

MASTER DE CHIMIE DE PARIS CENTRE - M2S2**Proposition de stage 2025-2026****Internship Proposal 2025-2026****Parcours type(s) / Specialty(ies) :**

- ☐ Chimie Analytique, Physique et Théorique / Analytical, Physical and Theoretical Chemistry
☐ Chimie Moléculaire / Molecular Chemistry
☒ Chimie des Matériaux / Materials Chemistry
☒ Ingénierie Chimique / Chemical Engineering

Laboratoire d'accueil / Host Institution

Intitulés / Name : Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS)

Adresse / Address : Tour 33-43 ; 3eme étage ; 4 place Jussieu ; 75005 Paris Directeur / Director (legal representative) : Vincent Vivier

Tél / Tel : 01 44 27 25 77

E-mail : vicent.vivier@sorbonne-universite.fr**Equipe d'accueil / Hosting Team :**

Adresse / Address : Tour 33-43 ; 3eme étage ; 4 place Jussieu ; 75005 Paris

Responsable équipe / Team leader : helene.pernot@sorbonne-universite.frSite Web / Web site : <http://www.lrs.upmc.fr/fr/index.html>

Responsable du stage (encadrant) / Direct Supervisor : Thomas ONFROY / Claudia SA

Fonction / Position : Maître de conférences / Doctorante

Tél / Tel : 01 44 27 55 19 / 01 44 27 81 49

E-mail : thomas.onfroy@sorbonne-universite.fr / claudia.sa@sorbonne-universite.fr**Période de stage / Internship period * :**

Rôle du zinc dans la réaction de transestérification de la γ -valérolactone : synthèse et caractérisation de catalyseurs à base de silice et d'alumine dopée au zinc

Projet scientifique (1 page maximum) / Scientific Project (maximum 1 page):**1. Description du projet / Description of the project**

La biomasse représente une ressource renouvelable prometteuse pour remplacer les matières premières issues du pétrole. À partir de cette biomasse, il est notamment possible d'obtenir l'acide lévulinique, une molécule plateforme intéressante. Par hydrogénation, l'acide lévulinique peut être transformé en γ -valérolactone (GVL)¹, un composé biodégradable et facilement stockable. La γ -valérolactone présente de nombreuses applications, notamment dans le domaine des carburants, des additifs alimentaires ou encore de la chimie fine². De plus, certaines réactions, comme sa méthanolyse, conduisent à la formation de penténoates de méthyle. Ces derniers constituent des intermédiaires intéressants pour la synthèse de polymères, tels que le nylon³ (Figure 1).

*** min. 5 mois, maximum 6 mois à partir du 26 janv 2026 / min. 5 months and max. 6 months not earlier than January, 26th 2026.**

Fin des conventions de stage au plus tard le 15/07/2026 ou le 15/09/2026 et le 15 novembre 2026. End of internship at the latest July 15th, 2026 or September. 15th, 2026 and November 15th, 2026.

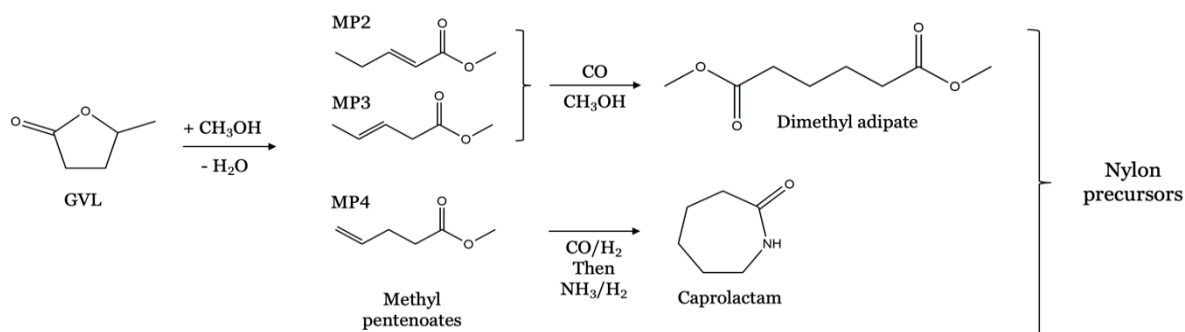


Figure 1. Schéma de réaction de la méthanolyse de la γ -valérolactone (GVL) conduisant aux penténoates de méthyle (précurseurs de nylon).

