

อนุพันธ์ซีฟเบสอินดิโกเพื่อใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันเชื้อเพลิง

นางสาวสุชีรา โหมตศิริ



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR) are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2558

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SCHIFF BASE INDIGO DERIVATIVES AS PETROLEUM MARKER

Miss Sucheera Modsiri



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2015

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

อนุพันธ์ซีฟเบสอินดิโกเพื่อใช้เป็นสารทำเครื่องหมาย
สำหรับน้ำมันเชื้อเพลิง

โดย

นางสาวสุชีรา โหมตศิริ

สาขาวิชา

ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร.พัชณิดา ธรรมรงค์กิจ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(รองศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวงนิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรินทร์ ขวศิริ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร.พัชณิดา ธรรมรงค์กิจ)

..... กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.นवलพรรณ จันทศิริ)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นันทินต์ วานิชชีวะ)

สุชีรา โหมตศิริ : อนุพันธ์ชิฟเบสอินดิโกเพื่อใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันเชื้อเพลิง (SCHIFF BASE INDIGO DERIVATIVES AS PETROLEUM MARKER) อ.ที่ปรึกษา วิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร.พัชณิตา ธรรมรงค์กิจ, 65 หน้า.

งานวิจัยนี้แสดงการสังเคราะห์อนุพันธ์ของอินดิโก 2 ชนิด คือ (2E,3E,3'E)-N³,N^{3'}-bis(4-(ออกทิลออกซี)ฟีนิล)-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-3,3'-ไดอิมีน และ (2E,3'E)-3'-((4-(ออกทิลออกซี)ฟีนิล)อิมิโน)-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-3-โอน จากปฏิกิริยาควบนระหว่างอินดิโก และ 4-ออกทิลออกซีแอนิลีน โดยใช้โบรมเบนซีนเป็นตัวทำละลาย ภายใต้ภาวะที่มีไทเทเนียม(IV)เตตระคลอไรด์และ 1,4-ไดเอซาไปไซโคล(2.2.2)ออกเทน โดยสารที่สังเคราะห์ได้สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ได้ด้วยเทคนิคโปรตอนและคาร์บอน-13 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี แมสสเปกโตรเมทรี และอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี สารประกอบที่สังเคราะห์ได้สามารถละลายได้ในน้ำมันดีเซล น้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 และในตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น ไดคลอโรมีเทน เฮกเซน และเมทานอล ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า (2E,3'E)-3'-((4-(ออกทิลออกซี)ฟีนิล)อิมิโน)-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-3-โอน สามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซลได้ ที่ความเข้มข้น 5 ppm และจากทดสอบสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซลตามมาตรฐาน American Society for Testing and Materials (ASTM) พบว่าการเติมสารประกอบชนิดนี้ลงในน้ำมันดีเซล ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซล และยังมีเสถียรภาพในน้ำมันดีเซลเป็นระยะเวลาอย่างน้อย 3 เดือน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สาขาวิชา ปีเตอร์เคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต

ปีการศึกษา 2558

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

5672217723 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORDS: INDIGO / FUEL MARKER

SUCHEERA MODSIRI: SCHIFF BASE INDIGO DERIVATIVES AS PETROLEUM MARKER. ADVISOR: ASSOC. PROF. PATCHANITA THAMYONGKIT, Ph.D., 65 pp.

This work describes synthesis of two indigo derivatives, *i.e.* (2*E*,3*E*,3'*E*)-*N*³,*N*^{3'}-bis(4-(octyloxy)phenyl)-[2,2'-biindolinylidene]-3,3'-diimine and (2*E*,3'*E*)-3'-((4-(octyloxy)phenyl)imino)-[2,2'-biindolinylidene]-3-one, from condensation between indigo and 4-(octyloxy)aniline in bromobenzene containing titanium(IV)tetrachloride and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane. These target dyes were fully characterized by proton and carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy, mass spectrometry and UV-vis spectroscopy. The target dyes were found to be soluble in diesel, gasoline 91 fuel and common organic solvents, such as dichloromethane, hexane and methanol. This result showed (2*E*,3'*E*)-3'-((4-(octyloxy)phenyl)imino)-[2,2'-biindolinylidene]-3-one can be used as marker in diesel fuel at a concentration of 5 ppm. According to the ASTM test methods, the diesel physical properties are unaffected by the presence of this marker and this marker showed stability in diesel fuel for at least 3 months.



Field of Study: Petrochemistry and
Polymer Science

Student's Signature

Advisor's Signature

Academic Year: 2015

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงได้ดีด้วยความช่วยเหลือของ อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.พัชณิดา ธรรมรงค์กิจ ผู้เสียสละเวลาในการให้คำแนะนำ คำปรึกษา และความช่วยเหลือที่เป็นประโยชน์ในการทำงานวิจัยนี้มาโดยตลอด

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรินทร์ ชวศิริ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.นवलพรรณ จันทร์ศิริ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นันทินต์ วานิชชีวะ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ภายนอกมหาวิทยาลัย ที่กรุณาให้คำแนะนำในการทำวิทยานิพนธ์ให้สมบูรณ์

ขอขอบคุณ บริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการทดสอบสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซล ตามมาตรฐาน American Society for Testing and Materials

ขอขอบคุณ นางสาวสุมนา ศรีพุทธรัตน์ นายอภิรัตน์ จิตมั่น และสมาชิกทุกคนในกลุ่มงานวิจัยของข้าพเจ้า ที่คอยให้คำแนะนำ ความช่วยเหลือ และคำปรึกษา ในทุกๆด้าน จนทำให้งานวิจัยสามารถสำเร็จลุล่วงได้

และสุดท้ายนี้ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ ครอบครัวของข้าพเจ้า ที่ให้ความสนับสนุน ให้กำลังใจ และให้โอกาสทางการศึกษาที่ดีมาโดยตลอด

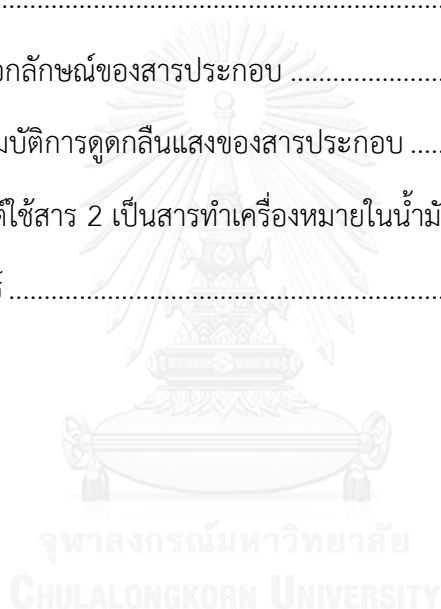
สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญรูปภาพ.....	ญ
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญแผนภาพ.....	ฏ
คำย่อ.....	ฑ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 ทฤษฎี.....	3
2.1.1 อินดิโก (indigo).....	3
2.1.2 อัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตเมตรี (UV-Visible spectrophotometry) [9].....	6
2.1.3 น้ำมันดีเซล (diesel fuel) [9], [12].....	13
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	16
บทที่ 3 ขั้นตอนการวิจัย.....	20
3.1 สารเคมี.....	20
3.2 เครื่องมือ.....	21
3.3 การสังเคราะห์สารประกอบเป้าหมายจากอินดิโกและ 4-ออกทิลออกซิแอนิลีน.....	22

3.4 การวิเคราะห์เชิงปริมาณของสาร 2 โดยใช้กราฟมาตรฐาน.....	24
3.5 การประยุกต์ใช้สาร 2 เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซล.....	24
3.5.1 การหาช่วงความเข้มข้นที่เหมาะสมของสาร 2 ในการนำมาใช้งานในน้ำมันดีเซล..	24
3.5.2 การวิเคราะห์เชิงปริมาณของสาร 2 ในน้ำมันดีเซล โดยใช้กราฟมาตรฐาน	24
3.5.3 การทดสอบความเสถียรของสาร 2 ในน้ำมันดีเซล	24
3.6 การประยุกต์ใช้สาร 2 เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91.....	25
3.6.1 การหาช่วงความเข้มข้นที่เหมาะสมของสาร 2 ในการนำมาใช้งานในน้ำมันแก๊ส โซฮอล์ 91	25
3.6.2 การวิเคราะห์เชิงปริมาณของสาร 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 โดยใช้กราฟ มาตรฐาน	25
3.6.3 การทดสอบความเสถียรของสาร 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91	25
3.7 การทดสอบบิทธิพลของสาร 2 ต่อสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซล.....	26
3.8 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของสาร 2 กับทองแดง (II).....	27
บทที่ 4 ผลการวิจัย และอภิปรายผลการวิจัย.....	28
4.1 การสังเคราะห์อนุพันธ์อินดิโกจากอินดิโกและ 4-ออกทิลออกซิแอนิลีน	28
4.2 การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของสาร 1 และ สาร 2	30
4.3 การวิเคราะห์เชิงปริมาณของสาร 2 โดยใช้กราฟมาตรฐาน.....	31
4.4 การประยุกต์ใช้สาร 2 เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซล.....	32
4.4.1 การหาช่วงความเข้มข้นที่เหมาะสมในการนำมาใช้งานในน้ำมันดีเซล	32
4.4.2 การวิเคราะห์เชิงปริมาณของสาร 2 ในน้ำมันดีเซล โดยใช้กราฟมาตรฐาน	33
4.4.3 การทดสอบความเสถียรของสาร 2 ในน้ำมันดีเซล	34
4.5 การประยุกต์ใช้สาร 2 เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91.....	35
4.5.1 การหาช่วงความเข้มข้นที่เหมาะสมในการนำมาใช้งานในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91....	35

4.5.2 การวิเคราะห์เชิงปริมาณของสาร 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 โดยใช้กราฟ มาตรฐาน	36
4.5.3 การทดสอบความเสถียรของสาร 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91	37
4.6 การทดสอบบิทธิพลของสาร 2 ต่อสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซล	39
4.7 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของสาร 2 กับทองแดง (II)	41
บทที่ 5 ผลการวิจัย และอภิปรายผลการวิจัย	43
รายการอ้างอิง	45
ภาคผนวก ก การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบ	47
ภาคผนวก ข การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของสารประกอบ	57
ภาคผนวก ค การประยุกต์ใช้สาร 2 เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมัน	60
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	65



สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 โครงสร้างของอินดิโก.....	3
รูปที่ 2.2 การเกิดลิวโคอินดิโก [5].....	3
รูปที่ 2.3 โครงสร้างของอนุพันธ์ชนิดต่างๆ ของอินดิโก [7].....	5
รูปที่ 2.4 สเปกตรัมของอินดิโกและลิวโคอินดิโกในไดเมทิลฟอร์มาไมด์ [8]	6
รูปที่ 2.5 องค์ประกอบของเครื่องอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์.....	8
รูปที่ 2.6 การเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอน [9].....	9
รูปที่ 2.7 ผลของออกโซโครมต่อการดูดกลืนสเปกตรัม.....	10
รูปที่ 2.8 โครงสร้างของสารทำเครื่องหมายที่พัฒนาโดย Suwanprasop และคณะ [13].....	16
รูปที่ 4.1 สเปกตรัมของการดูดกลืนแสงของสาร 1 (เส้นทึบสีดำ) และสาร 2 (เส้นทึบสีแดง)	31
รูปที่ 4.2 กราฟมาตรฐานของการดูดกลืนแสงของสาร 2 ที่ความยาวคลื่น 595 nm ในโทลูอินที่ความเข้มข้นต่างๆ	31
รูปที่ 4.3 สเปกตรัมของการดูดกลืนแสงของน้ำมันดีเซล (เส้นทึบสีดำ) และน้ำมันดีเซลที่เติมสาร 2 (เส้นทึบสีแดง)	32
รูปที่ 4.4 การเปรียบเทียบสีของน้ำมันดีเซล (ซ้าย) และน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสาร 2 ที่ความเข้มข้น 5 ppm (กลาง) และ 10 ppm (ขวา)	33
รูปที่ 4.5 กราฟมาตรฐานของการดูดกลืนแสงของสาร 2 ที่ความยาวคลื่น 590 nm ในน้ำมันดีเซลที่ความเข้มข้นต่างๆ	34
รูปที่ 4.6 สเปกตรัมของการดูดกลืนแสงของน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 (เส้นทึบสีแดง) และน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ที่เติมสาร 2 (เส้นทึบสีดำ)	35
รูปที่ 4.7 การเปรียบเทียบสีของน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 (ซ้าย) และน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ที่มีการเติมสาร 2 ที่ความเข้มข้น 5 ppm (กลาง) และ 10 ppm (ขวา)	36

- รูปที่ 4.8 กราฟมาตรฐานของการดูดกลืนแสงของสาร 2 ที่ความยาวคลื่น 600 nm ในน้ำมัน
แก๊ส-โซฮอลล์ 91 ที่ความเข้มข้นต่างๆ 36
- รูปที่ 4.9 กราฟแสดงความเข้มข้นของสาร 2 ในแต่ละวันในช่วง 1 เดือน 39



สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 ช่วงความยาวคลื่นของสีต่างๆ ที่ถูกดูดกลืนและสีที่มองเห็น.....	6
ตารางที่ 3.1 มาตรฐาน ASTM ที่ใช้ในการทดสอบสมบัติทางกายภาพ.....	26
ตารางที่ 4.1 ความเข้มข้นของสาร 2 ในน้ำมันดีเซลในเดือนที่ 1 2 และ 3.....	34
ตารางที่ 4.2 ความเข้มข้นของสาร 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ในแต่ละวันในช่วง 1 เดือน.....	37
ตารางที่ 4.3 สมบัติทางกายภาพตามมาตรฐาน ASTM ของน้ำมันดีเซลที่ไม่มีการเติมสาร 2 เปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสาร 2 ลงไปที่ความเข้มข้น 5 ppm.....	39

สารบัญแผนภาพ

แผนภาพที่ 2.1	ปฏิกิริยาการเกิดอินดิโกและอินดิรูบิน [6].....	4
แผนภาพที่ 2.2	การสังเคราะห์สารทำเครื่องหมาย โดย Puangmalee และคณะ [14]	17
แผนภาพที่ 2.3	การสังเคราะห์บริดจิงลิแกนด์ โดย Oakley และคณะ [15].....	18
แผนภาพที่ 2.4	การสังเคราะห์อินดิโกไดอิมีน โดย Nawn และคณะ [16].....	18
แผนภาพที่ 2.5	การสังเคราะห์สารทำเครื่องหมาย โดย Cecilia และคณะ [3]	19
แผนภาพที่ 3.1	แสดงการสังเคราะห์ 1 และ 2	22
แผนภาพที่ 3.2	การสังเคราะห์อนุพันธ์ของอินดิโกจากสาร 2 กับทองแดง (II)	27
แผนภาพที่ 4.1	การสังเคราะห์สาร 1 และสาร 2	29
แผนภาพที่ 4.2	การสังเคราะห์อนุพันธ์ของอินดิโกจากสาร 2 กับทองแดง (II)	41

คำย่อ

ASTM	American Society for Testing and Materials
API	American Petroleum Institute
calcd	Calculated
°C	degree Celcius
¹³ C-NMR	carbon-13 nuclear magnetic resonance
d	doublet (NMR)
g	grams(s)
h	hours(s)
¹ H-NMR	proton-1 nuclear magnetic resonance
HR-ESI-MS	high resolution electrospray ionization mass spectrometry
<i>J</i>	coupling constant
M	molar
m	multiplet (NMR)
max	maximum
mmol	millimole(s)
mg	milligram(s)
MHz	megahertz
mL	milliliter(s)
MS	mass spectrometry
m/z	mass per charge ratio
nm	nanometer

NMR	nuclear magnetic resonance
obsd	observed
ppm	part per million
rt	room temperature
s	singlet (NMR)
t	triplet (NMR)
UV-Vis	ultraviolet-visible
μM	micromolar
δ	chemical shift
ϵ	molar absorptivity
λ	wavelength
λ_{abs}	absorption wavelength
λ_{em}	emission wavelength
λ_{max}	maximum wavelength

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

ในปัจจุบันน้ำมันเชื้อเพลิงเป็นพลังงานที่มีความต้องการใช้เป็นจำนวนมากในด้านการขับเคลื่อนของเครื่องยนต์ และในโรงงานอุตสาหกรรม เนื่องจากน้ำมันเป็นทรัพยากรที่มีอยู่อย่างจำกัด อีกทั้งกระบวนการผลิตและการเผาไหม้ส่งผลเสียต่อธรรมชาติและสิ่งแวดล้อมอย่างมาก รัฐบาลจึงต้องมีการจัดเก็บภาษีจากผู้ประกอบการเพื่อควบคุมปริมาณการใช้ น้ำมันบางชนิดไม่ให้สูงเกินไป [1] โดยในประเทศไทยนั้นพบว่าน้ำมันดีเซลหมุนเร็วเป็นผลิตภัณฑ์น้ำมันที่มีปริมาณการใช้สูงสุด โดยมีความต้องการใช้เฉลี่ย 5 ปีย้อนหลังสูงถึงปีละ 16,000 ล้านลิตร เนื่องจากดีเซลหมุนเร็วถือเป็นน้ำมันที่มีความจำเป็นสูงสุดต่อภาคขนส่งทั้งทางรถบรรทุก รถไฟ รวมถึงเรือขนส่งประเภทต่างๆ และเรือประมง การผลิตกระแสไฟฟ้าและที่สำคัญคือมีการใช้ในรถกระบะทั่วประเทศ นอกจากนี้ยังเป็นน้ำมันที่มีการใช้อย่างแพร่หลายในเครื่องจักรเครื่องมือเกษตรกรรม ประชาชนจึงให้ความสำคัญในเรื่องของราคาต่ำมากกว่าการยึดถือยี่ห้อ ทำให้น้ำมันราคาถูกแต่ไม่มียี่ห้อสามารถขายได้ง่าย จากเหตุผลดังกล่าวจึงเป็นสิ่งจูงใจให้ผู้ประกอบการบางรายทำการลักลอบนำเข้าน้ำมันที่ไม่เสียภาษี และทำการเจือปนน้ำมันเพื่อหลีกเลี่ยงการเสียภาษี ซึ่งรูปแบบของการหลีกเลี่ยงภาษีมีทั้งการนำน้ำมันส่งออกมาจำหน่ายในประเทศแล้วขอคืนภาษี การเติมตัวทำละลายที่สามารถละลายได้ดีในน้ำมันเพื่อเป็นการเจือจางน้ำมันหรือการนำน้ำมันที่มีอัตราภาษีต่ำกว่ามาผสม [2] ซึ่งการกระทำเช่นนี้จะทำให้น้ำมันไม่ได้มาตรฐาน และทำให้เครื่องยนต์เกิดปัญหาได้ และที่สำคัญการหลีกเลี่ยงภาษีในรูปแบบต่างๆ นี้สามารถทำการตรวจสอบได้ยาก จากปัญหานี้ทำให้รัฐบาลต้องสูญเสียรายได้และงบประมาณจำนวนมากในการปราบปรามและป้องกัน จึงมีการแก้ไขปัญหานี้ด้วยการเติมสารทำเครื่องหมายลงในน้ำมันเชื้อเพลิงเพื่อให้สามารถตรวจคุณภาพและที่มาของน้ำมันได้

สารทำเครื่องหมายในน้ำมันเชื้อเพลิง (marker) เป็นสารที่เติมลงในน้ำมันเพื่อเป็นตัวบ่งชี้ประเภทและแหล่งที่มาของน้ำมันเชื้อเพลิง เพื่อป้องกันและปราบปรามการปลอมปนและการลักลอบนำเข้าน้ำมันเถื่อนเพื่อเลี่ยงการเสียภาษี โดยสารที่จะใช้เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันต้องมีสมบัติ คือสามารถละลายได้ดีในน้ำมัน ไม่ใช่สารที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในน้ำมันอยู่แล้ว เมื่อเติมลงไปแล้วจะต้องมองไม่เห็นว่ามีสารเติมลงไป ในน้ำมัน ไม่เปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพของน้ำมัน มีความเสถียรในสภาพแวดล้อมของการเก็บรักษาได้อย่างน้อย 3 เดือน สามารถใช้งานที่ความเข้มข้นต่ำได้ และสามารถตรวจสอบคุณภาพวิเคราะห์และปริมาณวิเคราะห์ได้สะดวกและรวดเร็ว [3] อย่างไรก็ตาม ในปัจจุบันสารประกอบอินทรีย์ที่มีสมบัติดังกล่าวยังไม่ได้ถูกพัฒนามากพอต่อการใช้งาน โดยเฉพาะใน

ประเทศไทย จากเหตุผลดังกล่าวข้างต้นจึงทำให้ผู้วิจัยมีความสนใจที่จะพัฒนาสารทำเครื่องหมายในน้ำมันเชื้อเพลิงชนิดใหม่จากสีย้อมอินทรีย์ โดยสีย้อมอินทรีย์ที่เลือกนำมาสังเคราะห์ คือ อินดิโก (indigo) เนื่องจากโมเลกุลมีความเสถียร มีความสามารถในการดูดกลืนแสงที่สูงในช่วงความยาวคลื่น 200–800 นาโนเมตร สามารถปรับเปลี่ยนโครงสร้างของโมเลกุลได้หลากหลาย อีกทั้งสีย้อมอินดิโกมีราคาที่ไม่สูง เนื่องจากปัจจุบันสีย้อมอินดิโกจัดว่าเป็นสีย้อมอุตสาหกรรม เพราะมีการใช้งานอย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมย้อมผ้า [4] งานวิจัยนี้จึงมุ่งที่จะสังเคราะห์สารทำเครื่องหมายในน้ำมันปิโตรเลียมจากอนุพันธ์ของอินดิโกที่มีความสามารถในการละลายสูงในน้ำมันปิโตรเลียม ศึกษาสมบัติเชิงแสง ได้แก่ ค่าความยาวคลื่น การดูดกลืนแสง และค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง เป็นต้น และศึกษาสมบัติของน้ำมันปิโตรเลียมเมื่อมีการผสมสารทำเครื่องหมายตามมาตรฐาน American Society for Testing and Materials (ASTM)

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 สังเคราะห์อนุพันธ์ของสีย้อมอินดิโกที่มีความสามารถในการละลายสูงในน้ำมันปิโตรเลียม

1.2.2 ศึกษาการประยุกต์สารประกอบที่ได้เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันปิโตรเลียม

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

ขอบเขตของงานวิจัยจะครอบคลุมการสังเคราะห์อนุพันธ์ของอินดิโกให้มีความสามารถในการละลายสูงในน้ำมันปิโตรเลียม พิสูจน์ทราบโครงสร้างของสารประกอบที่ได้ด้วยเทคนิคทางสเปกโตรสโกปี ซึ่งได้แก่ โปรตอนและคาร์บอน-13 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (^1H - และ ^{13}C -nuclear magnetic resonance (^1H -NMR และ ^{13}C -NMR) spectroscopy) และวิเคราะห์มวลโมเลกุลของสารด้วยเทคนิคแมสสเปกโตรเมตรี (mass spectrometry) วิเคราะห์หาความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงและค่าสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงของสารทำเครื่องหมายในน้ำมันปิโตรเลียมที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Visible spectroscopy) ศึกษาความเสถียรของสารทำเครื่องหมายที่สังเคราะห์ได้เมื่อเก็บรักษาไว้เป็นเวลาอย่างน้อย 3 เดือน ศึกษาสมบัติทางกายภาพของน้ำมันปิโตรเลียมที่มีการเติมสารทำเครื่องหมายลงไปตามมาตรฐาน American Society for Testing and Materials (ASTM) รวมไปถึงการทดลองสังเคราะห์สารประกอบที่น่าสนใจในปริมาณที่มากขึ้น หรือด้วยภาวะในการสังเคราะห์ที่เรียบง่ายขึ้น

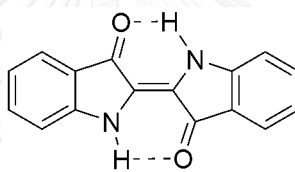
บทที่ 2

ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎี

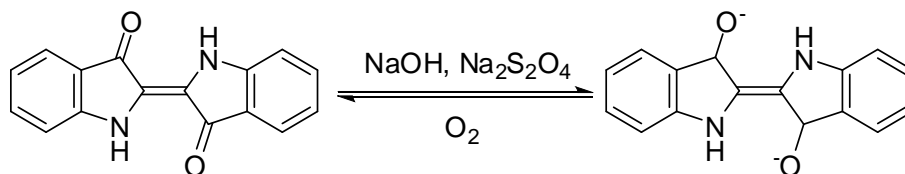
2.1.1 อินดิโก (indigo)

อินดิโกหรือสีครามเป็นสีย้อมอินทรีย์ที่มีสีน้ำเงินเข้มอยู่ในรูปผงผลึก มีจุดเดือดอยู่ที่ 390–392 องศาเซลเซียส สามารถละลายได้ในไดเมทิลซัลฟอกไซด์ คลอโรฟอร์ม ไนโตรเบนซีน และกรดซัลฟิวริกเข้มข้น แต่ไม่ละลายในน้ำ แอลกอฮอล์หรืออีเทอร์ มีสูตรโครงสร้างทางเคมี คือ $C_{16}H_{10}N_2O_2$ โครงสร้างของอินดิโกแสดงดังรูปที่ 2.1 จากโครงสร้างดังกล่าวจะพบว่า มีวงเบนซีนและพันธะไฮโดรเจนประกอบอยู่ ทำให้โมเลกุลอินดิโกมีความเสถียร [4]



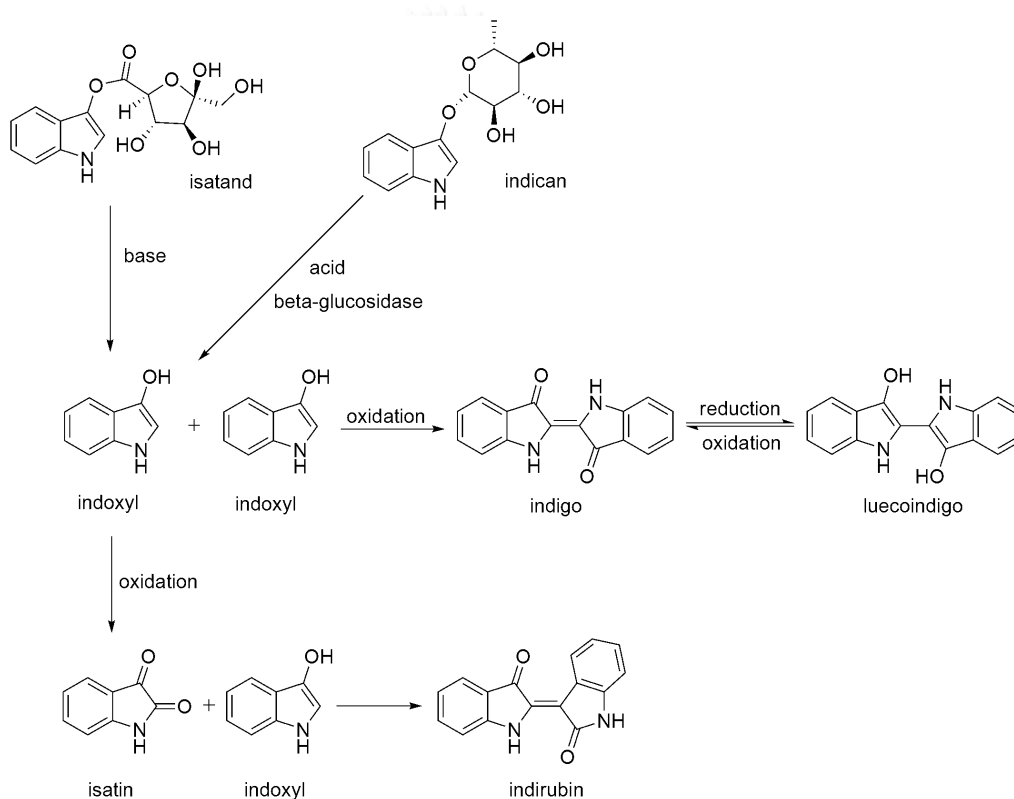
รูปที่ 2.1 โครงสร้างของอินดิโก

อินดิโกจัดเป็นสีย้อมที่เมื่อถูกกรดหรือด่าง จะเปลี่ยนเป็นสารที่ไม่มีสี สามารถละลายน้ำได้ เรียกว่า ลิวโคอินดิโก (leucoindigo) และเมื่อถูกออกซิไดส์โดยอากาศ ก็จะเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงิน และไม่สามารถละลายน้ำได้ ปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2 ด้วยเหตุนี้อินดิโกจึงถูกนำมาใช้งานอย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมการย้อมผ้ายีนส์ [5]



