

Le logiciel Packmol²⁷⁰ a été utilisé pour construire la boîte d'une taille de 20,5 Å de côté. Une distance minimale entre les molécules de 2,5 Å a été fixée dans le script d'entrée de Packmol, avec un nombre totale de 226 molécules d'eau et 52 molécules d'acide phosphorique.

Des structures optimisées ont été utilisées pour l'acide phosphorique et l'eau. Dans le cas de l'acide phosphorique, la structure a été optimisée géométriquement par DFT en utilisant la méthodologie précisée précédemment (Annexe 3). Pour l'eau, une structure très classique a été utilisée avec une longueur de liaison OH de 1,0 Å et un angle HOH de 109,5°.

Mille étapes d'optimisation géométrique ont ensuite été réalisées sur la boîte obtenue grâce au logiciel CP2K^{205,271-274}. Des conditions périodiques ont été appliquées aux bords d'une cellule cubique de 22,5 Å de côté. L'énergie du système a été calculée en utilisant la méthode SCC-DFTB^{207,275,276}, telle qu'elle est implémentée dans le logiciel CP2K. Les paramètres de répulsion de Slater-Koster utilisés sont contenus dans le fichier *matsci*²¹³ issus d'une publication de Luschtinetz *et al.*²¹⁴ concernant l'adsorption d'acide phosphonique sur une surface de dioxyde de titane(IV). Ces paramètres ont été choisis pour permettre plus tard une bonne description des liaisons Ti-O. Une correction des énergies de dispersion de potentiel de pair par un champ de force UFF (Universal Force Field) a été réalisée²⁷⁷. La méthode de transformation des orbitales²⁷⁸ a été utilisée pour la minimisation dans le module Quickstep²⁴⁰ de CP2K, avec un minimiseur de type DIIS (Discrete Inversion in Iterative Space) et un préconditionneur basé sur une inversion de Cholesky (FULL_SINGLE_INVERSE). Pour les interactions coulombiennes des images périodiques, une sommation d'Ewald a été utilisée (SPME ou smooth particle mesh using beta-Euler splines), avec un paramètre alpha de 0,35, 25 points dans la grille et un ordre de 5 pour les splines de beta-Euler.

Après les 1000 étapes d'optimisation géométrique utilisant l'algorithme LBFGS²⁷⁹, une convergence a été atteinte avec un déplacement final de 0,008 bohr et un gradient maximal de 0,0026 hartree.bohr⁻¹, pour un changement d'énergie de $-3,5 \cdot 10^{-5}$ hartree.

Le système obtenu à la fin de cette optimisation géométrique a ainsi été utilisé comme position initiale pour une dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer (BOMD) dans l'ensemble NPT (pression, température et nombre de particules constants dans le système). Une température de 300K et une pression de 1 bar ont été utilisées. Pour le barostat et le thermostat, la méthode d'ensemble canonique par la refactorisation des vitesses a été utilisée (CSVR)²⁸⁰ avec une constante de temps de 100 fs. Les positions du système sont actualisées par une intégration de Verlet, toutes les 1 fs. L'énergie et les forces du système sont calculées en utilisant la même méthodologie que

précédemment (SCC-DFTB), avec une extrapolation des fonctions d'onde de type ASPC (Always Stable Predictor Corrector)²⁸¹.

Au total, la trajectoire de NPT a été générée sur 10 ps. Après 3 ps, une stabilisation de la taille de la cellule a été obtenue. Pour l'estimation des coefficients de diffusion (de l'eau et des molécules d'acide phosphorique), une trajectoire de 130 ps a ensuite été générée dans l'ensemble NVT (nombre de particule, volume et températures constants). La taille de la cellule a été fixée à la valeur moyenne obtenue lors de la phase stable de la trajectoire dans l'ensemble NPT. La température du thermostat pour la trajectoire dans l'ensemble NVT a été fixée à 300 K.

Génération des trajectoires pour les complexes

Les trajectoires de dynamiques moléculaires des complexes en présence de solvant explicite ont été calculées avec des paramètres similaires à ceux utilisés pour la boîte contenant uniquement des molécules d'eau et d'acide phosphorique.

Le complexe $\text{TiP}^{\text{tetra}}$ ou $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_2(\text{H}_3\text{PO}_4)_4]^{4+}$ a été optimisé géométriquement avec la méthodologie en Annexe 3 (utilisation de la version 09 du logiciel Gaussian²⁵⁷). Pour ce complexe mononucléaire une cellule cubique de 24,48 Å a été initialement utilisée, en plaçant le complexe $\text{TiP}^{\text{tetra}}$ ainsi que 26 molécules d'acide phosphorique et 113 molécules d'eau à l'aide du logiciel Packmol²⁷⁰. La charge du complexe (+4) a été prise en compte par une charge de fond neutralisante. Après une optimisation géométrique de la boîte, une trajectoire NPT sur 40 ps a été réalisée à une pression d'1 bar et une température de 300 K (CSVR avec une constante temporelle à 100 fs pour le barostat et le thermostat). Une trajectoire dans l'ensemble NVT a ensuite été générée avec un thermostat (CSVR, constante à 100 fs) à 300 K pendant 260 ps avec des conditions périodiques pour une cellule de 20,135 Å de côté (taille stabilisée en NPT).

La structure du complexe dinucléaire (Figure 99) $[\text{Ti}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{H}_3\text{PO}_4)_8]^{4+}$ a également été optimisée géométriquement grâce à la méthodologie en Annexe 3. Cette structure optimisée a été placée dans une boîte avec 26 molécules d'acide phosphorique et 113 molécules d'eau avec application de condition périodique (cellule cubique de 24,48 Å de côté). Le système a ensuite été optimisé géométriquement avec le logiciel CP2K (SCC-DFTB, même méthodologie que pour la boîte d'eau et d'acide phosphorique). Puis une trajectoire de dynamique moléculaire a été générée dans l'ensemble NPT sur 40 ps (barostat à 1 bar et thermostat à 300 K, CSVR avec constante temporelle de 100 fs). La trajectoire dans l'ensemble NVT a ensuite été générée sur 300 ps (thermostat à 300 K,

CSVr constante temporelle de 100 fs), avec l'application de conditions périodiques (cellule cubique de 20,528 Å de côté).

Enfin, une dernière dynamique moléculaire a été réalisée, également pour le complexe dinucléaire, avec cette fois ci 76 molécules d'eau et 75 molécules d'acide phosphorique. La même structure (optimisée géométriquement) a été utilisée pour le complexe. Comme auparavant, une optimisation géométrique de l'intégralité du système a été réalisée pour une cellule de 24,48 Å de côté. Une trajectoire de NPT a ensuite été générée sur 25 ps (barostat à 1 bar, thermostat à 300K, CSVr 100 fs pour les constantes temporelles). Enfin une trajectoire de production a été générée sur 100 ps avec un thermostat à 300 K sous des conditions périodiques (taille de cellule stabilisée en NPT de 22,903 Å de côté).

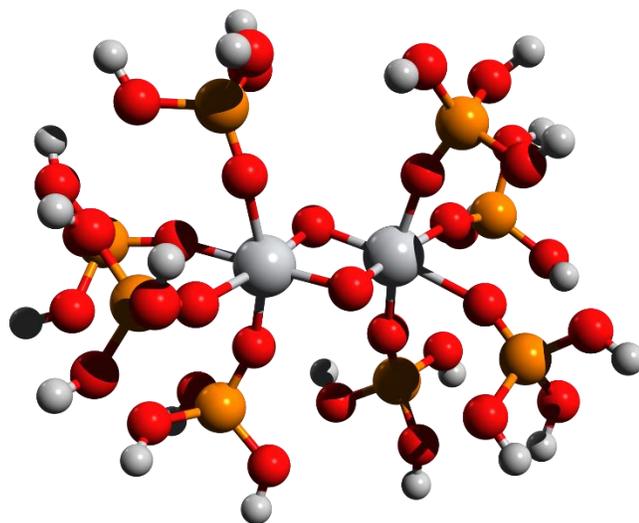


Figure 99 : Structure du complexe dinucléaire $[Ti_2(\mu-O_2)(H_3PO_4)_8]^{4+}$.

Détermination des MSD

Les coefficients d'autodiffusion des molécules d'eau, d'acide phosphorique et des complexes de titane(IV) (mononucléaire et dinucléaire) ont été évalués par le calcul des déplacements carrés moyen.

Pour une population statistique d'espèces, le déplacement carré moyen ou MSD (Mean Square Displacement) au temps t correspond à l'éloignement de la position initiale moyen pour

l'ensemble de la population. Ainsi, si une molécule A s'est déplacée d'une position $X(0)$ à une position $X(t)$, le MSD pour cette unique molécule sera calculé comme la norme euclidienne au carré du vecteur entre ces positions, soit :

$$MSD^A(t) = (\|X(t) - X(0)\|_2)^2$$

Pour une population, le MSD s'exprime comme une somme des écarts à la position initiale, ainsi, statistiquement, lorsqu'une particule se rapproche de sa position initiale il y aura compensation par l'éloignement d'une autre particule :

$$MSD(t) = \frac{\sum_{i=1}^N (\|X^i(t) - X^i(0)\|_2)^2}{N}$$

Avec $X^i(t)$ la position de la i -ième particule au temps t , N le nombre total de particule.

