

2  
201



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"EMPLEO DE SISTEMAS ACOPLADOS CG/EM PARA  
LA CARACTERIZACION DE ACEITE ESENCIAL  
DE PIMIENTA NEGRA"

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
**Q U I M I C O**  
**P R E S E N T A :**  
**ROBERTO ALZAGA MORALES**

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE

TEMAS	Páginas
1.0.- PROLOGO	1
2.0.- INTRODUCCION	
2.1.- Pimienta Negra	3
2.2.- Aceites Esenciales	4
2.3.- Sistemas acoplados	6
3.0.- CROMATOGRAFIA DE GASES	8
3.1.- El Cromatógrafo de Gases.	11
3.2.- Introducción de muestra en columnas capilares.	15
3.3.- Comparación de las columnas capilar de calibre grande (Megabore) con una capilar.	17
3.4.- Desventajas de la Cromatografía de Gases	20
4.0.- ESPECTROMETRIA DE MASAS	22
4.1.- El Espectrómetro de Masas	26
4.2.- Desventajas de la Espectrometría de Masas	30
4.3.- Ventajas en el acoplamiento de un CG a un EM.	31
4.4.- Sistemas Computarizados	35

5.0.- MECANISMOS DE FRAGMENTACION E INTERPRETACION DE UN ESPECTRO	37
6.0.- TEORIAS DE LA FRAGMENTACION	41
7.0.- INTERPRETACION DE UN ESPECTRO	47
7.1.- Ruptura simple	50
7.1.1.- Energía del enlace	50
7.1.2.- Estabilidad del ion	52
7.2.- Fragmentaciones multicentro	53
7.2.1.- Reacciones de eliminación	54
7.2.2.- Rearreglo Mc Lafferty	55
7.2.3.- Fragmentaciones retro Diels-Alder	56
7.2.4.- Migración de un hidrógeno	56
8.0.- PARTE EXPERIMENTAL	58
8.1.- Equipo y condiciones	59
8.2.- Cromatogramas	61
9.0.- TABLA DE COMPOSICION DE LAS MUESTRAS DE PIMIENTA NEGRA	75
9.1.- Espectros y tablas	79
10.0.- RESULTADOS DE LA COMPARACION DE LA COLUMNA CAPILAR CONTRA LA COLUMNA CAPILAR DE CALIBRE GRANDE (MEGABORE)	122

11.0.- CORRELACION DE LA COMPOSICION QUIMICA CON LAS PROPIEDADES ORGANOLEPTICAS	123
12.0.- INTERPRETACION DE LOS ESPECTROS	125
12.1.- Monoterpenos $C_{10}H_{16}$	126
12.2.- Monoterpenos oxigenados $C_{10}H_{16}O$	135
12.3.- Sesquiterpenos $C_{15}H_{24}$	140
13.0.- CONCLUSIONES	147
14.0.- BIBLIOGRAFIA	150

## PROLOGO

En la historia de la humanidad, el avance científico ha estado supeditado al progreso tecnológico, habiendo en éste devenir histórico, etapas relacionadas al desarrollo y etapas de asimilación de ésta nueva tecnología.

En los tiempos actuales conocidos como la edad de los descubrimientos o de la ansiedad, la ciencia se ha acercado como nunca a un conocimiento *verídico* del universo, por lo que éstas etapas se confunden y traslapan; consecuentemente el manejo de la información -atropellado en la mayoría de las veces- es cada vez más complejo y se corre el riesgo de perder una perspectiva global. De hecho, los científicos actuales buscan desesperadamente respuestas más fáciles, o un contexto simple dentro del cual poder explicarlo todo; nada más alejado de la realidad. A través de la historia, los científicos al buscar las reglas generales que se "ocultan" detrás del Caos de los acontecimientos singulares, han creído seriamente que tales reglas deben ser elegantes y razonables (especie de aristocracia, déspota ilustrada). Toda empresa científica se funda en principios inmutables, racionales y coherentes. La respuesta al enigma del Universo conlleva tácitamente la cualidad de la brevedad, posición cuestionable en la actualidad.

Un ejemplo de lo anterior, es el estudio de los aceites esenciales, una mezcla compleja de productos naturales que han sido utilizados desde la antigüedad, y que el estudio de su composición -algo no trivial- es el compendio del trabajo de varias generaciones de científicos, siempre limitados al potencial

de sus técnicas, y al buen uso del caudal de información. El principal problema que presenta dicho análisis es la separación de sus constituyentes, para lo cual se han realizado desde rudimentarias destilaciones, hasta la aplicación de técnicas tan poderosas como la cromatografía de gases (tanto en columnas empacadas, como actualmente en columnas capilares).

El otro problema radica en la identificación absoluta de los componentes. Actualmente, éste empieza a resolverse con la incorporación de una nueva tecnología asociada a los detectores.

Este trabajo se engloba en la tradición científica sobre el estudio de los aceites esenciales, la mayoría de las veces un trabajo poco interdisciplinario y desordenado. Los antecedentes en el país se remontan hasta la fundación de la Escuela Nacional de Química (hoy Facultad de Química), en el año de 1921 existe ya un interés en éste campo, con la instauración del laboratorio de aceites esenciales y productos naturales, dato que consta en la placa conmemorativa que se encuentra en el acceso a la biblioteca de nuestra Facultad, pudiéndose seguir el desarrollo tecnológico desde la destilación fraccionada sin el uso de vidrios refractarios, hasta la aplicación de metodologías de vanguardia como son los sistemas acoplados.

El futuro parece indicar que la solución para el análisis de los aceites esenciales radica en el mejoramiento de la calidad de información y su correlación con las propiedades organolépticas.

## INTRODUCCION

### Pimienta Negra

La pimienta negra se obtiene de un arbusto trepador, *Piper nigrum*, de la familia de las piperáceas, con tallos ramosos que llegan a los 10 m de longitud; leñosos en las partes viejas, herbáceos en las recientes, y con nudos gruesos de trecho en trecho, de donde nacen raíces adventicias, hojas alternadas, pecioladas, gruesas, enteras, aovadas y de color verde oscuro; flores en espigas pequeñas y verdosas, cuyos frutos constituyen la pimienta [1].

Es originaria de las costas de Malabar, Lampong y Madras (India y sudeste asiático) siendo la especie de condimento más difundida en el mundo.

Su utilización en occidente se remonta hasta los Griegos y Romanos. En la Edad Media los principales distribuidores eran comerciantes venecianos y genoveses.

La planta requiere para la obtención de un producto de calidad de una larga temporada de lluvia, altas temperaturas y sombra parcial; se siembra al lado de árboles grandes, pudiéndose empezar a cosechar hasta los dos años; teniendo un lapso de 35 años de cosecha productiva, la cual decrece posteriormente.

El fruto de la pimienta negra contiene en promedio de uno a tres por ciento de aceite esencial, cuya principal característica consiste en su aroma fragante característico utilizado principalmente en la industria de perfumes [2].



## Aceites Esenciales

El estudio de aceites esenciales es de gran importancia debido a su utilización generalizada en industrias tales como la alimentaria y en la fabricación de perfumes y licores, entre otras.

Su alto valor agregado (debido a su volumen reducido y alto precio) lo convierten en un producto costeable en el mercado, lo que involucra un mayor interés por éste.

De las cien mil variedades de plantas que se conocen, sólo alrededor de mil setecientas son útiles para la obtención de aceites esenciales, pudiéndose utilizar para ello cualquier parte de la planta [3].

Se sabe que los aceites esenciales que se van produciendo en la planta son recogidos por órganos específicos, que actúan como glándulas externas de la epidermis y al mismo tiempo, se desempeñan como glándulas internas, ya que liberan la secreción entre la pared exterior y la cutícula. Las incógnitas de cuáles son los órganos, en que parte de la planta, bajo que condiciones y por qué tan específicamente producen cierto aceite, hasta ahora es preocupación de muchos investigadores.

La obtención industrial de estos aceites involucra procesos físicos tales como la destilación directa por arrastre de vapor, la cual consiste en una separación basada en la solubilidad del aceite en una corriente de vapor de agua y su insolubilidad en agua fría. Este método es aplicable sólo a ciertos tipos de aceite, pues tiene como inconveniente la posibilidad de que ocurran descomposiciones, hidrólisis y oxidaciones.

La extracción con disolventes, empleando aquellos de baja polaridad y punto de ebullición, es muy utilizada; tiene como único inconveniente el llegar a arrastrar resinas y grasas, siendo necesaria una purificación posterior con el peligro de perder parte del aceite obtenido.

La extracción con grasas (*en fleurage*) en donde se extrae por medio de grasa caliente (40 a 60°C) utilizando para ello un equipo de prensado por períodos cortos, hasta que la grasa se sature, tiene como desventaja aquellos citados en la extracción con disolventes.

En los últimos años, el uso de fluidos supercríticos como un método alternativo de extracción de aceites esenciales permite una nueva solución industrial, ya que es selectivo a los compuestos de interés, sin que éstos sufran degradaciones, pues las condiciones de operación no son drásticas, como en las demás extracciones descritas [4].

El análisis completo de un aceite esencial es difícil por ser una mezcla compleja de numerosos compuestos, la mayoría de ellos volátiles (en menor o mayor grado). Son ellos los que le confieren las características por las que serán utilizados en las industrias anteriormente citadas.

En la caracterización de un aceite esencial, es necesario una cuantificación e identificación de los componentes. El grado de complejidad aumenta debido a la presencia de algunos de ellos en niveles minoritarios; pero que son responsables de ciertas propiedades características (olor, sabor, etc.), que son de interés industrial.

Es así, que en la mayoría de las veces la calidad de un aroma

o esencia (conjunto de cualidades por las que se manifiesta el interés comercial) dependerá casi en forma exclusiva, de los componentes minoritarios, en donde la presencia o ausencia de éstos afectarán dicha calidad y por lo tanto, el precio.

#### Sistemas acoplados

Un instrumento moderno, que ha permitido abordar los problemas de análisis de trazas en matrices complejas de una manera más o menos simple, son los sistemas acoplados Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas (CG/EM). Esta nueva metodología, conjunta dos de las herramientas más poderosas para el análisis de compuestos orgánicos. Bien pudiera pensarse que el acoplamiento entre el Cromatógrafo de Gases y el Espectrómetro de Masas consistiese únicamente en juntar dos instrumentos, sin embargo; lo que se ha conseguido es el desarrollo de una nueva metodología, mucho más poderosa, que permite realizar análisis que antes resultaban imposibles.

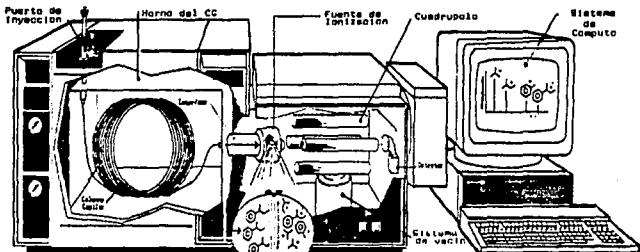
En la actualidad, los sistemas CG/EM se encuentran ampliamente difundidos a nivel mundial; de hecho, ya son varios los sistemas de referencia internacional (ASTM, EPA, NIOSH, USP, etc.; los cuales tienen influencia en muchos países para la adopción de normas) que los incluyen como una metodología de rutina para la realización de algunos ensayos.

En México, el uso de éstos equipos comienza a difundirse y no es difícil imaginar que en algunos años sean equipos de uso tan generalizado como lo son actualmente los Cromatógrafos de Gases.

Es por esto que resulta importante el conocer el

funcionamiento de estos equipos, y las posibilidades analíticas que ofrecen. Para ello, se analizará en forma breve y por separado en qué consiste cada equipo y las ventajas que se obtienen del acoplamiento.

Un aspecto importante a tratar es el que éste tipo de instrumentos se encuentran acoplados también a equipos modernos de cómputo y no tan sólo como una respuesta a la modernidad sino como una necesidad instrumental.



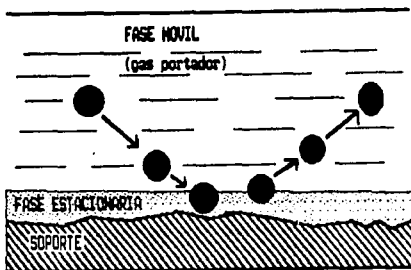
Esquema de un sistema acoplado cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas (sistema cuadrupolar).

## CROMATOGRAFIA DE GASES

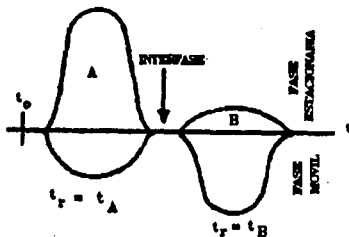
La cromatografía de gases (CG) o la cromatografía en fase vapor (CFV), es una metodología analítica instrumental que permite la separación de los componentes de una mezcla. Como su nombre lo indica, se requiere que los componentes a separar se encuentren en fase gaseosa. Para ello es necesario el calentamiento previo de la muestra, para posteriormente realizar el análisis. En cromatografía de Gases se pueden analizar una infinidad de muestras, ya sean éstas gases, líquidos y/o sólidos (éstos últimos disueltos en disolventes de bajo punto de ebullición). Sin embargo esta condición es una limitante al método. Sólo es posible analizar por CG, aquellos compuestos que puedan ser volatilizados en las condiciones de operación de los equipos; a pesar de ello, el número de compuestos que pueden ser analizados por CG es enorme.

El principio en el que se basa la cromatografía es la distribución de un soluto entre dos fases (esto en función de su solubilidad, adsorción o absorción). En el caso de la CG, una de las fases se encuentra inmovilizada en un lecho fijo (fase estacionaria) y puede ser un sólido o un líquido soportado sobre un sólido inerte. La otra fase se desplaza sobre la fase estacionaria, constituida por una corriente de un gas (fase móvil). El soluto en la fase móvil interacciona con la fase estacionaria reteniéndose, para un instante después regresar a la fase móvil; estableciéndose así un equilibrio soluto fase móvil-soluto fase estacionaria. Sin embargo el tiempo que el compuesto inicialmente en la fase móvil pasa retenido en la fase

estacionaria, hace que su viaje se retrase con respecto al frente del gas portador. Si se establecen varios de estos equilibrios a lo largo del trayecto, el retraso del soluto, inicialmente en la fase móvil, será considerable.



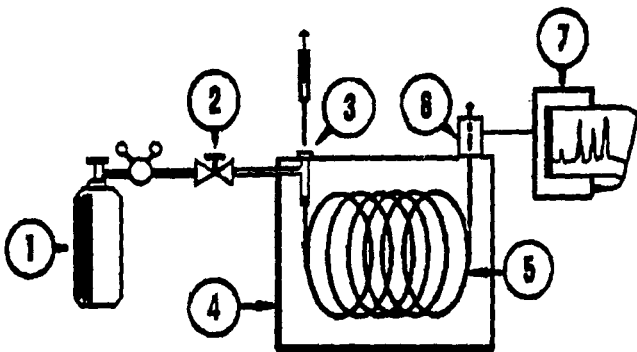
Cuando se tiene una mezcla de dos solutos, que poseen una afinidad diferente por una misma fase estacionaria, establecerán con ésta equilibrios diferentes y por lo tanto el retraso de cada uno con respecto al frente será diferente. Si el largo del lecho es lo suficientemente grande, después de un cierto tiempo (número de equilibrios que se puedan establecer) se habrán separado los dos solutos.



De igual forma, cuando la mezcla está constituida por más de dos solutos, cada uno de ellos tendrá una cantidad de retención diferente ante una misma fase (selectividad), lo que permitirá su separación. Resulta evidente que entre más compleja sea la muestra, más difícil será el encontrar una fase estacionaria que presente una selectividad distinta para cada uno de los compuestos de la mezcla. Sin embargo existen muchos compuestos que se emplean como fases líquidas, entre los cuales se puede escoger aquél que permita la mejor separación. Quizás el mayor problema para realizar un buen análisis por CG, es la selección adecuada de la fase estacionaria, existiendo varias formas de realizar esto. Una buena ayuda es la regla de "lo similar disuelve a lo similar"; esto significa que si los componentes a separar son polares se escogerá una fase estacionaria polar para separarlos.

## El Cromatógrafo de Gases.

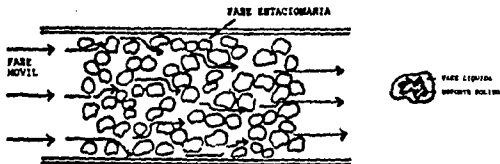
En función de lo anterior es necesario que un cromatógrafo de gases cuente con un dispositivo que permita soportar una fase estacionaria y que a su vez permita el paso de una corriente de gas por él; dicho dispositivo es la columna cromatográfica y es el principal elemento del CG. Los demás elementos son los necesarios para la operación del equipo y se muestran a continuación:

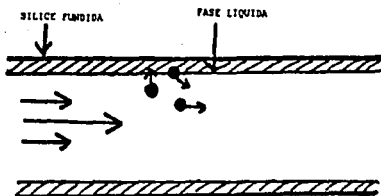


- 1) Gas portador: comúnmente se emplean nitrógeno, helio o hidrógeno como gases de arrastre (o gases portadores). Este se encuentra en un reservorio a presión y se regula su salida para mantener un flujo constante a lo largo de la columna.

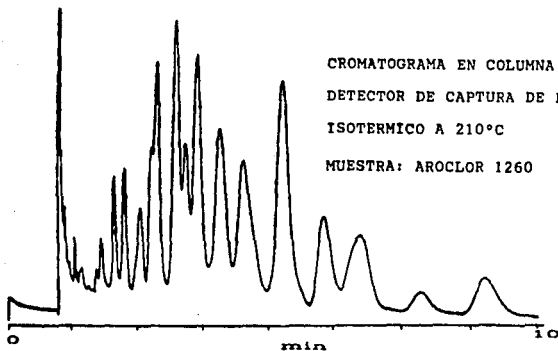


- 2) Válvula reguladora
- 3) Inyector: es un dispositivo que permite la introducción de muestras sin que escape el gas portador (o la muestra). Dado que éste es el punto donde se introduce la muestra y que se requiere vaporizarla; cuenta con un sistema de calentamiento. Se le denomina inyector, ya que la mayoría de las veces la muestra se introduce con una jeringa, punzando a través de un septum de silicón autosellable.
- 4) Horno: Se requiere el control de la temperaturaal interior de la columna, ya que éste determina la presión de vapor de los componentes de la mezcla, algo de lo que se puede sacar ventaja para facilitar la separación.
- 5) Columna: como se mencionó, éste es el principal componente del Cromatógrafo de Gases, pues es donde se realiza la separación de los solutos. Es un tubo que puede ser de vidrio, acero inoxidable o sílice fundida, dentro del que se encuentra la fase estacionaria.

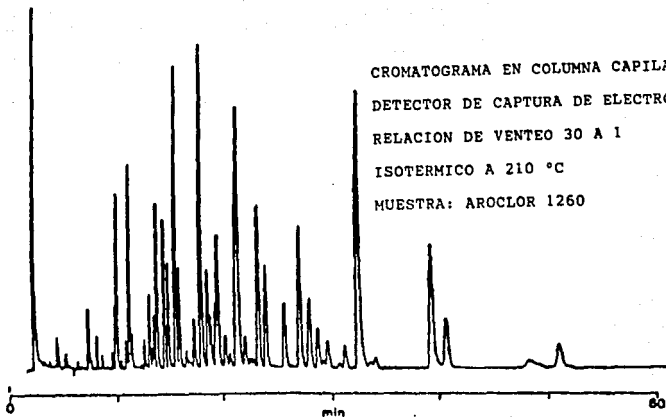




Existen dos tipos de columnas: las empacadas en las que la fase estacionaria consiste en un sólido, o un líquido poco volátil soportado por un sólido inerte y que por lo general son de diámetro interno grande (1/8"); y las capilares en las que por lo general la fase estacionaria se encuentra recubriendo, como una delgada película, el interior del tubo y que son de diámetro interno muy pequeño (0.2 a 0.4mm). La diferencia entre ambas radica principalmente en su eficiencia.



CROMATOGRAMA EN COLUMNA CAPILAR  
DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES  
RELACION DE VENTEO 30 A 1  
ISOTERMICO A 210 °C  
MUESTRA: AROCLOR 1260



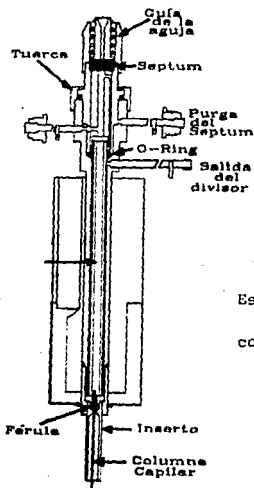
6) Detector: Este dispositivo registra los componentes que emergen de la columna. Su principal requisito es el producir una señal proporcional a la cantidad de materia que pasa por él. Existen diferentes tipos de detectores para las más diversas aplicaciones.

7) Registrador: Por último, se requiere de un dispositivo que permita obtener un registro permanente de la señal generada por el detector, desde el momento de la introducción de la muestra hasta la elución del último componente.

1

Para mayor referencia sobre éste tema consulte las referencias [5].

embargo, la relación del split (división de flujo) que se establece antes de inyectar la muestra, no es la relación que realmente se lleva a cabo en el inyector, ya que ésta depende de la temperatura, el volumen de inyección, de las características del inyector, de la diferencia entre los puntos de ebullición de los componentes de la muestra, etc. La temperatura afecta la relación de división debido a que la columna se encuentra a una temperatura de operación menor que el inyector, favoreciéndose la condensación de la muestra a la entrada de la columna, lo que provoca una diferencia de presión, y por lo tanto una discriminación hacia los componentes más ligeros y generando problemas en el análisis cualitativo [6].



Esquema del inyector  
con divisor de flujo

Comparación de las columnas capilar de calibre grande (Megabore) con una Capilar.

Casi inmediatamente después de la introducción de las columnas capilares en 1957, esta técnica fué aplicada al análisis de aceites esenciales [5].

A través de los años, las columnas empacadas han sido gradualmente sustituidas por columnas capilares, que además son ideales para el acoplamiento con un Espectrómetro de Masas. En el octavo congreso de aceites esenciales desarrollado en San Francisco (1974) se presentaron 50 trabajos, tres de los cuales usaron técnicas acopladas CG/EM. En el séptimo congreso de aceites esenciales, el 60% de los trabajos relacionados con cromatografía utilizaba columnas capilares; para el noveno congreso (1983), el 100% utilizaba columnas capilares [7].

El uso de éstas tiene como ventaja, que la mayoría de las separaciones se pueden realizar a bajas temperaturas, ofreciendo mayor eficiencia en un tiempo de análisis menor, en comparación a las columnas empacadas. Su desventaja radica en su baja capacidad, haciendo necesario el uso de detectores más sensibles.

La eficiencia de una columna va a depender del número de platos teóricos (N), y éste a su vez de la altura del plato teórico (H). La expresión matemática de éste parámetro en una columna capilar es:

$$H = \frac{2Dc}{\bar{u}} + \frac{(1 + 6K + 11K^2) L}{24(1+K)^2 Dc} \bar{u} + \frac{2K}{3(1+K)^2} \frac{df^2}{Dt} \bar{u}$$

Donde:

$\bar{u}$  = velocidad lineal de la fase móvil

$D_G$  = Coeficiente de difusión de la fase móvil

$D_L$  = Coeficiente de difusión de la fase estacionaria

$K$  = Factor de capacidad

$df$  = Espesor de la fase estacionaria

$r$  = Radio de la columna

Simplificando:

$$H = \frac{B}{\bar{u}} + C_G \bar{u} + C_L \bar{u}$$

$$H = H_1 + H_2 + H_3$$

Los dos términos que contienen el coeficiente de difusión de la fase gaseosa  $D_G$  ( $B$  y  $C_G$ ), son respectivamente inversamente proporcional y proporcional a la velocidad lineal del gas ( $\bar{u}$ ).

Dependiendo del espesor de la película, en la columna se pueden presentar dos situaciones diferentes:

- 1) Que la resistencia a la transferencia de masa en la fase gaseosa ( $C_G$ ) que se encuentra en el término  $H_2$  determine  $H$
- 2) Que la resistencia a la transferencia de masa en la fase líquida ( $C_L$ ) que se encuentra en el término  $H_3$  determine  $H$

Sustituyendo

$$\beta = \frac{r}{2df} \longrightarrow r = 2df\beta$$

$r$  = radio de la columna

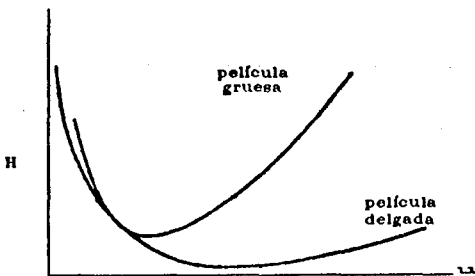
$df$  = espesor de la película

$$\text{en } H_2 = \frac{r^2(1+6K+11K^2)}{24 D_c(1+K)^2} \bar{u}$$

$$\text{y dividiendo por } H_3 = \frac{2K df^2}{3(1+K)^2 D_L} \bar{u}$$

$$\text{se obtiene } \frac{H_3}{H_2} = \frac{4D_cK}{\beta^2 D_L(1+6K+11K^2)}$$

Generalmente  $D_c/D_L=10^4$ , por lo que se deduce que si  $\beta$  y  $K$  disminuyen  $H_3$  es predominante; y si  $\beta$  y  $k$  aumentan  $H_3$  es despreciable, por lo que la resistencia de masa en la fase gaseosa ( $C_c$ ), es quien determina  $H$ , siendo éste el caso que compete en el análisis de aceites esenciales con el empleo de columnas capilares, ya que los valores de  $\beta$  son grandes ( $df=0.1$  a  $0.5 \mu\text{m}$  y  $r=0.2$  a  $1 \text{ mm}$ ), por lo que  $C_L$  puede despreciarse.



## Desventajas de la Cromatografía de Gases

La principal desventaja de los equipos de CG es su ineficiencia en la identificación cualitativa de los componentes que logra separar, ya que ésta no es absoluta y tan sólo tiene como parámetros el tiempo de retención ( $t_r$ ), a las condiciones de operación y con una fase estacionaria [5]. En esta situación, no es difícil imaginar que puedan existir más de dos compuestos que en una columna dada y a ciertas condiciones de operación, tengan el mismo  $t_r$  [5].