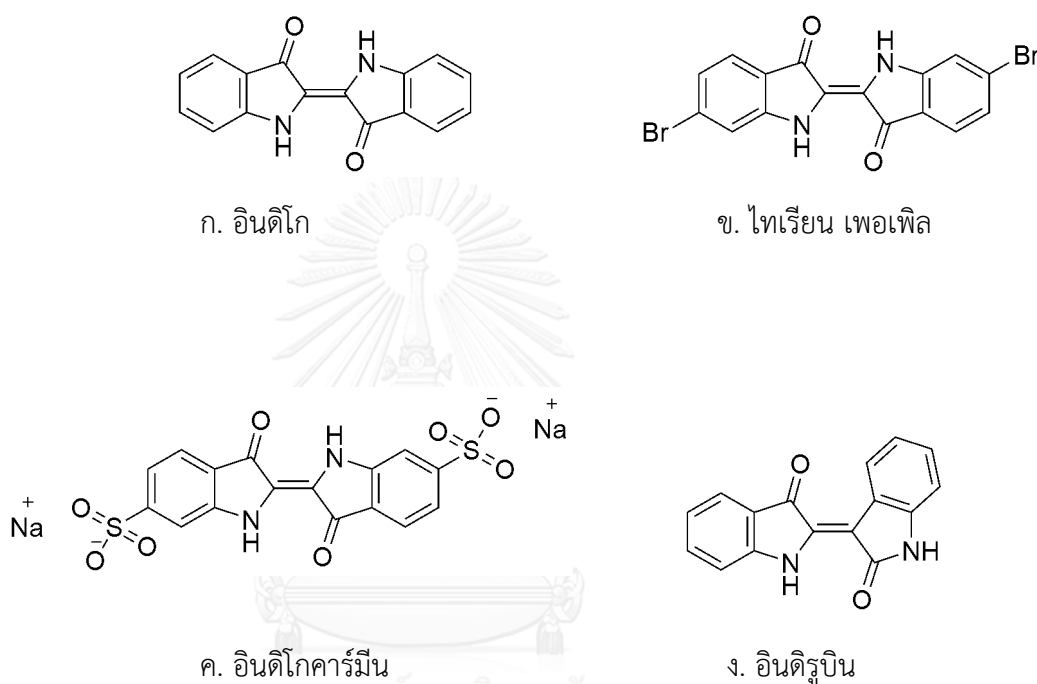
รูปที่ 2.2 การเกิดลิวโคอินดิโก [5]

ปฏิกิริยาเคมีในการสังเคราะห์อินดิโกนั้นใช้สารตั้งต้นได้ 2 ชนิด ได้แก่ อินดิแคน (indican) เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ในภาวะกรด และใช้เอนไซม์บีต้ากลูโคซิเดส (β -glucosidase) เร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ สารตั้งต้นอีกชนิดหนึ่ง คือ อีสาทนบี (isatan B) เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในภาวะเบส ได้ผลิตภัณฑ์เป็นอินดอกซิล (indoxyl) หลังจากนั้นอินดอกซิลที่เกิดขึ้นสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในภาวะที่มีสารประกอบอัลคาลีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ผลิตภัณฑ์เป็นอินดิโก ซึ่งมีสีน้ำเงินและไม่ละลายน้ำ นอกจากนี้ อินดอกซิลยังสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแล้วเปลี่ยนเป็นอิสาทิน (isatin) จากนั้นเกิดปฏิกิริยารวมตัวกับอินดอกซิล เกิดเป็นอินดิรูบิน (indirubin) ซึ่งมีสีแดง [6] ปฏิกิริยาแสดงดังแผนภาพที่ 2.1



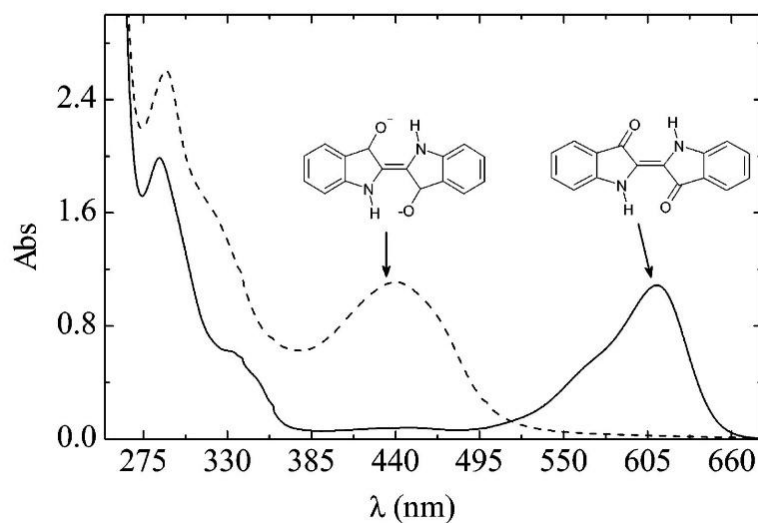
แผนภาพที่ 2.1 ปฏิกิริยาการเกิดอินดิโกและอินดิรูบิน [6]

นอกจากนี้ อินดิโกยังสามารถทำปฏิกิริยากับสารอื่นๆ แล้วเกิดเป็นอนุพันธ์ของอินดิโกหรือไอโซเมอร์ได้อีกหลากหลาย เช่น ปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริก ทำให้เกิดซัลโฟเนตอินดิโก (sulfonate indigo) เป็นสารที่มีชื่อว่า saxonblue หรือ indigo carmine ซึ่งมีสีน้ำเงินอมเขียว [7] โครงสร้างอนุพันธ์ของอินดิโกต่างๆ แสดงดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของอนุพันธ์ชนิดต่างๆ ของอินดิโก [7]

ในด้านสมบัติการดูดกลืนแสงของอินดิโกนั้น โครงสร้างของอินดิโกมีโครโมฟอร์ (chromophore) ที่สามารถดูดกลืนแสงได้ในช่วงความยาวคลื่น 200–800 นาโนเมตร สเปกตรัมของอินดิโกและลิควินดิโก ในไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตเมทรี แสดงดังรูปที่ 2.4 ซึ่งค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{\max}) ของอินดิโกและลิควินดิโก คือ 610 และ 442 นาโนเมตร ตามลำดับ [8]



รูปที่ 2.4 สเปกตรัมของอินดิโกและลิวโคอินดิโกในไดเมทิลฟอร์มมาไมด์ [8]

2.1.2 อัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตเมตรี (UV-Visible spectrophotometry) [9]

สารเคมีส่วนใหญ่ได้แก่ สารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน สารอนินทรีย์ทั้งที่มีสี และไม่มีสี สามารถดูดกลืนคลื่นแสง หรือรังสีที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิล ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่น ประมาณ 190–800 นาโนเมตร สมบัติของสารดังกล่าวนี้ สามารถนำมาใช้เป็นวิธีวิเคราะห์ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณอย่างกว้างขวาง เทคนิคการวิเคราะห์นี้เรียกว่า อัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตเมตรี เทคนิคนี้จัดเป็นเทคนิคพื้นฐานที่สำคัญที่มีการใช้อย่างมาก เนื่องจากให้ความรวดเร็วในการวิเคราะห์ มีความแม่นยำสูงและสามารถวิเคราะห์ปริมาณสารได้น้อยถึงในระดับไมโครกรัมแม้ว่าสารที่ต้องการวิเคราะห์นั้นจะอยู่ในสารละลายผสมก็ตาม เพราะวิธีการดังกล่าวให้ความถูกต้องแม่นยำและมีสภาพไวสูง โดยสีที่ดูดกลืนนั้นสัมพันธ์กับความยาวคลื่นของแสงดังตารางที่

2.1

ตารางที่ 2.1 ช่วงความยาวคลื่นของสีต่างๆ ที่ถูกดูดกลืนและสีที่มองเห็น

ความยาวคลื่นแสงที่ถูกดูดกลืน (nm)	สีที่ถูกดูดกลืน	สีของสารที่มองเห็น
400–450	ม่วง	เขียวแกมเหลือง
450–480	น้ำเงิน	เหลือง
480–490	น้ำเงินแกมเขียว	ส้ม
490–500	เขียวแกมน้ำเงิน	แดง
500–560	เขียว	ม่วงคราม

ตารางที่ 2.1 (ต่อ)

ความยาวคลื่นแสงที่ถูกดูดกลืน (nm)	สีที่ถูกดูดกลืน	สีของสารที่มองเห็น
560–580	เขียวแกมเหลือง	ม่วง
580–600	เหลือง	น้ำเงิน
600–650	ส้ม	น้ำเงินแกมเขียว
650–750	แดง	เขียวแกมน้ำเงิน

ส่วนประกอบของเครื่องอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer) แสดงดังรูปที่ 2.5 โดยมีรายละเอียดสำหรับแต่ละส่วนประกอบดังนี้ [10]

1. แหล่งกำเนิดแสง (light source)

แหล่งกำเนิดแสงในเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์จะต้องให้รังสีในช่วงความยาวคลื่นที่ต้องการอย่างต่อเนื่องและคงที่ตลอดเวลา รวมทั้งมีความเข้มแสงที่มากพอด้วย หลอดกำเนิดแสง มีหลายชนิดตามความยาวคลื่นแสงที่เปล่งออกมา ซึ่งต้องเลือกใช้ให้ถูกต้องเหมาะสมกับของเหลวที่นำมาวัดค่าดูดกลืนแสง

2. โมโนโครเมเตอร์ (monochromator)

ส่วนประกอบนี้เป็นส่วนที่ใช้ควบคุมแสงโดยจะทำให้แสงที่ออกมาจากต้นกำเนิดแสงซึ่งเป็นพอลิโครเมติก ให้เป็นแสงโมโนโครเมติก ซึ่งเป็นแถบแสงแคบๆ หรือมีความยาวคลื่นเดียว ใช้ฟิลเตอร์ (กระจกสี) ปริซึม (prism) หรือ เกรตติง (grating)

3. เซลล์ที่ใช้บรรจุสารละลายตัวอย่าง

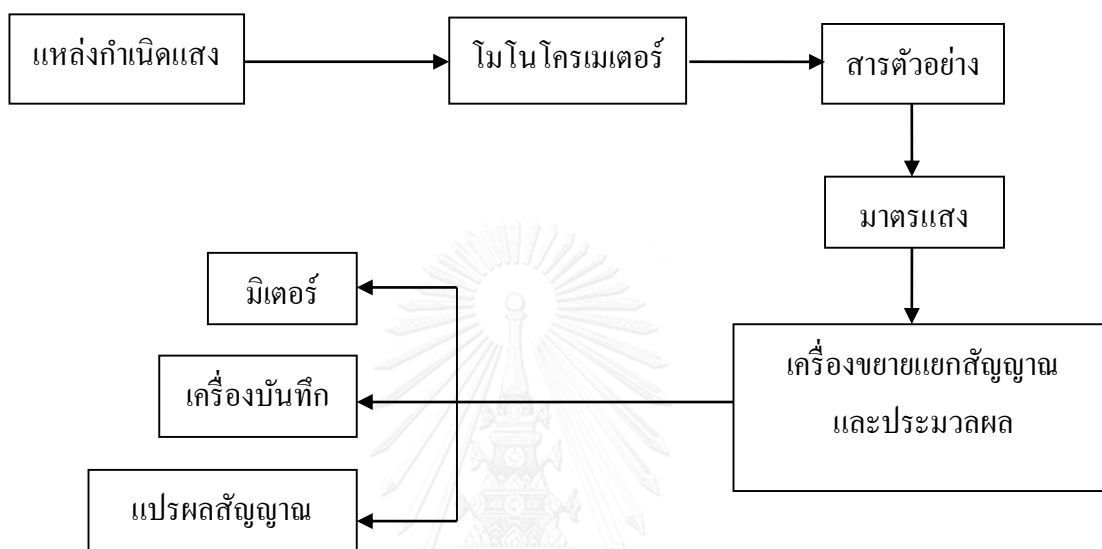
เซลล์ที่ใช้สารตัวอย่าง (cell sample) บางครั้งอาจเรียกว่า คิวเวทท์ (cuvettes) รูปแบบที่ใช้กันทั่วไปได้แก่ เซลล์ที่ทำด้วยแก้วธรรมดา จะใช้ได้เฉพาะช่วงวิสิเบิล เพราะเนื้อแก้วธรรมดาถูกดูดกลืนแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตได้ และเซลล์ที่ทำด้วยซิลิกา และควออตซ์ (quartz) ใช้ได้ทั้งช่วงอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิล

4. ตัวตรวจจับสัญญาณ (detector)

ส่วนนี้ทำหน้าที่ในการวัดความเข้มของรังสีที่ถูกดูดกลืนโดยการแปลงพลังงานคลื่นรังสีเป็นพลังงานไฟฟ้าเครื่องตรวจจับสัญญาณที่ดีต้องมีสภาพไวสูง คือแม้ปริมาณแสงจะเปลี่ยนไปเล็กน้อย ก็สามารถตรวจจับสัญญาณความแตกต่างได้ เครื่องวัดแสงที่ยังนิยมกันอยู่ในปัจจุบัน คือ หลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ (photomultiplier tube, PMT) และเครื่องวัดแสงชนิดซิลิกอนไดโอด (silicon diode detector)

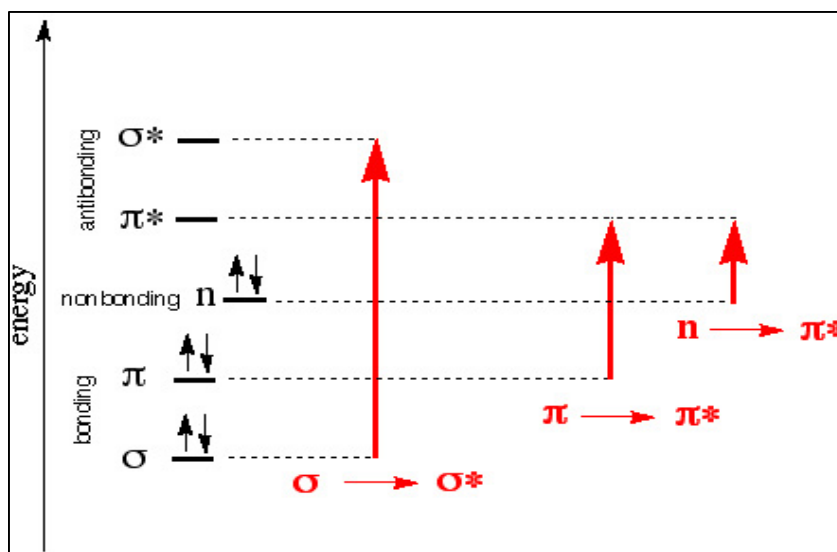
5. ส่วนบันทึกและแปรรูปสัญญาณ (recorder and processor)

ส่วนนี้ทำหน้าที่ขยายสัญญาณ และแปรรูปสัญญาณให้ออกมาในมาตราส่วนแบบล็อก (log scale)



รูปที่ 2.5 องค์ประกอบของเครื่องอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

การดูดกลืนแสงจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อพลังงานของแสงที่ได้รับเท่ากับพลังงานที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในโมเลกุลนั้นๆ โดยโมเลกุลของสารที่วิเคราะห์จะทำให้เกิดการเปลี่ยนภาวะของอิเล็กตรอน (electronic transition) โดยอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนภาวะนี้คือ อิเล็กตรอนก่อกพันธะ (bonding electron) และอิเล็กตรอนที่ไม่ได้ก่อกพันธะ (non-bonding electron) หรืออิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (unpaired electron) การดูดกลืนแสงนี้เรียกว่า การเร้าอิเล็กตรอน (electronic excitation) ซึ่งเป็นการทำให้อิเล็กตรอนเกิดการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานจากระดับต่ำหรือสถานะพื้น (ground state) ไปสู่สถานะกระตุ้นที่มีระดับพลังงานสูงกว่า (excited state) โดยเกิดที่ระดับพลังงานต่างๆ กันไป [9] ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 การเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอน [9]

การเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนเกิดได้หลายแบบ เรียงตามลำดับพลังงานที่ต้องใช้ในการทำให้อิเล็กตรอนเกิดการเปลี่ยนสถานะจากน้อยไปมาก หรือตามลำดับการเกิดได้ง่ายไปยากได้ดังนี้

- $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ในสารที่โครงสร้างมีพันธะอิมตัว และไม่มีเฮเทอโรอะตอมในโครงสร้าง
- $\sigma \rightarrow \pi^*$ ในสารที่โครงสร้างมีพันธะไม่อิมตัว และไม่มีเฮเทอโรอะตอมในโครงสร้าง
- $\pi \rightarrow \pi^*$ ในสารที่โครงสร้างมีพันธะไม่อิมตัว และไม่มีเฮเทอโรอะตอมในโครงสร้าง
- $n \rightarrow \sigma^*$ ในสารที่โครงสร้างมีพันธะอิมตัว และมีเฮเทอโรอะตอมในโครงสร้าง
- $n \rightarrow \pi^*$ ในสารประกอบกลุ่มคาร์บอนิล ไนไตรล์ เอโซ ไนเตรต ไนโตร ไนไตรต์ ซัลฟอกไซด์ และซัลโฟนิล เป็นต้น

ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดกลืนแสง

1. โครโมฟอร์ (chromophore) [11]

โครโมฟอร์ คือ หมู่ฟังก์ชันแบบไม่เสถียรที่ประกอบอยู่ในโมเลกุลของสารแล้วทำให้สามารถมองเห็นเป็นสี ซึ่งจะดูดกลืนแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและแสงที่มองเห็นได้ (200–800 นาโนเมตร) หมู่โครโมฟอร์แบ่งเป็น 3 แบบ คือ

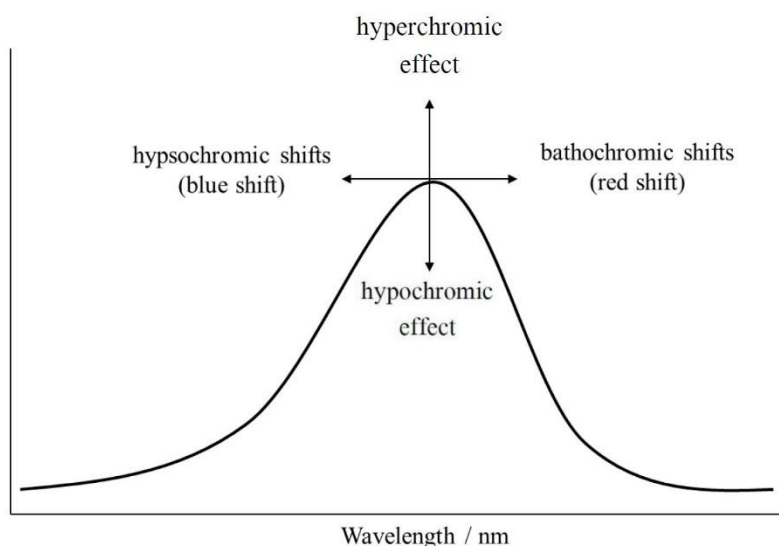
(1) โครโมฟอร์ที่มีพันธะคู่หรือพันธะสามระหว่างอะตอมของธาตุ โดยไม่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว เช่น อัลคีน

(2) โครโมฟอร์ที่มีพันธะคู่หรือพันธะสามระหว่างอะตอมของธาตุ และมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว เช่น หมู่คาร์บอนิล

(3) โครโมฟอร์ที่มีวงเบนซีน เช่น สารประกอบอโรมาติก

2. ออกโซโครม (auxochrome) [11]

ออกโซโครมเป็นกลุ่มของธาตุที่ไม่ดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นมากกว่า 200 นาโนเมตร แต่จะส่งเสริมอิทธิพลของโครโมฟอร์ โดยเกิดพันธะเชื่อมต่อกับโครโมฟอร์ จะทำให้ความเข้มของการดูดกลืนแสงของโครโมฟอร์เพิ่มขึ้น และมีความยาวคลื่นดูดกลืนแสงมากกว่าเดิม ตัวอย่างของออกโซโครม เช่น $-OH$ $-NH_2$ $-Cl$ ปรากฏการณ์ดังกล่าวทำให้เกิดผลดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ผลของออกโซโครมต่อการดูดกลืนสเปกตรัม

- เกิด bathochromic shift (red shift) ทำให้ความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสง (λ_{abs}) เพิ่มขึ้น
- เกิด hypsochromic shift (blue shift) ทำให้ λ_{abs} ลดลง
- เกิด hyperchromic effect ทำให้สัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสง (\mathcal{E}) เพิ่มขึ้น
- เกิด hypochromic effect ทำให้ \mathcal{E} ลดลง

3. ผลของตัวทำละลาย (solvent effect)

ตัวทำละลายที่มีขั้ว เช่น สารอินทรีย์บางชนิดที่มีหมู่คาร์บอนิล ($C=O$) ทำให้เกิดการเคลื่อนไปของแถบการดูดกลืนพลังงานเรียกว่า solvent shift

4. ผลของขนาดของโมเลกุล (steric effect)

ผลของโครงสร้างที่มีความเกะกะทำให้การเกิดอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนเปลี่ยนแปลง ส่งผลให้การดูดกลืนแสงเปลี่ยนแปลง เช่น สารประกอบที่มีหมู่ฟังก์ชันใหญ่ๆ จะทำให้ λ_{abs} เคลื่อนไปทางที่สั้นกว่า และค่า \mathcal{E} ลดลง

กฎของเบียร์และแลมเบิร์ต (Beer-Lambert's law) [11]

เมื่อเราวัดการดูดกลืนแสงของสารละลาย ปริมาณความเข้มของแสงที่ถูกดูดกลืนจะขึ้นอยู่กับทั้งความเข้มข้นของสารละลายและความหนาของสารละลายที่ลำแสงต้องผ่าน จึงจำเป็นต้องรวมกฎของเบียร์และกฎของแลมเบิร์ต เรียกเป็น กฎของเบียร์-แลมเบิร์ต (Beer-Lambert law) โดยที่ กฎของแลมเบิร์ต (Lambert's law) มีใจความว่า

“เมื่อมีแสงที่มีความยาวคลื่นเดียว (monochromatic light) ผ่านตัวกลางเนื้อเดียว สัดส่วนของความเข้มของแสงที่ถูกตัวกลางนั้นดูดกลืนไว้ไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มของแสงที่กระทบตัวกลางนั้น และความเข้มของแสงจะถูกแต่ระดับของตัวกลางดูดกลืนไว้ในสัดส่วนที่เท่ากัน

กฎของเบียร์ (Beer's law) มีใจความว่า

“เมื่อแสงที่มีความยาวคลื่นเดียวผ่านตัวกลางเนื้อเดียว สัดส่วนของความเข้มของแสงที่ถูกตัวกลางนั้นดูดกลืนไว้จะแปรผันโดยตรงกับปริมาณของตัวกลางที่ดูดกลืนแสงนั้น”

ความสัมพันธ์ของค่าการดูดกลืนแสงและความเข้มข้น

ค่าการดูดกลืนแสงของสารมีความสำคัญอย่างยิ่งในเชิงปริมาณวิเคราะห์ เนื่องจากค่าการดูดกลืนจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นตามกฎของเบียร์-แลมเบิร์ต (Beer-Lambert law) ดังสมการ

$$A = \mathcal{E}Cl$$

เมื่อ A = ค่าการดูดกลืนแสงของสาร (absorbance)

\mathcal{E} = สมบัติจำเพาะของสารที่ดูดกลืนและวัดที่ความยาวค่าหนึ่งเรียกว่า โมลาร์แอบซอปติวิตี (molar absorptivity) หรือสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสง มีหน่วยเป็น

$$\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

C = ความเข้มข้นในหน่วย โมล/ลิตร หรือโมลาร์ (M)

l = ระยะทางที่แสงผ่านตัวอย่าง หรือความกว้างของเซลล์ (cm)

โมลาร์แอบซอร์บติวิตี (molar absorptivity, ϵ) [9]

โมลาร์แอบซอร์บติวิตี (ϵ) เป็นค่าเฉพาะซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของสารและความยาวคลื่นหนึ่งของสารที่วัด โดยไม่ขึ้นกับความเข้มข้น ดังนั้นถ้าเรานำเอาสารละลายชนิดหนึ่ง ซึ่งมีความเข้มข้นค่าหนึ่ง (C คงที่) มาวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ โดยใช้เซลล์ที่มีความหนาเท่าเดิม (l คงที่) จะสามารถหาค่า molar absorptivity ที่ความยาวคลื่นนั้นๆ ได้จากกฎเบียร์-แลมเบิร์ต ซึ่งการหาค่า molar absorptivity จากวิธีการอ่านค่าการดูดกลืนแสงนั้น จะต้องอยู่ในช่วงเงื่อนไขของกฎของเบียร์ นั่นคือความเข้มข้นที่ใช้ต้องอยู่ในช่วงที่กราฟมาตรฐานมีความเป็นเส้นตรง

ในการเลือกความยาวคลื่นสำหรับการวัดการดูดกลืนแสงของสารนิยมวัดที่ λ_{\max} เพราะมีค่า ϵ มากสุด ดังนั้นค่าการดูดกลืนแสงก็จะสูง แต่ในทางปฏิบัติ ไม่จำเป็นต้องเลือกวัดที่ λ_{\max} ก็ได้ ในกรณีที่ λ_{\max} นั้นอาจให้ค่าการดูดกลืนแสงที่สูงจนเกินไปไม่เหมาะสมกับช่วงความเข้มข้นที่ต้องการศึกษา ซึ่งสามารถเลือกที่ λ อื่นๆ ได้ตามความเหมาะสม

การที่เราทราบค่า molar absorptivity ของสารจะมีประโยชน์มากในทางปฏิบัติการจริง โดยเฉพาะในกรณีที่สารมีราคาแพงมาก หรือมีความเป็นพิษสูง เพราะเราสามารถคำนวณช่วงความเข้มข้นของสารได้เลยว่า ช่วงความเข้มข้นเท่าไรสารจะมีค่าการดูดกลืนอยู่ในช่วงการใช้งานปกติ (working range) ซึ่งโดยทั่วไปนิยมวัดให้ค่าการดูดกลืนอยู่ในช่วง 0.1–1.0 โดยไม่จำเป็นต้องเตรียมความเข้มข้นต่างๆ มาทดลองวัดค่าการดูดกลืน

กราฟความเข้มข้นมาตรฐาน (calibration curve) [9]

ค่าการดูดกลืนแสงของสารมีความสัมพันธ์กับค่าความเข้มข้นของสารหรือปริมาณของเนื้อสารนั้นตามกฎของเบียร์และแลมเบิร์ต ดังนั้นถ้าเรานำความสัมพันธ์นี้มาสร้างกราฟและได้ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง เราจะเรียกกราฟนี้ว่า กราฟความเข้มข้นมาตรฐาน ซึ่งจะมีประโยชน์มากในเชิงปริมาณวิเคราะห์ เพราะสามารถใช้เทียบเพื่อหาความเข้มข้นของสารที่ไม่ทราบค่าได้ โดยที่สารที่ไม่ทราบค่าความเข้มข้นนั้นจะต้องอยู่ในช่วงความเข้มข้นมาตรฐานที่ทราบค่าแล้ว และเส้นกราฟความเข้มข้นมาตรฐานจะต้องเป็นเส้นตรงเสมอ