Généralement, il n'est pas possible d'avoir un nombre suffisamment statistique de particules dans le système, ainsi une moyenne temporelle peut être réalisée en multipliant le nombre d'origines temporelles. Dans le cas d'une particule dont on veut calculer le MSD moyen sur une longue dynamique moléculaire, le MSD au temps t s'exprime :

$$MSD(t) = \frac{\sum_{i=1}^{N_E} (\|X(t_i^0 + t) - X(t_i^0)\|_2)^2}{N_E}$$

avec N_E le nombre d'origine pris pour l'échantillonnage de la trajectoire, t_i^0 le temps initial de la i -ième origine.

Enfin, la relation d'Einstein permet de lier les MSD au coefficient de diffusion selon la pente en fonction du temps :

$$MSD(t) = 6 \cdot D \cdot t$$

Code utilisé pour le calcul des MSD

```
% La procédure complète est réalisée 50 fois, ce qui permet de
s'affranchir d'un effet d'un échantillonnage des positions d'origines pas bien
distribuées.
for externalsamp=1:50
%     Nombre d'échantillonnage de l'origine de la trajectoire pour le
calcul des déplacements.
    nsamp=500
```

```

il y %       Durée totale d'échantillonnage (en terme de taille de vecteur, si
%       a un point tous les 5fs, un vecteur de taille 10000 représente 50ps)
samplingtime=48000;

clear posdis timingdis startingpoints
%       Echantillonnage des moments initiaux de la trajectoire pour le calcul
%       du coefficient de diffusion
startingpoints(:)=floor(rand(nsamp,1)*samplingtime+1);
%       pas temporel pour le calcul du coefficient de diffusion
timestep=50;
%       Définition de la durée sur laquelle le coefficient de diffusion est
%       calculé.
timerange=[1:timestep:3000];

posdis(1:size(timerange,2))=0;
%       On somme sur l'ensemble des origines échantillonnées.
for k=1:nsamp
    for i=1:size(timerange,2)
        %       Vecteur contenant les temps sur lequel les déplacements sont
calculés, pourrait être simplement fixé avant
        %       également

timingdis(i)=Diffusing.timing(timerange(i)+startingpoints(k))-
Diffusing.timing(startingpoints(k));
        %       Calcul des déplacements moyens norme quadratique entre deux
        %       points de la trajectoire. Ce sont les MSD et non RMSD qu'on
        %       utilise pour le coefficient de diffusion, donc il faut
élever
        %       la norme au carré

posdis(i)=posdis(i)+(norm(Diffusing.pos(timerange(i)+startingpoints(k),:)-
Diffusing.pos(startingpoints(k),:))).^2;
        end
    end

    %       plot(timingdis,posdis/nsamp);
    %       Régression des déplacements en fonction de la pente

model=fitlm(timingdis(1:size(timerange,2)),posdis(1:size(timerange,2))/nsamp)
;
    %       Enregistrement des pentes des MSD en fonction du temps, le
    %       coefficient de diffusion peut être simplement calculé en divisant
la
    %       valeur de la pente par 6.

Coeffreg_Diffusion(externalsamp)=table2array(model.Coefficients(2,1));
end

```

Calcul de l'incertitude sur un ensemble de coefficients d'autodiffusion.

L'incertitude sur les valeurs de coefficient de diffusion des molécules de solvant a été évaluée par un ajustement de la distribution de ces valeurs avec une distribution normale.

La distribution du logarithme des pentes des MSD en fonction du temps suit une loi normale. La fonction fitdist de Matlab R2019b a ainsi été utilisée pour modéliser cette distribution et extraire une valeur de moyenne m et d'écart type σ . Cette fonction indique une incertitude sur la valeur de la moyenne $\Delta(m)$.

Dans la mesure où la distribution normale du logarithme des valeurs de pentes est attendue, l'incertitude sur cette moyenne a été prise comme incertitude sur la valeur de coefficient de diffusion de la population (la valeur de 6 dans cette relation provient de l'équation d'Einstein²²⁰ liant la pente des MSD en fonction du temps au coefficient d'autodiffusion).

$$\Delta(D_{pop}) = \frac{\exp(m + \Delta(m)) - \exp(m)}{6}$$

Pour les calculs de rapports de coefficients d'autodiffusion, une simple propagation des incertitudes a été utilisée. Par exemple pour le rapport R entre le coefficient de diffusion trouvé pour les molécules d'eau et celle d'oxygène :

$$\Delta(R) = \frac{D_{eau}}{D_{Phos}} \left(\frac{\Delta(D_{eau})}{D_{eau}} + \frac{\Delta(D_{Phos})}{D_{Phos}} \right)$$

Dans le cas du coefficient d'autodiffusion des espèces complexes, l'incertitude a été calculée différemment. On considère que pour une population de complexes de titane, la répartition des valeurs logarithmiques de pentes des MSD en fonction du temps suivrait aussi une loi normale avec un écart type σ de 0,2. Cela signifie qu'en prenant une mesure unique comme cela a été réalisé dans cette étude, une incertitude de 0,2 sur la valeur du logarithme de la pente du MSD mesurée permet d'être dans l'intervalle de confiance de 68% par rapport à la moyenne de l'ensemble.

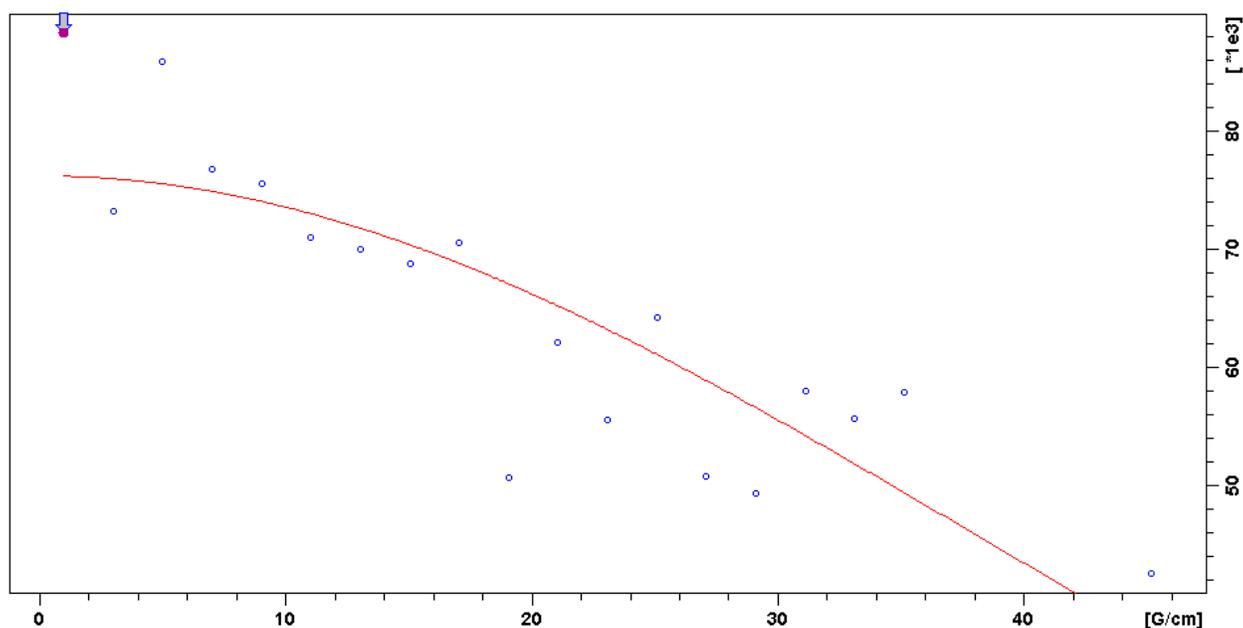
L'incertitude sur les mesures uniques de coefficient d'autodiffusion a ainsi été évaluée à partir de la valeur de la pente δ trouvée :

$$\Delta(D_{complexe}) = \frac{\exp(\log(\delta) + 0,2) - \delta}{6}$$

Les incertitudes sur les rapports évalués entre les complexes et les valeurs pour l'acide phosphorique du solvant ont ainsi été calculées par une propagation des incertitudes également.

Annexe 5 Résultats de l'ajustement de l'équation de Stejskal et Tanner pour le pic à -12 ppm des données de RMN

Cette annexe présente le résultat de l'ajustement des intensités d'écho de spin en fonction de la force du champs selon la relation de Stejskal et Tanner obtenu pour le pic à environ -12,7 ppm (par rapport à l'acide phosphorique) de la solution contenant 17 mmol.L⁻¹ en titane(IV) et 12,7 mol.L⁻¹ en acide phosphorique, par spectroscopie RMN du phosphore 31 (voir **Figure 56** du manuscrit).



