

## TANINS

Ils sont des substances polyphénoliques de structure variée, de saveur astringente, ayant en commun la propriété de tanner la peau, c'est-à-dire la rendre imputrescible ; cette aptitude est liée à leur propriété de se combiner aux protéines. Ils sont très répandus dans le règne végétal, ils peuvent exister dans différents organes : racines ou rhizomes, écorces, feuilles, fleurs, graines. La teneur est parfois élevée ( jusqu'à 70%).

### CLASSIFICATION :

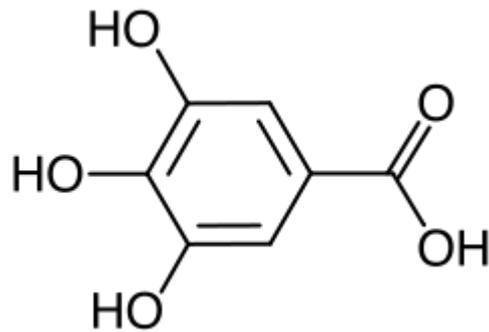
Ils sont classés en deux groupes :

- Tanins hydrolisables
- Tanins condensés.

### **Tanins hydrolisables :**

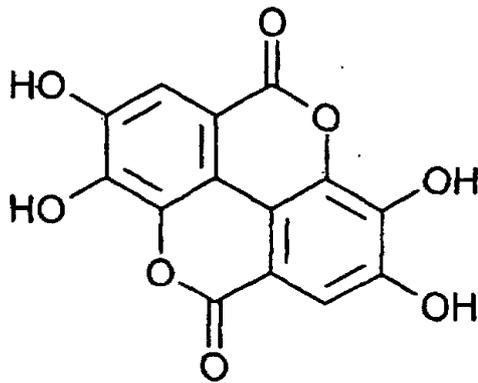
Ce sont des polyphénols de glucides et d'acides phénols. Ils sont facilement scindés par les acides ou les enzymes (les tannases) en oses et en un acide phénol. Selon la nature de celui-ci, on distingue les tanins **galliques** et les tanins **ellagiques**(l'acide ellagique est un produit de condensation de deux molécules d'acide gallique).

- **Tanins gallique** : ils donnent par hydrolyse, des oses et de l'acide gallique



**acide gallique** : acide 3,4,5-trihydroxybenzoïque

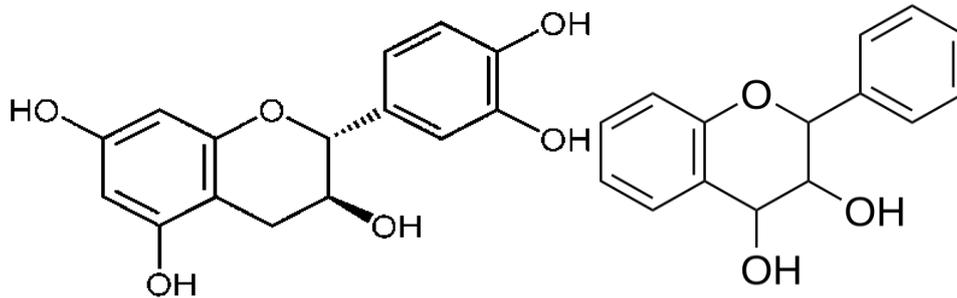
- *Tanins ellagique* : Ils sont scindés par les acides ou les enzymes en oses et en acide ellagique.



*Acide ellagique*

### Tanins condensés :

- 1) Leur structure est voisine à celle des flavanoides. Ils ne possèdent pas de sucre dans leur molécule. Non hydrolysables, ils ont au contraire tendance à se polymériser (spécialement en solution acide concentrée) pour donner des produits de coloration rouge ou brune.
- 2) Ils sont formés de deux ou plusieurs molécules de flavane-3-ols (catéchols ou catéchines) ou flavane-3,4 diols.

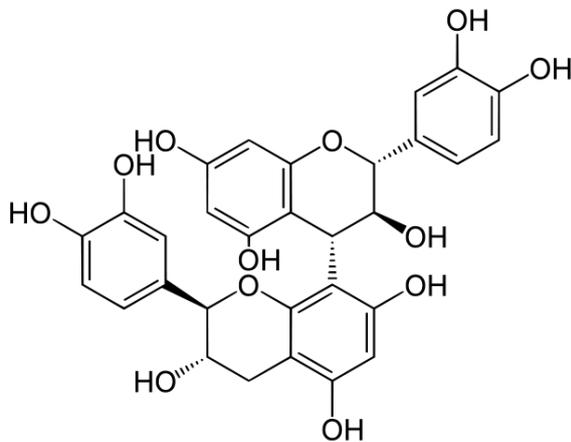


(+) catéchol

flavanne-3,4 diol

Ils peuvent aussi résulter de l'union de ces deux types de molécules. On les rattache aux flavanoides au sens large. La forme condensée la plus simple est un biflavanne ; l'union se fait le plus souvent par les carbones 4 et 8 et les carbones 4 et 6.

Procyanidol B-3, dimère catéchol-(4 $\alpha$ →8)-catéchol



La condensation peut se faire par 10 unités de flavanne.

## **Extraction :**

Les tanins sont solubles dans l'eau sous forme de solutions colloïdales mais leur solubilité diminue lorsque le degré de polymérisation augmente, insolubles dans les solvants organiques apolaires.

L'extraction des tanins est réalisée en général par un mélange d'eau et d'[acétone](#). On élimine ensuite l'[acétone](#) par [distillation](#) puis les [pigments](#) et les [lipides](#) par un solvant (comme le dichlorométhane). On extrait de cette solution aqueuse par l'[acétate d'éthyle](#) les proanthocyanidols dimères et la plupart des tanins galliques.

Les techniques de [chromatographie](#) permettent seules d'obtenir des molécules pures.

Les tanins sont précipités par de nombreux réactifs ; ils précipitent avec les sels de métaux lourds : fer, Plomb, Zinc, Cuivre.

Avec les sels ferriques, on obtient des précipités colorés différemment selon la nature des tanins :

- Bleu-Noir avec les tanins hydrolysables.
- Bleu-Vert avec les tanins condensés.

## **Utilisations :**

---

On emploie les tanins pour protéger le [cuir](#), car ils transforment les [protéines](#) contenues dans le cuir en

produits insolubles résistant à la décomposition organique. La principale utilisation du tanin est le [tannage](#) (comme son nom l'indique) des [peaux](#). Les tanins confèrent aux cuirs leurs qualités d'imputrescibilité q

Autres utilisations :

- [Encres](#) (par réaction avec des sels ferriques) ;
- [Teinture](#) d'étoffes ;
- Encollage du papier ou de la [soie](#) ;
- Coagulation du [caoutchouc](#) ;
- Clarification des vins et des bières ;
- Recherchés également pour leurs propriétés [antioxydantes](#) (après couplage avec d'autres chaînes carbonées);
- Développement de résines [époxy](#) issues de ressources renouvelables.