วิธีการสร้างกราฟความเข้มข้นมาตรฐาน คือ นำสารละลายมาตรฐาน (standard solution) ที่ทราบค่าความเข้มข้นที่แน่นอนอย่างน้อย 3–4 ความเข้มข้นมาวัดค่าการดูดกลืนแสง จากนั้นก็นำความสัมพันธ์ที่ได้ไปสร้างกราฟ ส่วนความเข้มข้นที่ไม่ทราบค่าก็นำไปวัดค่าการดูดกลืนเช่นเดียวกัน แล้วนำค่าการดูดกลืนแสงนั้นไปเทียบกับกราฟความเข้มข้นมาตรฐานหรือคำนวณจากสมการเชิงเส้นของกราฟความเข้มข้นมาตรฐานเพื่อคำนวณกลับมาเป็นความเข้มข้น ก็จะสามารถทราบค่าความเข้มข้นของสารนั้นได้

2.1.3 น้ำมันดีเซล (diesel fuel) [9], [12]

น้ำมันดีเซล คือ น้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซล เป็นผลิตภัณฑ์หนึ่งที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบ เรียกว่า น้ำมันใส (distillate fuel) มีช่วงจุดเดือดประมาณ 180–370 องศาเซลเซียส ใช้สำหรับเครื่องยนต์แรงอัดสูง (high compression) และเครื่องยนต์จุดระเบิดเอง (self ignition engine) ซึ่งการจุดระเบิดของเชื้อเพลิงเกิดจากความร้อนด้วยแรงอัดสูงของอากาศในกระบอกสูบโดยไม่ต้องใช้หัวเทียน สำหรับน้ำมันดีเซลที่มีจำหน่ายในปัจจุบันแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ

1. น้ำมันดีเซลสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลรอบหมุนเร็ว (automotive diesel oil หรือ gas oil) เป็นน้ำมันที่ใช้สำหรับเครื่องยนต์ที่มีรอบหมุนมากกว่า 1,000 รอบต่อนาที เช่น รถยนต์ รถบรรทุก เรือประมง เรือโดยสาร รถแทรกเตอร์ เครื่องปั้นไฟขนาดเล็ก และเครื่องจักรกลหนักทุกชนิดที่มีรอบหมุนเร็วเกิน 1,000 รอบต่อนาที เป็นต้น จำเป็นต้องใช้น้ำมันที่มีค่าซีเทนสูง และระเหยเร็ว น้ำมันเชื้อเพลิงประเภทนี้เรียกว่า น้ำมันดีเซลหมุนเร็ว (high speed diesel oil หรือ HSD) หรือ น้ำมันโซล่า ถ้าใช้กับเรือเดินสมุทรจะเรียกว่า marine gas oil

2. น้ำมันดีเซลสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลรอบหมุนปานกลาง หรือหมุนช้า (industrial diesel oil) เป็นน้ำมันที่ใช้สำหรับเครื่องยนต์ที่มีรอบหมุน 300–1,000 รอบต่อนาที เช่น รถไฟ เรือยนต์ เครื่องปั้นไฟขนาดใหญ่ และเครื่องยนต์ดีเซลขับเคลื่อนกังหันที่ติดตั้งอยู่กับที่ตามโรงงานต่างๆ ที่มีรอบการทำงานต่ำประมาณ 300–1,000 รอบต่อนาที เครื่องยนต์ประเภทนี้ไม่ต้องการน้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทนสูงมากนัก และอาจจะเหยงช้ากว่าได้ น้ำมันเชื้อเพลิงประเภทนี้เรียกว่า น้ำมันดีเซลหมุนช้า (low speed diesel oil หรือ LSD) หรือเรียกว่า น้ำมันซีโล่ ถ้าใช้กับเรือเดินสมุทรจะเรียกว่า marine diesel oil

คุณสมบัติที่สำคัญของน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว [12]

1. ความถ่วงจำเพาะ (specific gravity)

เป็นการวัดความหนัก-เบาของน้ำมัน ถ้าน้ำมันหนักมากค่าความร้อนของน้ำมันต่อหน่วยน้ำหนักจะลดลง ค่าซีเทนลดลง การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์เกิดคราบเขม่าคาร์บอนสะสมได้มาก ความถ่วงจำเพาะยิ่งต่ำก็ยิ่งประหยัดน้ำมันดีเซล แต่อย่างไรก็ตามไม่สามารถลดความถ่วงจำเพาะได้ต่ำมาก เพราะจะทำให้ค่าซีเทนลดตามด้วย

2. ค่าซีเทน (cetane number) หรือ ดัชนีซีเทน (cetane index)

ค่าซีเทนเป็นคุณสมบัติที่สำคัญในการวัดคุณภาพการจุดติดไฟ (ignition quality) ของน้ำมันดีเซล นับตั้งแต่น้ำมันเริ่มถูกฉีดเข้าสู่ห้องเผาไหม้จนกระทั่งน้ำมันเกิดติดไฟขึ้น ช่วงระยะเวลานี้เรียกว่า ความล่าช้าในการจุดติดไฟ (ignition lag) น้ำมันที่มีช่วงระยะเวลานี้สั้นก็จะมีค่าซีเทนสูง จุดติดไฟได้ง่าย เครื่องยนต์สตาร์ทติดง่าย ในช่วงอากาศเย็นเครื่องยนต์ร้อนได้เร็วโดยไม่เกิดการสะดุดเพราะไม่ติดไฟ (misfiring) หรือเกิดควันขาว ช่วยลดการเกิดคราบยางเหนียว (varnish) และคราบเขม่าใน

เครื่องยนต์ ขจัดปัญหาการทำงานสะดุดในเครื่องยนต์อีกด้วย น้ำมันดีเซลที่ได้จากกระบวนการกลั่นโดยตรงจะมีค่าซีเทนสูงใกล้ 60 แต่ถ้ามีส่วนผสมของน้ำมันจากกระบวนการแตกสลาย (cracking) จะมีค่าซีเทนประมาณ 50-55 อย่างไรก็ตามถ้าน้ำมันมีค่าซีเทนสูงมากเกินไป อาจทำให้เกิดการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ และเกิดควันที่ท้อไอเสียด้วย ส่วนน้ำมันที่จุดติดไฟได้ช้า จะมีระยะเวลาความล่าช้าในการจุดระเบิดยาว จะมีค่าซีเทนต่ำ ทำให้โอกาสเกิดการสะดุดในเครื่องยนต์ได้ง่าย การวัดค่าซีเทนต้องใช้เครื่องยนต์ดีเซล CFR F-5 (cetane method diesel fuel rating unit) ซึ่งเป็นเครื่องยนต์มาตรฐานสำหรับการทดสอบหาค่าคุณสมบัติการจุดไฟของน้ำมันดีเซล

3. ความหนืดหรือความข้นใส (viscosity)

คือ แรงต้านทานภายในตัวของน้ำมันต่อการไหล น้ำมันใสไหลง่าย น้ำมันข้นไหลช้า ความหนืดต้องเหมาะสมเพื่อให้ระบบการฉีดน้ำมัน (injection system) ฉีดเป็นฝอยได้ละเอียดดี ในขณะที่เดียวกันก็ช่วยหล่อลื่นปั๊มหัวฉีด (injection pump) ด้วย ถ้าน้ำมันข้นเกินไปจะกระจายตัวเป็นฝอยไม่ดี ทำให้การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ เครื่องยนต์เสียวกำลั และสิ้นเปลืองน้ำมันดีเซลมาก แต่ถ้าใสเกินไปก็จะให้การหล่อลื่นไม่เพียงพอขึ้นส่วนภายในปั๊มดีเซล ลูกปั๊มหัวฉีดอาจติดตายหรือเกิดความสึกหรอจนทำให้ปั๊มรั่วได้ ค่าความหนืดวัดเป็นความหนืดไคเนมาติก (kinematic viscosity)

4. จุดไหลเท (pour point)

เป็นอุณหภูมิต่ำสุดที่น้ำมันเริ่มไม่ไหล บริเวณภาคเหนือของประเทศในช่วงฤดูหนาวอุณหภูมิ ต่ำมากน้ำมันจะก่อตัวเป็นเกล็ดซีฟิ่งติดที่กรองน้ำมันดีเซล ขัดขวางการไหลของน้ำมันไปป้อนปั๊มหัวฉีด และถ้าสตาร์ทเครื่องไม่ติดอยู่นานปั๊มหัวฉีดอาจติดตายได้

5. ปริมาณกำมะถัน (sulphur content)

กำมะถันในน้ำมันดีเซลเมื่อเผาไหม้กับอากาศจะกลายเป็นซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3) เป็นไอเสียที่ถูกปล่อยทิ้งออกสู่อากาศภายนอกเป็นส่วนที่ทำให้สภาวะแวดล้อมเป็นพิษ บางส่วนของซัลเฟอร์ไตรออกไซด์จะรวมตัวกับน้ำหรือความชื้นกลายเป็นกรดกำมะถันกัดกร่อนชิ้นส่วนเครื่องยนต์เกิดการสึกหรอ ตั้งแต่ 1 มกราคม 2542 รัฐบาลโดยเฉพาะกระทรวงพาณิชย์ได้กำหนดให้มีปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลได้ไม่เกิน 0.05 % โดยน้ำหนัก เพื่อลดมลภาวะอากาศเป็นพิษ

6. การกัดกร่อนแผ่นทองแดง (copper strip corrosion)

เป็นการทดสอบการควบคุมป้องกันถังเก็บและท่อทางเดินน้ำมันซึ่งอาจเกิดการกัดกร่อนเสียหายได้จากสารประกอบกำมะถัน

7. กากถ่าน หรือกากคาร์บอน (carbon residue)

คือ ปริมาณสารคาร์บอนที่เหลือตกค้างอยู่หลังจากน้ำมันได้ระเหยออกไปหมดแล้วที่อุณหภูมิสูงๆ ในช่วงเวลาหนึ่ง น้ำมันที่มีปริมาณกากคาร์บอนสูงจะมีแนวโน้มการเกิดควันและคราบเขม่าคาร์บอนเกาะสะสมในห้องเผาไหม้บริเวณร่องแหวนลูกสูบและหัวฉีดได้

8. น้ำและตะกอน (water and sediment)

ถ้ามีมากเกินไปมาตรฐานเป็นผลให้เกิดสลัดจ์อุดตันที่หม้อกรองน้ำมันได้ น้ำเป็นอันตรายต่อระบบปั๊มและหัวฉีดเพราะไม่มีคุณสมบัติหล่อลื่น

9. ปริมาณเถ้า (ash)

น้ำมันดีเซลจะประกอบด้วยสารพวกที่ไม่สามารถเผาไหม้ได้หมดอยู่ในรูปของของแข็ง สารอนินทรีย์ต่างๆ และในรูปของสารสบู่จำพวกโลหะที่ละลายในน้ำมันได้ สารพวกที่เป็นของแข็งซึ่งจะขีดข่วนผิวโลหะของเครื่องยนต์ให้เป็นรอยได้ ทำความสึกหรอให้กับปั๊มหัวฉีดและหัวฉีด ส่วนสารประเภทสบู่ของโลหะที่ละลายได้จะทำให้เกิดคราบตะกอนเกาะติดในเครื่องยนต์เพิ่มการสึกหรอ

10. จุดวาบไฟ (flash point)

เป็นอุณหภูมิที่ไอระเหยน้ำมันดีเซลเกิดจุดติดไฟขึ้นเมื่อมีไฟเข้ามาจุด คุณสมบัติข้อนี้จะเกี่ยวข้องกับความปลอดภัยในการเก็บสำรองน้ำมัน น้ำมันดีเซลหมุนเร็วถือเป็นน้ำมันที่ไม่อันตรายสามารถเก็บในถังบนดินได้โดยปลอดภัย

11. อุณหภูมิของส่วนที่กลั่นได้โดยปริมาตรในอัตราร้อยละเก้าสิบ (90% Recovered, °C)

แต่เดิมกระทรวงพาณิชย์กำหนดไว้ไม่เกิน 370 องศาเซลเซียส ปรากฏว่าส่วนหนักๆในน้ำมันเผาไหม้ไม่หมดเกิดควันดำเต็มท้องถนนโดยเฉพาะรถที่บรรทุกหนักเกินพิกัดและการเร่งเครื่องกระทันหัน เมื่อพ.ศ. 2535 รัฐบาลโดยกระทรวงพาณิชย์จึงออกข้อกำหนดใหม่ไม่เกิน 357 องศาเซลเซียส ซึ่งหมายถึง ส่วนหนักๆในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วถูกตัดออกไป เป็นผลให้น้ำมันเผาไหม้หมดจุดขึ้นช่วยลดควันดำลงไปได้มาก

12. สีของน้ำมันดีเซล

โดยธรรมชาติน้ำมันดีเซลมีสีน้ำตาลอ่อน แต่บางครั้งสีอาจแตกต่างกันไปบ้าง เนื่องจากการเลือกใช้น้ำมันดิบจากแหล่งต่างกันในกระบวนการกลั่น แต่คุณสมบัติในการเผาไหม้ยังคงเดิม ในกรณีที่สีของน้ำมันดีเซลเปลี่ยนแปลงไปมาก เช่น เป็นสีเขียวหรือสีดำคล้ำ ควรสงสัยการปลอมปนโดยน้ำมันก๊าด (สีน้ำเงิน) หรือน้ำมันเตา หรือน้ำมันเครื่องใช้แล้ว (สีดำ)

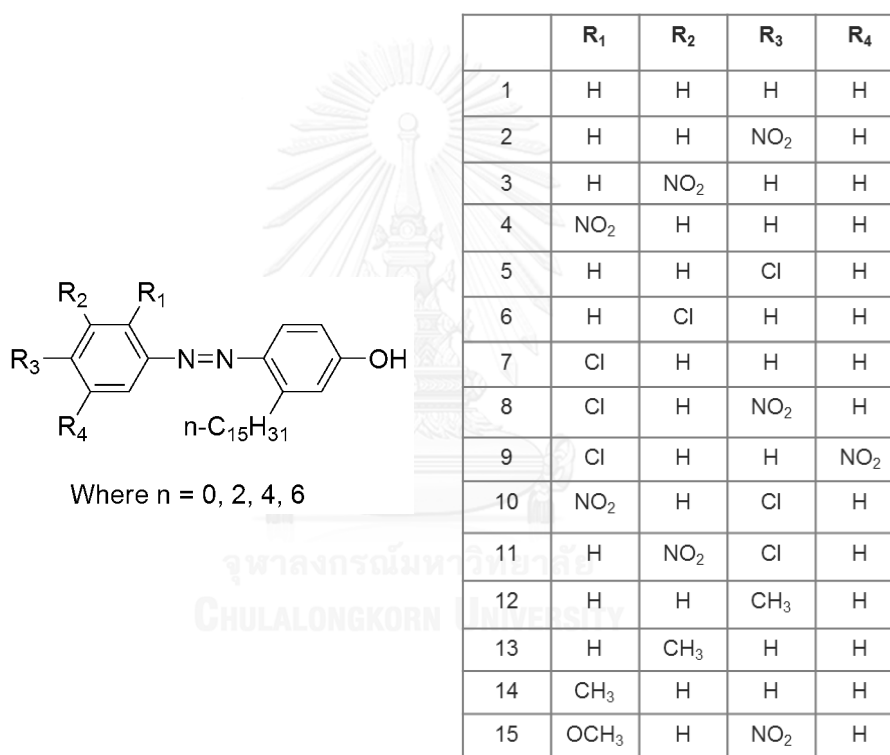
13. คุณสมบัติในการหล่อลื่น โดยวิธี high frequency reciprocating rig (HFRR)

โดยเหตุที่รัฐบาลกำหนดให้มีปริมาณกำมะถันได้ไม่เกิน 0.05 % โดยน้ำหนัก การลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลลงทำให้คุณสมบัติการหล่อลื่นโดยธรรมชาติของน้ำมันดีเซลลดลงไปมาก เป็นผลให้ปั๊มสึกหรอและติดตายได้ในระยะยาว จึงกำหนดให้ต้องเติมสารเพิ่มคุณสมบัติการหล่อลื่น

(lubricity additive) ทำการทดสอบโดยวิธี HFRR โดยมีรอยสึกหรือ wear scar diameter (WSD) ต้องไม่สูงกว่า 460 ไมโครเมตร ซึ่งเป็นมาตรฐานที่ถูกกำหนดขึ้นใหม่

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ. 2004 Suwanprasop และคณะ สังเคราะห์สารทำเครื่องหมายในน้ำมันปิโตรเลียมจากคาร์ดานอล (cardanol) กับอนุพันธ์ของแอนิลีน จำนวน 15 ชนิด เกิดเป็นสารประกอบที่มีโครงสร้างดังรูปที่ 2.8 [13]

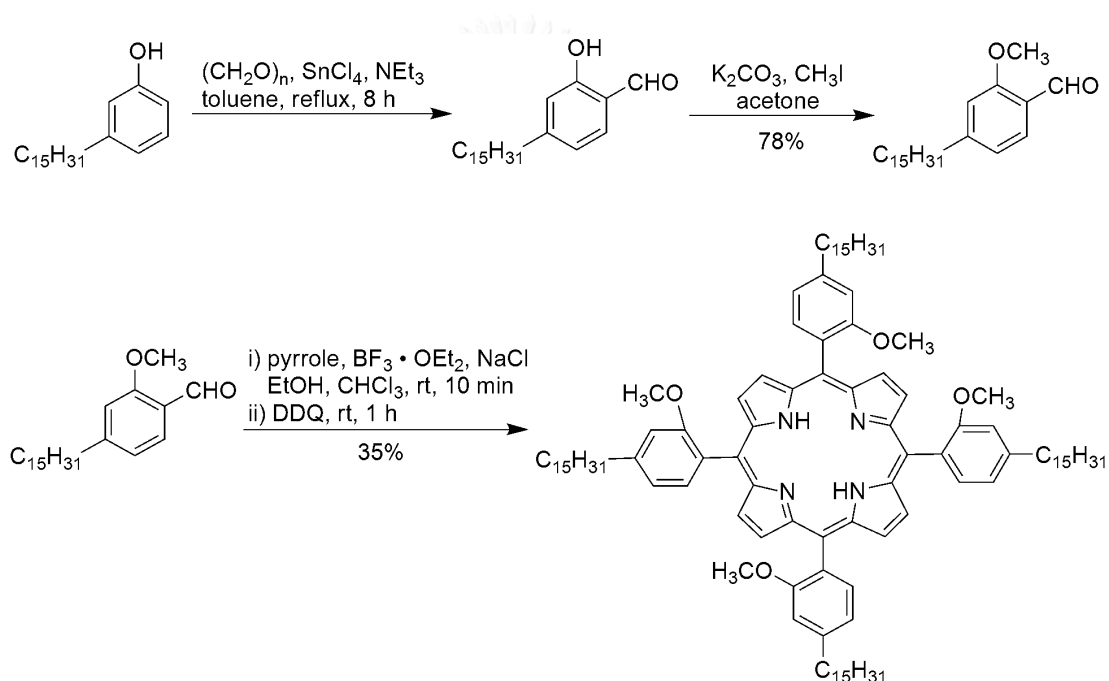


รูปที่ 2.8 โครงสร้างของสารทำเครื่องหมายที่พัฒนาโดย Suwanprasop และคณะ [13]

เมื่อสังเกตรายตาเปล่า น้ำมันเบนซินและน้ำมันดีเซลหมุนเร็วที่มีการเติมสารทำเครื่องหมายชนิดนี้ที่ความเข้มข้น 2–5 ppm มีสีที่ไม่ต่างไปจากน้ำมันเมื่อไม่มีการเติมสารทำเครื่องหมาย การตรวจวัดปริมาณสารทำเครื่องหมายสามารถทำได้โดยการนำน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสารทำเครื่องหมายมาสกัดด้วย 50% (v/v) 1,2-ไดอามิโนอีเทน (1,2-diaminoethane) ในสารละลายโพรเพน-1,3-ไดออล (propane-1,3-diol) และเมทานอล (methanol) แล้วทำการวิเคราะห์ปริมาณสารทำเครื่องหมายด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี และจากการตรวจสอบคุณภาพน้ำมัน

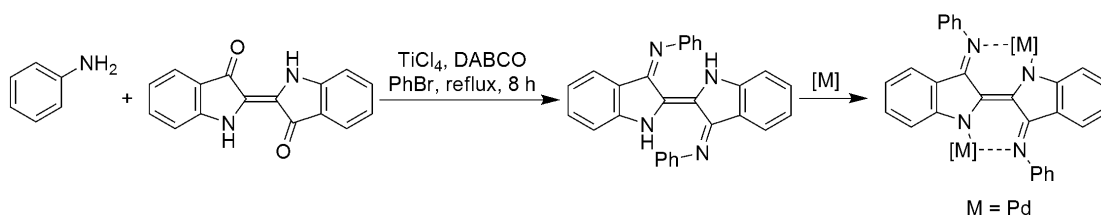
พบว่าน้ำมันที่มีการผสมสารทำเครื่องหมายมีสมบัติทางกายภาพไม่แตกต่างจากน้ำมันที่ไม่ผสมสารทำเครื่องหมาย และมีความเสถียรอยู่ในน้ำมันอย่างน้อย 3 เดือน

ในปี ค.ศ. 2009 Puangmalee และคณะ [14] ได้สังเคราะห์สารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซลจากพอร์ไฟริน (porphyrin) และคาร์ตานอล ดังแสดงในแผนภาพที่ 2.2 โดยพบว่าสารทำเครื่องหมายที่สังเคราะห์ได้สามารถละลายในน้ำมันดีเซลได้ดี และมีสมบัติเชิงแสงที่ดีโดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี ในการตรวจวัด จากการทดสอบสมบัติทางกายภาพของสารทำเครื่องหมายที่สังเคราะห์ได้ พบว่า น้ำมันที่มีการผสมสารทำเครื่องหมายมีคุณสมบัติที่ไม่แตกต่างจากน้ำมันที่ไม่ผสมสารทำเครื่องหมายและมีความเสถียรอยู่ในน้ำมันอย่างน้อย 3 เดือน



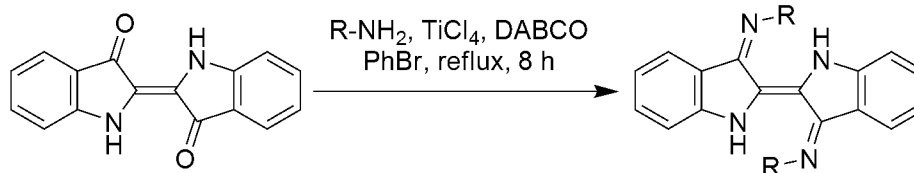
แผนภาพที่ 2.2 การสังเคราะห์สารทำเครื่องหมาย โดย Puangmalee และคณะ [14]

ในปี ค.ศ. 2010 Oakley และคณะ [15] ได้ทำการสังเคราะห์อินดิโกไดอิมีน (indigo diimine) โดยเติมแอนิลีน (aniline) บนโมเลกุลอินดิโก ดังแสดงในแผนภาพที่ 2.3 เกิดเป็นนินดิโกหรืออินดิโกไดอิมีน จากนั้นนำอินดิโกไดอิมีนไปทำปฏิกิริยากับโลหะเพื่อสังเคราะห์เป็นบริดจิงลิแกนด์ (bridging ligand) โดยสารประกอบที่ได้จะสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ และดูดกลืนแสงในช่วงใกล้อินฟราเรด (near infrared) ได้



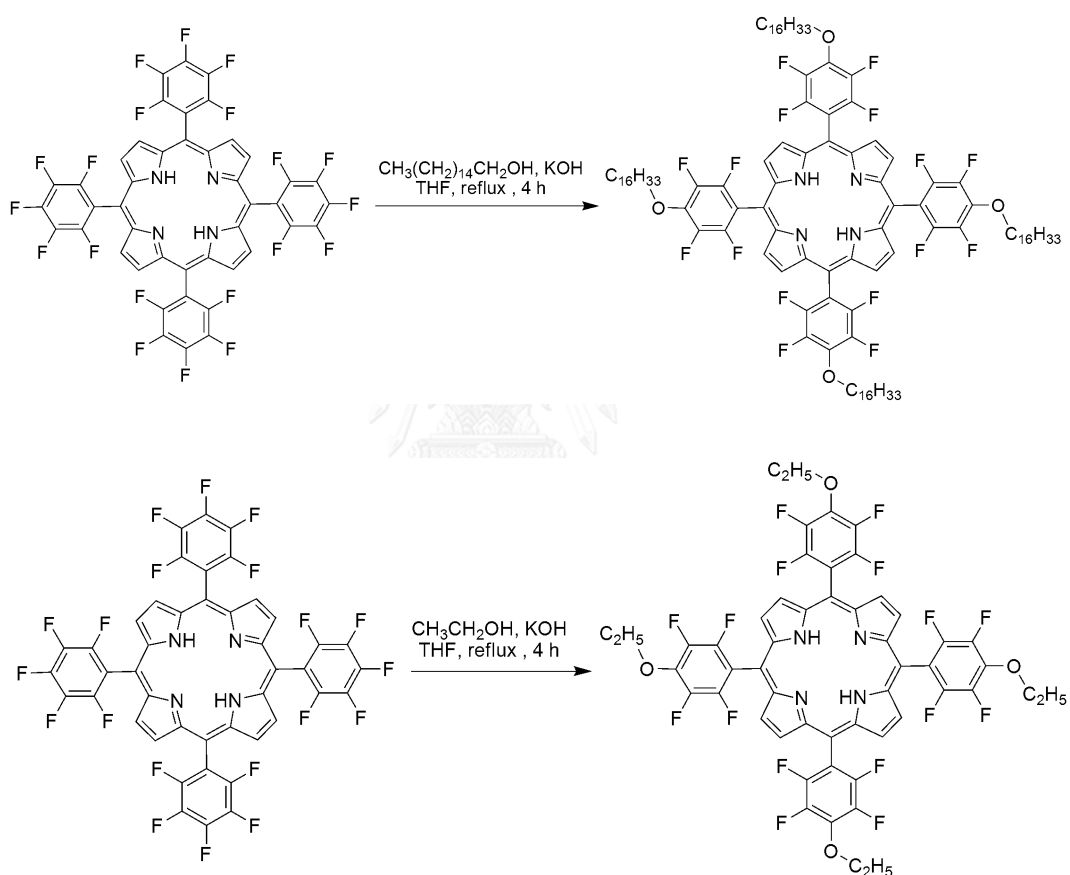
แผนภาพที่ 2.3 การสังเคราะห์บริดจิงลิแกนด์ โดย Oakley และคณะ [15]

ในปี ค.ศ. 2011 Nawn และคณะ [16] สังเคราะห์อนุพันธ์ของอินดิโก โดยเติมเอมีนปฐมภูมิ (primary amine) บนโมเลกุลของอินดิโกเกิดเป็นอินดิโกไดอิมีนหรือนินดิโก ดังแสดงในแผนภาพที่ 2.4 ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสมบูรณ์ในขั้นตอนเดียว โดยสารประกอบที่เกิดขึ้นสามารถละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว และสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้



แผนภาพที่ 2.4 การสังเคราะห์อินดิโกไดอิมีน โดย Nawn และคณะ [16]

ในปี ค.ศ. 2011 Cecilia และคณะ [3] สังเคราะห์สารทำเครื่องหมายในน้ำมันจากพอร์ไฟริน โดยเติมหมู่แอลคอกซี (alkoxy group) บนโมเลกุล ดังแสดงในแผนภาพที่ 2.5 สารทำเครื่องหมายที่สังเคราะห์ได้สามารถละลายได้ดีในน้ำมันไบโอดีเซล รวมทั้งมีสมบัติเชิงแสงที่ดีโดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีในการตรวจวัด จากการทดสอบสมบัติทางกายภาพของสารทำเครื่องหมายที่สังเคราะห์ได้พบว่า น้ำมันที่มีการผสมสารทำเครื่องหมายมีคุณสมบัติที่ไม่แตกต่างจากน้ำมันที่ไม่ผสมสารทำเครื่องหมาย และมีความเสถียรในสภาพแวดล้อมของการเก็บรักษาได้น้อย 3 เดือน



