

การพัฒนาสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันเชื้อเพลิงฐานอินดิโก

นางสาวประไพพรรณ พงศ์มณีรัตน์



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2558

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

DEVELOPMENT OF INDIGO-BASED FUEL MARKERS

Miss Prapinporn Pongmaneerat



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	การพัฒนาสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันเชื้อเพลิงฐานอินดีโก
โดย	นางสาวประพิณพร พงศ์มณีรัตน์
สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.พัชณิดา ธรรมรงค์กิจ

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(รองศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรินทร์ ชวศิริ)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(รองศาสตราจารย์ ดร.พัชณิดา ธรรมรงค์กิจ)

.....กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นันทนิตย์ วานิชชีวะ)

ประพิณพร พงศ์มณีรัตน์ : การพัฒนาสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันเชื้อเพลิงฐานอินดิโก (DEVELOPMENT OF INDIGO-BASED FUEL MARKERS) อ.ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร.พัชณิตา ธรรมยงค์กิจ, หน้า.

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ (*E*)-1,1'-ไดปาล์มโทอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-3,3'-ไดโอน และ (*E*)-1-ปาล์มโทอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-3,3'-ไดโอน ผ่านปฏิกิริยาเอมิเตชันระหว่างอินดิโกกับปาล์มโทอิลคลอไรด์และสังเคราะห์ (*E*)-1,1'-ไดออกตะโนอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-3,3'-ไดโอน และ (*E*)-1-ออกตะโนอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-3,3'-ไดโอน จากปฏิกิริยาเอมิเตชันระหว่างอินดิโกกับออกตะโนอิลคลอไรด์ โดยสารที่สังเคราะห์ได้สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ได้จากเทคนิคโปรตอนและคาร์บอน-13 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี แมสสเปกโตรเมทรี และอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี สารประกอบเหล่านี้สามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์หลายชนิด เช่น ไดคลอโรมีเทน เฮกเซน โทลูอีน ในน้ำมันแก๊สโซฮอลล์ 91 และในน้ำมันดีเซล สารประกอบที่สังเคราะห์ได้สามารถตรวจวิเคราะห์เชิงคุณภาพและปริมาณได้ด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยพบว่า (*E*)-1-ปาล์มโทอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-3,3'-ไดโอน มีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงสูงสุดในบรรดาสารประกอบทั้งสี่ชนิด จึงนำมาศึกษาเพิ่มเติมเพื่อเป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซล ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าที่ความเข้มข้น 5 ppm การเติมสารประกอบชนิดนี้ไม่ส่งผลกระทบต่อสีของน้ำมันดีเซล และไม่ส่งผลกระทบต่อสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซลตามมาตรฐาน American Society for Testing and Materials (ASTM) นอกจากนี้ (*E*)-1-ปาล์มโทอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-3,3'-ไดโอนยังมีเสถียรภาพในน้ำมันดีเซลเป็นระยะเวลาอย่างน้อย 3 เดือน

สาขาวิชา ปีโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....

ปีการศึกษา 2558

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

# # 5672007223 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORDS: INDIGO / FUEL MARKER / DIESEL MARKER

PRAPINPORN PONGMANEERAT: DEVELOPMENT OF INDIGO-BASED FUEL MARKERS. ADVISOR: ASSOC. PROF. PATCHANITA THAMYONGKIT, Dr.rer.nat., pp.

In this work, (*E*)-1,1'-dipalmitoyl-[2,2'-biindolinylidene]-3,3'-dione and (*E*)-1-palmitoyl-[2,2'-biindolinylidene]-3,3'-dione were prepared from amidation between indigo and palmitoyl chloride, and (*E*)-1,1'-dioctanoyl-[2,2'-biindolinylidene]-3,3'-dione and (*E*)-1-octanoyl-[2,2'-biindolinylidene]-3,3'-dione were prepared from amidation between indigo and octanoyl chloride. The target compounds were characterized by proton and carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy, mass spectrometry and ultraviolet-visible spectroscopy. The resulting indigo derivatives were soluble in several organic solvents, such as dichloromethane, hexane, toluene, in gasohol 91 as well as in diesel. The target compound were qualitatively and quantitatively analyzed by ultraviolet-visible spectroscopy. Amongst all four target compounds, (*E*)-1-palmitoyl-[2,2'-biindolinylidene]-3,3'-dione has highest absorption coefficient and, therefore, it was further studied as the marker in the diesel in this work. At the concentration of 5 ppm, the presence of this marker did not significantly affect the color of diesel and the diesel physical properties according to American Society for Testing and Materials (ASTM) standard. Moreover, it was found that (*E*)-1-palmitoyl-[2,2'-biindolinylidene]-3,3'-dione was stable in the diesel 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 ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นันทินต์ วานิชชีวะ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ภายนอกมหาวิทยาลัย ที่กรุณาให้คำแนะนำในการทำวิทยานิพนธ์ให้สมบูรณ์

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

ขอขอบคุณ นางสาวสุมนา ศรีพุทธรัตน์ นายอภิรัตน์ ฐิติมัน และสมาชิกทุกๆ คนในกลุ่มงานวิจัยของข้าพเจ้าที่คอยให้คำแนะนำ ความช่วยเหลือ และคำปรึกษา ในทุกๆ ด้าน จนทำให้งานวิจัยสามารถสำเร็จลุล่วงได้

และสุดท้ายนี้ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ ครอบครัวของข้าพเจ้า ที่ให้ความสนับสนุน ให้กำลังใจ และให้โอกาสทางการศึกษาที่ดีมาโดยตลอด

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญรูปภาพ.....	ญ
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญแผนภาพ.....	ฏ
คำย่อ.....	ฐ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
1.4 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 ทฤษฎี.....	3
2.1.1 อินดิโก [2-9].....	3
2.2.2 อัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี [10, 11].....	4
2.2.3 สารทำเครื่องหมายในน้ำมันเชื้อเพลิง [1, 13].....	9
2.2.4 น้ำมันดีเซล [14].....	9
2.2.5 น้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 [16].....	13
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	13
บทที่ 3 ขั้นตอนการวิจัย.....	19

3.1 สารเคมี.....	19
3.2 เครื่องมือ.....	20
3.3 การสังเคราะห์ (E)-1,1'-ไดปาล์มิโทอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-3,3'-ไดโอน (สารประกอบ 1) และ (E)-1-ปาล์มิโทอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-3,3'-ไดโอน (สารประกอบ 2) .....	20
3.4 การสังเคราะห์ (E)-1,1'-ไดออกตะโนอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-3,3'-ไดโอน (สารประกอบ 3) และ (E)-1-ออกตะโนอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-3,3'-ไดโอน (สารประกอบ 4).....	22
3.5 การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 1-4.....	23
3.5.1 การหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของสารประกอบ 1.....	24
3.5.2 การหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของสารประกอบ 2.....	24
3.5.3 การหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของสารประกอบ 3.....	24
3.5.4 การหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของสารประกอบ 4.....	24
3.6 การประยุกต์ใช้สารประกอบที่สังเคราะห์ได้เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซล .....	25
3.6.1 การสร้างกราฟมาตรฐานของสารประกอบ 1-4 ในน้ำมันดีเซล .....	25
3.6.2 การหาช่วงความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารประกอบ 2 ในการใช้เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซล.....	26
3.6.3 ความเสถียรของสารประกอบ 2 ในน้ำมันดีเซล.....	26
3.6.4 การศึกษาผลของการเติมสารประกอบ 2 ที่มีต่อสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซล... ..	26
3.7 การประยุกต์ใช้สารประกอบ 2 เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91.....	27
3.7.1 การหาช่วงความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารประกอบ 2 ในการนำมาใช้งานในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 .....	27
3.7.2 การสร้างกราฟมาตรฐานของสารประกอบ 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 .....	27
3.7.3 ความเสถียรของสารประกอบ 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91.....	28
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย .....	29



4.1 การสังเคราะห์สารประกอบ 1-4.....	29
4.2 การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 1-4.....	33
4.3 การประยุกต์ใช้สารประกอบที่สังเคราะห์ได้เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซล .....	35
4.3.1 สมบัติการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 1-4 ในน้ำมันดีเซล .....	35
4.3.2 การหาช่วงความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารประกอบ 2 ในการใช้เป็นสารทำ เครื่องหมายในน้ำมันดีเซล.....	37
4.3.3 ความเสถียรของสารประกอบ 2 ในน้ำมันดีเซล.....	38
4.3.4 การศึกษาผลของการเติมสารประกอบ 2 ที่มีต่อสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซล... ..	38
4.4 การประยุกต์ใช้สารประกอบ 2 เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91.....	41
4.4.1 สมบัติการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 .....	41
4.4.2 การหาช่วงความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารประกอบ 2 ในการใช้เป็นสารทำ เครื่องหมายในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91.....	42
4.4.3 ความเสถียรของสารประกอบ 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91.....	42
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย.....	46
รายการอ้างอิง .....	48
ภาคผนวก ก การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบ .....	52
ภาคผนวก ข การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของสารประกอบ .....	65
ภาคผนวก ค การประยุกต์ใช้สารประกอบเป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันเชื้อเพลิง .....	70
ภาคผนวก ง การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสารประกอบ 2 กับคอปเปอร์ (II).....	80
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ .....	83

## สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 อินดิโก.....	3
รูปที่ 2.2 โครงสร้างของอินดิโก.....	3
รูปที่ 2.3 อันตรกิริยาของสารเคมีกับการแผ่รังสีหรือแสง.....	5
รูปที่ 2.4 กระบวนการเกิดการกระตุ้นของอิเล็กตรอน.....	6
รูปที่ 2.5 ผลของออกโซโครมต่อการดูดกลืนแสงของโครโมฟอร์.....	7
รูปที่ 2.6 กราฟมาตรฐานทั่วไปที่ใช้ในการหาปริมาณสาร (ซ้าย) และสเปกตรัมของสารตัวอย่าง (ขวา).....	9
รูปที่ 2.7 โครงสร้างทางเคมีของ solvent yellow 124.....	13
รูปที่ 4.1 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 1-4 ที่ความเข้มข้น 80 ppm.....	34
รูปที่ 4.2 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 1-4 ที่ความเข้มข้น 5 ppm ในน้ำมันดีเซล..	35
รูปที่ 4.3 การเปรียบเทียบสีของน้ำมันดีเซล (ซ้าย) และน้ำมันดีเซลที่เติมสารประกอบ 2 ที่ความเข้มข้น 5 (กลาง) และ 10 ppm (ขวา).....	37
รูปที่ 4.4 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 2 ที่ความเข้มข้น 5 ppm ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 .....	41
รูปที่ 4.5 การเปรียบเทียบสีของน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 (ซ้าย) และน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ที่เติมสารประกอบ 2 ที่ความเข้มข้น 5 (กลาง) และ 10 ppm (ขวา).....	42
รูปที่ 4.6 ความเสถียรของสารประกอบ 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 .....	44

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของน้ำมันดีเซล .....	10
ตารางที่ 3.1 มาตรฐาน ASTM ที่ใช้ในการทดสอบน้ำมันดีเซล.....	26
ตารางที่ 4.1 การปรับเปลี่ยนภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบ 2 .....	31
ตารางที่ 4.2 การดูดกลืนแสงของสารประกอบ 1-4 ในโทลูอีน.....	34
ตารางที่ 4.3 การดูดกลืนแสงของสารประกอบ 1-4 ในน้ำมันดีเซล .....	36
ตารางที่ 4.4 ความเข้มข้นของสารประกอบ 2 ในน้ำมันดีเซลในแต่ละเดือน .....	38
ตารางที่ 4.5 สมบัติกายภาพของน้ำมันดีเซลที่ไม่มีการเติมสารประกอบ 2 เทียบกับน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสารประกอบ 2 .....	39
ตารางที่ 4.6 ความเข้มข้นของสารประกอบ 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ในช่วงเวลา 30 วัน.....	43

## สารบัญแผนภาพ

	หน้า
แผนภาพที่ 2.1 การสังเคราะห์อินดิโกจากอิสตาติน จากซินนามิกแอซิด และจากไนโตรเบนซัลดีไฮด์.....	4
แผนภาพที่ 2.2 การสังเคราะห์อินดิโกตามวิธีของ Heumann.....	4
แผนภาพที่ 2.3 การสังเคราะห์สารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันดีเซลจากคาร์ดานอล .....	15
แผนภาพที่ 2.4 การสังเคราะห์อนุพันธ์ของแซนทีนเพื่อใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันเชื้อเพลิง.....	16
แผนภาพที่ 2.5 การสังเคราะห์สารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันไบโอดีเซลจากพอร์ไพรีนที่มีหมู่แอลลอกซี .....	17
แผนภาพที่ 2.6 การสังเคราะห์พอลิเมอร์กึ่งตัวนำฐานอินดิโก .....	18
แผนภาพที่ 2.7 การสังเคราะห์อนุพันธ์ของอินดิโก ตามงานวิจัยของ Shakoori และคณะ .....	18
แผนภาพที่ 3.1 การสังเคราะห์สารประกอบ 1 และ 2.....	21
แผนภาพที่ 3.2 การสังเคราะห์สารประกอบ 3 และ 4.....	22
แผนภาพที่ 4.1 การสังเคราะห์สารประกอบ 1-4.....	29
แผนภาพที่ 4.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบ 1-4.....	30

## คำย่อ

ASTM	american society for testing and materials
API	american petroleum institute
calcd	calculated
°C	degree celcius
<sup>13</sup> C-NMR	carbon-13 nuclear magnetic resonance
d	doublet (NMR)
g	grams(s)
h	hours(s)
<sup>1</sup> H-NMR	proton 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)
TLC	thin layer chromatography
UV-Vis	ultraviolet-visible
$\mu\text{M}$	micromolar
$\delta$	chemical shift
$\varepsilon$	molar absorptivity
$\lambda$	wavelength
$\lambda_{\text{abs}}$	absorption wavelength
$\lambda_{\text{em}}$	emission wavelength
$\lambda_{\text{max}}$	maximum wavelength

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันน้ำมันเชื้อเพลิงเป็นแหล่งพลังงานสำคัญของโลก ซึ่งรัฐบาลในหลายๆ ประเทศได้รายได้จากธุรกิจน้ำมันเชื้อเพลิงในรูปของภาษี โดยอัตราภาษีจะขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันเชื้อเพลิง วัตถุประสงค์ของการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงและคุณภาพของน้ำมันเชื้อเพลิง ด้วยเหตุนี้เอง ผู้ค้าน้ำมันบางรายจึงพยายามที่จะหลีกเลี่ยงภาษี ในหลายรูปแบบไม่ว่าจะเป็น การนำน้ำมันคุณภาพต่ำหรือราคาถูกมาผสมในน้ำมันคุณภาพสูงหรือราคาสูง หรือทำการเติมตัวทำลายลงไปในน้ำมันเชื้อเพลิง หรือนำเข้าน้ำมันสำหรับการส่งออก เป็นต้น ซึ่งการกระทำเช่นนี้ส่งผลเสียอย่างมากต่อทั้งรัฐบาลและประชาชน นั่นคือ รัฐบาลสูญเสียรายได้จากน้ำมันเชื้อเพลิงไปบางส่วน และประชาชนได้รับน้ำมันคุณภาพต่ำลง

เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาการปลอมปนน้ำมัน จึงเกิดการวิจัยและพัฒนาระบบสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันเชื้อเพลิงขึ้นเพื่อใช้ในการตรวจสอบการปลอมปนน้ำมัน โดยน้ำมันเชื้อเพลิงที่เสียภาษีอย่างถูกต้องจะมีสารทำเครื่องหมายอยู่ในน้ำมันเชื้อเพลิงในความเข้มข้นตามที่รัฐบาลกำหนด ดังนั้นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันเชื้อเพลิงที่ดีจะต้องละลายได้ดีในน้ำมันเชื้อเพลิง ไม่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่าเมื่อเติมสารทำเครื่องหมายลงในน้ำมันเชื้อเพลิงแล้ว สามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิคที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน และต้องมีเสถียรภาพในน้ำมันเชื้อเพลิงเป็นอย่างน้อย 3 เดือน แต่ปัญหาหลักของการพัฒนาสารทำเครื่องหมายในน้ำมันเชื้อเพลิงนั้น คือ การที่สารประกอบหลายชนิดมีค่าการละลายในตัวทำละลายไม่มีขั้วหรือน้ำมันเชื้อเพลิงที่ต่ำ และมักมีการสลายตัวเมื่อเก็บไว้เป็นระยะเวลาจนถึง 3 เดือน[1]

จากปัญหาการปลอมปนน้ำมันดังกล่าว ผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะพัฒนาสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันเชื้อเพลิงชนิดใหม่จากอินดิโก (indigo) ที่มีความสามารถในการละลายในน้ำมันเชื้อเพลิงได้ และมีเสถียรภาพในน้ำมันเชื้อเพลิงเป็นระยะเวลาอย่างน้อย 3 เดือน โดยสารทำเครื่องหมายที่สังเคราะห์ได้จะต้องตรวจวัดได้ด้วยเทคนิคที่ไม่ยุ่งยาก โดยอินดิโกจัดเป็นสีย้อมอินทรีย์ประเภทหนึ่ง

มีราคาไม่แพง มีลักษณะเป็นของแข็งสีน้ำเงินเข้มที่อุณหภูมิต่ำ โครงสร้างของอินดิโกมีระบบคอนจูเกต ทำให้อินดิโกมีสมบัติในการดูดกลืนแสง โดยจะสามารถดูดกลืนแสงได้ที่มีความยาวคลื่น 610 นาโนเมตร[2] ซึ่งแตกต่างกับค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ของน้ำมันดีเซลที่มีความยาวคลื่น 300–400 นาโนเมตร จึงเป็นไปได้ที่จะนำอนุพันธ์ของอินดิโกมาเป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซลและใช้เทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคในการตรวจวัด

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 สังเคราะห์สารทำเครื่องหมายชนิดใหม่สำหรับน้ำมันเชื้อเพลิงจากอินดิโก

1.2.2 ศึกษาการประยุกต์สารที่สังเคราะห์เพื่อใช้เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันเชื้อเพลิง

## 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้สารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันเชื้อเพลิงฐานอินดิโกชนิดใหม่ที่สามารถนำไปประยุกต์เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันเชื้อเพลิงได้

## 1.4 ขอบเขตงานวิจัย

1.4.1 สารประกอบเป้าหมายมีลักษณะเชิงโครงสร้าง คือ อนุพันธ์ของอินดิโกที่มีหมู่อัลคิลเกาะอยู่ที่ตำแหน่งไนโตรเจน 1 และ 2 ตำแหน่งและเทคนิคที่ใช้ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่สังเคราะห์ได้ ได้แก่ เทคนิคโปรตอนและคาร์บอน-13 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี ( $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy) แมสสเปกโทรเมทรี (mass spectrometry) และ อัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (ultraviolet-visible spectroscopy)

1.4.2 ตัวแปรที่ใช้ในการประเมินความเป็นไปได้ในการประยุกต์สารประกอบเป้าหมายเป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซล ได้แก่ ความเข้มข้นที่เหมาะสม ความเสถียรของสารที่เก็บในน้ำมันเป็นระยะเวลาอย่างน้อย 3 เดือน และสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสารทำเครื่องหมายที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีตามมาตรฐาน american society for testing and materials (ASTM)



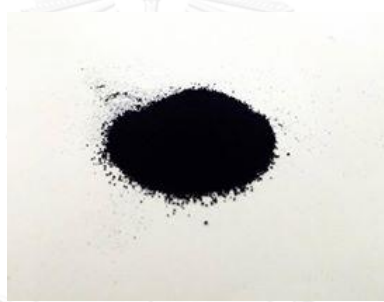
## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ทฤษฎี

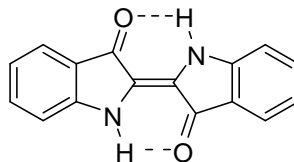
##### 2.1.1 อินดิโก [2-9]

อินดิโก หรือ (2E)-2-(3-Oxo-1,3-dihydro-2H-indol-2-ylidene)-1,2-dihydro-3H-indol-3-one จัดเป็นสารอินทรีย์ชนิดหนึ่ง มีการรู้จักและใช้กันอย่างแพร่หลายมาเป็นระยะเวลานานกว่า 4,000 ปีมาแล้วในฐานะสีย้อม อินดิโกมีลักษณะเป็นผลึกสีน้ำเงินเข้มดังรูปที่ 2.1 มีสูตรทางเคมีคือ  $C_{16}H_{10}N_2O_2$  มีน้ำหนักโมเลกุล 262.26 กรัมต่อโมล



รูปที่ 2.1 อินดิโก

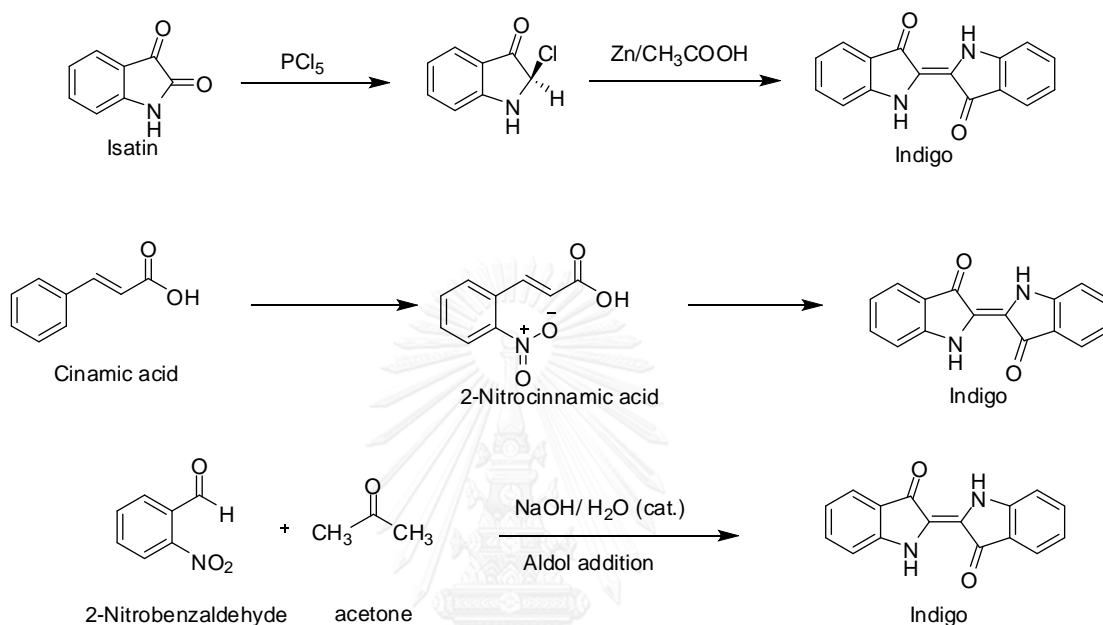
จากโครงสร้างของอินดิโกดังแสดงในรูปที่ 2.2 จะเห็นได้ว่าอินดิโกมีสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้ทำให้อินดิโกมีจุดหลอมเหลวที่สูง คือประมาณ 390–392 องศาเซลเซียส อินดิโกไม่ละลายในน้ำ แอลกอฮอล์ หรืออีเทอร์ แต่สามารถละลายได้ในคลอโรฟอร์ม ไนโตรเบนซีน และกรดซัลฟิวริกเข้มข้น[3]