---

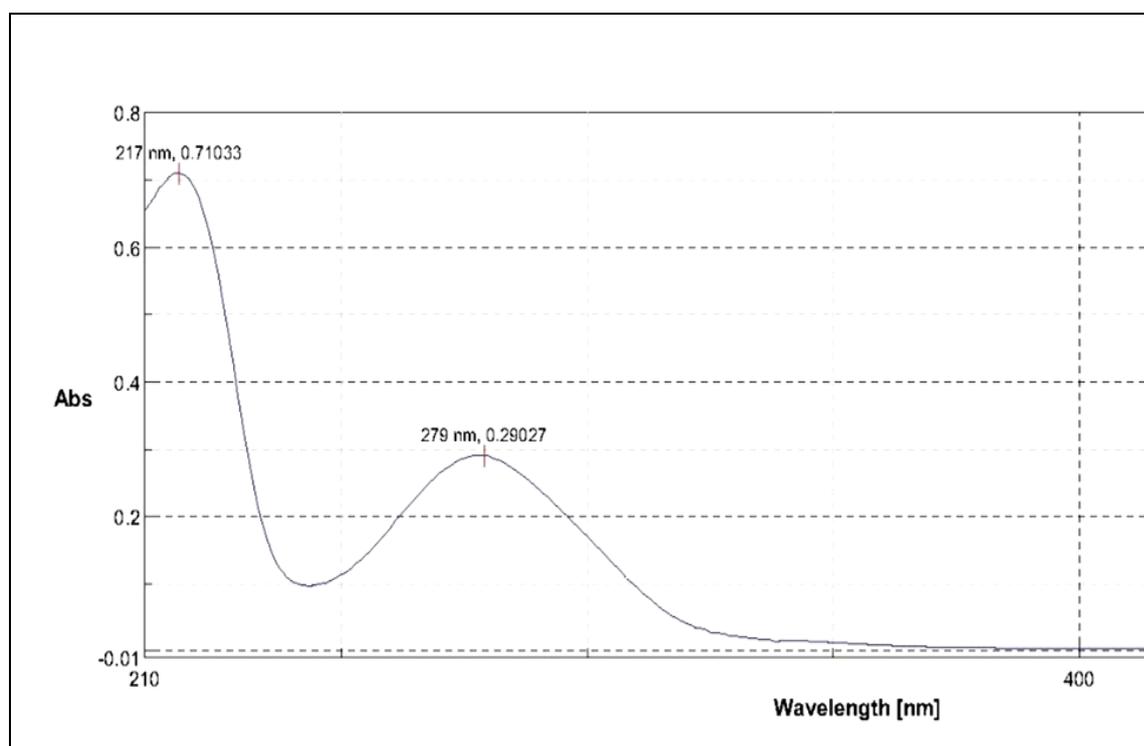
## Elucidation structurale du composé I.

Le composé a été obtenu sous forme d'une poudre jaune très pâle après lyophilisation. Ce produit est analysé par la chromatographie sur couche mince en présence de  $\text{FeCl}_3$  le réactif spécifique des tannins hydrolysables. La couleur bleu-noir indique la présence des tannins galliques (au moins un OH dans la structure c'est -à- dire un groupe phénolique) (**Shin-Kyo, 2003**) [5] et aussi avec le réactif au sel de Bleu

Solide B. Ceci est confirmé par le spectre UV dans le méthanol (**figure V.5**), donne une première indication de la famille des composés phénoliques. Le composé (**I**) montre une bande d'absorption proche de 280 nm caractéristique d'un tanin hydrolysable (**Giordanengo, 2009**) [6].

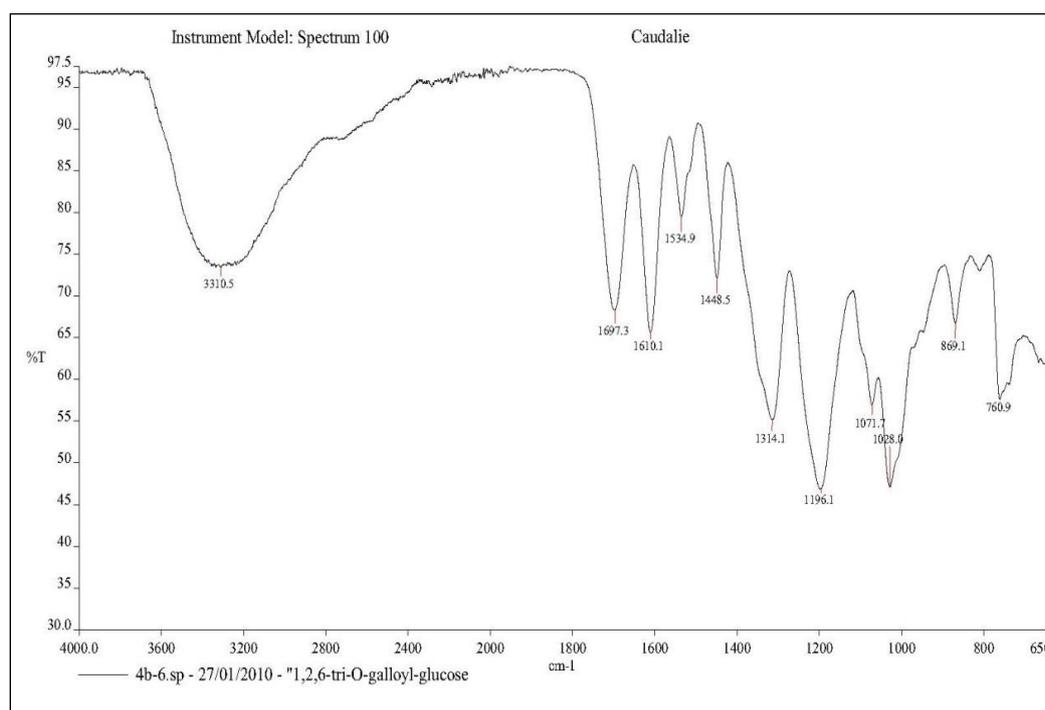
Le point de fusion du composé **I** (mp) 195,5 – 196,5°C ; et le pouvoir rotatoire de ce composé est :  $[\alpha]_D^{21,6} = -87,81^\circ$  (0,0055, MeOH).

Le spectre Ultra-violet (**figure V.5**) enregistré dans le méthanol (MeOH) montre des absorptions maximums à  $\lambda_{\max}$  (log $\epsilon$ ) : 279 nm (3,52), 217 nm (3,91), ces bandes d'absorption donne une première **suggéresson** que le composé **I** est un tanin gallique.