แผนภาพที่ 2.5 การสังเคราะห์สารทำเครื่องหมาย โดย Cecilia และคณะ [3]

บทที่ 3
ขั้นตอนการวิจัย

3.1 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยมีดังนี้

3.1.1	คลอโรฟอร์ม	จากบริษัท RCI Labscan
3.1.2	คอปเปอร์อะซิเตต	จากบริษัท Carlo Erba
3.1.3	ซิลิกาเจล	จากบริษัท Merck
3.1.4	โซเดียมซัลเฟต	จากบริษัท Merck
3.1.5	ดีวเทอเรทเตด คลอโรฟอร์ม	จากบริษัท Merck
3.1.6	1,4-ไดเอซาไปไซโคล(2.2.2)ออกเทน	จากบริษัท Sigma-Aldrich
3.1.7	ไดคลอโรมีเทน	จากบริษัท RCI Labscan
3.1.8	ไทเทเนียม(IV)เตตระคลอไรด์	จากบริษัท Sigma-Aldrich
3.1.9	โทลูอิน	จากบริษัท RCI Labscan
3.1.10	น้ำมันดีเซล	จากสถานีบริการน้ำมันเชลล์
3.1.11	น้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91	จากสถานีบริการน้ำมันเชลล์
3.1.12	โบรมเบนซีน	จากบริษัท Sigma-Aldrich
3.1.13	เมทานอล	จากบริษัท RCI Labscan
3.1.14	แมกนีเซียมซัลเฟต	จากบริษัท Merck
3.1.15	อะซิโตน	จากบริษัท RCI Labscan
3.1.16	อินดิโก	จากบริษัท Sigma-Aldrich
3.1.17	4-(ออกทิลออกซี)แอนิลีน	จากบริษัท Sigma-Aldrich
3.1.18	เอทานอล	จากบริษัท RCI Labscan
3.1.19	เฮกเซน	จากบริษัท RCI Labscan

3.2 เครื่องมือ

เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัยมีดังนี้

3.2.1 $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกตรัม ได้มาจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง nuclear magnetic resonance spectrometer รุ่น Varian Mercury 400 MHz NMR spectrometer และ Bruker 100 MHz NMR spectrometer ตามลำดับ โดยใช้ตัวเทอเรทเตคลอโรฟอร์มเป็นตัวทำละลายในการวิเคราะห์ ซึ่งค่าเคมีคัลชิฟท์ (chemical shift, δ) รายงานในหน่วย part per million (ppm) (สัญญาณของ CHCl_3 แสดงที่ δ 7.26 ppm สำหรับ $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy และ 77.0 ppm สำหรับ $^{13}\text{C-NMR}$ spectroscopy) และค่าคงที่การคู่ควบ (coupling constant, J) รายงานในหน่วย Hertz (Hz)

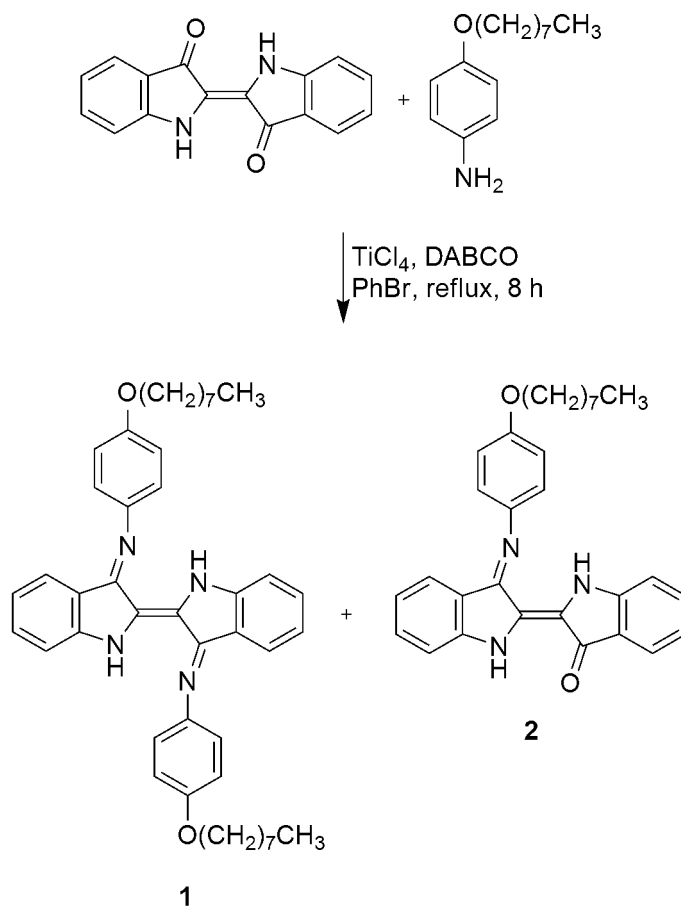
3.2.2 เทคนิคแมสสเปกโตรเมทรีถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์มวลโมเลกุลของสาร โดยได้มาจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค high resolution electrospray ionization mass spectrometry (HR-ESI-MS) โดยใช้เครื่อง Micromass Quattromicro และได้มาจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค matrix-assisted laser desorption ionization mass spectrometry (MALDI-MS) โดยใช้เครื่อง Hewlett-Packard

3.2.3 เทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์หา λ_{abs} และ \mathcal{E} โดยใช้เครื่อง Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis spectrophotometer สำหรับ \mathcal{E} รายงานในหน่วย $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

3.2.4 เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาความยาวคลื่นของการคายแสง λ_{em} โดยใช้เครื่อง Perkin-Elmer LS45 Luminescence spectrophotometer

3.3 การสังเคราะห์สารประกอบเป้าหมายจากอินดิโกและ 4-ออกทิลออกซีแอนิซีน

อนุพันธ์ของอินดิโกเป้าหมายซึ่งได้แก่ (2*E*,3*E*,3'*E*)-*N*³,*N*^{3'}-bis(4-(ออกทิลออกซี)ฟีนิล)-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-3,3'-ไดอิมิน (1) และ (2*E*,3'*E*)-3'-((4-(ออกทิลออกซี)ฟีนิล)อิมิโน)-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-3-โอน (2) สามารถสังเคราะห์ได้จากวิธีที่ได้มีการรายงานไว้โดย Nawn และคณะ [16] ดังแสดงในแผนภาพที่ 3.1



แผนภาพที่ 3.1 แสดงการสังเคราะห์ 1 และ 2

สารละลาย 4-ออกทิลออกซีแอนิซีน (0.496 กรัม, 2.24 มิลลิโมล) และ 1,4-ไดเอซาไปโซโคล (2.2.2)ออกเทน (DABCO, 2.26 กรัม, 20.2 มิลลิโมล) ในโบรมเบนซีน (53.4 มิลลิลิตร) ถูกนำมาเติมด้วยไทเทเนียม(IV)เตตระคลอไรด์ (1.02 มิลลิลิตร, 5.20 มิลลิโมล) อย่างช้าๆ ตามด้วยการเติมอินดิโก (0.588 กรัม, 2.24 มิลลิโมล) หลังจากควั่นสีชาวลดลง สารละลายถูกรีฟลักซ์ต่ออีก 8 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 155–165 องศาเซลเซียส สารละลายสีน้ำตาลแดงที่ได้ถูกนำมากรองขณะร้อน และกลั่นแบบลดความดันเพื่อกำจัดโบรมเบนซีนออก สารที่เหลือถูกนำมาสกัดด้วยไดคลอโรมีเทนและน้ำ หลังจากการกำจัดน้ำในสารละลายในชั้นของไดคลอโรมีเทนด้วยโซเดียมซัลเฟต ทำการกรองเอาโซเดียมซัลเฟตออก และระเหยไดคลอโรมีเทนออกด้วยเครื่องกลั่นลดความดันแบบหมุน สารที่ได้ถูกนำมาทำให้

บริสุทธิ์ด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟีโดยใช้ซิลิกาเจลเป็นวัฏภาคคงที่ และใช้ไดคลอโรมีเทนและเฮกเซน อัตราส่วน 2 ต่อ 1 เป็นวัฏภาคเคลื่อนที่ได้ผลิตภัณฑ์เป็น (2*E*,3*E*,3'*E*)-*N*³,*N*^{3'}-bis(4-(ออกทิลออกซี)ฟีนิล)-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิติน]-3,3'-ไดอิมมีน (1) ซึ่งมีลักษณะเป็นของแข็งสีน้ำตาลแดง (0.145 กรัม, 14%) และ (2*E*,3'*E*)-3'-((4-(ออกทิลออกซี)ฟีนิล)อิมิโน)-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิติน]-3-โอน (2) ซึ่งมีลักษณะเป็นของแข็งสีน้ำเงินเข้ม (0.266 กรัม, 25%)

สาร 1: m.p. 216-217 °C; ¹H-NMR (δ) (ppm) 0.81-0.84 (m, 6H), 1.23-1.28 (m, 13H), 1.37-1.44 (m, 6H), 1.68-1.79 (m, 5H), 3.87-3.96 (m, 4H), 6.59 (t, *J* = 4.0 Hz, 1H), 6.86-6.93 (m, 8H), 7.00 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.11 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.17 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.70 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.81 (s, 1H); ¹³C-NMR; δ (ppm) 14.1, 22.7, 25.9, 26.0, 29.2, 29.4, 31.8, 68.6, 109.7, 111.1, 114.7, 115.0, 119.1, 120.6, 121.7, 122.1, 122.8, 123.2, 124.3, 124.8, 126.1, 128.7, 132.0, 134.1, 134.4, 134.8, 136.3, 136.6, 139.1, 152.2, 156.3, 159.1, 160.4, 161.3; HR-ESI-MS obsd 667.4011 [(M-H)⁺], calcd 667.4012 [(M-H)⁺]; MALDI-MS obsd 668.842 [(M)⁺]; calcd 668.4090 [(M)⁺]; [M = C₄₄H₅₂N₄O₂]; λ_{abs} 675 nm

สาร 2: m.p. 212-213 °C; ¹H-NMR (δ) (ppm) 0.78-0.87 (m, 3H), 1.44-1.61 (m, 8H), 1.73-1.80 (m, 4H), 3.96 (t, *J* = 4.0 Hz, 2H), 5.05 (s, 1H), 6.60 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.85-6.99 (m, 6H), 7.19-7.25 (m, 1H), 7.35 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.45-7.47 (m, 1H), 7.63-7.65 (m, 1H), 7.71 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 9.61 (br s, 1H); ¹³C-NMR; δ (ppm) 14.1, 22.6, 23.4, 25.5, 26.2, 29.2, 29.3, 29.7, 31.8, 32.2, 68.7, 114.4, 115.3, 119.7, 121.1, 122.7, 125.0, 125.5, 126.2, 126.3, 128.9, 132.6, 135.2, 137.5, 138.1, 150.6, 151.4, 155.5, 160.2, 185.6; HR-ESI-MS obsd 466.2496 [(M+H)⁺], calcd 466.2495 [(M+H)⁺]; [M = C₃₀H₃₁N₃O₂]; λ_{abs} (ε) 595 nm (1.4×10⁴)

3.4 การวิเคราะห์เชิงปริมาณของสาร 2 โดยใช้กราฟมาตรฐาน

สารละลายของสาร 2 ในโทลูอีนที่ความเข้มข้น 100 ppm สามารถเตรียมได้โดยละลายสาร 2 (0.005 กรัม) ในโทลูอีน แล้วปรับปริมาตรโดยใช้ขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร

สารละลายของสาร 2 ในโทลูอีนที่ความเข้มข้น 50, 40, 30, 20, 15, 10 และ 5 ppm เตรียมได้โดยการนำสาร 2 ที่ความเข้มข้น 100 ppm มาเจือจางด้วยการปิเปตสารละลาย 100 ppm จำนวน 5.0, 4.0, 3.0, 2.0, 1.5, 1.0 และ 0.5 มิลลิลิตร ตามลำดับ ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 10 มิลลิลิตร แล้วทำการปรับปริมาตรด้วยโทลูอีนจนได้ 10 มิลลิลิตร จากนั้นสารละลายเหล่านี้ถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยใช้โทลูอีนเป็นตัวทำละลายมาตรฐาน (blank)

3.5 การประยุกต์ใช้สาร 2 เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซล

สารละลายของสาร 2 ในน้ำมันดีเซลที่ความเข้มข้น 100 ppm สามารถเตรียมได้โดยละลายสาร 2 (0.005 กรัม) ในน้ำมันดีเซล แล้วปรับปริมาตรโดยใช้ขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร

3.5.1 การหาช่วงความเข้มข้นที่เหมาะสมของสาร 2 ในการนำมาใช้งานในน้ำมันดีเซล

สารละลายสาร 2 ที่ความเข้มข้น 10 และ 5 ppm เตรียมได้โดยการปิเปตสารละลายของสาร 2 ที่ความเข้มข้น 100 ppm จำนวน 1.0 และ 0.5 มิลลิลิตร ลงในขวดขนาด 5 มิลลิลิตร แล้วทำการเติมน้ำมันดีเซลจนได้ 5 มิลลิลิตร จากนั้นสีของสารละลายที่เตรียมได้กับน้ำมันดีเซลที่ไม่มีการเติมสาร 2 ถูกนำมาเปรียบเทียบความแตกต่างโดยการสังเกตด้วยตาเปล่า

3.5.2 การวิเคราะห์เชิงปริมาณของสาร 2 ในน้ำมันดีเซล โดยใช้กราฟมาตรฐาน

สารละลายมาตรฐานของสาร 2 ในน้ำมันดีเซลที่ความเข้มข้น 50, 40, 30, 15, 10 และ 5 ppm เตรียมได้โดยการปิเปตสารละลายของสาร 2 ที่ความเข้มข้น 100 ppm จำนวน 5.0, 4.0, 3.0, 1.5, 1.0 และ 0.5 มิลลิลิตร ตามลำดับ ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 10 มิลลิลิตร แล้วทำการปรับปริมาตรด้วยน้ำมันดีเซลจนได้ 10 มิลลิลิตร สารละลายที่เตรียมได้ถูกนำไปทำการวิเคราะห์หาการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยใช้น้ำมันดีเซลเป็นตัวทำละลายมาตรฐาน กราฟมาตรฐานถูกสร้างขึ้นโดยการเขียนกราฟระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับความเข้มข้นในหน่วยโมลาร์ โดยความชันของกราฟที่ได้จะเป็นค่า ϵ

3.5.3 การทดสอบความเสถียรของสาร 2 ในน้ำมันดีเซล

สารละลายของสาร 2 ที่ความเข้มข้น 100 ppm ในน้ำมันดีเซลจากข้อ 3.5 ถูกนำมาเจือจางโดยการปิเปตสารละลายนี้จำนวน 0.5 มิลลิลิตร ลงในขวดขนาด 5 มิลลิลิตร แล้วทำการเติมน้ำมันดีเซลจนได้ 5 มิลลิลิตร จำนวน 12 ขวด และปิดภาชนะให้สนิทเพื่อป้องกันการระเหย สารละลายเหล่านี้ถูกเก็บไว้ภายใต้ภาวะที่มีแสงปกติในภาชนะปิดสนิท ที่อุณหภูมิห้อง และนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีทุกเดือน เดือนละ 3 ขวด เป็นระยะเวลา 3 เดือน เพื่อดูการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสาร 2 โดยใช้กราฟมาตรฐานที่ได้จากข้อ 3.5.2

3.6 การประยุกต์ใช้สาร 2 เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91

สารละลายของสาร 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ที่ความเข้มข้น 100 ppm สามารถเตรียมได้โดยละลายสาร 2 (0.005 กรัม) ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 แล้วปรับปริมาตรโดยใช้ขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร

3.6.1 การหาช่วงความเข้มข้นที่เหมาะสมของสาร 2 ในการนำมาใช้งานในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91

สารละลายสาร 2 ที่ความเข้มข้น 10 และ 5 ppm เตรียมได้โดยการปิเปตสารละลายของสาร 2 ที่ความเข้มข้น 100 ppm จำนวน 1.0 และ 0.5 มิลลิลิตร ลงในขวดขนาด 5 มิลลิลิตร แล้วทำการเติมน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 จนได้ 5 มิลลิลิตร จากนั้นสีของสารละลายที่เตรียมได้กับน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ที่ไม่มีการเติมสาร 2 ถูกนำมาเปรียบเทียบความแตกต่างโดยการสังเกตด้วยตาเปล่า

3.6.2 การวิเคราะห์เชิงปริมาณของสาร 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 โดยใช้กราฟมาตรฐาน

สารละลายมาตรฐานของสาร 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ที่ความเข้มข้น 50, 40, 30, 20, 15, 10 และ 5 ppm เตรียมได้โดยการปิเปตสารละลายของสาร 2 ที่ความเข้มข้น 100 ppm จำนวน 5.0, 4.0, 3.0, 2.0, 1.5, 1.0 และ 0.5 มิลลิลิตร ตามลำดับ ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 10 มิลลิลิตร แล้วทำการปรับปริมาตรด้วยน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 จนได้ 10 มิลลิลิตร สารละลายที่เตรียมได้ถูกนำไปทำการวิเคราะห์หาการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยใช้ น้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 เป็นตัวทำละลายมาตรฐาน กราฟมาตรฐานถูกสร้างขึ้นโดยการเขียนกราฟระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับความเข้มข้นในหน่วยโมลาร์ โดยความชันของกราฟที่ได้จะเป็นค่า ϵ

3.6.3 การทดสอบความเสถียรของสาร 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91

สารละลายของสาร 2 ที่ความเข้มข้น 100 ppm ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 จากข้อ 3.6 ถูกนำมาเจือจางโดยการปิเปตสารละลายนี้จำนวน 0.5 มิลลิลิตร ลงในขวดขนาด 5 มิลลิลิตร แล้วทำการเติมน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 จนได้ 5 มิลลิลิตร จำนวน 90 ขวด และปิดภาชนะให้สนิทเพื่อป้องกันการระเหย สารละลายเหล่านี้ถูกเก็บไว้ภายใต้ภาวะที่มีแสงปกติในภาชนะปิดสนิท ที่อุณหภูมิห้อง และนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีทุกวัน วันละ 3 ขวด เป็นระยะเวลา 1 เดือน เพื่อดูการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสาร 2 โดยใช้กราฟมาตรฐานที่ได้จากข้อ 3.6.2

3.7 การทดสอบอภิทธิพลของสาร 2 ต่อสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซล

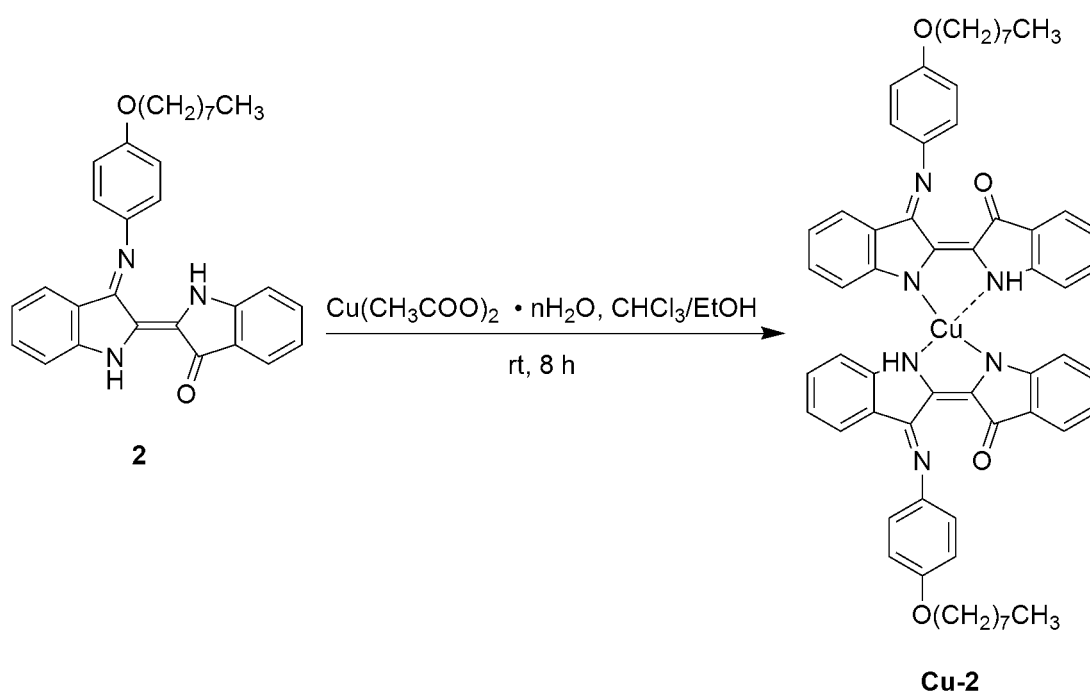
สารละลายของสาร 2 ที่ความเข้มข้น 100 ppm ในน้ำมันดีเซล ถูกนำมาเจือจางโดยการปิเปตสารละลายนี้จำนวน 50 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 1 ลิตร แล้วทำการเติมน้ำมันดีเซลจนได้ 1 ลิตร จะได้สารละลายของสาร 2 ที่มีความเข้มข้น 5 ppm จากนั้นนำน้ำมันดีเซลที่ไม่มีการเติมสาร 2 และน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสาร 2 ที่ความเข้มข้น 5 ppm ไปทดสอบสมบัติทางกายภาพตามมาตรฐาน ASTM ดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 มาตรฐาน ASTM ที่ใช้ในการทดสอบสมบัติทางกายภาพ

สมบัติทางกายภาพ	มาตรฐาน
API gravity ณ อุณหภูมิ 16 องศาเซลเซียส	ASTM D 4052
ความถ่วงจำเพาะ ณ อุณหภูมิ 15.6 องศาเซลเซียส	ASTM D 4052
ดัชนีซีเทน	ASTM D 976
ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส (เซนติสโตกส์)	ASTM D 445
จุดไหลเท (องศาเซลเซียส)	ASTM D 5950
จุดวาบไฟ (องศาเซลเซียส)	ASTM D 93
ปริมาณกำมะถัน (มิลลิกรัม/กิโลกรัม)	ASTM D 5453
การกลั่น : เริ่มเดือด (องศาเซลเซียส)	ASTM D 86
การกลั่น : อุณหภูมิของส่วนที่กลั่นได้โดยปริมาตรในอัตราร้อยละ 10 (องศาเซลเซียส)	ASTM D 86
การกลั่น : อุณหภูมิของส่วนที่กลั่นได้โดยปริมาตรในอัตราร้อยละ 50 (องศาเซลเซียส)	ASTM D 86
การกลั่น : อุณหภูมิของส่วนที่กลั่นได้โดยปริมาตรในอัตราร้อยละ 90 (องศาเซลเซียส)	ASTM D 86
ความเข้มของสี	ASTM D 1500

3.8 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของสาร 2 กับทองแดง (II)

สารประกอบเชิงซ้อนเป้าหมายของสาร 2 กับทองแดง (II) ในงานวิจัยนี้ คือ ((2*Z*,3*E*)-3-((4-(ออกทิลออกซี)ฟีนิล)อิมิโน)-3'-ออกโซ-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-1-อิล)((2*Z*,3'*E*)-3'-((4-(ออกทิลออกซี)ฟีนิล)อิมิโน)-3-ออกโซ-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-1-อิล)คอปเปอร์ (Cu-2) สามารถสังเคราะห์ได้โดยปรับเปลี่ยนวิธีการสังเคราะห์มาจากงานวิจัยที่ได้มีการรายงานไว้โดย Thamyongkit และคณะ [17] ดังแสดงในแผนภาพที่ 3.2



แผนภาพที่ 3.2 การสังเคราะห์อนุพันธ์ของอินดีโกจากสาร 2 กับทองแดง (II)

สารละลายของสาร 2 (0.011 กรัม, 0.024 มิลลิโมล) ในคลอโรฟอร์ม (15 มิลลิลิตร) ถูกนำมาทำปฏิกิริยากับสารละลาย $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (0.024 กรัม, 0.12 มิลลิโมล) ในเอทานอล (0.75 มิลลิลิตร) ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายผสมมาทำการสกัดด้วยน้ำ กำจัดน้ำที่หลงเหลืออยู่ด้วยโซเดียมซัลเฟต และกรองเอาโซเดียมซัลเฟตออก หลังจากการระเหยตัวทำละลายออกด้วยเครื่องกลั่นลดความดันแบบหมุน สารที่ได้ถูกนำมาทำให้บริสุทธิ์ด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟีโดยใช้ซิลิกาเจลเป็นวัฏภาคคงที่ และใช้สารละลายผสมของ 2% เมทานอลในคลอโรฟอร์มเป็นวัฏภาคเคลื่อนที่ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีม่วงเข้มที่มี ((2*Z*,3*E*)-3-((4-(ออกทิลออกซี)ฟีนิล)อิมิโน)-3'-ออกโซ-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-1-อิล)((2*Z*,3'*E*)-3'-((4-(ออกทิลออกซี)ฟีนิล)อิมิโน)-3-ออกโซ-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-1-อิล)คอปเปอร์ (Cu-2) (0.016 กรัม) เป็นองค์ประกอบ; MALDI-MS obsd 995.914; calcd avg mass 991.397 ($M = \text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{CuN}_6\text{O}_4$)

บทที่ 4

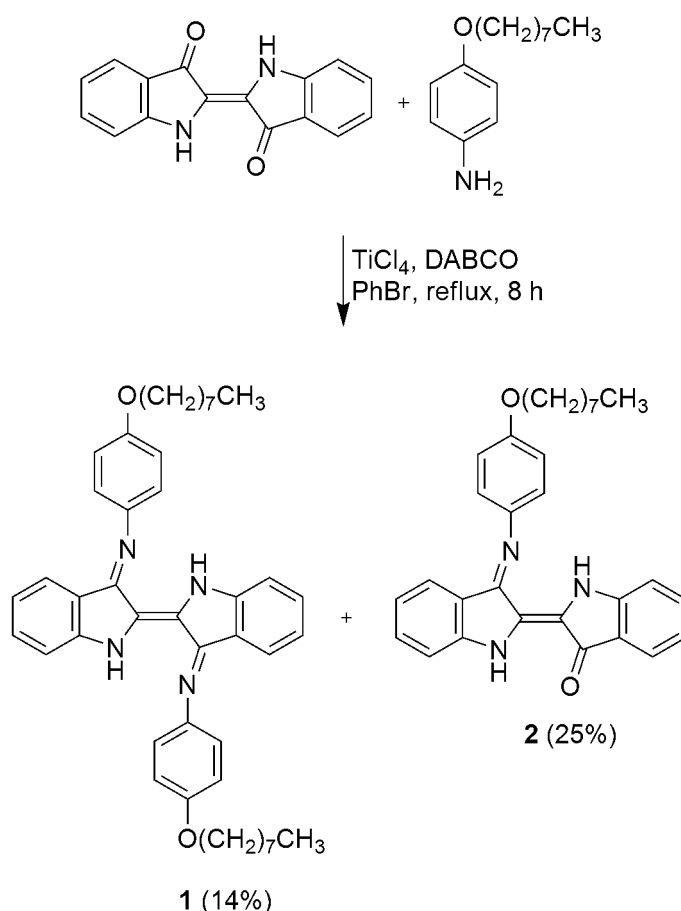
ผลการวิจัย และอภิปรายผลการวิจัย

4.1 การสังเคราะห์อนุพันธ์อินดิโกจากอินดิโกและ 4-ออกทิลออกซิแอนิซีน

อนุพันธ์ของอินดิโกเป้าหมายซึ่งได้แก่ (2*E*,3*E*,3'*E*)-*N*³,*N*^{3'}-bis(4-(ออกทิลออกซี)ฟีนิล)-[2,2'-ไบอินโดลิลินลิดีน]-3,3'-ไดอิมีน (1) และ (2*E*,3'*E*)-3'-((4-(ออกทิลออกซี)ฟีนิล)อิมิโน)-[2,2'-ไบอินโดลิลินลิดีน]-3-โอน (2) สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาควแน่นระหว่างอินดิโกและ 4-ออกทิลออกซิแอนิซีน โดยใช้โบรมเบนซีนเป็นตัวทำละลาย ในภาวะที่มีไทเทเนียม(IV)เตตระคลอไรด์และ 1,4-ไดเอซาไปโซโคล(2.2.2)ออกเทน และทำรีฟลักซ์เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ดังแสดงในแผนภาพที่ 4.1 โดยสาร 1 ที่ได้มีลักษณะเป็นของแข็งสีน้ำตาลแดง มีร้อยละของผลได้คือ 14 และ สาร 2 มีลักษณะเป็นของแข็งสีน้ำเงินเข้ม มีร้อยละของผลได้คือ 25