Comúnmente la identificación por CG se hace midiendo los  $t_r$  y comparándolos con los  $t_r$  de compuestos conocidos (patrones), o bien compuestos "puros". Otra forma consiste en fortificar la muestra con estos patrones y volviéndola a analizar; si la muestra contiene a dicho compuesto, se debe observar un aumento en el área de la señal correspondiente y si no, se debe observar la aparición de una señal más. Aún así, se debe asegurar la identificación y para ello éste análisis se practica en dos columnas de polaridad diferente, con ello una identificación positiva será cuando la señal de la muestra y el patrón tengan los mismos  $t_r$  en ambas columnas [5].

Aún procediendo en la forma antes descrita, la identificación no puede ser absoluta y es por ello que se han desarrollado un buen número de detectores, que generan señales intensas para ciertos grupos de compuestos; el detector de captura de electrones (ECD), que es específico para compuestos organoclorados, es quizás de los más conocidos por su aplicación a la investigación de



## Desventajas de la Cromatografía de Gases

La principal desventaja de los equipos de CG es su ineficiencia en la identificación cualitativa de los componentes que logra separar, ya que ésta no es absoluta y tan sólo tiene como parámetros el tiempo de retención ( $t_r$ ), a las condiciones de operación y con una fase estacionaria [5]. En esta situación, no es difícil imaginar que puedan existir más de dos compuestos que en una columna dada y a ciertas condiciones de operación, tengan el mismo  $t_r$  [5].

Comúnmente la identificación por CG se hace midiendo los  $t_r$  y comparándolos con los  $t_r$  de compuestos conocidos (patrones), o bien compuestos "puros". Otra forma consiste en fortificar la muestra con estos patrones y volviéndola a analizar; si la muestra contiene a dicho compuesto, se debe observar un aumento en el área de la señal correspondiente y si no, se debe observar la aparición de una señal más. Aún así, se debe asegurar la identificación y para ello éste análisis se practica en dos columnas de polaridad diferente, con ello una identificación positiva será cuando la señal de la muestra y el patrón tengan los mismos  $t_r$  en ambas columnas [5].

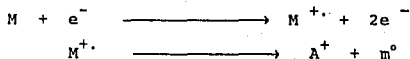
Aún procediendo en la forma antes descrita, la identificación no puede ser absoluta y es por ello que se han desarrollado un buen número de detectores, que generan señales intensas para ciertos grupos de compuestos; el detector de captura de electrones (ECD), que es específico para compuestos organoclorados, es quizás de los más conocidos por su aplicación a la investigación de

## ESPECTROMETRIA DE MASAS

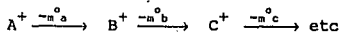
La Espectrometría de Masas (EM), es una metodología espectroscópica en la cual se generan espectros característicos y únicos para las moléculas de distintos compuestos [8].

El principio bajo el cual operan los EM es el promover la ionización de las moléculas de un compuesto y posteriormente separar y cuantificar los distintos iones que se han producido.

Cuando a una molécula la hacemos interaccionar con una fuente de alta energía (70 eV), provocamos la salida de un electrón del orbital molecular, con ello se genera un ion que denominamos ion molecular ( $M^{+\cdot}$ ); si el ion queda con un exceso de energía que no es capaz de estabilizar, se fragmentará expulsando un fragmento neutro ( $m^0$ ) y formando un ion fragmento ( $A^{+\cdot}$ ) de menor masa, como se muestra a continuación:

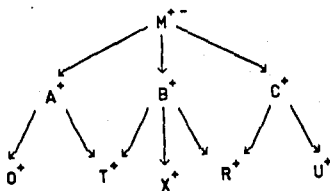


si el ion fragmento  $A^{+\cdot}$  aún posee un exceso de energía que no pueda estabilizar, éste continuará fragmentándose, expulsando más fragmentos neutros y produciendo iones de masa cada vez menores, tal y como se muestra en la figura:



Cuando en un espectro de masas se puede definir uno de estos procesos, se le denomina "mecanismo de fragmentación".

Cualquiera de los iones formados puede seguir distintos mecanismos de fragmentación y esto tan sólo depende de la cantidad de energía que recibió la molécula durante la ionización, todos los mecanismos de fragmentación que pueda seguir una molécula constituyen un patrón de fragmentación y éste es característico y único para una molécula.



Los procesos en EM son unimoleculares, consecutivos y competitivos, esto quiere decir que cada molécula de un compuesto se comportará en forma distinta e independiente de las demás. En la ionización, cada molécula podrá adquirir una energía diferente que la conducirá, a través de diferentes mecanismos de fragmentación, a la producción de diferentes iones. Sin embargo, para un compuesto determinado, existirán ciertas estructuras iónicas que serán más estables y que por lo tanto generen iones fragmentos preferentes. Esto da lugar a la formación de un mayor número de iones de una masa determinada.

Si después de la ionización, separamos los iones formados en función de sus masas, no sólo tendremos información de la masa de la molécula original (definida por el valor de  $M^+$ ) sino que también registraremos los distintos pedazos de dicha molécula.

Los EM están diseñados para separar los iones de distinta masa que se producen en la ionización según su relación masa a carga ( $m/z$ ); sin embargo la mayoría de los iones producidos en este tipo de ionización se forman con una sola carga ( $z=1$ ), por lo que la relación masa a carga es igual a la masa ( $m/z=m$ ) y se tiene una relación másica. El otro valor que registran los EM, es el del número de iones de un mismo valor  $m/z$  que se generan y se define como la intensidad de las señales, el valor de intensidad está en relación directa con la estabilidad del ion formado y esto es un reflejo de la estructura del mismo. Una señal intensa debe corresponder a un ion estable, lo que a su vez, implica una estructura estable.

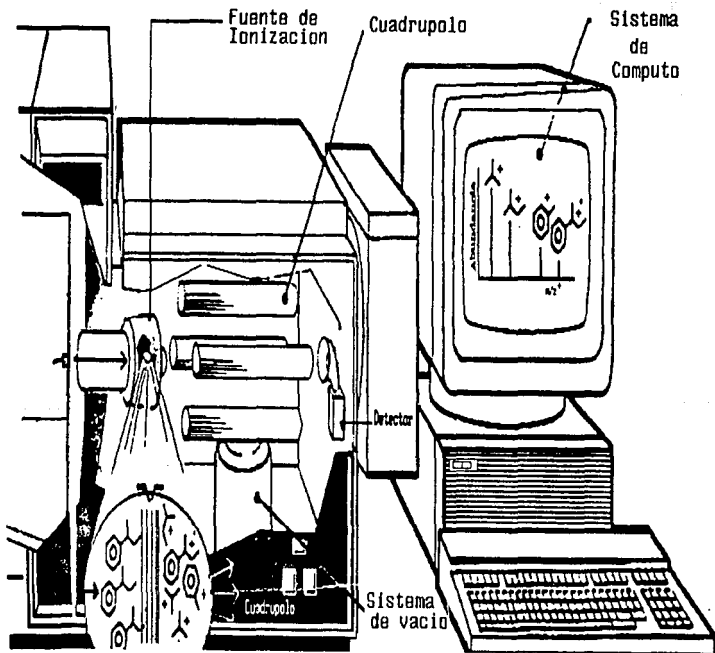
Así un espectro de masas esta constituido por una serie de señales en un sistema de dos ejes, uno es la escala másica o de valores  $m/z$ , y el otro corresponde a una escala de intensidad de las señales.

La interpretación de los espectros de masas puede compararse al proceso de armado de un rompecabezas, el tamaño o marco del mismo está definido por el valor  $m/z$  del ion molecular  $M^+$  y las distintas piezas las constituyen los iones fragmentos  $A^+$ ,  $B^+$ ,  $C^+$ , etc. a sus respectivos valores de  $m/z$ . La diferencia radica en que en los espectros de masas, las piezas se traslapan. En dichos espectros, la importancia de las piezas estará dada por la intensidad y su posición en la escala másica, tomando la

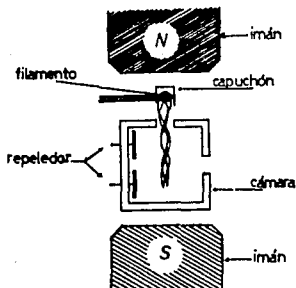
consideración de que siempre será más significativa una señal de baja intensidad a un valor de  $m/z$  alto que una señal intensa a un valor bajo de  $m/z$ .

## El Espectrómetro de Masas

Estos equipos requieren de una fuente de producción de iones, un separador de iones (por su relación  $m/z$ ), un detector que permita registrar los iones con su intensidad respectiva y un registrador. En la figura siguiente se muestran los arreglos más comunes del EM.



- a) Sistema de vacío: El proceso requiere de que los iones que se produzcan puedan llegar hasta el detector sin haber sufrido cambios, para esto se requiere que no exista otro gas presente (o compuesto gasificado) que pueda dar lugar a reacciones ion-molécula por colisión. Esto se logra con el alto vacío ( $1 \times 10^{-6}$  a  $1 \times 10^{-7}$  torr) y es por ello que los EM cuentan con bombas mecánicas y bombas de difusión o turbomoleculares que permiten alcanzar esos niveles de vacío.
- b) Cámara de ionización: Este es el principal elemento de los EM, ya que la obtención de un buen espectro depende de que se haya realizado una buena ionización. La mayoría de los EM cuentan con una cámara de ionización por impacto electrónico (IE), ésta no es más que una cámara a la cual fluyen las moléculas de muestra gasificada y dentro de ella, interaccionan con un haz de electrones, producido por el paso de corriente a través de un filamento de renio o tungsteno. La energía de los electrones se establece por la diferencia de potencial que se aplica al filamento.



Como se aprecia en la figura, el sistema óptico (repeledores, acelerador, etc.) logran expulsar y acelerar a los iones producidos.

Esta cámara de ionización es la primera que se empleó en EM, a la fecha se han desarrollado otros sistemas de ionización para aplicaciones especiales y para obtener más información de los compuestos que se analizan .[9]

c) Introducción de muestra: Dado que el instrumento se encuentra al vacío, se requieren de sistemas especiales de introducción de muestras; primero que permitan gasificar los compuestos y después que no alteren el alto vacío del equipo.

d) Separador másico: Este elemento conocido también como analizador, filtro másico, separador, etc., tiene la función de separar el haz iónico en todos sus componentes según su relación  $m/z$ . En una figura precedente, se mostraron dos de los más comunes, los magnéticos y los filtros cuadrupolares. Estos últimos son más populares, dado que su acoplamiento con CG y su control a través de computadoras es mas simple. Ambos permiten una resolución unitaria, esto es que pueden distinguir un  $\Delta m=1$  (entre  $m/z=100$  y  $m/z=101$ ).



e) Detectores: Este es un multiplicador de iones (o electrones) que permite una respuesta rápida y una ganancia aceptable ( $1 \times 10^6$ ) y además genera una señal proporcional al número de iones que arriban a él.

f) Registrador: Como en todo tipo de instrumentos se requiere de un registro permanente de los eventos. En el caso de la EM, la velocidad de adquisición de datos es muy rápida, por ello comúnmente se emplean osciloscopios que satisfacen este requisito. En los equipos modernos el registrador se suple con computadoras, con todas las ventajas que ello implica.

## Desventajas de la Espectrometría de Masas

El espectro de masas de un compuesto puro, es una gráfica que contiene una serie de señales en un sistema de dos ejes, uno de los ejes relaciona en orden creciente la masa-carga ( $m/z$ ) y el otro la intensidad relativa. El número de señales en teoría sería una por cada unidad de masa que la molécula posea, es decir que si la molécula tiene un peso molecular de 200, se deberían registrar 200 señales, -y de hecho se registran-. Sin embargo, y afortunadamente, no todas las señales son de la misma intensidad y un buen número de ellas son tan pequeñas que se desprecian. Los espectros con los que se realiza la interpretación están normalizados, esto es: se toma la intensidad del pico más grande, se le asigna el valor de 100% y las demás señales se refieren a él como un porcentaje relativo, descartando las señales menores a un determinado valor (por lo general de 1 o 2%). Con esto, el espectro de una molécula de peso molecular 200 contiene alrededor de 30 a 50 señales. Aún así, el espectro de masas de un compuesto "puro" es lo suficientemente complejo para pretender obtener e interpretar el espectro de masas de una mezcla.

En el espectro de una mezcla se obtendrían juntas las señales de todos los compuestos que la constituyen, de manera que sería prácticamente imposible el asignar qué señal corresponde a qué compuesto y, peor aún, el definir para una señal que fuese común a más de un compuesto qué porcentaje de ella corresponde a cada uno.

Es por esto que rara vez se somete a análisis por EM una mezcla de compuestos y pareciera que existe un tabú en cuanto a la pureza necesaria de los compuestos para ser analizados por EM.

## Ventajas en el acoplamiento de un CG a un EM

La CG es una magnífica herramienta para separar y cuantificar mezclas complejas, pero deja mucho que desear en cuanto a la identificación de los compuestos que logra separar.

La EM es una magnífica metodología para la identificación de compuestos, sin embargo no es conveniente para el análisis de mezclas.

Como se ve, ambas técnicas resultan complementarias, una permite la separación de mezclas pero no su identificación. La otra, permite la identificación, pero no es capaz de operar con mezclas. Es por ello que siempre se buscó lograr el acoplamiento de ambas, ya que además son compatibles en su velocidad de respuesta. El problema para acoplarlos radica en que mientras el CG opera a presiones de salida de 1 atm, el EM no puede operar a presiones por arriba de  $1 \times 10^{-5}$  torr. Cuando se encontró la solución a éste problema tecnológico, se logró una técnica que sobrepasó por mucho las expectativas que se tenían [10].

El acoplamiento a dado como resultado una herramienta analítica poderosísima para el análisis de mezclas de compuestos orgánicos. Con ella se realizan fácilmente análisis que antes requerían de mucho tiempo, grandes cantidades de muestra y mucha paciencia. Aún más, se pueden realizar análisis que antes eran imposibles. Por otro lado, está demostrado que con el acoplamiento de éstos equipos los niveles de sensibilidad se incrementan notablemente ya que se disminuye la relación señal/ruido.

Es común con estos equipos registrar sustancias a niveles de nanogramos y con una certeza absoluta en la identificación.

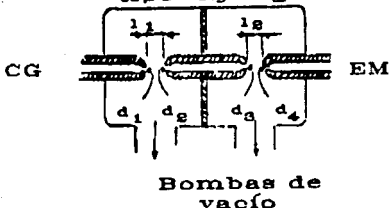
La principal ventaja de los equipos CG/EM radica en poder identificar y cuantificar los componentes de una mezcla compleja en un tiempo corto y con cantidades muy pequeñas de muestra.

Cualquier tipo de conexión entre el EM y el CG debe mantener el vacío del EM mientras se introduce la sustancia orgánica a la cámara de ionización, evitándose la pérdida de muestra que sale del CG.

En un principio, hubo muchos intentos para que dichas interfases cumplieran los requisitos anteriormente citados. Se contaron con varios separadores moleculares [9] cuya finalidad consistía en eliminar la mayor parte del gas portador del caudal a la salida del cromatógrafo antes de que éste alcanzara la fuente de ionización del EM, provocando así un enriquecimiento del soluto.

Dentro de este tipo de conexión se contó con el llamado Jet Molecular, diseñado por Ryhage [9], que consiste en el paso del analito eluido de la columna junto con el gas portador (helio) a través de un pequeño orificio, donde emergía a una velocidad muy grande. El helio por su masa reducida (menor inercia y mayor fugacidad) se desviaría de la trayectoria, la cual estaba alineada en un segundo orificio de iguales dimensiones, por lo que existía una separación; ya que el material orgánico más pesado (mayor inercia) mantenía su trayectoria inicial, penetrando a la cámara de ionización, mientras que el helio era evacuado logrando así reducir la presión, sin perder muestra.

### Separador molecular tipo Ryhage



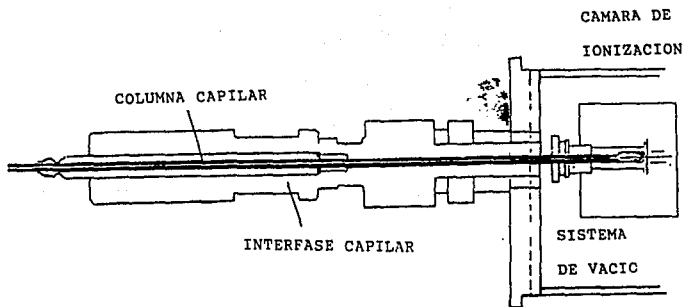
Estos tipos de interfases distaban mucho de ser eficientes ya que algo de la muestra se perdía en el proceso. Además, producían un ensanchamiento del pico cromatográfico, debido a factores extracolumna (pérdida de eficiencia), lo cual afectaba la separación.

El problema de la diferencia de presiones en el acoplamiento no radica en sí en la diferencia de presiones, sino en la capacidad de las bombas para evacuar un volumen de gas y mantener un nivel de vacío. El problema no es mantener una presión en un sistema estático, sino en uno dinámico. Todo el problema se traduce a la capacidad de las bombas para evacuar el volumen de gas (ml/min) que emerge del cromatógrafo, manteniendo la presión requerida por el EM.

Las tradicionales columnas empacadas de CG operan con flujos entre veinte y treinta ml/min, lo que es un volumen de gas considerable como para ser evacuado por bombas de proporciones normales, por lo que se requiere de los separadores antes mencionados.

El desarrollo de las columnas capilares de sílice fundida [10], solucionó el problema del acoplamiento, ya que es la misma columna la que actúa como interfase. Este tipo de interfase permite la inserción directa de la columna a la cámara de ionización. De ésta forma casi todo el soluto que sale de la columna (ya que parte de éste se pierde aún en el vacío) se ionizará proporcionando la máxima sensibilidad, ya que no existe división de muestra, en contraposición a lo que ocurría en las otras interfaces que se citaron anteriormente.

Al emplear columnas capilares en sistemas CG/EM el flujo no es una consideración importante, ya que éstos son muy bajos; del orden de uno a tres ml/min, lo que no representa un problema para el sistema de vacío.



## Sistemas Computarizados

En un equipo de CG/EM se pueden llegar a analizar de ocho a diez muestras por día, esto dependiendo del tipo de muestras de que se trate; con ello al final del día se podrían tener entre 250 y 400 espectros de masas. Si se emplea un equipo sin computadora, el asignar los valores de  $m/z$  llevaría aproximadamente dos minutos por espectro, esto si se cuenta con un equipo marcador de masas, el medir y normalizar cada espectro tarda aproximadamente 20 minutos y la interpretación un mínimo de dos horas por espectro, lo que da un total de dos horas 22 minutos por espectro. Si se supone que se obtiene tan sólo 250 espectros por día se requerirán un mínimo de 591 horas para procesarlos; esto significa que por cada día de trabajo instrumental, se requieren de casi cuatro meses de trabajo de interpretación para analizar la información.

Es por lo anterior que resulta imprescindible el empleo de computadoras que realicen algunas de las funciones mecánicas, para dejar que el operador se concentre en la obtención de la información relevante. Con el uso de una computadora se puede:

- Realizar barridos cíclicos y registrar toda la información conforme esta se genera, evitando así los errores por prejuicio o fatiga del operador.
- Asignar los valores de  $m/z$  en forma rápida y confiable.
- Normalizar e imprimir todos los espectros y no sólo unos cuantos seleccionados al azar.
- Obtener espectros "puros" al poder restar las señales de fondo o las interferencias de picos mal resueltos.

- Comparar los espectros recién obtenidos con los que se pueden tener archivados en bancos de memoria (bibliotecas de espectros) y con ello proporcionar una identificación tentativa.
- En el futuro se podrá realizar operaciones lógicas de interpretación de espectros, y ayudar en la elucidación de estructuras.
- Procesar toda la información cuantitativa que se requiera, emitir e imprimir todas las formas de reporte e informes que se requieran.

Estas son tan sólo algunas de las funciones que pueden realizar las computadoras y que tienen por objetivo el liberar el tiempo del operador, para que éste pueda realizar actividades más productivas.

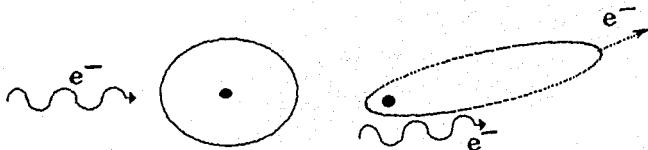
Es importante el recordar que a pesar de la gran ventaja del uso de las computadoras, éstas son programadas por el hombre y por lo tanto están sujetas a errores, así que es necesario tener cuidado al utilizar los resultados y reportes que emite una computadora.



## MECANISMOS DE FRAGMENTACION E INTERPRETACION DE UN ESPECTRO

Para la interpretación de los espectros de masas se requiere una comprensión de los procesos básicos involucrados. La interacción de un haz de electrones a 70 eV (energía superior al potencial de ionización de la mayoría de los compuestos orgánicos), con una molécula en estado gaseoso en la cámara de ionización, produce una especie ionizada cuyo estado energético es elevado.

Al proceso de ionización clásico en EM se le conoce como impacto electrónico (IE); sin embargo, el nombre es de lo más desafortunado, ya que resulta impensable la colisión de un electrón con una molécula. La onda asociada a un electrón es mucho menor que el diámetro de una molécula, así que se puede pensar que la probabilidad de que ocurra el choque de un electrón con un núcleo sea muy baja. Dicha interacción se comprende mejor como una superposición de campos de fuerza y no como una colisión. La interacción de la onda asociada al electrón con el orbital molecular conduce a la deformación de éste último, hasta provocar la expulsión de un electrón.



La deformación del orbital molecular llega a valores tales que el núcleo es ya incapaz de retener al electrón y en ese momento se produce la ionización.

El proceso de ionización es un evento rápido (Franck-Condon), ya que la ionización ocurre en  $10^{-15}$  segundos (más rápido que cualquier vibración molecular). Con ello podemos imaginar que en el momento de la ionización obtenemos sólo iones moleculares excitados y con diferentes contenidos energéticos; unos súmamente excitados (ya que adquirieron energías de 70 ev) y otros poco excitados, (adquirieron sólo la energía necesaria para ionizarse) [11].

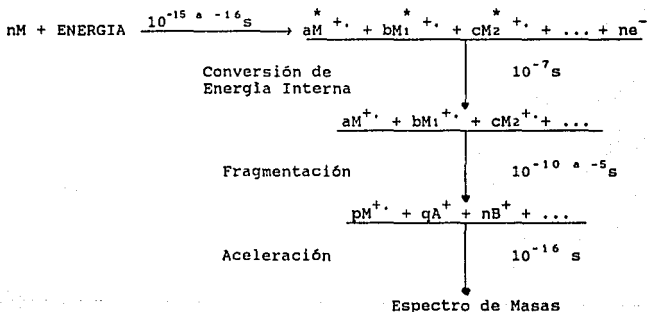
Con esto en mente se puede imaginar ya el proceso global de ionización:

- a) En  $10^{-15}$  s ocurre la ionización, las moléculas pierden un electrón, antes de que ocurra una vibración.
- b) La vibración molecular más rápida es de  $10^{-13}$  s, de manera que antes de comenzar a vibrar los iones excitados recién formados tienen tiempo para tratar de redistribuir la energía adquirida durante la ionización, esto lo hacen por vibraciones, resonancia o rearrreglo interno de los núcleos (scramble).
- c) Si los iones moleculares no logran estabilizar la energía, por alguno de éstos procedimientos, se fragmentarán.

d) El tiempo de permanencia de los iones en la cámara de ionización, varía de equipo a equipo, pero el valor promedio es de  $10^{-5}$  s, de manera que existe una gran cantidad de tiempo para que los iones fragmento traten de redistribuir la energía interna y si no lo logran también se fragmentarán.

e) Después de la ionización, los iones son expulsados de la fuente y llegan al detector en  $10^{-13}$  s. Los iones llegan al detector, después de abandonar la fuente, ya sin sufrir modificaciones.

Con esto podemos esquematizar el proceso de la manera siguiente:



Como se mantiene el sistema a presiones bajas, éstas reacciones serán unimoleculares, competitivas y consecutivas, es decir, que la abundancia de un ion particular dependerá de las velocidades de todas las reacciones que tienen como objetivo producir este ion y de las velocidades de todas sus reacciones de descomposición, involucradas con dicho ion.

Así, los principales fragmentos del espectro de masas de un compuesto, deben corresponder a los productos iónicos más estables formados por los mecanismos de reacción más favorables.

Estos mecanismos conducen a la formación de los productos iónicos o neutros de menor energía, pudiendo producirse nuevos enlaces cuando existan las condiciones necesarias como la presencia de heteroátomos y dobles ligaduras, reacciones parecidas a las que ocurren en disolución, así como verse afectadas por factores estructurales (compartición de electrones, efectos de resonancia, efectos inductivos), basándose todos éstos en la probabilidad de estabilización del electrón desapareado y por lo tanto en la carga positiva en puntos determinados del ion.

Con lo anterior se puede imaginar, aunque sea a *grosso modo*, el proceso de ionización-fragmentación que ocurre en forma unimolecular en la cámara de ionización.

Uno de los aspectos que más interesa en la EM son los procesos de fragmentación de una molécula, ya que es a través de ellos que se podrán interpretar los espectros y por lo tanto elucidar las estructuras.

En la última década, diversos grupos de investigadores del mundo han dedicado esfuerzos extraordinarios para establecer una base teórica sólida, que permita predecir la forma en que ocurren los procesos de fragmentación para hacer menos empíricos los procedimientos de interpretación.

Entre las diversas teorías que se han desarrollado, la más "novedosa" y que permite una mejor aproximación es la de la Teoría del Cuasi-Equilibrio [12].

## TEORIAS DE LA FRAGMENTACION

Las relaciones entre el comportamiento del espectro de masa de una molécula y su estructura se han desarrollado en dos caminos:

- 1) La primera aproximación utiliza los principios físico-teóricos en donde la Teoría del Cuasi-equilibrio (TCE) y los parámetros de energía termoquímica son las bases de sus investigaciones.