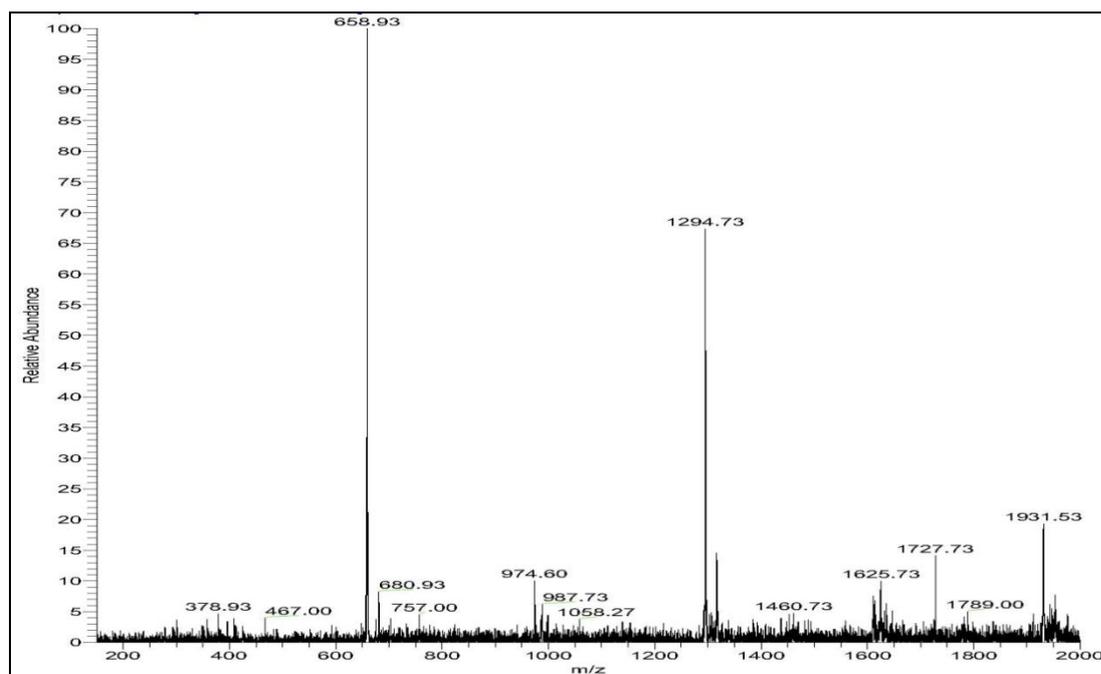


## Spectre ultra-violet du composé I

Le spectre IR montre des bandes d'absorption relatives aux vibrations de valence des groupements suivants:



Une analyse de spectrométrie de masse par électronébulisation, ou ESI (ElectroSpray Ionisation) à été réalisée du composé I. Le spectre ainsi obtenu montre un adduit de l'ion moléculaire avec le sodium  $[M+Na]^+$  et un ion pseudo moléculaire à  $m/z$  658,95 (100%) correspondant à une formules  $C_{27}H_{24}O_{18}Na$  suggérant une masse moléculaire de 636 u.m.a.

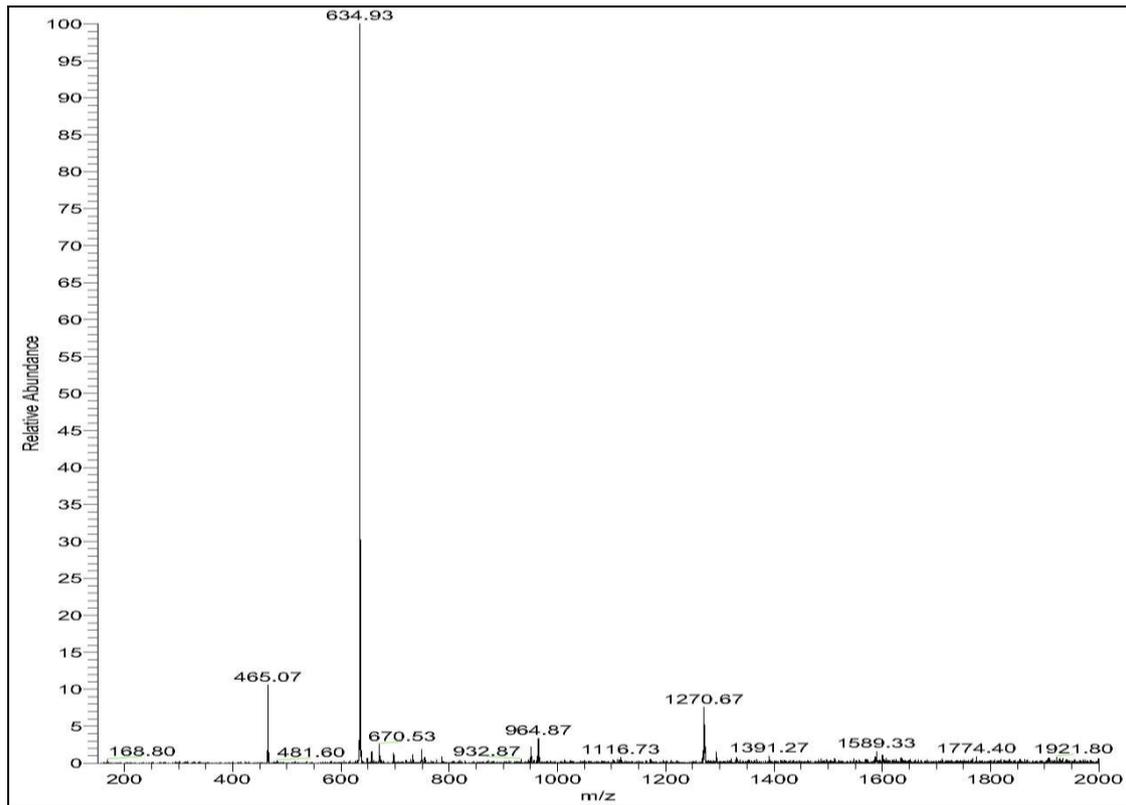


### Spectre de masse en mode d'ionisation positive du composé I

658,95 correspond à  $(M+Na)^+$

1294.73 correspond à  $(2M+Na)^+$

En mode négative un ion pseudo moléculaire à  $m/z = 634.93$  (100 %) correspondant au même poids moléculaire 636 u.m.a. et à la même formule brute  $C_{27}H_{24}O_{18}$ . La masse calculée de composé est de 636,3795 u.m.a.