สาร 1 สามารถพิสูจน์ทราบโครงสร้างของสารประกอบที่ได้ด้วยเทคนิค ¹H-NMR สเปกโทรสโกปี และ ¹³C-NMR สเปกโทรสโกปี จากเทคนิค ¹H-NMR สเปกโทรสโกปี พบสัญญาณของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนและวงอะโรเมติกที่ δ 0.81–1.79 และ 6.59–7.81 ppm ตามลำดับ และพบสัญญาณโปรตอนของหมู่เอเทอร์ 1 สัญญาณที่ δ 3.87–3.96 ppm จากเทคนิค ¹³C-NMR สเปกโทรสโกปี พบสัญญาณของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่ δ 14.1–31.9 และ 68.6 ppm และพบสัญญาณคาร์บอนของวงอะโรเมติกที่ δ 109.7–161.3 ppm และสามารถยืนยันมวลโมเลกุลของสาร 1 ได้ด้วยเทคนิค HR-ESI-MS ซึ่งพบพีคที่ *m/z* 667.4011 ซึ่งสอดคล้องกับค่าที่คำนวณได้ของ [(M-H)⁺] ซึ่งเท่ากับ *m/z* 667.4012 และจากเทคนิค MALDI-MS ซึ่งพบพีคที่ *m/z* 668.842 ซึ่งสอดคล้องกับค่าที่คำนวณได้ของ [(M)⁺] ซึ่งเท่ากับ *m/z* 668.4090

สาร 2 สามารถพิสูจน์ทราบโครงสร้างของสารประกอบที่ได้ด้วยเทคนิค ¹H-NMR สเปกโทรสโกปี และ ¹³C-NMR สเปกโทรสโกปี จากเทคนิค ¹H-NMR สเปกโทรสโกปี พบสัญญาณของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนและวงอะโรเมติกที่ δ 0.83–1.80 และ 6.60–7.71 ppm ตามลำดับ และพบสัญญาณโปรตอนของหมู่แอมิโน 2 สัญญาณที่ δ 5.05 และ 9.61 ppm และพบสัญญาณโปรตอนของหมู่เอเทอร์ 1 สัญญาณที่ δ 3.96 ppm จากเทคนิค ¹³C-NMR สเปกโทรสโกปี พบสัญญาณของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่ δ 14.1–32.0 และ 68.7 ppm พบสัญญาณคาร์บอนของวงอะโรเมติกที่ δ 114.4–160.2 ppm และพบสัญญาณคาร์บอนของหมู่คาร์บอนิลที่ δ 185.6 ppm และสามารถยืนยันมวลโมเลกุลของสาร 2 ได้ด้วยเทคนิค HR-ESI-MS ซึ่งพบพีคที่ *m/z* 466.2496 ซึ่งสอดคล้องกับค่าที่คำนวณได้ของ [(M+H)⁺] ซึ่งเท่ากับ *m/z* 466.2495



แผนภาพที่ 4.1 การสังเคราะห์สาร 1 และสาร 2

จากการสังเคราะห์ดังปฏิกิริยาข้างต้นพบว่า ร้อยละของผลได้ของสาร 1 และ สาร 2 ที่ได้ค่อนข้างน้อย เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง ทำให้ได้สารอื่นอีกหลายชนิดที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่ไม่พึงประสงค์ และนอกจากนี้ จากการพิจารณาด้วยเทคนิคทินแลร์โครมาโทกราฟี (thin-layer chromatography) พบว่ายังคงมีสารตั้งต้นเหลืออยู่ ซึ่งถึงแม้ว่าผู้วิจัยได้ทดลองเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาให้มากขึ้นเป็น 24 ชั่วโมง พบว่ายังคงมีสารตั้งต้นเหลืออยู่ โดยที่ร้อยละของผลได้ไม่ได้เพิ่มขึ้น

เนื่องจากการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของสาร 1 และสาร 2 (ดังจะกล่าวในหัวข้อ 4.2 และ 4.4) ทำให้ทราบว่าสาร 2 นั้นมีความเหมาะสมมากกว่าสาร 1 ในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารทำเครื่องหมาย ผู้วิจัยจึงได้ทำการทดลองสังเคราะห์อนุพันธ์ของอินดิโกในปริมาณที่มากขึ้น 6.5 เท่า ด้วยวิธีเดียวกันนี้ โดยใช้ 4-ออกทิลออกซิแอนีนีน (3.25 กรัม, 14.7 มิลลิโมล), 1,4-ไดเอซาไบโซโคล (2.2.2) ออกเทน (14.8 กรัม, 132.3 มิลลิโมล), โบรโมเบนซีน (350 มิลลิลิตร), ไทเทเนียม(IV)เตตระคลอไรด์ (6.65 มิลลิลิตร, 33.8 มิลลิโมล) และ อินดิโก (3.85 กรัม, 14.7 มิลลิโมล) พบว่า ได้ผลิตภัณฑ์

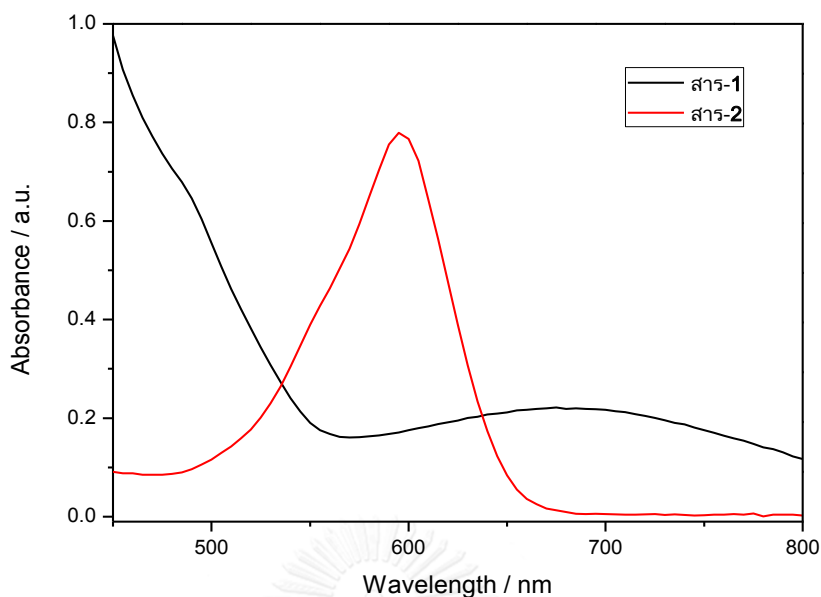
เป็นสาร 1 (0.458 กรัม, 7%) และ สาร 2 (0.822 กรัม, 12%) จากผลการทดลองเห็นได้ว่าร้อยละของผลได้ของผลิตภัณฑ์ลดลง จากการพิจารณาด้วยเทคนิคทินแลร์โครมาโทกราฟี พบว่ายังคงมีสารตั้งต้นเหลืออยู่ในปริมาณมาก

นอกจากนี้ ผู้วิจัยได้ทดลองปรับเปลี่ยนวิธีในการเติมอินดิโก โดยยังคงทำการสังเคราะห์ในปริมาณที่มากขึ้น 6.5 เท่า โดยวิธีที่ 1 ในขั้นแรกสารละลายของอินดิโกในโบรมเบนซีนถูกเติมลงไป ในสารละลายของโบรมเบนซีนที่มี 4-ออกทิลออกซิแอนิลิน, 1,4-ไดเอซาไปโซโคล(2.2.2)ออกเทน และ ไทเทเนียม(IV)เตตระคลอไรด์โดยใช้แคชูลา เนื่องจากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ดังกล่าวสามารถเกิดได้ดี ภายใต้ภาวะที่มีไนโตรเจน ผู้วิจัยจึงสังเกตเห็นว่าการเลือกใช้แคชูลานั้นทำให้ปฏิกิริยาหลีกเลี่ยงการสัมผัสกับอากาศภายนอก และยังสามารถควบคุมการหยุดของสารละลายอินดิโกได้ แต่จากการทดลองนี้ให้ผลิตภัณฑ์เป็นสาร 1 16% และ สาร 2 เพียง 9% ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการที่ใช้แคชูลานั้นทำให้ปฏิกิริยาหลีกเลี่ยงการสัมผัสกับอากาศภายนอก แต่ก็เป็นการเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาให้เกิดสาร 1 ได้มากขึ้นเช่นกัน ในส่วนของวิธีที่ 2 ในขั้นแรกสารละลายของอินดิโกในโบรมเบนซีนถูกเติมลงไป ในสารละลายของโบรมเบนซีนที่มี 4-ออกทิลออกซิแอนิลิน, 1,4-ไดเอซาไปโซโคล(2.2.2)ออกเทน และ ไทเทเนียม(IV)เตตระคลอไรด์อย่างรวดเร็ว พบว่า ร้อยละของผลได้ของสาร 1 และสาร 2 เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย เมื่อเทียบกับวิธีที่ 1 (11% และ 18% ตามลำดับ)

จากการทดลองปรับเปลี่ยนวิธีในการเติมอินดิโกสำหรับการสังเคราะห์ในปริมาณที่มากขึ้น 6.5 เท่า พบว่า วิธีที่เหมาะสมคือ วิธีที่ 2 เนื่องจากใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยกว่า และมีร้อยละของผลได้ของสาร 2 มากกว่าวิธีที่ 1

4.2 การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของสาร 1 และ สาร 2

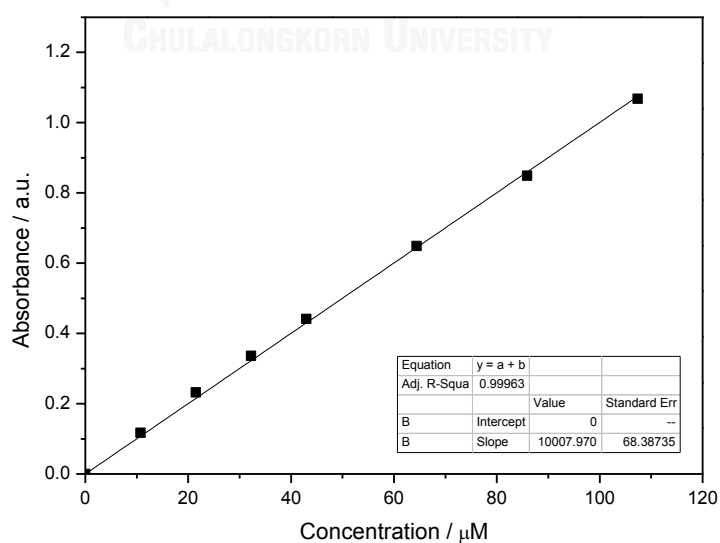
จากการศึกษาด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี พบว่าความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) ของสาร 1 และ สาร 2 คือ 675 และ 595 นาโนเมตร ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 4.1 โดยสำหรับสาร 1 มีค่าการดูดกลืนแสงที่ λ_{max} ที่ค่อนข้างต่ำและมีลักษณะพีคที่ค่อนข้างกว้างถึงแม้จะใช้ที่ความเข้มข้นสูง ทำให้ไม่สามารถนำมาทำการศึกษาวิเคราะห์เชิงปริมาณในขั้นตอนต่อไปได้ จึงไม่สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันปิโตรเลียมได้ ในขณะที่สาร 2 มีค่าการดูดกลืนแสงที่ λ_{max} ที่สูงและมีลักษณะเป็นพีคที่ชัดเจน ถึงแม้จะใช้ที่ความเข้มข้นต่ำๆ จึงเหมาะที่จะนำมาประยุกต์ใช้เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันปิโตรเลียมได้



รูปที่ 4.1 สเปกตรัมของการดูดกลืนแสงของสาร 1 (เส้นทึบสีดำ) และสาร 2 (เส้นทึบสีแดง)

4.3 การวิเคราะห์เชิงปริมาณของสาร 2 โดยใช้กราฟมาตรฐาน

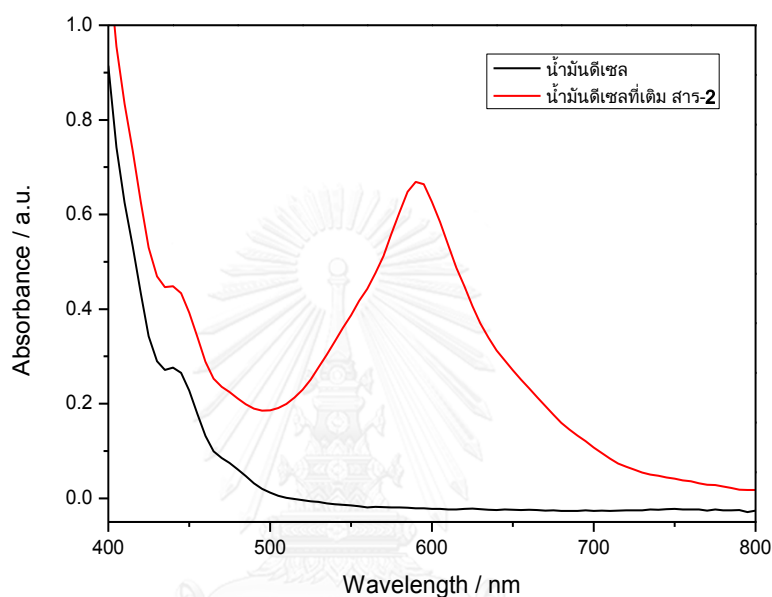
จากการศึกษาสารละลายของสาร 2 ที่ความเข้มข้น 50, 40, 30, 20, 15, 10 และ 5 ppm ในโทลูอีน ด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยใช้โทลูอีนเป็นตัวทำละลายมาตรฐาน ได้เป็นกราฟมาตรฐานระหว่างค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 595 นาโนเมตร กับความเข้มข้น แสดงดังรูปที่ 4.2 จากความชันของกราฟทำให้ทราบว่า ϵ ของสาร 2 ในโทลูอีนมีค่าเท่ากับ $1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$



รูปที่ 4.2 กราฟมาตรฐานของการดูดกลืนแสงของสาร 2 ที่ความยาวคลื่น 595 nm ในโทลูอีนที่ความเข้มข้นต่างๆ

4.4 การประยุกต์ใช้สาร 2 เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซล

สารทำเครื่องหมายที่จะนำมาใช้ในน้ำมันดีเซลได้นั้นควรที่จะมีความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงคนละความยาวคลื่นกับของน้ำมันดีเซล ผู้วิจัยจึงได้ทำการเปรียบเทียบค่าความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงของน้ำมันดีเซลและน้ำมันดีเซลที่เติมสาร 2 โดยใช้เทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีในการศึกษา โดยใช้โทลูอินเป็นตัวทำละลายมาตรฐาน ผลการศึกษาแสดงดังรูปที่ 4.3



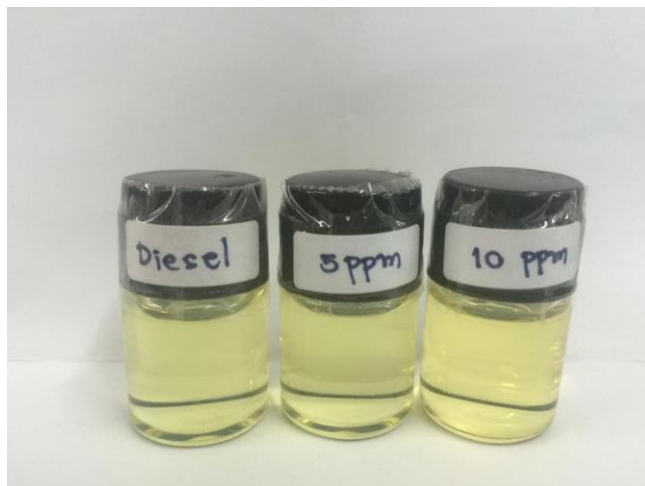
รูปที่ 4.3 สเปกตรัมของการดูดกลืนแสงของน้ำมันดีเซล (เส้นทึบสีดำ) และน้ำมันดีเซลที่เติมสาร 2 (เส้นทึบสีแดง)

จากรูปที่ 4.3 พบว่าความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงของน้ำมันดีเซลอยู่ในช่วง 400–470 นาโนเมตร ในขณะที่สาร 2 สามารถดูดกลืนแสงในช่วง 500–700 นาโนเมตร โดยมีการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ 590 นาโนเมตร ทำให้สามารถสรุปได้ว่าสาร 2 มีแนวโน้มในการทำหน้าที่เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซล โดยใช้เทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคในการตรวจวัดหาปริมาณของสาร 2 ที่มีอยู่ในน้ำมันดีเซลได้

4.4.1 การหาช่วงความเข้มข้นที่เหมาะสมในการนำมาใช้งานในน้ำมันดีเซล

เนื่องจากสารทำเครื่องหมายที่จะนำมาใช้งานในน้ำมันดีเซลได้นั้นจะต้องไม่ส่งผลกระทบต่อสีของน้ำมันดีเซล นั่นคือ เมื่อเติมลงไปแล้วจะต้องมองไม่เห็นว่ามีสารเติมลงไปนั้น ผู้วิจัยจึงได้ทำการเปรียบเทียบสีของน้ำมันดีเซลที่มีสาร 2 ที่ความเข้มข้น 5 และ 10 ppm กับน้ำมันดีเซลที่ไม่มีการเติมสาร 2 โดยการสังเกตด้วยตาเปล่า พบว่าที่ความเข้มข้น 5 ppm นั้นมีสีของน้ำมันใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลที่ไม่มีการเติมสาร 2 ส่วนที่ความเข้มข้น 10 ppm นั้นสีของน้ำมันค่อนข้างเข้มกว่าน้ำมัน

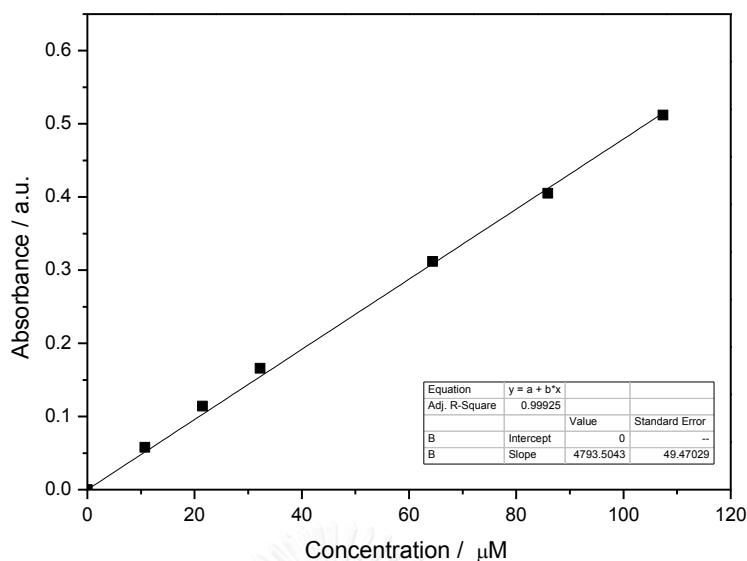
ดีเซลที่ไม่มีการเติมสาร 2 ดังรูปที่ 4.4 ดังนั้นความเข้มข้นของสาร 2 ในน้ำมันดีเซลที่เลือกใช้ในการศึกษานี้ คือ 5 ppm



รูปที่ 4.4 การเปรียบเทียบสีของน้ำมันดีเซล (ซ้าย) และน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสาร 2 ที่ความเข้มข้น 5 ppm (กลาง) และ 10 ppm (ขวา)

4.4.2 การวิเคราะห์เชิงปริมาณของสาร 2 ในน้ำมันดีเซล โดยใช้กราฟมาตรฐาน

จากการศึกษาสารละลายของสาร 2 ที่ความ 50, 40, 30, 15, 10 และ 5 ppm ในน้ำมันดีเซลด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยใช้น้ำมันดีเซลเป็นตัวทำละลายมาตรฐานได้เป็นกราฟมาตรฐานระหว่างค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 590 นาโนเมตร กับความเข้มข้น แสดงดังรูปที่ 4.5 จากความชันของกราฟทำให้ทราบว่า ϵ ของสาร 2 ในน้ำมันดีเซลมีค่าเท่ากับ $5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$



รูปที่ 4.5 กราฟมาตรฐานของการดูดกลืนแสงของสาร 2 ที่ความยาวคลื่น 590 nm ในน้ำมันดีเซลที่ความเข้มข้นต่างๆ

4.4.3 การทดสอบความเสถียรของสาร 2 ในน้ำมันดีเซล

จากการศึกษาโดยการวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของสารละลายของสาร 2 ที่ความเข้มข้น 5 ppm ในน้ำมันดีเซล ด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีทุกเดือน เป็นระยะเวลา 3 เดือน ภายใต้ภาวะที่มีแสงปกติในภาชนะปิดสนิท ที่อุณหภูมิห้อง ได้ผลการศึกษาแสดงดังตารางที่ 4.1

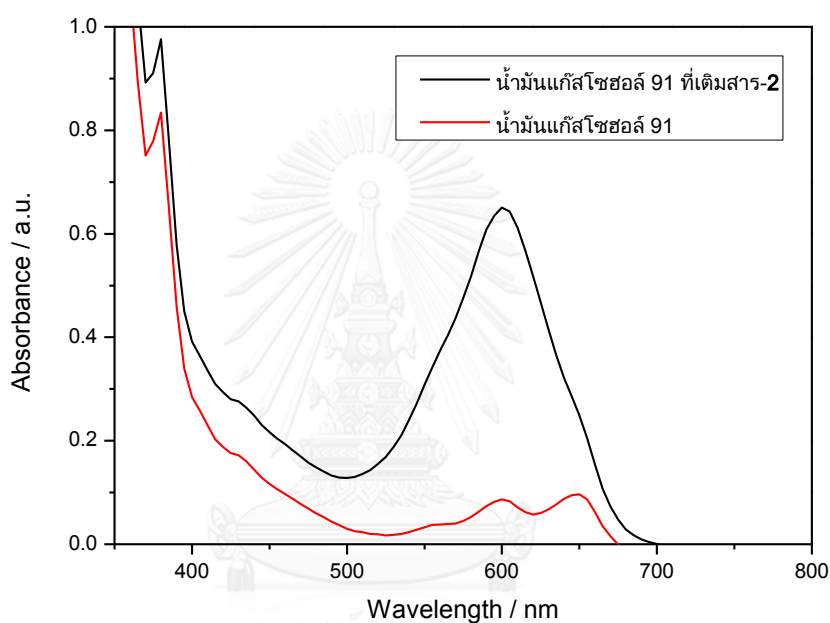
ตารางที่ 4.1 ความเข้มข้นของสาร 2 ในน้ำมันดีเซลในเดือนที่ 1 2 และ 3

เดือนที่	ความเข้มข้น / ppm			
	ขวดที่ 1	ขวดที่ 2	ขวดที่ 3	เฉลี่ย
1	5.04	4.97	4.97	4.99±0.05
2	4.97	5.04	5.04	5.02±0.05
3	5.04	5.04	4.97	5.02±0.05

จากตารางที่ 4.1 พบว่า ความเข้มข้นของสาร 2 ในน้ำมันดีเซลเมื่อเก็บไว้เป็นระยะเวลา 3 เดือน ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นอย่างมีนัยสำคัญ แสดงว่าสาร 2 นั้นมีความเสถียรในสภาพแวดล้อมของการเก็บรักษาได้อย่างน้อย 3 เดือน

4.5 การประยุกต์ใช้สาร 2 เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91

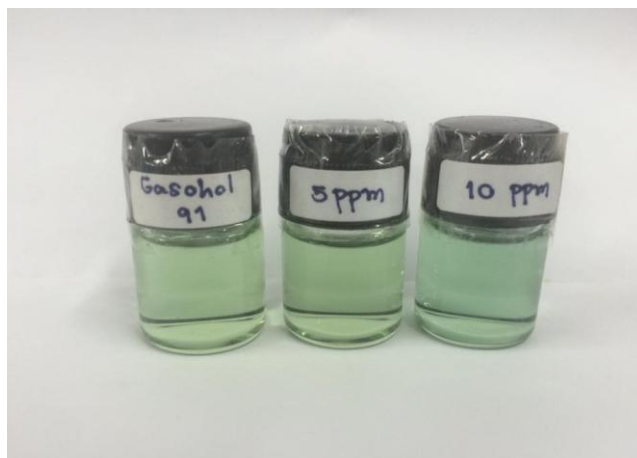
จากการศึกษาในลักษณะเดียวกับข้อ 4.4 ผลการศึกษาแสดงดังรูปที่ 4.6 พบว่าความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงของน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 อยู่ในช่วง 600–700 นาโนเมตร ในขณะที่สาร 2 สามารถดูดกลืนแสงในช่วง 500–700 นาโนเมตร โดยมีการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ 600 นาโนเมตร ซึ่งมีลักษณะพีคที่ชัดเจนแตกต่างจากของน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ทำให้สามารถสรุปได้ว่าสาร 2 อาจจะสามารถทำหน้าที่เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 โดยใช้เทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคในการตรวจวัดหาปริมาณของสาร 2 ที่มีอยู่ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ได้



รูปที่ 4.6 สเปกตรัมของการดูดกลืนแสงของน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 (เส้นทึบสีแดง) และน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ที่เติมสาร 2 (เส้นทึบสีดำ)

4.5.1 การหาช่วงความเข้มข้นที่เหมาะสมในการนำมาใช้งานในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91

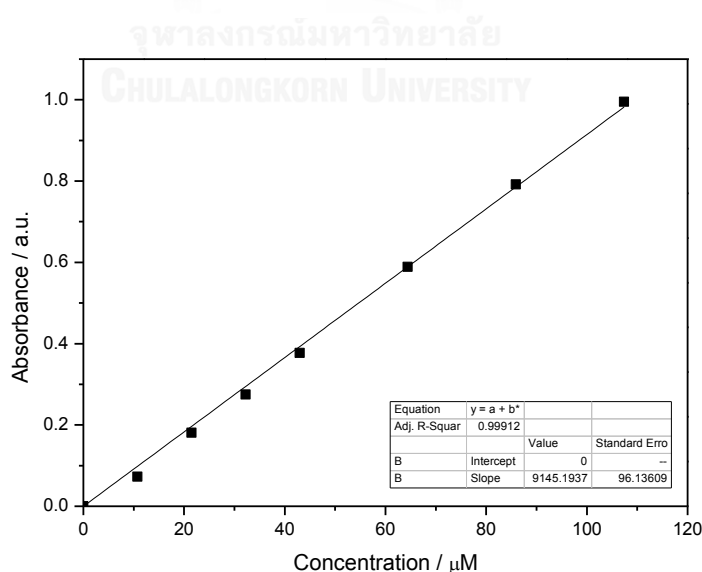
ในลักษณะเดียวกับการทดลองในหัวข้อ 4.4.1 ผู้วิจัยได้ทำการเปรียบเทียบสีของน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ที่มีสาร 2 ที่ความเข้มข้น 5 และ 10 ppm กับน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ที่ไม่มีการเติมสาร 2 โดยการสังเกตด้วยตาเปล่า พบว่าที่ความเข้มข้น 5 ppm นั้นมีสีของน้ำมันใกล้เคียงกับน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ไม่มีการเติมสาร 2 ในขณะที่ที่ความเข้มข้น 10 ppm นั้นมีสีของน้ำมันค่อนข้างเข้มกว่าน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ที่ไม่มีการเติมสาร 2 ดังรูปที่ 4.7 ดังนั้นความเข้มข้นของสาร 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ที่เลือกใช้ในการทดลองนี้ คือ 5 ppm