La TCE postula que la energía de excitación se distribuye rápidamente en toda la molécula, generando diversos estados excitados (llamados complejos activados) [13].

En esta forma quedará un ion excitado, cuyo exceso de energía, adquirida en la ionización, se reconvertirá o redistribuirá a través de movimientos vibracionales u otros mecanismos de distribución de energía, dentro de los cuales se encuentra la fragmentación [14].

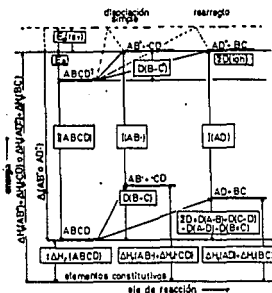
La aplicación de la TCE a moléculas simples ha sido exitosa, pero el grado de dificultad en los cálculos para moléculas complejas es enorme.

El total de los efectos de un cambio en la estructura molecular, en la abundancia de un producto iónico en particular de un espectro de masas, debe ser resultado de los efectos del cambio en la distribución de la energía interna  $P(E)$  y su cinética de reacción  $K(E)$ .

$P(E)$  es una función que describe la probabilidad de los valores de energía interna de un ion que sufre una descomposición.

$K(E)$  es una función que describe los efectos de esa energía interna del ion precursor, en términos de su velocidad, considerando la reacción de descomposición unimolecular.

La relación de estas funciones con la abundancia iónica en un espectro de masas se ilustra a continuación para un ion  $M^+$ , el cual puede descomponerse para dar dos fragmentos  $AB^+$  y/o  $AD^+$ .



La ionización por "impacto de electrones" de una molécula  $M$  produce iones  $M^+$  con diversos contenidos de energía interna. A partir de los radicales excitados y basándose en las energías de aparición se ha podido comprobar la existencia de éstos complejos activados [15].

La probabilidad de que un ion pueda formarse con un valor particular de Energía se ejemplifica en la distribución  $P(E)$ . La energía de activación  $E_a(AD^+)$  es el mínimo de energía interna de  $M^+$  necesaria para la descomposición, para dar  $AD^+$ .

Los iones moleculares que contienen energía interna menor que  $E_a$  no pueden descomponerse a pesar de la cantidad de tiempo que poseen para ello. Sin embargo, la probabilidad de que los iones  $M^+$  cuya energía interna sea mayor que  $E_a$  puedan producir  $AD^+$  en la fuente de ionización, dependerá de la constante de velocidad  $K$  de reacción.

A continuación se ilustra dicho proceso:

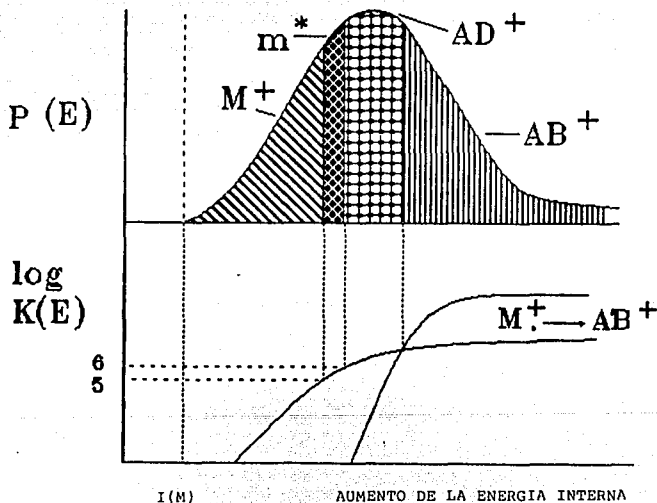


Diagrama de Wahrhaftig

Como se ve, el área de cada porción representa la intensidad relativa del ion, correspondiente en su espectro de masas, y dependerá de la velocidad de fragmentación. Aunado a esto, cada fragmento podrá a su vez fragmentarse, correspondiéndole un diagrama similar. Así que la abundancia de un ion dependerá tanto de su velocidad de formación como la de descomposición. Las abundancias iónicas teóricas calculadas por éste método no serán entonces un reflejo de las abundancias observadas, a menos de que se tome en cuenta la distribución del exceso de energía dentro del ion, en donde la suma de todos éstos parámetros será el resultado del espectro de masas.

Como se puede observar, el modelo es sumamente complicado, pero se ha aplicado con éxito para predecir los espectros de algunos alcanos simples.

El uso de sistemas poderosos de cómputo, y la gran cantidad de datos termodinámicos disponibles, abren la esperanza del uso de ésta teoría para la elucidación de estructuras, en un futuro cercano.

- 2) La segunda aproximación utiliza conceptos generalizados en los mecanismos de la química orgánica.

El explicar los mecanismos de fragmentación con esta teoría, surge con el desarrollo de la teoría de grupos funcionales para racionalizar los mecanismos de reacción en química orgánica (1945-1950) y dado que no existía otro modelo, se adoptó éste para explicar los procesos de fragmentación en EM.



Con ello se presupone que el electrón que se pierde durante la ionización, es aquél más débilmente retenido o que queda más expuesto. Para ello se adopta la proposición proveniente de la espectroscopía ultravioleta, de que los electrones más fácilmente excitables son en orden decreciente:

$$n > \pi > \sigma$$

Lo que concuerda con las teorías de reactividad por grupos funcionales.

En especies neutras, la carga total neta es cero pero en especies orgánicas poliatómicas, debido a la forma de los orbitales moleculares, existe una polarización y es ahí donde se realiza la ionización.

La espectrometría de masas involucra reacciones de fragmentación, al efectuarse la ionización. Estas reacciones dependen de la cantidad de energía vibracional contenidas en el ion en cualquier instante del proceso; muy relacionadas al potencial de ionización de los orbitales moleculares, en especial aquellos que involucran pares de electrones libres, por ser éstos los que tendrán una menor energía [16].

Es aquí donde surge el concepto de que es el electrón desapareado el que induce la fragmentación y se derivan reglas como la de los pares de electrones [17].

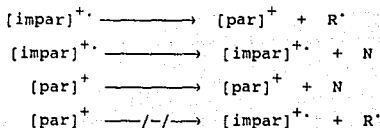
La regla de los pares de electrones es importante ya que nos proporciona la predicción del comportamiento del espectro de masas en compuestos orgánicos.

Esta regla está basada en la suposición de que los productos de fragmentación se encuentran gobernados por sus estabilidades

termoquímicas.

La disociación de un ion con número par de electrones puede generar dos fragmentos con número par de electrones o dos radicales (uno cargado y otro neutro en cada caso). La formación de dos radicales está prohibida debido a su poca estabilidad comparada con las especies de número par de electrones.

Sin embargo, existen excepciones a la regla que pueden explicarse en términos de su cinética y/o ausencia de reacciones competitivas, aunque se ha comprobado que dichos productos para ser formados necesitan altas energías.



## INTERPRETACION DE UN ESPECTRO

Por muchos años perduró una concepción errónea acerca de la Espectrometría de Masas, la cual consistía en que las moléculas se fragmentaban al azar tras haber sufrido un "bombardeo" de electrones de alta energía, ya que dicha energía era por mucho, superior a las energías de activación de reacciones químicas normales [13].

Sin embargo, a pesar de éste exceso de energía, parecía haber una química específica involucrada en la fragmentación de muchos tipos de compuestos orgánicos, lo cual abrió el camino de la E.M. como una herramienta para la elucidación de estructuras moleculares [11].

Se podría considerar los procesos de fragmentación en la E.M., de la misma manera como ocurre en las reacciones de degradación química para el análisis estructural; sin embargo ha de pensarse que dichas fragmentaciones ocurren en condiciones muy diferentes (alto vacío y el uso de electrones de alta energía como reactivos).

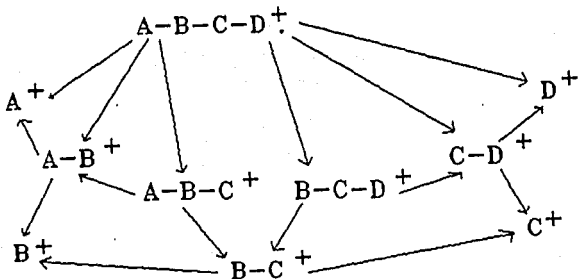
Las reacciones de descomposición (o fragmentación) en Espectrometría de Masas se pueden englobar en dos grandes grupos:

- a) Rupturas simples
- b) Fragmentaciones multicentro

La ruptura simple es la fragmentación de una ligadura sencilla covalente para dar un ion y una partícula neutra. En el siguiente diagrama, existen seis posibles productos iónicos

generados por una ruptura simple de un ion molecular de cuatro átomos.

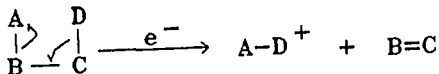
Hay que señalar que alguno de los iones pueden ser formados por más de un camino, lo que aumenta el grado de complejidad. Afortunadamente, la probabilidad asociada para cada unión susceptible a romperse, es diferente; aquellas rupturas de alta probabilidad generarán un número mayor de iones en el espectro, lo cual servirá para la elucidación de estructuras.



Las fragmentaciones multicentro se clasifican en: Mc Lafferty, retro Diels-Alder, rearrreglos y otras reacciones que involucran la ruptura de más de un enlace y la formación consiguiente de uno o más nuevos enlaces.

En la molécula lineal ABCD, una fragmentación multicentro produce otro ion, con una nueva unión AD. Hay que señalar que la

ocurrencia de dichas reacciones puede traer como consecuencia conclusiones erróneas, como considerar que A y D estaban unidos en la estructura original.



Siguiendo la convención que estableció Djerassi [8], se usará una flecha convencional para indicar el paso de un par de electrones; el paso de un sólo electrón será indicado por una flecha en forma de "anzuelo"

En la interpretación de un espectro, es de utilidad tomar por separado los efectos producidos por los centros cargados positivamente y los radicales, para dar una explicación a dichos mecanismos, en donde las posibles reacciones serán distintas y características [8]. Entre las más importantes se encuentran las siguientes:

**Radical:** formación de un enlace adicional con un átomo adyacente por donación del electrón desapareado y paso de un electrón (indicado por una flecha en forma de anzuelo) de otro enlace al átomo adyacente; formación de un nuevo enlace desde el punto radical a otro átomo por reordenamiento (normalmente captura de un átomo de hidrógeno por parte del punto radical, con eliminación simultánea de una molécula estable).

**Catión:** transferencia de un par de electrones (indicado por una flecha convencional) para trasladar la carga positiva, o

ruptura de un enlace unido al punto cargado por formación de un nuevo enlace con otro átomo o grupo reordenado (normalmente con eliminación simultánea de una especie neutra estable).

Es importante el señalar que en todas las fragmentaciones citadas con anterioridad, es el electrón desapareado el que inducirá la fragmentación y después la carga será quién promoverá la fragmentación.

### Ruptura simple

Existen tres factores que determinarán cual de las uniones será la que sufra la ruptura y, por lo tanto, genera al ion predominante:

- a) La energía del enlace
- b) La estabilidad del ion formado
- c) La estabilidad del fragmento neutro formado.

La estabilidad del ion formado es el más importante de éstos factores [11], sin embargo existe una interacción compleja entre los tres lo que genera la dificultad en asignar o predecir cual de ellos será el determinante y que por lo tanto influirá en el curso de la fragmentación.

### Energía del Enlace

Las energías de enlaces de las uniones más comunes se citan a continuación [11]. Las uniones mas fuertes serán respectivamente

las triple y doble ligaduras, lo que involucra una mayor energía para su rompimiento, en comparación a las uniones sencillas, por lo que se provocará una fragmentación preferente en éste tipo de enlaces.

Valores de energía asociados a varios enlaces comunes en moléculas orgánicas. (Kcal/g a 25 °C)

Tipo de enlace	ligadura sencilla	ligadura doble	ligadura triple
C-H	98.7		
C-C	82.6	145.8	199.6
C-N	72.8	147.0	212.6
C-O	85.5	179.0	
C-S	65.0	128.0	
C-Si	68.0		
C-F	116.0		
C-Cl	81.0		
C-Br	68.0		
C-I	51.0		
O-H	110.6		
O-Si	89.0		
N-H	93.4		
N-N	39.0	100.0	
N-O	53.0	145.0	
S-H	83.0		
S-S	54.0		

Como se puede apreciar en el cuadro, siempre será más sencillo romper un enlace C-C que uno C-H, lo que se reflejará en el espectro.

Los grupos funcionales influyen sobre la descomposición de un ion por la captación inductiva o no de electrones. El efecto de un átomo de oxígeno o de un halógeno se visualiza como una disminución de la densidad electrónica del enlace adyacente, por atracción de su par de electrones, lo que provoca una ruptura  $\alpha$ .

Estabilidad del ion.

Una discusión de la estabilidad del ion formado, involucra la experiencia adquirida en la química en disolución.

Al ionizarse una molécula, la carga positiva resultante debe deslocalizarse, sobre la molécula entera, pero existe una eliminación inicial de un electrón del enlace más polarizable, produciéndose el ion carbonio más estable.

terciario > secundario > primario

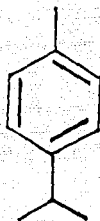
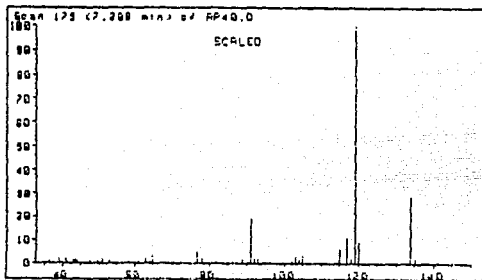
La incorporación de un heteroátomo (N, S, O, etc.) provoca una carga localizada, ya que serán éstos átomos los que con mayor facilidad se ionizen, produciendo una disminución en la densidad electrónica del enlace  $\alpha$ , con la consecuente ruptura.

Las dobles ligaduras aisladas en un hidrocarburo, también tendrán efectos sobre la fragmentación, parecidas a las que ocurren en las que incorporan heteroátomos.

La estabilización de un ion por efectos de resonancia produce en el espectro iones-producto muy abundantes, que en la mayoría de los casos son pico base del espectro. Los enlaces alílicos y



bencílicos son puntos de ruptura que se verán favorecidos por la presencia de sistemas de electrones  $\pi$ .



P-Cimeno

$C_{10}H_{14}$

P.M. 134

#### Fragmentación multicentro

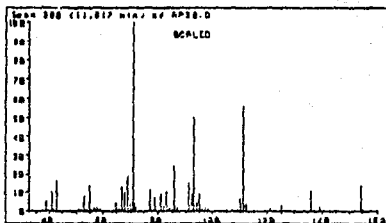
Como se citó anteriormente, éstas fragmentaciones involucran el rompimiento de más de un enlace, generando un ion con número impar de electrones (fácilmente detectable en un espectro de masas) y una molécula neutra con número par de electrones.

Es imposible el estudio detallado de todas ellas en éste trabajo, por lo que se tratarán sólo aquellas que son características para los compuestos que interesan en E.M.

La transferencia de un hidrógeno de un átomo a otro, trasladando el sitio del radical, es el mecanismo más común en éstos tipos de reacciones.

### Reacciones de eliminación.

En los alcoholes, la eliminación de agua es una de las reacciones más estudiadas, y se reconoce por la presencia de un ion par a 18 unidades por debajo del ion molecular. Es así que un hidrógeno en la posición  $\beta$  al hidroxilo migrará a éste, eliminando agua del sistema.



Terpinen-4-ol



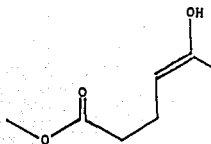
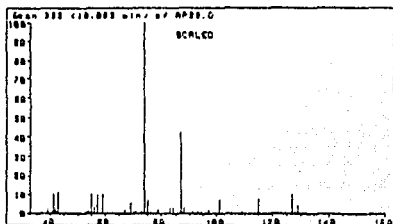
P.M. 154

La presencia de un halógeno X (Cl, Br, etc) puede provocar una eliminación similar a la que ocurre con los alcoholes, con la pérdida de la especie HX.

## Rearreglo Mc Lafferty

Sin duda éste rearreglo es el más documentado, ya que genera una señal muy intensa, que en la mayoría de los veces corresponde al pico base del espectro.

Este rearreglo involucra una migración de un hidrógeno a un grupo polar (generalmente un carbonilo). Para dicha transferencia es necesaria la existencia de una especie transitoria de seis miembros, en donde el hidrógeno que se encuentra en posición  $\gamma$  al carbonilo, migrará.



Ester metílico del ac.  
2 hidróxi-2 hexenoico

$C_7H_{12}O_3$

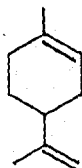
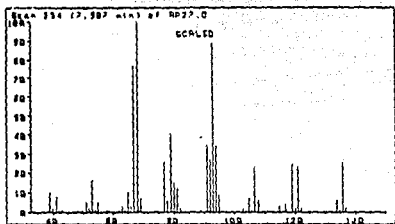
P.M. 144

La migración de un hidrógeno puede también ocurrir a una doble ligadura.

Los factores estéricos tienen una gran influencia en éste tipo de reordenamientos intramoleculares.

### Fragmentaciones retro Diels-Alder

La reacción inversa a la Diels-Alder es otra fragmentación multicéntrica que se observa en la E.M. La presencia de una insaturación en una molécula cíclica, provoca un mecanismo contrario a la reacción señalada, conocida como retro Diels-Alder.



Limoneno

$C_{10}H_{16}$

P.M. 136

### Migración de un hidrógeno

La migración de un hidrógeno se presenta preferentemente en aquellas moléculas que contienen anillos o dobles ligaduras (si es que antes no ocurre una ruptura simple para estabilizarlo).

La formación de una especie transitoria de cinco a seis miembros favorece el proceso; sin embargo se han reportado

migraciones 1,2 y 1,3.

La migración de un hidrógeno da como resultado un producto iónico que es más estable que su precursor, o tiene una ruta alterna que estabilizará al ion.

## PARTE EXPERIMENTAL

Para la realización de éste trabajo se consiguieron diferentes muestras proporcionadas por las siguientes industrias: Aceites y Esencias S.A., Quest International y Deiman S.A.. A todas ellas se les agradece su colaboración desinteresada en la realización de ésta tesis.

En especial quiero agradecer al Q.I. Fernando Jáuregui del Laboratorio Central de la Dirección General de Aduanas de la Secretaría de Hacienda y Crédito Público, por su valiosa ayuda en la participación de ésta tesis con la aportación de dos muestras y su total entrega en la aclaración de dudas y sugerencias.

Del origen de las muestras se sabe que fueron importadas del Sudeste Asiático, y que una de ellas se encontraba en forma de resina.

Clave de trabajo	Procedencia	Edo. Físico
AP 37	Aceites y Esencias S.A.	líquido
AP 38	DEIMAN S.A.	líquido
AP 39	Lab. Central de Aduanas	líquido
AP 40	Quest International	resina
AP 41	Lab. Central de Aduanas	líquido

## EQUIPO Y CONDICIONES

Sistema acoplado CG/EM

Cromatógrafo de Gases: Hewlett Packard 5890

Espectrómetro de Masas: Hewlett Packard 5988 A

Columna 1 : Capilar, longitud 25 m x 0.31 mm de diámetro interno. Espesor de la película 0.52 micras.

Fase estacionaria: Fenil metilsilicona 5%.

División de flujo: 80:1

Gas acarreador: Helio.

Columna 2: Megabore, longitud 50 m x 0.54 mm de diámetro interno. Espesor de la película

Fase estacionaria: Carbowax 20M

División de flujo: 15:1

Gas acarreador: Helio

### PROGRAMA DE TEMPERATURAS PARA LA COLUMNA CAPILAR

Temperatura Inicial (°C)	Tiempo (min)	Velocidad de Calentamiento (°C/min)	Temperatura Final (°C)
60	2	5	100
		2	130
		10	275

inyector: 275 °C

Línea de transferencia: 275 °C

PROGRAMA DE TEMPERATURAS PARA LA COLUMNA MEGABORE

Temperatura Inicial (°C)	Tiempo (min)	Velocidad de Calentamiento (°C/min)	Temperatura Final (°C)
40	2	0.8	225

Inyector: 225 °C

Línea de transferencia: 275°C

Condiciones del Espectrómetro de Masas

Fuente de ionización: Impacto Electrónico.

Voltaje al filamento: 70 eV.

Corriente de ionización: 300 µA

Temperatura de la Fuente: 300 °C.

Desarrollo:

Se inyectó 0.5µl de cada muestra por medio de una microjeringa de vidrio.

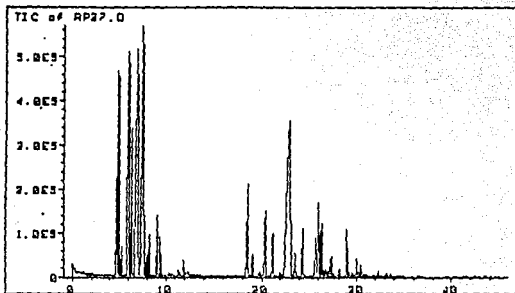
Sólo a la muestra de la compañía Quest, que es una resina se le realizó un tratamiento previo, que consistió en una extracción con cloroformo, inyectándose 0.5µl de la fase orgánica, añadiéndose al programa un retardo de respuesta (solvent delay) de dos minutos.



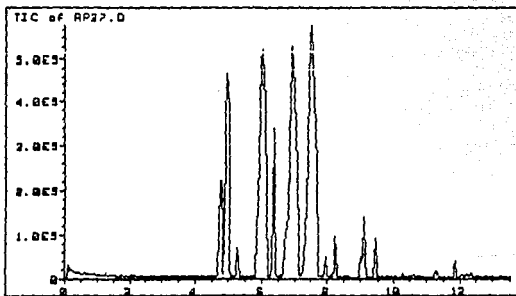
## CROMATOGRAMAS

Los primeros cinco cromatogramas que se muestran a continuación corresponden a la columna capilar de metilsilicón.

El sexto cromatograma corresponde al uso de la columna capilar de calibre grande (Megabore). Las condiciones escogidas para realizar la separación fueron extremas para obtener el cromatograma de mayor resolución, con una velocidad de calentamiento demasiado pequeña y por lo tanto el tiempo de análisis fué considerable.

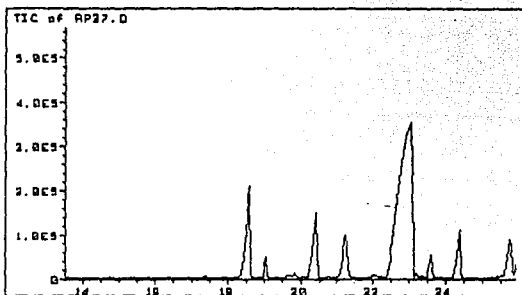


Aceite Esencial de pimienta negra  
(muestra proporcionada por Aceites y Esencias S. A.)

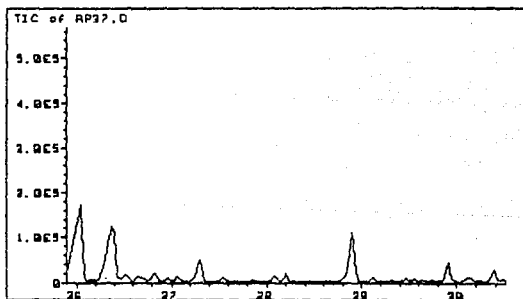


Expansión del cromatograma t=0 a t=13.5 min.

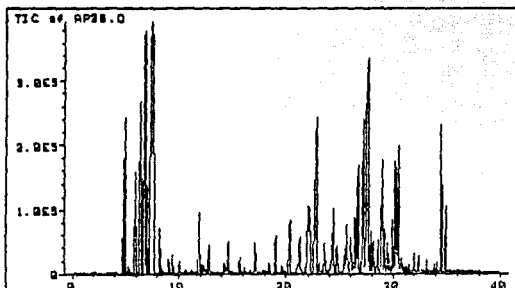
Aceite esencial de pimienta negra  
muestra de Aceites y Esencias S.A. AP 37



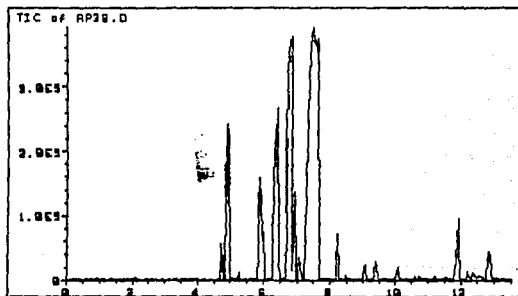
Expansión del cromatograma t=13.5 a t=25.5 min.



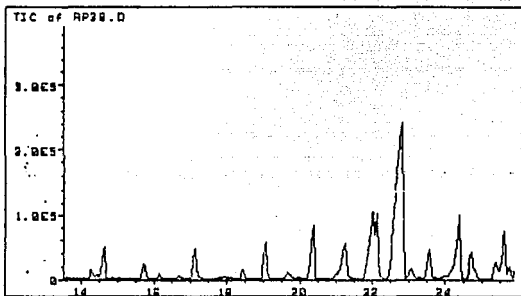
Expansión del cromatograma t=25.5 a t=32 min.



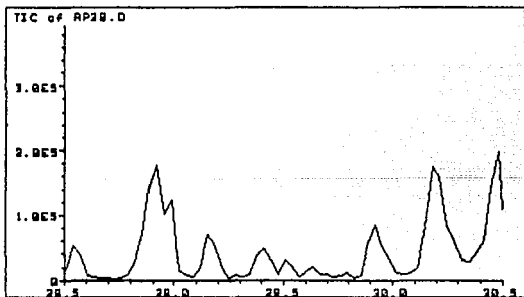
Aceite esencial de pimienta negra.  
(muestra proporcionada por la Cía. Deiman S.A.)



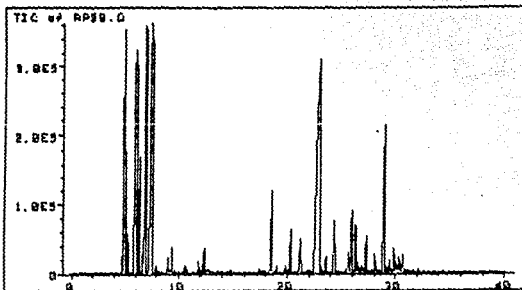
Expansión del cromatograma t=0 a t=13.5 min.