Annexe 6 Indicateurs utilisés au cours de la thèse

NRMSD

Afin d'évaluer la qualité de certains modèles prédictifs, un indicateur dérivé de la somme des erreurs quadratiques a été utilisé. L'indicateur s'appelle la racine de l'erreur quadratique moyenne

ou RMSD (root mean square deviation). Il s'utilise pour estimer l'écart des données d'une observation et d'un modèle. Il correspond à la racine de la somme des erreurs quadratiques. Une version normalisée de cet indicateur a été utilisée. Celle-ci est exprimée dans l'équation suivante pour une série d'observation x de taille N ,

$$\text{NRMSD} = \sqrt{\frac{\sum_i ((\bar{x}_i - x_i)^2)}{N}} * \frac{1}{\max(x) - \min(x)}$$

Indicateur de Malinowski (issu de RSC-Advances Mangold *et al.*¹⁸⁸)

The R2019b version of Matlab was used for chemometric analyses of the spectral dataset. This analysis relies on the determination of the Malinowski factor indicator function criterion^{197,282,283}. It was used to determine the number of chromophores detectable within a given range of concentrations and wavelengths as reported by Meloun *et al.*²⁸⁴. This criterion relies on a component analysis calculated from the covariance matrix $\mathbb{S} \cdot \mathbb{S}^T$. The eigenvalue vector of this covariance matrix gives information about the components associated to independent signals in the UV-visible spectra. The Malinowski factor indicator function IND criterion is calculated by using Eq. (4) for different k -values, which correspond to the number of chromophores in solution. The number of chromophores is equal to the value of k corresponding to the minimum value of IND.

$$\text{IND}(k) = \frac{\sqrt{\sum_{j=k+1}^q g_j / (n(m-k))}}{(q-k)^2}$$

where g_j , n and m denote the j -th eigenvalue of the covariance matrix, the number of spectra used in the dataset and the number of wavelengths, respectively. The q parameter is equal to the highest value between n and m .

To better identify the number of chromophores in solution from the spectral data, a common data analysis procedure was used. Numerical noise (jitter) was added to the recorded spectra in order to erase the contribution of the minor components and to distribute more uniformly noise in the considered wavelength range. Although jittering is usually used to reduce overplotting and better identify clusters in large datasets²⁸⁵, it was found efficient to identify the number of chromophores.

Annexe 7 Dynamique moléculaire *ab initio* pour l'estimation des distances interatomiques dans les complexes de titane(IV)

Génération de la trajectoire pour le complexe mononucléaire

La trajectoire de dynamique moléculaire *ab initio* (DFT) (de type Born-Oppenheimer) pour le complexe mononucléaire TiP^{mono} (coordonnées cartésiennes optimisées en Annexe 11) a été générée avec le logiciel CP2K^{205,271-274}.

La structure du complexe TiP^{mono} a été optimisée géométriquement avec le logiciel Gaussian²⁵⁸, avec la méthode décrite en Annexe 3. Ce complexe a ensuite été placé dans une boîte avec 20 molécules d'eau et 20 molécules d'acide phosphorique (structures optimisées, voir Annexe 4) à l'aide du logiciel Packmol²⁷⁰.

Ce système a ensuite été optimisé géométriquement (algorithme LBFGS²⁷⁹) avec l'application de conditions périodiques dans une cellule cubique de 13,56 Å de côté. Les forces ont été évaluées grâce à la méthode Quickstep²⁴⁰ de CP2K en utilisant la méthode des ondes planes gaussiennes (GPW)²³⁹ avec une base double zéta valence (DZV) pour le titane et des bases double zéta valence polarisée (DZVP) pour l'oxygène, le phosphore et l'hydrogène ainsi que la fonctionnelle BLYP^{237,238} pour la DFT. Pour les électrons de cœur, des pseudo-potentiels (préoptimisés pour la fonctionnelle BLYP) de type GTH²⁴¹⁻²⁴³ ont été utilisés. Les bases utilisées sont également préoptimisées pour l'association GTH-BLYP. Les valeurs de coupure énergétique pour la grille utilisée par la méthode GPW sont de 450 Ry pour le cutoff principal et 70 Ry pour le cutoff relatif. Les énergies de dispersion ont été corrigées (coupure à 16 Å) avec la méthode de Grimme d3^{286,287}. Enfin, une charge neutralisante de fond de -2 a été appliquée pour contrebalancer la charge du complexe (+2).

Pour les cycles SCF (Self Consistent Field), la méthode de transformation des orbitales²⁷⁸ a été employée, le préconditionneur choisi est basé sur une inversion de Cholesky (FULL_SINGLE_INVERSE dans CP2K), avec une diagonalisation DIIS (Discrete Integration in Iterative Space), et le critère de convergence a été fixé à $1,0 \cdot 10^{-6}$ hartree.

Après l'optimisation géométrique, une trajectoire NPT (à pression, nombre de particules et température constante) a été générée sur 9 ps en utilisant les mêmes paramètres pour le calcul des forces et des conditions périodiques (cellule cubique de 13,56 Å initialement, variée isotropiquement pendant la trajectoire). Afin de réduire la durée des cycles de convergence SCF, une extrapolation ASPC²⁸¹ (Always Stable Predictor Corrector) a été mise en œuvre. Un barostat fixé à 1 bar associé à un thermostat fixé à 300 K avec des constantes temporelles de 100 fs ont été utilisés. Le thermostat mis en œuvre est de type CSV²⁸⁰ (Canonical sampling through velocity rescaling). Après une baisse initiale, la taille de la cellule s'est stabilisée après environ 2 ps.

Une trajectoire dans l'ensemble NVT a ensuite été calculée (volume et température constante) avec une cellule de 12,88 Å de côté pour les conditions périodiques (valeur issue de la trajectoire NPT). La même méthodologie que précédemment (optimisation géométrique du système) a été appliquée pour le calcul des forces et les cycles SCF. Un thermostat de type CSV (constante temporelle de 100 fs) à 300 K a été appliqué. La trajectoire a été calculée par intégration de Verlet avec un pas temporel de 0,5 fs. Les propriétés du système ont été évaluées après une thermalisation de 5 ps.

Génération de la trajectoire de dynamique moléculaire *ab initio* pour le complexe dinucléaire

Une procédure très similaire à celle utilisée pour le complexe mononucléaire a été mise en œuvre pour le complexe dinucléaire. Le système a été préparé également par une optimisation géométrique suivie d'une trajectoire NPT sur 2,5 ps, la taille de cellule ayant été stabilisée après environ 1 ps. Pour le calcul des forces, la même méthodologie a été appliquée avec, pour les valeurs de coupure d'énergie de la méthode des ondes planes gaussiennes, un cutoff à 600 Ry et un cutoff relatif à 70 Ry. La trajectoire de dynamique moléculaire NVT a été intégrée sur 5 ps (pas temporel de 0,5 fs) après une thermalisation de 5 ps en appliquant des conditions périodiques (trouvées à partir de la trajectoire NPT) pour une cellule cubique de 12,58 Å de côté.

Annexe 8 Traitement des données de spectroscopie d'absorption des rayons X.

Détails des traitements numériques avec le logiciel Athena.

Le traitement des données de spectroscopie d'absorption des rayons X a été réalisé à l'aide du logiciel Athena de la suite Demeter^{228,251}. Pour chaque solution, un certain nombre d'accumulation a été réalisé en fonction de l'intensité du pic de fluorescence. Le nombre d'acquisition utilisé est renseigné dans le tableau ci-dessous. La valeur de E0 a été fixée à celle calculée automatiquement par l'algorithme IFEFFIT pour chacun des spectres et est renseignée dans le tableau. Pour le fond spectral la gamme pré-seuil et la gamme de normalisation de la région EXAFS ont été ajustées afin d'avoir la meilleure normalisation possible (qui passe au milieu des oscillations EXAFS).

| Solution | [H ₃ PO ₄] (mol.L ⁻¹) | [Ti] _{tot} (mmol.L ⁻¹) | Nombre d'acquisitions | Incertitude sur r | Valeur E0 IFEFFIT |
|---------------------|---|--|--------------------------|----------------------|----------------------|
| C _{P1,Ti1} | 8,6 | 8,6 | 8 | 0,0519 | 4986,01 |
| C _{P1,Ti2} | 8,5 | 17 | 5 | 0,0528 | 4984,81 |
| C _{P2,Ti1} | 12 | 8,6 | 12 | 0,0440 | 4985,61 |
| C _{P2,Ti2} | 12 | 17 | 5 | 0,0465 | 4986,02 |

Chemins de diffusion

Chemins de diffusions principaux trouvés par l'algorithme FEFF pour la structure finale de la trajectoire de dynamique moléculaire TiP^{mono}.

| Dégénérescence | Longueur de demi-chemin | Atome rétrodiffusant ou chemin de diffusion | Rang |
|----------------|----------------------------|--|-------|
| 1 | 1,794 | O | 100 |
| 1 | 1,993 | O | 79,62 |
| 3 | 2,051 | O | 100 |
| 1 | 2,145 | O | 30,19 |
| 1 | 3,466 | P | 10,14 |
| 2 | 3,49 | Ti->P->O->Ti | 21,92 |
| 1 | 3,52 | Ti->O->P->O->Ti | 13,01 |
| 1 | 4,139 | O | 6,45 |

Annexe 9 Méthodologies utilisées pour traiter le jeu de données spectrales.

