

Drogues à tanins

Dr. Amal HELALI

Université Abou Bekr Belkaïd

Faculté de Médecine

Département de Pharmacie

E-mail : **amal.helali@univ-tlemcen.dz¹**

1.0 Novembre 2025



*Cours de Pharmacognosie - Département de Pharmacie - Tlemcen
Dr. Amal HELALI*

Table des matières

[illegible]

Objectifs

À l'issue du cours, l'étudiant sera capable de :

- **Distinguer** entre tanins hydrolysables, condensés, complexes et phlobaphènes.
- **Décrire** les principales réactions colorées et de précipitation permettant l'identification des tanins ainsi que leurs différentes méthodes de dosage.
- **Connaître** quelques drogues végétales riches en tanins, en précisant leurs parties utilisées, leurs constituants chimiques et leurs emplois thérapeutiques.

Introduction

Les tanins constituent un groupe important de métabolites secondaires végétaux, largement répandus dans le règne végétal. Reconnus pour leur saveur astringente et leur capacité à se lier aux protéines, ils jouent un rôle essentiel dans la défense des plantes contre les agressions extérieures.

Sur le plan **pharmaceutique**, les tanins présentent un grand intérêt en raison de leurs propriétés pharmacologiques (astringentes, antidiarrhéiques, anti-inflammatoires, antioxydantes) et de leurs multiples applications thérapeutiques, cosmétiques et industrielles.

L'étude des drogues à tanins permet ainsi de comprendre leurs caractéristiques chimiques, leurs méthodes d'identification et de dosage, ainsi que leur valorisation dans le domaine pharmaceutique [« 1¹ », « 2² », « 3³ »].

I Généralités sur les tanins

1. Définition

Les tanins sont des composés naturels **phénoliques** hydrosolubles d'origine végétale. Leur masse moléculaire varie généralement entre **500 et 3000 Daltons**.

Ils sont connus pour leur **saveur astringente**, due à leur **capacité à se lier aux protéines**. Cette propriété leur confère la capacité de tanner les peaux, d'où leur nom. Chimiquement, les tanins sont des **métabolites secondaires phénoliques, non azotés**, souvent représentés par des **polymères complexes** de formule générale $C_{14}H_{14}O_{11}$.

2. État naturel, répartition et localisation

Les tanins sont abondamment présents dans plusieurs familles botaniques, notamment : **Fagaceae, Polygonaceae, Rosaceae, Fabaceae, Myrtaceae et Rubiaceae**. Ils sont donc largement répandus dans le règne végétal, bien que leur concentration varie selon les espèces.

Au sein des plantes, les tanins se localisent dans différents organes :

- Racines, rhizomes (comme dans la Ratanhia ou la Rhubarbe).
- Écorces (Chêne, Quinquina).
- Bois (Acacia à cachou).
- Feuilles (Hamamélis).
- Fleurs (Aubépine).
- Graines (noix d'Arec, Kola).

Ils sont souvent accumulés dans les écorces âgées ou les tissus pathologiques, comme les galls. Dans les cellules végétales, ils se trouvent généralement dans les vacuoles, souvent associés à d'autres substances telles que les alcaloïdes, les oses ou les protéines. La teneur en tanins peut être très élevée, atteignant jusqu'à **70 %** dans les galls de chêne.

3. Rôles des tanins chez la plante

Les tanins participent activement à la défense de la plante contre les agressions extérieures. Ils inhibent la croissance de nombreux micro-organismes pathogènes et découragent les herbivores. Par ailleurs, ils ralentissent la décomposition de la matière végétale dans le sol, contribuant ainsi à préserver les nutriments pour les cycles végétatifs futurs.

4. Structure chimique et classification

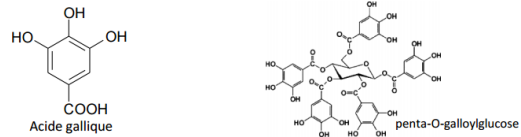
Les tanins sont classés en deux grandes catégories selon leur structure chimique : les tanins hydrolysables et les tanins condensés. À ces deux groupes s'ajoutent les tanins complexes et les phlobaphènes.

