

«DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE ALDEHIDOS
FURANICOS PREVIA FORMACION DE TIOSEMICARBAZONAS.
III. ESTUDIO DEL 5-METILFURFURAL»

J. MONTILLA GOMEZ; M.^a R. FATIMA OLEA y R. GARCIA-VILLANOVA

RESUMEN

Se ha realizado el estudio espectrofotométrico del 5-metilfurfural tiosemi-carbazona. La disolución presenta un máximo a 325 nm. Es estable hasta 7 días después de su preparación y no presenta variación en la absorbancia en un rango de pH comprendido entre 2 y 9. Cumple la Ley de Lambert-Beer para concentraciones de 5-metilfurfural $1.10^{-5}M$ y $5.10^{-5}M$. La absortividad molar es $E_{325} = 28.500 M^{-1} L cm^{-1}$.

SUMMARY

An spectrophotometric study of 5-methylfurfural tiosemicarbazone was performed. It has a maximum at 325 nm and is stable for seven days. Absorbance doesn't vary in a range of pH from 2 to 9. Lambert-Beer's law is obeyed for furfural concentrations between $1.10^{-5}M$ and $5.10^{-5}M$. Molar absorptivity is $E_{325} = 28.500 M^{-1} L cm^{-1}$.

INTRODUCCION

El 5-metilfurfural así como el furfural y 5-hidroximetilfurfural se encuentran en alimentos y bebidas como consecuencia de reacciones muy diversas, tales como las de pardeamiento químico, degradación del ácido ascórbico, etc.

Estas sustancias tienen interés en los alimentos tanto desde un punto de vista tecnológico como nutritivo. A tal efecto, SCHREIER

y col. (1) estudian la presencia de estos productos en los procesos tecnológicos a que se someten los tomates. Por cromatografía de gases y espectrometría de masas SIESO y col. (2) ponen de manifiesto la presencia de 5-metilfurfural y furfural en el zumo de tomate. GARCIA-VILLANOVA y LORENTE (3), (4) y (5) obtienen estos derivados furánicos a partir de pentosas y hexosas en medio sulfúrico y posterior condensación con ácido cromotrópico.

La condensación de derivados furánicos con tiosemicarbacida y su estudio espectrofotométrico ya ha sido iniciado por nosotros en trabajos anteriores (6) (7).

PARTE EXPERIMENTAL

Material

Radiometer, pH-Meter 26

Espectrofotómetro U.V. Hitadichi-Perkin Elmer, mod. 124
registro gráfico 165

Reactivos

5-metilfurfural, Fluka

Tiosemicarbacida, Merck

Etanol 96°, Probus

Acido clorhídrico, Probus

Hidróxido Sódico, Panreac

Disoluciones

- Disolución alcohólica de 5-metilfurfural 10^{-2} M:
0,11 g de 5-metilfurfural se disuelven en alcohol etílico de 96° hasta 100 ml.
- Disolución alcohólica de 5-metilfurfural 10^{-3} M:
De la disolución anterior se toman 10 ml y se diluyen con alcohol etílico de 96° hasta 100 ml.
- Disolución de tiosemicarbacida 10^{-2} M:
0,22785 g de tiosemicarbacida se disuelven en agua destilada con ayuda de unas gotas de disolución de ácido clorhídrico hasta 250 ml.

Formación del 5-metilfurfural tiosemicarbazona

La condensación se ha realizado a reflujo en baño maría hirviente durante un tiempo de 10, 20, 30 minutos. Se tomaron 2 ml de disolución $10^{-2}M$ de clorhidrato de tiosemicarbazida y 1 ml de disolución alcohólica $10^{-3}M$ de 5-metilfurfural. Después de enfriar se enrasó a 50 ml con agua destilada.

El espectro ultravioleta de la disolución presentó un máximo de absor

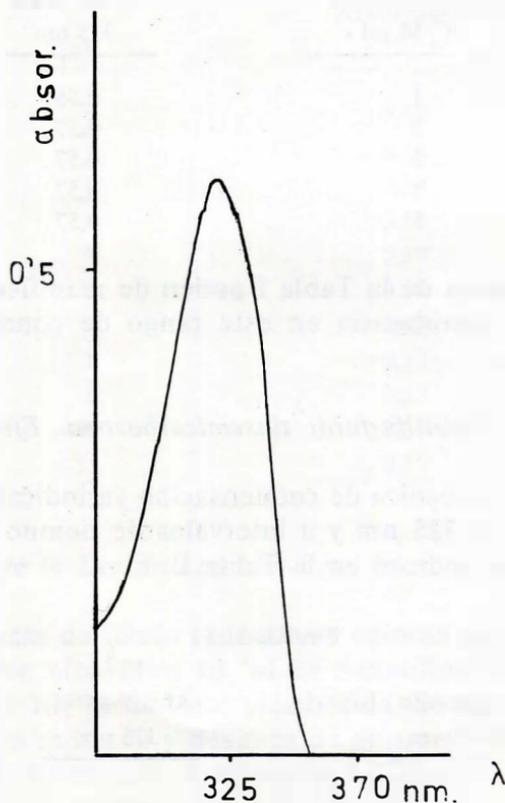


Figura 1

La absorbancia no varía sensiblemente después de 10 minutos de condensación. Los restantes ensayos se han realizado con un tiempo de condensación de 15 minutos.