Prétraitements des spectres

Le jeu de données spectrales est composé de spectres mesurés par différentes séries de mesures d'échantillon d'acide phosphorique contenant du titane(IV). La correction de la ligne de base a été réalisée pour une partie des échantillons du jeu avec une solution d'acide phosphorique à la même concentration que l'échantillon. Cependant, au vu de la faible contribution de l'acide phosphorique dans la gamme spectrale considérée pour les chemins optiques faibles (10 et 100 μm) ceci n'a pas été réalisé systématiquement. La première étape réalisée consiste ainsi en une correction du léger décalage de la ligne de base du jeu de données spectrales en faisant passer les spectres par zéro dans la gamme de longueur d'onde où aucun signal d'absorbance n'est enregistré (typiquement entre 350 et 400 nm).

Dans la mesure où des cuvettes UV-Visible démontables ont été utilisées, la longueur du trajet optique des spectres UV-Visible a dû être corrigée. En effet, la viscosité des solutions d'acide phosphorique est telle qu'un contact parfait des vitres de quartz n'est pas possible. Afin de palier à ce problème une approximation à partir du point isobestique a été réalisée. En effet, l'absorbance à ce point situé à 260 nm dépend linéairement de la concentration en titane(IV) mais est relativement invariable avec la concentration en acide phosphorique. Pour évaluer la dépendance à la concentration en titane(IV) nous avons répété la mesure spectrale pour un certain nombre d'échantillons du jeu de données spectrales dont la concentration en acide phosphorique était faible (entre 5,7 et 9,2 mol.L⁻¹), ceci afin d'avoir un effet de la viscosité le plus bas possible. En prenant systématiquement le spectre avec la plus petite absorbance maximale pour chaque solution, on s'assure alors d'être au plus près de la longueur de trajet optique de la cuvette. La **Figure 100** montre la valeur d'absorbance à 260 nm évaluée pour cette gamme restreinte de concentration en acide phosphorique en fonction de la concentration en titane(IV) dans l'échantillon.

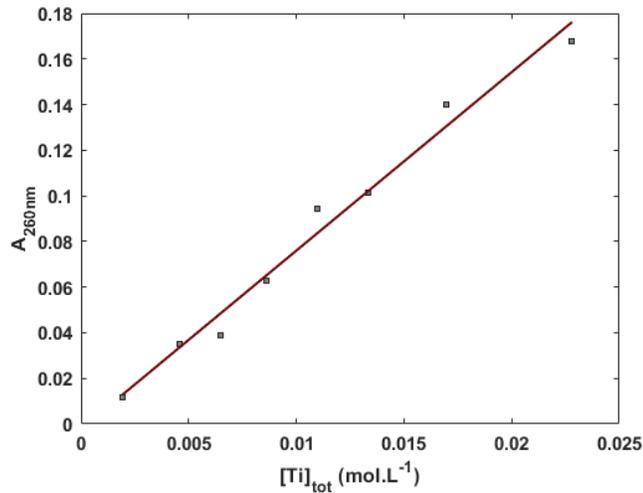


Figure 100 : Corrélation entre l'absorbance à 260 nm (après correction de la ligne de base) et la concentration en titane(IV) totale en solution.

Cette relation linéaire a donc été utilisée pour corriger systématiquement tous les spectres du jeu de données. En fonction de la concentration en titane(IV) totale, un facteur a été appliqué aux spectres afin que ceux-ci passent par la valeur d'absorbance trouvée par la relation linéaire à 260 nm.

Afin de ne pas entraîner de contribution trop forte d'un spectre du jeu de données pour l'extraction des chromophores par la méthode CAT, les spectres ont été normalisés en les divisant chacun par la valeur d'absorbance maximale. L'ensemble de ces étapes constitue le prétraitement du jeu de données pour en extraire des informations chimiques à l'aide de la méthode CAT.

Méthode chimiométrique pour l'extraction des profils de concentrations et profils spectraux à partir du jeu de données spectrales.

La méthode CAT (Computer Assisted Target Factor Analysis) développée par Meinrath *et al.*^{253,288–291} a été utilisée pour décomposer le jeu de données spectrales. Cette méthode permet d'obtenir à partir d'une matrice \mathcal{A} contenant les absorbances de toutes les solutions à toutes les longueurs d'ondes, une matrice \mathcal{E} contenant les coefficients d'extinction de chacune des espèces chromophores pour toute la gamme spectrale et une matrice \mathcal{C} contenant les concentrations de ces espèces chromophores pour chacune des solutions.

$$\mathcal{A} = \mathcal{E} \cdot \mathcal{C}$$

La taille de la matrice d'absorbance \mathcal{A} est de m (nombre de longueurs d'ondes) * n (nombre de solutions constituant le jeu de données). La matrice obtenue \mathcal{E} est ainsi de taille m * k avec k le nombre de chromophores et la matrice \mathcal{C} de taille k * n

La première étape de cette méthode est la décomposition en valeurs singulières du jeu de données, *i.e.* de la matrice \mathcal{A} . Trois matrices \mathbf{U} , \mathbf{S} et \mathbf{V} sont obtenues par cette méthode. Ces matrices peuvent être tronquées à la dimension du nombre de chromophores comme le montre l'équation :

$$\mathcal{A} \sim \mathbf{U}_k \cdot \mathbf{S}_k \cdot \mathbf{V}_k^T$$

La matrice $\mathbf{U}_k \cdot \mathbf{S}_k$ a les mêmes dimensions que la matrice \mathcal{E} contenant les coefficients d'extinction et la matrice \mathbf{V}_k a les mêmes dimensions que la matrice \mathcal{C} contenant les concentrations. Cependant ces matrices contiennent des valeurs issues de la décomposition, qui n'ont aucun sens physique. Leur multiplication permet bien de reconstituer le jeu de données spectrales cependant il faut introduire une matrice de rotation pour pouvoir avoir des informations sur le système (concentrations et profils spectraux des chromophores). Cette matrice de rotation \mathbf{T} , est introduite comme ceci :

$$\begin{cases} \mathbf{E} = \mathbf{U}_k \cdot \mathbf{S}_k \cdot \mathbf{T} \\ \mathbf{C} = \mathbf{T}^{-1} \cdot \mathbf{V}_k^T \end{cases}$$

L'objectif de la méthode CAT est donc d'obtenir des matrices \mathbf{E} et \mathbf{C} qui ont un sens physique par l'optimisation de la matrice de rotation \mathbf{T} . L'avantage de cette méthode par rapport à la méthode MCR-ALS par exemple est qu'elle permet d'optimiser un nombre réduit de variables (k * k) tout en conservant la validité approximative de la loi de Beer-Lambert $\mathcal{A} \sim \mathbf{E} \cdot \mathbf{C}$.

Le degré de liberté de l'algorithme (k * k) peut encore être réduit en fixant la diagonale de la matrice de rotation \mathbf{T} . Dans le cas d'un nombre de chromophores égal à trois, le premier élément de la diagonale sera fixé à 1 ou -1 en fonction du signe du premier composant de la décomposition en valeurs singulières. Le signe des deux autres éléments de la diagonale (T_{22} et T_{33} dans le cas de trois chromophores) ne peuvent pas être déduits et les combinaisons (-1 ; 1), (-1 ; -1), (1 ; 1), (1 ; -1) doivent être testées. Finalement cet algorithme est réduit à une optimisation d'une fonction F qui prend comme variable X , inconnue de k^2-k éléments.

Dans le cadre de ce travail, la méthode CAT a été implémentée sous Matlab en utilisant l'algorithme simplex de Nelder-Mead²⁹² tel qu'il est implémenté dans la fonction *fminsearch*. Chaque étape d'optimisation peut être résumée comme suit :

- 1) Actualisation du vecteur X de taille k²-k.
- 2) Calcul de la matrice T avec les éléments de la diagonale fixés et le vecteur X.
- 3) Calcul des matrices E et C.
- 4) Calcul de la fonction d'optimisation F en utilisant des contraintes (pénalités).

Différents types de contraintes peuvent être introduits dans la fonction d'optimisation. Chacune d'entre elles implique une pénalité f, et la fonction F à minimiser est en fait la somme de toutes ces pénalités.

