



**HAL**  
open science

## Echange du fer(III) entre des sidérophores tripodes biomimétiques

Anne-Marie Albrecht-Gary, Paul Baret, Claude Béguin, Sylvie Blanc, Daniel Kalny,  
J.L. Pierre, Guy Serratrice, Fabrice Thomas

### ► To cite this version:

Anne-Marie Albrecht-Gary, Paul Baret, Claude Béguin, Sylvie Blanc, Daniel Kalny, et al.. Echange du fer(III) entre des sidérophores tripodes biomimétiques. GDR G1879 "Dérégulations du Métabolisme du Fer : Chimie, Biologie et Thérapeutique", Sep 1999, Saint Jorioz, France. <hal-05369818>

**HAL Id: hal-05369818**

**<https://univ-pau.hal.science/hal-05369818v1>**

Submitted on 17 Nov 2025

**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.



HAL Authorization

# Echange du fer(III) entre des sidérophores tripodes biomimétiques

A.M. Albrecht-Gary<sup>a</sup>, P. Baret<sup>b</sup>, C. Béguin<sup>b</sup>, S. Blanc<sup>a</sup>, D. Kalny<sup>a</sup>, J.L. Pierre<sup>b</sup>, G. Serratrice<sup>b</sup>, F. Thomas<sup>b</sup>

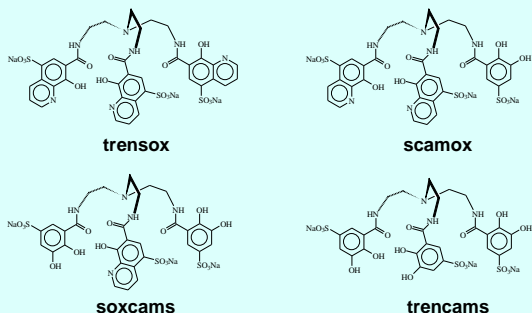
<sup>a</sup> Laboratoire de Physico-Chimie Bioinorganique, UMR 7509 CNRS, Faculté de Chimie, 1 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France

<sup>b</sup> Laboratoire d'Etudes Dynamiques et Structurales de la Sélectivité, UMR 5616 CNRS, Université Joseph Fourier, BP 53, Grenoble, France

## Introduction

Le travail que nous présentons, concerne la détermination des propriétés physico-chimiques de quatre nouveaux chélateurs tripodaux (1) biomimétiques hydrosolubles du fer(III) par des méthodes spectrophotométriques, potentiométriques et des techniques de cinétique rapide. Afin d'établir les mécanismes d'échange de ligands et de caractériser des espèces ferriques intermédiaires (2), des cinétiques d'échange du fer(III) entre les complexes ferriques de l'EDTA et ces ligands ainsi que l'échange du fer entre le complexe trensoxFe(III) et le ligand soxcams ont été réalisées.

## Structures chimiques



### Ligands tripodaux L :

- Une ancre tripodale.
- Trois unités complexantes bidentées de type :
  - 4-sulfocatécholates
  - acide 8-hydroxyquinoléine
- Dérivés sulfonés.
- Jonctions amides entre les unités complexantes et l'ancre amine.

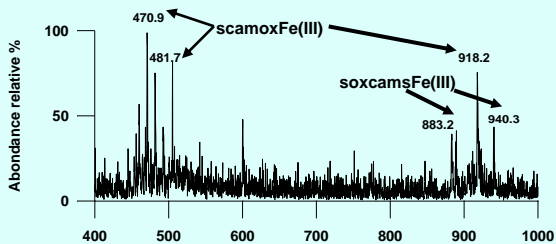
## Stabilité des complexes ferriques

Ligands	Sites de coordination	pFe(III)
Entérobactine	3 catécholates	35,5
Desferrichrome	3 hydroxamates	25,2
Desferrioxamine B		26,6
Mecam	3 catécholates	29,1
Mecams		29,4
Trencam		27,8
Trencams	3 catécholates	28,2
Soxcams	2 catécholates 1 hydroxy-quinoléine	28,5
Scamsox	1 catécholate 2 hydroxy-quinoléines	28,8
Trensox	3 hydroxy-quinoléines	29,5

Solvant : eau ; pFe(III) = [Fe(III)] ; [L] = 10<sup>-5</sup> M ; [Fe(III)]<sub>tot</sub> = 10<sup>-6</sup> M ; pH = 7,4