Estudio de la concentración óptima de tiosemicarbacida

Se ha mantenido constante la concentración de 5-metilfurfural ($1 \text{ ml} - 10^{-3}\text{M}$) y se ha aumentado la concentración de clorhidrato de tiosemicarbacida entre 20 y 50 veces con relación al primero. En la Tabla 1 se indican los valores de la absorbancia leídos en las condiciones descritas anteriormente y a 325 nm.

TABLA I

Tiosemicarbacida 10^{-2}M ml	Absorbancia 325 nm
1	0,55
2	0,57
3	0,57
4	0,57
5	0,57

Los resultados de la Tabla I ponen de manifiesto que no hay variación de la absorbancia en este rango de concentraciones de tiosemicarbacida.

Estabilidad del 5-metilfurfural tiosemicarbazona. Efecto del tiempo

Siguiendo la técnica de condensación ya indicada se han leído las absorbancias a 325 nm y a intervalos de tiempo determinados. Los resultados se indican en la Tabla II.

TABLA II

Tiempo horas	Absorbancia 325 nm
0	0,58
0,5	0,58
1	0,58
2	0,58
5	0,59
24	0,58
48	0,57
168	0,57

Efecto del pH en el espectro de absorción U.V. del 5-metilfurfural tiosemicarbazona

Disoluciones de este compuesto condensado como ya se ha indicado, se han llevado a valores de pH comprendidos entre 1 y 12 con disoluciones de clorhídrico e hidróxido sódico.

Los resultados se recogen en la Tabla III.

TABLA III

pH	Absorbancia 325 nm
1	0,55
2	0,58
3	0,59
4	0,58
5	0,57
6	0,58
7	0,58
8	0,57
9	0,57
10	0,55
11	0,55
12	—

Cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer

En matraces de fondo redondo se colocan cantidades crecientes de disolución alcohólica 10^{-3} M de 5-metilfurfural y 2 ml de disolución acuosa 10^{-2} M de tiosemicarbazida. Se siguió la técnica de condensación ya indicada y después de ajustar el pH a 2 se enrasó a 50 ml. Las absorbancias se midieron a 325 nm.

TABLA IV

5-Metilfurfurat 10^{-3} M ml	Absorbancia 325 nm
0,5	0,29
1,0	0,57
1,5	0,85
2,0	1,10
2,5	1,37
3,0	1,61
3,5	1,83

Los resultados se exponen en la gráfica de la figura 2.

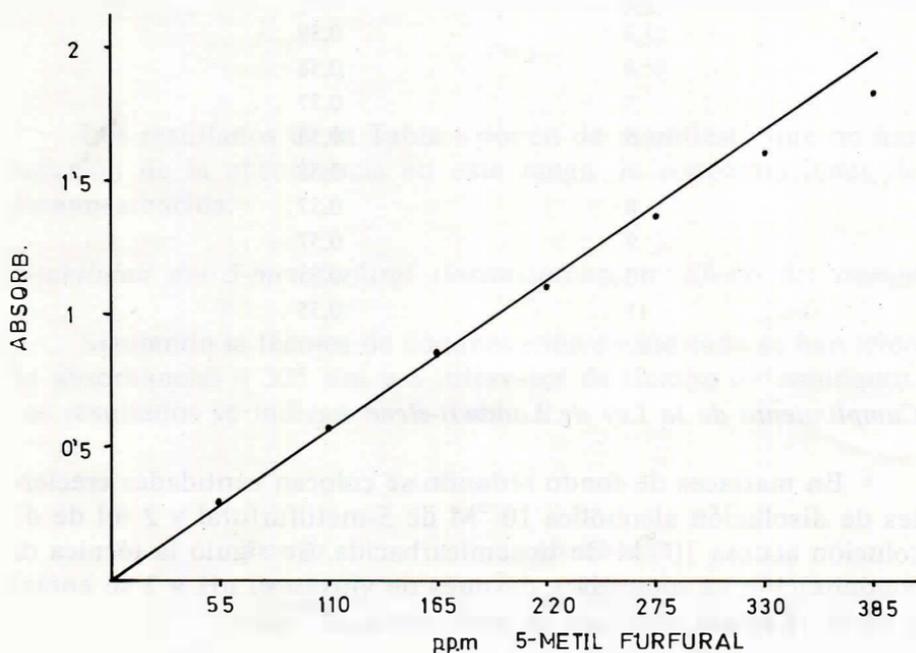


Figura 2

Representación de Ringbom

Para conocer el intervalo óptimo de aplicación de la Ley de Lambert-Beer se ha realizado la representación con los datos de

la Tabla IV. La gráfica de la figura 3 corresponde a la representación de Ringbom.

