

UDK: 630\*813:630\*829.12

Pregledni znanstveni članek (*Preview Scientific Paper*)

# Taninska lužila na osnovi bakrovih kompleksnih spojin (teoretični del)

*Tannin stains on basis of cooper complex compounds (Theoretical part)*

Vesna TIŠLER\*, Emil MATEVŽIČ\*\*

## Izvleček

V teoretičnem delu je prikazana sestava hidrolizirajočih in kondenzirajočih taninov. Pri prvih je osnova galna kislina, pri drugih predvsem katehin. Obe osnovni komponenti se povezuje v komplicirane spojine, ki so kemijsko vezane na sladkorje, kar njihovo zgradbo še dodatno zaplete. Poudarek je na preučevanju tanina treh drevesnih vrst, in sicer: smreke, kvebrača in kostanja z osnovnimi monomerami (stilben, katehin in galna kislina). Teoretična razlaga rabi praktičnemu delu, kjer so bili preučevani načini izdelave lužil oziroma obarvanih bakrovih kompleksnih spojin iz treh vrst tanina.

**Ključne besede:** tanin, stilben, katehin, galna kislina

## Abstract

*In the theoretical part the composition of hydrolysed and condensed tannins is presented. First ones based on gallic acid, and the others based on catechin. Both components are bonding itself in complicated compositions, which are chemically tied on sugars, what complicates their structure even more. Main accent is on the thoroughly studying of tannin of three different wood species: picea, quebracho and chestnut, with basic monomers (stylben, catechin and gallic acid). Theoretical interpretation is used in practical part where making the stains or dyed cooper complex compositions from three sorts of tannin were studied.*

**Keywords:** tannin, stilbene, catechin, gallic acid

## 1. UVOD

Tanini so naravno obarvane snovi, ki lahko služijo tudi kot lužila. Z različnimi vrstami in različnimi koncentracijami taninov dobimo lužila, ki na lesu dajejo najrazličnejše barvne tone. Barve, ki nastanejo z nanosom taninskih lužil, so v večini primerov rjave. Razlikujejo se glede na vrsto uporabljenega tanina. Veliko različnih barv dobimo tudi s pripravo taninskih lužil različnih koncentracij. Na ta način dobimo razpon barv od svetlih (z majhno koncentracijo tanina v lužilu) do zelo temnih (z veliko koncentracijo tanina v lužilu) (2).

Ker pa te barve vedno ne zadostujejo, njihovo število lahko povečamo z uporabo kompleksnih spojin, predvsem spojin, ki jih tvorijo ele-

menti prehoda. Na površino, premazano s taninskim lužilom, nanese mo še raztopino ene izmed ustreznih soli. Na ta način dobimo veliko novih barvnih tonov. Prav tako lahko uporabljamo različne koncentracije raztopin kompleksnih spojin in tako še popestrimo raznolikost barvnih tonov.

Tako lahko z uporabo različnih vrst tanina, različnih koncentracij tanina v lužilu, različnih kompleksnih spojin in z različnimi koncentracijami spojin dobimo zelo zanimive in raznolike barvne tone, predvsem pa zelo številne.

Eden izmed elementov prehoda, ki se uporablja tudi za izdelavo lužil, je baker. Njegova povezava z lesom in nastale reakcije med lesom oz. komponentami lesa so že nekoliko poznane iz uporabe bakra kot elementa, ki ga najdemo v zaščitnih sredstvih za les. V teh sredstvih je baker kombiniran še z drugimi elementi, kot sta bor in krom.

## 2. TANIN

Tanini so strojila rastlinskega izvora, koloidnih lastnosti (22), z visoko astringenco (11, 14). Tvorijo netopno oborino s proteini in alkaloidi ter kažejo modro ali zeleno obarvanje z železovim kloridom (11).

Količina tanina variira med drevesnimi vrstami, odvisna pa je tudi od starosti drevesne vrste, rastišča, ekoloških razmer, mesta odvzema vzorca, itd. (21).

Tanini so zelo razširjeni v lesu, skorji in semenskih lupinah mnogih rastlin. Na podlagi kemijske strukture jih razdelimo na hidrolizirajoče tanine in kondenzirajoče tanine (11).