## Echange de ligands

- Spectrométrie de masse en mode electrospray

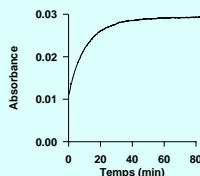
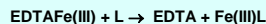


Solvant : eau ; I = 0,05 ; pH = 6,9 ; V<sub>c</sub> = 50 V ; [scamoxFe(III)] = 10<sup>-4</sup> M ; [soxcams] = 10<sup>-4</sup> M

Absence de complexes ternaires à l'équilibre

## Cinétique d'échange de ligands

- entre EDTAFe(III) et les ligands L



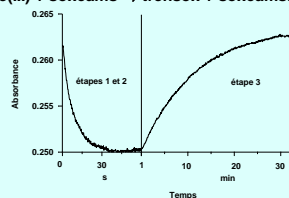
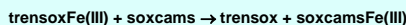
$$v = k [\text{EDTAFe(III)}][\text{L}]$$

Ligands L	(k ± 3 σ) (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
Trensox	1,3 ± 0,2
Scamox	9,2 ± 0,7
Soxcams	35 ± 3
Trencams	39 ± 2

Solvant : eau ; I = 0,1 ; T = 25° C ; pH = 7,4  
λ = 525 nm ; [soxcams] = 5 × 10<sup>-5</sup> M ;  
EDTAFe(III) = 5 × 10<sup>-6</sup> M ; ε = 1 cm

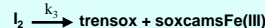
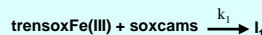
- Une seule étape limitante pour les quatre ligands biomimétiques.
- Réaction du premier par rapport à EDTAFe(III) et aux ligands L.
- Variation de la vitesse d'échange avec la nature des sites de coordination.

- entre le trensoxFe(III) et le soxcams



Solvant : eau ; I = 0,1 ; T = 25° C ; pH = 7,4  
λ = 562 nm ; [soxcams] = 1,08 × 10<sup>-5</sup> M ; [trensoxFe(III)] = 5 × 10<sup>-6</sup> M ; ε = 1 cm

- mécanisme et constantes de vitesse

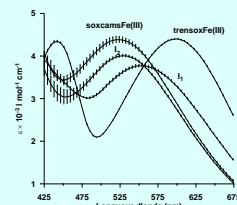


$$k_1 = 95 \pm 5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = (2 \pm 1) \times 10^2 \text{ s}^{-1}$$

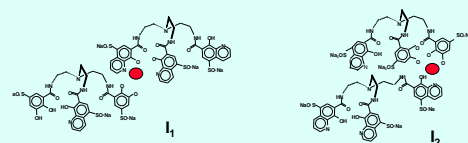
$$k_3 = (1,1 \pm 0,2) \times 10^3 \text{ s}^{-1}$$

- structure des espèces intermédiaires I<sub>1</sub> et I<sub>2</sub>



I<sub>1</sub> : bande de transfert de charge Fe(III)  
2 hydroxy-quinoléines et 1 catéchol

I<sub>2</sub> : bande de transfert de charge Fe(III)  
1 hydroxy-quinoléine et 2 catéchols



## Conclusion

### Thermodynamique

- pFe(III) augmente avec le nombre de groupes hydroxyquinoléines à pH 7,4.
- Les ligands portant des groupements hydroxyquinoléines sont des meilleurs chélateurs du fer(III) à pH 7,4 que les ligands trihydroxamates.
- Pas de complexes ternaires à l'équilibre entre deux ligands tripodaux à pH 6,9.

### Cinétique

- Echange de ligands avec l'EDTA ferrique :
  - mécanisme similaire pour tous les ligands
  - la vitesse augmente avec le nombre de groupements catécholates
- Echange entre ligands tripodaux :
  - mise en évidence d'intermédiaires ternaires cinétiques.

## Références

- (1) G. Serratrice, H. Boukhalfa, C. Béguin, P. Baret, C. Caris, J.L. Pierre, *Inorg. Chem.*, 1997, 36, 3898-3910.
- (2) A.M. Albrecht-Gary, T. Palanché-Passeron, N. Rochel, C. Hennard, M.A. Abdallah, *New J. Chem.*, 1995, 19, 105-113.