4.1. Tanins hydrolysables

Les tanins hydrolysables sont des esters d'un **sucre** (souvent le glucose) et **d'acides phénoliques**, tels que l'acide gallique ou l'acide hexahydroxydiphénique (HHDP). Ils peuvent être facilement hydrolysés en milieu acide ou basique pour libérer leurs constituants. Ils sont subdivisés en gallotannins et ellagitannins.

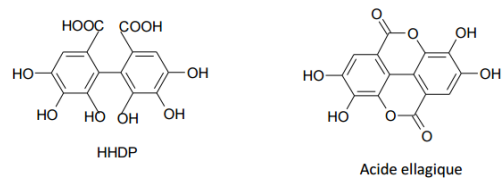
a) Gallotannins

Ce sont des polyesters d'acide gallique et de glucose. Le composé de base est le pentagalloylglucose. Ils libèrent de l'acide gallique après hydrolyse.



b) Ellagitannins

Ce sont également des esters de glucose, mais avec de l'acide hexahydroxydiphénique (HHDP), qui peut se transformer en acide ellagique par lactonisation. Ils peuvent aussi contenir d'autres acides, comme l'acide chébulique ou le DHHDP.



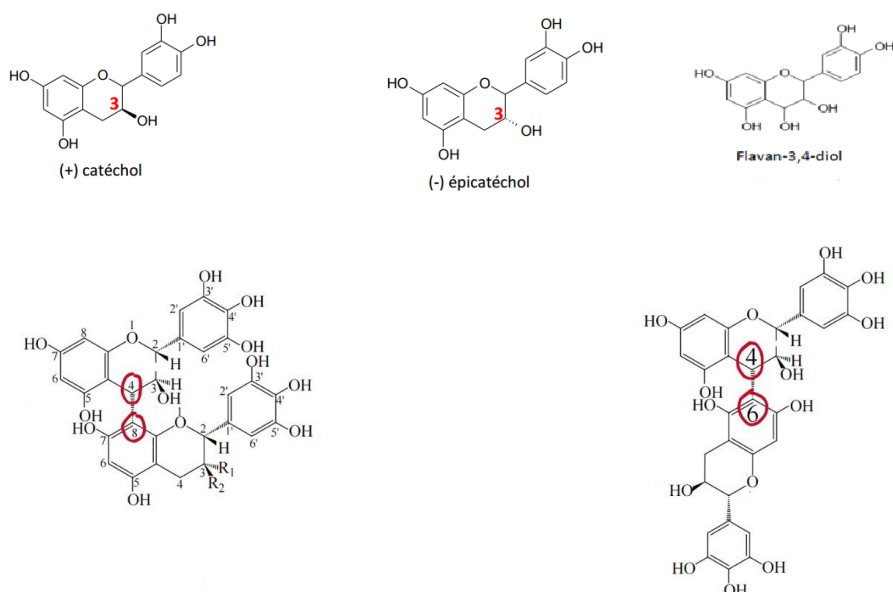
c) Tanins complexes

Les tanins complexes résultent de l'association d'une structure ellagitanin avec un dérivé flavanique, comme un flavanol ou un procyanidol. Ils sont intermédiaires entre les hydrolysables et les condensés.

4.2. Tanins condensés

Les tanins condensés sont des polymères de flavan-3-ols (catéchol ou épicatechol) et/ou de flavan-3,4-diols (proanthocyanidol) liées entre elles par des liaisons C-C, le plus souvent C4-C8 ou rarement C4-C6.