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของอินดิโก

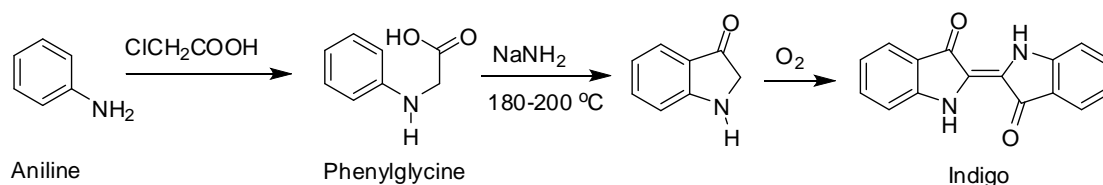
สำหรับสมบัติเชิงแสงของอินดิโก อินดิโกมีความสามารถในการดูดกลืนแสงที่ 610 นาโนเมตร [2] ซึ่งเป็นผลมาจากการมีพันธะเดี่ยวสลับคู่ (conjugated double bond) ภายในโครงสร้าง

อินดิโกสามารถสกัดได้จากพืชหรือสังเคราะห์ได้ทางเคมี ในปี ค.ศ 1878 Adolf von Baeyer [4] ได้เริ่มทำการสังเคราะห์อินดิโกจากอิสตาติน และถัดมาในปี ค.ศ. 1882 Adolf von Baeyer[4] ได้สังเคราะห์อินดิโกจาก ซินนามิกแอซิด ถัดมา Adolf von Baeyer และViggo Drewson[4] ได้ศึกษาการสังเคราะห์อินดิโกจากไนโตรเบนซัลดีไฮด์ ดังแสดงในแผนภาพที่ 2.1



**แผนภาพที่ 2.1** การสังเคราะห์อินดิโกจากอิสตาติน จากซินนามิกแอซิด และจากไนโตรเบนซัลดีไฮด์

อย่างไรก็ตามการใช้ไนโตรเบนซัลดีไฮด์ไม่เหมาะกับการสังเคราะห์ในเชิงอุตสาหกรรม ในปี ค.ศ. 1901 Heumann[6] ได้มีการนำ N-(2-carboxyphenyl) glycine มาใช้ในการสังเคราะห์อินดิโกดังแสดงในแผนภาพที่ 2.2



**แผนภาพที่ 2.2** การสังเคราะห์อินดิโกตามวิธีของ Heumann

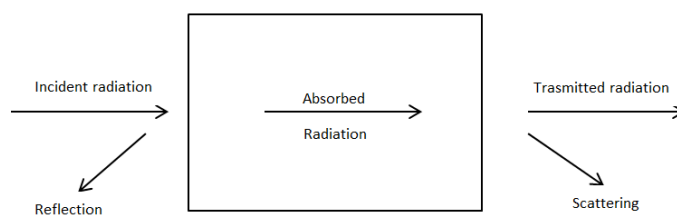
### 2.2.2 อัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี [10, 11]

เทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ที่อาศัยหลักการดูดกลืนแสงของสารประกอบในช่วงยูวีและวิสิเบิล ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่น 190–800 นาโนเมตร

ซึ่งสารประกอบที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงนี้ ส่วนใหญ่ได้แก่ สารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน และ สารอนินทรีย์ เทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีสามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณอย่างเที่ยงตรงและแม่นยำ และยังมีสภาพไว (sensitivity) สูง จึงสามารถวิเคราะห์สารที่มีปริมาณในระดับไมโครกรัมได้ อีกทั้งเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์มีราคาไม่สูงมาก อย่างไรก็ตามข้อเสียของเทคนิคนี้ คือ มีความจำเพาะในการดูดกลืนแสงต่ำ อาจเกิดการดูดกลืนแสงร่วมของตัวทำละลายหรือสารที่ไม่ต้องการวิเคราะห์

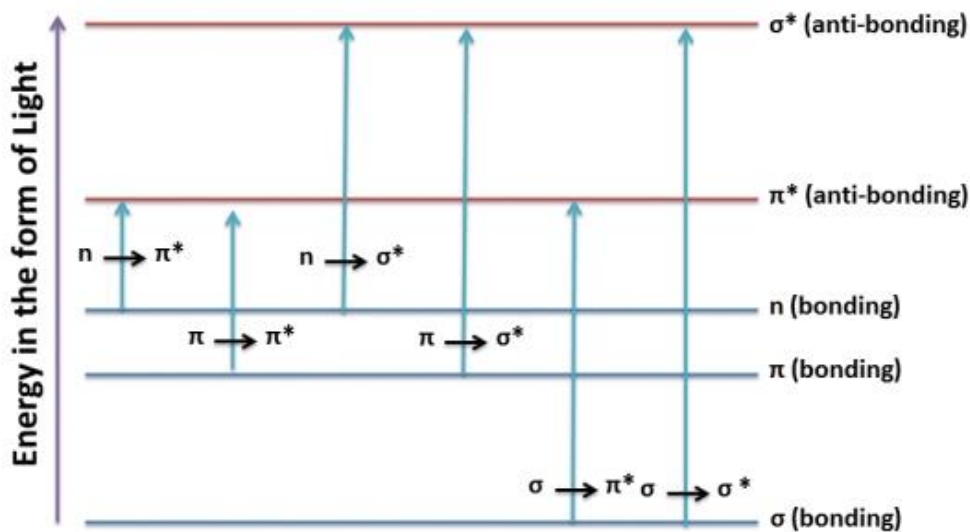
### 2.2.2.1 หลักการดูดกลืนแสง

เมื่อให้ลำแสงเคลื่อนที่อย่างต่อเนื่องผ่านเข้าไปในวัตถุใส แสงบางส่วนสามารถถูกดูดกลืน บางส่วนกระเจิง บางส่วนเกิดการสะท้อนกลับ และบางส่วนผ่านทะลุไปดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 อันตรกิริยาของสารเคมีกับการแผ่รังสีหรือแสง

สำหรับแสงที่ถูกดูดกลืนไม่ผ่านทะลุออกไปจะเรียกว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสง (absorption spectrum) โดยพลังงานที่ถูกดูดกลืนไปนั้นจะทำให้อิเล็กตรอนของสารนั้นเปลี่ยนระดับของพลังงานจากสถานะพื้น (ground state) ไปยังสถานะกระตุ้น (excited state) ที่มีระดับพลังงานสูงกว่า ดังแสดงในรูปที่ 2.4 โดยอิเล็กตรอนที่เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน คือ อิเล็กตรอนคูโดดเดี่ยว (unpaired electron) หรืออิเล็กตรอนที่เกิดพันธะ (bonding electron) หรืออิเล็กตรอนที่ไม่เกิดพันธะ (non-bonding electron) ซึ่งอิเล็กตรอนแต่ละชนิดจะใช้พลังงานแตกต่างกัน[12]



รูปที่ 2.4 กระบวนการเกิดการกระตุ้นของอิเล็กตรอน

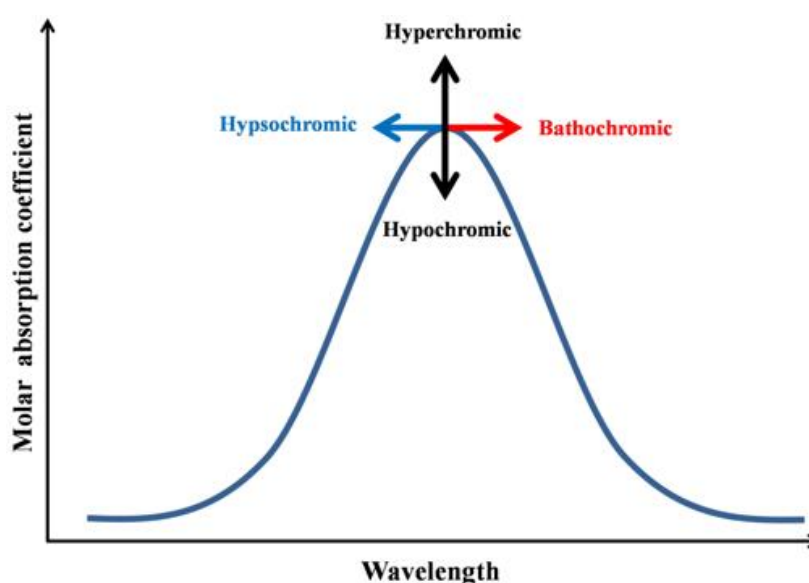
#### 2.2.2.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดกลืนแสง

1. โครโมฟอร์ (chromophore) คือ โมเลกุลของสารอินทรีย์ที่มีหมู่ฟังก์ชันแบบไม่อิ่มตัว (unsaturated functional group) ซึ่งสามารถดูดกลืนแสงได้ในช่วงยูวี-วิสิเบิลได้ โดยโครโมฟอร์อย่างง่าย มีด้วยกัน 3 แบบ คือ

- โครโมฟอร์ที่มีพันธะคู่หรือพันธะสามระหว่างอะตอมของธาตุ โดยไม่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว เช่น สารประกอบที่มีกรุป  $C=C$
- โครโมฟอร์ที่มีพันธะคู่หรือพันธะสามระหว่างอะตอมของธาตุ โดยที่อะตอมของธาตุหนึ่งมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว เช่น สารประกอบที่มีกรุป  $C=O$
- โครโมฟอร์ที่มีวงเบนซีน ได้แก่ สารประกอบพวกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน เช่น เบนซีน ฟีนอล เป็นต้น

2. ออกโซโครม (auxochrome) เป็นกลุ่มธาตุที่ไม่ดูดกลืนแสง หรือถ้าดูดกลืนได้ก็แค่เพียงเล็กน้อยในช่วงอัลตราไวโอเล็ตหรือวิสิเบิล แต่สามารถมีผลต่อสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครโมฟอร์ที่ออกโซโครมเกาะอยู่เปลี่ยนแปลงไป โดยอาจทำให้ความยาวคลื่นเพิ่มขึ้นหรือลดลง หรืออาจทำให้การดูดกลืนแสงดีขึ้นหรือลดลง ดังแสดงในรูปที่ 2.5 โดยเรียกผลที่เกิดการเปลี่ยนแปลงดังนี้

- สเปกตรัมของการดูดกลืนแสงเปลี่ยนไปในทางที่ทำให้ความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสง ( $\lambda_{abs}$ ) มากขึ้น เรียกว่า bathochromic shift (red shift)
- สเปกตรัมของการดูดกลืนแสงเปลี่ยนไปในทางที่ทำให้  $\lambda_{abs}$  ลดลง เรียกว่า hypsochromic shift (blue shift)
- การเพิ่มขึ้นของสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง ( $\epsilon$ ) มากขึ้น เรียกว่า hyperchromic effect
- การลดลงของ  $\epsilon$  เรียกว่า hypochromic effect



รูปที่ 2.5 ผลของออกโซโครมต่อการดูดกลืนแสงของโครโมฟอร์

3. ผลของตัวทำละลาย (solvent effect) เกิดขึ้นเมื่อนำโครโมฟอร์ที่มีขั้ว เช่น สารอินทรีย์ที่มีหมู่คาร์บอนิลไปละลายในตัวทำละลายที่มีขั้ว ซึ่งอาจทำให้เกิดการเคลื่อนไปของแถบการดูดกลืนพลังงาน เรียกว่า solvent shift

4. ผลของขนาดของโมเลกุล (steric effects) เป็นผลของโครงสร้างที่มีความเกะกะ ซึ่งอาจทำให้เกิดอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นหรือลดลงได้ เช่น สารประกอบที่มีหมู่แทนที่ใหญ่ๆ ต่ออยู่จะทำให้  $\lambda_{abs}$  เคลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่สั้นกว่า และค่า  $\epsilon$  จะลดลง

### 2.2.2.3 กฎของเบียร์-แลมเบิร์ต (Beer-Lambert's Law)

ในปี ค.ศ. 1760 กฎของแลมเบิร์ต (Lambert's law) ได้กล่าวว่า เมื่อมีแสงที่มีความยาวคลื่นเดียว (monochromatic light) ผ่านตัวกลางเนื้อเดียว สัดส่วนของความเข้มข้นของแสงที่ถูกตัวกลางนั้นดูดกลืนไว้ ไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มของแสงที่กระทบตัวกลางนั้น และความเข้มของแสงจะถูกแต่ละชั้นของตัวกลางดูดกลืนไว้ในสัดส่วนที่เท่ากัน และถัดมาในปี ค.ศ. 1852 กฎของเบียร์ (Beer's law) ได้กล่าวว่า เมื่อแสงที่มีความยาวคลื่นเดียวผ่านตัวกลางเนื้อเดียว สัดส่วนของความเข้มข้นของแสงที่ถูกตัวกลางนั้นดูดกลืนไว้จะแปรผันโดยตรงกับปริมาณของตัวกลางที่ดูดกลืนแสงนั้น จากกฎของเบียร์-แลมเบิร์ต สามารถสรุปได้ว่า ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายจะเป็นปฏิกิริยาโดยตรงกับความเข้มข้น โดยจะสามารถเขียนสมการได้ดังนี้

$$A = \epsilon bc$$

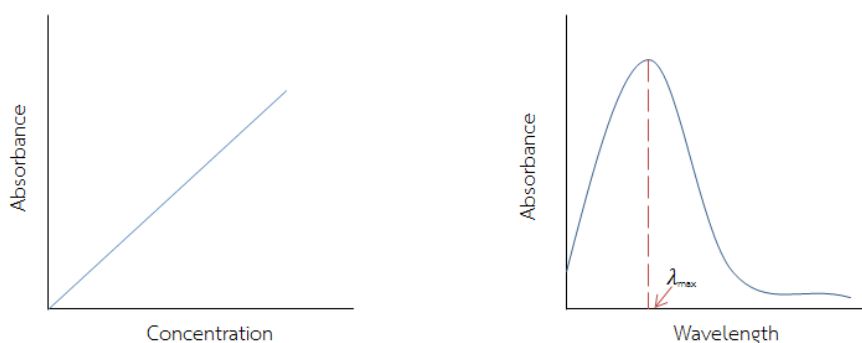
เมื่อ  $A$  คือ ค่าการดูดกลืนแสง

$\epsilon$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของสาร มีหน่วยเป็น  $M^{-1} \cdot cm^{-1}$

$b$  คือ ความกว้างของเซลล์ มีหน่วยเป็นเซนติเมตร

$c$  คือ ความเข้มข้น มีหน่วยเป็นโมลต่อลิตร

การวิเคราะห์เชิงปริมาณของสารประกอบสามารถทำได้โดยใช้วิธีการทำกราฟมาตรฐานโดยเตรียมสารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นต่างกัน แล้วนำไปวัดค่าความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงที่สูงสุด ( $\lambda_{max}$ ) ของสาร โดยเทียบกับตัวทำละลายมาตรฐาน (blank) จากนั้นนำผลที่ได้มาเขียนกราฟระหว่างค่าการดูดกลืนแสงของสารกับความเข้มข้น จะได้กราฟเป็นเส้นตรง ดังรูปที่ 2.6 (ซ้าย) เมื่อวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารที่มีความยาวคลื่นสูงสุดของสารตัวอย่างที่ไม่ทราบความเข้มข้น ดังรูปที่ 2.6 (ขวา) แล้วนำมาเทียบในกราฟมาตรฐานก็จะทราบความเข้มข้นของสารตัวอย่างได้



รูปที่ 2.6 กราฟมาตรฐานทั่วไปที่ใช้ในการหาปริมาณสาร (ซ้าย) และสเปกตรัมของสารตัวอย่าง (ขวา)

### 2.2.3 สารทำเครื่องหมายในน้ำมันเชื้อเพลิง [1, 13]

ระบบสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันเชื้อเพลิงมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องมาเป็นระยะเวลานาน โดยมีการพัฒนาทั้งสารทำเครื่องหมายและวิธีที่ใช้ในการตรวจวัด โดยสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันเชื้อเพลิงที่ดีเมื่อเติมลงในน้ำมันเชื้อเพลิงควรมีสมบัติดังนี้

1. สารทำเครื่องหมายควรละลายเป็นเนื้อเดียวกับน้ำมันเชื้อเพลิง และไม่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า
2. สารทำเครื่องหมายควรมีความเสถียรอยู่ในน้ำมันเชื้อเพลิงเป็นระยะเวลาอย่างน้อย 3 เดือน
3. สมบัติทางกายภาพของน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีการเติมสารทำเครื่องหมายลงไป ต้องเป็นไปตามมาตรฐาน ASTM
4. การตรวจวัดสารทำเครื่องหมายควรเป็นวิธีที่ไม่ยุ่งยากและมีความแม่นยำแม้ว่าจะเติมสารทำเครื่องหมายในปริมาณที่ต่ำ

### 2.2.4 น้ำมันดีเซล [14]

น้ำมันดีเซลเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลที่ได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันดิบใช้กับเครื่องยนต์ชนิดแรงอัดสูงและจุดระเบิดเอง (high compression self-ignition engine) มีจุดเดือดประมาณ 180–370 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของน้ำมันดีเซลจะประกอบไปด้วยสารไฮโดรคาร์บอนชนิดอิ่มตัว 75% และสารอะโรมาติก ไฮโดรคาร์บอน 25% สำหรับสูตรทางเคมีสำหรับ

น้ำมันดีเซลโดยทั่วไป คือ  $C_{12}H_{26}$  โดยในน้ำมันดีเซลจะประกอบไปด้วย  $C_{10}H_{22}$  ถึง  $C_{15}H_{32}$  น้ำมันดีเซลที่จำหน่ายในปัจจุบันมี 2 ประเภท คือ

1) น้ำมันดีเซลหมุนเร็ว (high speed diesel oil; HSD) เป็นน้ำมันดีเซลสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลรอบหมุนเร็วที่ใช้กับยานยนต์ (automotive diesel oil หรือ gas oil) หรือเรียกอีกชื่อว่า น้ำมันโซล่า ใช้สำหรับเครื่องยนต์ที่มีรอบหมุนเกิน 1,000 รอบต่อนาที โดยเป็นน้ำมันดีเซลที่มีการจำหน่ายมากในปัจจุบันที่ปั้มน้ำมันต่างๆ เหมาะสำหรับใช้กับรถยนต์ รถกระบะ รถบรรทุก รถโดยสาร เครื่องปั่นไฟขนาดเล็ก เป็นต้น

2) น้ำมันดีเซลหมุนช้า (low speed diesel oil; LSD) เป็นน้ำมันดีเซลสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลรอบหมุนปานกลางหรือหมุนช้า (industrial diesel oil) หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า น้ำมันซีไล์ โดยเป็นน้ำมันผสมระหว่างน้ำมันดีเซลหมุนเร็วและน้ำมันเตา (heavy fuel oil; HFO) ใช้สำหรับเครื่องยนต์ที่มีรอบการทำงานปานกลาง คือ ระหว่าง 300–1,000 รอบต่อนาที หรือสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลรอบหมุนต่ำ คือ ต่ำกว่า 300 รอบต่อนาที เหมาะสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลขนาดใหญ่ที่ใช้กับรถไฟ เรือประมง เรือเดินสมุทร และเครื่องกำเนิดไฟฟ้าขนาดใหญ่ เป็นต้น

สำหรับประเทศไทย กรมธุรกิจพลังงานได้กำหนดมาตรฐานของสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซลตามประกาศกรมธุรกิจพลังงาน เรื่อง กำหนดลักษณะและคุณภาพของน้ำมันดีเซล พ.ศ. 2556 [15] โดยตามประกาศกรมธุรกิจพลังงานได้มีการบอกถึงข้อกำหนดของน้ำมันดีเซล ค่ามาตรฐาน และมาตรฐานที่ใช้ในการทดสอบดังแสดงในตารางที่ 2.1

**ตารางที่ 2.1** ข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของน้ำมันดีเซล

รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูงต่ำ	น้ำมันดีเซล		วิธีทดสอบ
			หมุนเร็ว	หมุนช้า	
1.	ความถ่วงจำเพาะ ณ อุณหภูมิ 15.6 องศาเซลเซียส (specific gravity at 15.6 °C)	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	0.81 0.87	- 0.920	ASTM D 1298
2.	จำนวนซีเทน (cetane number) หรือ	ไม่ต่ำกว่า	50	45	ASTM D 613



รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูงต่ำ	น้ำมันดีเซล		วิธีทดสอบ
			หมุนเร็ว	หมุนช้า	
	ดัชนีซีเทน (calculated cetane index)	ไม่ต่ำกว่า	50	45	ASTM D 976
3.	ความหนืด, เซนติสโตกส์ (viscosity, cSt) 3.1 ณ อุณหภูมิ 40 องศา เซลเซียส (at 40 °C)  หรือ 3.2 ณ อุณหภูมิ 50 องศา เซลเซียส (at 50 °C)	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า  ไม่สูงกว่า	1.8  4.1  -	-  8.0  6.0	ASTM D 445
4.	จุดไหลเท, องศาเซลเซียส (pour point, °C)	ไม่สูงกว่า	10	16	ASTM D97
5.	กำมะถัน, ร้อยละโดยน้ำหนัก (sulphur, %wt)	ไม่สูงกว่า	0.005	1.5	ASTM D 2622
6.	การกัดกร่อนแผ่นทองแดง (copper strip corrosion)	ไม่สูงกว่า	หมายเลข 1	-	ASTM D 130
7.	เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชัน, กรัมต่อลูกบาศก์ เมตร (oxidation stability, g/m <sup>3</sup> )	ไม่สูงกว่า	25	-	ASTM D 2274
8.	กากถ่าน, ร้อยละโดยน้ำหนัก (carbon residue, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.05	-	ASTM D 189
9.	น้ำและตะกอน, ร้อยละโดย ปริมาตร (water and sediment, %vol)	ไม่สูงกว่า	0.05	0.3	ASTM D 2709
10.	เถ้า, ร้อยละโดยน้ำหนัก (ash, %wt)	ไม่สูงกว่า	0.01	0.02	ASTM D 482

รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูงต่ำ	น้ำมันดีเซล		วิธีทดสอบ
			หมุนเร็ว	หมุนช้า	
11.	จุดวาบไฟ, องศาเซลเซียส (flash point, °C)	ไม่ต่ำกว่า	52	52	ASTM D 93
12.	การกลั่น, องศาเซลเซียส distillation, °C) อุณหภูมิของส่วนที่กลั่นได้โดย ปริมาณในอัตราร้อยละเก้าสิบ (90% recovered)	ไม่สูงกว่า	35.7	-	ASTM D 86
13.	โพลีไซคลิก อะโรมาติก ไฮโดรคาร์บอน, ร้อยละโดย น้ำหนัก (polycyclic aromatic hydrocarbon, %wt)	ไม่สูงกว่า	11	-	ASTM D 2425
14.	สี (colour) 14.1 ชนิดของสี (hue) 14.2 ความเข้มของสี (intensity)	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	เหลือง - 4.0	น้ำตาล 4.5 7.5	ASTM D 1500
15.	ไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอ สเตอร์ของกรดไขมัน, ร้อยละ โดยปริมาตร (methyl ester of fatty acids, %vol)	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	4.5 5	- -	EN 14078
16.	คุณสมบัติการหล่อลื่น รอยขีด ข่วน, ไมโครเมตร (lubricity, wear scar, $\mu m$ )	ไม่สูงกว่า	460	-	CEC F-06- 96
17.	สารเติมแต่ง (ถ้ามี) (additive)	ให้เป็นไปตามที่ได้รับความเห็นชอบจากอธิบดีกรม ธุรกิจพลังงาน			

หมายเหตุ วิธีทดสอบอาจใช้วิธีอื่นที่เทียบเท่าก็ได้ แต่ในกรณีที่มีข้อโต้แย้งให้ใช้วิธีที่กำหนดในรายละเอียดนี้

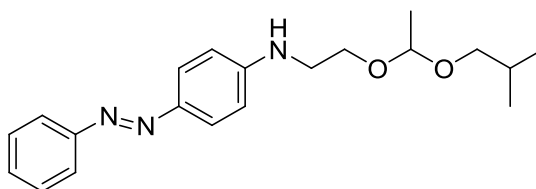
## 2.2.5 น้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 [16]

น้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์เบนซินที่ถูกลำเอียงมาใช้ทดแทนน้ำมันเบนซินที่ถูกละเลิกจำหน่ายเมื่อวันที่ 1 มกราคม 2556 โดยน้ำมันแก๊สโซฮอล์เป็นส่วนผสมระหว่างน้ำมันเบนซินพื้นฐานกับแอลกอฮอล์ โดยแอลกอฮอล์ที่ใช้ คือ เอทานอลที่มีความบริสุทธิ์ 99.5% น้ำมันแก๊สโซฮอล์เรียกชื่อจากค่าผสมระหว่างแก๊สโซลีน (gasoline) กับแอลกอฮอล์ (alcohol) น้ำมันแก๊สโซฮอล์มีคุณภาพเช่นเดียวกับน้ำมันเบนซิน แต่แตกต่างตรงที่น้ำมันแก๊สโซฮอล์จะใช้เอทานอลเป็นสารเพิ่มค่าออกเทน แต่น้ำมันเบนซินจะใช้สาร MTBE เป็นสารเพิ่มค่าออกเทนสำหรับน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 จัดเป็นน้ำมันแก๊สโซฮอล์ประเภท อี10 คือ มีการผสมน้ำมันเบนซินและเอทานอลในอัตราส่วน 90:10

## 2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ระบบสารทำเครื่องหมายในน้ำมันเชื้อเพลิงถูกวิจัยและพัฒนาอย่างต่อเนื่องเป็นระยะเวลาอันยาวนาน เช่น ในปี ค.ศ. 1980 ได้มีการใช้สารกัมมันตรังสีเป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันเชื้อเพลิง[17]

ในปี ค.ศ. 1996 Henricsson และ Westerholm[18] ได้ทำการศึกษาถึงวิธีการตรวจวิเคราะห์สารทำเครื่องหมาย solvent yellow 124 ที่เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซล โดยโครงสร้างของ solvent yellow 124 ดังแสดงในรูปที่ 2.7 โดยใช้ระบบลิควิดโครมาโทกราฟี (liquid chromatography) มาใช้เป็นเทคนิคในการตรวจวัดสารทำเครื่องหมาย ซึ่งเป็นระบบที่สามารถนำไปใช้ได้ในห้องปฏิบัติการ

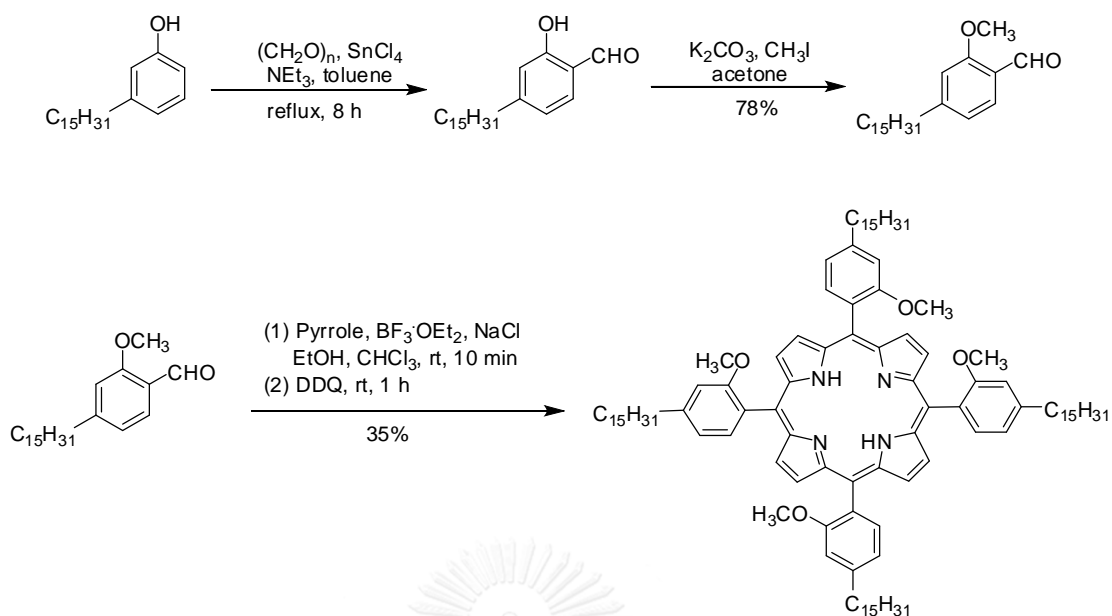


รูปที่ 2.7 โครงสร้างทางเคมีของ solvent yellow 124

ในปี ค.ศ. 1999 Friswell และคณะ[19] ได้สังเคราะห์สารทำเครื่องหมายจากสีย้อม โดยใช้อะลูมินาคอลัมน์และเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีในการตรวจวัดสารทำเครื่องหมาย

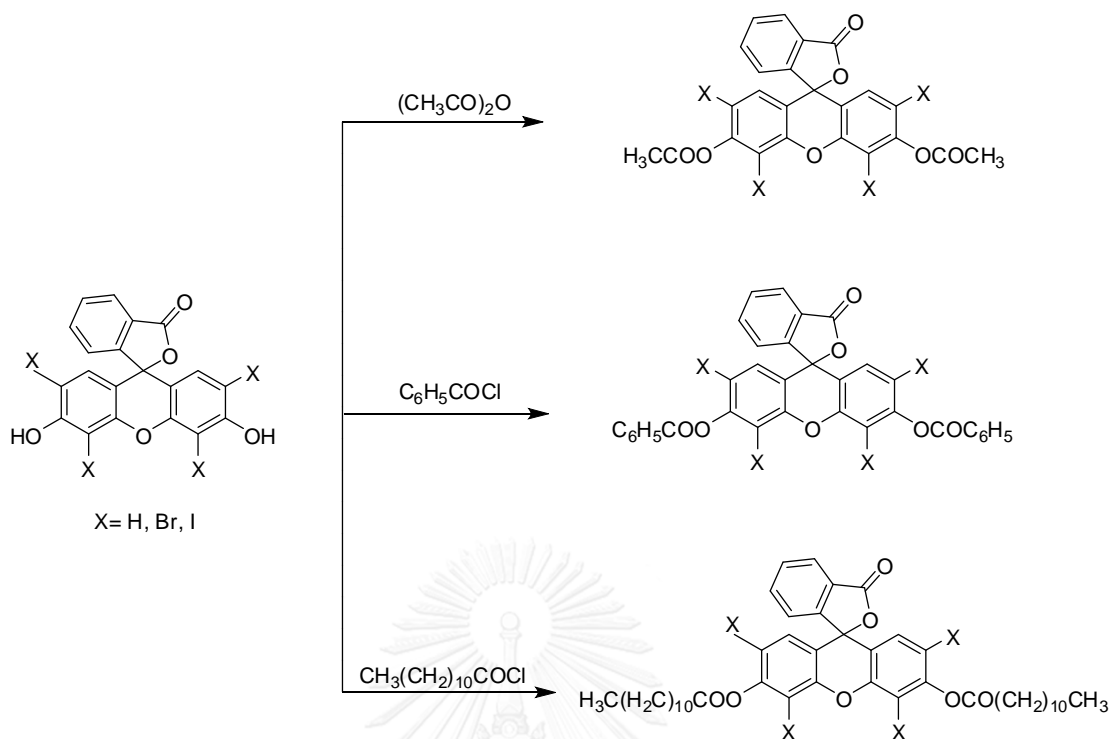
ในปี ค.ศ. 2003 Suwanprasop และคณะ[20, 21] ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบเกลือของ ไดอะโซเนียม (diazonium salt) เพื่อเป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันเชื้อเพลิงจากอนุพันธ์ของ แอนิลีน (aniline) ซึ่งสารทำเครื่องหมายชนิดนี้จะใช้กับน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว (High-speed diesel fuel) โดยจะไม่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่าเมื่อเติมสารทำเครื่องหมายชนิดนี้ลงในน้ำมันดีเซลที่ ความเข้มข้น 3–5 ppm แต่สามารถนำมาวิเคราะห์หาปริมาณสารทำเครื่องหมายได้ด้วยการสกัด น้ำมันดีเซลที่มีการเติมสารทำเครื่องหมายชนิดนี้ด้วย 50% (v/v) 1,2-ไดอะมิโนอีเทน (1,2-diaminoethane) ในโพรเพน-1,3-ไดออล (propane-1,3-diol) และเมทานอล (methanol) แล้วทำการตรวจวัดโดยใช้เทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยสารทำเครื่องหมายชนิดนี้จะไม่ ส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซลเมื่อทดสอบตามมาตรฐาน ASTM นอกจากนี้สารทำ เครื่องหมายชนิดนี้ยังมีความเสถียรในน้ำมันดีเซลเป็นระยะเวลาไม่ต่ำกว่า 3 เดือน

ในปี ค.ศ. 2009 Puangmalee และคณะ[1] ได้ทำการสังเคราะห์อนุพันธ์ของพอร์ไฟรินจาก คาร์บอนอล ดังแผนภาพที่ 2.3 เพื่อใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันดีเซล ซึ่งสารทำ เครื่องหมายชนิดนี้สามารถละลายได้ดีในน้ำมันดีเซลและมีสมบัติเชิงแสงที่ดี โดยจะสามารถดูดกลืน แสงได้ที่ 420 512 550 และ 645 นาโนเมตร และเมื่อถูกกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 512 นาโนเมตร แสดงการคายแสงที่ 652 นาโนเมตร ซึ่งเป็นช่วงความยาวคลื่นที่น้ำมันดีเซลไม่เกิดการคายแสง ดังนั้น ในงานวิจัยนี้สามารถตรวจวัดสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันดีเซลชนิดนี้ได้ด้วยเทคนิค ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีโดยสามารถตรวจวิเคราะห์สารทำเครื่องหมายชนิดนี้ได้แม้ว่าจะมีความ เข้มข้นต่ำที่ 2 ppm โดยสารทำเครื่องหมายชนิดนี้มีความเสถียรในน้ำมันดีเซลไม่น้อยกว่า 3 เดือน และยังไม่ส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซลตามมาตรฐาน ASTM



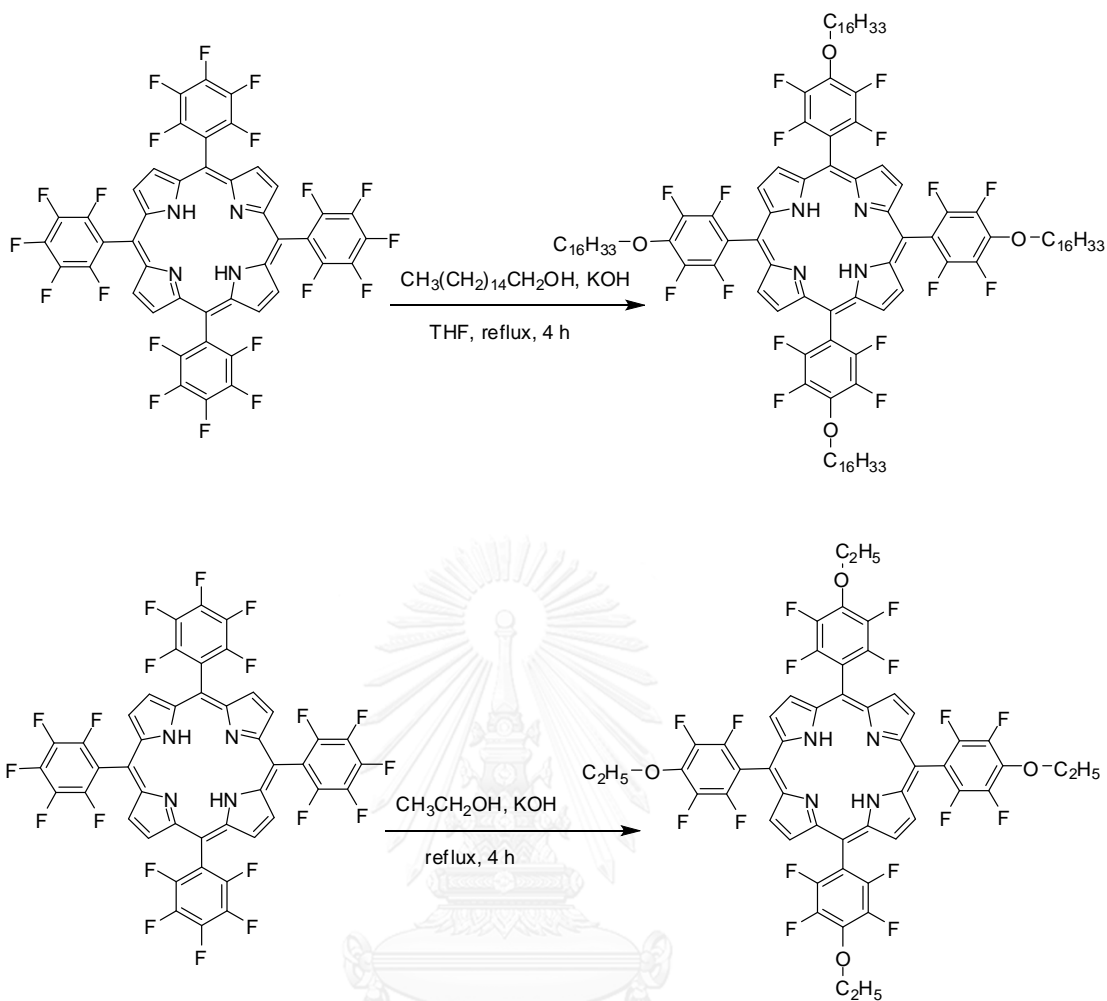
### แผนภาพที่ 2.3 การสังเคราะห์สารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันดีเซลจากคาร์ดานอล

ในปี ค.ศ. 2010 Raduly และคณะ[22] ได้ทำการสังเคราะห์อนุพันธ์ของแซนทีน (xanthene) ขึ้นมา 9 ชนิดดังแผนภาพที่ 2.4 อนุพันธ์ของแซนทีนที่สังเคราะห์ได้สามารถคายแสงที่ความยาวคลื่น 430–566 นาโนเมตร เมื่อถูกกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร โดยสารที่สังเคราะห์ได้สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันเชื้อเพลิงได้โดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีในการตรวจวัด



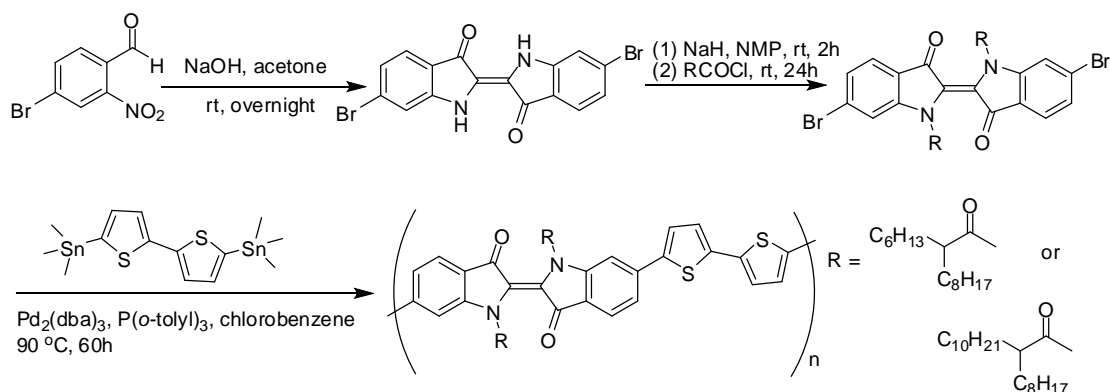
**แผนภาพที่ 2.4** การสังเคราะห์อนุพันธ์ของแซนทีนเพื่อใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันเชื้อเพลิง

ในปี ค.ศ. 2011 Figueira และคณะ[13] ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบพอร์ไฟรินที่มีหมู่แอลคอกซีสำหรับใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันไบโอดีเซลขึ้น ดังแผนภาพที่ 2.5 สารทำเครื่องหมายชนิดนี้ยังสามารถละลายได้ดีในน้ำมันไบโอดีเซลและสามารถใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีในการตรวจวัด จากการทดสอบพบว่า สารทำเครื่องหมายชนิดนี้มีความเสถียรในน้ำมันไบโอดีเซลเป็นระยะเวลาไม่น้อยกว่า 3 เดือนที่ความเข้มข้น 4 ppm ในภาวะที่มีแสงที่อุณหภูมิ 6 °C และเมื่อทำการเติมสารทำเครื่องหมายในน้ำมันไบโอดีเซล สมบัติทางกายภาพของน้ำมันไบโอดีเซลไม่มีการเปลี่ยนแปลงไปเมื่อเทียบกับน้ำมันไบโอดีเซลที่ไม่มีการเติมสารทำเครื่องหมาย



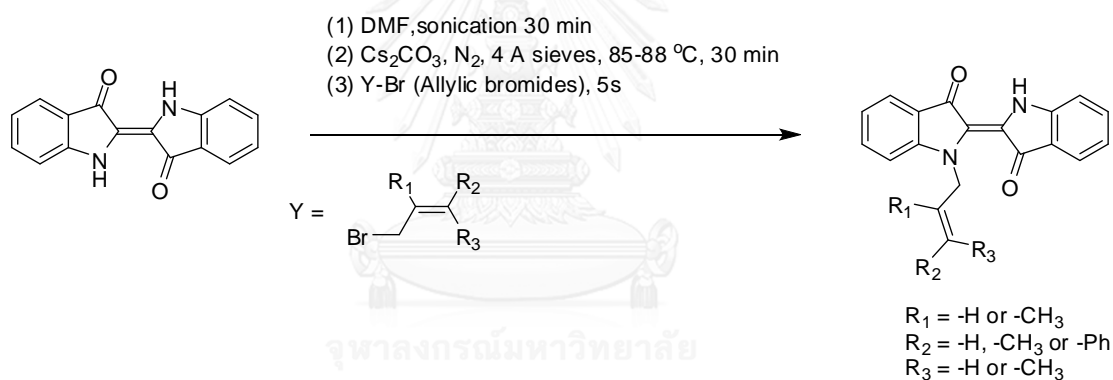
แผนภาพที่ 2.5 การสังเคราะห์สารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันไบโอดีเซลจากพอร์ไฟรินที่มีหมู่แอลลอกซี

ในปี ค.ศ. 2014 Guo และคณะ[23] ได้สังเคราะห์และศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์กิ่งตัวนำจากอินดิโก ดังแสดงแผนภาพที่ 2.6 สำหรับการนำมาใช้ใน organic thin film transistor (OTFT) โดยพอลิเมอร์ที่ได้มีการละลายที่ดีขึ้นเมื่อเทียบกับอินดิโกที่ไม่มีการแทนที่



แผนภาพที่ 2.6 การสังเคราะห์พอลิเมอร์กิ่งตัวนำฐานอินดิโก

ในปี ค.ศ. 2015 Shakoori และคณะ[24] ได้ทำการสังเคราะห์อนุพันธ์ของอินดิโกที่มีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งไนโตรเจนขึ้นดังแผนภาพที่ 2.7 โดยพบว่าอนุพันธ์ของอินดิโกที่สังเคราะห์ได้สามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ได้ดีกว่าอินดิโก