634.93 correspond à  $(M-H)^-$

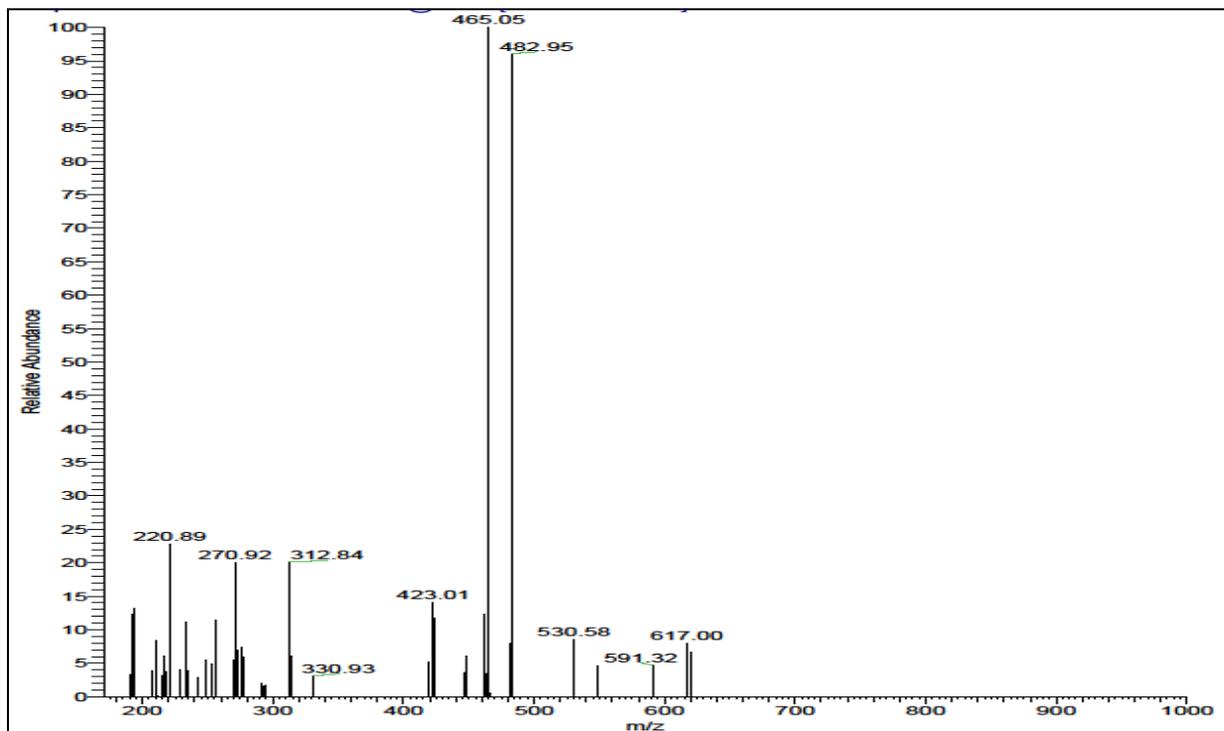
1267.67 correspond à  $(2M-H)^-$

La formule brute  $C_{27}H_{24}O_{18}$  nous oriente vers une structure comportant 16 insaturations :

- ✓ 15 insaturations équivalentes de trois unités d'acide gallique.
- ✓ une insaturation d'un sucre.

Ce qui nous laisse suggérer que le composé **I** appartient à la famille des tannins galliques (tannins hydrolysables). Les résultats sont conformes à ceux de la littérature.

- ✓ La fragmentation en MS<sup>2</sup> de l'ion 634,93 en mode négative donne un ion pseudo moléculaire fils à m/z 465,05 (100%) [M-H-170]<sup>-</sup> correspond à une perte d'un acide gallique
- ✓ La fragmentation de l'ion 483,08 (95%) [M-H-153]<sup>-</sup> correspond à une perte galloyl<sup>+</sup> (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>).



Spectre MS<sup>2</sup> m/z à 465,05

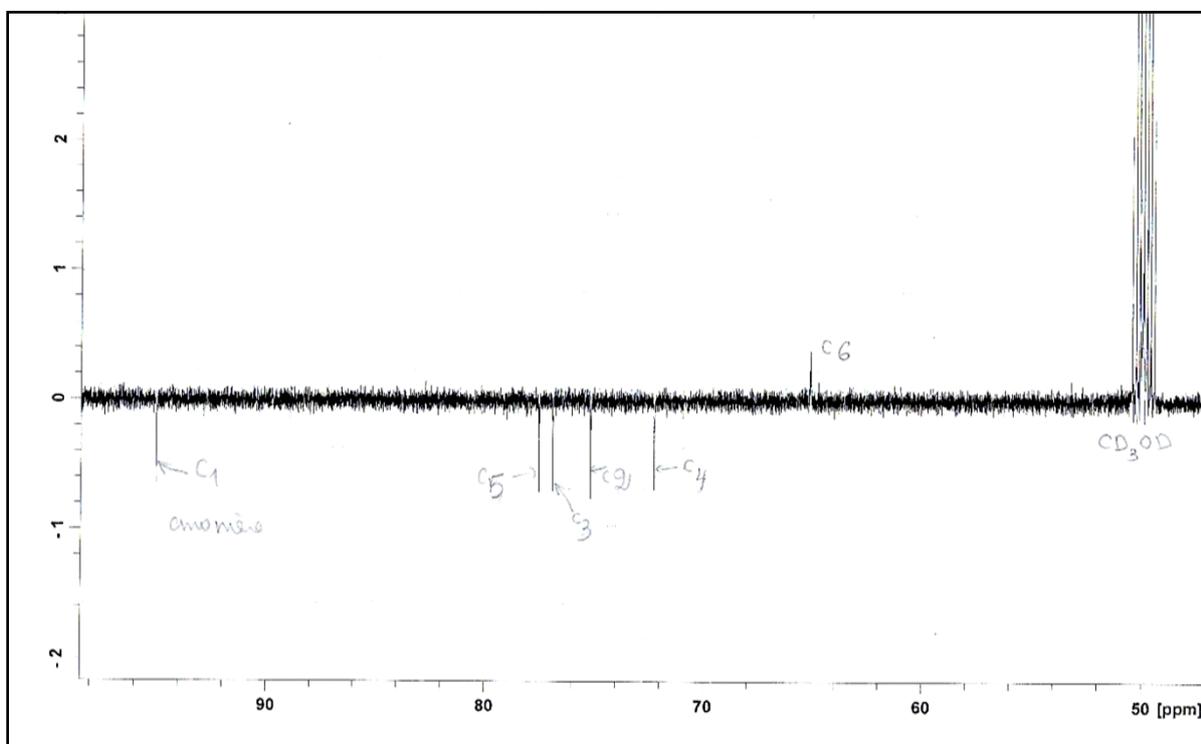
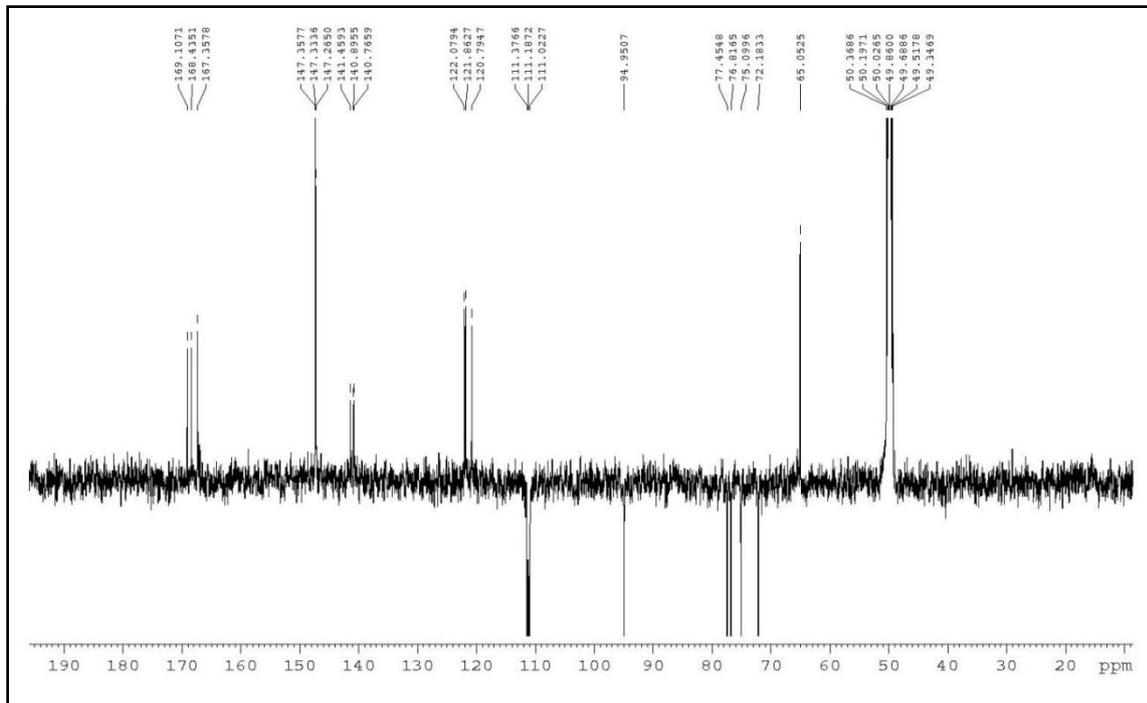
G = acide gallique (M=170) ; G' = galloyl<sup>+</sup> (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>, M= 153) ;  
naturel G = G' + OH<sup>-</sup>.