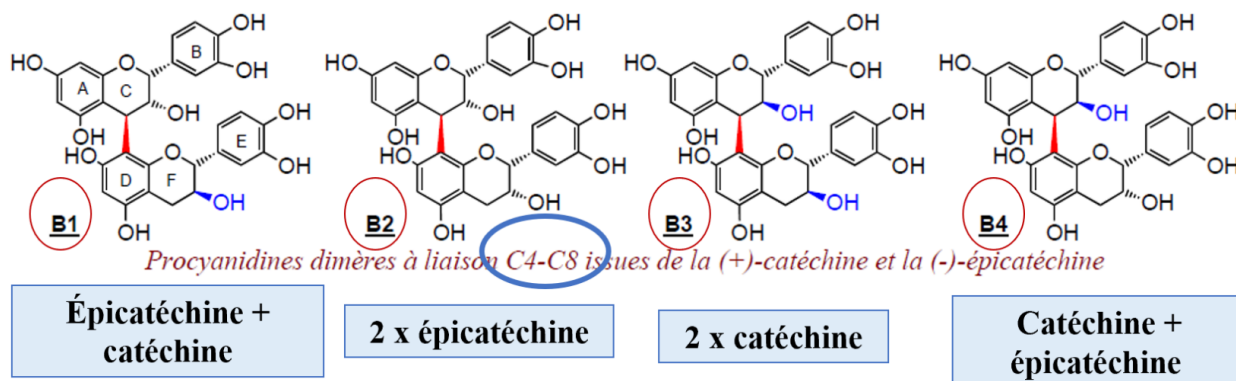
Ils sont non hydrolysables, mais peuvent se dégrader en anthocyanidols en milieu acide à chaud. Ils sont aussi appelés proanthocyanidols et sont très répandus dans la nature.



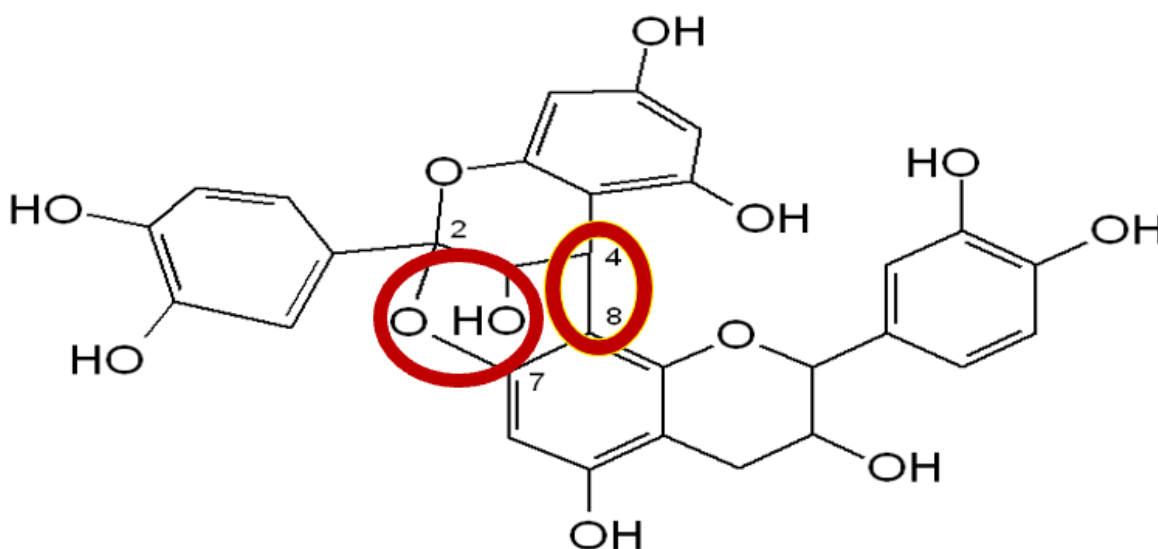
Liaison C4-C8 (à gauche), liaison C4-C6 (à droite)

a) Dimères

Ils sont constitués de deux unités de flavan-3-ol. Les liaisons peuvent être de type B (C4-C8) ou de type A (liaison C4-C8 et pont éther C2-O-C7). Les aesculitans sont des exemples de type A.