แผนภาพที่ 2.7 การสังเคราะห์อนุพันธ์ของอินดิโก ตามงานวิจัยของ Shakoori และคณะ



## บทที่ 3

### ขั้นตอนการวิจัย

#### 3.1 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย ได้แก่

- 3.1.1 คอปเปอร์อะซิเตต จากบริษัท Carlo Erba
- 3.1.2 ซิลิกาเจล จากบริษัท Merck
- 3.1.3 โซเดียมคลอไรด์ จากบริษัท Merck
- 3.1.4 โซเดียมซัลเฟต จากบริษัท Merck
- 3.1.5 โซเดียมไฮไดรด์ จากบริษัท Merck
- 3.1.6 ดิวเทอเรทเตด คลอโรฟอร์ม จากบริษัท Merck
- 3.1.7 เททระไฮโดรฟูแรน จากบริษัท Merck
- 3.1.8 โทลูอิน จากบริษัท RCI Labscan
- 3.1.9 ไตคลอโรมีเทน จากบริษัท RCI Labscan
- 3.1.10 น้ำมันดีเซล จากสถานีบริการน้ำมันเชลล์
- 3.1.11 น้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 จากสถานีบริการน้ำมันเชลล์
- 3.1.12 ปาล์มโทอิล คลอไรด์ จากบริษัท Sigma-Aldrich
- 3.1.13 1-เมทิล-2-ไพโรลิดิโนน จากบริษัท Sigma-Aldrich
- 3.1.14 เมทานอล จากบริษัท RCI Labscan
- 3.1.15 แมกนีเซียมซัลเฟต จากบริษัท Merck
- 3.1.16 ออกตะโนอิล คลอไรด์ จากบริษัท Sigma-Aldrich
- 3.1.17 อะซิโตน จากบริษัท RCI Labscan
- 3.1.18 อินดิโก จากบริษัท Sigma-Aldrich
- 3.1.19 เอทิลอะซิเตต จากบริษัท RCI Labscan

3.1.20 เอทานอล จากบริษัท RCI Labscan

3.1.21 เฮกเซน จากบริษัท RCI Labscan

### 3.2 เครื่องมือ

เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลในงานวิจัย ได้แก่

3.2.1 เทคนิค  $^1\text{H}$ - และ  $^{13}\text{C}$ -NMR สเปกโทรสโกปีทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Nuclear magnetic resonance spectrometer รุ่น Varian Mercury 400 MHz NMR spectrometer และ Bruker 100 MHz NMR spectrometer ตามลำดับ โดยใช้ตัวเทอเรทเตตคลอโรฟอร์มเป็นตัวทำละลายในการวิเคราะห์ ค่า chemical shift ( $\delta$ ) รายงานในหน่วย parts per million (ppm) และค่าคงที่การคู่ควบ (coupling constant,  $J$ ) รายงานในหน่วย Hertz (Hz)

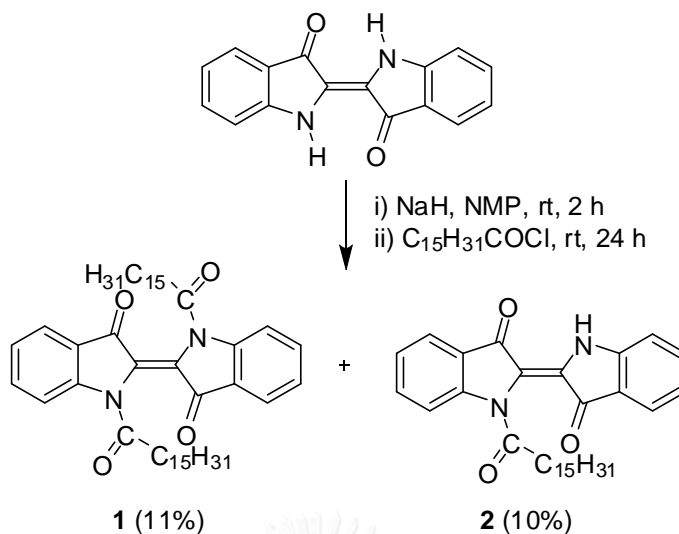
3.2.2 เทคนิคแมสสเปกโตรเมทรีถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์มวลโมเลกุลของสารโดยเทคนิค high resolution electrospray ionization mass spectrometry (HR-ESI-MS) โดยใช้เครื่อง Micromass Quattromicro ในการวิเคราะห์

3.2.3 เทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์หา  $\lambda_{\text{abs}}$  และ  $\epsilon$  โดยใช้เครื่อง Agilent Technologies Cary 60 UV-vis spectrophotometer ในการวิเคราะห์ ค่า  $\epsilon$  รายงานในหน่วย  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

3.2.4 เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาความยาวคลื่นของการคายแสง ( $\lambda_{\text{em}}$ ) โดยใช้เครื่อง Perkin-Elmer LS45 luminescence spectrophotometer ในการวิเคราะห์

3.3 การสังเคราะห์ (*E*)-1,1'-ไดปาล์มิโทอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-3,3'-ไดโอน (สารประกอบ 1) และ (*E*)-1-ปาล์มิโทอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-3,3'-ไดโอน (สารประกอบ 2)

(*E*)-1,1'-ไดปาล์มิโทอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-3,3'-ไดโอน (สารประกอบ 1) และ (*E*)-1-ปาล์มิโทอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-3,3'-ไดโอน (สารประกอบ 2) สามารถสังเคราะห์ได้จากวิธีการสังเคราะห์ที่รายงานโดย Guo และคณะ [23] ดังแผนภาพที่ 3.1



**แผนภาพที่ 3.1** การสังเคราะห์สารประกอบ **1** และ **2**

สารละลายอินดิโก (0.803 กรัม, 3.10 มิลลิโมล) ใน 1-เมทิล-2-ไพโรลิดีโนน (38.3 มิลลิลิตร) ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮไดรด์ (0.294 กรัม, 12.2 มิลลิโมล) ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นปาล์มิโทอิลคลอไรด์ (3.7 มิลลิลิตร, 12 มิลลิโมล) ถูกเติมลงในสารละลายผสม และปฏิกิริยาดำเนินต่อไปที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลาอีก 24 ชั่วโมง สารละลายผสมถูกเทลงในน้ำ แล้วสกัดด้วยเอทิลอะซิเตตเพื่อกำจัด 1-เมทิล-2-ไพโรลิดีโนน หลังจากการล้างชั้นของเอทิลอะซิเตตด้วยสารละลายอิ่มตัวของโซเดียมคลอไรด์และน้ำ กำจัดน้ำที่หลงเหลืออยู่ด้วยโซเดียมซัลเฟต และการกรองสารละลายที่ได้ถูกนำมาระเหยเอทิลอะซิเตตออกด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน การแยกสารผสมได้ด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟี โดยมีวัฏภาคคงที่ คือ ซิลิกาเจล และวัฏภาคเคลื่อนที่ คือ เฮกเซนและเอทิลอะซิเตตในอัตราส่วน 4:1 ได้ (*E*)-1,1'-ไดปาล์มิโทอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลิดีน]-3,3'-ไดโอน (สารประกอบ **1**) ในรูปของแข็งสีชมพูเข้ม (0.261 กรัม, 11%) และ (*E*)-1-ปาล์มิโทอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลิดีน]-3,3'-ไดโอน (สารประกอบ **2**) ในรูปของแข็งสีน้ำเงินเข้ม (0.164 กรัม, 10%)

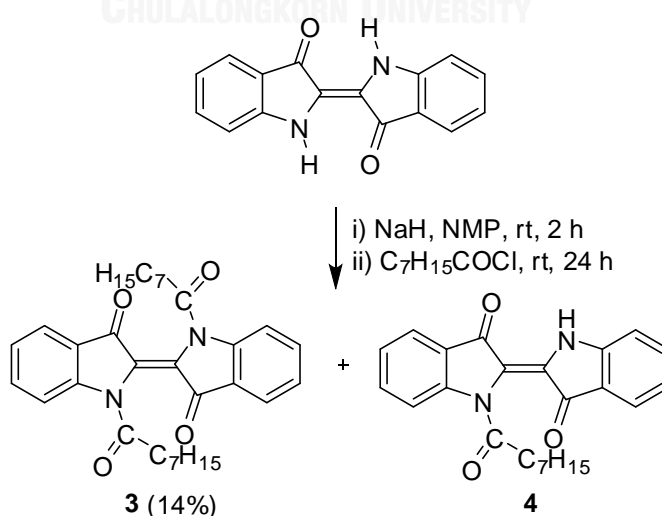
สารประกอบ **1**: m.p. 95–96 °C; <sup>1</sup>H-NMR δ 0.87 (t, *J* = 13.2 Hz, 6H), 1.12–1.33 (m, 48H), 1.70–1.81 (m, 4H), 2.77–2.88 (m, 4H), 7.25 (t, *J* = 15.2 Hz, 2H), 7.64 (t, *J* = 15.6 Hz, 2H), 7.75 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 8.24 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H); <sup>13</sup>C-NMR δ 14.2, 22.8, 25.8, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 32.1, 36.4, 117.1, 122.0, 124.5, 125.1, 126.2, 137.0, 149.6,

173.8, 184.3; HR-ESI-MS obsd 761.5238, calcd 761.5234 [(M+Na)<sup>+</sup>; M = C<sub>48</sub>H<sub>70</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>];  $\lambda_{\text{abs}}$  (ε) 570 (5×10<sup>3</sup>) nm;  $\lambda_{\text{em}}$  ( $\lambda_{\text{ex}}$  = 570 nm) 614 nm

สารประกอบ 2: m.p. 89–91 °C; <sup>1</sup>H-NMR δ 0.87 (t, *J* = 13.2 Hz, 3H), 1.11–1.31 (m, 24H), 1.57–1.75 (m, 2H), 2.69 (t, *J* = 14.8 Hz, 2H), 7.00–7.07 (m, 2H), 7.25 (t, *J* = 14.4 Hz, 1H), 7.53 (t, *J* = 15.6 Hz, 1H), 7.62 (t, *J* = 15.6 Hz, 1H), 7.70 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.81 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 8.12 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 10.01 (s, 1H); <sup>13</sup>C-NMR δ 14.2, 22.8, 25.8, 29.2, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 32.0, 37.1, 112.5, 116.6, 119.9, 122.2, 122.9, 123.5, 124.3, 125.5, 129.1, 129.7, 136.2, 137.1, 149.9, 151.9, 174.4, 186.5, 188.5; HR-ESI-MS obsd 523.2935, calcd 523.2937 [(M+Na)<sup>+</sup>; M = C<sub>32</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>];  $\lambda_{\text{abs}}$  (ε) 575 (6×10<sup>3</sup>) nm

### 3.4 การสังเคราะห์ (*E*)-1,1'-ไดออกตะโนอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิทิน]-3,3'-ไดโอน (สารประกอบ 3) และ (*E*)-1-ออกตะโนอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิทิน]-3,3'-ไดโอน (สารประกอบ 4)

(*E*)-1,1'-ไดออกตะโนอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิทิน]-3,3'-ไดโอน (สารประกอบ 3) และ (*E*)-1-ออกตะโนอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิทิน]-3,3'-ไดโอน (สารประกอบ 4) สามารถสังเคราะห์ได้จากวิธีการสังเคราะห์ที่พัฒนาโดย Guo และคณะ [23] ในลักษณะเดียวกับการสังเคราะห์สารประกอบ 1 และ 2 ดังแสดงในแผนภาพที่ 3.2



แผนภาพที่ 3.2 การสังเคราะห์สารประกอบ 3 และ 4

สารละลายอินดิโก (0.800 กรัม, 3.10 มิลลิโมล) ใน 1-เมทิล-2-ไพโรลิดีโนน (38.3 มิลลิลิตร) ถูกนำมาทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮไดรด์ (0.293 กรัม, 12.2 มิลลิโมล) และออกตะโนอิลคลอไรด์ (1.984 กรัม, 12.20 มิลลิโมล) หลังจากขั้นตอนการสกัดและการแยกสารผสมด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟี ในภาวะเดียวกับสารประกอบ **1** และ **2** ได้ (*E*)-1,1'-ไดออกตะโนอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-3,3'-ไดโอน (สารประกอบ **3**) ในรูปของแข็งสีชมพูเข้ม (0.261 กรัม, 14%) และ (*E*)-1-ออกตะโนอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-3,3'-ไดโอน (สารประกอบ **4**) ในรูปของผสมชั้นหนืดสีน้ำเงินเข้ม (0.143 กรัม, ความบริสุทธิ์มากกว่า 90%)

สารประกอบ **3**: m.p. 90–91 °C; <sup>1</sup>H-NMR δ 0.80 (t, *J* = 12.8 Hz, 6H), 1.10–1.32 (m, 16H), 1.68–1.80 (m, 4H), 2.74–2.87 (m, 4H), 7.22 (t, *J* = 14.8 Hz, 2H), 7.61 (t, *J* = 15.6 Hz, 2H), 7.71 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 8.20 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H); <sup>13</sup>C-NMR δ 14.0, 22.5, 25.6, 29.0, 29.2, 31.6, 36.2, 117.0, 121.9, 124.3, 124.9, 126.0, 136.8, 149.4, 173.7, 184.1; HR-ESI-MS obsd 537.2739 [(M+Na)<sup>+</sup>], calcd 537.2730, M = C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; λ<sub>abs</sub> (ε) 570 (4×10<sup>3</sup>) nm; λ<sub>em</sub> (λ<sub>ex</sub> = 570) 610 nm.

สารประกอบ **4**: <sup>1</sup>H-NMR δ 0.78–0.91 (m, 3H), 1.14–1.38 (m, 8H), 1.61–1.75 (m, 2H), 2.69 (t, *J* = 15.2, 2H), 7.00–7.07 (m, 2H), 7.25 (t, *J* = 14.8, 1H), 7.53 (t, *J* = 15.2 Hz, 1H), 7.63 (t, *J* = 15.6 Hz, 1H), 7.70 (d, *J* = 7.6, 1H), 7.81 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 8.12 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 10.02 (s, 1H); <sup>13</sup>C-NMR δ 14.1, 22.7, 24.8, 29.0, 29.2, 31.8, 34.2, 112.7, 116.6, 120.1, 122.2, 123.6, 124.3, 125.2, 125.5, 130.0, 136.2, 137.1, 149.9, 152.0, 174.5, 180.4, 188.4; HR-ESI-MS obsd 389.1869, calcd 389.1866 [(M+H)<sup>+</sup>]; M = C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; λ<sub>abs</sub> (ε) 575 (4×10<sup>3</sup>) nm

### 3.5 การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 1–4

สารละลายที่ความเข้มข้น 100 ppm ของสารประกอบ **1–4** เตรียมได้โดยการละลายสารประกอบ **1–4** (0.010 กรัม) ด้วยโทลูอีน และทำปริมาตรให้เป็น 100 มิลลิลิตรในขวดวัดปริมาตร

### 3.5.1 การหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของสารประกอบ 1

สารละลายมาตรฐานของสารประกอบ 1 ในโทลูอินสามารถเตรียมได้จากการปิเปตสารละลายของสารประกอบ 1 ในโทลูอินที่ความเข้มข้น 100 ppm จำนวน 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 และ 5.0 มิลลิลิตร ลงในขวดขนาด 5 มิลลิลิตร แล้วทำการเติมโทลูอินจนได้ 5 มิลลิลิตร เพื่อให้ได้สารละลาย 1 ที่ความเข้มข้น 20, 40, 60, 80 และ 100 ppm ตามลำดับ จากนั้นสารละลายที่เตรียมได้ถูกนำไปวัดหาค่าการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยใช้โทลูอินเป็นตัวทำละลายมาตรฐาน (blank)

### 3.5.2 การหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของสารประกอบ 2

สารละลายมาตรฐานของสารประกอบ 2 ในโทลูอินที่ความเข้มข้น 5, 10, 20, 40 และ 60 ppm เตรียมได้จากการปิเปตสารละลายมาตรฐานของสารประกอบ 2 ในโทลูอินที่ความเข้มข้น 100 ppm จำนวน 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 และ 3.0 มิลลิลิตร ลงในขวดขนาด 5 มิลลิลิตร แล้วทำการเติมโทลูอินจนได้ 5 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายที่เตรียมได้ถูกนำไปวัดหาค่าการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยใช้โทลูอินเป็นตัวทำละลายมาตรฐาน

### 3.5.3 การหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของสารประกอบ 3

สารละลายมาตรฐานของสารประกอบ 3 ในโทลูอินที่ความเข้มข้น 5, 10, 20, 40, 60 และ 80 ppm เตรียมได้จากการปิเปตสารละลายมาตรฐานของสารประกอบ 3 ในโทลูอินที่ความเข้มข้น 100 ppm จำนวน 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 และ 4.0 มิลลิลิตร ลงในขวดขนาด 5 มิลลิลิตร แล้วทำการเติมโทลูอินจนได้ 5 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายที่เตรียมได้ถูกนำไปวัดหาค่าการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยใช้โทลูอินเป็นตัวทำละลายมาตรฐาน

### 3.5.4 การหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของสารประกอบ 4

สารละลายมาตรฐานของสารประกอบ 4 ในโทลูอินที่ความเข้มข้น 5, 10, 20, 40, 60 และ 80 ppm เตรียมได้จากการปิเปตสารละลายมาตรฐานของสารประกอบ 4 ในโทลูอินที่ความเข้มข้น 100 ppm จำนวน 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 และ 4.0 มิลลิลิตร ลงในขวดขนาด 5 มิลลิลิตร แล้วทำการเติมโทลูอินจนได้ 5 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายที่เตรียมได้ถูกนำไปวัดหาค่าการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยใช้โทลูอินเป็นตัวทำละลายมาตรฐาน

### 3.6 การประยุกต์ใช้สารประกอบที่สังเคราะห์ได้เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซล

#### 3.6.1 การสร้างกราฟมาตรฐานของสารประกอบ 1-4 ในน้ำมันดีเซล

สารละลายมาตรฐานของสารประกอบ 1 ในน้ำมันดีเซลสามารถเตรียมได้จากการปิเปตสารละลายของสารประกอบ 1 ในน้ำมันดีเซลที่ความเข้มข้น 100 ppm จำนวน 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 และ 5.0 มิลลิลิตร ลงในขวดขนาด 5 มิลลิลิตร แล้วทำการเติมน้ำมันดีเซลจนได้ 5 มิลลิลิตร เพื่อให้ได้สารละลาย 1 ที่ความเข้มข้น 5, 10, 20, 40, 60, 80 และ 100 ppm ตามลำดับ จากนั้นสารละลายที่เตรียมได้ถูกนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยใช้ น้ำมันดีเซลเป็นตัวทำละลายมาตรฐาน

สารละลายของสารประกอบ 2 ในน้ำมันดีเซลที่ความเข้มข้น 5, 10, 20, 40 และ 60 ppm เตรียมได้จากการปิเปตสารละลายมาตรฐานของสารประกอบ 2 ในน้ำมันดีเซลที่ความเข้มข้น 100 ppm จำนวน 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 และ 3.0 มิลลิลิตร ลงในขวดขนาด 5 มิลลิลิตร แล้วทำการเติมน้ำมันดีเซลจนได้ 5 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายที่เตรียมได้ถูกนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยใช้ น้ำมันดีเซลเป็นตัวทำละลายมาตรฐาน

สารละลายของสารประกอบ 3 ในน้ำมันดีเซลที่ความเข้มข้น 5, 10, 20, 40, 60, 80 และ 100 ppm เตรียมได้จากการปิเปตสารละลายมาตรฐานของสารประกอบ 3 ในน้ำมันดีเซลที่ความเข้มข้น 100 ppm จำนวน 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 และ 5.0 มิลลิลิตร ลงในขวดขนาด 5 มิลลิลิตร แล้วทำการเติมน้ำมันดีเซลจนได้ 5 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายที่เตรียมได้ถูกนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยใช้ น้ำมันดีเซลเป็นตัวทำละลายมาตรฐาน

สารละลายของสารประกอบ 4 ในน้ำมันดีเซลที่ความเข้มข้น 5, 10, 20, 40, 60, 80 และ 100 ppm เตรียมได้จากการปิเปตสารละลายมาตรฐานของสารประกอบ 4 ในน้ำมันดีเซลที่ความเข้มข้น 100 ppm จำนวน 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 และ 5.0 มิลลิลิตร ลงในขวดขนาด 5 มิลลิลิตร แล้วทำการเติมน้ำมันดีเซลจนได้ 5 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายที่เตรียมได้ถูกนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยใช้ น้ำมันดีเซลเป็นตัวทำละลายมาตรฐาน

### 3.6.2 การหาช่วงความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารประกอบ 2 ในการใช้เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซล

สารละลายที่ความเข้มข้น 100 ppm ของสารประกอบ 2 ในน้ำมันดีเซลเตรียมได้โดยการละลายสารประกอบ 2 (0.010 กรัม) ในน้ำมันดีเซล และทำปริมาตรให้เป็น 100 มิลลิลิตรในขวดวัดปริมาตร จากนั้นสารละลายเข้มข้น 100 ppm นี้ถูกนำมาเจือจาง โดยการปิเปตมา 0.25 และ 0.5 มิลลิลิตร ลงในขวดขนาด 5 มิลลิลิตร และเติมน้ำมันดีเซลจนได้ 5 มิลลิลิตร จากนั้นสีของสารละลายที่เตรียมได้ถูกนำมาเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซลตั้งต้นด้วยตาเปล่า

### 3.6.3 ความเสถียรของสารประกอบ 2 ในน้ำมันดีเซล

สารละลายของสารประกอบ 2 ในน้ำมันดีเซลที่ความเข้มข้น 5 ppm สามารถเตรียมได้จากการปิเปตสารละลายของสารประกอบ 2 ที่ความเข้มข้น 100 ppm ปริมาณ 0.25 มิลลิลิตร จำนวน 12 ขวด เติมน้ำมันดีเซลจนได้ 5 มิลลิลิตร ภาชนะถูกปิดสนิทเพื่อป้องกันการระเหย แล้วนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีทุกเดือน เดือนละ 3 ขวด เป็นระยะเวลา 3 เดือน