Expansión del cromatogram  $t=13.5$  a  $t=25.5$  min.

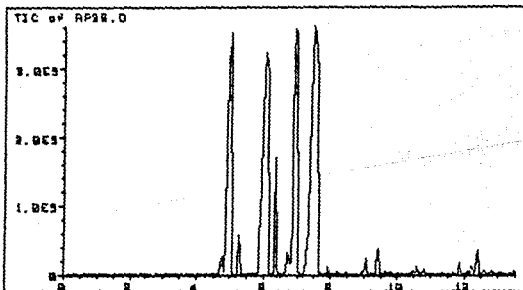


Expansión del cromatograma  $t=25.5$  a  $t=32$  min.

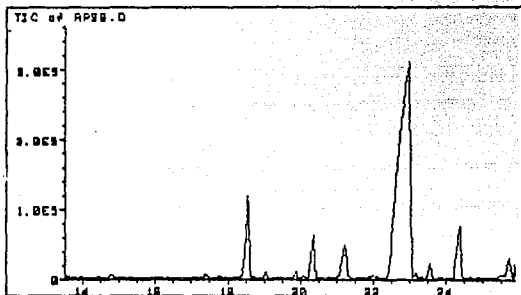


Aceite esencial de pimienta negra

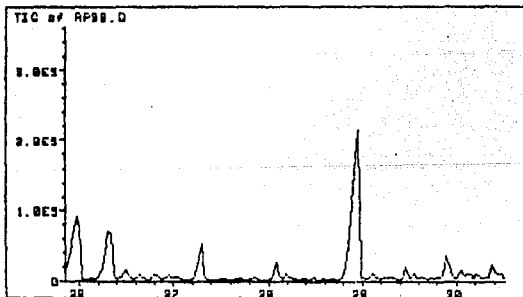
(muestra proporcionada por el Laboratorio Central de Aduanas)



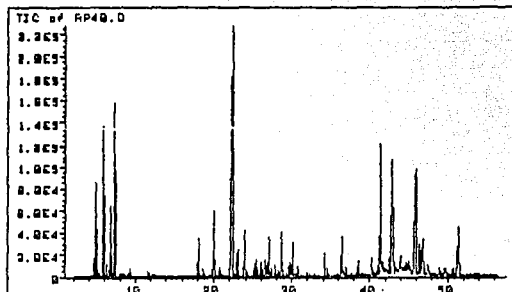
Expansión del cromatogram  $t=0$  a  $t=13.5$  min.



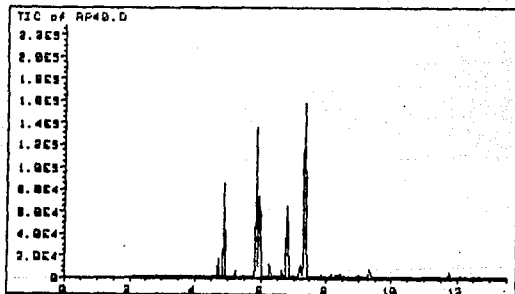
Expansión del cromatograma t=13.5 a t=25.5 min.



Expansión del cromatograma t=25.5 a t=32 min.



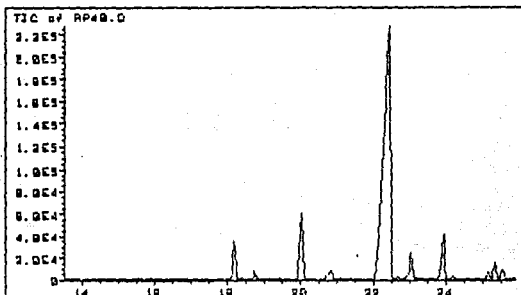
Aceite esencial de pimienta negra (resina)  
(muestra proporcionada por la Cía Quest International)



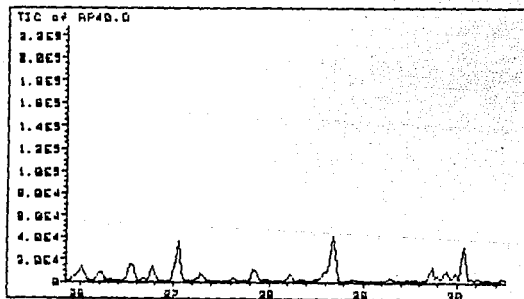
Expansión del cromatograma t=0 a t=13.5 min.



Aceite esencial de pimienta negra (resina)  
muestra de la Cía Quest International. AP 40

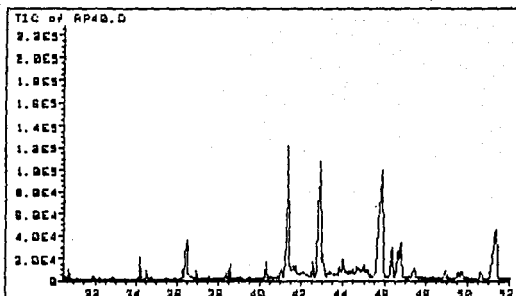


Expansión del cromatograma t=13.5 a t=25.5 min.

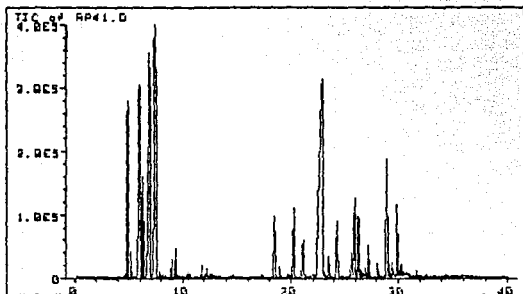


Expansión del cromatograma t=25.5 a t=32 min.

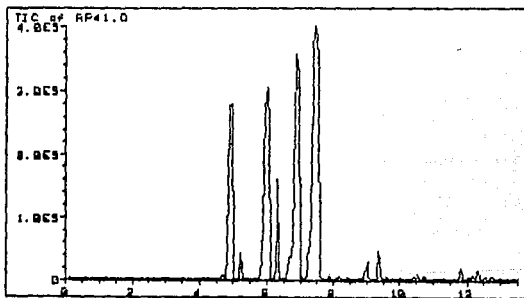
Aceite esencial de pimienta negra (resina)  
muestra proporcionada por la Cía Quest International.



Expansión del cromatograma t=30 a t=52 min.



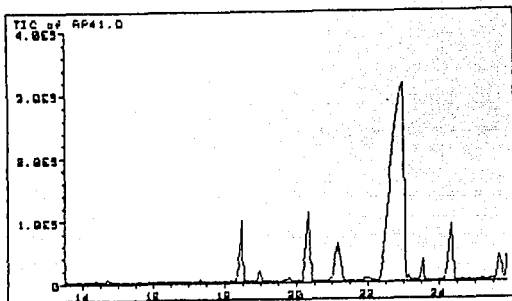
Aceite esencial de pimienta negra  
(muestra proporcionada por el Laboratorio Central de Aduanas).



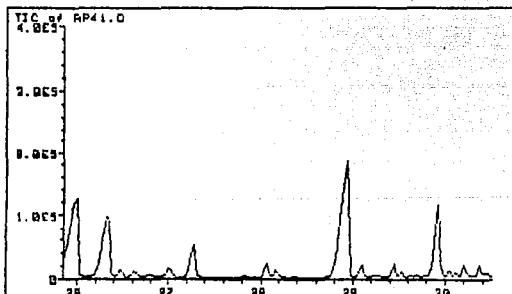
Expansión del cromatograma t=0 a t=13.5 min.

Aceite esencial de pimienta negra  
muestra del Laboratorio Central de Aduanas.

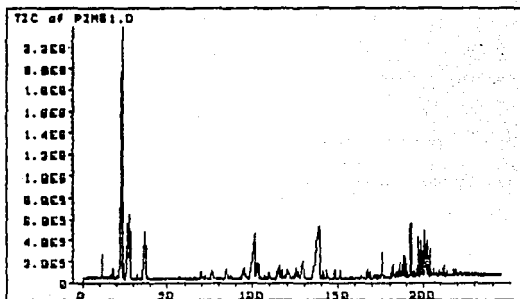
AP 41



Expansión del Cromatograma t=13.5 a t=25.5 min

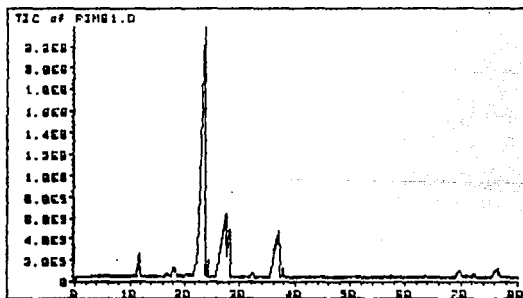


Expansión del cromatograma t=25.5 a t=32 min.



Aceite esencial de pimienta negra.

(muestra proporcionada por la Cía Deiman S.A.)

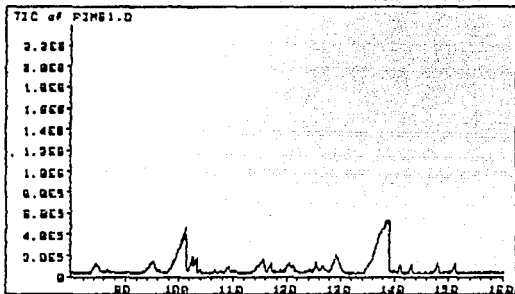


Expansión del cromatograma t=0 a t=80 min.

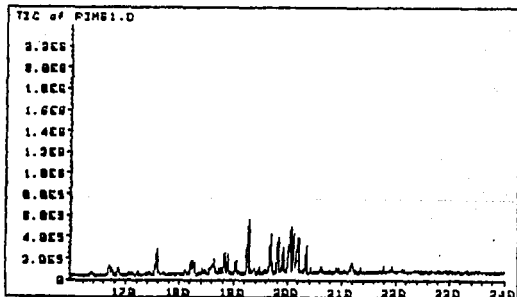
Aceite esencial de pimienta negra

muestra proporcionada por la Cía Deiman S.A.

Columna "Megabore"



Expansión del cromatograma t=80 a t=160 min.



Expansión del cromatograma t=160 a t=240 min.

## TABLA DE COMPOSICION DE LAS MUESTRAS DE PIMIENTA NEGRA

A continuación se presenta una tabla que correlaciona el número de compuesto (designado por orden creciente según el tiempo de retención  $T_r$ ), la presencia de éste en las diferentes muestras inyectadas, indicando en cada caso su porcentaje relativo.

Se aclara que por las características del detector utilizado, éstos porcentajes no se podrán tomar como valores absolutos, sin embargo es importante señalar que reflejan una aproximación cualitativa de la composición del aceite esencial.

El objetivo de éste trabajo no contemplaba un análisis cuantitativo riguroso, por lo que considerando lo anterior, los valores reportados se tomarán como satisfactorios para dar una idea de la composición del aceite esencial de pimienta negra.

Para la elucidación de estructuras propuestas en éste trabajo, se consultaron las referencias [18-22]. Cada estructura propuesta se muestra en el espectro correspondiente, asignándole el número que corresponde a una ordenación creciente basados en el tiempo de retención.

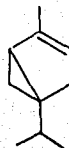
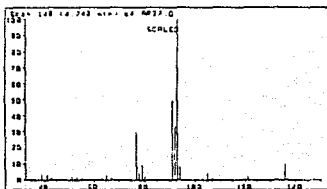
Número de Compuesto	Tr min	AP 37	AP 38	AP 39	AP 40	AP 41
1	4.74	2.54	0.47	0.53	0.35	0.16
2	4.87				2.16	
3	4.96	6.73	2.71	10.11		7.83
4	5.26	0.42	0.09	0.63		0.40
5	5.80				3.66	
6	5.89		2.11			
7	6.02	13.55	0.45	13.36	1.96	10.65
8	6.33					1.84
9	6.37	2.88	5.33	1.68	0.33	
10	6.78		7.75	0.67		
11	6.98	15.02	0.90	8.87	1.75	12.23
12	7.06		0.34			
13	7.20				0.32	
14	7.33	?	?	?	4.47	?
15	7.50	17.00	17.98	17.44		18.11
16	7.95	0.16		0.13		
17	8.24	0.72	0.44			
18	9.08	1.10	0.28	0.40		0.50
19	9.43	0.52	0.3	0.58	0.22	0.59
20	10.08		0.19			
21	11.91	0.26	1.19	0.25		0.23
22	12.40	0.09		0.47		0.21
23	12.86		0.59			



Número de Compuesto	Tr min	AP 37	AP 38	AP 39	AP 40	AP 41
24	14.25		0.20			
25	14.62		0.62			
26	15.70		0.33			
27	17.12		0.73			
28	18.17				1.55	
29	18.60	3.22	0.19	3.03		1.2
30	19.06	0.52	0.81	0.17		0.3
31	19.83	0.16		0.22		
32	20.03				2.78	
33	20.34	2.15	1.24	1.25		2.56
34	21.24	1.86	1.33	1.52		1.97
35	22.94	0.25	2.59			
36	22.14		1.20			
37	22.86	18.39	7.26	23.19	25.50	23.86
38	22.94				1.37	
39	23.06	0.11	0.27	0.14		0.13
40	23.51	0.56	0.7	0.41		0.59
41	23.91				2.17	
42	24.35	1.63	2.14	1.98		2.06
43	24.71		0.81			
44	25.38		0.43		0.67	
45	25.61		1.25		1.41	0.93
46	25.75	1.55	0.22	0.69		

Número de Compuesto	Tr min	AP 37	AP 38	AP 39	AP 40	AP 41
47	25.99	2.25	1.04	2.07	0.65	2.95
48	26.15		0.19			
49	26.20				0.34	
50	26.37	1.65	1.34	1.48		2.01
51	26.49			0.24	0.19	
52	26.53	0.15			0.63	
53	26.64	0.13	1.34			0.16
54	26.84	0.20				
55	27.12	0.07	4.13		1.12	0.25
56	27.27					0.67
57	27.30	0.42		0.69		
58	27.51	0.09	9.17			
59	27.67		0.47			
60	27.80		0.57			
61	28.09		0.41	0.46		0.27
62	28.16		0.60			0.15
63	28.68				1.61	
64	28.93	0.89	3.13	4.03		3.65
65	29.15		0.77	0.10		0.22
66	29.41		0.25	0.21		0.21
67	29.95	0.29	1.09	0.51		1.29
68	30.18		2.88	0.39	1.06	1.10

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA



Tujeno

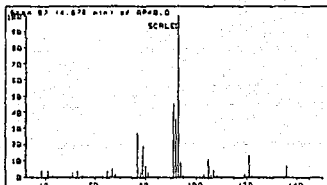
$C_{10}H_{16}$

P.M. 136

ESPECTRO I

Scan 148 (4.742 min) of AP37.0

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.90	3	62.90	1	91.00	49	106.00	1
40.90	3	65.00	3	92.00	33	107.00	1
42.90	1	67.00	1	93.00	100	119.00	1
50.90	2	77.00	29	94.00	8	121.00	2
51.90	1	77.90	4	103.00	1	136.00	10
53.00	2	79.00	9	105.00	4	137.00	1
54.90	1	80.00	2				



Isómero del Tujeno

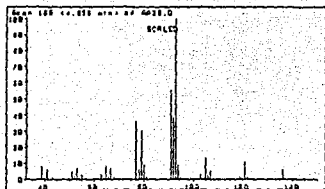
$C_{10}H_{16}$

P.H. 136

ESPECTRO II

Scan 97 (4.878 min) of AP40.0

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.90	4	66.00	1	91.00	45	106.00	2
40.90	4	67.00	5	92.00	36	107.00	4
43.00	1	68.00	2	93.00	100	108.15	1
50.90	3	77.00	27	94.00	9	119.00	2
53.00	4	78.00	3	95.00	1	121.00	13
54.90	2	79.00	19	103.00	2	122.00	1
62.90	1	80.00	7	105.00	11	126.00	7
65.00	4	81.00	3				



Monoterpeno Cíclico

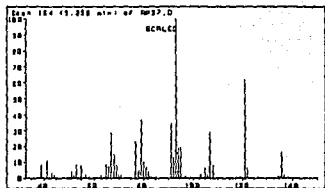
$C_{10}H_{16}$

P.M. 136

ESPECTRO III

Scan 166 (4.958 min) of AP39.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
39.90	8	55.00	3	80.00	9	105.00	13
39.90	1	63.00	3	81.00	2	106.00	3
40.90	5	65.00	8	91.00	55	107.00	5
42.90	1	66.00	2	92.00	39	108.00	1
45.90	1	67.00	7	93.00	100	119.00	2
50.90	5	68.00	2	94.00	9	121.00	11
51.90	2	77.00	36	95.00	1	122.00	1
53.90	7	78.00	5	103.00	3	136.15	6
55.90	1	79.00	20				



Camfeno

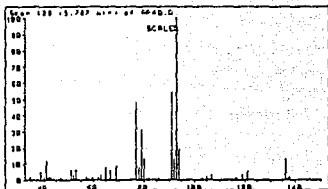
$C_{10}H_{16}$

P.M. 136

ESPECTRO IV

Scan 164 (5.259 min) of AP37.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
39.90	8	56.90	2	79.00	37	102.90	2
39.90	1	58.00	1	80.00	10	105.00	6
40.90	11	62.90	2	81.00	7	106.00	2
42.00	1	65.00	8	81.90	4	107.00	29
42.90	3	65.90	7	83.00	1	108.00	8
43.90	2	67.00	29	85.00	1	119.00	1
50.00	1	68.00	15	91.00	34	121.00	62
50.90	4	69.00	8	92.00	13	122.00	5
52.00	2	70.00	2	93.00	100	135.00	1
52.90	8	71.00	2	94.00	19	136.00	16
53.90	1	76.00	23	95.00	19	137.00	2
55.00	8	78.00	5	97.00	1	205.90	1



L-Felandreno

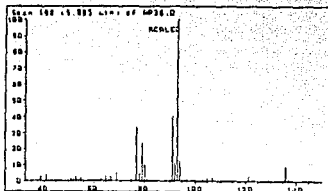
$C_{10}H_{16}$

P.M. 136

ESPECTRO V

Scan 128 (5.797 min) of AP40.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
34.25	1	50.90	6	74.90	1	94.00	19
34.65	2	51.90	3	77.00	48	103.00	1
35.75	1	52.90	6	78.00	8	105.00	2
38.90	5	57.15	2	79.00	31	107.00	3
40.00	2	58.00	1	80.00	13	116.25	1
41.00	12	59.40	1	81.15	1	116.65	1
41.65	1	59.75	1	82.15	1	117.00	1
42.00	2	61.90	2	85.65	1	119.00	3
42.40	2	63.00	3	86.00	1	121.15	6
43.00	2	64.90	8	91.00	54	136.15	13
44.00	1	66.40	1	92.00	13	137.15	1
46.50	2	67.00	6	93.00	100	138.00	2
47.25	1	69.00	9				



Sabineno

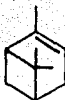
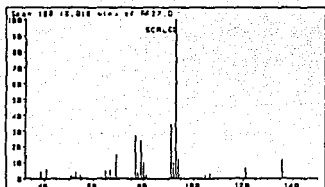
$C_{10}H_{16}$

P.M. 136

ESPECTRO VI

Scan 199 (5.893 min) of AP36.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.90	3	55.00	4	81.00	2	97.00	1
40.90	5	66.00	1	91.00	40	103.00	1
43.00	1	67.00	3	92.00	11	105.00	2
50.90	2	69.00	8	93.00	100	107.00	2
51.90	1	77.00	33	94.00	12	121.00	3
53.00	3	78.00	5	95.00	1	136.00	9
55.00	2	79.00	24	96.00	1	137.15	1
62.90	1	80.00	10				



Pineno

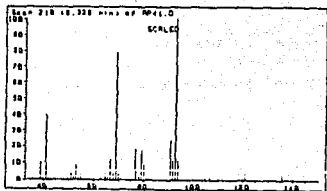
$C_{10}H_{16}$

P.M. 136

ESPECTRO VII

Scan 188 (6.013 min) of AP37.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.90	4	54.90	5	79.00	24	95.00	1
40.90	6	55.90	1	80.00	10	105.00	2
50.90	2	56.90	5	81.00	2	107.00	3
51.90	1	58.90	1	91.00	34	109.00	1
52.90	4	59.00	15	92.00	10	121.00	7
54.90	2	76.90	27	93.00	100	136.00	12
62.90	1	77.90	4	94.00	12	137.00	1



Ocimeno

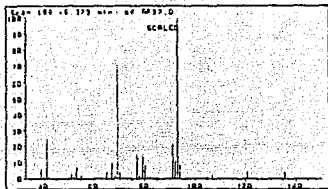
$C_{10}H_{16}$

P.M. 136

ESPECTRO VIII

Scan 210 (6.323 min) of AP41.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.90	10	52.90	8	69.00	79	91.00	23
39.90	1	53.90	1	70.00	4	92.00	10
40.90	39	55.00	3	76.90	17	93.00	100
42.00	1	52.90	1	79.00	3	94.00	10
42.90	1	55.00	4	79.00	16	105.00	1
49.90	1	56.00	2	80.00	8	107.00	3
50.90	4	57.00	11	80.90	1	121.00	4
51.90	2	58.00	4	82.00	1	136.00	3

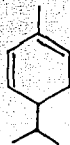
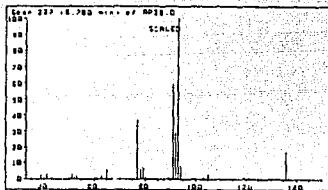


Mirceno  
 $C_{10}H_{16}$   
 P.M. 136

ESPECTRO IX

Scan 199 (6.373 min) of AP37.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.90	6	54.90	2	76.90	15	92.00	11
39.90	1	62.90	1	77.90	2	93.00	100
40.90	24	64.90	4	79.90	15	94.00	9
41.90	1	66.90	1	80.00	8	105.00	1
45.90	1	68.90	10	81.00	1	107.00	2
50.90	3	68.00	3	82.00	1	121.00	4
51.90	1	69.00	70	91.00	21	136.00	4
52.90	7	70.00	4				

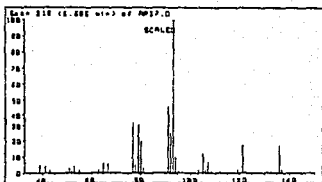


D- $\alpha$ -Felandreno  
 $C_{10}H_{16}$   
 P.M. 136

ESPECTRO X

Scan 227 (6.780 min) of AP38.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.90	3	63.00	2	80.00	1	103.00	1
40.90	3	65.00	6	89.00	1	105.00	3
43.00	1	67.00	1	91.00	59	119.00	1
50.90	3	77.00	37	92.00	29	121.00	1
52.00	1	78.00	6	93.00	100	136.00	17
53.00	2	79.00	7	94.00	8	137.00	1



Careno

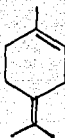
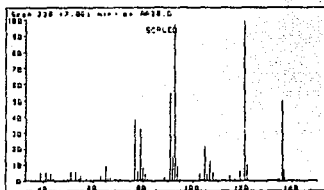
$C_{10}H_{16}$

P.M. 136

ESPECTRO XI

Scan 218 (6.906 min) of AP37.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.98	5	64.98	6	81.00	3	106.00	2
48.98	4	65.98	1	91.00	46	107.00	7
42.98	2	66.98	6	92.00	25	108.00	1
58.98	3	67.98	1	93.00	100	119.00	2
51.98	1	76.98	31	94.00	18	121.00	17
52.98	4	77.98	5	95.00	1	122.00	1
54.98	2	79.00	30	103.00	2	136.00	17
62.98	2	80.00	20	105.00	12	137.00	2



Terpinoleno

$C_{10}H_{16}$

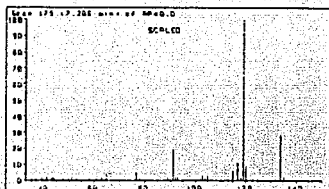
P.M. 136

ESPECTRO XII

Scan 236 (7.061 min) of AP38.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.98	5	63.00	3	82.00	1	108.00	5
40.98	5	64.00	1	88.75	2	109.00	1
42.00	1	64.98	9	91.00	54	114.98	3
42.98	4	66.00	2	92.00	15	117.00	1
44.00	1	67.00	2	93.00	97	119.00	6
49.75	1	69.00	1	94.00	9	121.00	99
50.98	5	71.00	1	95.00	1	122.00	10
53.00	5	76.98	38	103.00	4	134.15	1
54.15	1	78.00	6	104.00	1	135.00	1
54.98	3	79.00	32	105.00	21	136.15	50
57.65	1	80.00	8	106.00	4	137.00	7
59.25	1	81.00	4	127.00	12		





P-Cimeno

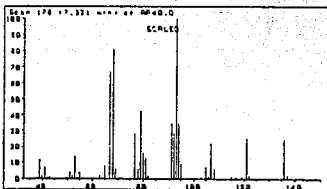
$C_{10}H_{14}$

P.M. 134

ESPECTRO XIII

Scan 175 (7.265 min) of AP40.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
36.50	1	51.00	2	78.00	2	105.00	3
39.00	2	52.30	1	88.90	2	115.00	5
40.90	2	58.15	1	91.00	19	117.00	11
43.00	1	61.00	1	92.00	2	118.00	2
42.25	1	62.50	2	93.00	2	119.00	100
43.75	1	64.15	1	102.00	1	120.00	9
44.00	1	65.00	4	103.00	3	134.00	28
47.50	1	77.00	5	103.90	2	135.15	2
49.90	1						



Ortodeno

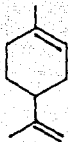
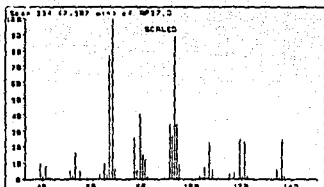
$C_{10}H_{16}$