V primerjavi s kondenzirajočimi tanini so hidrolizirajoči tanini v lesu manj pogosti (3).

Tanine ekstrahiramo iz lesa ali skorje z vodo. Temperatura ekstrakcije se giblje med 70 °C in 130 °C, odvisno

\* prof. dr., Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Ražna dolina, C. VIII/34, 1000 Ljubljana

\*\* absolvent univerzitetnega visokošolskega študija lesarstva, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

od drevesne vrste (21) in izkoristka tanina, ki ga želimo doseči.

Med drevesnimi vrstami variira tudi vrsta oz. sestava tanina. Tako lahko drevesne vrste razdelimo glede na vrsto tanina oz. glede na glavno komponento tanina, ki ga vsebujejo. Takšna delitev je zelo groba in nenatančna, saj drevesne vrste vsebujejo poleg tanina, ki v določeni drevesni vrsti prevladuje tudi druge vrste taninov. Ti tanini so lahko v drevesni vrsti le kot sled ali pa v večjem obsegu.

Po prevladujoči vrsti tanina, ki ga posamezne drevesne vrste vsebujejo, le-te lahko razdelimo na naslednji način:

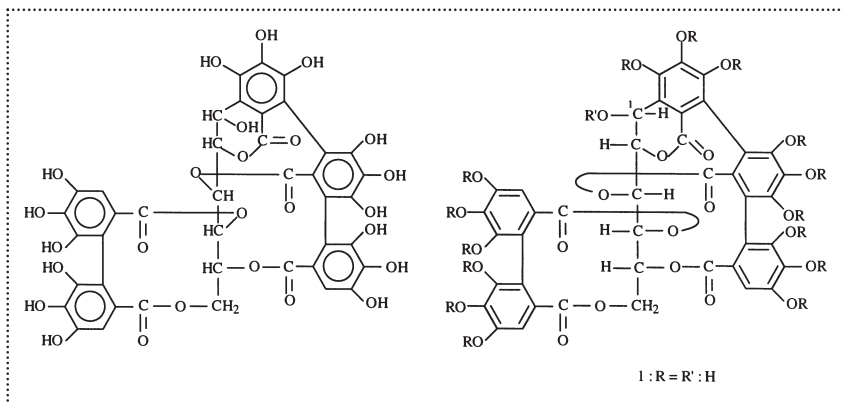
Preglednica 1. Tanin nekaterih drevesnih vrst

Drevesna vrsta	Vrsta tanina	Osnovna monomera
smreka	kondenzirajoči	stilben
kvebračo	kondenzirajoči	katehin
kostanj	hidrolizirajoči	galna kislina

Najbolj pomemben vir tanina so les kvebrača (*Schinopsis lorentzii*, *Schinopsis balansae*), kostanja (*Castanea sativa*), skorja nekaterih vrst akacij (*Accacia decurrens*, *Accacia mearnsii*) in nekaj vzhodnosredozemskih vrst hrastov (3).

## 2.1. Hidrolizirajoči tanini

Hidrolizirajoči tanini so kompleksne skupine komponent, najdene v različnih rastlinskih tkivih. Vsebujejo glukozo v ciklični in aciklični obliki, druge sladkorje, galno kislino, heksahidroksidifenilno kislino, elagno



Slika 2. Kastalagin in veskalagin (3, 10, 21)

kislino in v nekaterih primerih tudi katehin (11).

Hidrolizirajoče tanine delimo na (1, 3, 18, 21):

- \* **galotanine**, ki pri hidrolizi razpadejo v galno kislino in sladkorje,
- \* **elagitanine**, ki pri hidrolizi razpadejo v elagno kislino in sladkorje.

Večina sestavin, ki so bile izolirane in imajo dokazano strukturo, je bila dobljena iz plodov, listov ali šišek (12).

Vrste, v katerih so odkrili hidrolizirajoče tanine, so: *Castanea sp.*, *Eucalyptus sp.*, *Liquidambar sp.*, *Quercus sp.*, odkrili pa so jih tudi v vrstah *Terminalia*, *Phyllanthus* in *Caesalpinia* (3, 19).