### 3.6.4 การศึกษาผลของการเติมสารประกอบ 2 ที่มีต่อสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซล

สารละลายของสารประกอบ 2 ในน้ำมันดีเซล ที่ความเข้มข้น 100 ppm ถูกนำมาเจือจางเพื่อเตรียมสารละลายเข้มข้น 5 ppm โดยการปิเปตมา 50 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 1 ลิตร ตามด้วยการเติมน้ำมันดีเซลจนถึงขีดวัดปริมาตร สมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซล และน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสารประกอบ 2 ที่ความเข้มข้น 5 ppm นี้ถูกนำมาตรวจสอบตามมาตรฐาน ASTM ดังตารางที่ 3.1

#### ตารางที่ 3.1 มาตรฐาน ASTM ที่ใช้ในการทดสอบน้ำมันดีเซล

สมบัติทางกายภาพ	มาตรฐาน
API gravity ณ อุณหภูมิ 60 องศาฟาเรนไฮต์	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



สมบัติทางกายภาพ	มาตรฐาน
จุดไหลเท (องศาเซลเซียส)	ASTM D 5950
จุดวาบไฟ (องศาเซลเซียส)	ASTM D 93
ปริมาณกำมะถัน (มิลลิกรัม/กิโลกรัม)	ASTM D 5453
การกลั่น : เร็มเตือด (องศาเซลเซียส)	ASTM D 86
การกลั่น : อุณหภูมิของส่วนที่กลั่นได้โดยปริมาตรในอัตราร้อยละ 10 (องศาเซลเซียส)	ASTM D 86
การกลั่น : อุณหภูมิของส่วนที่กลั่นได้โดยปริมาตรในอัตราร้อยละ 50 (องศาเซลเซียส)	ASTM D 86
ความเข้มข้นของสี	ASTM D 1500

### 3.7 การประยุกต์ใช้สารประกอบ 2 เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91

#### 3.7.1 การหาช่วงความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารประกอบ 2 ในการนำมาใช้งานในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91

สารละลายของสารประกอบ 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ที่ความเข้มข้น 100 ppm เตรียมได้ โดยการละลายสารประกอบ 2 (0.010 กรัม) ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 และทำปริมาตรให้เป็น 100 มิลลิลิตรในขวดวัดปริมาตร จากนั้นสารละลายเข้มข้น 100 ppm นี้ถูกนำมาเจือจาง โดยการปิเปตมา 0.25 และ 0.5 มิลลิลิตร ลงในขวดขนาด 5 มิลลิลิตรและเติมน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 จนได้ 5 มิลลิลิตร จากนั้นสีของสารละลายที่เตรียมได้ถูกนำมาเปรียบเทียบกับน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ตั้งต้นด้วยตาเปล่า

#### 3.7.2 การสร้างกราฟมาตรฐานของสารประกอบ 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91

สารละลายของสารประกอบ 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ที่ความเข้มข้น 5, 10, 20, 40, 60 และ 70 ppm สามารถเตรียมได้จากการปิเปตสารละลายของสารประกอบ 2 ที่ความเข้มข้น 100 ppm จำนวน 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 และ 3.5 มิลลิลิตรตามลำดับ ลงในขวดขนาด 5 มิลลิลิตร แล้วทำการเติมน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 จนได้ 5 มิลลิลิตร จากนั้นสารละลายที่เตรียมได้ถูกนำไปวัดหาค่าการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยใช้ตัวทำละลายมาตรฐานเป็นน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91

### 3.7.3 ความเสถียรของสารประกอบ 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91

สารละลายของสารประกอบ 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ที่ความเข้มข้น 5 ppm สามารถเตรียมได้จากการปิเปตสารละลายของสารประกอบ 2 ที่ความเข้มข้น 100 ppm ปริมาณ 0.25 มิลลิลิตร จำนวน 90 ขวด เติมน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 จนได้ 5 มิลลิลิตร ภาชนะถูกปิดสนิทเพื่อป้องกันการระเหย แล้วนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีทุกวัน วันละ 3 ขวด เป็นระยะเวลา 1 เดือน

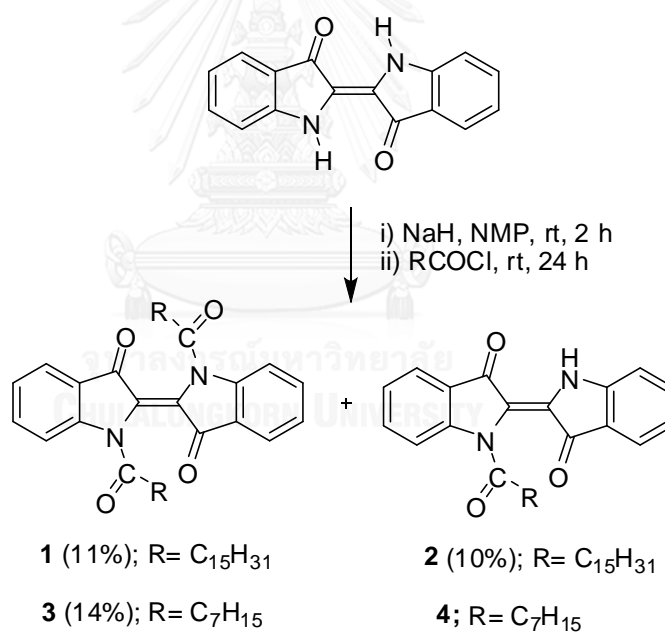


## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย

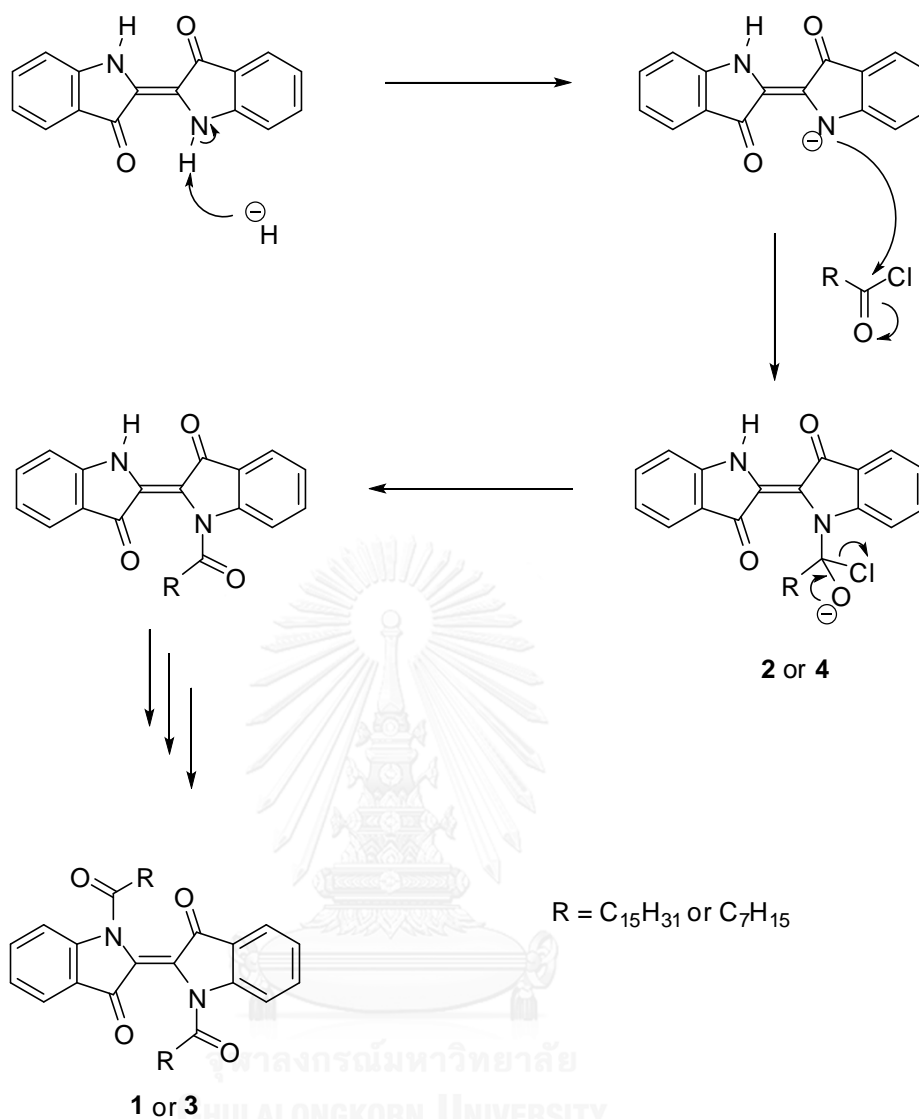
#### 4.1 การสังเคราะห์สารประกอบ 1-4

(*E*)-1,1'-ไดปาล์มิทอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิคติน]-3,3'-ไดโอน (สารประกอบ 1) และ (*E*)-1-ปาล์มิทอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิคติน]-3,3'-ไดโอน (สารประกอบ 2) สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาแอมิเดชันระหว่างอินดิโกและปาล์มิทอิลคลอไรด์ และ (*E*)-1,1'-ไดออกตะโนอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิคติน]-3,3'-ไดโอน (สารประกอบ 3) และ (*E*)-1-ออกตะโนอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิคติน]-3,3'-ไดโอน (สารประกอบ 4) สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาแอมิเดชันระหว่างอินดิโกและออกตะโนอิลคลอไรด์ ดังแสดงในแผนภาพที่ 4.1



แผนภาพที่ 4.1 การสังเคราะห์สารประกอบ 1-4

การสังเคราะห์สารประกอบเหล่านี้สามารถเขียนกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ดังแผนภาพที่ 4.2



แผนภาพที่ 4.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบ 1-4

สารประกอบ 1 2 และ 3 สามารถสังเคราะห์ได้ 11% 10% และ 14% ตามลำดับ และสำหรับสารประกอบ 4 ไม่สามารถหาลอยผลได้เนื่องจากไม่สามารถทำให้สารประกอบ 4 บริสุทธิ์ได้โดยใช้เทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟีได้ สำหรับสาเหตุที่ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์น้อย คือ ปฏิกิริยาเกิดไม่สมบูรณ์ โดยจากการตรวจสอบด้วยเทคนิค TLC ยังพบอินดิโกซึ่งเป็นสารตั้งต้นเหลืออยู่โดยร้อยละของผลได้ไม่สูงขึ้นถึงแม้ว่าจะใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยานานถึง 48 ชั่วโมงแล้วก็ตาม นอกจากนี้ยังพบผลิตภัณฑ์พลอยได้อื่นๆ ซึ่งไม่ทราบชนิดเพิ่มมากขึ้น

เนื่องจากการศึกษาสมบัติทางแสงของสารประกอบทั้งสี่ (ดังจะกล่าวในหัวข้อ 4.2 และ 4.3) ทำให้ทราบว่าสารที่เหมาะสมที่สุดในการนำไปใช้เป็นสารทำเครื่องหมาย คือ สารประกอบ 2 จึงมีความพยายามในการเพิ่มร้อยละของผลได้ของสารประกอบ 2 ให้มากขึ้น จึงได้ทดลองโดยการปรับอัตราส่วนโดยโมล ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลอง โดยการปรับอัตราส่วนโดยโมลระหว่างอินดิโก โซเดียมไฮไดรด์และปาล์มมิโทอิลคลอไรด์ จาก 1:4:4 เป็น 1:1:1 จากการทดลองพบว่า เกิดสารประกอบ 1 และ 2 ในปริมาณที่น้อยมากโดยสังเกตได้จากปริมาณของสารผสมภายหลังการสกัดและการทดสอบด้วย TLC ต่อมาผู้ดำเนินงานวิจัยจึงได้ปรับลดอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์จากอุณหภูมิห้องเป็นอุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียสและอัตราส่วนโดยโมลระหว่างอินดิโก โซเดียมไฮไดรด์และปาล์มมิโทอิลคลอไรด์ คือ 1:1:1 โดยทำการติดตามการเกิดปฏิกิริยาทุก 1 วัน ด้วยเทคนิค TLC เป็นระยะเวลาทั้งหมด 3 วัน พบว่าไม่เกิดปฏิกิริยาขึ้น ถัดมาผู้ดำเนินงานวิจัยได้ปรับอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นโดยการใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างอินดิโก โซเดียมไฮไดรด์ และปาล์มมิโทอิลคลอไรด์ เป็น 1:1:1 โดยค่อยๆ เติมปาล์มมิโทอิลคลอไรด์อย่างช้าๆ ทีละ 0.25 โมลอิควิวเลนซ์ ทุกๆ 15 นาที พบว่าได้สารประกอบ 2 เพียง 0.4% ผู้วิจัยจึงได้ปรับอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น โดยเพิ่มจาก 1:1:1 เป็น 1:1:1.5 ผลที่ได้พบว่าได้สารประกอบ 2 เพียง 1% โดยสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.1 นอกจากนี้ ผู้วิจัยได้ลองเปลี่ยนวิธีในการแยกสารประกอบ 1 และ 2 ออกจากกัน โดยการตกตะกอนด้วยเมทานอลเย็นแทนการใช้คอลัมน์โครมาโทกราฟี พบว่าส่วนที่ละลายเมทานอลเย็น คือ สารประกอบ 1 และส่วนที่ไม่ละลายเมทานอลเย็น คือ สารประกอบ 2 แต่จากผลการทดลองพบว่าการแยกสารประกอบ 1 และ 2 ด้วยวิธีดังกล่าว ไม่สามารถทำให้สารประกอบ 2 บริสุทธิ์ได้โดยยังคงมีสารประกอบ 1 ปนอยู่เล็กน้อย

**ตารางที่ 4.1** การปรับเปลี่ยนภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบ 2

	อัตราส่วนโดยโมล			อุณหภูมิ	เวลา / ชั่วโมง	ร้อยละผลได้ / %	หมายเหตุ
	อินดิโก	โซเดียมไฮไดรด์	ปาล์มมิโทอิลคลอไรด์				
1	1	4	4	อุณหภูมิห้อง	24	10	
2	1	1	1	อุณหภูมิห้อง	24	-	
3	1	1	1	0 °C- อุณหภูมิห้อง	72	-	

	อัตราส่วนโดยโมล			อุณหภูมิ	เวลา / ชั่วโมง	ร้อยละ ผลได้ / %	หมายเหตุ
	อินดิโก	โซเดียมไฮไดรด์	ปาล์มมีโทอิล คลอไรด์				
4	1	1	1	อุณหภูมิห้อง	24	0.4	ค่อยๆ เติมปาล์มมีโทอิลคลอไรด์อย่างช้าๆ ทีละ 0.25 โมลอิควิวาเลนซ์ ทุกๆ 15 นาที
5	1	1	1.5	อุณหภูมิห้อง	24	1	ค่อยๆ เติมปาล์มมีโทอิลคลอไรด์อย่างช้าๆ ทีละ 0.25 โมลอิควิวาเลนซ์ ทุกๆ 15 นาที

จากการทดลองปรับเปลี่ยนภาวะและอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น รวมถึงวิธีการแยกสารประกอบ **1** และ **2** พบว่า ภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบ **1** และ **2** คือ อินดิโก ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮไดรด์ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมงตามด้วยทำปฏิกิริยากับปาล์มมีโทอิลคลอไรด์ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยโมลระหว่างอินดิโก โซเดียมไฮไดรด์ และปาล์มมีโทอิลคลอไรด์ คือ 1:4:4 และเทคนิคที่ใช้ในการแยกสารประกอบ **1** และ **2** คือ การใช้คอลัมน์โครมาโทกราฟี โดยมีวัฏภาคคงที่คือซิลิกาเจล และวัฏภาคเคลื่อนที่คือ เฮกเซนและเอทิลอะซิเตต อัตราส่วน 4:1

สารประกอบ **1** สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ได้ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  สเปกโทรสโกปี,  $^{13}\text{C-NMR}$  สเปกโทรสโกปีและเทคนิคแมสสเปกโตรเมตรีโดยจาก เทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  สเปกโทรสโกปีพบค่า chemical shift ของโปรตอนของสายอัลคิลที่ 0.87–2.88 ppm และโปรตอนบนวงอะโรมาติกที่ 7.25–8.24 ppm และเทคนิค  $^{13}\text{C-NMR}$  สเปกโทรสโกปีพบค่า chemical shift ของคาร์บอนของสายอัลคิลที่ 14.2–36.4 ppm อะโรมาติกคาร์บอนที่ 117.1–173.8 ppm และคาร์บอนิลคาร์บอนที่ 184.3 ppm โดยสามารถยืนยันการเกิดขึ้นของสารประกอบ **1** ได้อีกจากพีคของ  $[(\text{M}+\text{Na})^+]$  ที่  $m/z$  761.5238 ในแมสสเปกตรัมซึ่งสอดคล้องกับค่าทางทฤษฎีที่  $m/z$  761.5234

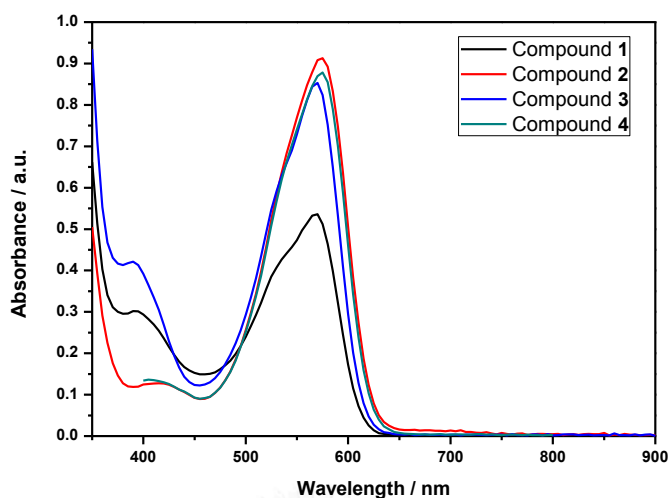
สารประกอบ 2 สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ได้ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  สเปกโทรสโกปี,  $^{13}\text{C-NMR}$  สเปกโทรสโกปีและเทคนิคแมสสเปกโตรเมทรีเช่นเดียวกับสารประกอบ 1 โดยจากเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  สเปกโทรสโกปีพบค่า chemical shift ของโปรตอนของสายอัลคิลที่ 0.87–2.69 ppm โปรตอนบนวงอะโรมาติกที่ 7.00–8.12 ppm และโปรตอนที่ติดกับไนโตรเจนที่ 10.01 ppm และใน  $^{13}\text{C-NMR}$  สเปกตรัมพบพีคของคาร์บอนของสายอัลคิลที่ 14.2–37.1 ppm อะโรมาติกคาร์บอนที่ 112.5–174.4 ppm และคาร์บอนิลคาร์บอนที่ 186.5 และ 188.5 ppm นอกจากนี้แมสสเปกตรัมของสารประกอบ 2 แสดงพีคของ  $[(\text{M}+\text{Na})^+]$  ที่  $m/z$  523.2935 ซึ่งสอดคล้องกับค่าทางทฤษฎีที่  $m/z$  523.2937

สารประกอบ 3 สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ได้ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  สเปกโทรสโกปี,  $^{13}\text{C-NMR}$  สเปกโทรสโกปีและเทคนิคแมสสเปกโตรเมทรีโดยจากเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  สเปกโทรสโกปีพบค่า chemical shift ของโปรตอนของสายอัลคิลที่ 0.80–2.87 ppm และโปรตอนบนวงอะโรมาติกที่ 7.22–8.20 ppm และเทคนิค  $^{13}\text{C-NMR}$  สเปกโทรสโกปีพบค่า chemical shift ของคาร์บอนของสายอัลคิลที่ 14.0–36.2 ppm อะโรมาติกคาร์บอนที่ 117.0–173.7 ppm และคาร์บอนิลคาร์บอนที่ 184.1 ppm โดยสามารถยืนยันการเกิดขึ้นของสารประกอบ 3 ได้อีกจากพีคของ  $[(\text{M}+\text{Na})^+]$  ที่  $m/z$  537.2739 ในแมสสเปกตรัมซึ่งสอดคล้องกับค่าทางทฤษฎีที่  $m/z$  537.2730

สารประกอบ 4 สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ได้ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  สเปกโทรสโกปี,  $^{13}\text{C-NMR}$  สเปกโทรสโกปีและเทคนิคแมสสเปกโตรเมทรีเช่นเดียวกับสารประกอบ 3 โดยจากเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  สเปกโทรสโกปีพบค่า chemical shift ของโปรตอนของสายอัลคิลที่ 0.78–2.69 ppm โปรตอนบนวงอะโรมาติกที่ 7.00–8.12 ppm และโปรตอนที่ติดกับไนโตรเจนที่ 10.02 ppm และใน  $^{13}\text{C-NMR}$  สเปกตรัมพบพีคของคาร์บอนของสายอัลคิลที่ 14.1–34.2 ppm อะโรมาติกคาร์บอนที่ 112.7–174.5 ppm และคาร์บอนิลคาร์บอนที่ 180.4 และ 188.4 ppm นอกจากนี้แมสสเปกตรัมของสารประกอบ 4 แสดงพีคของ  $[(\text{M}+\text{H})^+]$  ที่  $m/z$  389.1869 ซึ่งสอดคล้องกับค่าทางทฤษฎีที่  $m/z$  389.1866

#### 4.2 การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 1–4

สมบัติการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 1–4 สามารถศึกษาได้โดยเทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยผลที่ได้แสดงอยู่ในรูปของสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารดังรูปที่ 4.1 และสรุปค่า  $\lambda_{\text{max}}$  และ  $\epsilon$  ดังตารางที่ 4.2



รูปที่ 4.1 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 1-4 ที่ความเข้มข้น 80 ppm

ตารางที่ 4.2 การดูดกลืนแสงของสารประกอบ 1-4 ในโทลูอีน

สารประกอบ	ความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสง / นาโนเมตร	สัมประสิทธิ์ของการดูดกลืน แสง ( $\epsilon$ ) / $M^{-1}\cdot cm^{-1}$
1	570	$5 \times 10^3$
2	575	$6 \times 10^3$
3	570	$4 \times 10^3$
4 <sup>1</sup>	575	$4 \times 10^3$