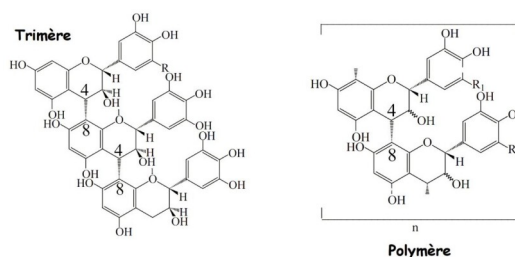
Dimères de type B



Dimère de type A

b) Oligomères et polymères

L'addition successive d'unités flavaniques donne des oligomères (trimères, tétramères...) et des polymères qui peuvent comporter jusqu'à 50 unités. Ces formes fortement polymérisées sont souvent insolubles et oxydées.



c) Tanins phlobaphènes

Il s'agit de produits d'oxydation des tanins condensés très polymérisés. Ils sont insolubles et de couleur rougeâtre.

5. Biogénèse

a. Biogénèse des tanins hydrolysables

Les tanins hydrolysables sont synthétisés à partir de l'acide gallique, lequel provient de la voie du shikimate. L'acide gallique peut être formé soit par déshydrogénation de l'acide 3-déhydroshikimique, soit par oxydation de l'acide protocatéchique. Ce dernier est lui-même issu de l'acide caféique, un dérivé de la voie des phénylpropanoïdes.

L'acide gallique se condense ensuite avec un sucre, principalement le glucose, pour former le pentagalloylglucose, un précurseur central des gallotannins. Ce penta-ester peut évoluer vers des formes plus complexes par ajout de nouvelles unités galloyl (heptagalloylglucose, undécagalloylglucose, etc.) ou vers des ellagitanins par couplage oxydatif de groupes galloyl pour former des esters HHDP (hexahydroxydiphéniques).

b. Biogénèse des tanins complexes

Les tanins complexes résultent de la condensation d'un ellagitanin (ester HHDP) avec un dérivé phénylchromanique, tel qu'un flavanol. Cette réaction permet de relier les structures tanniques à des unités flavaniques, donnant des structures mixtes : flavano-ellagitanins, procyanidino-ellagitanins, etc.

c. Biogénèse des tanins condensés

Les tanins condensés sont synthétisés à partir des flavonoïdes via une voie mixte impliquant l'acide shikimique, l'acide caféique et des flavanones. Les flavan-3-ols, comme la catéchine et l'épicatéchine, sont les unités de base de ces polymères. Ces monomères peuvent s'assembler par des liaisons C-C pour former des dimères, oligomères ou polymères appelés proanthocyanidols.

Les réactions de réduction et hydroxylation transforment les flavanones en flavan-3-ols (cis ou trans), qui s'associent ensuite en longues chaînes de tanins condensés, avec parfois des réarrangements structuraux.

6. Propriétés physico-chimiques / Extraction/ Caractérisation / Dosage

6.1. Propriétés physico-chimiques

Les tanins possèdent des propriétés spécifiques liées à leur structure polyphénolique :

- Ils sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, mais insolubles dans les solvants apolaires.
- Ils peuvent former des complexes avec les protéines, les polysaccharides et les ions métalliques, ce qui explique leur astringence et leur capacité à précipiter les macromolécules biologiques.
- En milieu acide chauffé, les tanins hydrolysables libèrent des sucres et des acides (gallique, ellagique), tandis que les tanins condensés génèrent des anthocyanidols par rupture des liaisons interflavaniques. Ces réactions expliquent leur comportement coloré et leur utilisation dans les dosages colorimétriques.

6.2. Extraction

L'extraction des tanins est en règle générale, réalisée par un mélange d'eau et d'acétone. Un rendement optimal est obtenu avec les tissus frais ou conservés par congélation ou lyophilisation car dans les parties sèches, une partie des tanins est irréversiblement combinée à d'autres polymères.