La première contrainte implémentée est la contrainte de positivité de la matrice d'extinction et de la matrice de concentration. L'ensemble des valeurs des deux matrices est ainsi balayé et chaque élément négatif est ajouté dans la fonction F.

$$f_1 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^k E_{ij} ; \text{if}(E_{ij} < 0)$$

$$f_2 = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n C_{ij} \text{if}(C_{ij} < 0)$$

Pour ajouter ces contraintes, il est important de veiller à normaliser les matrices E et C lors du calcul de la fonction F, pour éviter que l'algorithme de recherche d'optimum ne converge pas vers une solution avec des coefficients multiplicateurs faibles dans la matrice X (ce qui a bien entendu l'effet de diminuer les valeurs négatives mais pas la convergence voulue).

Une autre contrainte régulièrement implémentée dans ce type d'algorithme est la contrainte d'unimodalité, qui considère l'unicité du pic de chaque chromophore. Elle n'a pas été implémentée dans la mesure où le titane(IV) pourrait présenter plusieurs pics d'absorbance. Cependant d'autres contraintes peuvent être implémentées, en rapport avec des connaissances préalables sur le système. Dans notre cas, des pénalités d'absorbance ont été introduites. La pénalité d'absorbance est simplement le fait d'ajouter la valeur d'absorbance pour un élément de la matrice C dans la fonction F, dans le but de la décroître, afin de reproduire un minimum attendu pour un profil spectral. Afin de ne pas forcer l'algorithme à converger vers une valeur proche de zéro, une valeur de seuil de coupure τ a été introduite.

$$f_3 = \begin{cases} E_{\lambda_{\text{pen}}} ; & \text{if } \frac{E_{\lambda_{\text{pen}}}}{E_{\lambda_{\text{max}}}} < \tau \end{cases}$$

La fonction d'optimisation prend donc la valeur $F=f_1+f_2+f_3$.

Cette fonction d'optimisation permet d'obtenir des profils spectraux et de concentrations pour tous les chromophores considérés. Notons que de par la définition de la matrice de rotation, les profils spectraux et de concentration sont trouvés à une constante près. Il y a donc trois constantes à trouver qui correspondent chacune à la constante multiplicative nécessaire pour passer du profil de concentration trouvé par CAT vers des concentrations réelles en solution pour chaque espèce.

Ajustement d'un modèle chimique pour reproduire les profils de concentrations

La première étape pour l'interprétation des profils de concentrations obtenus par la méthode CAT correspond à trouver les coefficients multiplicatifs issus de la matrice de rotation. Ces coefficients sont ajustés par un algorithme permettant de retrouver la concentration totale en titane(IV) pour chaque solution. Les constantes vont donc être variées afin que la somme des concentrations des chromophores soit la plus proche de la valeur de concentration totale en titane(IV) en solution. Pour ce faire, l'algorithme trust-region (lsqcurvefit, Matlab R2019b) a été utilisé. La minimisation s'exprime comme dans l'équation suivante :

$$\text{find } \alpha \text{ by min } \left\| [Ti]_{tot} - \sum_{i=1}^k \alpha_i \cdot C_{*i} \right\|_2^2$$

Il est à noter que si le modèle d'équilibre chimique considéré présente des degrés de nucléarité supérieurs à un, le bilan de masse doit bien évidemment prendre en compte les stœchiométries des complexes.

A partir d'un modèle d'équilibre chimique faisant intervenir deux étapes de complexation, il est possible d'exprimer un système d'équation comprenant: (i) le bilan de masse (ii) la constante de formation de la première complexation (iii) la constante de formation de la deuxième complexation. Ce système a été résolu avec la fonction solve du programme Matlab R2019b. Le solveur donne des solutions pour chacune des concentrations des espèces en jeu en fonction de : $K_{(a)}$ la première constante d'équilibre apparente et $K_{(b)}$ la deuxième constante d'équilibre apparente, ainsi que les stœchiométries de complexation β et γ .

Ces différents paramètres ont donc été variés à l'aide de l'algorithme lsqcurvefit de Matlab R2019b (optimisation fondée sur l'algorithme trust-region). Le but étant de reproduire le mieux possible les concentrations trouvées par l'algorithme CAT. Il est bien sûr possible de fixer les paramètres de stœchiométrie afin de converger plus rapidement vers la solution.

$$\text{find : } \beta, \gamma, K_{(a)} \text{ and } K_{(b)} \text{ by : } \min \|\mathbf{T}i_n(\beta, \gamma, K_{(a)}, K_{(b)}) - \alpha \mathbf{C}\|_2^2$$

Des précautions doivent être prises pour cette optimisation. Afin de ne pas réduire les erreurs quadratiques pour une seule espèce chromophore, les profils de concentrations sont normalisés. On leur retire la moyenne et divise par l'écart type. Ces deux valeurs doivent également être prises en compte dans les concentrations du modèle sinon l'optimisation n'a pas de sens. Avant de passer à l'interprétation des concentrations il faut également re-multiplier par les valeurs de normalisation du jeu spectral (une valeur par spectre donc une valeur par concentration du profil spectral). Les profils de concentrations ont dans ce programme été pris sous la forme de fraction, c'est-à-dire après division par la valeur de la concentration totale en titane(IV) en solution.

Code pour la méthode CAT

Prérequis: Matrice InputMat contenant le jeu de données, NSpecies le nombre de chromophores

```
% dans un premier temps les variables utilisées dans l'algorithme sont
% libérées.
clear Cmm Emm E En C Cn U S V T x0
%Définition des conditions utilisées pour réaliser l'optimisation (
%Nelder-Meald simplex)
options=optimset('MaxFunEvals',100,'MaxIter',100,'Display','final','Tol
X',1.0e-15,'TolFun',1.0e-15);

%Décomposition en valeur singulière de la matrice contenant le jeu de
%données
[U,S,V]=svd(InputMat);
%Constitutions des matrices E, associée aux coefficients d'extinction de
%chaque espèce à chaque longueur d'onde, et C,
%associée aux concentrations de chaque espèce pour chaque spectre.
E=U*S;
C=V.';

% Les matrices E et C sont réduites à la dimension du nombre de
%chromophores
% choisis
En=U(1:Nlambda,1:NSpecies)*S(1:NSpecies,1:NSpecies);
```

```

Cn=V(1:NC,1:Nspecies).';
% Introduction de la matrice de rotation
T(Nspecies,Nspecies)=0;

% Le signe du premier membre de la diagonale est toujours le signe du
% premier composant principal
[maxi where]=max(abs(En(:,1)));
if(En(where,1)<0)
T(1,1)=-1;
else
    T(1,1)=1;
end

% définition des autres membres de la diagonale de la matrice de rotation
for h=1:Nspecies-1
T(h+1,h+1)=diag(h);
end

% Définition du point initial de l'optimisation, cela peut être des zéros
for i=1:(Nspecies^2-Nspecies)
x0(i)=0;
end
% Ou encore des valeurs pré-optimisées pour converger plus vite
x0(1:6)=[ -1.3789    1.4866    2.6604   -0.0246   -0.0199    0.1815];
% Définition des valeurs de coupure
x0(7:8)=[0.05 0.05];

% Algorithme d'optimisation qui minimise la fonction mini en changeant la
% matrice de rotation, et éventuellement les valeurs de coupure
[X,value]=fminsearch(@(x)Fonctionminimi(x,ConcentrationTitaniumJeu,Fonctionmini,ConcentrationPhosJeu,Fittedcoeff,En,Cn,T,NC,Nspecies,Nlambda,MatmodelCmm,Normcoeff,Thestartcoeff,Secondcoeff),x0,options);
% Récupération des valeurs de la matrice de rotation et calcul des
% matrices de % concentration et d'extinction

    for i= 1:Nspecies
    for j=1:Nspecies-1
        T(mod(i+j-1,Nspecies)+1,i)=X(j+(Nspecies-1)*(i-1));
    end
end

Cmm(:,:)=inv(T)*Cn;
Emm(:,:)=En*T;

Fonction de minimisation

function F=solve(x,,En,Cn,T,NC,Nspecies,Nlambda)
% Calcul de la matrice de rotation pour le point x de l'optimisation
for m=1:Nspecies
    for n=1:Nspecies-1
        T(mod(m+n-1,Nspecies)+1,m)=x(n+(Nspecies-1)*(m-1));
    end
end
%Initialisation de la fonction de pénalité
F=0;