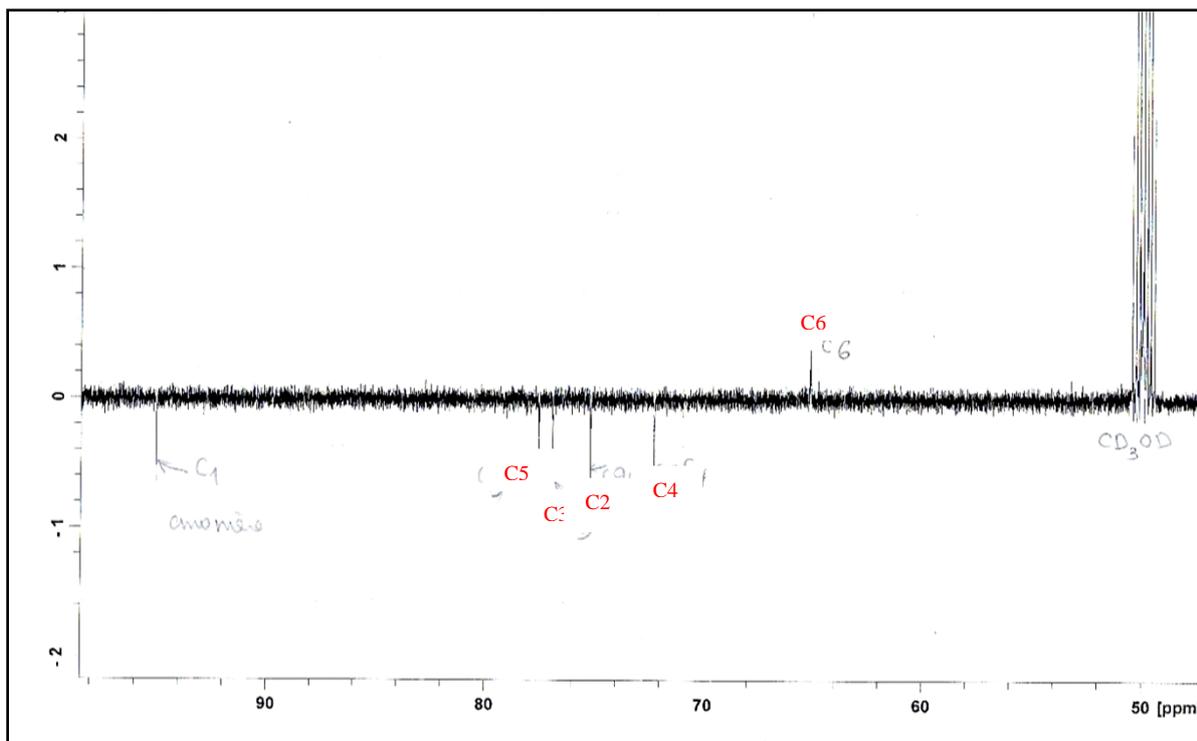
465.05 correspond à (M-G)<sup>-</sup> et 482.95 correspond à (M-G')<sup>-</sup>

Le spectre RMN<sup>13</sup>C J-modulé à 25°C dans le CD<sub>3</sub>OD présente 21 pics correspond aux 29 atomes de carbones :

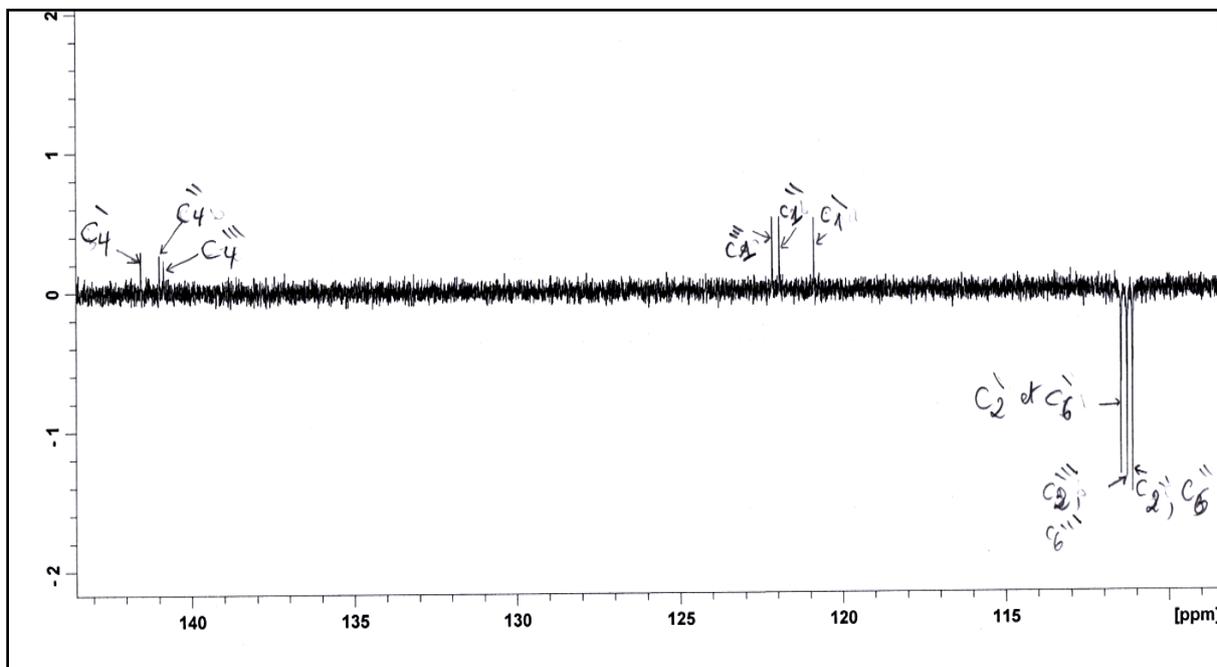
- ✓ 11 carbones **liés à des hydroxyles O-H**, 9 d'entre eux hybridés sp<sup>2</sup> dans trois cycles aromatiques et les deux autres d'une hybridation sp<sup>3</sup> dans un glucose.
- ✓ 6 carbones quaternaires, trois d'entre eux engagés en fonction carbonyle
- ✓ 6 carbones methines (C-H) aromatiques engagés dans trois cycles aromatiques
- ✓ Les six carbones restants se trouvent dans un glucose