P.M. 136

ESPECTRO XIV

Scan 178 (7.331 min) of AP40.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
39.90	12	55.00	4	81.00	13	107.00	22
39.90	2	62.90	2	82.00	2	108.00	5
40.90	7	65.00	6	91.00	34	115.00	1
41.90	1	67.00	67	92.00	28	117.00	1
42.90	1	68.00	81	93.00	100	119.00	1
49.90	1	59.00	6	94.00	34	121.00	25
50.90	4	77.00	28	95.00	9	122.00	2
52.00	2	78.00	6	103.00	1	135.00	24
52.00	14	79.00	42	105.00	7	137.15	2
54.00	1	80.00	16	106.00	2		



Limoneno

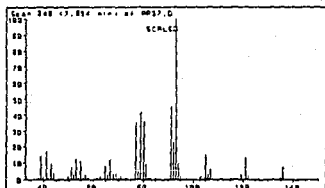
$C_{10}H_{16}$

P.M. 136

ESPECTRO XV

Scan 234 (7.507 min) of AP37.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
39.99	18	62.00	3	82.00	2	109.00	6
39.99	2	63.00	1	88.90	1	115.00	3
40.99	8	64.99	10	91.00	34	117.00	4
41.99	1	65.00	3	92.00	27	119.00	25
42.99	1	67.00	77	93.00	89	120.00	2
49.99	1	68.00	100	94.00	34	121.00	23
50.99	5	69.00	7	95.00	9	122.00	2
51.99	2	76.99	26	102.50	2	134.00	6
52.99	16	77.99	6	104.00	1	135.00	1
53.99	1	79.00	40	105.00	7	136.00	25
54.99	5	80.00	15	106.00	1	137.00	2
57.99	1	81.00	12	107.00	23		



Monoterpeno Cíclico

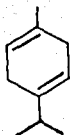
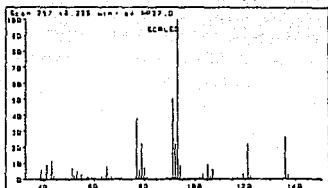
$C_{10}H_{16}$

P.M. 136

ESPECTRO XVI

Scan 240 (7.954 min) of AP37.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
37.99	1	56.00	1	73.65	1	94.90	2
38.99	14	57.00	3	76.99	35	103.00	2
39.99	2	57.99	1	77.99	6	105.00	15
40.99	17	61.75	1	78.99	42	106.00	3
41.75	1	62.99	2	80.00	36	107.00	6
42.99	9	64.99	8	80.99	9	115.00	1
43.99	4	65.99	3	82.00	1	119.00	3
49.99	2	66.99	12	83.00	1	121.00	13
50.99	7	68.00	3	85.00	1	122.00	2
51.99	3	69.00	4	91.00	45	134.90	1
52.99	12	70.00	1	92.00	23	136.00	7
53.99	1	70.99	2	93.00	100	280.90	1
54.99	11	73.00	1	94.00	10		



Terpineno

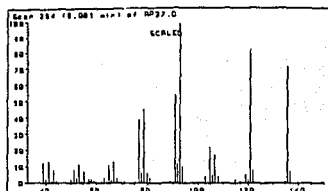
$C_{10}H_{16}$

P.M. 136

ESPECTRO XVII

Scan 257 (8.239 min) of AP37.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.90	6	57.40	1	77.90	6	105.00	9
39.90	1	57.90	1	78.90	22	106.00	2
40.90	9	59.15	1	79.90	7	107.00	6
42.90	12	62.90	2	80.90	1	108.00	1
43.90	2	63.90	1	80.90	1	114.90	1
49.90	1	64.90	8	91.00	50	117.00	1
50.90	7	66.00	1	91.90	22	119.00	3
51.90	3	67.00	2	93.00	100	121.00	22
52.90	5	68.90	1	94.00	9	122.00	2
54.90	3	70.90	1	101.90	1	135.00	26
57.15	1	76.90	38	102.90	3	137.00	3



D-4 Careno

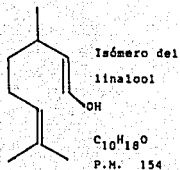
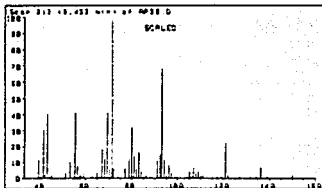
$C_{10}H_{16}$

P.M. 136

ESPECTRO XVIII

Scan 284 (9.081 min) of AP37.D

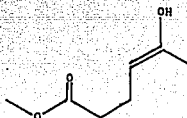
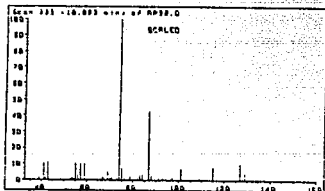
m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.90	12	57.90	2	78.90	45	105.90	5
39.90	2	58.65	1	80.00	6	107.00	17
40.90	13	61.90	1	80.90	3	108.00	4
41.90	1	62.90	3	80.90	1	115.00	2
42.90	8	64.00	1	90.90	54	116.90	1
43.90	1	64.90	11	92.00	12	119.00	5
49.90	2	65.90	2	93.00	100	120.00	2
50.90	8	66.90	13	94.00	10	121.00	83
51.90	3	68.00	3	95.00	1	122.00	8
52.90	11	69.00	1	103.00	4	135.00	1
54.00	1	71.00	1	104.00	1	136.00	72
55.00	7	76.90	39	105.00	22	137.00	7
57.00	2	77.90	6				



ESPECTRO XIX

Scan 313 (9.433 min) of AP19.D

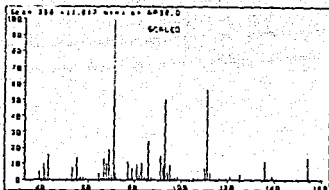
m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
39.90	11	62.75	1	82.00	6	107.00	6
43.00	1	64.90	3	83.00	16	108.00	3
49.90	30	65.90	1	84.00	4	109.00	4
41.92	2	67.00	18	85.00	2	110.00	1
42.90	40	68.00	12	85.15	2	110.10	1
44.00	1	69.00	41	91.00	11	111.00	2
44.90	2	70.00	6	92.00	15	119.00	1
50.90	3	71.00	93	93.00	69	121.00	22
53.00	10	72.00	6	94.00	11	122.00	2
55.00	41	73.90	1	95.00	2	127.00	1
56.00	8	77.00	6	96.00	9	135.15	7
57.00	3	79.00	12	97.00	3	139.00	1
58.00	2	80.00	32	105.00	4	150.00	2
59.90	3	81.00	14	106.15	1		



ESPECTRO XX

Scan 335 (10.083 min) of AP19.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.90	3	57.00	10	75.00	1	94.15	1
41.00	10	59.00	10	79.00	2	97.00	2
41.90	3	67.00	2	82.15	1	101.00	7
42.90	11	69.00	6	83.00	3	109.00	1
52.90	1	76.15	1	84.00	3	115.00	8
53.75	1	78.90	1	87.00	42	127.00	10
54.15	1	79.00	1	89.00	3	128.00	1
54.90	10	74.00	100	91.00	1	129.00	4
56.00	3	74.90	7	93.00	1		



Terpinen-4-ol

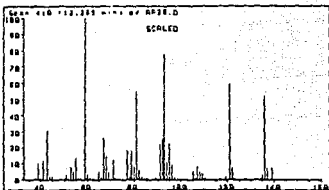
$C_{10}H_{18}O$

P.M. 154

ESPECTRO XXI

Scan 395 (11.917 min) of AP38.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.90	5	64.90	4	84.00	2	107.00	1
39.90	1	65.00	1	85.00	1	109.00	1
40.90	10	67.00	13	85.00	24	110.00	7
41.90	1	68.00	10	87.00	2	111.00	56
42.90	16	69.00	19	91.00	15	112.00	4
50.90	1	70.00	4	92.00	9	119.00	1
51.90	1	71.00	100	93.00	50	121.00	2
52.90	9	71.30	4	94.00	5	125.00	3
54.00	1	77.00	11	95.00	9	136.00	11
55.00	14	78.00	1	96.00	1	137.00	1
56.00	1	79.00	7	97.00	2	139.15	2
56.90	2	81.00	9	98.00	2	154.00	14
57.90	2	82.00	3	105.00	1	155.00	1
59.00	1	83.00	10				



Terpineol

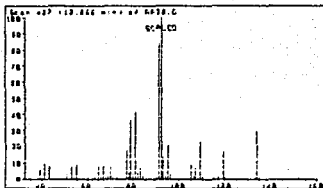
$C_{10}H_{18}O$

P.M. 154

ESPECTRO XXII

Scan 410 (12.395 min) of AP39.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
37.90	1	59.00	100	81.00	55	105.00	1
38.90	10	59.90	3	82.00	6	107.00	8
40.00	1	60.90	1	83.00	2	108.00	5
40.90	12	64.90	5	84.00	1	109.00	4
42.90	21	66.00	2	85.15	1	110.00	1
43.90	2	67.00	26	88.90	1	119.15	2
45.00	2	68.00	15	91.00	22	121.00	59
50.90	3	69.20	5	92.13	26	122.00	7
52.00	1	71.00	12	93.00	78	123.00	1
53.00	8	72.00	1	94.00	11	135.00	3
54.00	5	77.00	18	95.00	22	136.00	52
55.00	13	78.00	2	96.00	9	137.00	7
56.00	1	79.00	18	97.15	2	139.00	7
57.00	1	80.00	8	105.00	5		



$\alpha$ -L-Felandrenol

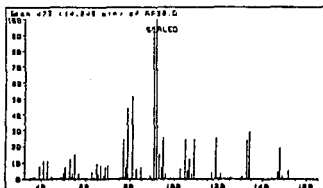
$C_{10}H_{16}O$

P.M. 152

ESPECTRO XXIII

Scan 427 (112.866 min) of AP38.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.90	6	65.00	3	83.00	6	107.00	6
40.00	1	67.00	9	84.00	2	108.00	3
40.90	10	68.00	1	89.00	1	109.00	22
43.00	8	69.00	4	89.90	1	110.00	2
51.00	3	70.00	8	91.00	84	115.00	1
53.00	8	71.00	1	92.00	100	117.00	2
54.15	1	73.00	1	93.00	12	118.00	15
54.90	9	77.00	16	94.00	2	120.00	1
56.00	1	78.00	4	95.00	20	133.15	1
57.40	1	79.00	36	96.00	3	134.00	29
60.00	1	80.00	4	105.00	8	135.00	2
62.00	2	81.00	41	106.15	2	152.00	1
65.00	8	82.00	4				



Isómero del  $\alpha$ -L-Felandrenol

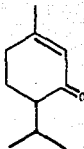
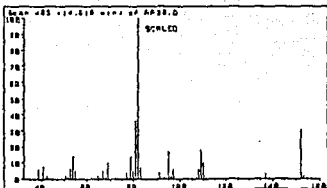
$C_{10}H_{16}O$

P.M. 152

ESPECTRO XXIV

Scan 473 (14.249 min) of AP38.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
36.75	1	63.90	1	84.90	7	108.00	3
37.40	1	64.90	9	89.00	2	109.00	24
39.80	8	65.90	3	89.50	1	117.00	4
40.90	11	67.00	8	91.00	96	119.00	25
42.90	11	68.15	2	92.00	100	121.00	3
44.75	1	69.00	7	93.00	15	125.65	1
48.90	1	70.00	8	94.00	7	131.00	2
49.90	3	76.00	1	95.00	25	133.00	24
50.90	7	77.00	24	96.00	3	134.00	29
53.00	12	78.00	7	103.00	6	147.15	4
54.00	3	79.00	44	105.00	24	149.00	19
56.00	15	81.00	51	106.00	5	149.00	2
57.00	3	83.00	6	107.00	12	152.00	5
62.90	4						



Piperitona

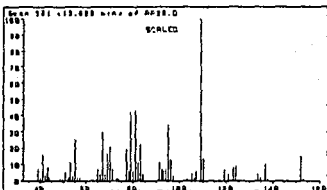
$C_{10}H_{16}O$

P.M. 152

ESPECTRO XXV

Scan 485 (14.618 min) of AP38.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.90	6	66.00	1	81.00	36	107.00	1
40.90	8	67.00	5	82.00	100	108.00	6
42.90	2	67.90	1	83.00	7	109.00	18
50.90	2	69.00	10	91.00	4	110.00	10
52.00	1	77.00	4	93.00	1	111.15	1
53.00	6	78.00	1	95.00	17	137.00	3
53.90	14	78.00	14	96.00	2	152.00	30
55.00	5	80.00	5	97.00	6	153.00	2
64.90	2						



Compuesto desconocido

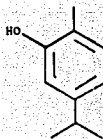
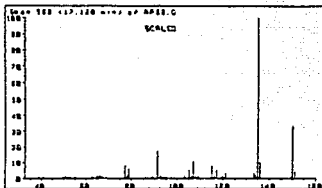
$C_{10}H_{16}O$

P.M. 152

ESPECTRO XXVI

Scan 521 (15.699 min) of AP38.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
39.00	7	57.00	2	80.00	6	106.00	2
40.00	2	55.00	7	81.00	43	107.00	6
41.00	16	55.90	4	82.00	11	109.00	100
42.00	3	67.00	30	83.00	22	110.00	14
43.00	8	68.00	4	84.00	4	119.00	7
43.90	2	69.00	17	91.00	11	121.00	4
48.90	1	70.00	21	92.00	7	123.15	8
49.75	1	71.00	7	93.00	6	124.00	9
51.00	5	73.00	1	94.00	7	134.00	4
52.15	2	73.40	1	95.00	34	135.00	2
53.00	11	73.65	1	96.00	13	137.00	10
54.00	3	77.00	19	97.00	3	138.00	1
55.00	25	78.00	6	102.00	1	152.00	15
56.00	2	79.00	42	105.00	4	153.15	1

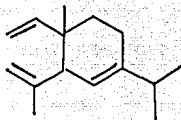
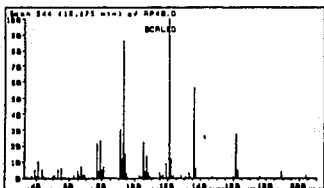


Carvacrol  
 $C_{10}H_{14}O$   
 P.M. 150

ESPECTRO XXVII

Scan 568 (17.120 min) of AP38.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.98	1	86.75	1	95.00	1	119.00	1
41.00	1	87.43	1	103.00	2	119.90	1
49.98	1	77.30	8	105.00	5	121.00	3
51.00	2	78.00	2	106.00	1	133.00	3
52.00	1	79.00	6	107.00	11	134.00	2
53.00	1	89.00	1	109.00	1	135.00	100
55.00	1	91.00	17	109.00	1	136.00	10
62.90	1	92.00	2	115.00	8	145.15	1
65.00	2	93.00	1	116.00	2	150.00	33
66.00	2	94.00	1	117.00	5	151.00	1



Elemeno  
 $C_{15}H_{24}$

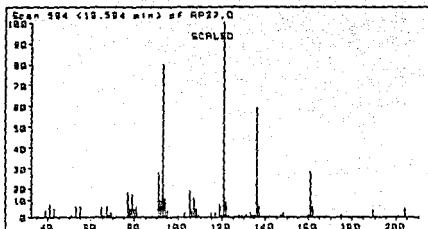
ESPECTRO XXVIII

Scan 544 (18.175 min) of AP40.D

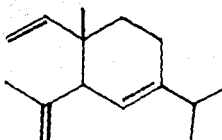
m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
33.90	1	67.00	7	104.00	1	129.00	2
36.75	1	68.00	2	105.00	22	131.00	1
38.00	5	68.90	2	106.00	4	133.00	3
39.90	1	77.00	21	107.00	14	134.00	1
40.90	10	78.00	4	108.00	3	136.15	56
43.00	5	79.00	23	109.00	1	137.15	6
44.00	1	80.00	5	114.90	3	147.15	1
49.90	1	81.00	7	116.00	1	160.00	1
50.90	2	91.00	30	117.00	2	161.15	27
52.90	5	92.00	12	119.00	9	162.15	5
55.00	6	93.00	86	121.00	100	176.00	1
62.90	2	94.00	15	122.00	12	189.15	4
65.00	4	95.00	3	123.15	2	204.00	2
65.90	2	103.00	2				

P.M. 204





ESPECTRO XXIX

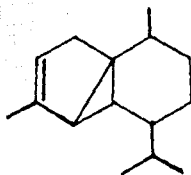
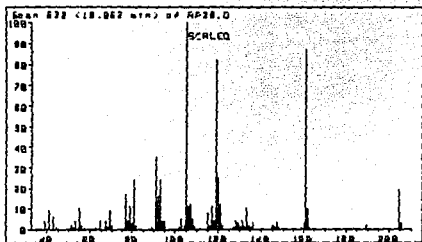


$\delta$ -Elemeno  
 $C_{15}H_{24}$

Scan 594 (18.594 min) of AP37.D

P.M. 204

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.90	3	79.00	17	109.00	1	134.00	1
40.90	8	80.00	4	115.00	2	135.00	1
42.90	4	81.00	5	117.00	2	136.00	59
50.90	1	91.00	28	119.00	8	137.00	6
52.90	5	92.00	10	120.00	1	147.00	1
54.90	5	93.00	80	121.00	100	148.00	2
64.90	5	94.00	12	122.00	9	160.00	1
65.90	1	95.00	3	123.00	1	161.00	28
67.00	6	103.00	2	127.90	1	162.00	5
68.00	1	105.00	19	129.00	1	175.00	1
69.00	2	106.00	3	131.00	1	189.00	3
76.90	18	107.00	14	133.00	2	204.00	4
77.90	4	108.00	4				



$\alpha$  - Cubebene

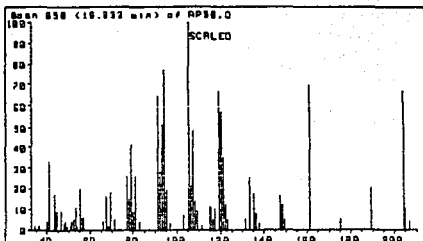
$C_{15}H_{24}$

P.M. 204

ESPECTRO XXX

Scan 632 (19.062 min) of AP38.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.90	4	78.00	4	108.00	5	133.00	10
40.90	9	79.00	11	109.00	1	134.00	2
42.90	6	80.00	3	115.00	8	135.15	1
44.00	1	81.00	24	116.00	2	136.15	3
51.00	2	82.00	2	117.00	11	145.00	2
51.90	1	89.00	1	118.00	4	146.15	1
52.90	4	91.00	35	119.00	82	147.00	3
55.00	10	92.00	16	120.00	25	148.00	1
56.00	2	93.00	24	121.00	12	159.00	1
57.15	1	94.00	4	122.00	2	160.15	3
62.90	1	95.00	4	127.00	1	161.00	87
64.90	4	102.00	1	128.00	4	162.00	10
67.00	4	103.00	5	129.00	3	163.00	1
68.00	1	104.00	2	130.00	1	189.00	2
69.00	9	105.00	100	131.00	4	204.15	19
70.00	2	106.00	11	132.00	1	205.15	3
77.00	17	107.00	12				



Isómero del Guaieno

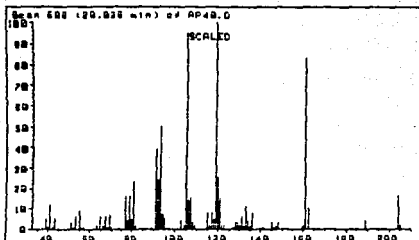
$C_{15}H_{24}$

P.M. 204

ESPECTRO XXXI

Scan 658 (19.833 min) of AP39.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
33.75	2	55.90	6	95.00	19	123.00	5
35.75	2	56.15	6	96.25	3	130.90	5
40.00	4	65.90	4	102.90	7	133.00	25
40.90	33	67.00	16	105.00	100	135.15	17
43.00	17	69.00	2	106.00	21	136.15	8
44.00	9	69.00	18	107.00	48	137.25	3
46.15	9	70.90	5	108.00	14	147.00	16
47.65	3	77.00	26	109.00	9	148.25	12
47.90	4	77.90	15	110.90	2	149.15	5
49.00	2	79.00	41	115.00	11	161.00	69
50.40	2	80.00	9	116.15	5	175.15	5
51.00	4	81.00	26	117.00	10	189.00	20
51.25	4	82.90	4	119.00	66	204.15	66
52.00	5	91.00	64	120.00	57	205.00	10
53.00	11	92.00	28	121.00	35	206.50	4
53.65	2	93.00	51	122.00	12	358.00	4
54.90	20	94.00	77				



Isómero del Copaeno

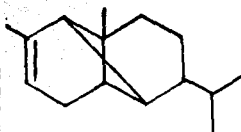
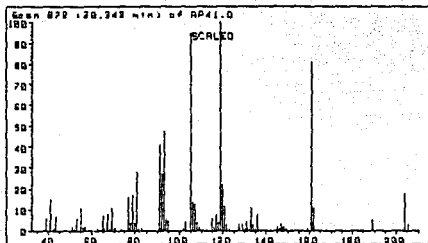
$C_{15}H_{24}$

P.M. 204

ESPECTRO XXXII

Scan 606 (20.026 min) of AP40.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.90	5	70.00	1	107.00	15	132.00	2
40.00	1	77.00	16	108.15	3	133.00	11
40.90	12	78.00	4	109.00	2	134.00	4
42.00	1	79.00	16	115.00	8	135.00	2
43.00	5	80.00	5	116.00	2	136.15	8
51.00	3	81.00	23	117.00	8	141.00	1
51.90	1	82.00	2	118.00	5	145.00	3
53.00	6	89.00	1	119.00	100	146.00	1
55.00	9	91.00	39	120.00	25	147.00	2
56.00	1	92.00	24	121.00	15	148.15	3
56.90	1	93.00	50	122.00	2	159.15	1
63.00	2	94.00	7	123.00	2	160.00	2
64.90	6	95.00	5	127.00	1	161.00	83
66.00	2	103.00	4	128.00	3	162.15	10
67.00	6	104.00	2	129.00	3	169.15	4
69.00	1	105.00	25	130.00	2	204.15	16
69.00	7	106.00	14	131.00	6	205.15	2



$\alpha$  - Copaeno

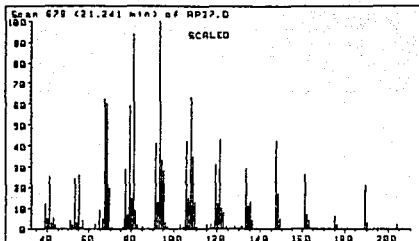
$C_{15}H_{24}$

P.M. 204

ESPECTRO XXXIII

Scan 672 (20.343 min) of AP41.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.90	6	70.75	1	105.00	14	131.00	4
40.90	15	71.00	1	107.00	13	132.00	1
42.00	1	77.00	16	108.00	4	133.00	11
43.00	7	78.00	4	109.00	2	134.00	3
50.90	2	79.00	17	115.00	6	135.00	1
51.90	1	80.00	4	116.00	2	136.00	8
52.90	6	81.00	28	117.00	8	145.00	2
55.00	11	82.00	1	118.00	4	146.00	1
56.00	2	83.00	1	119.00	100	147.00	3
57.00	2	91.00	41	120.00	22	148.00	2
62.90	1	92.00	27	121.00	12	149.00	1
65.00	7	93.00	47	122.00	3	159.00	1
65.90	1	94.00	6	123.00	1	161.00	81
67.00	8	95.00	5	127.00	1	162.00	11
68.00	1	101.90	1	127.90	3	189.00	5
69.00	11	103.00	4	129.00	3	204.00	18
70.00	1	105.00	95	130.00	1	205.15	3



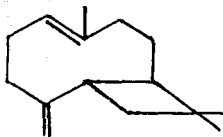
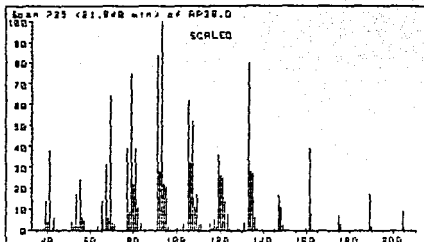
Isómero del Cariofileno

$C_{15}H_{24}$   
P.M. 204

ESPECTRO XXXIV

Scan 679 (21.241 min) of AP37.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.90	12	69.00	20	97.00	1	128.00	1
39.90	5	70.00	1	103.00	2	130.90	1
40.90	25	71.00	1	104.00	1	131.75	1
41.90	3	76.00	1	105.00	42	133.00	29
42.90	5	76.90	29	106.00	15	134.00	11
43.90	2	78.00	7	107.00	63	135.00	13
50.90	4	79.00	59	108.00	35	136.00	4
51.90	2	80.00	15	109.00	13	147.00	42
52.90	24	81.00	94	110.00	1	148.00	17
54.00	3	82.00	9	114.90	2	149.00	5
55.00	26	82.90	2	117.00	2	161.00	26
56.00	1	85.00	1	117.90	1	162.00	7
57.00	4	91.00	41	119.00	31	163.00	4
62.90	2	92.00	13	120.00	12	175.00	6
64.90	9	93.00	100	121.00	43	176.00	2
66.00	5	94.00	33	122.00	10	189.00	21
67.00	62	95.00	28	123.00	8	190.00	3
68.00	60	95.00	3	124.00	1	204.00	2



D-β-Cariofileno

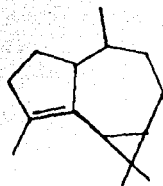
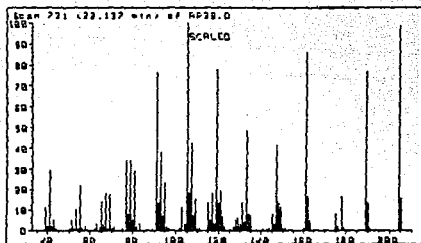
C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>

P.M. 204

ESPECTRO XXXV

Scan 725 (21.940 min) of AP38.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
37.75	1	70.00	4	106.00	32	133.00	80
38.90	14	71.00	3	107.00	52	134.00	28
39.90	4	77.00	39	108.00	11	135.00	27
40.90	38	78.00	9	109.00	17	136.00	6
42.00	1	79.00	75	110.00	3	137.00	1
42.90	6	80.00	22	111.00	3	145.00	1
44.00	1	81.00	39	115.00	3	147.00	17
50.90	4	82.00	11	116.00	1	148.00	11
51.90	2	83.00	3	117.00	5	149.00	3
53.00	17	91.00	84	118.00	2	160.00	1
54.00	2	92.00	28	119.00	36	161.15	39
55.00	24	93.00	100	120.00	26	162.00	8
56.00	6	94.00	22	121.00	25	163.00	1
57.00	5	95.00	21	122.00	14	175.00	7
63.00	2	95.90	2	123.15	8	176.00	3
65.00	14	96.90	1	124.15	1	189.15	17
65.90	5	100.00	1	128.00	1	190.15	2
67.00	31	103.00	3	129.00	1	204.15	9
68.00	5	104.00	1	131.00	4	205.00	1
69.00	64	105.00	62				