```

```

% Calcul des matrices de coefficients d'extinction et de concentrations
% pour le point x de l'optimisation
Eprim=En*T;
Cprim=inv(T)*Cn;

% Récupération des valeurs de coupure, test si elles ne sont pas
négatives,
% pour éviter que l'algorithme de minimisation ne converge vers des
valeurs négatives.
taus=x(7:8);
if taus(1)<0
F=F+abs(taus(1));
end
if taus(2)<0
F=F+abs(taus(2));
end

% Si optimisation des valeurs de coupure, calcul de la qualité de la
% prédiction du modèle chimique avec les paramètres utilisés au point x de
% l'optimisation. En fonction des valeurs numériques de sortie (fitqual) du
% modèle chimique la valeur de 0,0005 peut être changée. L'idée est de ne pas
%favoriser une pénalité par rapport à une autre
ConcentrationInterpretation_fixed_newnormalization;
F=F+0.0005*fitqual;

% Normalisation des matrices pour éviter le phénomène de "compressement"
% des matrices qui diminue les pénalités sans pour autant converger vers une
% bonne situation
for m=1:Nspecies
Eprim(:,m)=Eprim(:,m)/max(abs(Eprim(:,m)));
Cprim(m,:)=Cprim(m,:)/max(abs(Cprim(m,:)));
end
% Ajout des pénalités pour les valeurs de concentrations négatives
for m=1:Nspecies
for n=1:NC
if (Cprim(m,n)<0);
F=F+(Cprim(m,n))^2;
end
end
end

end
% Pour palier à la différence de taille des matrices E et C, la pénalité
% est ici multipliée afin que les erreurs contribuent de manière équitable
% à la pénalité
F=F*20;

% Ajout des pénalités d'absorbance en prenant en compte la valeur de
% coupure
if (Eprim(350,2)>taus(1)*max(Eprim(200:340,2)))
F=F+abs(Eprim(350,2));
end
if (Eprim(410,3)>taus(2)*max(Eprim(1:400,3)))
F=F+abs(Eprim(410,3));
end
% Ajout des pénalités pour les valeurs de coefficient d'extinction négatives
for m=1:Nlambda

```

```
    for n=1:Nspecies
        if (Eprim(m,n)<0);
            F=F+(Eprim(m,n))^2;
        end
    end
end
% affichage de la valeur de la pénalité totale, pour le point x de
% l'optimisation
F
```

Code pour la méthode d'ajustement des constantes d'équilibres apparentes.

Prérequis:

Vecteurs ConcentrationTitanium et ConcentrationPhos, qui contiennent les concentrations totales en titane et en acide phosphorique pour chaque spectre du jeu de données.

Matrice Cmm, extraite de la méthode chimiométrique, contenant les profils de concentrations.

```
%définition des paramètres pour les optimisations
optionsd=optimset('MaxFunEvals',50000,'MaxIter',50000,'Display','off','
TolX',1.0e-6,'TolFun',1.0e-6);

%Coefficients d'équilibres initiaux
Inipt(1)=1e-3;Inipt(2)=1e-5;

%Nombre de spectres dans le jeu de données, égal à
%size(ConcentrationTitanium,2)
NSol=23;

%Definition du système correspondant aux équilibres chimiques
syms Titot Ti0 Ti1 Ti2 k1 k2 m n PA

% Première equation correspondant au bilan de masse
eqnsym(1)=Titot==3*Ti0+2*Ti1+1*Ti2;
% Deux equations des constantes d'équilibres successives
eqnsym(2)=k1==(Ti1^3)/(Ti0^2*PA^m);
eqnsym(3)=k2==(Ti2^2)/(Ti1*PA^n);
S=solve(eqnsym,[Ti0 Ti1 Ti2]);

% Définition de la solution à prendre (pour laquelle il n'y a ni
%concentration negative ou complexe) Il faut tester !
wsolv=1;

%Conversion des solutions sym en fonction matlab
Ti0Fun=symfun(S.Ti0(wsolv),[Titot,PA,m,n,k1,k2]);
Ti1Fun=symfun(S.Ti1(wsolv),[Titot,PA,m,n,k1,k2]);
Ti2Fun=symfun(S.Ti2(wsolv),[Titot,PA,m,n,k1,k2]);

% Si le jeu de données est normé (ici chaque spectre avait été divisé par son
%maximum pour contribuer de manière equitable) Il faut remultiplier par les
%coefficients
Uniqueconcentrations=Cmm.*Normcoeff;

%Résolution des pré-facteurs par une optimisation sur un bilan de masse

i=3;j=2;k=1;
%Définition du bilan de masse en n'oubliant pas les degrés de nucléarité.
```

A

```

%noter c'est en sens inverse: k - j - i. La première espèce dans le vecteur
%Uniqueconcentrations c'est Ti2!
Coeffconcentrations = @(coeffs,Uniqconc)
coeffs(1)*k*Uniqconc(1,:)+coeffs(2)*j*Uniqconc(2,:)+coeffs(3)*i*Uniqconc(3,:)
;

%Optimisation des pré-facteurs par l'algorithme lsqcurvefit
Fittedcoeffconc=lsqcurvefit(Coeffconcentrations,[0 0 0],[0 0 0],[],optionsd);

%Pour chacun des profils de concentrations on calcule la moyenne et l'écart
%type, utilisé ensuite pour normaliser.

Coeffmu=mean((Uniqueconcentrations.*Fittedcoeffconc)./ConcentrationTitanium)
. ');

Coeffsig=std((Uniqueconcentrations.*Fittedcoeffconc)./ConcentrationTitanium)
. ');

%Définition de la fonction qui prédit les concentrations de chacune des
%espèces pour une concentration en acide phosphorique et en titane totale
%donnée. Cette fonction a pour sortie une matrice et non un vecteur.
%On utilise les moyennes et écarts types pour normaliser ces valeurs aussi.
Fonctionmini=@(Vecvar,XDat)
[double((double(Ti2Fun(XDat(1,:),XDat(2,:),XDat(3,1),XDat(3,2),Vecvar(1),Vecv
ar(2)))./XDat(1,:)-
XDat(3,3))/XDat(3,6));double((double(Ti1Fun(XDat(1,:),XDat(2,:),XDat(3,1),XDa
t(3,2),Vecvar(1),Vecvar(2)))./XDat(1,:)-
XDat(3,4))/XDat(3,7));double((double(Ti0Fun(XDat(1,:),XDat(2,:),XDat(3,1),XDa
t(3,2),Vecvar(1),Vecvar(2)))./XDat(1,:)-XDat(3,5))/XDat(3,8))];

%Optimisation des constantes d'équilibres
[Fittedcoeff,fitqual]=lsqcurvefit(Fonctionmini,[Inipt(1)
Inipt(2)],[ConcentrationTitanium;ConcentrationPhos; 6 4 Coeffmu(1) Coeffmu(2)
Coeffmu(3) Coeffsig(1) Coeffsig(2) Coeffsig(3)
zeros(1,15)],[(Uniqueconcentrations.*Fittedcoeffconc)./ConcentrationTitanium
-Coeffmu.')./Coeffsig.'],[0,0],[1000,1000],optionsd);
% Recalcul des valeurs prédites pour chaque espèce à partir des valeurs des
%constantes d'équilibres optimisées
Ti1v=double(Ti1Fun(ConcentrationTitanium,ConcentrationPhos,6,4,Fittedco
eff(1),Fittedcoeff(2)));
Ti2v=double(Ti2Fun(ConcentrationTitanium,ConcentrationPhos,6,4,Fittedco
eff(1),Fittedcoeff(2)));
Ti0v=double(Ti0Fun(ConcentrationTitanium,ConcentrationPhos,6,4,Fittedco
eff(1),Fittedcoeff(2)));

% Calcul des 3 erreurs quadratiques normalisées
NRMSDeval(1)=sqrt(sumsqr([Ti2v./ConcentrationTitaniumJeu-
Uniqueconcentrations(1,:)*Fittedcoeffconc(1)./ConcentrationTitanium])/NSol)/
(max(Uniqueconcentrations(1,:)*Fittedcoeffconc(1)./ConcentrationTitanium)-
min(Uniqueconcentrations(1,:)*Fittedcoeffconc(1)./ConcentrationTitanium))

NRMSDeval(2)=sqrt(sumsqr([Ti1v./ConcentrationTitaniumJeu-
Uniqueconcentrations(2,:)*Fittedcoeffconc(2)./ConcentrationTitanium])/NSol)/
(max(Uniqueconcentrations(2,:)*Fittedcoeffconc(2)./ConcentrationTitanium)-
min(Uniqueconcentrations(2,:)*Fittedcoeffconc(2)./ConcentrationTitanium))

```

```

NRMSDeval(3)=sqrt(sumsqr([Ti0v./ConcentrationTitaniumJeu-
Uniqueconcentrations(3,:)*Fittedcoeffconc(3)./ConcentrationTitanium])/NSol)/
(max(Uniqueconcentrations(3,:)*Fittedcoeffconc(3)./ConcentrationTitanium)-
min(Uniqueconcentrations(3,:)*Fittedcoeffconc(3)./ConcentrationTitanium))

```

Annexe 10 Méthode d'ajustement des signaux de méthode par blocage de flux par un modèle cinétique

Elaboration de la fonction utilisée pour les ajustements

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour résoudre analytiquement un système d'équation différentielle sous Matlab. La première est la fonction `dsolve`, qui permet principalement de résoudre des systèmes linéaires d'équations linéaires, ce qui est donc limitée pour notre application. Une autre méthode consiste à passer par une transformée de Laplace du système d'équation. Cette méthode a été testée, cependant les fonctions obtenues sont lourdes à manipuler et cela provoque des durées d'optimisation longues. Le désavantage de cette méthode est également qu'il est plus facile d'ajuster les paramètres dans l'espace de Laplace, et ainsi réaliser la régression dans cet espace. Cela nécessite de passer par une fonction intermédiaire pour les données expérimentales, ce qui n'est pas idéal. La dernière méthode est une méthode de résolution numérique appelée `ode45`, méthode de Runge-Kutta (Dormand-Prince pair)^{293,294}. C'est cette dernière méthode qui a été utilisée pour la résolution de ces systèmes.