La méthanolyse de la γ -valérolactone appartient à la famille des réactions de transestérification, généralement réalisées en présence de catalyseurs acides ou basiques⁴. Dans le cas de la méthanolyse de la γ -valérolactone en phase gazeuse, l'utilisation d'un catalyseur acide conduit à un mélange de penténoates de méthyle, avec une sélectivité en MP4 généralement inférieure à 40 %⁵. Or, ce composé est particulièrement intéressant puisqu'il permet d'accéder facilement au caprolactame, précurseur du nylon. L'emploi de catalyseurs basiques, et notamment de silicate de magnésium comme le Magnesol®, a été proposé et breveté par Manzer et al⁶.

Dans le but d'optimiser la sélectivité en MP4, notre groupe a étudié la réactivité de différents catalyseurs de type silicates métalliques (Mg, Ca et Zn). Il a été montré que la modification du rapport M/Si et la variation du cation métalliques permet de faire varier leurs propriétés acido-basiques de ces matériaux. Ces travaux semblent montrer que les silicates au zinc sont prometteurs car ils présentent de bonnes performances catalytiques en minimisant les pertes en GVL (associées à une forte adsorption d'un des intermédiaires réactionnel).

L'objectif de ce stage est donc d'étudier le rôle du zinc dans la réaction de méthanolyse de la γ -valérolactone, en synthétisant plusieurs catalyseurs à base de zinc (silicates de zinc et aluminates de zinc). Un second objectif sera d'établir une corrélation entre les propriétés acido-basiques de surface des solides synthétisés et leur activité catalytique dans cette réaction de transestérification de la γ -valérolactone. Les propriétés acido-basiques de surface seront caractérisées par la réaction modèle du 2-méthyl-3-butyn-2-ol (MBOH) et par spectroscopie IR après adsorption de molécules sondes.

2. Techniques ou méthodes utilisées / Specific techniques or methods

- Synthèses de catalyseurs solides
- Caractérisation conventionnelle de catalyseurs solides : DRX, physisorption d' N_2 , spectroscopie IR
- Tests catalytiques en phase gaz (Conversion de la γ -valérolactone)
- Analyse par chromatographie en phase gaz (GC)
- Adsorption de molécules sondes suivi par spectroscopie infrarouge
- Réaction modèle de conversion du 2-méthyl-3-butyn-2-ol (MBOH) en phase gaz

3. Références / References

- [1] F. Kerkel, M. Markiewicz, S. Stolte, E. Müller and W. Kunz, *Green Chem.*, 2021, 23, 2962–2976.
- [2] P. P. Upare, J.-M. Lee, Y. K. Hwang, D. W. Hwang, J.-H. Lee, S. B. Halligudi, J.-S. Hwang and J.-S. Chang, *ChemSusChem*, 2011, 4, 1749–1752.
- [3] J.-P. Lange, J. Z. Vestering and R. J. Haan, *Chem. Commun.*, 2007, 3488–3490.
- [4] A. Munyentwali, H. Li and Q. Yang, *Appl. Catal. Gen.*, 2022, 633, 118525.
- [5] A. Marckwordt, F. El Ouahabi, H. Amani, S. Tin, N. V. Kalevaru, P. C. J. Kamer, S. Wohlrab and J. G. de Vries, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58, 3486–3490.
- [6] World Intellectual Property Organization, WO2004007421A1, 2004.