$\alpha$ -Gurjuneno

$C_{15}H_{24}$

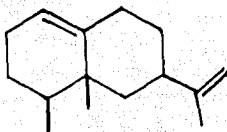
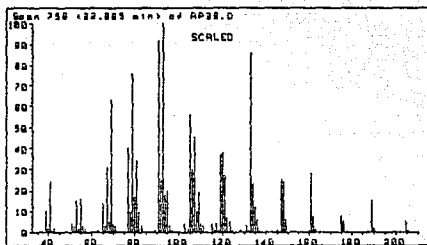
ESPECTRO XXXVI

P.M 204

Scan 731 (22.137 min) of AP38.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.90	11	71.00	2	108.00	7	143.15	1
40.00	2	75.00	1	109.00	15	144.00	1
40.90	29	77.00	34	109.90	1	145.00	8
41.90	2	78.00	8	111.00	1	145.00	3
42.90	5	79.00	34	115.00	13	147.00	41
43.90	1	80.00	5	116.00	5	148.00	13
50.00	1	81.00	29	117.00	18	149.15	11
50.90	5	82.00	2	118.00	3	150.15	1
51.90	1	83.00	3	119.00	78	151.00	1
53.00	10	89.00	1	120.00	13	150.00	1
53.90	1	91.00	76	121.00	19	151.00	86
55.00	22	92.00	13	122.00	7	152.00	15
55.90	1	93.00	38	123.00	2	153.00	5
57.15	2	94.00	7	127.00	2	175.00	8
62.00	1	95.00	23	128.00	5	176.00	2
62.90	3	95.15	2	129.00	6	178.00	16
64.00	2	97.00	1	130.00	3	179.00	1
65.00	14	102.00	1	131.00	13	189.15	77
66.00	2	103.00	11	132.00	4	192.00	17
67.00	18	104.00	3	133.00	48	191.15	1
68.00	1	105.00	100	134.00	8	204.15	99
69.00	17	106.00	18	135.00	7	205.15	15
70.15	1	107.00	42	141.00	1		





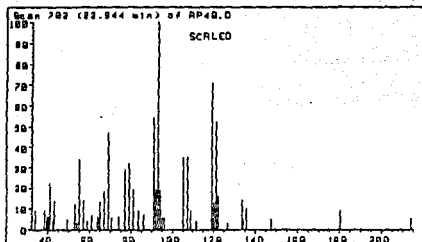
1(10), 11-Eremofiladieno  
 $C_{15}H_{24}$

P.M. 204

ESPECTRO XXXVII

Scan 756 (22.865 min) of AP39.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.90	10	71.00	3	106.00	30	133.00	86
39.90	2	77.00	40	107.00	45	134.00	23
40.90	24	78.00	10	108.00	10	135.00	12
41.90	1	79.00	76	109.00	19	136.15	6
42.90	2	80.00	17	110.00	4	137.00	1
50.90	4	81.00	34	111.00	3	145.00	1
51.90	3	82.00	10	115.00	4	147.00	25
52.90	15	83.00	3	116.00	1	148.00	24
54.00	2	89.00	1	117.00	4	149.15	6
55.00	16	91.00	92	118.00	1	150.00	1
56.00	3	92.00	25	119.00	37	161.00	28
57.00	2	93.00	100	120.00	38	162.00	8
62.90	1	94.00	18	121.00	27	163.00	2
65.00	14	95.00	20	122.00	7	175.00	8
66.00	3	96.00	3	123.15	5	176.15	5
67.00	31	97.00	1	124.15	1	189.15	15
68.00	5	103.00	4	128.00	1	190.15	2
69.00	63	104.00	2	131.00	3	204.15	5
70.00	4	105.00	50	132.00	1	205.15	1



Sesquiterpeno desconocido

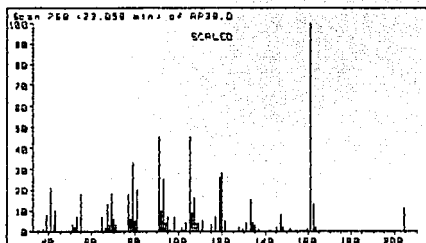
$C_{15}H_{24}$

P.M. 204

ESPECTRO XXXVIII

Scan 702 (22.944 min) of AP40.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
33.90	9	59.00	4	86.00	7	119.00	71
38.65	9	60.90	7	91.00	54	120.00	13
39.25	6	64.15	6	92.00	19	121.00	52
40.00	6	65.00	13	93.00	100	122.00	16
40.25	6	66.90	18	94.00	19	126.40	3
40.90	22	69.00	47	95.00	6	133.15	14
42.40	5	70.40	6	96.25	6	133.90	5
42.90	14	74.25	6	105.00	35	135.15	10
49.50	5	77.00	29	107.15	35	147.25	5
53.00	12	79.00	32	109.00	9	147.50	5
53.90	3	81.00	19	111.15	3	180.50	9
55.00	34	82.90	9	111.65	4	214.15	5
56.90	14						



Isómero del Cadineno

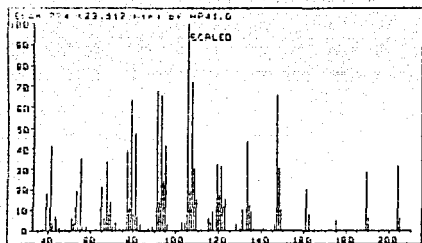
$C_{15}H_{24}$

P.M. 204

ESPECTRO XXXIX

Scan 760 (23.059 min) of AP38.D

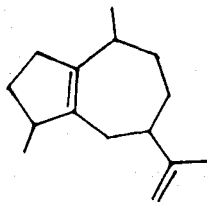
m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
37.40	1	71.00	3	103.15	4	131.15	4
39.90	8	77.00	18	105.00	45	133.00	15
40.90	21	78.00	6	106.00	9	134.00	4
42.15	3	79.00	33	107.00	16	135.00	3
42.90	10	79.90	5	107.90	4	136.25	1
51.00	3	81.00	20	109.00	4	145.00	2
52.00	2	91.00	45	110.40	1	147.00	8
52.25	1	91.90	10	111.00	5	148.00	2
53.00	7	93.00	25	115.00	3	151.50	1
55.00	18	94.00	4	117.00	7	159.15	1
64.90	7	95.00	7	119.00	26	161.00	100
66.00	2	96.00	1	120.00	28	162.15	13
67.00	13	98.00	7	121.15	5	163.15	2
67.90	3	101.15	2	127.90	2	204.15	11
69.00	18	102.15	1	129.40	1		
70.00	6						



ESPECTRO XL

Scan 774 (23.512 min) of AP41.0

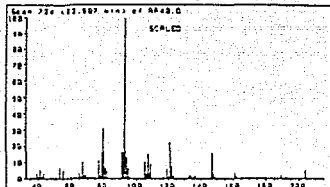
m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
37.25	1	68.00	8	95.00	41	130.15	1
38.90	18	68.90	14	96.00	3	130.90	10
40.90	41	70.15	2	102.90	4	133.00	43
41.90	4	71.50	4	104.00	4	134.00	12
43.00	7	73.50	1	105.00	100	135.00	9
43.75	5	77.00	39	106.00	19	136.00	1
44.90	1	78.00	11	107.00	72	141.00	1
45.40	1	79.00	63	108.00	30	146.15	3
47.90	1	80.00	8	109.00	15	147.00	65
50.90	6	81.00	47	115.00	6	148.00	30
52.15	4	82.00	7	116.00	4	149.00	10
52.90	19	83.15	3	117.00	9	161.00	20
53.90	5	87.00	1	119.00	32	162.15	8
54.90	35	88.90	2	120.00	17	175.00	5
55.90	2	91.00	67	121.00	31	189.00	28
57.90	2	92.00	14	122.00	12	190.15	6
64.90	21	93.00	65	123.00	15	204.00	31
65.00	6	93.90	24	128.00	3	205.00	6
67.00	33						



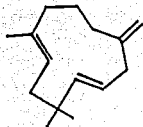
$\alpha$ -Guaieno

$C_{15}H_{24}$

P.M. 204



ESPECTRO XLI

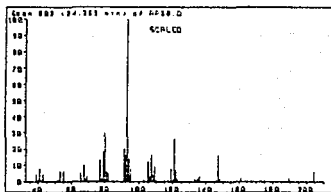


$\beta$  - Humuleno  
 $C_{15}H_{24}$

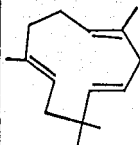
P.M. 204

Scan 734 (23.907 min) of AP40.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.90	3	76.90	11	105.00	10	133.00	2
40.00	1	77.90	2	106.00	3	134.00	2
41.00	6	79.00	16	107.00	15	135.15	1
41.75	1	80.00	31	108.00	3	136.15	2
43.00	3	81.00	7	109.00	9	146.15	1
51.00	1	82.00	5	110.00	1	147.00	16
52.90	7	91.00	16	117.00	1	148.00	3
55.00	5	92.00	16	119.00	6	149.15	1
65.00	3	93.00	100	120.00	1	161.00	3
66.00	1	94.00	13	121.00	22	162.15	1
67.00	10	95.00	6	122.00	7	189.15	2
67.90	2	96.00	1	123.00	2	204.15	5
69.00	2						



ESPECTRO XLII

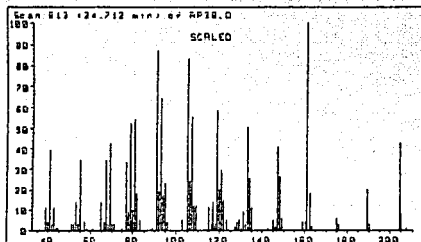


$\alpha$  - Humuleno  
 $C_{15}H_{24}$

P.M. 204

Scan 802 (24.365 min) of AP38.D

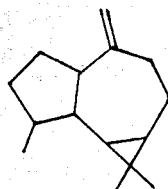
m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.90	4	69.00	3	103.00	1	122.00	7
39.90	1	77.00	13	105.00	12	123.00	2
40.90	8	78.00	2	106.00	3	133.15	2
41.90	1	79.00	18	107.00	16	134.00	1
42.90	4	80.00	30	108.00	4	135.00	2
51.00	1	81.00	6	109.00	9	136.15	3
52.00	1	82.00	5	110.00	1	146.00	1
52.90	6	91.00	20	115.00	1	147.00	16
55.00	5	92.00	16	117.00	1	148.00	2
65.00	5	93.00	100	119.00	8	161.00	2
65.90	1	94.00	14	120.00	1	189.15	2
67.00	10	95.00	8	121.00	26	204.15	6
68.00	2						



ESPECTRO XLIII

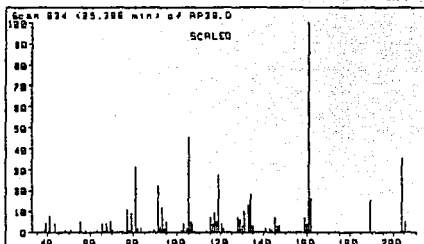
Scan 813 (24.712 min) of AP38.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
39.00	11	69.00	42	106.00	24	134.00	25
40.00	4	70.00	3	107.00	55	135.00	11
40.90	39	71.00	3	108.00	12	143.00	1
41.90	3	74.75	1	109.00	12	145.00	5
42.90	11	77.00	33	115.00	11	146.15	2
43.90	1	78.00	9	116.25	3	147.00	40
44.15	1	79.00	52	117.00	14	148.00	26
44.75	1	80.00	10	118.00	3	149.15	6
51.00	3	81.00	54	119.00	58	159.00	4
52.00	3	82.00	18	120.00	20	160.15	4
52.90	14	83.00	5	121.00	29	161.00	100
53.75	3	89.00	1	122.00	15	162.15	18
54.00	3	91.00	87	123.15	5	163.15	2
55.00	34	92.00	19	127.00	2	175.00	6
57.00	4	93.00	64	128.00	4	176.15	3
57.90	1	94.00	17	129.00	5	183.00	20
59.90	1	95.00	23	130.15	1	190.15	3
64.90	14	96.00	4	131.15	9	204.15	42
66.00	4	103.00	5	132.00	3	205.00	8
67.00	34	105.00	83	133.00	50		
67.90	3						



$\alpha$ -aramadendreno  
C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>

P.M. 204



Isómero del Cadineno

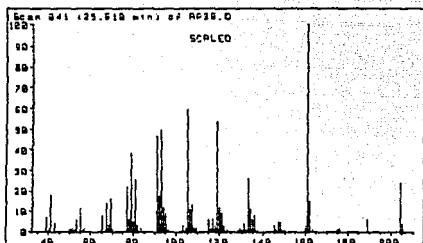
$C_{15}H_{24}$

P.M. 204

ESPECTRO XLIV

Scan 834 (25.386 min) of AP38.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.40	1	70.25	1	105.00	45	134.00	19
39.00	4	76.90	11	106.00	5	135.00	3
40.15	2	77.90	1	106.90	4	140.90	2
40.90	8	83.00	9	113.00	1	143.00	2
43.00	4	81.00	31	115.00	7	144.00	1
48.25	1	82.00	2	116.00	4	145.00	7
50.75	1	83.00	2	117.00	9	146.00	3
55.00	5	88.90	1	118.00	5	147.15	3
57.25	1	91.00	22	119.00	27	159.00	7
62.90	1	92.15	3	120.15	4	160.00	4
65.00	4	93.00	12	121.15	2	161.00	100
66.15	1	94.00	2	128.00	7	162.00	16
67.00	4	95.00	5	129.00	6	189.00	15
67.75	1	102.00	1	130.00	3	204.00	35
69.00	5	103.00	4	131.00	10	205.15	5
70.00	1	104.00	2	133.00	13		



Isómero del Cadineno

$C_{15}H_{24}$

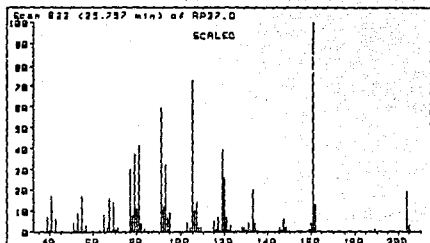
P.M. 204

ESPECTRO XLV

Scan 841 (25.610 min) of AP38.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.90	7	79.00	38	115.00	6	136.15	8
40.15	1	80.00	5	116.00	2	137.00	1
40.90	18	81.00	26	117.00	6	145.00	3
42.90	4	82.00	3	118.00	3	146.00	1
50.00	1	83.00	2	119.00	53	147.00	5
51.00	2	91.00	46	120.00	12	148.00	5
52.00	1	92.00	18	121.00	9	149.00	1
53.00	6	93.00	49	122.00	3	150.15	1
55.00	12	94.00	12	123.15	1	160.00	3
56.00	1	95.00	9	128.00	1	161.00	100
57.00	2	96.15	1	129.00	2	162.00	15
65.00	8	103.00	3	130.00	1	163.15	1
67.00	14	104.00	2	131.00	4	175.00	1
68.00	3	105.00	59	132.00	1	176.15	2
69.00	16	106.00	11	133.00	26	189.15	6
70.00	1	107.00	13	134.00	11	204.15	24
77.00	22	108.00	2	135.15	6	205.15	4
78.00	6	109.00	2				





Isómero del Cadineno

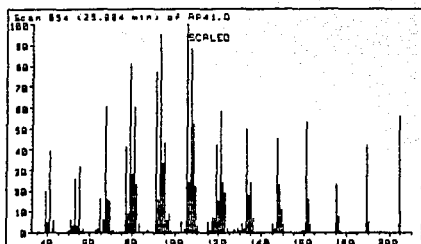
$C_{15}H_{24}$

P.M. 204

ESPECTRO XLVI

Scan 823 (25.757 min) of AP37.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.90	7	70.00	1	106.00	10	131.00	4
40.00	1	71.00	2	107.00	14	132.00	1
40.90	17	76.90	30	108.00	2	133.00	20
42.90	6	78.00	8	109.00	2	134.00	4
50.90	4	79.00	37	114.90	5	135.00	1
51.90	1	80.00	11	116.00	1	145.00	2
52.90	9	81.00	41	117.00	7	146.00	1
53.90	1	82.00	4	118.00	1	147.00	6
54.90	17	83.00	1	119.00	39	148.00	2
55.90	1	91.00	55	120.00	26	159.00	1
56.90	3	92.00	12	121.00	7	160.00	4
62.90	1	93.00	32	122.00	1	161.00	100
64.90	8	94.00	7	123.00	3	162.00	13
66.00	2	95.00	9	128.00	2	189.00	1
67.00	16	103.00	4	129.00	2	204.00	19
68.00	1	104.00	2	130.00	1	205.00	3
69.00	14	105.00	74				



Isómero del Gurjuneno

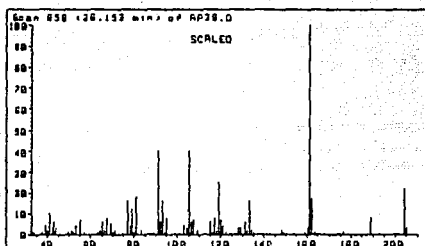
$C_{15}H_{24}$

P.M. 204

ESPECTRO XLVII

Scan 854 (25.994 min) of AP41.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.90	20	71.00	1	107.00	88	134.00	18
39.90	5	77.00	41	108.00	52	135.00	24
40.90	39	78.00	9	109.00	22	136.00	7
42.00	2	79.00	81	110.00	3	145.00	4
42.90	6	80.00	28	115.00	5	146.00	2
50.00	1	81.00	60	116.00	1	147.00	45
50.90	6	82.00	23	117.00	7	148.00	23
51.90	3	83.00	4	118.00	7	149.00	11
52.90	26	86.90	1	119.00	42	150.00	4
54.00	3	91.00	77	120.00	15	159.00	1
55.00	32	92.00	16	121.00	58	160.00	1
55.90	1	93.00	95	122.00	24	161.00	53
56.90	2	94.00	33	123.00	19	162.00	16
62.90	1	95.00	43	124.00	2	163.00	4
63.90	2	96.00	6	127.00	1	175.00	23
64.90	16	97.00	9	127.90	1	176.00	8
65.00	6	98.00	1	129.00	2	177.00	1
67.00	60	103.00	5	129.90	1	189.00	42
68.00	16	104.00	2	131.00	4	190.00	5
69.00	15	105.00	100	132.00	2	204.15	56
70.00	1	105.00	24	133.00	50	205.00	10



Isómero del Cadineno

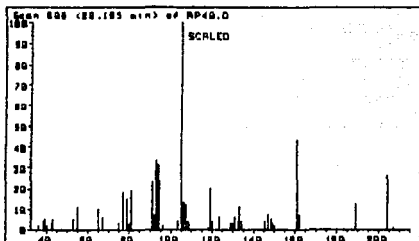
$C_{15}H_{24}$

P.M. 204

ESPECTRO XLVIII

Scan 858 (26.153 min) of AP38.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
33.50	1	65.00	6	95.00	8	131.00	5
37.40	1	66.15	2	103.00	4	132.00	2
38.90	4	67.00	8	104.15	3	133.00	16
39.90	2	69.00	5	105.00	40	134.00	2
40.90	10	70.25	1	106.00	6	135.15	1
42.00	3	71.00	2	107.00	7	148.00	2
42.90	6	77.00	16	109.00	2	149.15	1
43.90	3	78.15	4	114.90	6	159.00	1
49.75	1	79.00	12	115.90	1	160.15	3
50.90	2	80.00	1	117.00	8	161.00	100
51.50	1	81.00	18	118.00	2	162.00	17
51.90	1	83.00	2	119.00	25	163.15	1
53.00	4	89.00	1	120.00	7	176.25	1
55.00	7	91.00	40	121.00	4	189.15	8
57.00	1	92.00	6	122.15	1	204.15	22
63.00	1	93.00	16	128.00	3	205.15	3
64.15	2	93.90	1	129.00	3		



Sesquiterpeno desconocido

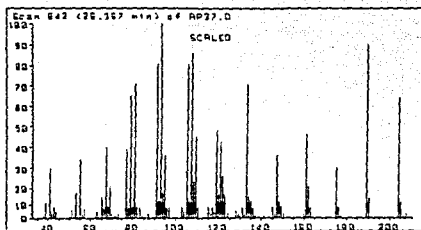
$C_{15}H_{24}$

P.M. 204

ESPECTRO XLIX

Scan 809 (26.195 min) of AP40.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
36.00	2	80.15	3	108.00	4	133.00	11
38.50	4	81.00	19	108.65	2	134.00	4
38.90	5	91.00	23	109.00	3	145.15	4
39.75	2	92.00	7	117.90	1	147.00	7
42.25	3	93.00	33	119.00	20	148.25	5
43.00	5	94.00	31	120.00	4	148.90	3
52.90	5	96.15	2	123.15	6	150.00	2
55.00	11	103.00	4	129.00	3	161.00	43
65.00	10	103.90	4	130.00	3	162.15	7
66.90	6	105.00	100	131.00	6	169.15	12
75.15	3	106.15	13	132.15	4	204.00	26
77.00	18	107.00	12	132.40	4		
79.00	15						



Seqüiterpeno desconocido

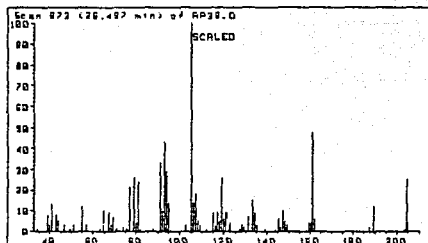
$C_{15}H_{24}$

P.M. 204

ESPECTRO L

Scan 842 (26.367 min) of AP37.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
37.75	1	72.00	1	108.00	23	137.00	1
38.90	13	73.00	2	109.00	45	141.00	1
40.90	30	76.90	33	110.00	5	145.00	5
41.90	2	78.00	8	115.00	6	146.00	2
42.90	8	79.00	65	116.00	2	147.00	36
43.90	3	80.00	9	117.00	8	148.00	11
49.90	1	81.00	71	118.00	3	149.00	9
50.90	4	82.00	9	119.00	48	150.00	2
51.90	3	83.00	6	120.00	17	150.00	2
52.90	18	84.00	1	121.00	43	161.00	46
54.00	1	87.00	2	122.00	26	162.00	21
54.90	34	90.90	81	123.00	17	163.00	6
56.00	2	92.00	14	124.00	2	164.00	1
57.00	4	93.00	100	128.00	3	175.00	30
62.90	3	94.00	18	129.00	2	176.00	8
63.90	1	95.00	36	130.00	1	177.00	1
65.00	16	96.00	7	131.00	7	189.00	90
66.00	5	97.00	5	132.00	2	190.00	15
67.00	40	102.90	5	133.00	71	204.00	64
68.00	9	103.90	3	134.00	16	205.00	11
69.00	21	105.00	81	135.00	14	206.15	1
70.00	3	106.00	14	136.00	5	207.00	2
70.90	2	107.00	86				



Sesquiterpeno desconocido

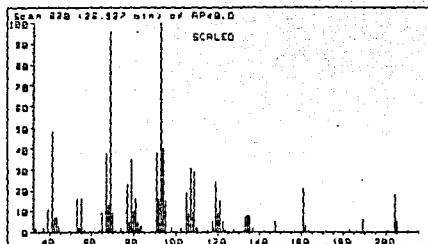
$C_{15}H_{24}$

P.M. 204

ESPECTRO LI

Scan 873 (26.497 min) of AP39.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
33.90	1	74.00	2	109.00	5	134.00	9
39.00	8	75.50	1	109.00	3	135.15	3
39.75	3	75.90	1	112.00	1	138.75	1
41.00	13	76.90	21	115.00	9	143.90	1
42.90	8	79.00	26	116.00	3	145.00	6
43.75	5	80.00	4	116.25	2	146.15	2
46.40	3	81.00	24	117.00	9	147.00	10
49.25	1	81.75	1	118.00	5	148.00	5
49.65	1	87.65	1	119.00	26	149.15	3
50.90	3	91.00	33	120.00	6	159.15	4
55.00	12	92.00	10	121.00	9	160.15	4
57.00	3	93.00	43	122.15	3	161.00	47
63.15	1	94.00	29	123.00	4	162.00	6
64.90	10	95.00	14	127.00	1	187.00	2
67.00	9	96.00	1	128.00	3	189.15	12
67.90	3	103.00	3	129.00	2	203.25	1
68.90	7	105.00	100	131.15	7	204.15	25
70.40	1	106.00	14	133.15	15	205.00	4
71.00	1	107.00	18				



Sesquiterpeno desconocido

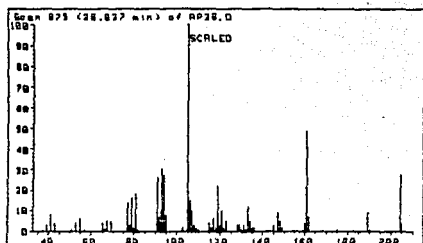
$C_{15}H_{24}$

P.M. 204

ESPECTRO LII

Scan 820 (26.527 min) of AP40.0

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
33.50	2	69.00	95	94.00	40	121.00	15
36.90	2	70.00	9	95.00	15	122.15	5
38.90	11	71.40	1	98.00	2	123.25	1
40.90	48	73.90	2	102.90	2	127.40	1
42.00	7	76.90	23	105.00	19	133.00	7
43.00	7	78.00	5	106.00	9	134.00	8
43.75	3	79.00	35	107.00	31	135.00	9
53.00	16	79.90	10	108.00	9	136.25	2
53.65	2	81.00	16	109.00	29	147.25	5
53.90	2	82.00	5	110.00	2	151.15	21
55.00	16	83.15	2	110.40	2	162.00	3
56.40	1	83.50	2	114.90	1	163.40	1
63.75	1	83.75	3	117.15	5	182.90	1
65.00	9	91.00	39	117.75	2	189.15	6
67.00	38	92.15	16	119.00	24	204.15	18
68.00	13	93.00	100	120.00	9	205.00	5