L'algorithme développé lors de cette thèse est simple, celui-ci prend en entrée : les données à modéliser (acquisitions de méthode par blocage de flux), l'échelle de temps à utiliser (pas temporel, durée...) et le modèle chimique utilisé pour calculer les concentrations initiales.

Le modèle chimique permet de trouver pour les concentrations en acide phosphorique des deux seringues $[H_3PO_4]_{S1}$ et $[H_3PO_4]_{S2}$ les concentrations initiales des espèces Ti^0 et Ti^1 , $[Ti^0]_{S1}$, $[Ti^0]_{S2}$, $[Ti^1]_{S1}$, $[Ti^1]_{S2}$. Comme ces modèles sont empiriques, une déviation de cette valeur est introduite afin de ne pas trop contraindre l'optimisation. Ces valeurs $\delta_{Ti0,S1}$, $\delta_{Ti0,S2}$, $\delta_{Ti1,S1}$, $\delta_{Ti1,S2}$ sont optimisées par l'algorithme et bornées.

Pour une acquisition à un rapport volumique entre la seringue S1 et S2 de R, la concentration initiale de Ti¹ est donc calculée comme :

$$[\text{Ti}^1]_{t=0} = R \cdot [\text{Ti}^1]_{S1} + (1-R) \cdot [\text{Ti}^1]_{S2}$$

Notons que pour chaque acquisition un temps mort de 1 ms a été considéré, les données sont ajustées à partir de 1 ms d'acquisition et le temps initial du vecteur temporel utilisé pour l'ajustement est fixé à 2ms.

Prenons l'exemple du système d'équation suivant, utilisé pour ajuster les données expérimentales :

$$\begin{cases} \frac{d[\text{Ti}^0]}{dt} = k_{-1}^*[\text{Ti}^1] - k_1^*[\text{Ti}^0]^2 \\ \frac{d[\text{Ti}^1]}{dt} = -k_{-1}^*[\text{Ti}^1] + k_1^*[\text{Ti}^0]^2 + k_{-2}^*[\text{Ti}^2]^2 - k_2^*[\text{Ti}^1][\text{H}_3\text{PO}_4]^4 \end{cases}$$

Au cours d'un cycle d'optimisation, l'algorithme va prendre les valeurs de k^{*1}, k^{*-1}, k^{*2}, k^{*-2} et les valeurs de concentrations initiales de Ti⁰ et Ti¹ ainsi que les temps à générer (de 2 à 2000 ms par exemple), et trouver, grâce à l'algorithme ode45, une solution qui contient la valeur de Ti⁰ et Ti¹ pour chaque temps considéré.

A partir de ces valeurs, le vecteur d'absorbance en fonction du temps est calculé comme :

$$\mathcal{A}(t) = \epsilon_{320}^{\text{Ti}^0} \cdot [\text{Ti}]^0 + \epsilon_{320}^{\text{Ti}^1} \cdot [\text{Ti}]^1 + \epsilon_{320}^{\text{Ti}^2} \cdot ([\text{Ti}]_{\text{tot}} - [\text{Ti}^1] - [\text{Ti}]^0)$$

Grâce à l'ensemble de ces équations il est possible de simuler une acquisition de méthode par blocage de flux, l'algorithme d'optimisation va donc faire varier l'ensemble des paramètres afin d'obtenir un signal le plus proche possible de l'acquisition expérimentale.

Code pour l'ajustement des modèles cinétiques

```
function
coeffs=Absorbancefuntime_numeric(Ti0Fun,Ti1Fun,IniPoint,ExpCond,ModChem,Datat
ofit)
% Définition des options pour les deux fonctions lsqcurvefit utilisées.
options
optimoptions('lsqcurvefit','Display','iter','FunctionTolerance',1e-
22,'MaxFunctionEvaluations',5000,'MaxIterations',5000,'OptimalityTolerance',5
e-15,'StepTolerance',5e-15);
% options pour la résolution du système d'équations différentielles.
options3 = odeset('RelTol',1e-5,'Stats','off');
%Définition de la variable symbolique t utilisées au cours de
%l'algorithme
t= sym('t');

%Définition du nombre de complexation successives considérées dans le
```

```

%modèle
nbcomplex=2;
%Définition des points de temps pris pour le modèle de fit
temps=[0.002:0.001:0.1 0.101:0.01:0.3 0.305:0.05:2.5];

%Matrice contenant n fois le vecteur temporel, pour le tracé du résultat
tempstot=repmat(temps,size(ExpCond.Phos,1),1);

% Calcul des concentrations initiales dans les deux seringues à partir du
% modèle d'équilibre
TiOS1ini=double(Ti0Fun(ModChem.CTitot,CPhosS1,ModChem.beta,ModChem.gamm
a,K1,K2));
TiOS2ini=double(Ti0Fun(ModChem.CTitot,CPhosS2,ModChem.beta,ModChem.gamm
a,K1,K2));
Ti1S1ini=double(Ti1Fun(ModChem.CTitot,CPhosS1,ModChem.beta,ModChem.gamm
a,K1,K2));
Ti1S2ini=double(Ti1Fun(ModChem.CTitot,CPhosS2,ModChem.beta,ModChem.gamm
a,K1,K2));

% Algorithme d'optimisation qui ajuste les paramètres k*1,k*-1,k*2,k*-2,
% EpsTi1, EpsTi2, EpsTi3, deltaTiOS1,deltaTiOS2,deltaTi1S1,deltaTi1S2 pour
% que la fonction renvoyée par Paramfun soit le plus proche de Datatofit
[coeffs,F]=lsqcurvefit(@Paramfun,IniPoint,tempstot,Datatofit,[0 0 0 0 0
0 0 -0.2 -0.2 -0.5 -0.5],[1e4 1e4 1e4 1e4 100 500 10 0.2 0.2 0.5 0.5],options);
figure;plot(temps,Paramfun(coeffs,tempstot),'--');hold
on;plot(temps,Datatofit)

% Fonction d'optimisation
function Abstime=Paramfun(variables,temps)

% La fonction renvoyée c'est directement les signaux Stopped-Flow
% modélisés, elle est donc initialisée de la taille du vecteur temporel
% et du nombre d'acquisitions à fitter
Abstime=zeros(size(ExpCond.Phos,1),size(temps,2));

% Concentrations initiales dans les seringues
concPini=[5.4 12.7];

% Calcul des concentrations initiales pour chaque acquisition à partir
% des concentrations dans chaque seringue et du rapport volumique entre
% les deux seringues.
for i=1:size(ExpCond.Phos,1)

Czero(i,1)=(ExpCond.ratio(i,1)*(TiOS1ini+variables(8)*TiOS1ini)+ExpCond.ratio
(i,2)*(TiOS2ini+variables(9)*TiOS2ini))./(sum(ExpCond.ratio(i,1:2),2));

Czero(i,2)=(ExpCond.ratio(i,1)*(Ti1S1ini+variables(10)*Ti1S1ini)+ExpCond.rati
o(i,2)*(Ti1S2ini+variables(11)*Ti1S2ini))./(sum(ExpCond.ratio(i,1:2),2));
End

% Ici se passe la résolution du système d'équation différentielle
% chaque i correspond à une acquisition à fitter
for i=1:size(ExpCond.Phos,1)

% A partir des valeurs des variables k*1,k*-1,k*2,k*-2 (ajustées

```

```

%      par la fonction d'optimisation), on calcule le vecteur y qui
%      contient les concentrations de Ti0 et Ti1 à partir du temps
%      initial et pendant toute la durée du vecteur temporel.
[t,y]=ode45(@ (t,y)
Diffsystem(t,y,variables,ExpCond.Phos(i,1)),temps(i,:),Czero(i,1:nbcomplex) .'
,options3);

%      Les concentrations de chaque espèce sont récupérées dans une
%      matrice
VectConc(:,:)= [1 0;0 1;-1 -2]*y.';

%      la concentration de Ti2 est simplement calculée par soustraction
%      de Titot avec Ti1 et Ti0
VectConc(nbcomplex+1,:)= (VectConc(nbcomplex+1,:)+0.032);

%      Le vecteur d'absorbance en fonction du temps est créé à partir
%      des coefficients d'extinction (ajustés) et de la matrice des
%      concentrations en fonction du temps
Abstime(i,:)=variables(5:7)*VectConc;
end
end
end

Exemple de fonction pour le système d'équations différentielles
function dydt=Diffsystem(t,y,variables,Phos)
dydt=zeros(2,1);
dydt(1)=-variables(1)*y(1)^2+variables(2)*y(2);
dydt(2)=-variables(2)*y(2)+variables(1)*y(1)^2-
variables(3)*y(2)*Phos^4+variables(4)*(0.032-1*y(1)-2*y(2))^2;
end

