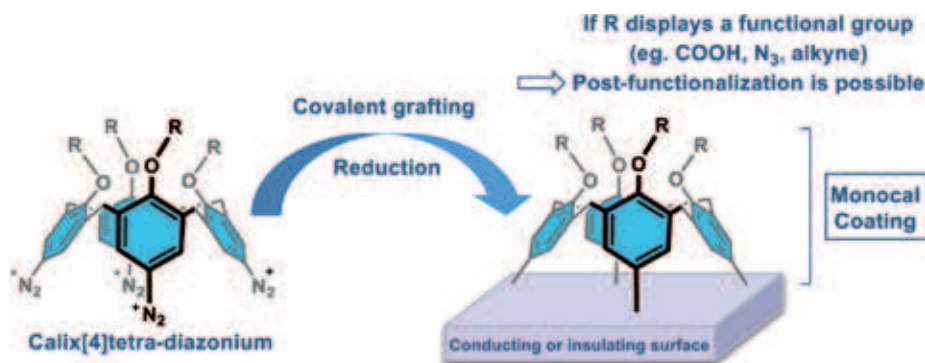


X4C, revêtements innovants pour applications à haute valeur ajoutée i X4C Alice Mattiuzzi

Créée en juillet 2016, la société X4C possède une expertise dans le revêtement de surfaces, et plus particulièrement dans le dépôt d'une couche extrêmement fine, robuste et contrôlée de molécules dénommées « calix[4]arènes » (revêtement Monocal). Cette technologie brevetée est issue des travaux de thèse du Dr. Alice Mattiuzzi (CEO de X4C) au sein du groupe du Prof. Ivan Jabin à l'Université Libre de Bruxelles.

Dans le domaine de la modification de surfaces, il n'existait pas de méthode générale permettant de greffer des monocouches organiques robustes sur une large gamme de matériaux différents. La stratégie développée par X4C a permis de lever ce verrou technologique en utilisant le greffage covalent et contrôlé de calix[4]arène tétra-diazoniums. Les calix[4]arènes sont des plateformes macrocycliques constitués de quatre unités phénoliques pontées par des groupements méthylènes. Lors du greffage, les fonctions diazonium du calix[4]arène sont réduites via un procédé chimique ou électrochimique afin de former des radicaux aryles extrêmement réactifs. Ces radicaux peuvent alors réagir avec tout type de surfaces (métaux, oxydes métalliques, verre, polymères, nanoparticules, nanotubes de carbone, graphène, etc.) et ainsi permettre le greffage covalent du macrocycle sur la surface. La méthode de greffage est douce, en général extrêmement rapide et peut se faire dans l'eau comme dans les solvants organiques.

Avec les aryle diazoniums classiques, les radicaux générés par réduction polymérisent et conduisent à des multicouches désorganisées. Dans le cas des calix[4]arène tétra-diazoniums, les positions en méta des fonctions diazonium sont bloquées par les ponts méthyléniques du macrocycle, ce qui empêche la polymérisation des radicaux générés et mène donc uniquement à la formation d'une monocouche. La couche organique ainsi formée est de l'ordre du nanomètre, elle est donc si fine qu'elle ne modifie pas les propriétés intrinsèques de la surface. Par ailleurs, les quatre fonctions aryldiazonium sont toutes orientées dans la même direction, assurant plusieurs points de fixation possibles du