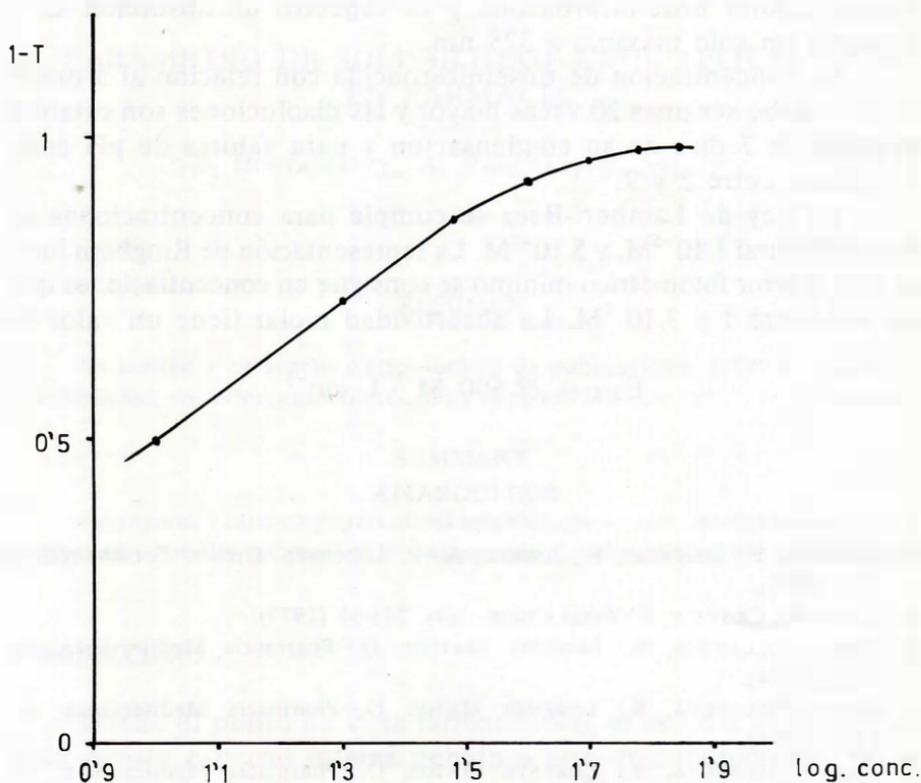


Figura 3

Absortividad molar del 5-metilfurfural

Con parte de los valores utilizados en la Ley de Lambert-Beer se ha determinado la absortividad molar según la expresión:

$$E = \frac{A}{b \cdot c}$$

Se aplicó para el cálculo el método de los mínimos cuadrados. La absortividad molar resulta ser:

$$E_{325} = 28.500 \text{ M}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$$

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

El 5-metilfurfural reacciona con tiosemicarbacida originando 5-metilfurfural tiosemicarbazona y el espectro de absorción U.V. presenta un solo máximo a 325 nm.

La concentración de tiosemicarbacida con relación al 5-metilfurfural debe ser unas 20 veces mayor y las disoluciones son estables después de 7 días de su condensación y para valores de pH comprendidos entre 2 y 9.

La Ley de Lambert-Beer se cumple para concentraciones de 5-metilfurfural 1.10^{-5} M. y 5.10^{-5} M. La representación de Ringbom indica que el error fotométrico mínimo se consigue en concentraciones que oscilan entre 1 y 3.10^{-5} M. La absortividad molar tiene un valor de

$$E_{325} = 28.500 \text{ M}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$$

BIBLIOGRAFIA

1. SCHREIER, P.; DRAWERT, F.; JUNKER, A.—Z. Lebensn. Unters. Forsch. 165(1), 23-7 (1977).
2. SIESO, V.; CROVZET, J.—Food Chem, 2(4), 241-52 (1977).
3. GARCIA-VILLANOVA, R.; LORENTE MATEOS, O.—Pharmacia Mediterránea, 10, 1.097 (1974).
4. GARCIA-VILLANOVA, R.; LORENTE MATOS, O.—Pharmacia Mediterránea, 10, 1.107 (1974).
5. GARCIA-VILLANOVA, R.; LORENTE MATOS, O.—Pharmacia Mediterránea, 10, 1.119 (1974).
6. MONTILLA, J.; OLEA, M.^a F. y GARCIA-VILLANOVA, R.—Ars Pharmaceutica (en prensa).
7. MONTILLA, J.; OLEA, M.^a F. y GARCIA-VILLANOVA, R.—Ars Pharmaceutica (en prensa).