Iz lesa *Overcus sessiliflora* so izolirali kastalagin, veskalagin, kastalin in veskalin. Iste komponente so odkrili tudi v lesu *Castanea sativa* (12). V taninski frakciji kostanjevega lesa je teh komponent 78 %, v taninski frakciji hrastovega lesa pa 44 % (3).

Kastalagin in veskalagin sta izomeri, katerih empirični formuli sta enaki ( $C_{41}H_{26}O_{26}$ ), razlikujeta pa se njuni strukturni formuli (21). Najdemo ju predvsem v kostanjevem taninu.

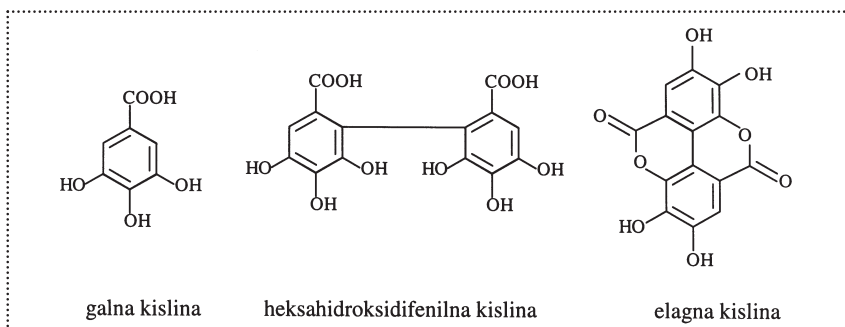
Pri kislini hidrolizi razpade kastalagin v elagno kislino in prosti kastalin, veskalagin pa v elagno kislino in prosti veskalin (21).

Kostanjev les sodi med elagitanine (21). Kostanjev les je v bistvu zmes hidrolizirajočih taninov in kondenzirajočih taninov, pri čemer prevladujejo hidrolizirajoči (5).

Galotanini, izolirani iz vrst *Castanea sativa* in vrst *Quercus*, so komercialno zelo dragoceni. Njihova molekulska masa znaša okrog 1.000 (11).

V listih, vejah in skorji *Castanea vesca* so odkrili nedefiniran tanin, sestavljen iz dihidrodigalne kisline kombiniran s sladkorjem. V beljavi in jedrovini *Quercus rubre* so odkrili kompleksne mešanice nedoločenih elagitaninov, v lesu *Quercus albe* pa so odkrili kompleks mešanice veliko nedoločenih hidrolizirajočih taninov (12).

Ekstrakt skorje *Quercus suber* vsebuje katehin, orcinol, trihidroksibenzojsko kislino in galno kislino (3). Prek 20 različnih hidrolizirajočih taninov, z neobičajnimi komponentami, so izolirali iz skorje *Quercus stenophylla*. Ta se je pokazala za bogato z raznovrstnimi fenolnimi komponentami, vključno s hidrolizirajočimi in kondenzirajočimi tanini (11).



Slika 1. Komponente aromatske kisline hidrolizirajočih taninov (3, 9, 10, 11, 14)

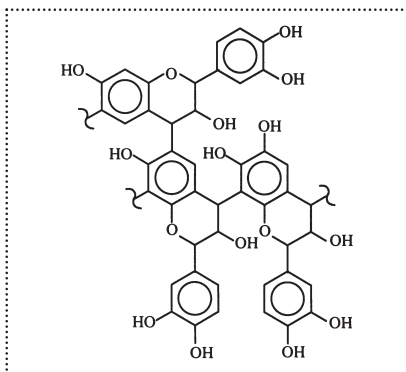
## 2.2. Kondenzirajoči tanini

Kondenzirajoči tanini so polimeri flavonoidov (17). Nimajo estrskih vezi, njih aromatska jedra se vežejo med seboj z vezmi med ogljikovimi atomi (14, 21).

Sestavljeni so iz 3 do 8 flavonoidnih enot (3, 14). Molekulska masa je več kot 3.000 (19).