Après élimination de l'acétone par distillation, la solution aqueuse est débarrassée des pigments et des lipides par un solvant tel que le dichlorométhane.

Une extraction de cette solution aqueuse par l'acétate d'éthyle permet de séparer les proanthocyanidols dimères et la plupart des tanins galliques qui reste dans la phase aqueuse.

La purification se fait par les méthodes chromatographiques.

6.3. Caractérisation

a) Réactions colorées

Réaction de Bath-Smith : spécifique aux tanins condensés, qui en milieu acide (HCl), à chaud libèrent des anthocyanes de couleur rouge.

Réaction à la vanilline chlorhydrique : les tanins condensés sont colorés en rouge.

Réaction avec l'iodate de potassium : les tanins galliques donnent une coloration rose.

Réaction avec l'acide nitreux en milieu acétique : les tanins ellagiques sont colorés en rose, puis il y'aura un virage au pourpre puis en bleu.



Réaction de Bath-Smith

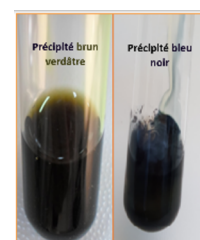
b) Réactions de précipitation

Réaction aux chlorures ferriques : réaction non spécifique, basée sur la capacité des tanins à chélater les métaux lourds.

----> Précipité **bleu noir** avec les **tanins galliques**.

----> Précipité **brun verdâtre** avec les **tanins condensés**.

Réaction de Stiasny : spécifique aux tanins condensés, qui en milieu acide et en présence de formol, se polymérisent et forment un précipité rougeâtre insoluble appelé phlobaphène.



Réaction aux FeCl_3



Réaction de Stiasny

Réactions de précipitation

c) Chromatographie

Les techniques chromatographiques incluent la CCM avec révélation à la vanilline sulfurique ou à l'anisaldéhyde, et la chromatographie liquide en phase inverse, adaptée aux tanins peu polymérisés.

Ces techniques permettent d'établir les profils qualitatifs des extraits riches en tanins.

6.4. Dosage

a) Dosage des tanins totaux

Le dosage des tanins peut être réalisé par différentes méthodes :

- **Méthode pondérale** : elle repose sur l'agitation d'une solution aqueuse de tanins avec de la poudre de peau chromée pour précipiter les tanins. La différence de poids entre l'extrait total et l'extrait privé de tanins permet de les quantifier ($T = E - N$).
- **Méthode colorimétrique** : la plus connue est celle au réactif de Folin-Ciocalteu, qui réagit avec les groupements phénoliques pour donner un complexe bleu-violet dosé à 765 nm. D'autres méthodes colorimétriques utilisent le n-butanol chlorhydrique (transformation en anthocyanidols) ou la vanilline en milieu acide méthanolique.
- **Méthode volumétrique** : consiste à oxyder les tanins par une solution titrée de permanganate ou de bichromate, puis à doser l'excès.
- **Méthode biologique** : basée sur la capacité des tanins à se lier à l'hémoglobine (sang hémolysé), puis dosage colorimétrique de l'hémoglobine résiduelle non fixée.

i) Dosage des tanins condensés

- Précipitation par le formol chlorhydrique (réactif de stiasny).
- Appréciation de la coloration obtenue après transformation en anthocyanidols par ébullition dans le n-butanol chlorhydrique, la réaction est accélérée par l'addition de sels de fer.

1 Dosage des tanins hydrolysables

- **Tanins galliques** : une hydrolyse en milieu sulfurique, l'acide gallique formé réagit avec la rhodanine en mesurant l'absorbance, éventuellement on peut mettre en œuvre la réaction à l'iodate de K.
- **Tanins éllagiques** : par la réaction avec HNO_2 .

7. Propriétés pharmacologiques

Les tanins possèdent de nombreuses propriétés pharmacologiques :

- Astringente,
- Antidiarrhéiques,
- Vitaminique P,
- Inhibiteurs enzymatiques : inhibition de la Protéine kinase C, la 5-lipoxygénase (enzyme impliquée dans le processus inflammatoire), l'enzyme de conversion de l'angiotensine qui est impliquée dans la régulation de la pression artérielle.
- Anti-inflammatoires,
- Antioxydantes,
- Antibactériennes et antivirales.