Les signaux à  $\delta_c$  111,45 ; 111,27 et 111,37 chaque signal est attribué pour deux carbones aromatiques d'un acide gallique, respectivement laissant suggère que se sont (C-2', C-6'), (C-2'', C-6'') et (C2''', C6'''). Le signal à  $\delta_c$  95,05 ppm caractéristiques d'un **carbone anomérique**. Tous les données spectrales sont conformes aux données de la littérature.

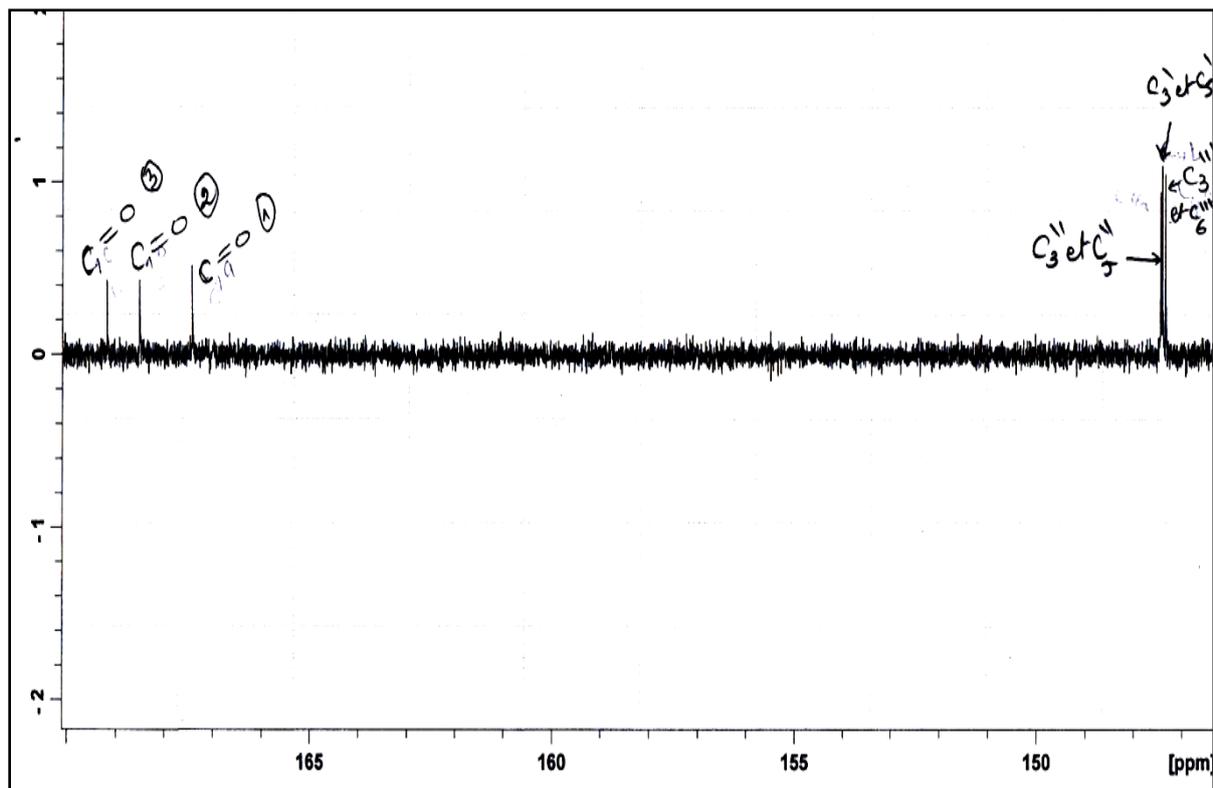




Spectre RMN- $^{13}\text{C}$  J-modulé étalé de (50-100 ppm) du composé I

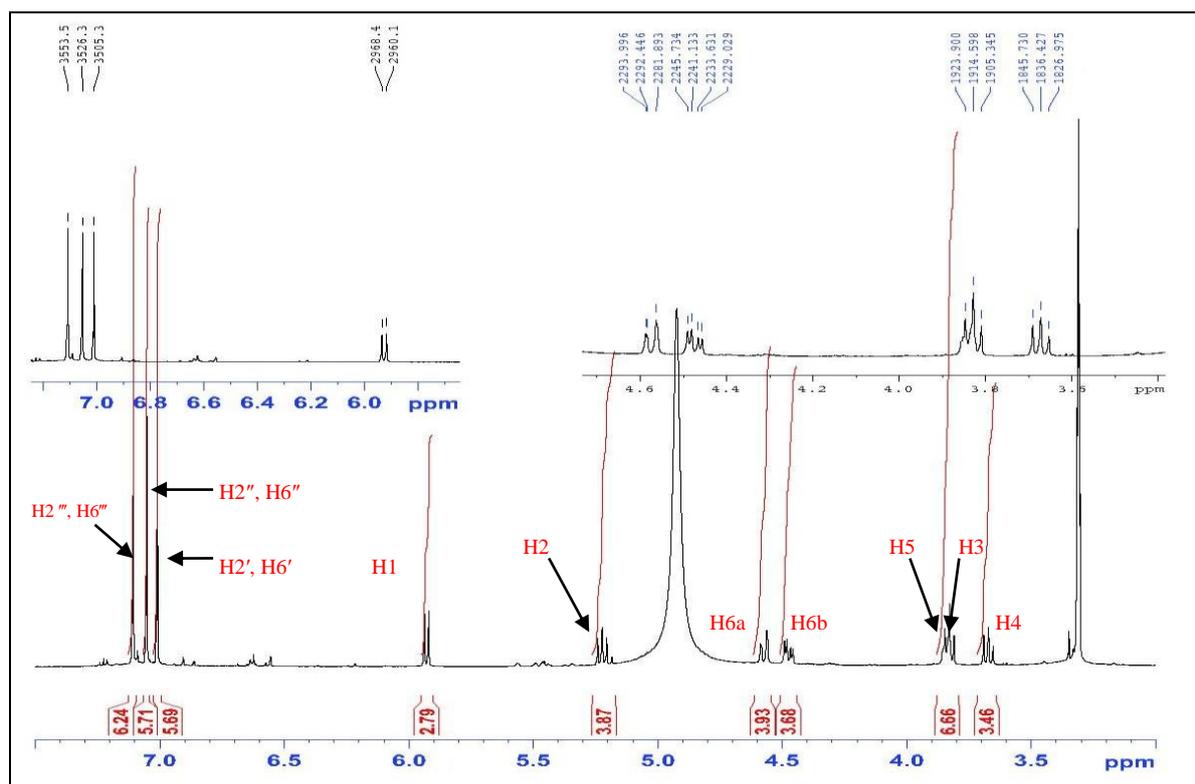


Spectre RMN- $^{13}\text{C}$  J-modulé étalé de (110-144ppm) du composé I



Spectre RMN- $^{13}\text{C}$  J-modulé étalé (146-170) du composé I

Le spectre RMN-<sup>1</sup>H dans la CD<sub>3</sub>OD montre les signaux suivants :

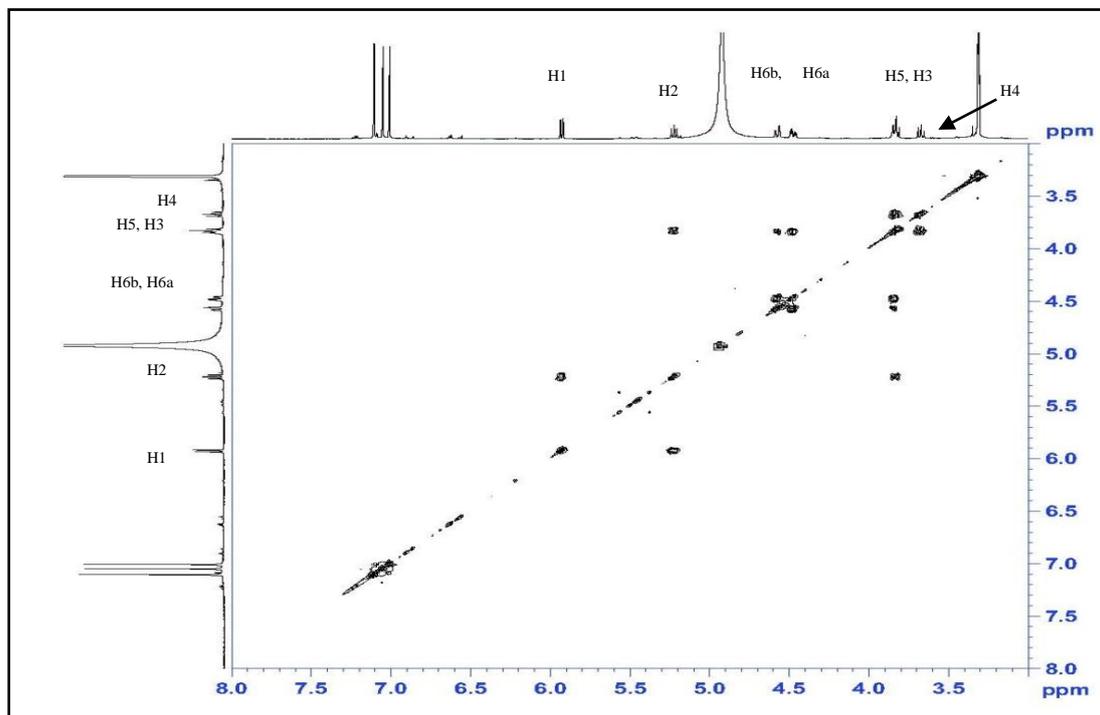