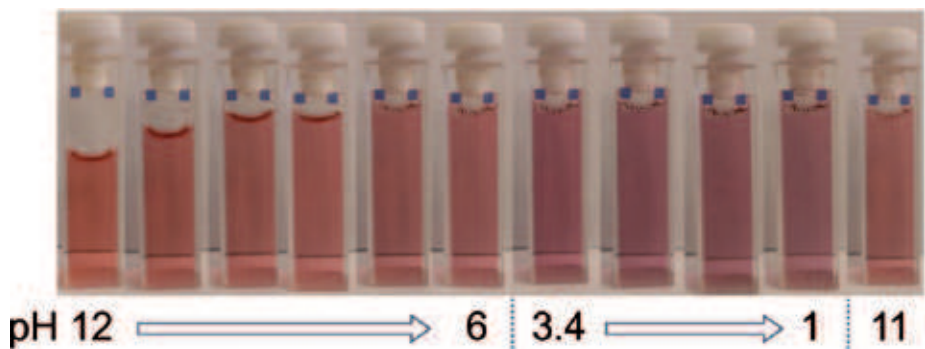
▲ **Le principe de la technologie X4C**

macrocycle sur la surface et ainsi une plus grande robustesse de la couche organique. Le revêtement Monocal de calixarènes est par conséquent remarquablement plus stable que les autres revêtements organiques couramment utilisés: thiols auto-assemblés (SAMs), aryle diazoniums classiques, etc. Par exemple, il est possible de préparer des nanoparticules métalliques pouvant résister à des conditions de pH extrêmes, des agents chimiques agressifs et pouvant être séchées puis redispersées. Enfin, si le calix[4]arène greffé possède des groupements fonctionnels (par ex. COOH, N₃, alcyne, etc.), la monocouche peut être post-fonctionnalisée pour apporter une nouvelle propriété à la surface (anti-fouling, hydrophobicité, hydrophilicité, détection d'un analyte, etc.). Il est important de souligner que la formation d'une monocouche permet également un contrôle de la propriété apportée par la post-fonctionnalisation. Dernier avantage du revêtement Monocal, lorsqu'un mélange de calix[4]arène tétra-diazoniums portant des groupements fonctionnels différents est utilisé pour le greffage, le ratio des différents calix[4]arènes mis en

solution se retrouve à la surface du matériau. Ceci permet de contrôler finement la densité de différents groupes fonctionnels à la surface d'un matériau.

La société X4C propose à ses prospects des études de faisabilité et d'optimisation afin de développer la surface idéale (type de calix[4]arène, de post-fonctionnalisation, de méthode de greffage, etc.) pour l'application qu'ils visent. Si les tests vis-à-vis de l'application sont concluants, une sous-licence de la technologie est alors signée afin que le client puisse l'utiliser dans son procédé industriel. Les calix[4]arènes nécessaires à l'application de la technologie sont également produits et commercialisés par X4C.

La technologie proposée par X4C est destinée à des domaines à haute valeur ajoutée, comme le diagnostic, la théranostique, le traitement de surface de dispositifs médicaux (ex: stents), l'optique et la (bio)électronique. Notre ambition est de « faire de X4C un leader en revêtements innovants pour des applications à haute valeur ajoutée ».



▲ **Dispersion colloïdale de nanoparticules d'or stabilisées par un revêtement Monocal**

BIBLIOGRAPHIE

“Reductive electrografting of calix[4]arene-diazonium salts onto surfaces: Anchoring versatile platforms for spatially-controlled functionalization” Mattiuzzi, A.; Jabin, I.; Mangeney, C.; Roux, C.; Reinaud, O.; Santos, L.; Bergamini, J.F.; Hapiot, P.; Lagrost, C. *Nat. Commun.* 2012, 3, 1130.

«One-pot electrografting of mixed monolayers with controlled composition «Santos, L. Mattiuzzi, A.; Jabin, I.; Vandencastele, N.; Reniers, F.; Reinaud, O.; Hapiot, P.; Lhen-

ry, S.; Leroux, Y.; Lagrost, C. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 15919-15928.

«Extremely Robust and Post-Functionalizable Gold Nanoparticles Coated with Calix[4]arenes via Metal-Carbon Bonds» Troian-Gautier, L.; Valkenier, H.; Mattiuzzi, A.; Jabin, I.; Van den Brande, N.; Van Mele, B.; Hubert, J.; Reniers, F.; Bruylants, G.; Lagrost, C.; Leroux, Y. *Chem. Commun.* 2016, 52, 10493-10496.

«Controlled Modification of Polymer Surfaces Through Grafting of Calix[4]arene-

Tetradiazoate Salts» Troian-Gautier, L.; Martinez-Tong, D.; Hubert, J.; Reniers, F.; Sferrazza, M.; Mattiuzzi, A.; Lagrost, C.; Jabin, I. *J. Phys. Chem. C* 2016, 120, 22936-22945.