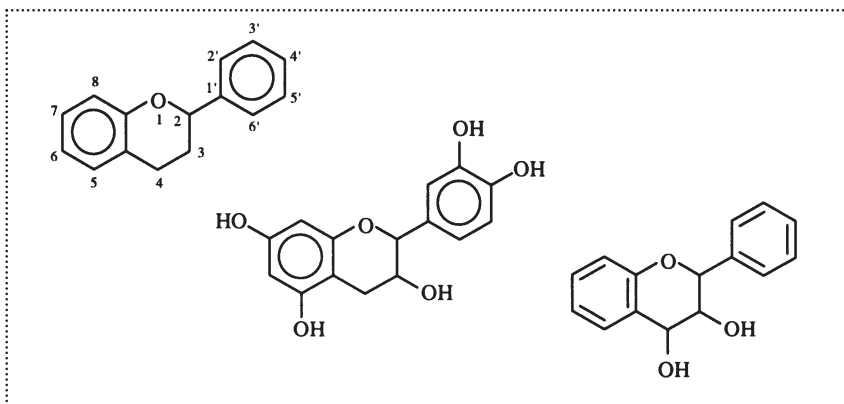
Kondenzirajoči tanini so zelo razširjeni. Velik delež le-teh je v lesu ali skorji kostanja, hrsta, mimoze, mangrovega drevesa, kvebrača in evkaliptusa. Za primer: vsebnost tanina je 40 do 50 % v skorji mimoze, 18 do 20 % v jedrovini kvebrača in 5 do 15 % v skorji japonske bukve (11).

Raziskave so pokazale, da tropski lesovi vsebujejo samo kondenzirajoče tanine (3).

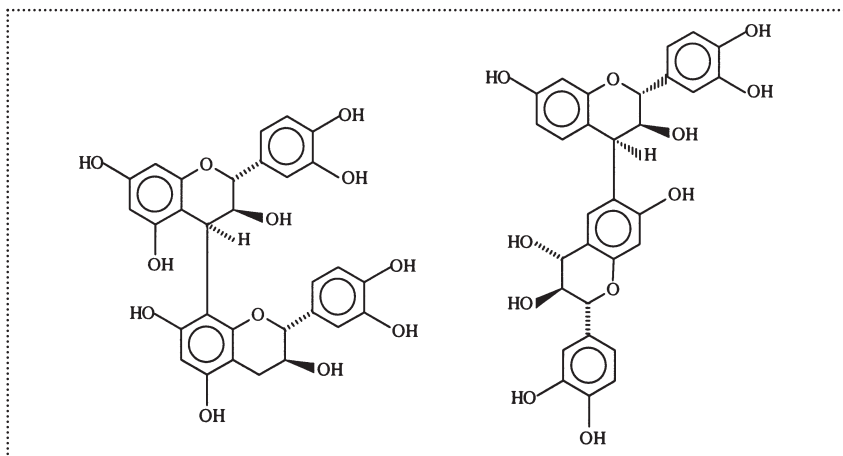


Slika 3. Struktura kondenzirajočih taninov (3, 10, 14)

Glavna komponenta kondenzirajočih taninov sta katehin (flavan-3-oli) in leukoantocianidini (flavan-3, 4-diol), katerih osnovna struktura je flavan (13, 14).



Slika 4. Flavan, katehin in leukoantocianidin (3, 6, 7, 9, 10, 21)



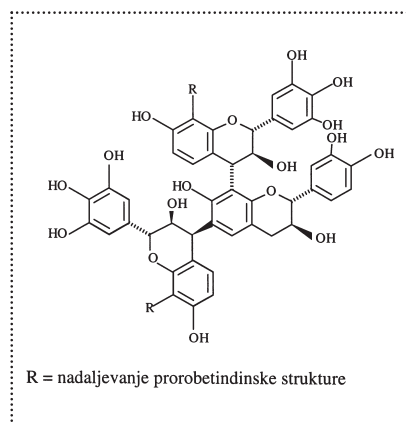
Slika 5. Dimera katehina in dileukofisetinidina (11)

Kondenzirajoči tanini nastanejo s kondenzacijo leukoantocianidinov s flavan-3-oli, kot so katehin, epikatehin, galokatehin in epigalokatehin (11).

Slika 5 prikazuje dimere kondenzirajočih taninov, katehin, izoliran iz listov ali plodov *Quercus petraea*, in dileukofisetinidin, izolirane iz jedrovine *Acacia mearnsii* (11).