รูปที่ 4.7 การเปรียบเทียบสีของน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 (ซ้าย) และน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ที่มีการเติมสาร 2 ที่ความเข้มข้น 5 ppm (กลาง) และ 10 ppm (ขวา)

4.5.2 การวิเคราะห์เชิงปริมาณของสาร 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 โดยใช้กราฟมาตรฐาน

จากการศึกษาสารละลายของสาร 2 ที่ความ 50, 40, 30, 20, 15, 10 และ 5 ppm ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยใช้ น้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 เป็นตัวทำละลายมาตรฐาน ได้เป็นกราฟมาตรฐานระหว่างค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร กับความเข้มข้น แสดงดังรูปที่ 4.8 จากความชันของกราฟทำให้ทราบว่า ϵ ของสาร 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 มีค่าเท่ากับ $9.1 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$



รูปที่ 4.8 กราฟมาตรฐานของการดูดกลืนแสงของสาร 2 ที่ความยาวคลื่น 600 nm ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ที่ความเข้มข้นต่างๆ

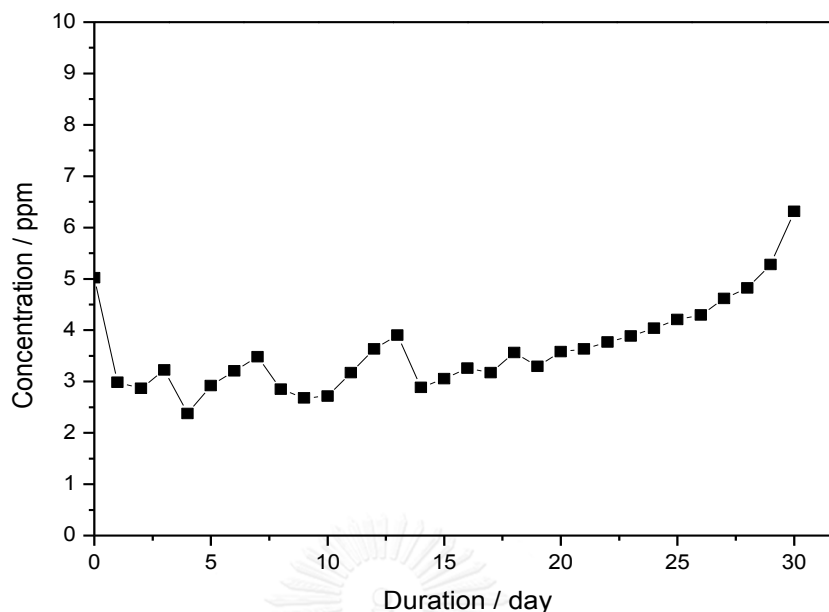
4.5.3 การทดสอบความเสถียรของสาร 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91

จากการศึกษาโดยการวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของสารละลายของสาร 2 ที่ความเข้มข้น 5 ppm ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีทุกวัน เป็นระยะเวลา 1 เดือน ภายใต้ภาวะที่มีแสงปกติในภาชนะปิดสนิท ที่อุณหภูมิห้อง ได้ผลการศึกษาแสดงดังตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.9

ตารางที่ 4.2 ความเข้มข้นของสาร 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ในแต่ละวันในช่วง 1 เดือน

วันที่	ความเข้มข้น / ppm			
	ขวดที่ 1	ขวดที่ 2	ขวดที่ 3	เฉลี่ย
0	4.99	5.04	5.04	5.02±0.03
1	3.05	3.00	2.90	2.99±0.09
2	2.75	2.95	2.90	2.87±0.12
3	3.21	3.41	3.05	3.22±0.19
4	2.49	2.34	2.29	2.38±0.11
5	2.85	2.85	3.05	2.92±0.13
6	3.16	3.16	3.31	3.21±0.10
7	3.41	3.51	3.51	3.48±0.07
8	3.05	2.70	2.80	2.85±0.20
9	2.80	2.55	2.70	2.68±0.13
10	2.49	2.75	2.90	2.72±0.23
11	3.16	3.21	3.16	3.17±0.04
12	3.97	3.62	3.31	3.63±0.45
13	4.28	3.46	3.97	3.90±0.44
14	2.80	3.00	2.85	2.89±0.11
15	2.95	3.00	3.21	3.05±0.16

วันที่	ความเข้มข้น / ppm			
	ขวดที่ 1	ขวดที่ 2	ขวดที่ 3	เฉลี่ย
16	3.11	3.21	3.46	3.26±0.20
17	2.95	3.11	3.46	3.17±0.29
18	4.12	3.46	3.11	3.56±0.56
19	3.46	3.11	3.31	3.29±0.18
20	3.62	3.26	3.87	3.58±0.32
21	3.56	3.41	3.92	3.63±0.29
22	3.72	3.46	4.12	3.77±0.35
23	3.97	3.51	4.18	3.89±0.38
24	3.72	3.97	4.43	4.04±0.39
25	4.02	4.43	4.18	4.21±0.22
26	4.12	4.63	4.12	4.29±0.34
27	4.43	4.79	4.63	4.62±0.17
28	5.24	4.58	4.63	4.82±0.42
29	4.99	5.80	5.04	5.28±0.52
30	6.26	6.31	6.36	6.31±0.10



รูปที่ 4.9 กราฟแสดงความเข้มข้นของสาร 2 ในแต่ละวันในช่วง 1 เดือน

จากรูปที่ 4.9 จะพบว่า ในช่วงเวลา 1 เดือน ความเข้มข้นของสาร 2 มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเรื่อยๆ ซึ่งอาจเป็นผลมาจากน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 มีโอกาสเกิดการระเหยออกไป หรืออาจเกิดจากการที่สาร 2 มีการเปลี่ยนรูปไป จากผลการศึกษาดังกล่าวทำให้สรุปได้ว่าสาร 2 ไม่สามารถใช้เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ได้ เนื่องจากสารทำเครื่องหมายที่ดีควรมีความเสถียรหรือมีการดูดกลืนแสงที่คงที่ในสภาพแวดล้อมของการเก็บรักษาได้น้อย 3 เดือน

4.6 การทดสอบอติพิลของสาร 2 ต่อสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซล

น้ำมันดีเซลที่ไม่มีการเติมสาร 2 และน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสาร 2 ลงไปที่ความเข้มข้น 5 ppm ถูกนำมาทดสอบสมบัติทางกายภาพตามมาตรฐาน ASTM ได้ผลการศึกษาดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 สมบัติทางกายภาพตามมาตรฐาน ASTM ของน้ำมันดีเซลที่ไม่มีการเติมสาร 2 เปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสาร 2 ลงไปที่ความเข้มข้น 5 ppm

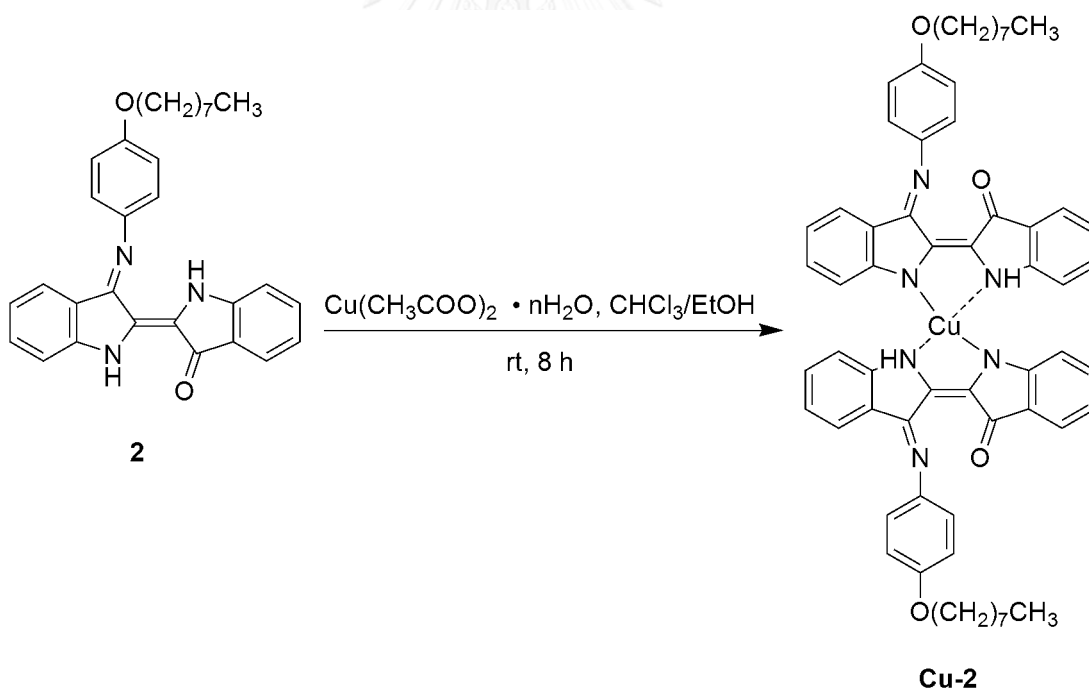
สมบัติทางกายภาพ	มาตรฐาน	ขีดจำกัด	ผลการทดสอบ	
			น้ำมันดีเซล	น้ำมันดีเซลที่มีสาร 2
API ^c gravity ณ อุณหภูมิ 16 องศาเซลเซียส	ASTM D 4052		38.1	38.1
ความถ่วงจำเพาะ ณ อุณหภูมิ 15.6 องศาเซลเซียส	ASTM D 4052	0.81–0.87	0.8343	0.8344

สมบัติทางกายภาพ	มาตรฐาน	ขีดจำกัด	ผลการทดสอบ	
			น้ำมันดีเซล	น้ำมันดีเซล ที่มีสาร 2
ดัชนีซีเทน	ASTM D 976	ไม่ต่ำกว่า 50	55.63	55.57
ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 องศา เซลเซียส / เซนต์สโตกส์	ASTM D 445	1.8–4.1	3.068	3.079
จุดไหลเท / องศาเซลเซียส	ASTM D 5950	ไม่เกิน 10	-3	-3
จุดวาบไฟ / องศาเซลเซียส	ASTM D 93	ไม่ต่ำกว่า 52	56.0	62.0
ปริมาณกำมะถัน / มิลลิกรัมต่อ กิโลกรัม	ASTM D 5453	ไม่เกิน 50	44	42
การกลั่น : เริ่มเดือด / องศา เซลเซียส	ASTM D 86		171.7	171.6
การกลั่น : อุณหภูมิของส่วนที่กลั่น ได้โดยปริมาตรในอัตราร้อยละ 10 / องศาเซลเซียส	ASTM D 86		214.9	215.2
การกลั่น : อุณหภูมิของส่วนที่กลั่น ได้โดยปริมาตรในอัตราร้อยละ 50 / องศาเซลเซียส	ASTM D 86		281.8	281.7
การกลั่น : อุณหภูมิของส่วนที่กลั่น ได้โดยปริมาตรในอัตราร้อยละ 90 / องศาเซลเซียส	ASTM D 86	ไม่เกิน 357	346.9	346.2
ความเข้มของสี	ASTM D 1500	ไม่เกิน 4.0	1.0	1.0

จากตารางที่ 4.2 พบว่า สมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซลที่ไม่มีการเติมสาร 2 และน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสาร 2 ลงไปที่ความเข้มข้น 5 ppm มีความแตกต่างกันบ้างเล็กน้อยในแต่ละข้อ แต่ค่าที่เปลี่ยนแปลงนั้นยังอยู่ในขีดจำกัดที่กำหนดตามมาตรฐาน ASTM แสดงว่าสาร 2 นั้นไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซลในเชิงลบและสามารถนำมาใช้เป็นสารทำเครื่องหมายได้

4.7 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของสาร 2 กับทองแดง (II)

ผู้วิจัยสนใจที่จะสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของสาร 2 กับทองแดง (II) เนื่องจากมีรายงานวิจัยที่อธิบายถึงการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดง (II) [17] โดยสังเคราะห์จากการทำปฏิกิริยาระหว่างสาร 2 และ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ดังแสดงในแผนภาพที่ 4.2 ผลการทดลองพบว่าได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีม่วงเข้มที่มี ((2Z,3E)-3'-((4-(ออกทิลออกซี)ฟีนิล)อิมิโน)-3'-ออกโซ-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-1-อิล)((2Z,3'E)-3'-((4-(ออกทิลออกซี)ฟีนิล)อิมิโน)-3-ออกโซ-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-1-อิล)คอปเปอร์ (Cu-2) เป็นองค์ประกอบ ซึ่งไม่สามารถทำให้บริสุทธิ์ได้ด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟี เนื่องจากการทำปฏิกิริยาดังกล่าวทำให้เกิดสารอื่นอีกหลายชนิดที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่ไม่พึงประสงค์ ซึ่งมีสภาพความเป็นขั้วที่ใกล้เคียงกับ Cu-2 การเกิดขึ้นของ Cu-2 ในของแข็งผสมสามารถยืนยันได้จากเทคนิค MALDI-MS ซึ่งปรากฏพิกัดที่ m/z 995.914 โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่สามารถละลายได้ในน้ำมันดีเซล ไตคลอโรมีเทน และเฮกเซน แต่สามารถละลายได้ในสารละลายผสมของ 2% เมทานอลในคลอโรฟอร์ม และสารละลายผสมของ 2% เอทานอลในคลอโรฟอร์ม



แผนภาพที่ 4.2 การสังเคราะห์อนุพันธ์ของอินดีโกจากสาร 2 กับทองแดง (II)

จากสมบัติการละลายดังกล่าว ทำให้ผู้วิจัยสนใจที่จะนำวิธีการสังเคราะห์อนุพันธ์ของอินดีโกจากสาร 2 กับทองแดง (II) มาประยุกต์ใช้เป็นการตรวจสอบหาสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซล โดยใช้สาร 2 เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซล โดยสารละลายของสาร 2 (0.011 กรัม, 0.024 มิลลิโมล) ในน้ำมันดีเซล (25 มิลลิลิตร) ถูกนำมาทำปฏิกิริยากับสารละลาย $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (0.024 กรัม,

0.12 มิลลิโมล) ในเอทานอล (0.75 มิลลิลิตร) ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 8 ชั่วโมง พบว่า เกิดตะกอนตกลงมาในสารละลาย จากนั้นทำการแยกตะกอนนั้นออกมาด้วยการปั่นเหวี่ยง แล้วทำการล้างตะกอนด้วยเฮกเซน จากผลการทดลองได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีม่วงเข้มที่มี ((2Z,3E)-3-((4-(ออกทิลออกซี)ฟีนิล)อิมิโน)-3'-ออกโซ-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-1-อิล)(2Z,3'E)-3'-((4-(ออกทิลออกซี)ฟีนิล)อิมิโน)-3-ออกโซ-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-1-อิล)คอปเปอร์ (Cu-2) เป็นองค์ประกอบ โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ 0.013 กรัม ซึ่งมากกว่าน้ำหนักทางทฤษฎีของ Cu-2 ที่คำนวณได้คือ 0.012 กรัม จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค MALDI-MS ปรากฏพีคของสาร Cu-2 ที่ m/z 995.914 และยังปรากฏพีคที่ค่า m/z อื่นๆ ขึ้นอีกหลายพีค แสดงว่าน้ำหนักของตะกอนที่มากเกินมาจากสารอื่นที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่ไม่พึงประสงค์ซึ่งไม่ทราบชนิด ผู้วิจัยจึงได้พยายามทำการแยกสาร Cu-2 ออกจากผลิตภัณฑ์พลอยได้อื่นๆ ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี แต่ไม่สามารถทำได้ เนื่องจากสารผลิตภัณฑ์ดังกล่าวไม่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ใดๆ จากผลการศึกษาดังกล่าว จึงไม่สามารถทำการวิเคราะห์เชิงปริมาณของสาร 2 ที่อยู่ในน้ำมันดีเซลได้ เนื่องจากสาร Cu-2 ที่เกิดขึ้นไม่สามารถทำให้บริสุทธิ์ได้ จึงสรุปได้ว่าไม่สามารถนำวิธีการสังเคราะห์อนุพันธ์ของอินดิโกจากสาร 2 กับทองแดง (II) มาประยุกต์ใช้เป็นวิธีตรวจสอบหาสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซลได้จริง

บทที่ 5

ผลการวิจัย และอภิปรายผลการวิจัย

(2E,3E,3'E)-N³,N^{3'}-bis(4-(ออกทิลออกซี)ฟีนิล)-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-3,3'-ไดอิมมีน (1) และ (2E,3'E)-3'-((4-(ออกทิลออกซี)ฟีนิล)อิมิโน)-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-3-โอน (2) สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาควบแน่นระหว่างอินโดลและ 4-ออกทิลออกซีแอนิลีน โดยมีร้อยละของผลผลิตของสาร 1 และ สาร 2 คือ 14 และ 25 ตามลำดับ จากการศึกษาโดยเทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี พบว่า λ_{\max} ของสาร 1 และ สาร 2 คือ 675 และ 595 นาโนเมตร ตามลำดับ สำหรับสาร 1 นั้นมีค่าการดูดกลืนแสงที่ λ_{\max} ที่ค่อนข้างต่ำถึงแม้จะใช้ความเข้มข้นสูง ทำให้ไม่สามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันปิโตรเลียมได้ ในขณะที่สาร 2 มีช่วงการดูดกลืนแสงต่างจากช่วงของการดูดกลืนแสงของน้ำมันดีเซล จึงสามารถใช้เทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีในการตรวจวัดสาร 2 ได้ และความเข้มข้นที่เหมาะสมในการนำสาร 2 มาใช้เป็นสารทำเครื่องหมายโดยไม่ส่งผลกระทบต่อสีของน้ำมันดีเซล คือ 5 ppm จากการทดสอบความเสถียรในน้ำมันดีเซลเป็นระยะเวลา 3 เดือน พบว่าความเข้มข้นของสาร 2 ในน้ำมันดีเซลไม่มีการเปลี่ยนแปลงจากความเข้มข้นเริ่มต้นอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งแสดงว่าสาร 2 นั้นมีความเสถียรในสภาพแวดล้อมของการเก็บรักษาได้อย่างน้อย 3 เดือน และจากการศึกษาอิทธิพลของการเติมสาร 2 ที่ความเข้มข้น 5 ppm ต่อสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซลตามมาตรฐาน American Society for Testing and Materials (ASTM) พบว่าสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซลที่ไม่มีการเติมสาร 2 และน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสาร 2 ลงไปที่ความเข้มข้น 5 ppm มีความแตกต่างกันบ้างเล็กน้อยในแต่ละสมบัติ แต่ค่าที่เปลี่ยนแปลงนั้นยังอยู่ในขีดจำกัดที่กำหนดตามมาตรฐาน ASTM แสดงว่าสาร 2 นั้นไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของน้ำมันดีเซลทางกายภาพ จากผลการศึกษาต่างๆ ดังที่กล่าวมาชี้ให้เห็นว่าสาร 2 สามารถนำมาใช้เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซลได้จริง

จากการทดลองใช้สาร 2 เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ในลักษณะเดียวกัน พบว่า สาร 2 มีช่วงการดูดกลืนแสงต่างจากช่วงของการดูดกลืนแสงของน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 จึงสามารถใช้เทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีในการตรวจวัดสาร 2 ได้ และความเข้มข้นที่เหมาะสมในการนำสาร 2 มาใช้เป็นสารทำเครื่องหมายโดยไม่ส่งผลกระทบต่อสีของน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 คือ 5 ppm อย่างไรก็ตามจากการทดสอบความเสถียรของสาร 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี พบว่า ความเข้มข้นของสาร 2 มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเรื่อยๆ ซึ่งอาจเป็นเพราะน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 เกิดการระเหยออกไป หรืออาจเกิดจากการที่สาร 2 มี

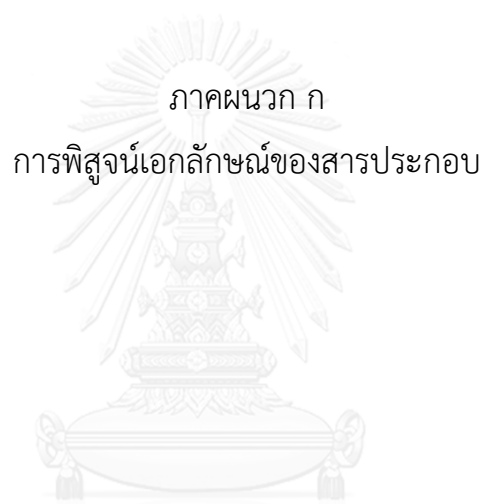
การเปลี่ยนรูปไป ซึ่งทำให้สรุปได้ว่าสาร 2 ไม่สามารถนำมาใช้เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ได้

((2Z,3E)-3-((4-(ออกทิลออกซี)ฟีนิล)อิมิโน)-3'-ออกโซ-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-1-อิล)((2Z,3'E)-3'-((4-(ออกทิลออกซี)ฟีนิล)อิมิโน)-3-ออกโซ-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-1-อิล)คอปเปอร์ (Cu-2) สามารถสังเคราะห์ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างสาร 2 และ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นของแข็งสีม่วงเข้มที่มี Cu-2 เป็นองค์ประกอบ เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นไม่สามารถทำให้บริสุทธิ์ได้ และไม่ละลายในน้ำมันดีเซล ทำให้ไม่สามารถนำมาใช้เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซลได้โดยตรง ผู้วิจัยจึงได้นำวิธีการสังเคราะห์อนุพันธ์ของอินดิโกจากสาร 2 กับทองแดง (II) มาประยุกต์ใช้เป็นวิธีการตรวจสอบหาสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซล โดยการเติมสารละลายของ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ในเอทานอลลงในน้ำมันดีเซลที่มีสาร 2 พบว่าเกิดตะกอนขึ้นโดยตะกอนที่ได้มีลักษณะเป็นของแข็งสีม่วงเข้มที่มี Cu-2 เป็นองค์ประกอบ แต่พบว่าสาร Cu-2 ที่เกิดขึ้นไม่สามารถทำให้บริสุทธิ์ได้ ซึ่งทำให้ไม่สามารถทำการวิเคราะห์เชิงปริมาณของสาร 2 ที่อยู่ในน้ำมันดีเซลได้ จึงสรุปได้ว่าไม่สามารถนำวิธีการสังเคราะห์อนุพันธ์ของอินดิโกจากสาร 2 กับทองแดง (II) มาประยุกต์ใช้เป็นวิธีตรวจสอบหาสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซลได้จริง

รายการอ้างอิง

1. โคมทองสถิตย์ ก, ช่วยพัฒน ฌ, สุวรรณหงส์ ผ (accessed 21 November 2014) ภาษีน้ำมัน. <https://prezi.com/lhflwvaikeft/presentation/>
2. สำนักงานคณะกรรมการนโยบายพลังงานแห่งชาติ (accessed สรุปสถานการณ์การลักลอบนำเข้าน้ำมันเชื้อเพลิงและการแก้ไขปัญหาตั้งแต่อดีตถึงปัจจุบัน. <http://www.eppo.go.th/vrs/VRS43-06-Smugoil.html>
3. Figueira ACB, de Oliveira KT, Serra OA (2011) New porphyrins tailored as biodiesel fluorescent markers, *Dyes and Pigments* 91:383-388
4. Derksen B (accessed 25 April 2002) Indigo dyes http://en.wikipedia.org/wiki/Indigo_dye/.
5. สำนักพิพิธภัณฑสถานและวัฒนธรรมการเกษตรมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (accessed July 3 2009) Leucoindigo <http://www.oamc.ku.ac.th/knowledge>
6. พุทธทองศรี ป (2557) The Integration of Local Wisdom with Scientific Process for the Development of Cotton Dyeing Process Using Colours Extracted from *Marsdenia tinctoria*, *KKU Science Journal* 42:830-844
7. เอียดทอง ว คราม: สีธรรมชาติจากต้นถั่ว ใ้ย้อมฝ้ายไหม.
8. Seixas de Melo J, Moura AP, Melo MJ (2004) Photophysical and Spectroscopic Studies of Indigo Derivatives in Their Keto and Leuco Forms, *The Journal of Physical Chemistry A* 108:6975-6981
9. สถาบันนวัตกรรมและพัฒนาระบบการเรียนรู้มหาวิทยาลัยมหิดล (accessed สีและแสง การวัดการดูดกลืน. http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/color-light/page1_4.html
10. Glasswarechemical (accessed หลักการ uv-vis spectrophotometer. <http://glasswarechemical.com/scientific-instrument/%E0%B8%AB%E0%B8%A5%E0%B8%B1%E0%B8%81%E0%B8%81%E0%B8%B2%E0%B8%A3-uv-vis-spectrophotometer/>
11. Sangsrichan S (accessed 26 August 2014) UV-Visible Spectroscopy (UV-Vis). http://www.science.mju.ac.th/chemistry/download/s_sangsrichan/05UV-Visible%20Spectroscopy-UV-Vis-292557.pdf

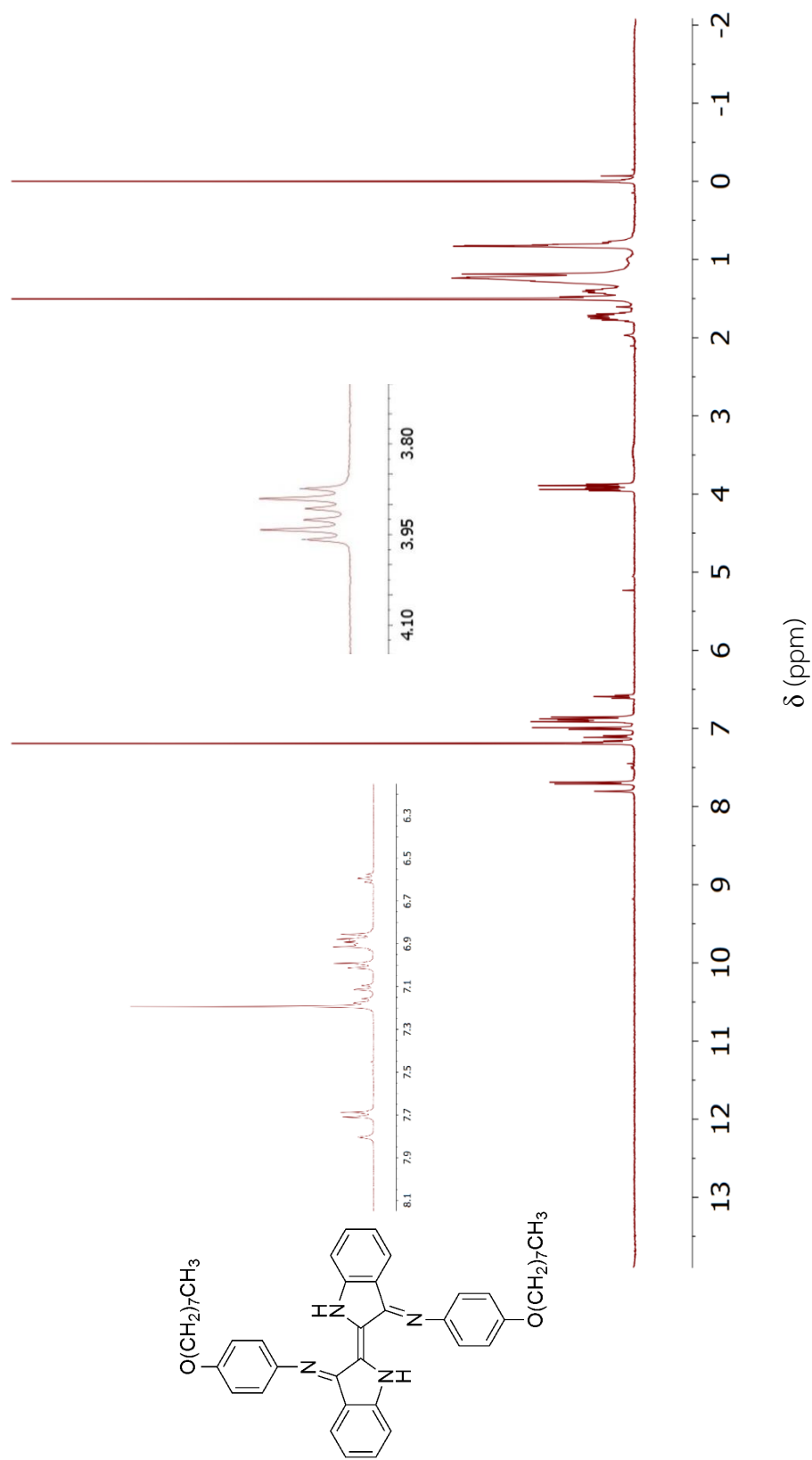
12. ประกาศกรมธุรกิจพลังงาน (accessed 29 January 2013) กำหนดลักษณะและคุณภาพของน้ำมันดีเซล. <http://www.taia.or.th/home/media/file/550351393067586.pdf>
13. Suwanprasop S, Sukson SN, T., Roengsumran S, Petsom A (2004) Petroleum Markers Synthesized from Cardanol and Aniline derivatives, *Industrial and Engineering Chemistry* 43:4973–4978
14. Puangmalee S, Petsom A, Thamyongkit P (2009) A Porphyrin Derivative from Cardanol as a Diesel Fluorescent Marker, *Dye and Pigment* 82:26–30
15. Oakley SR, Nawn G, Waldie KM, MacInnis TD, Patrick BO, Hicks RG (2010) "Nindigo": synthesis, coordination chemistry, and properties of indigo diimines as a new class of functional bridging ligands, *Chemical communications* 46:6753-6755
16. Nawn G, Waldie KM, Oakley SR, Peters BD, Mandel D, Patrick BO, McDonald R, Hicks RG (2011) Redox-active bridging ligands based on indigo diimine ("Nindigo") derivatives, *Inorganic chemistry* 50:9826-9837
17. Thamyongkit P, Speckbacher M, Diers JR, Kee HL, Holten D, Bocian DF, Lindsey JS (2004) Swallowtail Porphyrins: Synthesis, Characterization and Incorporation into Porphyrin Dyads, *The Journal of Organic Chemistry* 69:3700-3710