<sup>1</sup> ผลการทดลองอาจคลาดเคลื่อนจากความไม่บริสุทธิ์

จากตารางที่ 4.2 เมื่อเปรียบเทียบระหว่างสารประกอบ 1 เทียบกับสารประกอบ 2 พบว่า  $\lambda_{max}$  และ  $\epsilon$  ของสารประกอบ 1 มีค่าน้อยกว่า  $\lambda_{max}$  และ  $\epsilon$  ของสารประกอบ 2 ซึ่งอาจเป็นผลของขนาดของโมเลกุลที่มีหมู่แทนที่ไฮโดรคาร์บอนต่อการดูดกลืนแสง โดยโครงสร้างของสารประกอบ 1 มีหมู่แทนที่ไฮโดรคาร์บอน 2 หมู่ ซึ่งมีความเกะกะมากกว่าสารประกอบ 2 ที่มีหมู่แทนที่ไฮโดรคาร์บอนเพียง 1 หมู่ และเมื่อเปรียบเทียบระหว่างสารประกอบ 3 เทียบกับสารประกอบ 4 พบว่า  $\lambda_{max}$  ของ



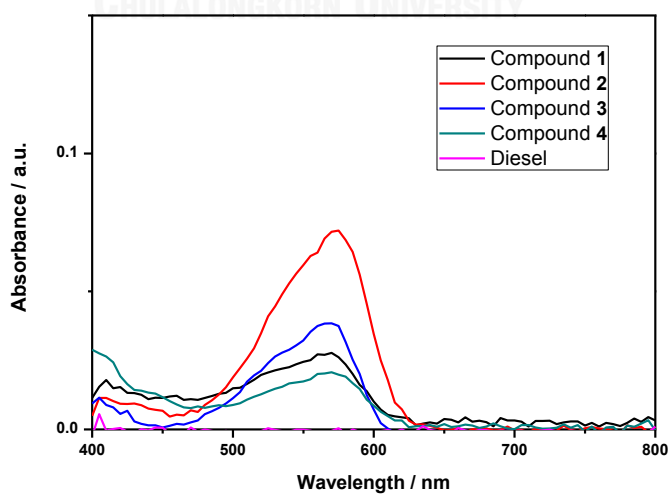
สารประกอบ 3 น้อยกว่า  $\lambda_{\max}$  ของสารประกอบ 4 ซึ่งสอดคล้องกับผลจากการสังเกตจากสารประกอบ 1 และสารประกอบ 2 แต่  $\epsilon$  ของสารประกอบ 3 มีค่าเท่ากับสารประกอบ 4 ซึ่งอาจเป็นผลมาจากรูปร่างของโมเลกุลที่แตกต่างกันไม่มากนัก เนื่องจากมีสายโซ่แอลคิลที่สั้นกว่าสารประกอบ 1 และ 2 หรืออาจมาจากความไม่บริสุทธิ์ของสารประกอบ 4

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างคู่ของสารประกอบ 1 และ 3 และคู่ของสารประกอบ 2 และ 4 ที่มีความยาวสายโซ่ของหมู่แทนที่ต่างกัน พบว่าความยาวของหมู่แทนที่ไม่ส่งผลต่อ  $\lambda_{\max}$  อย่างมีนัยสำคัญ แต่ส่งผลต่อ  $\epsilon$  โดยพบว่า  $\epsilon$  ของสารประกอบ 1 มีค่ามากกว่า  $\epsilon$  ของสารประกอบ 3 และ  $\epsilon$  ของสารประกอบ 2 มากกว่า  $\epsilon$  ของสารประกอบ 4

#### 4.3 การประยุกต์ใช้สารประกอบที่สังเคราะห์ได้เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซล

##### 4.3.1 สมบัติการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 1-4 ในน้ำมันดีเซล

เมื่อพิจารณาการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 1-4 ในน้ำมันดีเซลดังแสดงในรูปที่ 4.2 จะเห็นได้ว่าสารประกอบ 1-4 มีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 400-800 นาโนเมตรแต่ไม่มีการดูดกลืนแสงของน้ำมันดีเซลในช่วงนี้ จึงสามารถใช้เทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีมาใช้ในการตรวจวัดสารประกอบ 1-4 ในน้ำมันดีเซลได้ โดยค่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 1-4 ในน้ำมันดีเซลแสดงในตารางที่ 4.3



รูปที่ 4.2 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 1-4 ที่ความเข้มข้น 5 ppm ในน้ำมันดีเซล

ตารางที่ 4.3 การดูดกลืนแสงของสารประกอบ 1-4 ในน้ำมันดีเซล

สารประกอบ	ความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสง / นาโนเมตร	สัมประสิทธิ์ของการดูดกลืน แสง / $M^{-1} \cdot cm^{-1}$
1	570	$4 \times 10^3$
2	575	$7 \times 10^3$
3	570	$4 \times 10^3$
4 <sup>1</sup>	570	$1 \times 10^3$

<sup>1</sup> ผลการทดลองอาจคลาดเคลื่อนจากความไม่บริสุทธิ์

จากตารางที่ 4.3 พบว่าผลของจำนวนของหมู่แทนที่บนโครงสร้างของโมเลกุลที่มีต่อ  $\lambda_{max}$  และ  $\epsilon$  เป็นไปในลักษณะเดียวกันกับที่อธิบายในหัวข้อ 4.2 สำหรับการเปรียบเทียบระหว่างสารประกอบ 1 และ 2 แต่เมื่อพิจารณาหมู่ของสารประกอบ 3 และ 4 พบว่า  $\epsilon$  ของสารประกอบ 3 และ 4 เป็นไปในลักษณะเดียวกันกับที่อธิบายในหัวข้อ 4.2 แต่  $\lambda_{max}$  ของสารประกอบ 3 มีค่าเท่ากับสารประกอบ 4

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างสารประกอบที่มีความยาวสายโซ่ของหมู่แทนที่ต่างกัน (สารประกอบ 1 เทียบกับสารประกอบ 3 และสารประกอบ 2 เทียบกับสารประกอบ 4) พบว่า  $\lambda_{max}$  และ  $\epsilon$  ของสารประกอบ 1 มีค่าเท่ากับสารประกอบ 3 แต่เมื่อพิจารณาหมู่ของสารประกอบ 2 และ 4 พบว่า  $\lambda_{max}$  และ  $\epsilon$  ของสารประกอบ 2 มากกว่าสารประกอบ 4 พอสมควร ซึ่งอาจเป็นเพราะสารประกอบ 4 ไม่สามารถแยกให้บริสุทธิ์ได้ จึงอาจเป็นสาเหตุของความคลาดเคลื่อนของค่า  $\epsilon$  การวิเคราะห์ผลจึงไม่สามารถทำได้ในกรณีนี้

เมื่อเปรียบเทียบผลของตัวทำละลายที่มีต่อ  $\lambda_{max}$  พบว่า  $\lambda_{max}$  ของสารประกอบทั้งสิ้น ในน้ำมันดีเซลมีค่าใกล้เคียงกับ  $\lambda_{max}$  ของสารประกอบในโทลูอีน นั่นคือ การเปลี่ยนตัวทำละลายไม่ส่งผลต่อค่า  $\lambda_{max}$  ของสารประกอบ แต่การเปลี่ยนตัวทำละลายส่งผลต่อค่า  $\epsilon$  โดยพบว่า  $\epsilon$  ของสารประกอบ 1 และ 4 ในน้ำมันดีเซลมีค่าน้อยกว่าในโทลูอีน แต่  $\epsilon$  ของสารประกอบ 2 ในน้ำมันดีเซลมีค่ามากกว่าในโทลูอีน และ  $\epsilon$  ของสารประกอบ 3 ในโทลูอีนและน้ำมันดีเซลมีค่าเท่ากัน

เมื่อพิจารณาค่า  $\varepsilon$  ของสารประกอบเป้าหมายทั้งสี่ชนิด พบว่าสารประกอบ 2 มีค่า  $\varepsilon$  สูงที่สุด ผู้วิจัยจึงเลือกสารประกอบ 2 มาวิเคราะห์เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซลต่อไป

#### 4.3.2 การหาช่วงความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารประกอบ 2 ในการใช้เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซล

การนำสารประกอบมาใช้เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซลนั้น สารประกอบที่นำมาใช้ต้องไม่ส่งผลกระทบต่อสีของน้ำมันดีเซล ซึ่งการหาช่วงความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารประกอบ 2 ในการนำมาใช้งานในน้ำมันดีเซลทำได้โดยการนำสารละลายของสารประกอบ 2 ที่ความเข้มข้นที่แตกต่างกันมาเปรียบเทียบกับสีของน้ำมันดีเซลที่ไม่มีการเติมสารประกอบ 2 ลงไปโดยการสังเกตด้วยตาเปล่า ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.3



**รูปที่ 4.3** การเปรียบเทียบสีของน้ำมันดีเซล (ซ้าย) และน้ำมันดีเซลที่เติมสารประกอบ 2 ที่ความเข้มข้น 5 (กลาง) และ 10 ppm (ขวา)

จากการสังเกตด้วยตาเปล่าพบว่าสีของสารละลายของสารประกอบ 2 ในน้ำมันดีเซลที่ความเข้มข้น 5 ppm ไม่แตกต่างจากสีของน้ำมันดีเซลที่ไม่มีการเติมสารประกอบ 2 แต่สีของสารละลายของสารประกอบ 2 ในน้ำมันดีเซลที่ความเข้มข้น 10 ppm แตกต่างจากสีของน้ำมันดีเซล ผู้วิจัยจึงเลือกใช้สารประกอบ 2 ที่ความเข้มข้น 5 ppm มาใช้ในการวิเคราะห์เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซล

#### 4.3.3 ความเสถียรของสารประกอบ 2 ในน้ำมันดีเซล

การนำสารประกอบที่สังเคราะห์ได้มาใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันดีเซลนั้น สารทำเครื่องหมายต้องมีความเสถียรในน้ำมันดีเซลเป็นระยะเวลาอย่างน้อย 3 เดือน ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยเลือกใช้เทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีในการวิเคราะห์เชิงปริมาณของสารประกอบ 2 ในน้ำมันดีเซล โดยสร้างกราฟมาตรฐานระหว่างค่าการดูดกลืนแสงที่  $\lambda_{\max}$  กับค่าความเข้มข้นในหน่วย ppm ดังแสดงในรูปที่ ค.9 (ภาคผนวก) ได้สมการที่ใช้ในการคำนวณหาความเข้มข้นของสารประกอบ 2 ในน้ำมันดีเซลคือ  $Y = 0.0147X$  เมื่อ Y คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่  $\lambda_{\max}$  และ X คือ ความเข้มข้นของสารในหน่วย ppm

เมื่อนำน้ำมันดีเซลที่เติมสารประกอบ 2 ที่ความเข้มข้น 5 ppm มาทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่  $\lambda_{\max}$  ด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี ทุกๆ 1 เดือน เป็นระยะเวลาทั้งหมด 3 เดือน ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ความเข้มข้นของสารประกอบ 2 ในน้ำมันดีเซลในแต่ละเดือน

เดือนที่	ความเข้มข้น / ppm			
	ขวด 1	ขวด 2	ขวด 3	เฉลี่ย
1	4.96	5.03	5.03	5.00±0.04
2	5.03	4.96	5.03	5.01±0.05
3	5.03	5.10	4.96	5.03±0.07

จากตารางที่ 4.4 พบว่า ความเข้มข้นของสารประกอบ 2 ในน้ำมันดีเซลมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก จึงสามารถสรุปได้ว่าสารประกอบ 2 มีความเสถียรในน้ำมันดีเซลเป็นระยะเวลาอย่างน้อย 3 เดือน

#### 4.3.4 การศึกษาผลของการเติมสารประกอบ 2 ที่มีต่อสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซล

การทดสอบถึงผลของการเติมสารประกอบ 2 เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซลต่อสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซลสามารถทำได้โดยการนำน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสารประกอบ 2 ที่ความ

เข้มข้น 5 ppm มาทดสอบสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซลตามมาตรฐาน ASTM เทียบกับน้ำมันดีเซลที่ไม่มีการเติมสารประกอบ 2 โดยผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.5

**ตารางที่ 4.5** สมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซลที่ไม่มีการเติมสารประกอบ 2 เทียบกับน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสารประกอบ 2

สมบัติทางกายภาพ	มาตรฐาน	ข้อกำหนด	น้ำมันดีเซล	น้ำมันดีเซลที่มีการเติมสารทำเครื่องหมาย
API gravity ณ อุณหภูมิ 60 องศาฟาเรนไฮต์	ASTM D 4052		38.1	38.1
ความถ่วงจำเพาะ ณ อุณหภูมิ 15.6 องศาเซลเซียส	ASTM D 4052	0.81-0.87	0.8343	0.8344
ดัชนีซีเทน	ASTM D 976	ไม่ต่ำกว่า 50	55.63	55.44
ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส (เซนติสโตกส์)	ASTM D 445	1.8-4.1	3.068	3.083
จุดไหลเท (องศาเซลเซียส)	ASTM D 5950	ไม่สูงกว่า 10	-3	-3
จุดวาบไฟ (องศาเซลเซียส)	ASTM D 93	ไม่ต่ำกว่า 52	56.0	64.0
ปริมาณกำมะถัน (มิลลิกรัม/กิโลกรัม)	ASTM D 5453	ไม่สูงกว่า 50	44	41
การกลั่น : เร็มเดือด (องศาเซลเซียส)	ASTM D 86		171.7	171.7

สมบัติทางกายภาพ	มาตรฐาน	ข้อกำหนด	น้ำมันดีเซล	น้ำมันดีเซลที่มีการเติมสารทำเครื่องหมาย
การกลั่น : อุณหภูมิของส่วนที่กลั่นได้โดยปริมาตรในอัตราร้อยละ10 (องศาเซลเซียส)	ASTM D 86		214.9	214.6
การกลั่น : อุณหภูมิของส่วนที่กลั่นได้โดยปริมาตรในอัตราร้อยละ50 (องศาเซลเซียส)	ASTM D 86		281.8	281.0
การกลั่น : อุณหภูมิของส่วนที่กลั่นได้โดยปริมาตรในอัตราร้อยละ90 (องศาเซลเซียส)	ASTM D 86	ไม่สูงกว่า 357	346.9	344.7
ความเข้มของสี	ASTM D 1500	ไม่สูงกว่า 4.0	1.0	ต่ำกว่า 1.5

จากตารางที่ 4.5 พบว่า สมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซลที่เติมสารประกอบ 2 ที่ความเข้มข้น 5 ppm มีการเปลี่ยนแปลงบางประการเพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับน้ำมันดีเซลที่ไม่มีการเติมสารทำเครื่องหมายลงไป โดยค่าที่มีการเปลี่ยนแปลงไปนั้นยังคงอยู่ในช่วงข้อกำหนดที่ยอมรับได้สำหรับสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซลตามมาตรฐาน ASTM

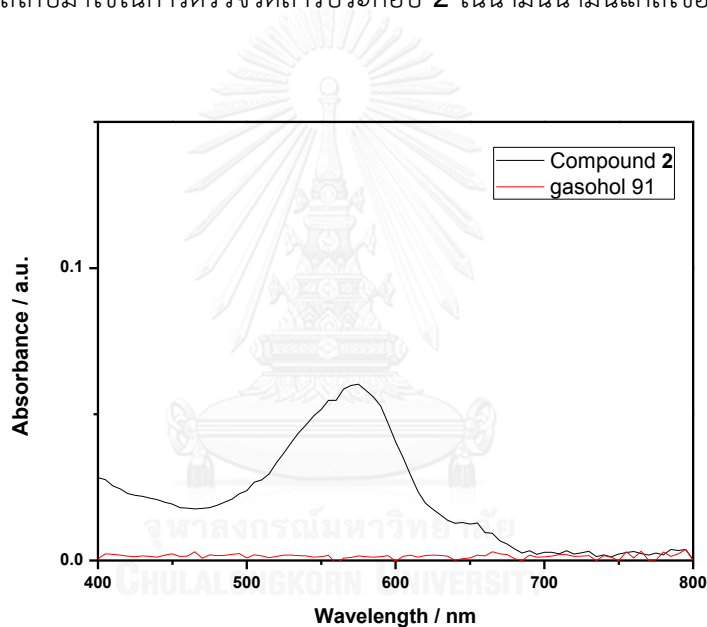
จากการทดสอบการประยุกต์ใช้สารประกอบ 2 เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซลพบว่า สารประกอบ 2 มีเสถียรภาพในน้ำมันดีเซลเป็นระยะเวลาอย่างน้อย 3 เดือน โดยสามารถตรวจวัดสารประกอบ 2 ด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี และเมื่อเติมสารประกอบ 2 ในน้ำมันดีเซลที่ความเข้มข้น 5 ppm พบว่าสารประกอบ 2 ไม่ส่งผลกระทบต่อสีและไม่ทำให้สมบัติทาง

กายภาพของน้ำมันดีเซลเกินค่ามาตรฐาน ASTM จึงสรุปได้ว่าสารประกอบ 2 สามารถนำมาใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันดีเซลได้

#### 4.4 การประยุกต์ใช้สารประกอบ 2 เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91

##### 4.4.1 สมบัติการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91

เมื่อพิจารณาการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 (รูปที่ 4.4) พบว่าในช่วงความยาวคลื่น 400–800 นาโนเมตร การดูดกลืนแสงของน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ไม่ซ้อนทับกับการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 2 ที่ 575 นาโนเมตร จึงสามารถใช้เทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีมาใช้ในการตรวจวัดสารประกอบ 2 ในน้ำมันน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91



รูปที่ 4.4 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 2 ที่ความเข้มข้น 5 ppm ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์

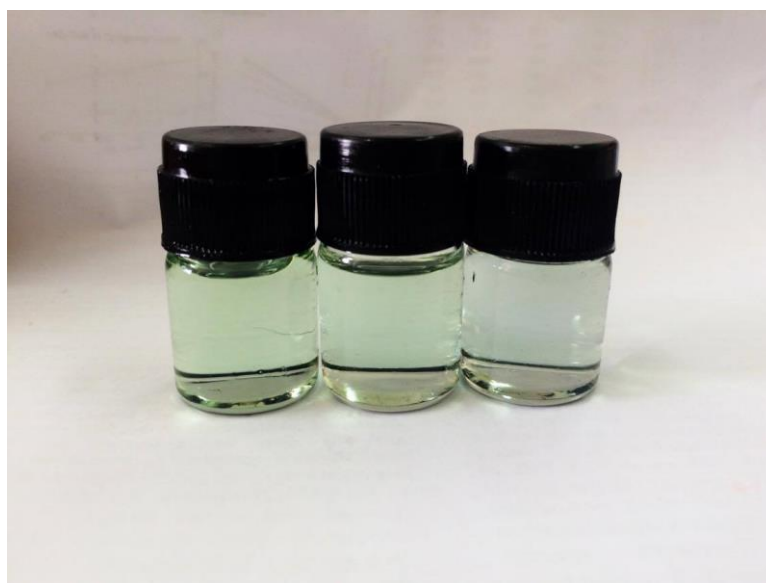
91

โดยจากการทดลองพบว่า  $\lambda_{\max}$  ของสารประกอบ 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 มีค่า 575 นาโนเมตร โดยมี  $\epsilon$  ของสารประกอบ 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 มีค่า  $7 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

จากผลการทดลองข้างต้น เมื่อเปรียบเทียบ  $\lambda_{\max}$  ของสารประกอบ 2 ในโทลูอีน น้ำมันดีเซล และน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 พบว่ามีค่าใกล้เคียงกันแต่  $\epsilon$  ของสารประกอบ 2 ในโทลูอีน มีค่าน้อยกว่าในน้ำมันดีเซล และน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 แสดงว่าตัวทำละลายมีผลต่อ  $\epsilon$  ของสารประกอบ 2

#### 4.4.2 การหาช่วงความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารประกอบ 2 ในการใช้เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91

การหาช่วงความเข้มข้นที่เหมาะสมในการนำสารประกอบ 2 มาใช้งานในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ทำได้โดยการนำสารประกอบ 2 ที่ความเข้มข้น 5 และ 10 ppm มาเปรียบเทียบกับสีของน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ที่ไม่มีการเติมสารประกอบ 2 ลงไป ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 การเปรียบเทียบสีของน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 (ซ้าย) และน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ที่เติมสารประกอบ 2 ที่ความเข้มข้น 5 (กลาง) และ 10 ppm (ขวา)

จากการสังเกตด้วยตาเปล่าพบว่าสีของสารละลายของสารประกอบ 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ที่ความเข้มข้น 5 ppm ไม่แตกต่างจากสีของน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 แต่สีของสารละลายของสารประกอบ 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ที่ความเข้มข้น 10 ppm แตกต่างจากสีของน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ดังนั้นความเข้มข้นที่เหมาะสมในการนำสารประกอบ 2 มาใช้งานเป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 คือ ที่ความเข้มข้น 5 ppm

#### 4.4.3 ความเสถียรของสารประกอบ 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยเลือกใช้เทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีในการวิเคราะห์เชิงปริมาณของสารประกอบ 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 โดยสร้างกราฟมาตรฐานระหว่างค่าการดูดกลืนแสงที่  $\lambda_{max}$  กับค่าความเข้มข้นในหน่วย ppm ดังแสดงในรูปที่ ค.14 (ภาคผนวก) ได้สมการที่ใช้ใน



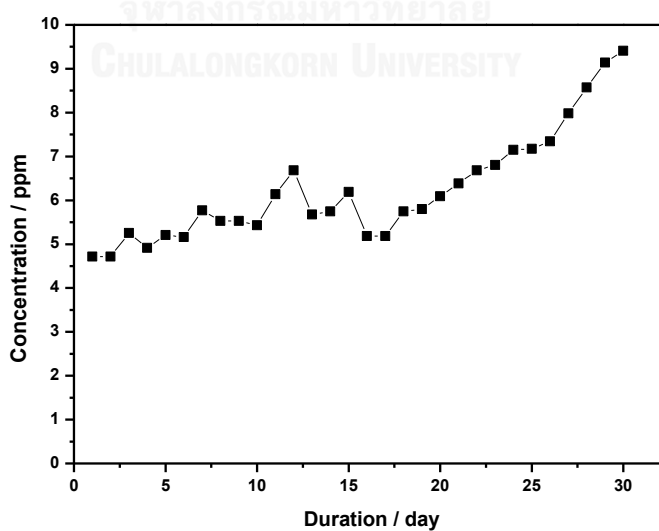
การคำนวณหาความเข้มข้นของสารประกอบ 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 คือ  $Y = 0.0136X$  เมื่อ  $Y$  คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่  $\lambda_{\max}$  และ  $X$  คือ ความเข้มข้นของสารในหน่วย ppm