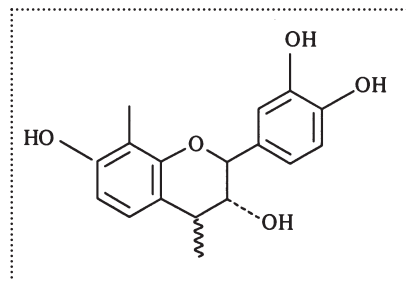
Čeprav je mimoza kot vir tanina zelo cenjena so monomerni flavonoidi sestavljeni iz kompleksne mešanice, ki vsebuje le 3 % celotnih polifenolov v skorji (12).

Tanin mimoze (*Acacia mearnsii*) je bil zelo obsežno preučen. Ta tanin je 2, 3-trans-prorobinetinidin v zgornji enoti in končan z enoto katehina na dnu verige. Šesto in osmo mesto končnega katehina rabita kot začetna točka za zgornje enote, tako da so te polimere koničaste ali vejaste (11).



R = nadaljevanje prorobinetinske strukture

Slika 6. Struktura kondenzirajočega tanina *Acacia mearnsii* (11)

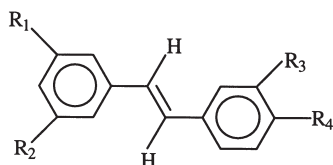


Slika 7. Tanin v lesu kvebrača (8)

Kondenzirajoče tanine je možno dobiti tudi iz skorje nekaterih vrst borov (*Pinus radiata*, *Pinus patula*, *Pinus elliottii*, *Pinus taeda*), čuge (*Tsuga canadensis*, *Tsuga heterophylla*) in duglazije (*Pseudotsuga menziesii*) (3).

### Stilbeni

Stilbeni so derivati 1,2-difeniletena in vsebujejo konjugirane dvojne vezi. Tipičen predstavnik je pinosilvin, ki ga najdemo v borih (17).

**aglikoni****pinosilvin**R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = OH; R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> = H**pinosilvin monometil eter**R<sub>1</sub> = OCH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> = OH; R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> = H**pinosilvin dimetil eter**R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = OCH<sub>3</sub>; R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> = H**resveratrol**R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = OH; R<sub>3</sub> = H; R<sub>4</sub> = OH**astringenin**R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> = OH**isorapontigenin**R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> = OH; R<sub>3</sub> = OCH<sub>3</sub>**glikozidi****astringin**R<sub>1</sub> = O-glukozid**stilben iz skorje *Pinus radiata***R<sub>4</sub> = O-glukozid**isorapontin**R<sub>1</sub> = O-glukozid**3. BAKROVI KOMPLEKSI**

Bakrovi(III) kompleksi so bolj stabilni kot kompleksi drugih dvovalentnih kovin, zemeljsko alkalijskih kovin, svinca in kadmija. Baker(I) in baker(II) oblikujeta mnogo kristaliziranih kompleksov s halogeni, amini, cianidi in azo spojinami (23).

Večina bakrovih(II) kompleksov in spojin je zelenih ali modrih. Nekaj pa jih je tudi rjavih ali rdečih.

Prevladujoče koordinacijsko število v bakrovih(II) spojinah je 4, 5 ali 6. Koordinacijsko število 2 se pojavi npr. v linearnem bakrovem(II) kloridu v plinastem stanju. Zelo malo pa je spojin, kjer bi baker(II) obstajal v koordinacijskem številu 3 (23).

Baker(I) in baker(II) oblikujeta komplekse s klorovodikovo kislino ali z raztopinami soli klorovodikove kisline. Razredčena raztopina bakrovega(II)

Slika 8. Stilbeni, najdeni v skorji gozdnih dreves (12, 15)

Znatne količine stilbenov v skorji smreke so ugotovili v poznih štiridesetih letih, čeprav je bila struktura glavne komponente nepravilna (15, 17).