Sesquiterpeno desconocido

$C_{15}H_{24}$

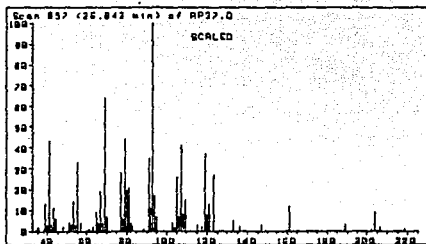
P.M. 204

ESPECTRO LIII

Scan 873 (26.637 min) of AP38.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.90	3	81.00	18	116.00	2	135.00	2
40.90	8	82.00	1	117.00	6	136.00	2
42.90	4	91.00	26	118.00	2	145.00	3
50.90	1	92.00	7	119.00	22	147.00	9
52.90	4	93.00	30	120.00	3	148.00	5
55.00	6	94.00	27	121.00	10	149.00	2
57.00	1	95.00	8	122.00	2	159.00	1
65.00	4	103.00	2	123.00	5	160.00	4
66.00	1	105.00	100	128.00	3	161.00	48
67.00	5	106.00	15	129.00	3	162.00	7
69.00	5	107.00	10	130.00	1	175.15	1
77.00	14	109.00	3	131.00	3	189.15	9
78.00	3	109.00	2	132.00	1	190.15	1
79.00	16	110.00	1	133.00	12	204.15	27
80.00	2	115.00	4	134.00	5	205.00	4





Sesquiterpeno desconocido

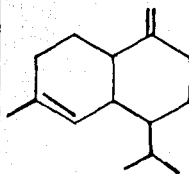
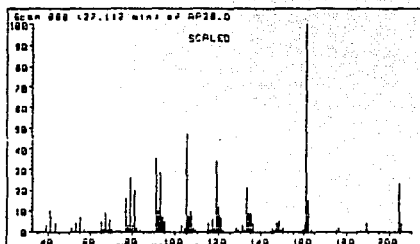
$C_{15}H_{24}$

P.M. 204

ESPECTRO LIV

Scan 857 (26.843 min) of AP37.0

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
34.15	1	55.00	33	82.00	4	115.00	3
34.90	2	56.90	4	82.90	2	117.00	2
35.50	1	50.90	1	88.40	1	119.00	37
38.15	1	62.90	2	91.00	35	120.00	8
39.00	13	64.90	9	91.90	11	121.00	13
39.90	3	66.00	4	93.00	100	123.00	27
40.90	43	66.90	19	94.00	17	133.00	5
41.75	3	68.00	4	95.00	7	136.00	2
43.00	11	69.00	64	103.00	4	147.00	3
43.90	6	70.00	7	104.15	2	161.00	12
47.65	2	76.90	28	105.00	26	189.00	3
50.90	4	77.90	6	106.00	7	202.15	1
51.90	3	79.00	44	107.00	41	204.15	9
52.90	14	79.90	20	108.00	8	206.90	2
54.00	3	81.00	21	109.00	15	218.90	1



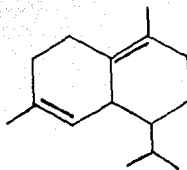
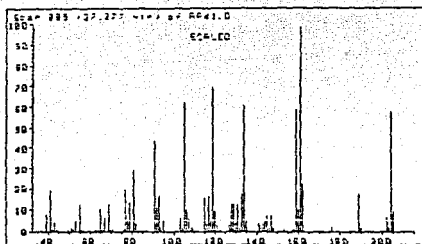
$\delta$  -Cadineno  
 $C_{15}H_{24}$

ESPECTRO LV

P.M. 204

Scan 888 (27.112 min) of AP38.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.00	3	80.00	3	115.00	4	145.00	2
40.00	10	81.00	20	116.00	1	146.15	1
43.00	4	82.00	2	117.00	6	147.00	4
50.00	2	83.00	1	118.00	2	148.00	5
53.00	4	91.00	35	119.00	34	149.00	1
55.00	7	92.00	10	120.00	12	150.00	2
57.00	1	93.00	28	121.00	7	159.15	1
65.00	5	94.00	7	122.00	1	160.15	3
66.00	1	95.00	5	128.00	2	161.00	100
67.00	9	103.00	3	129.00	1	162.00	15
68.00	1	104.00	2	131.00	3	163.15	1
69.00	6	105.00	47	132.00	1	175.15	1
70.00	1	106.00	9	133.00	21	176.00	2
77.00	16	107.00	10	134.00	9	189.15	4
77.00	3	108.00	2	135.00	9	204.15	23
79.00	26	109.00	1	136.00	4	205.15	4



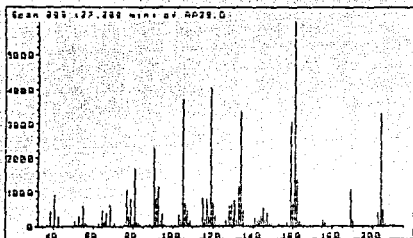
$\delta$ -Cadineno

$C_{15}H_{24}$

P.M. 204

Scan 895 (27.277 min) of AP41.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.90	9	76.00	1	109.00	2	143.00	4
40.90	19	77.00	19	115.00	15	144.00	5
41.90	1	77.90	5	115.90	4	145.00	7
42.90	4	78.90	13	117.00	16	145.00	2
43.90	1	80.00	1	118.00	5	147.00	7
49.65	1	81.00	29	119.00	69	149.00	2
51.00	2	82.00	4	120.00	9	152.00	1
51.90	1	83.00	1	121.00	3	157.00	1
53.00	5	87.15	1	122.15	1	159.15	1
55.00	12	91.00	43	127.00	3	159.00	52
55.90	1	92.00	11	128.00	12	160.00	13
56.90	1	93.00	16	129.00	12	161.00	22
63.00	1	93.90	2	130.00	4	162.00	22
63.90	1	95.00	5	131.00	12	175.00	2
64.90	10	103.00	6	132.00	2	185.00	1
66.00	1	104.00	2	133.00	17	190.00	2
67.00	6	105.00	62	134.00	63	202.00	6
68.00	12	106.00	13	135.00	5	207.00	2
70.00	1	107.00	6	141.00	4	204.00	57
70.90	1	108.15	1	142.00	3	205.00	9



Isómero del Cadineno

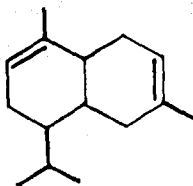
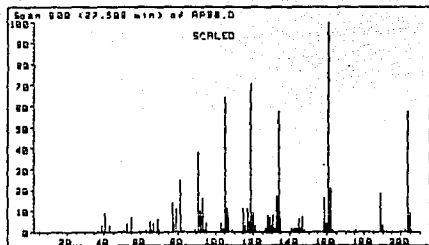
$C_{15}H_{24}$

P.M. 204

ESPECTRO LVII

Scan 899 (27.289 min) of AP35.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
34.65	35	79.80	100	116.00	213	146.15	163
37.00	27	81.00	1671	117.00	766	147.00	395
38.90	424	82.00	144	118.00	333	148.00	96
40.90	873	83.00	112	119.00	4016	149.15	75
43.00	283	84.40	43	120.00	677	152.00	49
50.90	130	89.00	62	121.00	335	157.00	99
51.90	40	91.00	2299	121.90	57	159.00	3048
53.00	296	92.00	794	122.90	40	160.00	648
53.90	68	93.00	1115	126.90	185	161.00	5931
55.00	546	94.00	132	128.00	547	162.00	1331
56.00	72	95.00	342	129.00	627	163.15	133
57.15	64	96.15	65	130.00	206	164.00	65
63.00	95	101.00	33	131.00	724	175.15	175
65.00	449	103.00	333	132.00	174	176.15	117
65.90	92	104.00	159	133.00	1123	179.90	31
66.25	109	105.00	3702	134.00	3345	189.15	1064
67.00	373	106.00	639	135.00	422	190.00	142
69.00	601	107.00	430	140.15	29	202.15	344
71.00	77	108.00	47	140.90	257	203.15	133
76.00	53	108.40	51	142.00	171	204.15	3279
76.90	1033	109.00	128	143.00	202	205.00	479
78.00	287	111.90	30	144.00	305	206.15	76
79.00	778	115.00	803	145.00	496		



Cadina-3,9-dieno

$C_{15}H_{24}$

P.M. 204

Scan 900 (27.509 min) of AP38.0

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.90	3	82.00	2	118.00	5	145.00	5
40.90	9	83.00	1	119.00	71	146.00	2
42.90	3	88.90	1	120.00	9	147.00	7
51.00	1	91.00	38	121.00	3	148.00	1
52.90	4	92.00	10	127.00	2	159.00	16
55.00	7	93.00	16	128.00	8	160.00	4
62.90	1	94.00	1	129.00	7	161.00	100
65.00	5	95.00	4	130.00	3	162.00	21
66.00	1	103.00	4	131.00	8	163.15	1
67.00	4	104.00	2	132.00	2	175.15	1
69.00	6	105.00	64	133.00	17	176.15	1
70.00	1	106.00	11	134.00	57	189.15	18
77.00	14	107.00	6	135.00	6	190.15	3
78.00	4	109.00	1	141.00	2	202.15	1
79.00	11	115.00	11	142.00	1	204.15	57
80.00	1	116.00	3	143.00	2	205.15	9
81.00	25	117.00	11	144.00	2		

**RESULTADOS DE LA COMPARACION DE LA COLUMNA CAPILAR  
CONTRA COLUMNA CAPILAR DE CALIBRE GRANDE (Megabore)**

El uso de columnas capilares en el análisis de muestras tan complejas como ~~lo~~ son los aceites esenciales es realmente una necesidad tecnológica, sobre todo si se compara la resolución en función a la anchura del pico cromatográfico (cromatograma #2) que es de segundos, con los obtenidos al usar la columna capilar de calibre grande (Megabore) en el cromatograma # 6 cuyos valores llegan a ser de minutos.

Es notable en éste caso comparar el tiempo de análisis, ya que el uso de columnas capilares toma alrededor de treinta minutos el poderlo realizar; en contraposición a la columna capilar de calibre grande, cuyo tiempo de análisis fué excesivamente grande (alrededor de cuatro horas).

Aunque la columna capilar de calibre grande poseía una fase estacionaria más selectiva que la capilar, la resolución no se mejoró debido a la diferencia tan marcada con respecto a la eficiencia (número de platos teóricos). La columna capilar de calibre grande presentó una mayor capacidad de muestra, pero debido a su baja eficiencia, fué una ventaja que no se le pudo sacar provecho.

Es importante señalar que al comparar el cromatograma #4 (cuya presentación era una resina) con los restantes cromatogramas, se encuentran zonas que corresponden a grupos de compuestos afines a los cromatogramas 1, 2, 3 y 5, existiendo una

diferencia notable en la aparición de compuestos de alto peso molecular (intervalo del tiempo de retención entre cuarenta y cincuenta minutos) que no aparecen en las otras muestras, por lo que se concluye que la cromatografía de gases es una técnica idónea para discernir el origen de extracción de los aceites, ya que sólo aparecen éstos compuestos cuando la presentación comercial es en forma de pasta, lo que involucra otro procedimiento de extracción diferente al de arrastre con vapor.

#### CORRELACION DE LA COMPOSICION QUIMICA CON LAS PROPIEDADES ORGANOLEPTICAS

Las propiedades organolépticas se dividirán en dos partes. La primera relacionada al aroma y la segunda al sabor del aceite esencial.

Los aceites que presentaron un aroma agradable, fuerte penetrante y que causaban sensaciones placenteras, muy solicitados en la industria de los perfumes, fueron las muestras cuyas claves de trabajo eran AP38 y AP39. Las muestras AP37, AP40 y AP41 difieren mucho de la calidad del aroma. Los compuestos asociados al aroma y que relacionamos al estudiar los cromatogramas son la fracción más ligera que corresponde a los monoterpenos ( $C_{10}H_{16}$ ). Lo que es importante señalar es que existen variaciones en lo que se refiere a la composición de éstos compuestos en las diferentes muestras, por lo que se concluye que el aroma asociado a la pimienta negra es un conjunto específico de compuestos con propiedades aromáticas, los cuales serán responsables de la

fragancia del aceite y no dependerá de la presencia de sólo un compuesto.

Con lo que respecta al sabor, se encontró que había notables diferencias, sobre todo en la muestra cuyo origen era en forma de pasta, ya que su sabor era picante y prolongado (muestra AP 40). La muestra AP 38 carecía de un sabor definido y las demás muestras poseían sabores afines.

Se encontró que el compuesto #37 está íntimamente relacionado con el sabor, pero al igual que el aroma, el sabor de la pimienta negra debe ser el efecto de una mezcla compleja de compuestos; aunque está reportado que el principal responsable del sabor picante de la pimienta negra es la piperina ( $C_{17}H_{19}NO_3$ ) compuesto sólo encontrado en la fracción más pesada de la resina (muestra AP 40).



## INTERPRETACION DE LOS ESPECTROS

El estudio de aceites esenciales utilizando CG-EM es una herramienta indispensable en la caracterización de éstos productos naturales.

En los cromatogramas se pueden distinguir secciones que agrupan a compuestos de estructura semejante, que constituyen a los aceites esenciales, como son los monoterpenos ( $C_{10}H_{16}$  P.M.=136), monoterpenos oxigenados ( $C_{10}H_{16}O$  P.M.=152), sesquiterpenos ( $C_{15}H_{24}$  P.M.=204), sesquiterpenos oxigenados ( $C_{15}H_{24}O$  P.M.=220) y compuestos de alto peso molecular, que se presentaron en aquellas muestras cuya presentación comercial era en forma de pastas o resinas, lo que involucra otro tipo de extracción diferente al arrastre con vapor o los métodos clásicos de producción de aceites esenciales.

Para facilitar la interpretación, se estudiaron los grupos de compuestos cuya estructura era semejante por separado, encontrándose patrones comunes en la fragmentación, por lo que se generalizará en los casos pertinentes.

## Monoterpenos $C_{10}H_{16}$

Es la fracción más ligera y constituye una parte importante de los aceites esenciales, ya que son ellos los responsables del aroma del aceite esencial.

Lo característico en el espectro de masas de ésta fracción, es la presencia del ion  $m/z=93$  como pico base del espectro, lo que significa una alta estabilidad para dicho ion, lo que permite establecer una estructura estable para él. Djerassi y colaboradores [23] reportan que dicho ion se forma tanto a partir del ion molecular  $M^+$  como del ion  $M^+-15$ ; la presencia de iones metaestables corroboran este mecanismo de fragmentación.

Cuando se obtienen los espectros de masas de terpenos isoméricos en las mismas condiciones, generalmente éstos son muy similares, aún así exhiben pequeñas, pero significativas diferencias en la intensidad relativa de las señales. Estas diferencias se acentúan al disminuir la temperatura de la fuente de ionización, así como el voltaje de ionización, siendo esto un elemento útil para la asignación de estructuras.

Otra característica importante en éstos espectros es la presencia del ion  $m/z=91$ , que se forma a partir del ion  $m/z=93$ . Esta señal a  $m/z=91$  puede ser atribuida al ion tropilium [23].

Ya que es sólo el ion  $m/z=93$  quien podrá generar al ion  $m/z=91$ , la diferencia en sus relaciones de intensidad para cada compuesto será una evidencia de la influencia que tiene la estructura original del monoterpeno. Es por ello que se determinó un cociente entre las intensidades relativas del ion  $m/z=91$  y

del ion  $m/z=93$  ( $I_{91}/I_{93}$ ) para cada espectro encontrándose que existían cuatro valores diferentes, lo que involucra cuatro mecanismos diferentes para la formación de dicha estructura, y a su vez permitió conformar cuatro grupos con características afines.

Espectro	$I_{91}/I_{93}$	Grupo
I	0.49	2
II	0.45	2
III	0.55	1
IV	0.34	3
V	0.54	1
VI	0.40	3
VII	0.34	3
VIII	0.23	4
IX	0.21	4
X	0.59	1
XI	0.46	2
XII	0.55	1
XIV	0.34	3
XV	0.38	3
XVI	0.45	2
XVII	0.50	2
XVIII	0.54	1

Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4
$\bar{X} = 0.55$	$\bar{X} = 0.47$	$\bar{X} = 0.36$	$\bar{X} = 0.22$
$\sigma = 0.021$	$\sigma = 0.023$	$\sigma = 0.028$	$\sigma = 0.014$

Para cada grupo se compararon las desviaciones estándares, encontrándose que eran iguales, sin embargo las medias eran diferentes, lo que permite afirmar que provienen de una población distinta.

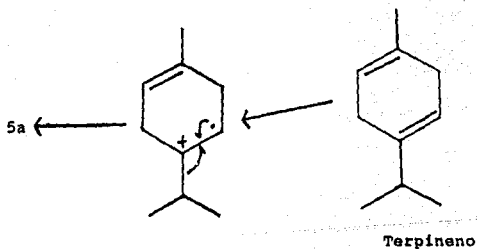
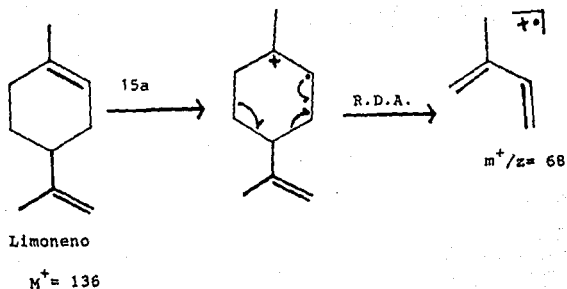
Así, un monoterpeno cíclico generará un ion  $m/z=91$  intenso ya que requerirá de menor energía (y tiempo) para formar al ion *tropilium*, no así un monoterpeno abierto, lo que se confirma con una relación  $I_{91}/I_{93}$  menor ya que ésta estructura tendrá mayor dificultad en formar un ciclo y/o perder hidrógeno y así generar el ion  $m/z=91$ .

Los monoterpenos bicíclicos presentan valores intermedios en el cociente de intensidades  $I_{91}/I_{93}$ , de los dos grupos anteriormente citados, lo que es consecuente con lo propuesto.

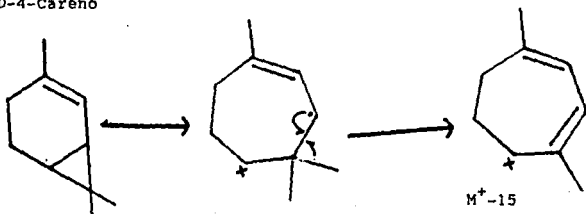
Generalizando:

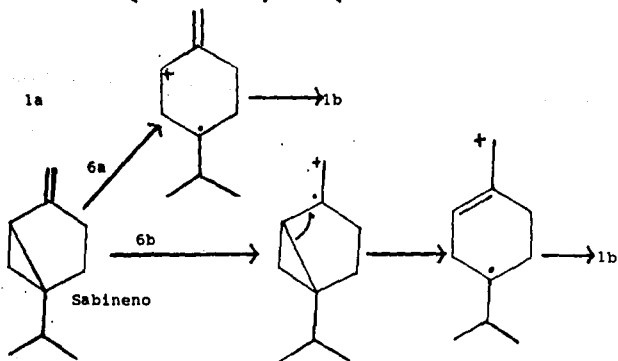
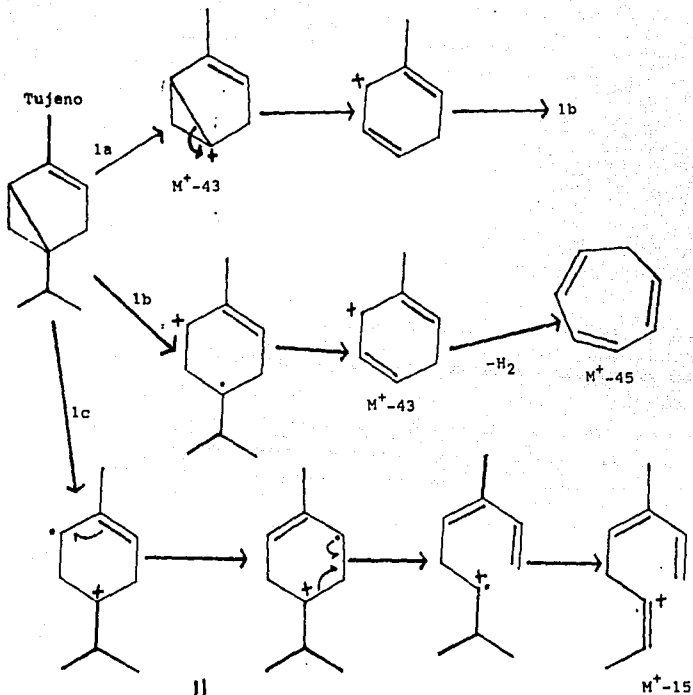
- Los monoterpenos presentan un ion  $m/z=91$  y  $m/z=93$  importante y su relación dependerá de su estructura, permitiendo discernir entre cíclicos y abiertos (mecanismo 1).
- Se encuentra una pérdida sistemática de M-15 y M-43 provocada por la ionización de una doble ligadura en la molécula (mecanismo 4).
- La presencia de metilos alílicos provoca una pérdida de M-15 importante, que conduce a un valor intenso del ion  $m/z=121$ .
- En los monoterpenos bicíclicos, la ruptura preferencial será en el enlace más tensionado, que generalmente es el más expuesto.
- Sólo el Limoneno presenta una fragmentación del tipo Retro

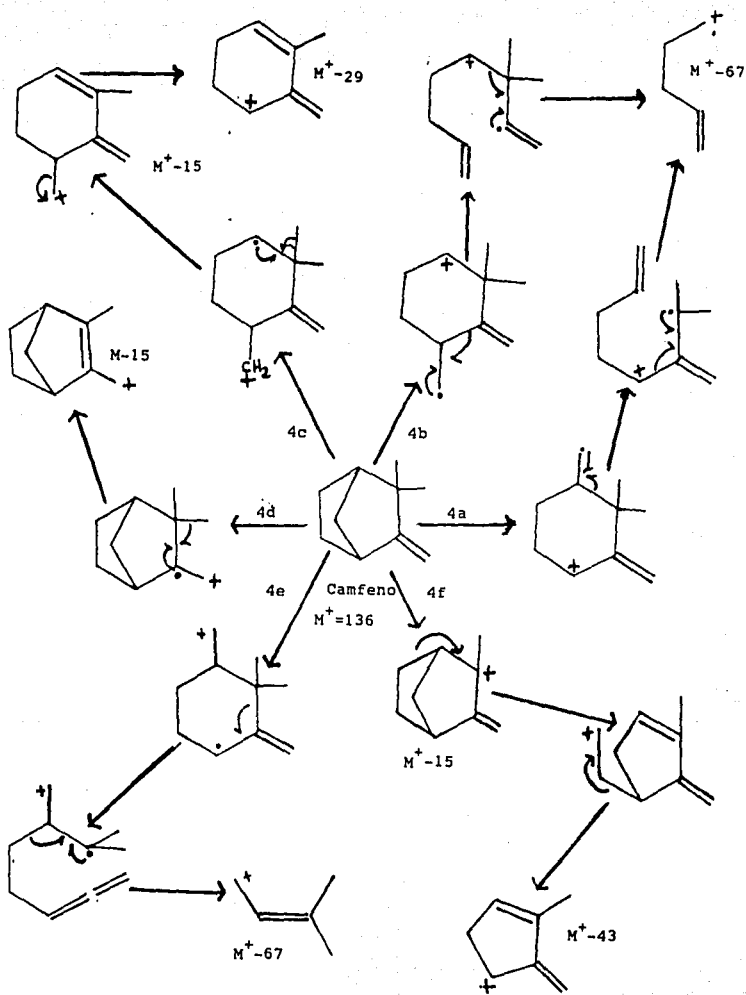
Diels-Alder importante, por lo que su identificación en EM es sumamente sencilla (mecanismo 15).