«Controlled Functionalisation of Gold Nanoparticles with Mixtures of Calix[4]arenes revealed by Infra-red Spectroscopy» Valkenier, H.; Malytskyi, V.; Blond, P.; Retout, M.; Mattiuzzi, A.; Goole, J.; Raussens, V.; Jabin, I.; Bruylants, G. *Langmuir* 2017, 33, 8253-8259.

Mais que se passe-t-il chez IONICS?

i Ionics
Stéphane Reul

En 2014, la société IONICS fut fondée par Materia Nova (centre de recherche dans le secteur des nouveaux matériaux et des traitements de surfaces innovants) pour intégrer industriellement de nouvelles technologies de traitement de surface.

Trois activités historiques sont à la base de cette création:

- Matrio group, intégré dans Ionics: spécialisation de traitement Galvano dans des secteurs industriels tels que les connecteurs automobiles, aérospatiaux, armement, électronique, et ce pour des dépôts métalliques d'or, d'argent, de cuivre, de nickel, d'étain, de zinc.
- Nanoxid: gamme de produits spécifiques au traitement de surface type sol-gel.
- Solutions innovantes dans le domaine des plasmas.

Dans le domaine des traitements de surfaces plasmas la société IONICS innove plus particulièrement ces derniers temps dans ces secteurs particuliers:

- les plasmas atmosphériques à basse température: technologie micro-onde: gamme IONJET;
- l'implantation ionique: modification de la structure atomique d'une surface par bombardement ionique sous vide;
- le traitement de surface par technologie PVD sur poudres et petites pièces;
- la formulation et commercialisation de sol-gel dans des secteurs à valeur ajoutée: dans ce domaine la collaboration avec Materia Nova se concrétise plus

particulièrement sous forme de transfert de développement de nouveaux produits.

Ces secteurs d'innovations sont les domaines principaux de développement de IONICS ces dernières années dans le domaine de la chimie sèche et du traitement physico-chimique hors solution. En effet cette tendance industrielle de traitement de surface par procédé plasma permet de se débarrasser de solutions liquides souvent génératrices d'effluents et résidus qui génèrent des coûts de dépollution souvent importants.

Par ailleurs, fin 2016, le groupe verrier AGC est entré dans le capital de IONICS. Ce nouvel actionnaire apporte dans le domaine du dépôt de surface par PVD (sur verre dans leur cas précis) une très grande expérience de la conception, du design et de la production d'équipements de tailles très diverses plus spécifiquement dans le domaine des technologies PVD. En effet, le dépôt de couches minces métalliques sur verre en traitement de surface avec un contrôle ultra précis des épaisseurs (de quelques nanomètres) est une technologie bien maîtrisée et utilisée au quotidien par AGC.

Dans ce contexte, les nouvelles technologies que sont les procédés à pression atmosphérique de génération de plasma par micro-ondes permettant de traiter tous substrats et même de traiter le té-

flon, l'implantation ionique et le développement de canons à ions spécifiques aux traitements de surface avant-gardistes ainsi que la modification de surface par PVD de poudres, flocons, billes, et autres produits entre le micron et les millimètres sont vraiment les axes de développement de cette société à la fois toute jeune, et aussi forte d'un historique du traitement de surface datant de 1945.

Par ailleurs, dans le domaine des traitements de surface sur poudre, billes, petites pièces, IONICS a conjugué le savoir-faire de développement de Materia Nova, avec l'expérience de ce « grand » nouvel actionnaire industriel pour intensifier ces développements. Nul besoin de dire que le secteur de la fabrication additive est en pleine évolution exponentielle et le développement de nouvelles surfaces de poudres pour ce secteur est sans conteste un vrai domaine d'actualité pour IONICS.

La modification de surface, l'apport de fonctions par la surface, le développement de technologies propres, le transfert de nouvelles technologies dans la sphère industrielle très concrète en partenariat avec un grand groupe industriel verrier... voilà ce qui fait l'actualité de IONICS en ce moment. Si cette actualité vous intéresse n'hésitez surtout pas à nous rejoindre, ... frappez à la porte, elle est grande ouverte...