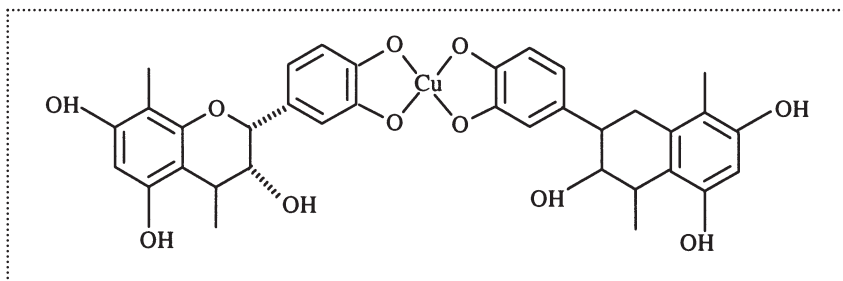
Smrekova skorja vsebuje tri glavne stilbene (4):

- \* resveratrol (3, 4', 5-trihidroksistilben),
- \* astringenin (3, 3', 4', 5-tetrahidroksistilben) in
- \* isorapontigenin (3, 4', 5-trihidroksi-3'-metoksistilben).

Ekstrakt smrekove skorje vsebuje več vrst stilbenov in stilbenoidov, od katerih sta najvažnejša astringin in isorapontin, kjer sta astringenin in isorapontigenin glukozidno vezana (20).

Najvažnejši stilben v sveži skorji *Picea sitchensis* je astringin (6,0 % suhe skorje), medtem ko je isorapontina samo 0,4 % (12).

V petih kanadskih vrstah smreke so odkrili cis in trans izomere astringina, astringenina, isorapontina in isorapontigenina v skorji *Picea sitchensis*, *Picea engelmannii* in *Picea glauca*,



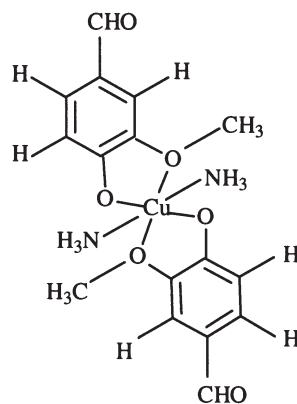
Slika 9. Kompleksacija bakra s kondenzirajočimi tanini (3, 15, 16)

medtem ko sta skorji *Picea rubens* in *Picea marina* vsebovali veliko manj astringenina (12).

Po nekaterih hipotezah je tanin smrekove skorje kopolimer leukocianidina, katehina in stilbenov ali morda mešanica polimerov leukocianidinov, katehinov in stilbenov (20).

Tudi v skorjah bora so odkrili stilbene, vendar v dosti manjših količinah kot pri smrekah (15).

Prav tako so stilbeni pomembna sestavina listov in lesa številnih komercialnih listavcev (Eukaliptus), ki so pomembni za trajnost lesa. Stilbenov v drevesnih skorjah listavcev niso preučevali (12).



Slika 10. Bakrov kompleks z vanilnom (15)

klorida je modra in tipična za bakrov(II) vodni kompleks. Z naraščanjem vsebnosti klorida v raztopini inten-

zivnost barve narašča z oblikovanjem temnozelenega deformiranega tetraedričnega kompleksa (23).

#### 4. SKLEP

Na osnovi pregledane domače in tuje literature smo ugotovili, da se tanini različnih drevesnih vrst med seboj bistveno razlikujejo. V naravi so najpogostejši kondenzirajoči tanini, ki so polimeri flavan-3-olov in flavan-3, 4-diolov. Do danes je natančno preučena že zgradba njihovih heksamer, ki so jo študirali številni, predvsem ameriški raziskovalci. Hidrolizirajoči tanini vsebujejo predvsem galno in elagno kislino in so zelo razširjeni v številnih lesovih listavcev. Kljub stoletni uporabi za strojenje so ti tanini le relativno slabo raziskani. V kemijskem smislu izstopa smrekov tanin, saj je njegova osnova 1,2 difeniletan, ki vsebuje konjugirane vezi. Njegove reakcije se razlikujejo od reakcij drugih vrst taninov. Stilbene najdemo tudi v skorjeh številnih borov, vendar v manjših količinah. Reakcije taninov z bakrovimi solmi so le delno poznane. Iz literature izhaja predvsem pojasnilo nastanka bakrove kompleksne spojine s katehinom. Drugi tipi kompleksov z galno kislino ali stilbeni v literaturi niso opisani, kljub temu da se predvideva na osnovi njihove zgradbe reakcija s solmi elementov prehoda.