```

Annexe 11 Coordonnées cartésiennes des structures considérées

Coordonnées cartésiennes optimisées pour le complexe TiP^{tetra}

| Atome | x | y | z |
|-------|-----------|-----------|-----------|
| Ti | 0.130150 | -0.222720 | 0.114489 |
| O | 0.158627 | -0.267607 | 2.147713 |
| H | -0.589029 | -0.053717 | 2.721678 |
| H | 0.881974 | -0.609599 | 2.689663 |
| P | 1.817902 | 2.724357 | -0.121495 |
| O | 1.223076 | 1.350710 | 0.112855 |

| | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|
| O | 0.600109 | 3.717666 | -0.272653 |
| O | 2.616629 | 2.872199 | -1.446082 |
| H | 3.493302 | 2.467976 | -1.510039 |
| O | 2.784795 | 3.159586 | 1.020481 |
| H | 2.495708 | 3.034224 | 1.936251 |
| H | 0.816521 | 4.658900 | -0.364156 |
| O | -2.711942 | -2.647675 | -1.646542 |
| O | -2.252559 | -3.753989 | 0.674268 |
| P | -2.575394 | 1.848608 | 0.122749 |
| O | -2.138526 | 3.194387 | -0.511504 |
| O | -3.720786 | 1.353133 | -0.800998 |
| O | -3.212638 | 2.026211 | 1.536060 |
| O | -1.395192 | 0.861690 | 0.181838 |
| H | -4.120090 | 0.497032 | -0.579512 |
| H | -1.188417 | 3.421862 | -0.442554 |
| H | -2.650098 | 2.331777 | 2.262255 |
| H | 0.905929 | -0.243191 | -2.489138 |
| O | 0.122285 | -0.165509 | -1.929128 |
| H | -0.626879 | 0.103890 | -2.476388 |
| H | -3.778273 | -1.557755 | 1.252308 |
| O | -3.555147 | -1.537419 | 0.309977 |
| H | -2.982245 | -4.387201 | 0.602941 |
| P | -2.348350 | -2.433347 | -0.147450 |
| O | -1.000879 | -1.744595 | 0.045895 |
| H | -2.048143 | -3.071594 | -2.209133 |
| H | 4.342908 | -0.414869 | -0.645918 |
| O | 4.218706 | -1.011029 | 0.105658 |
| O | 2.969486 | -2.869503 | -1.232236 |
| H | 3.747658 | -3.406680 | -1.442193 |
| P | 3.016411 | -1.998015 | 0.060080 |
| O | 1.656739 | -1.286459 | 0.080573 |
| O | 3.276312 | -2.810076 | 1.360615 |
| H | 2.664574 | -3.529022 | 1.572593 |

Coordonnées cartésiennes optimisées pour le complexe TiP^{mono}

| Atome | x | y | z |
|-------|-------------|-------------|-------------|
| Ti | -1.37398100 | 0.09041300 | -0.15174500 |
| O | -1.93468100 | 0.52151600 | -1.72800700 |
| O | -0.73155700 | -0.91453100 | 1.67233700 |
| H | 0.17822000 | -1.11944800 | 1.92819600 |
| O | -0.61950800 | 1.92373400 | 0.47379700 |
| H | 0.29380200 | 2.23284800 | 0.38298000 |
| O | -2.78937700 | 0.42353800 | 0.86361300 |
| O | -1.73895900 | -1.90056300 | -0.58759600 |
| H | -1.48794500 | -2.60716000 | 0.01879600 |
| H | -1.85506600 | -2.26139200 | -1.47356100 |
| H | -2.60066800 | 0.61829100 | -2.41593500 |
| H | -1.10161300 | 2.50136700 | 1.07530100 |
| P | 2.01197800 | -0.05039200 | -0.12846300 |
| O | 2.17162800 | -0.87410800 | 1.19986100 |
| H | 3.04528500 | -0.96753700 | 1.60343800 |
| O | 2.23065600 | 1.49458700 | 0.11632800 |
| O | 3.09699200 | -0.62603300 | -1.09436900 |

| | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| H | 3.18967000 | -0.20861100 | -1.96249300 |
| O | 0.58911400 | -0.19553200 | -0.58068600 |
| H | -3.64988100 | 0.76471400 | 0.59558200 |
| H | -1.26671500 | -0.82622100 | 2.46890000 |
| H | 3.10835300 | 1.81908700 | 0.36189100 |

Coordonnées cartésiennes optimisées pour l'acide phosphorique

| Atome | x | y | z |
|-------|----------|----------|----------|
| P | 0.05933 | -0.06233 | -0.10078 |
| O | -1.06844 | -1.01300 | 0.49440 |
| H | -1.58068 | -0.64670 | 1.22526 |
| O | -0.78000 | 1.24108 | -0.46527 |
| H | -0.26153 | 1.97929 | -0.80572 |
| O | 0.94734 | 0.46386 | 1.12240 |
| H | 1.70332 | -0.09993 | 1.32429 |
| O | 0.80722 | -0.72915 | -1.18055 |

Etude multi-techniques et multi-échelles de la spéciation du titane(IV) dans l'acide phosphorique concentré

L'acide phosphorique et les sels de phosphates sont utilisés dans le monde entier pour la production de fertilisants, d'additifs alimentaires, mais également comme agent de gravure dans l'industrie électronique et pour diverses applications de l'industrie pharmaceutique. Selon l'application visée, un degré de pureté plus ou moins élevé peut être requis vis-à-vis d'un certain nombre d'impuretés dissoutes conjointement avec l'acide phosphorique (H_3PO_4) lors de la lixiviation des roches phosphatées par l'acide sulfurique (voie humide, constituant aujourd'hui le procédé quasi exclusif de production de H_3PO_4). Il est donc nécessaire d'éliminer ces impuretés (espèces métalliques, sulfates, chlorures, etc.).

A l'échelle industrielle, la purification de l'acide phosphorique est réalisée principalement par extraction liquide-liquide. L'opération consiste à extraire le plus sélectivement possible l'acide phosphorique initialement contenu dans le jus de lixiviation par une phase organique appropriée. Cependant une telle extraction n'est pas totalement sélective et certaines impuretés sont co-extraites. Par la suite, des étapes complémentaires doivent être ajoutées, ce qui complexifie l'ensemble du procédé et le rend plus coûteux. La connaissance fine de la spéciation des impuretés présentes dans l'acide phosphorique concentré (8-14,5 mol.L⁻¹) est donc une donnée importante pour comprendre les raisons physicochimiques de leur co-extraction et, *in fine*, pour modifier le procédé afin de s'affranchir de cette dernière. Par exemple, les solvants actuellement utilisés ne sont pas suffisamment sélectifs vis-à-vis du titane(IV). Ce travail de thèse est donc centré sur l'étude de la spéciation du titane(IV) sur une large gamme de concentrations en acide phosphorique dans le but de pouvoir identifier ultérieurement les équilibres responsables de sa co-extraction avec l'acide phosphorique.

Cette thèse repose sur une approche originale combinant des méthodes d'analyses spectroscopiques et des calculs de modélisation moléculaire. Des solutions synthétiques d'acide phosphorique contenant du titane(IV) ont été caractérisées par spectroscopies par UV-Visible, par Résonance Magnétique Nucléaire du phosphore (³¹P RMN) ainsi que par spectroscopie d'absorption des rayons X. Ainsi, la structure des complexes formés dans l'acide phosphorique a pu être étudiée en comparant les spectres UV-Visible expérimentaux avec ceux obtenus par des calculs implémentant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT). La nucléarité de ces complexes a également pu être évaluée en comparant les valeurs des coefficients d'autodiffusion déterminées expérimentalement par RMN ³¹P aux valeurs calculées par dynamique moléculaire pour différentes espèces de titane(IV) potentiellement présentes en solution. La coordination du titane(IV) a pu aussi être étudiée en analysant les spectres EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) à l'aide de simulations de dynamique moléculaire *ab-initio* prenant explicitement en compte la solvatation des complexes.

Enfin, l'exploitation des spectres UV-Visible par un outil chimométrique fondé sur une analyse en composants principaux a permis d'extraire des informations quantitatives sur la répartition des complexes de titane(IV) présents dans l'acide phosphorique concentré. A partir de l'ensemble de ces résultats, il a été possible de proposer, pour la première fois, un diagramme de spéciation du titane(IV) dans l'acide phosphorique pour une gamme de concentrations comprises entre 6 et 13 mol.L⁻¹, soulignant la présence évolutive de trois complexes de titane(IV) mono- et poly-nucléaires dont l'espèce prédominante est $[\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_3\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)]^{2+}$.