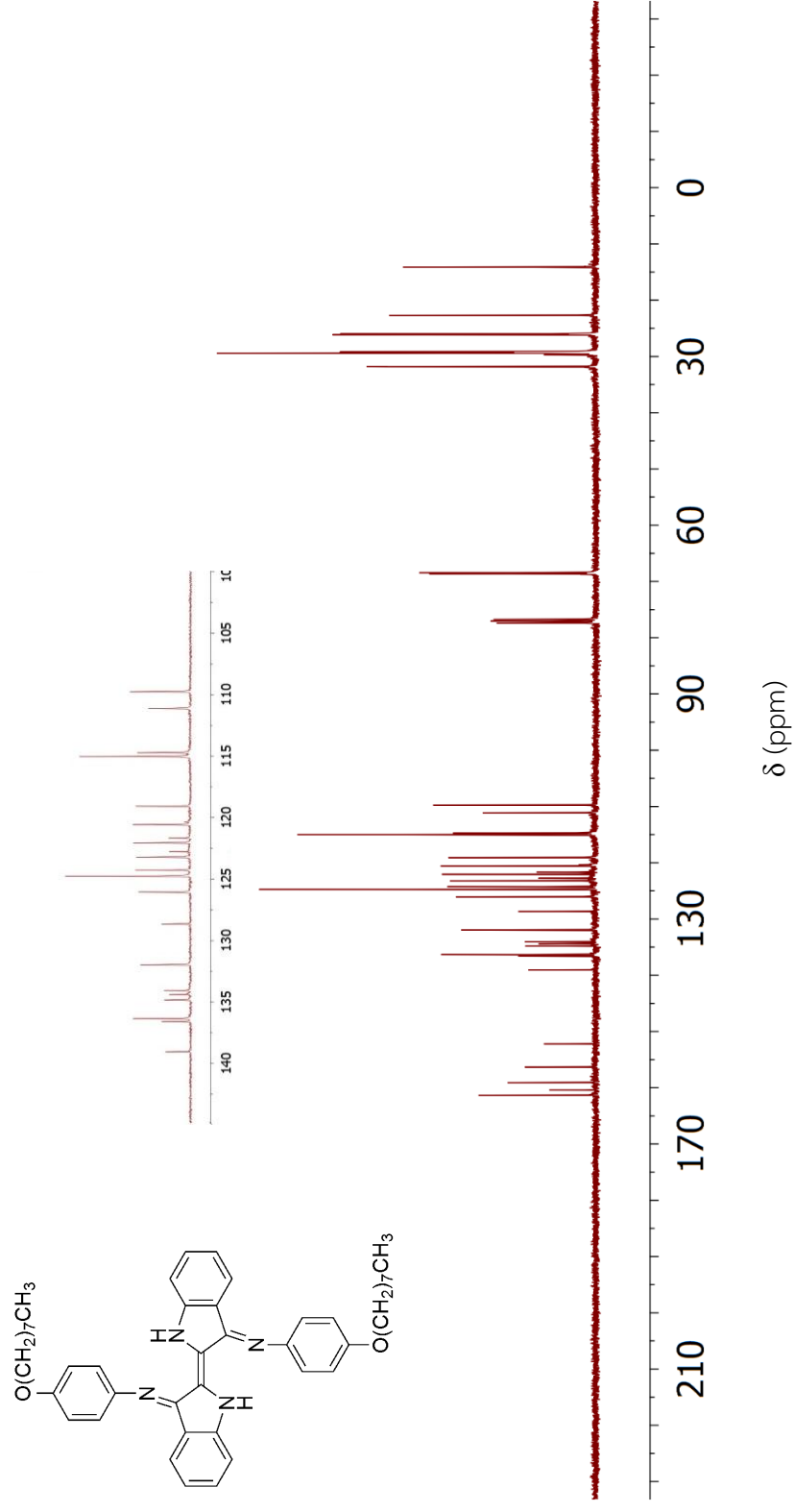
ภาคผนวก ก

การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ ก.1 ¹H-NMR สเปกตรัม ของ (2E,3E,3E)-N³,N^{3'}-bis(4-(ออกทิลออกซี)ฟีนิล)-[2,2'-ไบอินโดลีนิลลิทิน]-3,3'-ไดอิมีน (สาร 1)



รูปที่ ก.2 ^{13}C -NMR สเปกตรัม ของ $(2E,3E,3'E)-N^3,N^3'$ -bis(4-(ออกทิลออกซี)ฟีนิล)-[2,2'-ไบอินโดลิลิดีน]-3,3'-ไดอิมีน (สาร 1)

Mass Spectrum List Report

Analysis Info

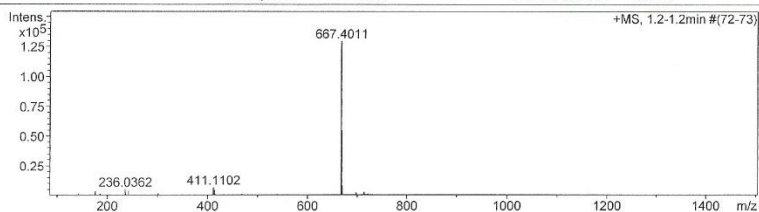
Analysis Name OSCUSM580217001.d
 Method Tune_low_POS_Natee20130403.m
 Sample Name Octyl-indigo
 Octyl-indigo

Acquisition Date 2/18/2015 12:41:51 AM
 Operator Administrator
 Instrument micrOTOF 72

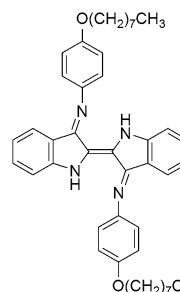
Acquisition Parameter

Source Type ESI Ion Polarity Positive
 Scan Range n/a Capillary Exit 150.0 V
 Scan Begin 50 m/z Hexapole RF 120.0 V
 Scan End 3000 m/z Skimmer 1 45.0 V
 Hexapole 1 24.3 V

Set Corrector Fill 79 V
 Set Pulsar Pull 406 V
 Set Pulsar Push 388 V
 Set Reflector 1300 V
 Set Flight Tube 9000 V
 Set Detector TOF 1910 V

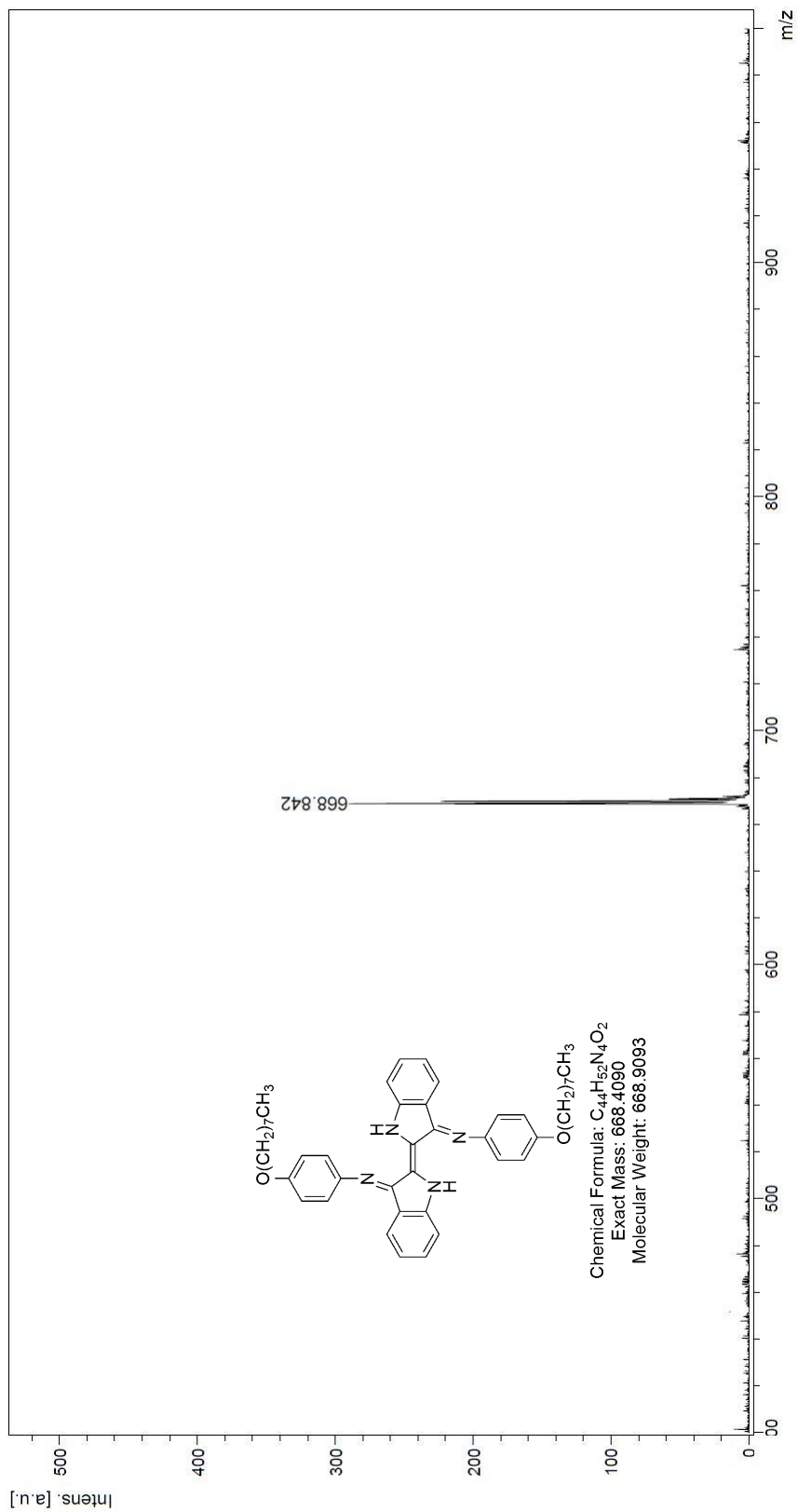


#	m/z	I	I%	S/N	FWHM	Res.
1	142.1620	1156	0.9	73.5	0.0254	5600
2	176.0837	3410	2.6	216.9	0.0318	5534
3	184.2065	882	0.7	55.7	0.0306	6022
4	186.2233	1396	1.1	88.4	0.0294	6343
5	204.0639	794	0.6	50.0	0.0308	6620
6	205.0722	885	0.7	55.8	0.0330	6217
7	236.0362	5198	4.0	328.9	0.0352	6704
8	242.2839	3834	3.0	242.4	0.0348	6957
9	243.2874	597	0.5	37.3	0.0397	6123
10	301.1432	1686	1.3	105.7	0.0419	7179
11	378.1307	628	0.5	38.3	0.0586	6458
12	411.1102	6874	5.3	418.8	0.0519	7917
13	412.1152	1278	1.0	77.4	0.0534	7722
14	413.2682	4849	3.8	294.9	0.0504	8196
15	414.2719	1006	0.8	60.7	0.0576	7197
16	429.3158	597	0.5	35.6	0.0597	7188
17	468.2285	1384	1.1	82.0	0.0583	8033
18	539.2797	852	0.7	48.8	0.0700	7706
19	667.4011	129147	100.0	6391.5	0.0951	7020
20	668.4044	54784	42.4	2707.8	0.0933	7166
21	669.4046	8322	6.4	410.4	0.0832	8047
22	670.4117	877	0.7	42.6	0.0919	7294
23	697.4112	2359	1.8	112.2	0.0920	7581
24	698.4115	1038	0.8	49.0	0.0968	7218
25	699.4071	632	0.5	29.6	0.0922	7586
26	713.4057	2635	2.0	123.3	0.1004	7106
27	714.4105	1286	1.0	59.8	0.0901	7931
28	715.4112	787	0.6	36.4	0.0851	8411
29	721.3740	1446	1.1	66.8	0.1011	7135
30	722.3719	636	0.5	29.1	0.0836	8641

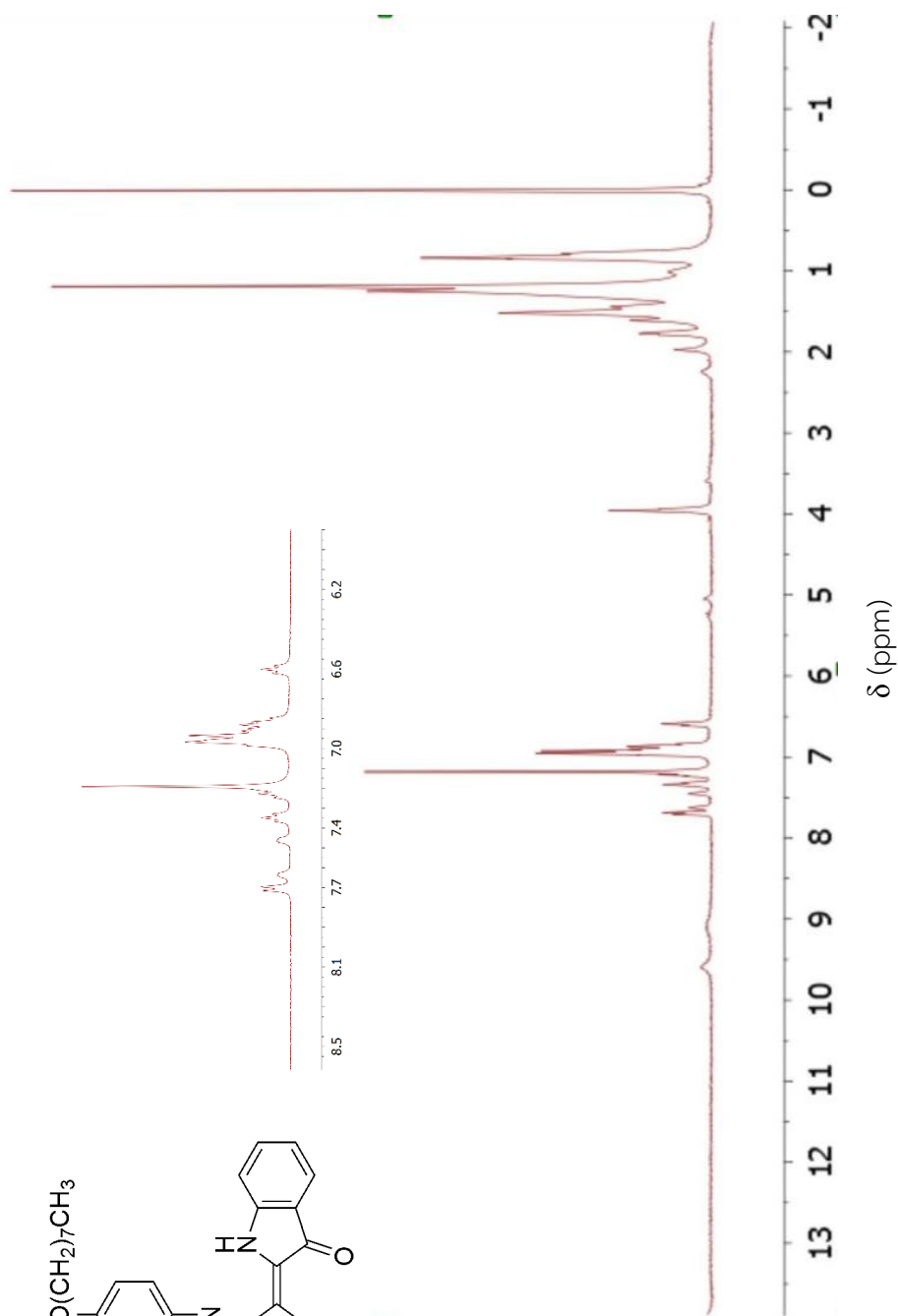
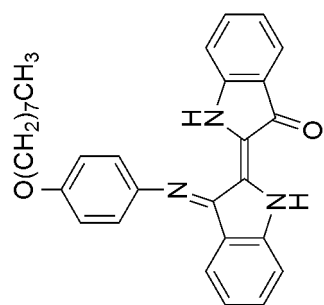


Chemical Formula: C₄₄H₅₂N₄O₂
 Exact Mass: 668.4090
 Molecular Weight: 668.9093
 [M-H]⁺: 667.4012

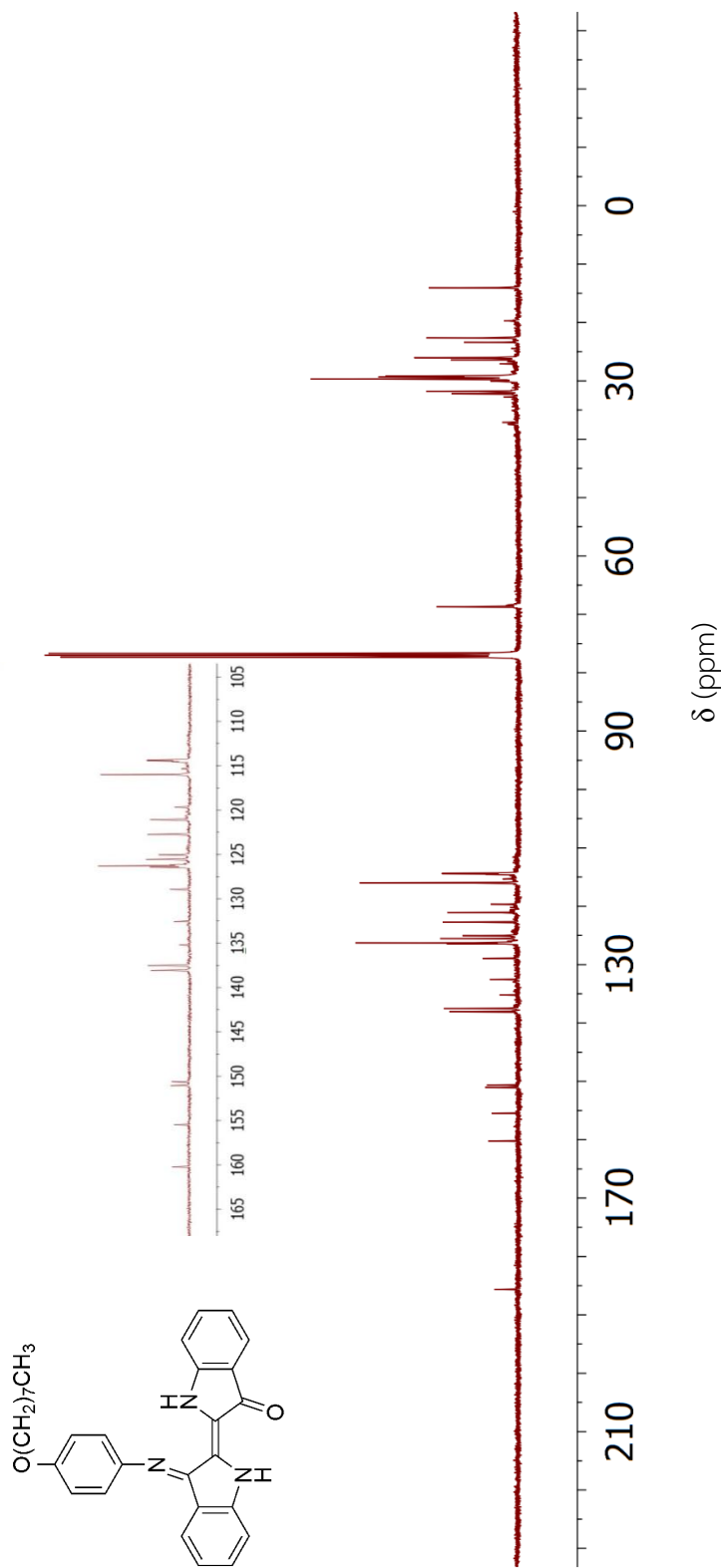
รูปที่ ก.3 HR-ESI แมสสเปกตรัมของ (2E,3E,3'E)-N³,N^{3'}-bis(4-(ออกทิลออกซี)ฟีนิล)-[2,2'-ไบอินโดลี-
 นิลิดีน]-3,3'-ไดอิมีน (สาร 1)



รูปที่ ก.4 MALDI แมสสเปกตรัมของ (2*E*,3*E*,3'*E*,*N*³-bis(4-(ออกทิลออกซีฟีนิล)-[2,2'-ไบอินโดลินิลิติน]-3,3'-ไดอิมีน (สาร 1)



รูปที่ ก.5 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ (2*E*,3*E*)-3'-((4-(ออกทิลออกซี)ฟีนิล)อิมิโน)-[2,2'-ไบอินโดลีนิดีนดีทีเอ็ม]-3-โอม (สาร 2)



รูปที่ ก.6 $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกตรัมของ (2*E*,3*E*)-3'-((4-(ออกทิลออกซี)ฟีนิล)อิมิโน)-[2,2'-ไบอินโดลีนิลลิทิน]-3-โอิน (สาร 2)

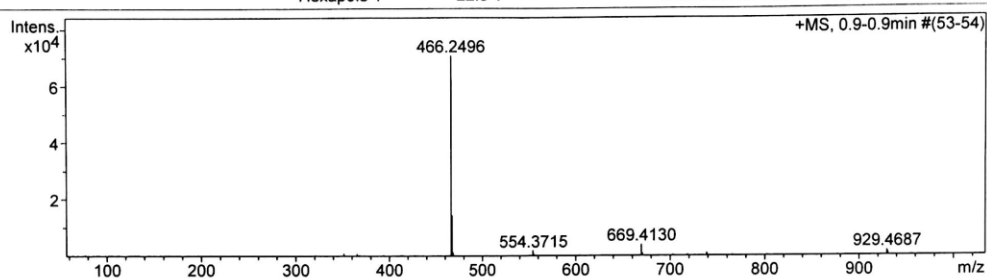
Mass Spectrum List Report

Analysis Info

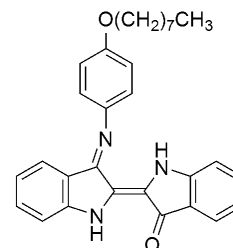
Analysis Name	OSSM580908001.d	Acquisition Date	9/8/2015 2:56:21 PM
Method	MKE_tune_wide_20130204.m	Operator	Administrator
Sample Name	mono-octa-indigo	Instrument	micrOTOF 72
	mono-octa-indigo		

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Corrector Fill	79 V
Scan Range	n/a	Capillary Exit	150.0 V	Set Pulsar Pull	406 V
Scan Begin	50 m/z	Hexapole RF	400.0 V	Set Pulsar Push	388 V
Scan End	3000 m/z	Skimmer 1	54.4 V	Set Reflector	1300 V
		Hexapole 1	22.3 V	Set Flight Tube	9000 V
				Set Detector TOF	1910 V

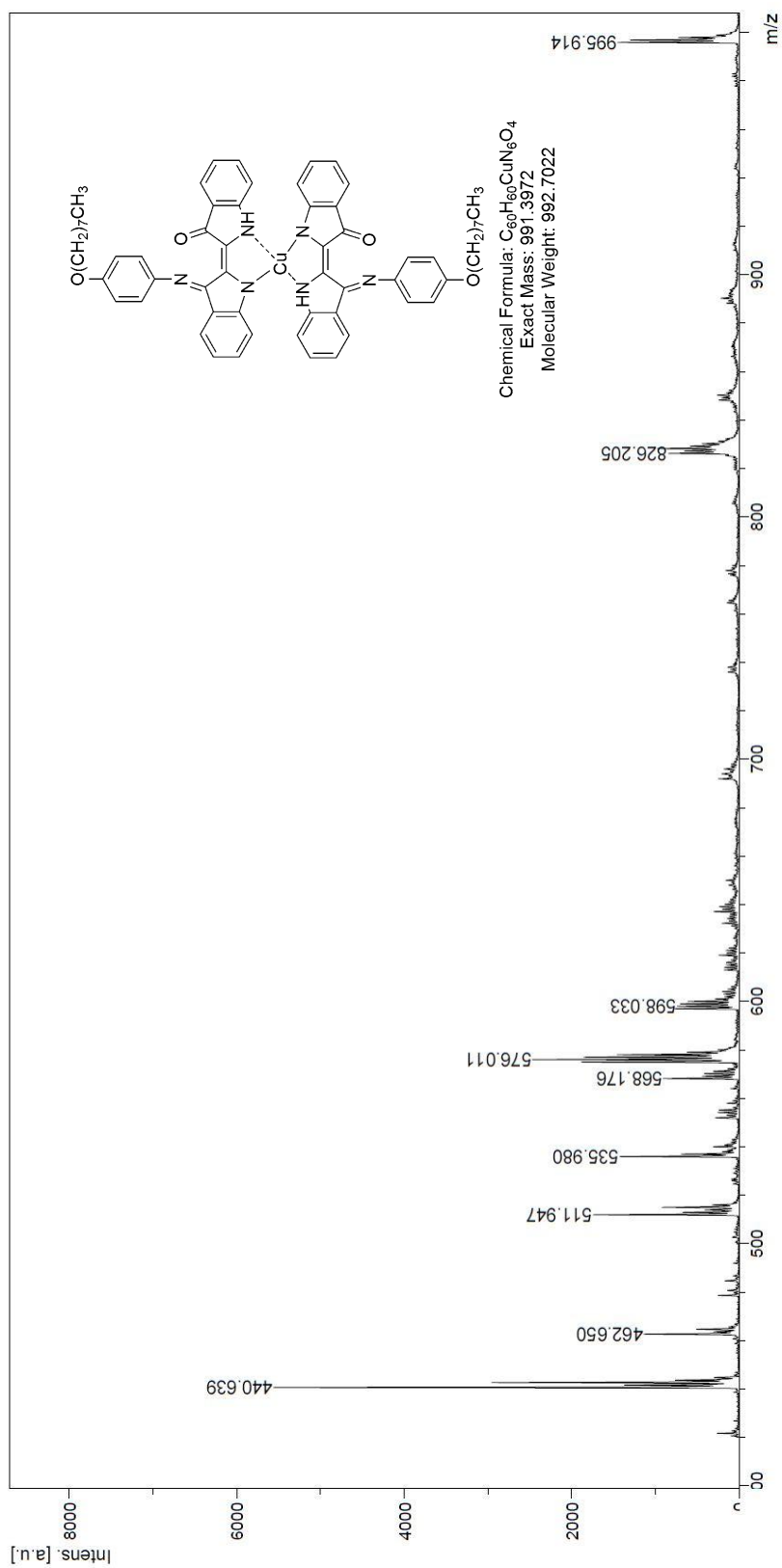


#	m/z	I	I %	S/N	FWHM	Res.
1	56.1203	452	0.6	113.6	0.0051	11012
2	58.5853	275	0.4	69.0	0.0052	11249
3	77.3119	444	0.6	111.6	0.0061	12726
4	129.8628	326	0.5	81.7	0.0078	16749
5	161.2223	277	0.4	68.8	0.0087	18470
6	165.3812	305	0.4	75.8	0.0087	19078
7	351.2127	809	1.1	175.3	0.0427	8224
8	365.2252	705	1.0	142.1	0.0434	8415
9	367.2420	274	0.4	54.7	0.0520	7059
10	413.2630	303	0.4	49.2	0.0474	8726
11	466.2496	70618	100.0	9505.3	0.0601	7761
12	467.2524	14411	20.4	1933.2	0.0542	8613
13	468.2531	1165	1.6	155.5	0.0545	8590
14	554.3715	1706	2.4	189.0	0.0555	9990
15	555.3760	564	0.8	62.4	0.0538	10331
16	669.4130	3855	5.5	495.7	0.0738	9072
17	670.4198	930	1.3	119.5	0.0828	8100
18	702.2994	370	0.5	49.6	0.0742	9465
19	718.2689	502	0.7	69.0	0.0561	12795
20	738.3037	1065	1.5	150.9	0.1171	6303
21	739.3093	508	0.7	71.9	0.0671	11013
22	765.2539	286	0.4	41.1	0.0179	42686
23	929.4687	1716	2.4	282.9	0.0784	11855
24	930.4742	982	1.4	162.0	0.0725	12837
25	1449.7210	279	0.4	73.8	0.0263	55034
26	1615.3928	275	0.4	82.7	0.0265	61038
27	1708.2307	296	0.4	96.0	0.0276	61804
28	2351.0449	797	1.1	255.5	0.0311	75650
29	2414.7219	273	0.4	88.7	0.0327	73834
30	2544.3511	300	0.4	99.7	0.0337	75412