#### 5. REFERENCE

- Browning, B. L. 1963. The Chemistry of Wood. Interscience publishers, New York, London, 689 s.
- Cergolj, J. B. 1989. Vodni ekstrakti skorij drevesnih vrst kot lužila in lazure za les. Diplomsko naloga. Ljubljana, BF, Oddelek za lesarstvo, 92 s.
- Fengel, D. / Wegener, G. 1989. Wood; Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter. Berlin - New York, 613 s.
- Gorham, J., 1995. The Biochemistry of the Stilbenoids. School of biological science, University of Wales, Bangor, UK, 262 s.
- Gornik, D. 1991. Ultrafiltracija kostanjevega tanina. Magistrsko delo, Ljubljana, Univerza v Ljubljani, BF, Oddelek za lesarstvo, 147 s.
- Harborne, J. B. The Flavonoids: advances in research since 1980. Chapman and Hall, London, New York, 621 s.
- Hemingway, R. W. 1987. Biflavonoids and Proanthocyanidins. Southern Forest Experiment Station, Louisiana, 136 s.
- Hemingway, R. W. / Conner, A. H. 1987. Adhesives From Resources. Southern Forest Experiment Station, Louisiana
- Hemingway, R. W. / Karchesy, J. J. 1989. Chemistry and Significance of Condensed Tannins: proceedings of the first north american tannin conference. Southern Forest Experiment Station, Louisiana, 553 s.
- Hemingway, R. W. / Laks, P. E. 1992. Plant Polyphenols: Synthesis, Properties, Significance. Plenum Press, New York and London, 1053 s.
- Hon, D. N. -S. / Shiraishi, N. 1991. Wood and Cellulosic Chemistry. Marcel Dekker, Inc. New York and Basel, 1020 s.
- Irving, S., 1981. Organic Chemicals from Biomass. Goldstein Crc Press, Inc. Boca Raton, Florida, 310 s.
- Kržišnik, M. 1998. Vpliv beljenja ali luženja na oprijemnost lakov pri bukovini. Višješolska diplomska naloga. Ljubljana, BF, Oddelek za lesarstvo, 33 s.
- Luthar, Z. 1992. Vsebnost in razporeditev tanina v semenih ajde (*Fagopyrum esculentum* Moench). Doktorska disertacija. Ljubljana, BF, Oddelek za agronomijo, 84 s.
- Muck, T., 1998. Kompleksi polisilbenov smrekove skorje kot nevtralna črnila na papirju z visoko vsebnostjo  $\alpha$ -celuloze. Magistrsko delo, Ljubljana, Univerza v Ljubljani, BF, Oddelek za lesarstvo, 92 s.
- Ruddick, J. N. R. / Retting, S. J. / Herring, F. G. 1995. Fixation of Amoniacal Copper Preservatives: reaction of vanilin, a lignin model compound with ammoniacal copper sulphate solution. Holzforschung, 49, 6, 483-490 s.
- Sjostrom, E., 1993. Wood Chemistry, fundamentals and applications. Second Edition. Academic press, Inc., Harcourt Brace Jovanovich, Boston, London, Sydney, Tokyo, Toronto, 293 s.
- Šantelj, D. 1990. Lignin in tanin kot surovini za izdelavo kationskih fokolantov. Visokošolska diplomska naloga. Ljubljana, BF, Oddelek za lesarstvo, 83 s.
- Tišler, V. 1990. Kemija lesa, interna skripta. Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Ljubljana
- Tišler, V. 1985. Raziskave ekstrakta smrekove skorje na univerzi v Oulu. Oddelek za kemijo, Oulu. Finska. Univerza Edvarda Kardelja v Ljubljani, VDO Biotehniška fakulteta, VTOZD za lesarstvo, 42 s.
- Urbas, M. 1989. Kemična sestava kostanja *Castanea sativa* Mill. Diplomsko naloga. Ljubljana, BF, Oddelek za lesarstvo, 98 s.
- Venčeslav, J., 1990. Enostopenjska taninska lužila. Diplomsko naloga. Ljubljana, BF, Oddelek za lesarstvo, 64 s.
- Wayne Richardson, H. 1997. Handbook of copper compounds and applications. Phibro-Tech, Inc., Sumter, South Carolina, New York - Basel - Hong Kong, 432 s.