8. Emplois

Les tanins sont utilisés dans plusieurs domaines :

- **En pharmacie** : comme astringents, antidiarrhéiques, veinotoniques, ou en dermatopharmacie.
- **En cosmétique** : dans des lotions astringentes et toniques.
- **En industrie** : dans la fabrication de vernis, peintures, agents antirouille et dans le tannage du cuir.

II Drogues à tanins

1. Drogues à tanins utilisées dans les préparations galéniques

1.1. Hamamélis : *Hamamelis virginiana* L. Hamamelidaceae

- La drogue

Feuilles et écorces.

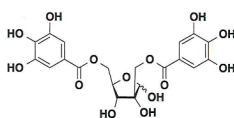
- Composition chimique

Un faible pourcentage d'essence, une résine et surtout des composés phénoliques :

- Acides-phénols (ac.caféique, ac.gallique)
- Des hétérosides flavoniques (glucosides de flavonols)
- Des tanins galliques 5-10% représenté par l'hamamelitanin (dieser d'acide gallique et d'hamamélose).
- Des tanins condensés en faible quantité.

- Emplois

Utilisé en pharmacie sous forme d'extraits, eau distillée ou teinture surtout dans les affections veineuses.



Hamamelitanin

1.2. Salicaire : *Lythrum salicaria*

Lythraceae

- La drogue

Sommités fleuries.

- Composition chimique

10% de tanins galliques. -

Emplois

Le décocté et l'extrait fluide sont utilisés comme anti -diarrhéique chez le nourrisson et en médecine vétérinaire



La drogue est préconisée dans les ulcères variqueux.

1.3. Rathania du Pérou : *Krameria triandra*.

Fabaceae

- **La drogue**

Racines.

- **Composition chimique**

10-15% de tanins catéchiques constitués de catéchol plus ou moins polymérisé. - **Emplois**

Préparation de teinture ou d'extraits qui rentrent dans la composition de différentes spécialités (suppositoire, pommades).



Racines de Rathania du Pérou

1.4. Pin maritime : *Pinus pinaster*.

Pinaceae

- **La drogue**

Écorces.

- **Composition chimique**

Oligomères proanthocyanidolique (procyanidols dimères). - **Emplois**

Traitement des symptômes en rapport avec l'insuffisance veino-lymphatique.



1.5. Aubépine : *Crataegus monogyna*.

Rosaceae

- **La plante**

Arbuste épineux communs dans presque toutes les zones tempérées de l'hémisphère nord.

- **La drogue**

Baies (pseudo-fruits), fleurs et feuilles.

- **Composition chimique**

Procyanidols dimères, trimères et tetramères.

- **Emplois**

Utilisé dans les troubles de l'éréthisme cardiaque.



Aubépine

Réduit la nervosité et le stress.

2. Drogues utilisées pour l'extraction des tanins

2.1. Chêne à galle : *Quercus lusitania* var *infectoria*. Fagaceae

- **La plante**

Arbuste du bassin méditerranéen.

- **La drogue**

Galles = tumeurs des bourgeons provoquées par la pique d'un insecte (*Cynips gallae infectoriae*).

- **Composition chimique**

60 à 70% de tanins galliques.

- **Emplois**

Sert à l'extraction du « tanin officinal » dit « tanin à ether ».



Noix de galle

2.2. Acacia à cachou : *Acacia catechu*. Fabaceae

- **La drogue**

Cachou = Extrait sec obtenu après décoction et évaporation du bois de cet arbre.

- **Composition chimique**

20 à 40% de catéchol et tanins catéchiques.

- **Emplois**

Utilisé dans de nombreuses préparations pharmaceutiques, cosmétiques et alimentaires.



Cachou