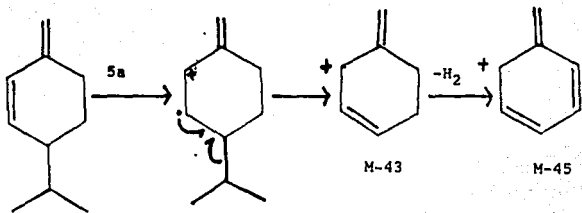


D-4-Careno



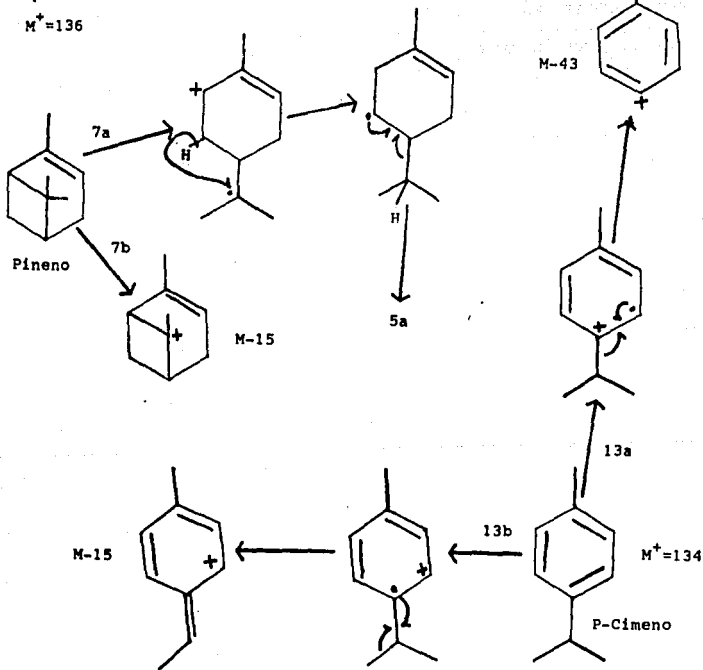




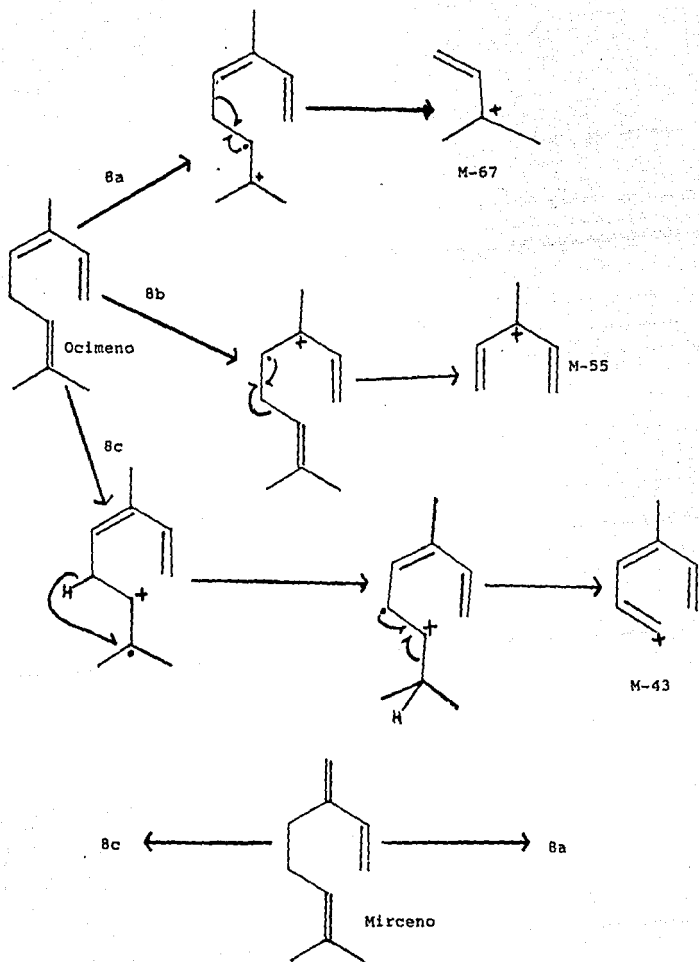


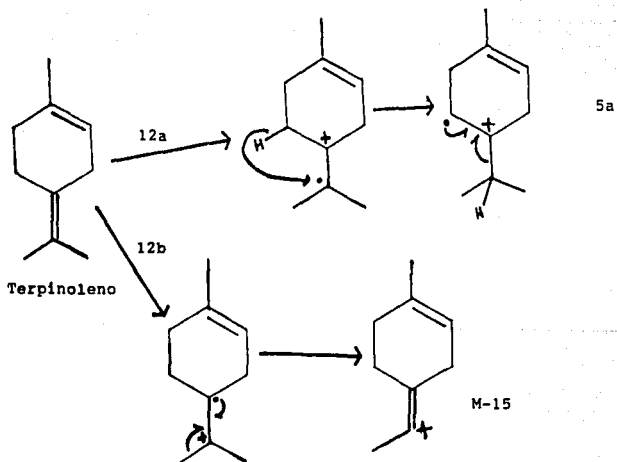
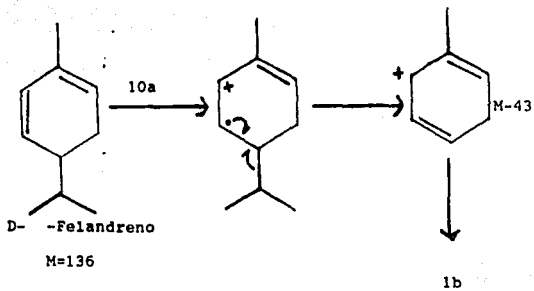
L- $\delta$ -Felandreno

$M^+ = 136$









## Monoterpenos oxigenados $C_{10}H_{16}O$

Estos compuestos son de gran importancia comercial, ya que los aceites ricos en éstos componentes tienen mayor demanda, existiendo procedimientos industriales para aumentar la concentración de compuestos oxigenados [3].

El análisis de sus espectros de masas, muestra similitudes con los monoterpenos antes estudiados, las diferencias se deben a la incorporación de un oxígeno que determinará el sitio de fragmentación, por lo que trabajo de interpretación se verá facilitado.

En el espectro XIX perteneciente a ésta fracción, presenta un cociente  $I_{91}/I_{93}$  pequeño, por lo que se propone una estructura abierta para el monoterpeno oxigenado, del tipo del linalool.

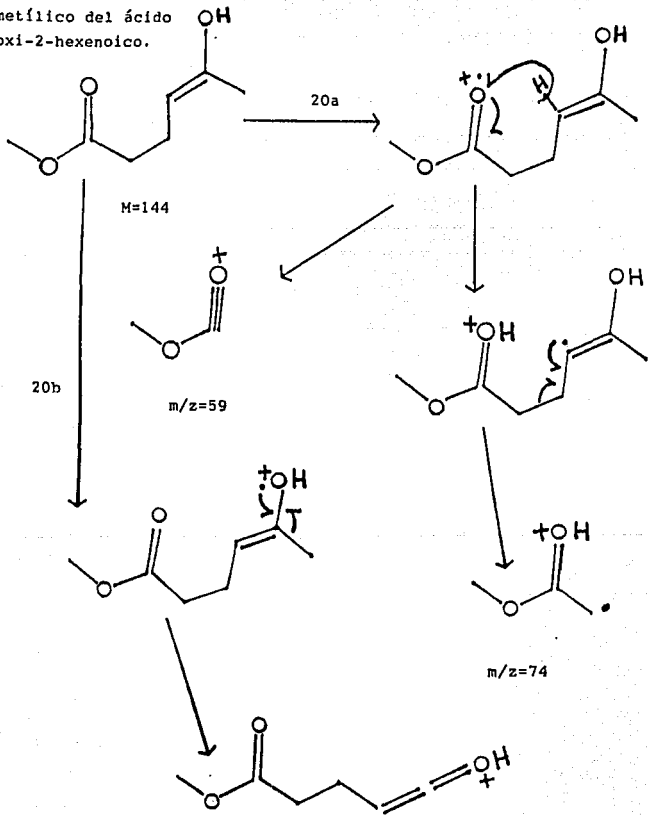
La presencia de los iones  $m/z=74$  (pico base) y  $m/z=87$  en el espectro XX se explican debido a que se trata de un éster metílico de un ácido graso, el cual presenta un rearrreglo de tipo Mc Lafferty (mecanismo 20).

En los espectros del XXI al XXVII es notoria la influencia del oxígeno en la fragmentación de la molécula, a pesar de la competencia que genera una insaturación conjugada por la posibilidad de formar varias estructura canónicas. Un ejemplo de éste efecto lo tenemos cuando se compara el espectro XXII del  $\alpha$ -terpineol con el espectro XXIII del  $\alpha$ -L-Felandrenol, en donde la estructura iónica más estable que corresponde al pico base del espectro, es diferente en ambos, a pesar que la estructura

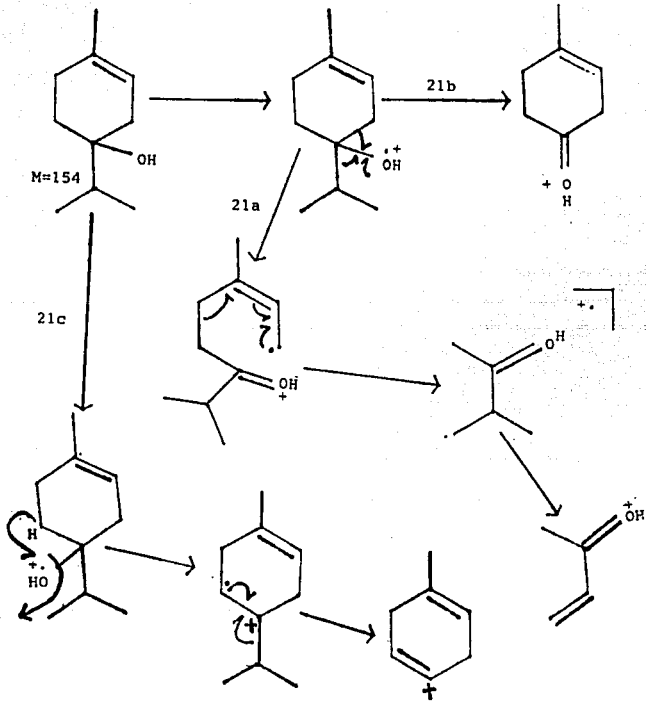
original difiere tan sólo por una insaturación.

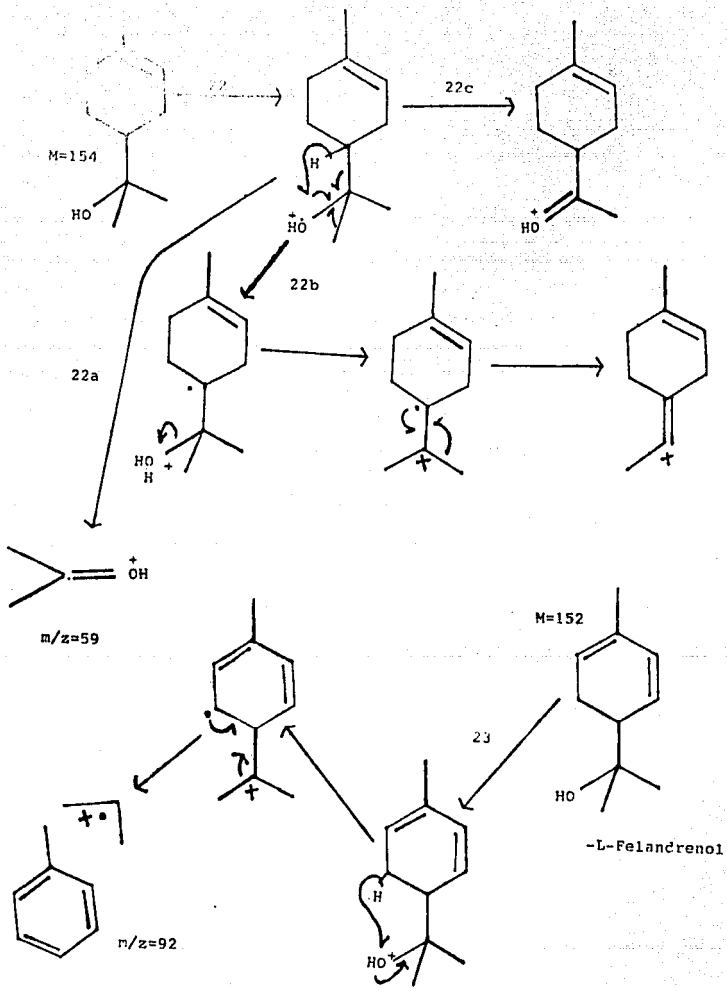
En el caso del Carvacrol (espectro XXVII) es el sistema aromático el que promueve la fragmentación.

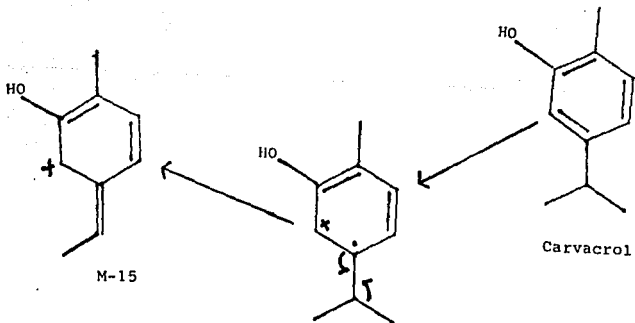
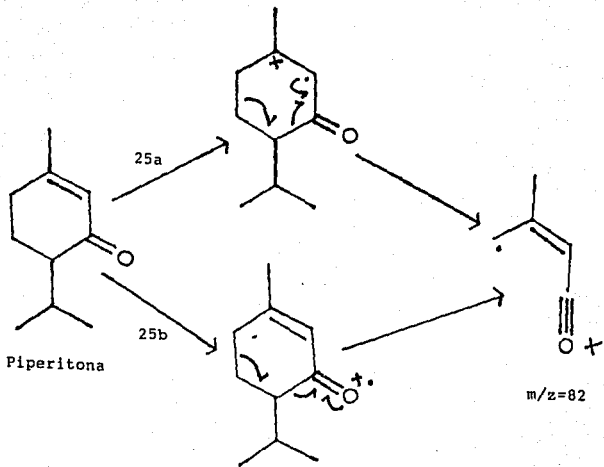
ster metílico del ácido  
hidroxi-2-hexenoico.



Terpinen-4-ol







## Sesquiterpenos $C_{15}H_{24}$

Esta parte de los aceites esenciales generalmente corresponde a la fracción mayoritaria, cuya fórmula mínima es  $C_{15}H_{24}$ . Esta fracción está relacionada a las características de sabor del aceite, como se verá más adelante.

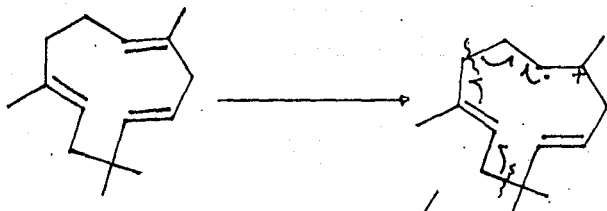
La identificación estructural de dichos compuestos se dificulta debido a la gran variedad de formas isoméricas, careciendo de un patrón definido como el presentado en la fracción de los monoterpenos. Aún así, se presentaron comportamientos afines.

- En estructuras de anillos fusionados del tipo del cadineno (espectro XXXVI), la pérdida de un isopropilo es generalizada, derivando en una estructura muy estable, que por lo general conduce al pico base del espectro.
- La ionización de las dobles ligaduras endocíclicas es preferente sobre las exo, y serán éstas las que promuevan la fragmentación.
- Existen moléculas del tipo del *Humuleno* (espectro XLII) que al fragmentarse darán monoterpenos abiertos (del tipo del *mirceno*) los cuales tendrán como pico base del espectro al  $m/z=93$ , generando una razón  $I_{91}/I_{93}$  esperada.
- Aquellas moléculas que no poseen sistemas conjugados o anillos fusionados, se fragmentan en forma equivalente a los hidrocarburos, lo que se podrá distinguir en el espectro.
- Los enlaces más tensionados en estructuras bicíclicas serán



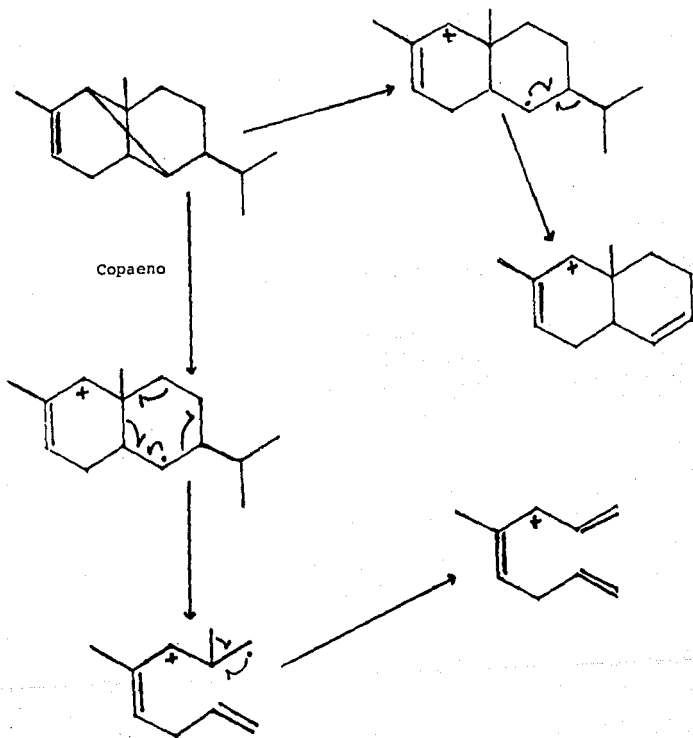
aquellos que se ionicen preferentemente, por lo que serán éstos los que promoverán la fragmentación ( $\alpha$ -Copaeno espectro XXXIII).

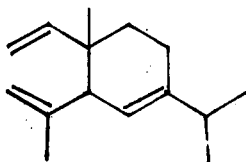
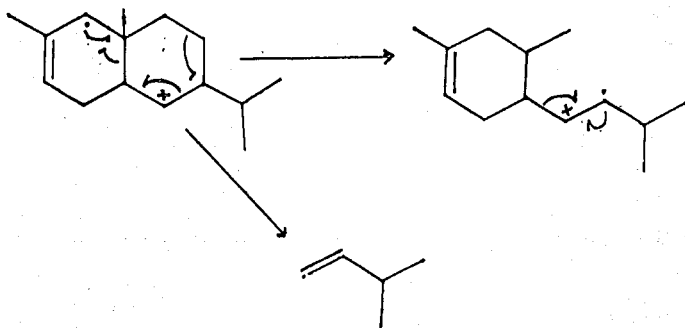
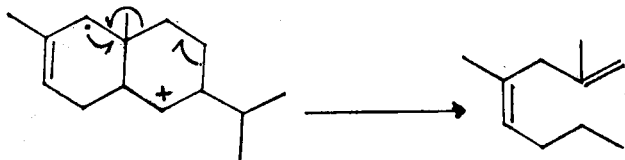
- Al igual que en los monoterpenos, la existencia de metilos alílicos genera una señal M-15 apreciable, pero no tan maracada debido al gran número de mecanismos involucrados en la fragmentación.



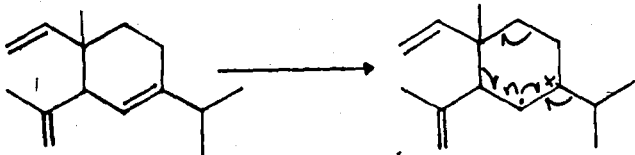
Humuleno  
Espectro XLI  
P.M. 204

Fragmentación pa-  
recida a los mono-  
terpenos abiertos

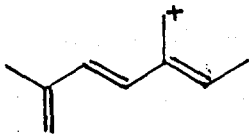
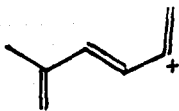
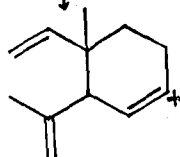
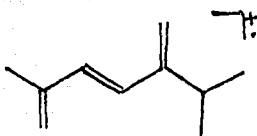


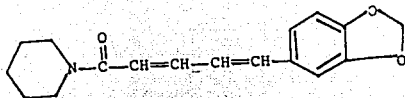
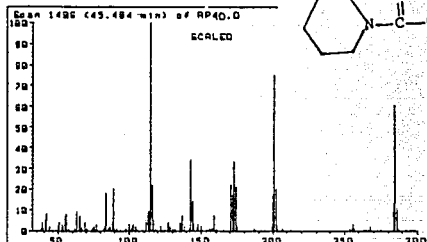


Elemeno



Elemeno





Piperina

$C_{17}H_{19}NO_3$

Compuesto relacionado al sabor

Scan 1406 (45.484 min) of AP40.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
37.80	1	82.00	1	118.15	1	160.00	1
38.95	4	83.00	2	122.00	2	171.00	22
39.80	1	84.00	18	127.00	4	172.00	17
40.95	5	85.15	1	127.90	1	173.00	33
41.95	8	86.00	1	128.15	1	174.00	21
43.80	2	87.00	2	129.00	2	175.00	2
49.95	2	88.00	4	130.15	1	187.05	1
50.95	4	89.00	20	131.25	1	199.05	2
53.05	3	90.00	1	135.00	4	200.05	17
53.80	2	91.00	1	136.15	3	201.05	75
55.05	7	98.00	1	137.00	7	202.05	20
55.95	8	99.90	3	138.00	2	203.05	2
57.20	1	101.15	1	142.25	1	207.05	1
62.00	1	102.15	2	143.20	34	254.05	1
63.00	9	103.00	3	144.00	14	255.20	1
65.00	7	104.00	2	145.00	3	256.05	3
67.15	2	105.15	1	147.15	1	257.05	1
69.00	4	112.00	5	148.00	3	268.05	2
70.15	1	113.00	9	150.15	2	284.05	13
74.00	1	114.00	9	156.00	1	285.05	60
75.00	1	115.00	100	157.15	1	286.20	11
75.90	2	116.00	22	158.00	1	287.20	1
77.00	3	117.15	5	159.00	7		

## CONCLUSIONES

Al revisar los cromatogramas se puede determinar el origen de las muestras, pudiendo discernir entre pastas y aceites obtenidos por arrastre de vapor.

El uso de columnas capilares en mezclas tan complejas como lo son los aceites esenciales se convierte en una necesidad tecnológica, debido a su capacidad de separación de compuestos tan afines, la limitante en éste caso sigue siendo la identificación absoluta de los componentes de la mezcla; ésta limitante estará en función al detector utilizado; en éste caso el espectrómetro de masas es una espectroscopía poco adecuada para la elucidación y diferenciación de isómeros, situación que se presentó en la caracterización del aceite esencial, sin embargo, la correlación encontrada al realizar el cociente de las intensidades de los iones cuya masa era 93 y 91 nos pudo servir para la diferenciación de los monoterpenos, pudiéndolos agrupar en monoterpenos cíclicos, abiertos o bicíclicos. Esta correlación no está citada en ninguna de las revistas o libros consultados para la elucidación de estructuras, por lo que se considera un resultado relevante de ésta tesis, aunado a que es coherente con lo propuesto en la teoría de fragmentación y es reforzado al estudiar la fragmentación de los sesquiterpenos del tipo del humuleno, los cuales al fragmentarse generarán moléculas iguales a los monoterpenos abiertos, conservando la misma correlación al realizar el cociente, al igual que fué el criterio para designar

la estructura del linalool al monoterpeno oxigenado cuyo espectro era el XIX. Sin embargo el trabajo de asignación de estructuras de isómeros fué bastante engorroso, demostrabdo al limitante de nuestro detector.

Por lo anterior, aunque se reconoce que el sistema acoplado CG/EM es una poderosísima metodología analítica, las características de la muestra nos limitan al uso de estándares de referencia (o uso de índices de retención) para llevar a cabo una identificación y cuantificación absoluta de los componentes de la mezcla; aunque la dificultad de conseguir la mayoría de los estándares resulta evidente.

El desarrollo de sistemas acoplados que incorporan multidetectores (GC/EM/FTIR) es una nueva herramienta para abordar éstos problemas, pues en algunos casos el uso de dos espectroscopías es suficiente para la identificación de un componente, aunado al uso de sistemas de cómputo con bibliotecas de referencia.

Aunque se demostró que las columnas capilares poseen una capacidad de separación excelente, existieron picos mal resueltos que son evidentes en los cromatogramas. En éste tipo de mezclas es forzoso el uso de una fase estacionaria de mayor selectividad, para obtener una mayor resolución.

Es decir que para poder abordar el problema de caracterizar un aceite esencial, es preciso aumentar la resolución, relacionada principalmente por la eficiencia y selectividad de la columna cromatográfica, que traerá como consecuencia un aumento en la cantidad de información (mayor número de componentes) y a la vez,

el uso de sistemas multidimensionales, detectores selectivos y sistemas acoplados mejorarán la calidad de la información.

La correlación de los componentes de la mezcla a las propiedades organolépticas siempre será un parámetro subjetivo, aunque resultó muy concluyente, debido a lo excluyente de las muestras.



## BIBLIOGRAFIA

- 1) Dubois-Jallais, D., Marie Claire en español, 4 (1990) 90
- 2) Encyclopaedia Britannica. Micropaedia Vol 2 1985 pp 257
- 3) Guenther, E. *The essential oils*, D. Van Nostrand Co. Inc. Vol. I, II and IV, 3th edition 1961.
- 4) Temelli, F.; O'Connell, J.P.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 618-624
- 5) a) Poole, F. C. and Schuette, S. A. *Contemporary practice of Chromatography*, Elsevier, Amsterdam, 1984.  
b) Mc Nair, H.M., and Bonelli, E.J., *Basic Gas Chromatography*, Varian 1969.
- 6) Grob, Konrad; *Classical split and splitless injection in capillary GC*. *Chromatography Methods*, Huethig N.Y. 1988.
- 7) Sandra, P. and Bicchi, C. *Capillary Gas Chromatography in essential oil analysis*. *Chromatography Methods*. Huethig N.Y. 1987.
- 8) F. W. Mc Lafferty, *Interpretación de los espectros de masas*, Ed. Reverté, 1960.
- 9) Mc Fadden, W. *Techniques of combined Gas Chromatography/Mass Spectrometry: Applications in Organic Analysis*. John Wiley and Sons (1973) 157-213
- 10) Gordon M. Message, *Practical aspects of Chromatography-Mass Spectrometry*, John Wiley and Son 1984.
- 11) Shrader, S.R., *Introduction Mass Spectrometry*. Allyn and Bacon Inc. Boston 1971 pp 53-132.

- 12) Knefler, R.; Ransperger, C.H.; JACS 49 (7) 1927, 1617-1629.
- 13) Howe, I.; Williams, D.H.; JACS, 90 (20) 1968.
- 14) Mc Lafferty, F.W.; Wachs, T; Lifshitz, Ch.; JACS 92 (23) 1970
- 15) Harrison, A. G.; Finney, C.D., Organic Mass Spectrometry, 5  
1971, 1313-20.
- 16) Williams, D.H.; Beynon, J.H.; Organic Mass Spectrometry 11  
1976 103-116
- 17) Karni, M.; Mandelbaum, A. Organic Mass Spectrometry 15 (2)  
1980 pp 53-63.
- 18) Thomas, A.F.; Willhain, B.; Helvetica Chimica Acta 47 (56)  
1964 475-487.
- 19) Devon, T.K.; Scott, A.I.; *Handbook of Naturally occurring  
compounds*, Vol II Terpenos, Academic Press Inc, N.Y. 1972.
- 20) Waller, G; *Biochemical applications of mass spectrometry*,  
John Wiley and Son, (1971) 352-360.
- 21) Mc Lafferty, F.W.; *Mass Spectral correlations*, Advances in  
chemistry series 40 Washington 1963.
- 22) Masada, Y. *Analysis of Essential Oils by Gas Chromatography  
and Mass Spectrometry*, John Wiley and Son, 1976.
- 23) Budzikiewicz, H.; Djerassi, C. et al, *Structure elucidation  
of Natural products by Mass Spectrometry*. Vol II, Sn  
Francisco 1964.