- ✓ trois signaux singulets à  $\delta_H$  7,00 ppm, 7,05 ppm et 7,10 ppm caractéristiques à des protons aromatiques, chaque signal est attribué pour deux protons aromatiques. confirme la tri-substitution du cycle aromatique. On suggère que sont respectivement (H2', H6'), (H2'', H6'') et (H2''', H6''').
- ✓ Un doublet apparent à  $\delta_H$  5,92 ppm ( $J = 7,05$  Hz) attribué un seul proton, caractéristique d'un proton anomérique.
- ✓ Deux triplet, un à  $\delta_H$  5,22 ppm est attribué pour un seul proton ( $J = 9,00$  Hz), et l'autre à  $\delta_H$  3,68 ppm ( $J = 9,40$  Hz) attribuant un proton, laissant **suggérer** que ce sont des protons du sucre.

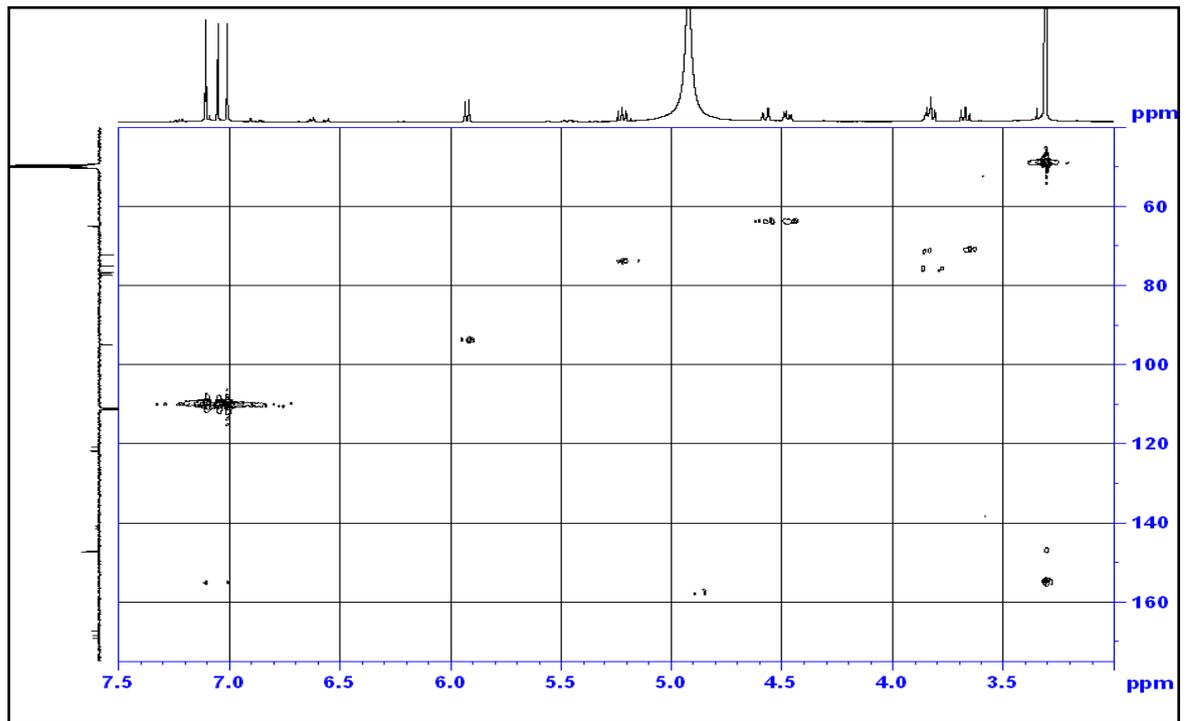
- ✓ Un multiplet à  $\delta_H$  3,83 ppm est attribué pour deux protons, on suggère que ce sont des protons appartiennent aussi au sucre.
- ✓ Deux doublet de doublet l'une à  $\delta_H$  4,47 ppm (1H, dd,  $J = 4,6 ; 12,00$  Hz) et l'autre à  $\delta_H$  4,58 ppm (1H, dd,  $J = 12,00 ; 1,50$  Hz) caractéristique des protons méthylène du glucose.