น้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ที่เติมสารประกอบ 2 ที่ความเข้มข้น 5 ppm มาทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่  $\lambda_{\max}$  ด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี ทุกวันเป็นระยะเวลาทั้งหมด 30 วัน ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.6 และรูปที่ 4.6

**ตารางที่ 4.6** ความเข้มข้นของสารประกอบ 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ในช่วงเวลา 30 วัน

วันที่	ความเข้มข้น / ppm			
	ขวด 1	ขวด 2	ขวด 3	เฉลี่ย
1	4.79	4.64	4.72	4.72±0.08
2	4.50	4.64	5.01	4.72±0.29
3	5.23	5.16	5.38	5.26±0.12
4	4.94	4.86	4.94	4.91±0.05
5	5.53	5.08	5.01	5.21±0.32
6	5.38	4.94	5.16	5.16±0.22
7	5.45	5.75	6.12	5.77±0.35
8	5.23	5.75	5.60	5.53±0.30
9	5.53	5.82	5.23	5.53±0.30
10	5.16	5.67	5.45	5.43±0.27
11	5.67	6.71	6.04	6.14±0.57
12	6.19	7.15	6.71	6.68±0.49
13	5.16	6.26	5.60	5.67±0.59
14	5.01	6.41	5.82	5.75±0.74
15	5.38	6.34	6.85	6.19±0.81
16	5.01	4.64	5.45	5.18±0.27
17	5.31	4.64	5.23	5.18±0.17
18	5.38	5.16	5.82	5.75±0.37

วันที่	ความเข้มข้น / ppm			
	ขวด 1	ขวด 2	ขวด 3	เฉลี่ย
19	5.45	4.86	6.12	5.80±0.35
20	5.82	5.08	6.04	6.09±0.32
21	6.78	4.94	6.26	6.39±0.39
22	6.41	5.75	6.71	6.68±0.27
23	7.22	5.75	6.78	6.80±0.42
24	7.30	5.82	7.30	7.15±0.30
25	6.71	5.67	7.30	7.17±0.46
26	7.52	6.71	7.52	7.34±0.34
27	7.37	7.15	8.11	7.98±0.61
28	8.70	6.26	8.33	8.57±0.24
29	9.06	6.41	9.14	9.14±0.08
30	9.58	6.34	9.29	9.41±0.17



รูปที่ 4.6 ความเสถียรของสารประกอบ 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91

จากรูปที่ 4.6 พบว่าเมื่อเวลาผ่านไป ความเข้มข้นของสารประกอบ 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นถึงแม้ว่าสถานะที่ใช้ในการบรรจุน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 มีการปิดผนึกแล้ว ซึ่งอาจเป็นเพราะการระเหยของตัวทำละลายในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 อาจยังพอเกิดขึ้นได้ จึงสรุปได้ว่า สารประกอบ 2 ไม่สามารถนำไปใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91



## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์ (E)-1,1'-ไดปาล์มโทอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิทิน]-3,3'-ไดโอน (สารประกอบ 1) และ (E)-1-ปาล์มโทอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิทิน]-3,3'-ไดโอน (สารประกอบ 2) ได้จากปฏิกิริยาแอมิเดชันระหว่างอินดิโกกับปาล์มโทอิลคลอไรด์ และ (E)-1,1'-ไดออกตะโนอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิทิน]-3,3'-ไดโอน (สารประกอบ 3) และ (E)-1-ออกตะโนอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิทิน]-3,3'-ไดโอน (สารประกอบ 4) ได้จากปฏิกิริยาแอมิเดชันระหว่างอินดิโกกับออกตะโนอิลคลอไรด์ โดยร้อยละผลได้ของจะได้สารประกอบ 1-3 อยู่ในช่วง 10-14% ในขณะที่สารประกอบ 4 ไม่สามารถทำให้บริสุทธิ์ได้ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี จึงไม่สามารถสรุปร้อยละผลได้ของสารประกอบ 4 ได้

เมื่อทดสอบสมบัติการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 1-4 ในน้ำมันดีเซลด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี พบว่าสารประกอบ 1-4 มีความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงคนละช่วงกับความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงของน้ำมันดีเซล ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีในการตรวจวัดทางคุณภาพและปริมาณสารประกอบเหล่านี้ได้ โดยสารประกอบ 2 มีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงในน้ำมันดีเซลสูงที่สุด คือ  $7 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  จึงถูกเลือกนำมาศึกษาต่อ โดยพบว่าความเข้มข้นที่เหมาะสมในการนำสารประกอบ 2 มาใช้งานโดยไม่ส่งผลกระทบต่อสีของน้ำมันดีเซล คือ 5 ppm เมื่อทดสอบเสถียรภาพของสารประกอบ 2 ในน้ำมันดีเซลที่ความเข้มข้น 5 ppm ด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี พบว่าสารประกอบ 2 มีความเสถียรในน้ำมันดีเซลเป็นระยะเวลาอย่างน้อย 3 เดือน และเมื่อศึกษาถึงผลของการเติมสารประกอบ 2 ที่มีต่อสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซลตามมาตรฐาน ASTM พบว่าสมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซลเมื่อเติมสารประกอบ 2 ที่ความเข้มข้น 5 ppm มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพเพียงบางประการ เมื่อเทียบกับน้ำมันดีเซลที่ไม่มีการเติมสารประกอบ 2 ลงไป โดยค่าที่มีการเปลี่ยนแปลงยังคงอยู่ในช่วงมาตรฐานของน้ำมันดีเซล จึงสรุปได้ว่าสารประกอบ 2 สามารถนำไปใช้เป็นส่วนทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซลได้ที่ความเข้มข้น 5 ppm โดยใช้เทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคในการตรวจวัดสารทำเครื่องหมาย

นอกจากนี้ การศึกษายังรวมไปถึงการทดลองประยุกต์ใช้สารประกอบ 2 เป็นสารทำเครื่องหมาย ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 โดยพบว่า ความเข้มข้นของสารประกอบ 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งอาจเป็นเพราะตัวทำละลายในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 เกิดการระเหยออกไป ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าสารประกอบ 2 ไม่สามารถทำหน้าที่เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ได้



## รายการอ้างอิง

1. Puangmalee S, Petsom A, Thamyongkit P (2009) A porphyrin derivative from cardanol as a diesel fluorescent marker, *Dyes and Pigments* 82:26-30
2. Miliani C, Romani A, Favaro G (1998) A spectrophotometric and fluorimetric study of some anthraquinoid and indigoid colorants used in artistic paintings, *Spectrochimica Acta, Part A* 54:581-588
3. Gómez-Esteban P (accessed 07/04/2016 2016) Chemistry of Blue Jeans: Indigo Synthesis and Dyeing. <http://eltamiz.com/files/indigo.pdf>
4. Chavan RB (2015) Indigo dye and reduction techniques:37-67
5. Glowacki E (2013) Hydrogen-bonded pigments for organic electronic applications. Institut für Physikalische Chemie.
6. Głowacki ED, Voss G, Leonat L, Irimia-Vladu M, Bauer S, Sariciftci NS (2012) Indigo and Tyrian Purple - From Ancient Natural Dyes to Modern Organic Semiconductors, *Israel Journal of Chemistry* 52:540-551
7. Laitonjam WS, Wangkhelrakpam SD (2011) Comparative study of the major components of the indigo dye obtained from *Strobilanthes flaccidifolius* Nees. and *Indigofera tinctoria* Linn., *International Journal of Plant Physiology and Biochemistry* 3:108-116
8. Seixas de Melo J, Moura AP, Melo MJ (2004) Photophysical and Spectroscopic Studies of Indigo Derivatives in Their Keto and Leuco Forms, *Journal of Physical Chemistry A* 108:6975-6981
9. Zollinger H (2003) *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*. John Wiley & Sons
10. อมรสิทธิ์ แม้น (2009) หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ: ล. 1. Spectroscopy. บริษัท ชวนพิมพ์ 50 จำกัด
11. Sangsrichan S (accessed 17/04/2016 2016) UV-Visible Spectroscopy (UV-Vis). [http://www.science.mju.ac.th/chemistry/download/s\\_sangsrichan/05UV-Visible%20Spectroscopy-UV-Vis-292557.pdf](http://www.science.mju.ac.th/chemistry/download/s_sangsrichan/05UV-Visible%20Spectroscopy-UV-Vis-292557.pdf)

12. Mehta A (accessed 17/04/2016 2016) Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Spectroscopy – Principle. <http://pharmaxchange.info/press/2011/12/ultraviolet-visible-uv-vis-spectroscopy-principle/>
13. Figueira ACB, de Oliveira KT, Serra OA (2011) New porphyrins tailored as biodiesel fluorescent markers, *Dyes and Pigments* 91:383-388
14. Holmes RT (1987) Diesel fuel composition
15. ประกาศกรมธุรกิจพลังงาน (2556) กำหนดลักษณะและคุณภาพของน้ำมันดีเซล. in กรมธุรกิจพลังงาน (ed), *ราชกิจจานุเบกษา*, pp. 70-72.
16. กรมธุรกิจพลังงาน (accessed 05/04/2016 2016) น้ำมันแก๊สโซฮอล์. <http://www.doeb.go.th/skn/2faqU91.pdf>
17. Orelup RB (1980) Marker for petroleum fuels. Google Patents.
18. Henricsson S, Westerholm R (1996) Liquid chromatographic method for analysing the colour marker Solvent Yellow 124, N-ethyl-N-[2-(1-isobutoxyethoxy)ethyl](4-phenylazophenyl)amine, in diesel fuels, *Journal of Chromatography A* 723:395-398
19. Friswell MR, Zimin A, Caputo PA (1999) Silent fluorescent petroleum markers. Google Patents.
20. Suwanprasop S, Nhujak T, Roengsumran S, Petsom A (2004) Petroleum Marker Dyes Synthesized from Cardanol and Aniline Derivatives, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43:4973-4978
21. Suwanprasop S, Suksorn S, Nhujak T, Roengsumran S, Petsom A (2003) Petroleum Markers Synthesized from n-Alkylbenzene and Aniline Derivatives, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42:5054-5059
22. Raduly M, Raditoiu V, Raditoiu A, Wagner I, Amariutei V (2010) Synthesis and Characterization of Some Xanthene Fluorophores-Markers for Petroleum Products, *Revista De Chimie-Bucharest* 61:372-376
23. Guo C, Sun B, Quinn J, Yan Z, Li Y (2014) Synthesis and properties of indigo based donor-acceptor conjugated polymers, *Journal of Materials Chemistry C* 2:4289
24. Shakoori A, Bremner JB, Abdel-Hamid MK, Willis AC, Haritakun R, Keller PA (2015) Further exploration of the heterocyclic diversity accessible from the allylation chemistry of indigo, *Beilstein journal of organic chemistry* 11:481-492

25. Baek W, Schmidt C, Wienold R, Steimann M, Wagner B (1989) Indigo-Metal Complexes: Synthesis and Structure of Pd<sup>II</sup> and Pt<sup>II</sup> Compounds Containing the Anions of Indigo and Octahydroindigo as Mono- and Bis-Chelate Ligands, *Angewandte Chemie International Edition in English* 28:1529-1631





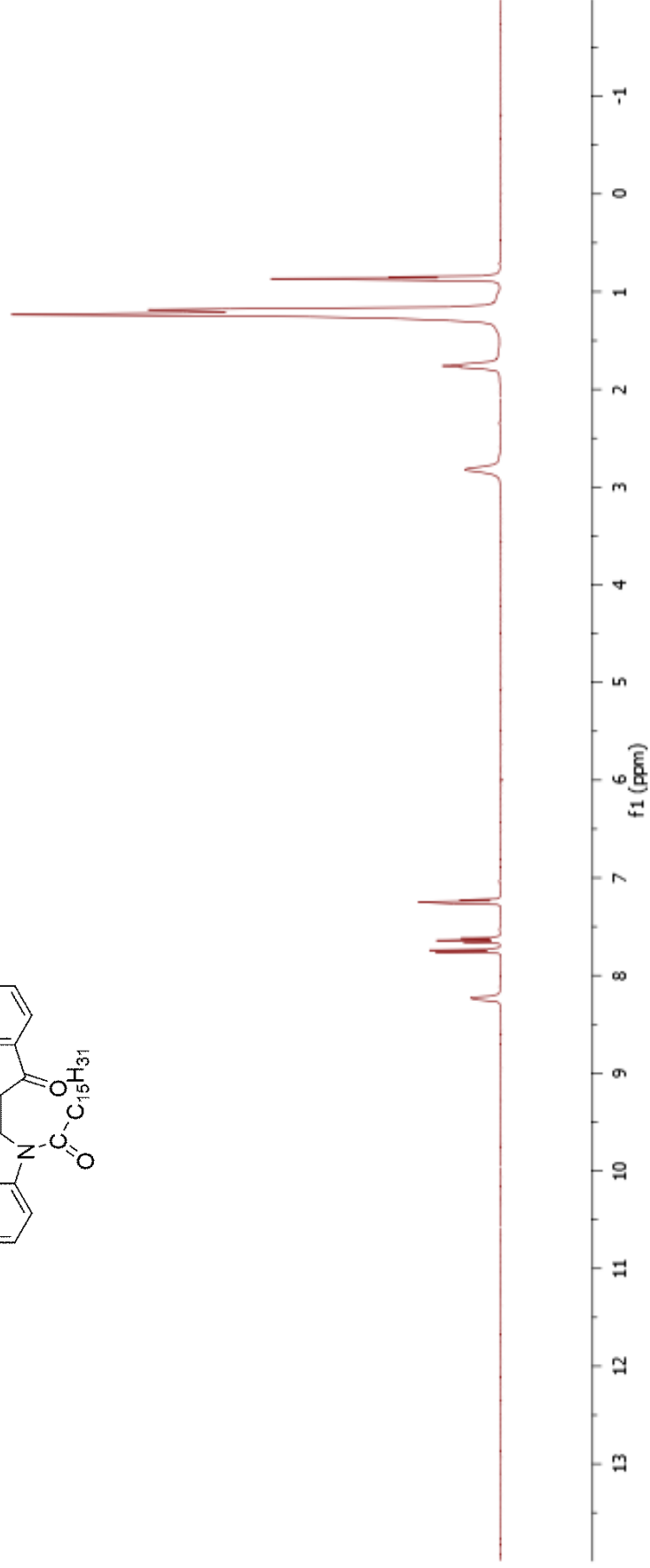
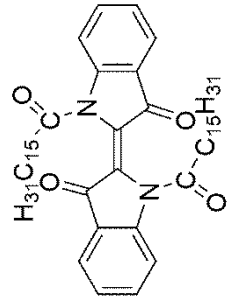


ภาคผนวก

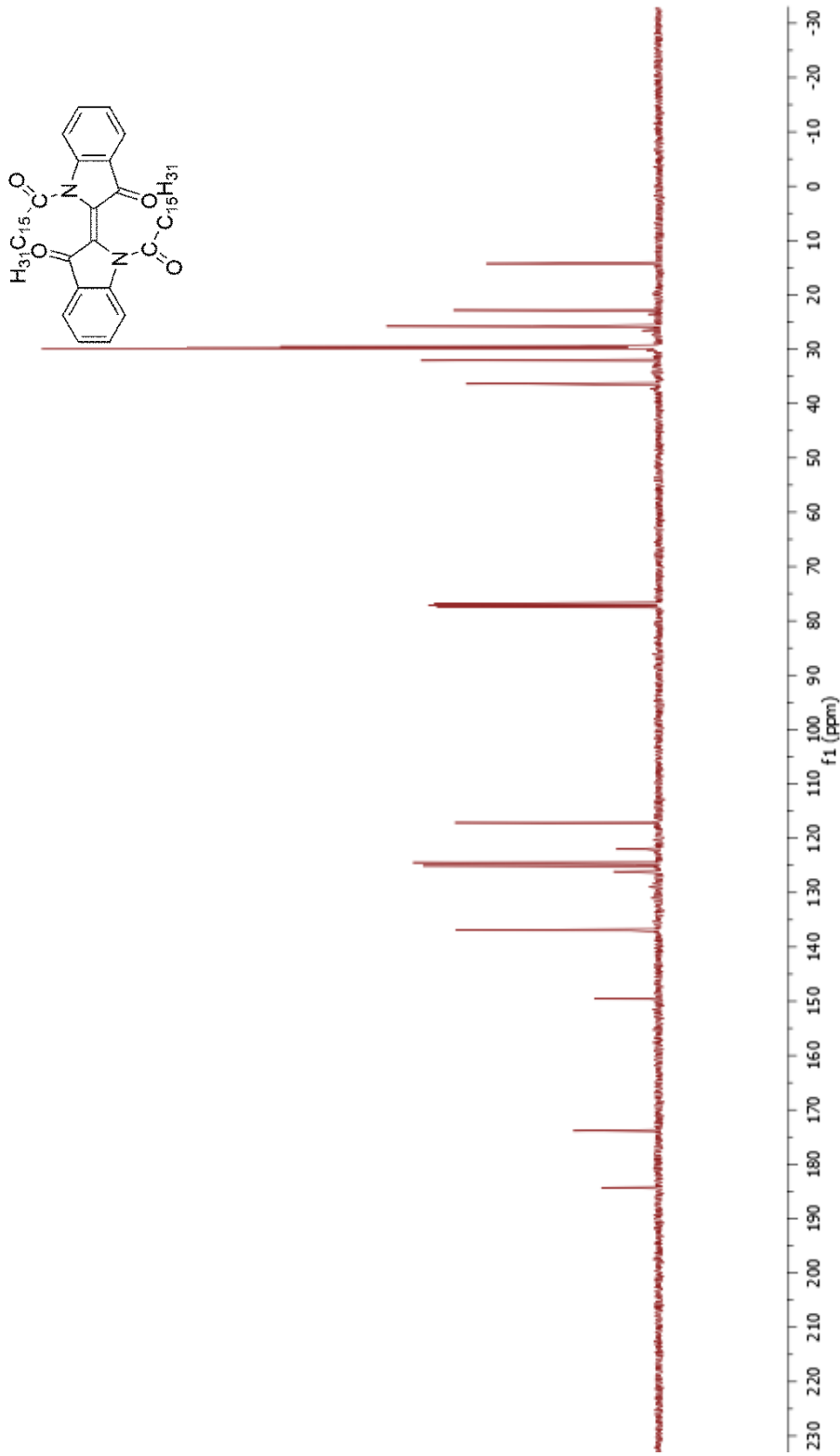
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก  
การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ ก.1 <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมของ (E)-1,1'-ไดปาล์มิโทอิด-[2,2'-ไบเอินโดลิติลิติน]-3,3'-ไดโอม (สารประกอบ 1)



รูปที่ ก.2  $^{13}\text{C}$ -NMR สเปกตรัมของ (E)-1,1'-ดีปาล์มิโทล-[2,2'-ไบอินด์ลิทิดีน]-3,3'-ไดโอน (สารประกอบ 1)

## Mass Spectrum List Report

### Analysis Info

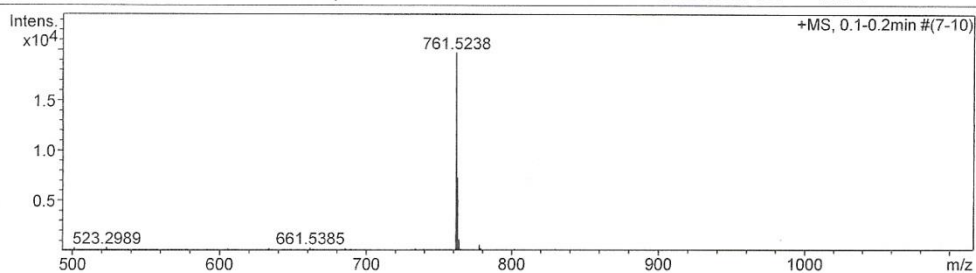
Analysis Name OSCUPP580211001.d  
 Method MKE\_tune\_wide\_20130204.m  
 Sample Name di-indigo  
 di-indigo

Acquisition Date 2/11/2015 11:10:22 AM  
 Operator Administrator  
 Instrument micrOTOF 72

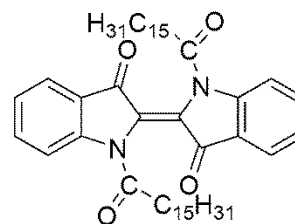
### Acquisition Parameter

Source Type ESI Ion Polarity Positive  
 Scan Range n/a Capillary Exit 200.0 V  
 Scan Begin 50 m/z Hexapole RF 400.0 V  
 Scan End 3000 m/z Skimmer 1 45.0 V  
 Hexapole 1 25.0 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