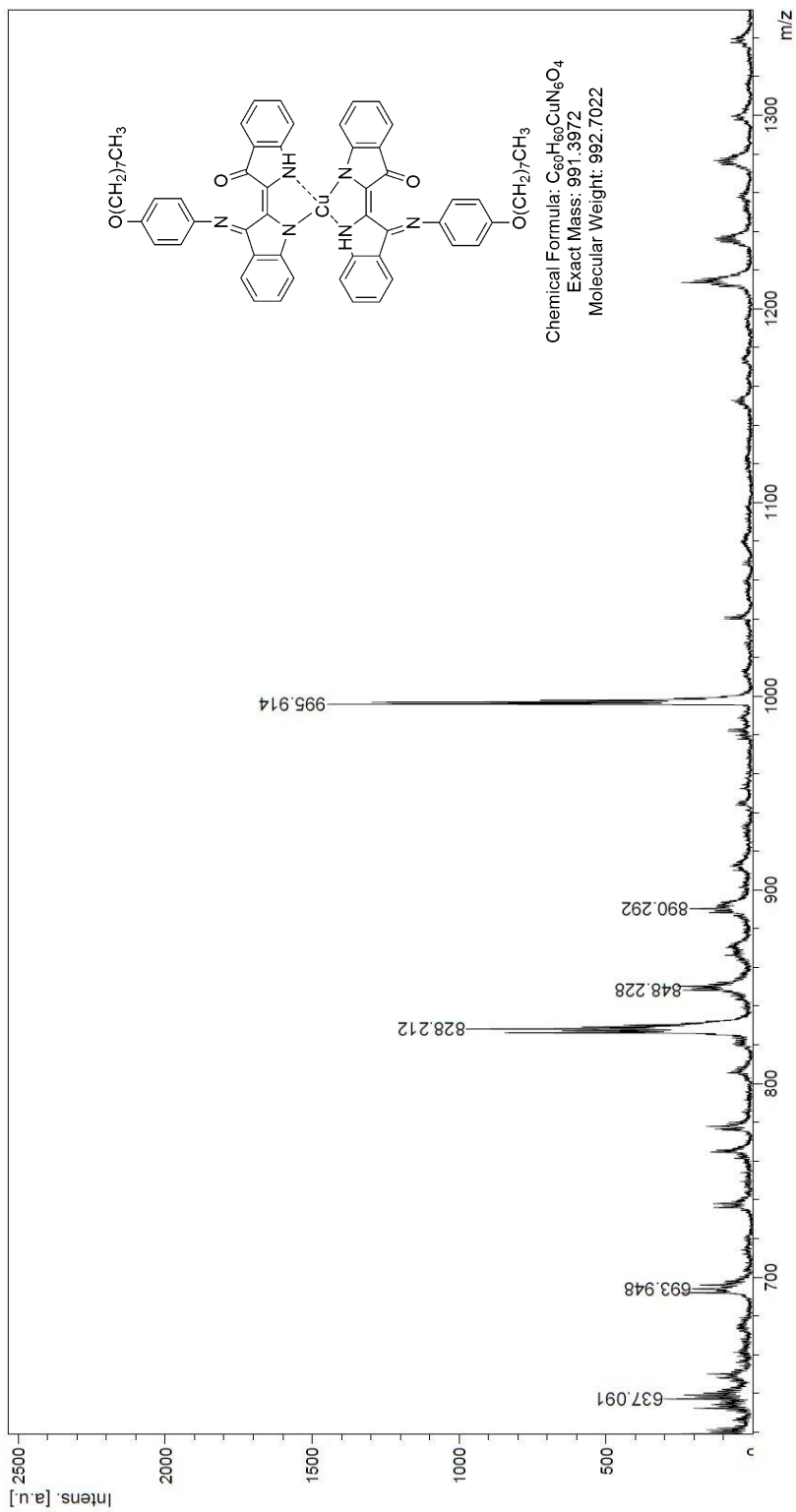


Chemical Formula: C₃₀H₃₁N₃O₂
 Exact Mass: 465.2416
 Molecular Weight: 465.5860
 [M+H]⁺: 466.2495

รูปที่ ก.7 HR-ESI แมสสเปกตรัมของ (2E,3'E)-3'-((4-(ออกทิลออกซี)ฟีนิล)อิมิโน)-[2,2'-ไบอินโดลีน-
 ลีติน]-3-โอน (สาร 2)

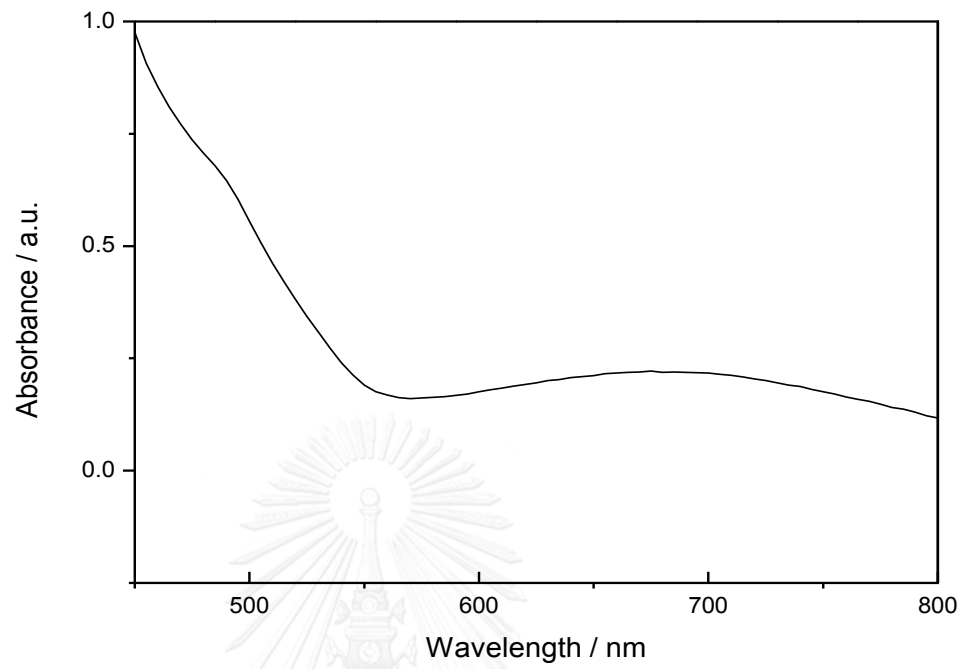


รูปที่ ๓.8 MALDI แมสสเปกตรัมของ ((2Z,3E)-3-((4-(octyloxy)phenyl)imino)-3'-oxo-[2,2'-biindolylidene]-1-yl)((2Z,3'E)-3'-((4-(octyloxy)phenyl)imino)-3-oxo-[2,2'-biindolylidene]-1-yl)copper (**Cu-2**)

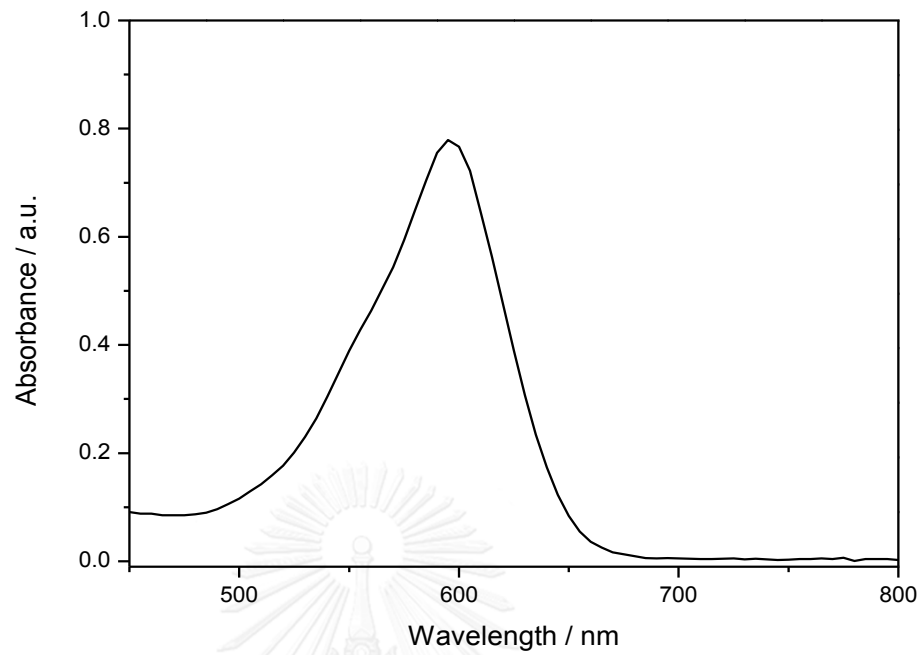


รูปที่ ก.9 MALDI แมสสเปกตรัมของ ((2Z,3E)-3-((4-(octyloxy)phenyl)imino)-3-oxo-[2,2'-biindolylidene]-1-yl)((2Z,3E)-3'-((4-(octyloxy)phenyl)imino)-3-oxo-[2,2'-biindolylidene]-1-yl)copper (Cu-2) ที่ได้จากวิธีการตรวจสอบหาสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซล

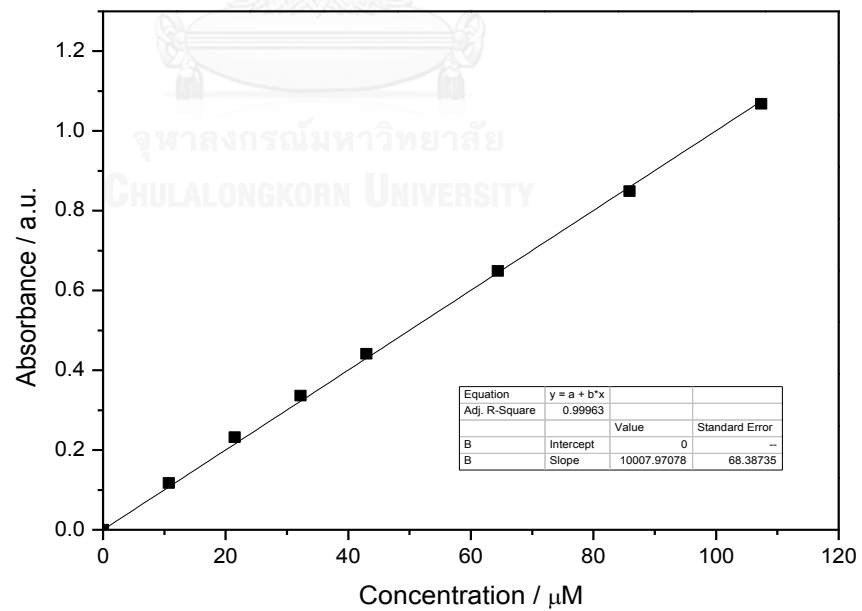




รูปที่ ข.1 สเปกตรัมของการดูดกลืนแสงของสาร 1



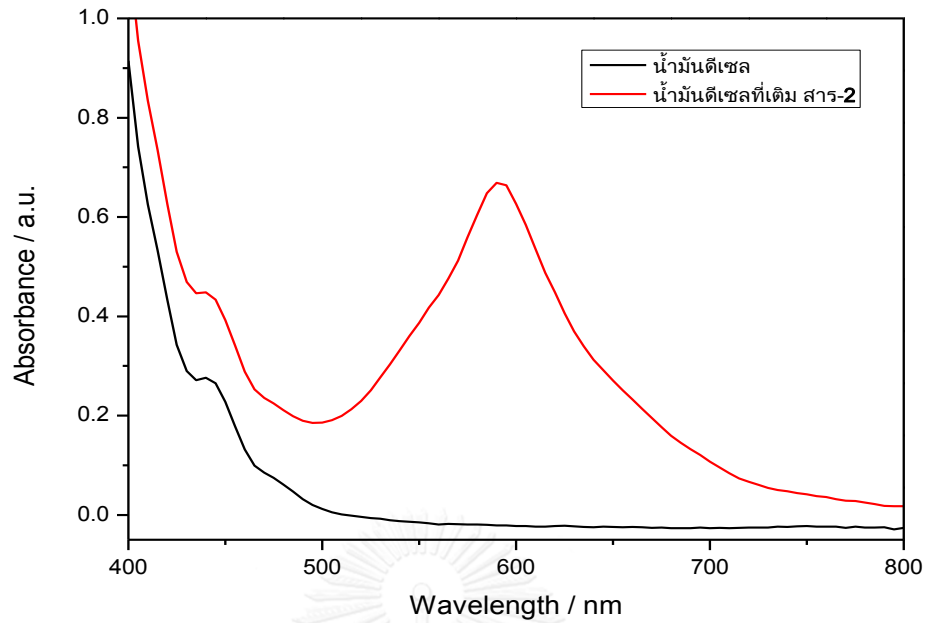
รูปที่ ข.2 สเปกตรัมของการดูดกลืนแสงของสาร 2



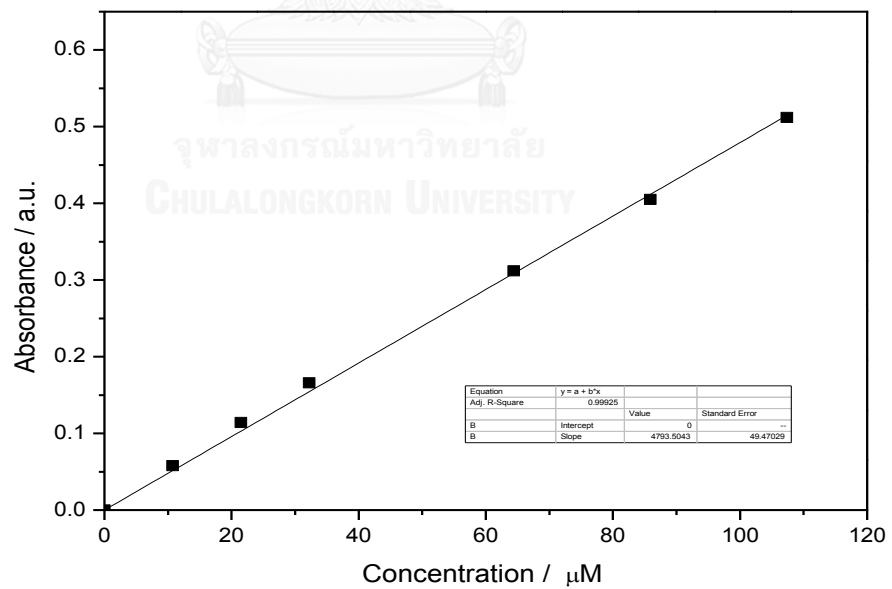
รูปที่ ข.3 กราฟมาตรฐานของการดูดกลืนแสงของสาร 2 ที่ความยาวคลื่น 595 nm
ในโทลูอีนที่ความเข้มข้นต่างๆ

ภาคผนวก ค
การประยุกต์ใช้สาร 2 เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมัน

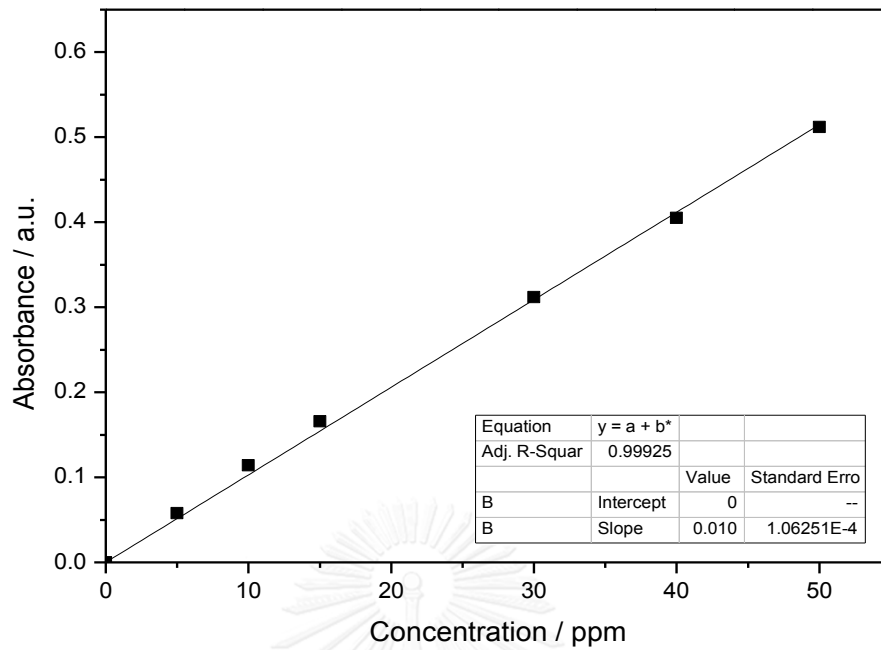
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



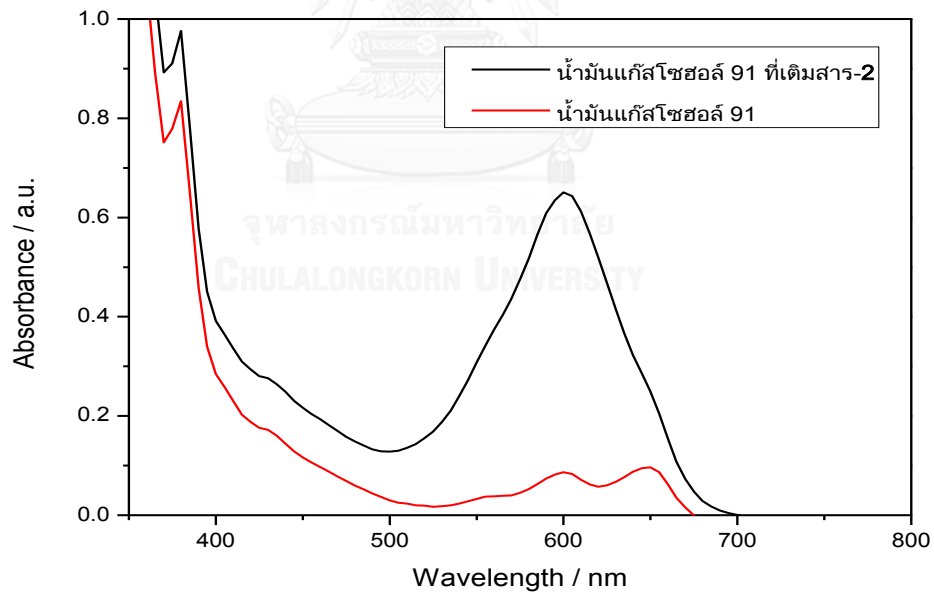
รูปที่ ค.1 สเปกตรัมของการดูดกลืนแสงของน้ำมันดีเซล (เส้นทึบสีดำ) และน้ำมันดีเซลที่เติมสาร 2 (เส้นทึบสีแดง)



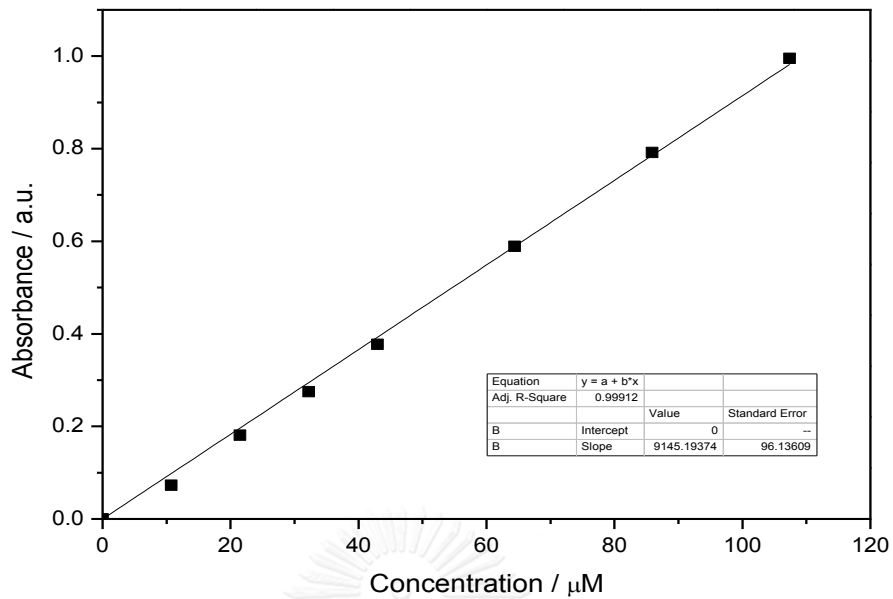
รูปที่ ค.2 กราฟมาตรฐานของการดูดกลืนแสงของสาร 2 ที่ความยาวคลื่น 590 nm ในน้ำมันดีเซลที่ความเข้มข้นต่างๆ



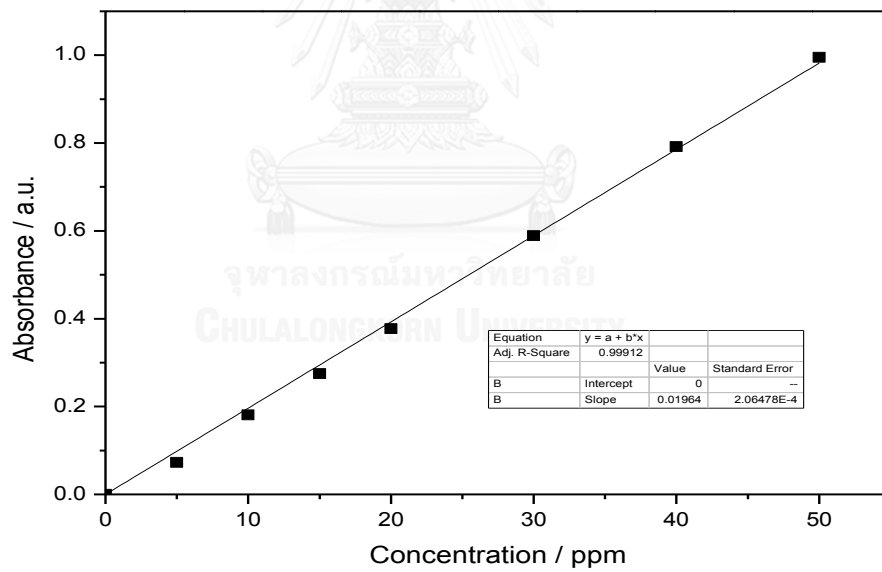
รูปที่ ค.3 กราฟมาตรฐานของการดูดกลืนแสงของสาร 2 ที่ความยาวคลื่น 590 nm
ในน้ำมันดีเซล ที่ความเข้มข้นต่างๆ ในหน่วย ppm



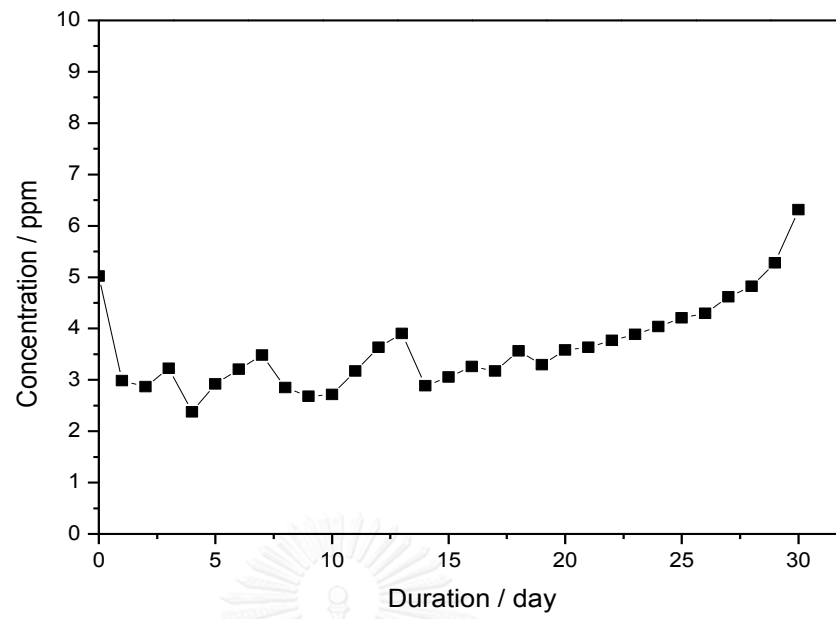
รูปที่ ค.4 สเปกตรัมของการดูดกลืนแสงของน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 (เส้นทึบสีแดง)
และน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ที่เติมสาร 2 (เส้นทึบสีดำ)



รูปที่ 1.5 กราฟมาตรฐานของการดูดกลืนแสงของสาร 2 ที่ความยาวคลื่น 600 nm
ในน้ำมันแก๊สโครมาตกราฟี 91 ที่ความเข้มข้นต่างๆ



รูปที่ 1.6 กราฟมาตรฐานของการดูดกลืนแสงของสาร 2 ที่ความยาวคลื่น 600 nm
ในน้ำมันแก๊สโครมาตกราฟี 91 ที่ความเข้มข้นต่างๆ ในหน่วย ppm



รูปที่ ค.7 กราฟแสดงความเข้มข้นของสาร 2 ในแต่ละวันในช่วง 1 เดือน

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวสุชีรา โหมตศิริ เกิดวันที่ 12 กันยายน 2534 ที่จังหวัดจันทบุรี สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี และในปีการศึกษา 2556 ได้เข้าศึกษาต่อหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