On suggère que le composé **I** est un tannin de trois acides galliques liés entre eux par un glucose. L'attribution complète des signaux a été réalisé par l'analyse des spectres COSY H-H (**figure V.12**); HSQC (**figure V.13**) et la corrélation hétéronucléaire HMBC (**figure V.14**).

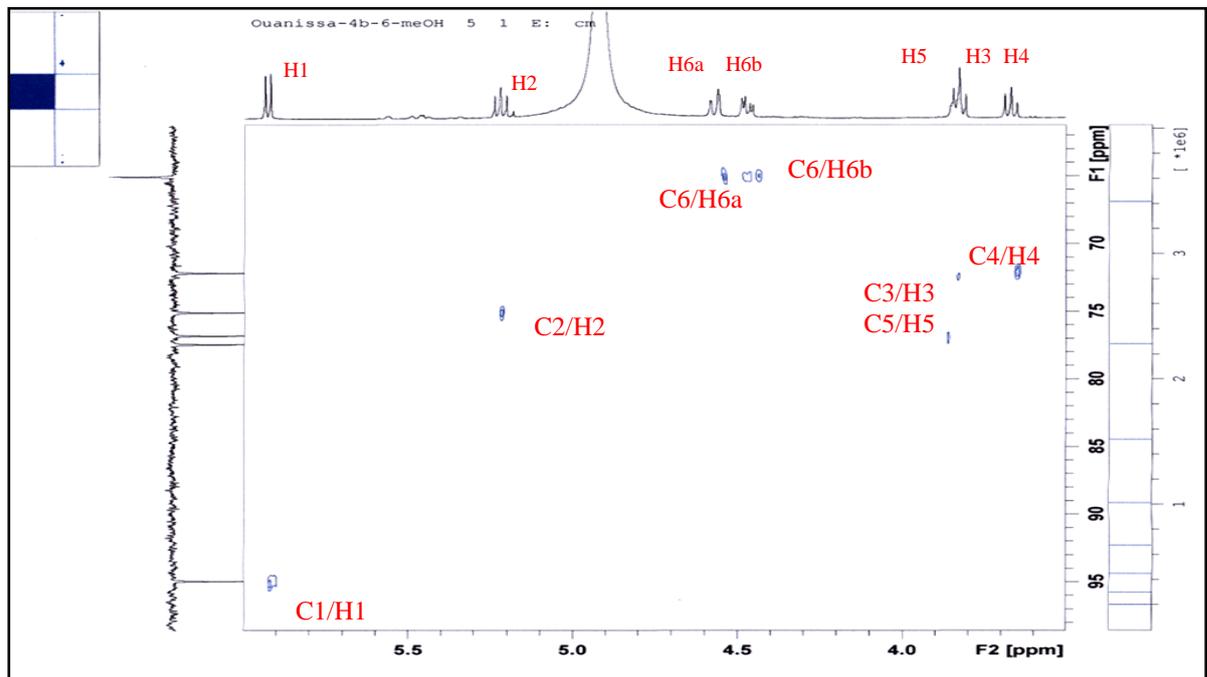
### Spectre COSY $^1H$ - $^1H$

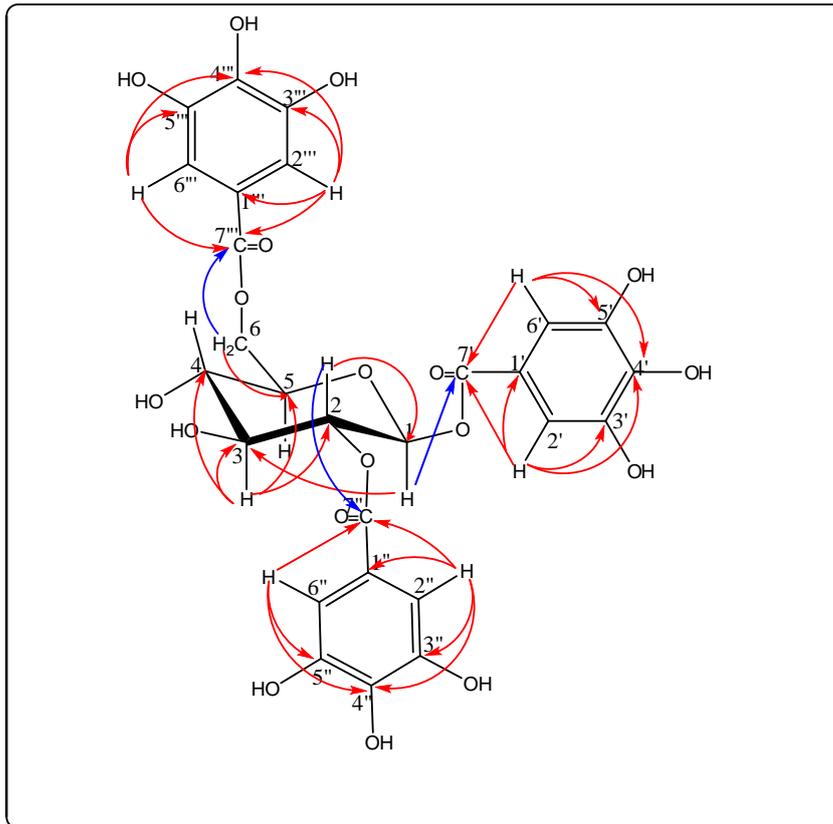


Le spectre de la HSQC pour ce composé montre les corrélations entre le carbone et son hydrogène



Spectre étalé de 3,5 à 6 ppm du composé I





Selon les données spectrales précédentes du composé **I**, on confirme qu'il est tannin gallique (tannin hydrolysable) sous la structure 1, 2, 6- tri-galloyl- $\beta$ -D-glucose (TGG)