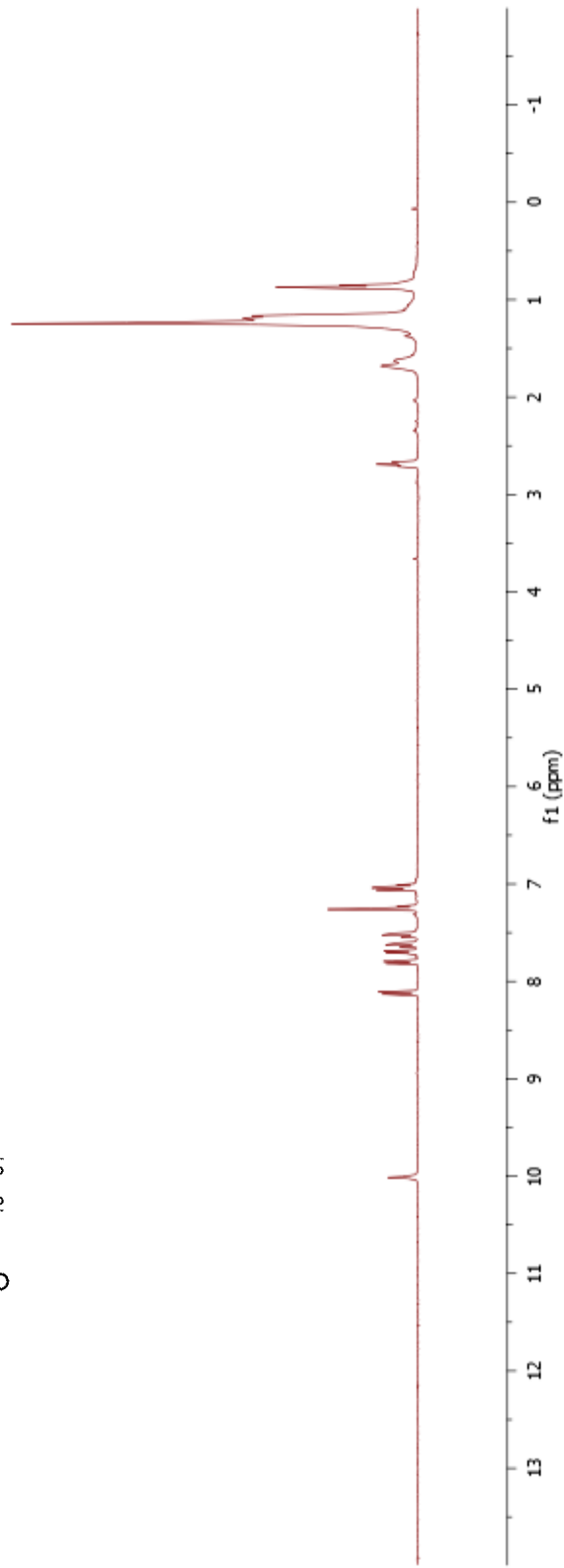
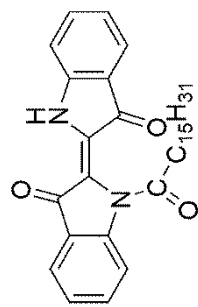


#	m/z	I	I%	S/N	FWHM	Res.
1	318.2378	168	0.9	55.3	0.0456	6975
2	346.2705	744	3.8	231.8	0.0386	8967
3	347.2712	160	0.8	49.4	0.0450	7714
4	393.2943	295	1.5	77.9	0.0458	8582
5	413.2661	9011	45.9	2243.3	0.0504	8195
6	414.2696	1674	8.5	415.2	0.0520	7965
7	415.2691	254	1.3	62.6	0.0455	9127
8	441.1143	976	5.0	223.8	0.0549	8033
9	441.2969	1372	7.0	314.6	0.0551	8012
10	442.1157	208	1.1	47.3	0.0566	7810
11	442.3009	306	1.6	69.6	0.0585	7565
12	463.0964	232	1.2	49.9	0.0513	9028
13	469.3333	245	1.2	51.8	0.0699	6713
14	501.3109	294	1.5	57.4	0.0751	6674
15	523.2989	317	1.6	58.9	0.0834	6274
16	605.4789	229	1.2	37.6	0.0873	6937
17	633.5056	216	1.1	34.3	0.0852	7438
18	661.5385	315	1.6	48.7	0.0867	7629
19	685.4319	207	1.1	30.9	0.0761	9003
20	689.5655	159	0.8	23.6	0.0829	8314
21	733.5275	176	0.9	24.9	0.1181	6210
22	761.5238	19646	100.0	2986.6	0.0863	8822
23	762.5257	7294	37.1	1110.7	0.0874	8720
24	763.5307	1133	5.8	172.3	0.0918	8315
25	764.5334	145	0.7	21.6	0.1150	6649
26	777.4943	577	2.9	90.1	0.0882	8816
27	778.4996	256	1.3	39.6	0.0906	8594
28	1500.0498	620	3.2	192.6	0.1660	9037
29	1501.0585	640	3.3	198.9	0.1848	8121
30	1502.0532	262	1.3	81.0	0.1337	11237

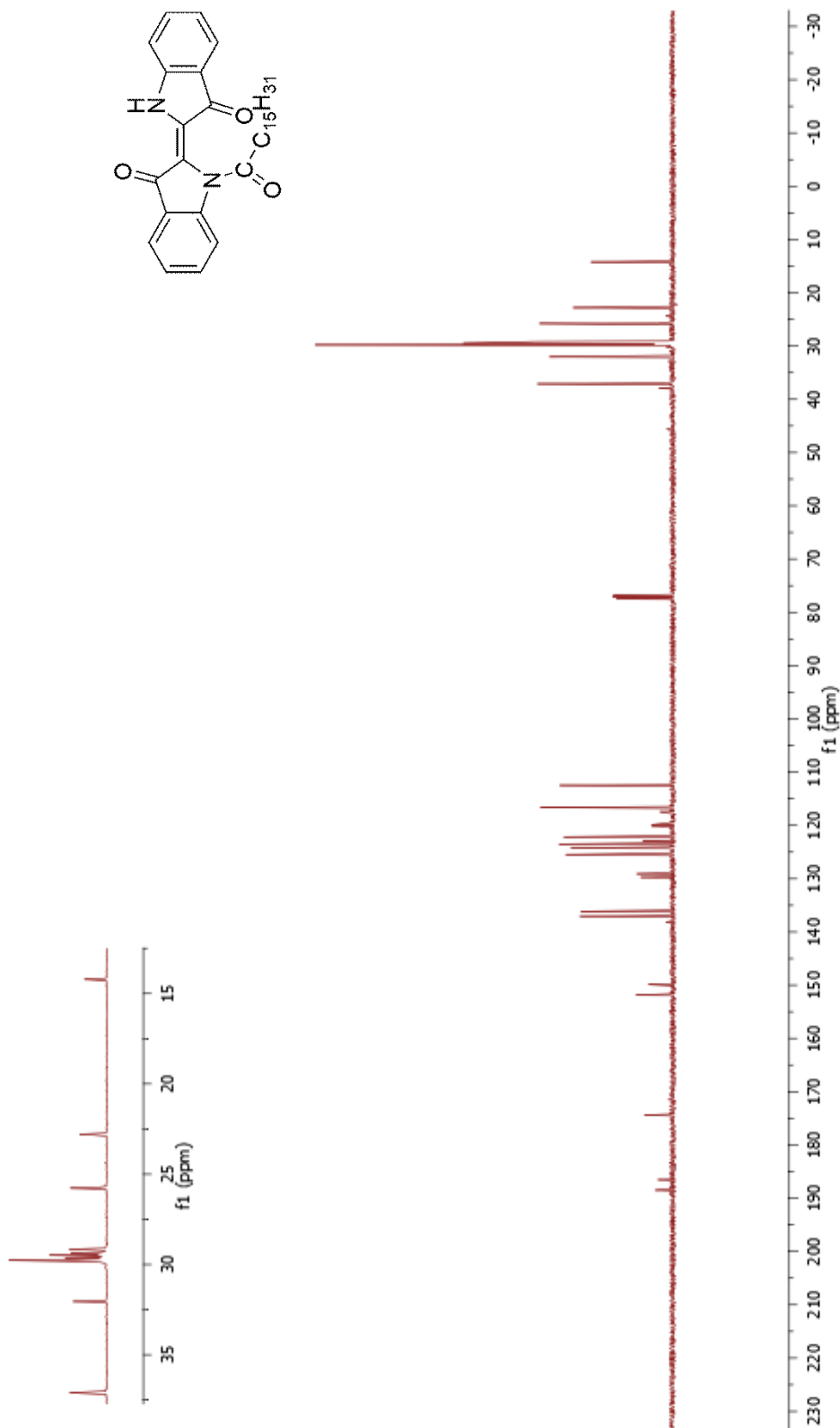


Chemical Formula:  $C_{48}H_{70}N_2O_4$   
 Exact Mass: 738.5336  
 Molecular Weight: 739.0804  
 $[M+Na]^+$ : 761.5234

รูปที่ ก.3 HR-ESI แมสสเปกตรัมของ (E)-1,1'-ไดปาล์มิโทอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิทิน]-3,3'-ไดโอน  
 (สารประกอบ 1)



รูปที่ ก.4 <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมของ (E)-1-ปาล์มิไทอิด-[2,2'-ไบอินโดลินิลิดีน]-3,3'-ไดโอน (สารประกอบ 2)



รูปที่ ก.5  $^{13}\text{C}$ -NMR สเปกตรัมของ (E)-1-ปาล์มิโทลิด-[2,2'-ไบอินโดลีนิลลิดีน]-3,3'-ไดโอยน (สารประกอบ 2)

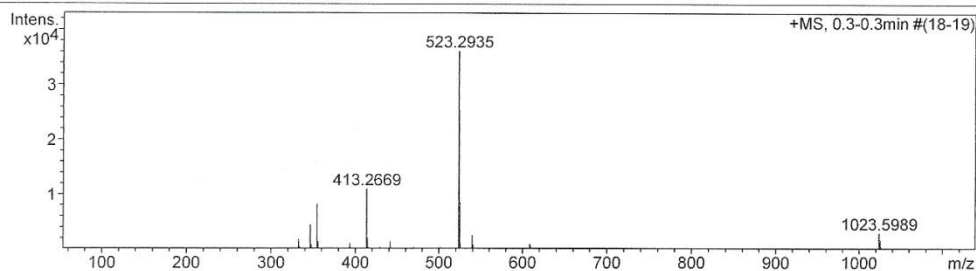
## Mass Spectrum List Report

### Analysis Info

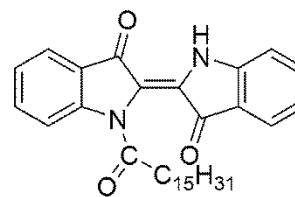
Analysis Name	OSCUPP580211002.d	Acquisition Date	2/11/2015 11:14:31 AM
Method	MKE_tune_wide_20130204.m	Operator	Administrator
Sample Name	mono-indigo	Instrument	micrOTOF 72
	mono-indigo		

### Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Corrector Fill	79 V
Scan Range	n/a	Capillary Exit	200.0 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	45.0 V	Set Reflector	1300 V
		Hexapole 1	25.0 V	Set Flight Tube	9000 V
				Set Detector TOF	1910 V



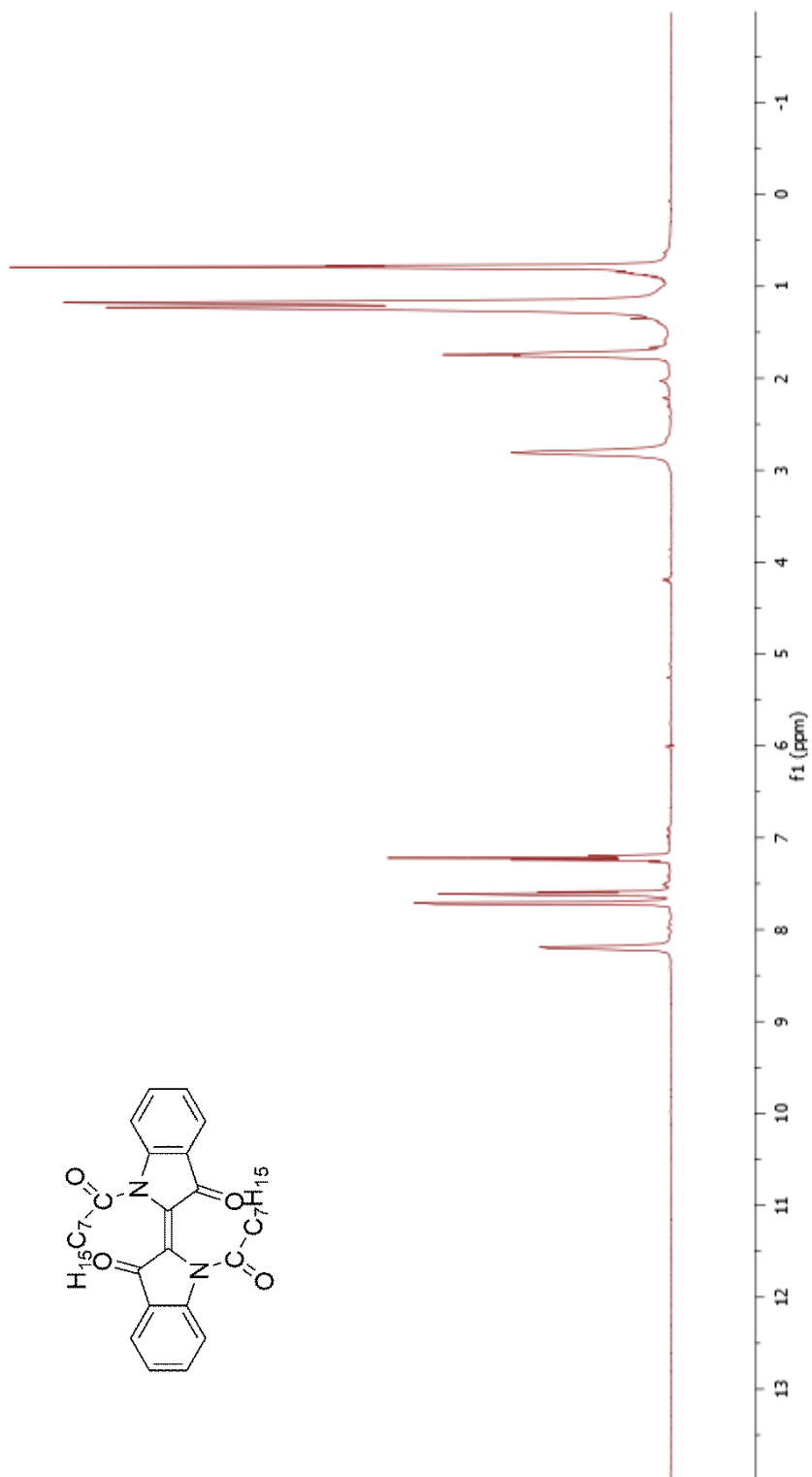
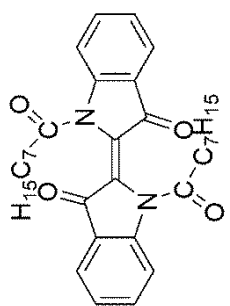
#	m/z	I	I %	S/N	FWHM	Res.
1	332.2937	1773	4.9	508.8	0.0406	8181
2	333.2965	407	1.1	116.2	0.0411	8116
3	346.2710	4434	12.3	1213.4	0.0387	8950
4	347.2738	813	2.3	221.5	0.0405	8566
5	348.2819	181	0.5	49.1	0.0497	7011
6	354.2760	8193	22.8	2165.5	0.0403	8799
7	355.2790	1444	4.0	379.9	0.0432	8229
8	393.2958	1036	2.9	234.7	0.0461	8529
9	394.2990	250	0.7	56.1	0.0455	8672
10	413.2669	10957	30.4	2313.5	0.0509	8121
11	414.2702	2056	5.7	432.4	0.0492	8417
12	415.2717	268	0.7	56.0	0.0473	8772
13	429.2475	324	0.9	64.6	0.0536	8014
14	441.2984	1381	3.8	266.0	0.0542	8139
15	442.3038	289	0.8	55.2	0.0633	6987
16	449.3610	172	0.5	32.1	0.0641	7005
17	469.3377	268	0.7	47.3	0.0879	5338
18	501.3128	268	0.7	43.1	0.0717	6992
19	523.2935	35992	100.0	5526.5	0.0624	8384
20	524.2966	8546	23.7	1308.7	0.0577	9083
21	525.3006	985	2.7	150.2	0.0627	8376
22	539.2676	2510	7.0	372.0	0.0585	9221
23	540.2704	733	2.0	108.6	0.0594	9102
24	541.2696	247	0.7	36.4	0.0630	8594
25	608.5011	980	2.7	163.1	0.0702	8669
26	609.5020	388	1.1	64.4	0.0674	9037
27	661.5327	202	0.6	36.7	0.0821	8062
28	1023.5989	2949	8.2	866.5	0.1036	9878
29	1024.5966	1705	4.7	501.3	0.1131	9061
30	1025.5989	394	1.1	115.7	0.1205	8508



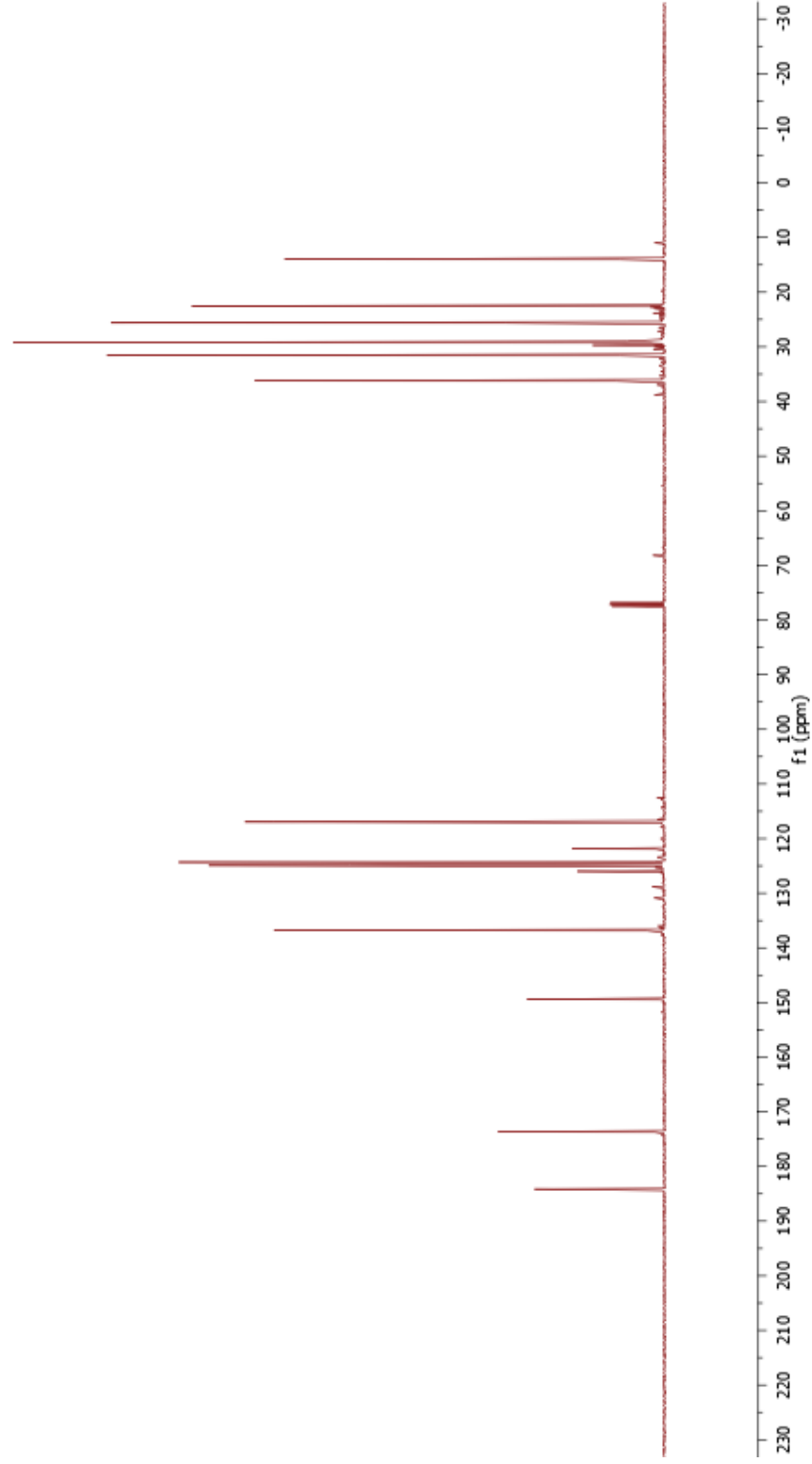
Chemical Formula: C<sub>32</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Exact Mass: 500.3039  
 Molecular Weight: 500.6716  
 [M+Na]<sup>+</sup>: 523.2937

รูปที่ ก.6 HR-ESI แมสสเปกตรัมของ (E)-1-ปาล์มิโทอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิทิน]-3,3'-ไดโอน  
 (สารประกอบ 2)





รูปที่ ก.7 <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมของ (E)-1,1'-ไดออกโซไบอินโดล-[2,2'-ไบอินโดลินิลิติม]-3,3'-ไดโอล์น (สารประกอบ 3)



รูปที่ ก.8 <sup>13</sup>C-NMR สเปกตรัมของ (E)-1,1'-ไดออกซะโนลิด-[2,2'-ไบอินโดลิลลิดีน]-3,3'-ไดโอน (สารประกอบ 3)

## Mass Spectrum List Report

### Analysis Info

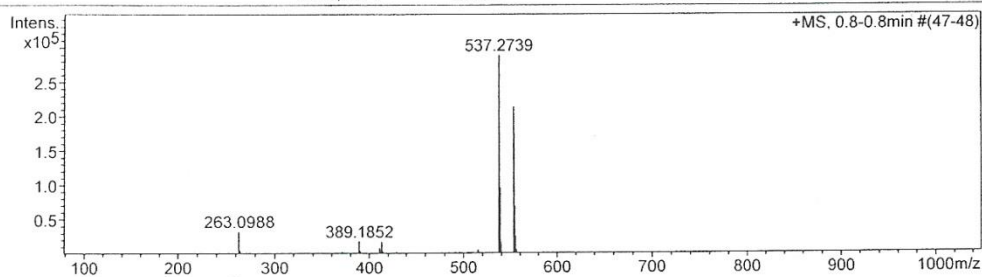
Analysis Name OSCU5811090022.d  
 Method MKE\_tune\_low\_positive\_20130204.m  
 Sample Name di-octa indigo  
 di-octa indigo

Acquisition Date 11/10/2015 10:28:43 AM  
 Operator Administrator  
 Instrument micrOTOF 72

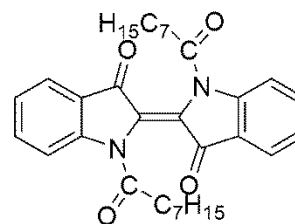
### Acquisition Parameter

Source Type ESI  
 Scan Range n/a  
 Scan Begin 50 m/z  
 Scan End 3000 m/z  
 Ion Polarity Positive  
 Capillary Exit 180.0 V  
 Hexapole RF 90.0 V  
 Skimmer 1 45.5 V  
 Hexapole 1 25.0 V

Set Corrector Fill 50 V  
 Set Pulsar Pull 337 V  
 Set Pulsar Push 337 V  
 Set Reflector 1300 V  
 Set Flight Tube 9000 V  
 Set Detector TOF 2093 V



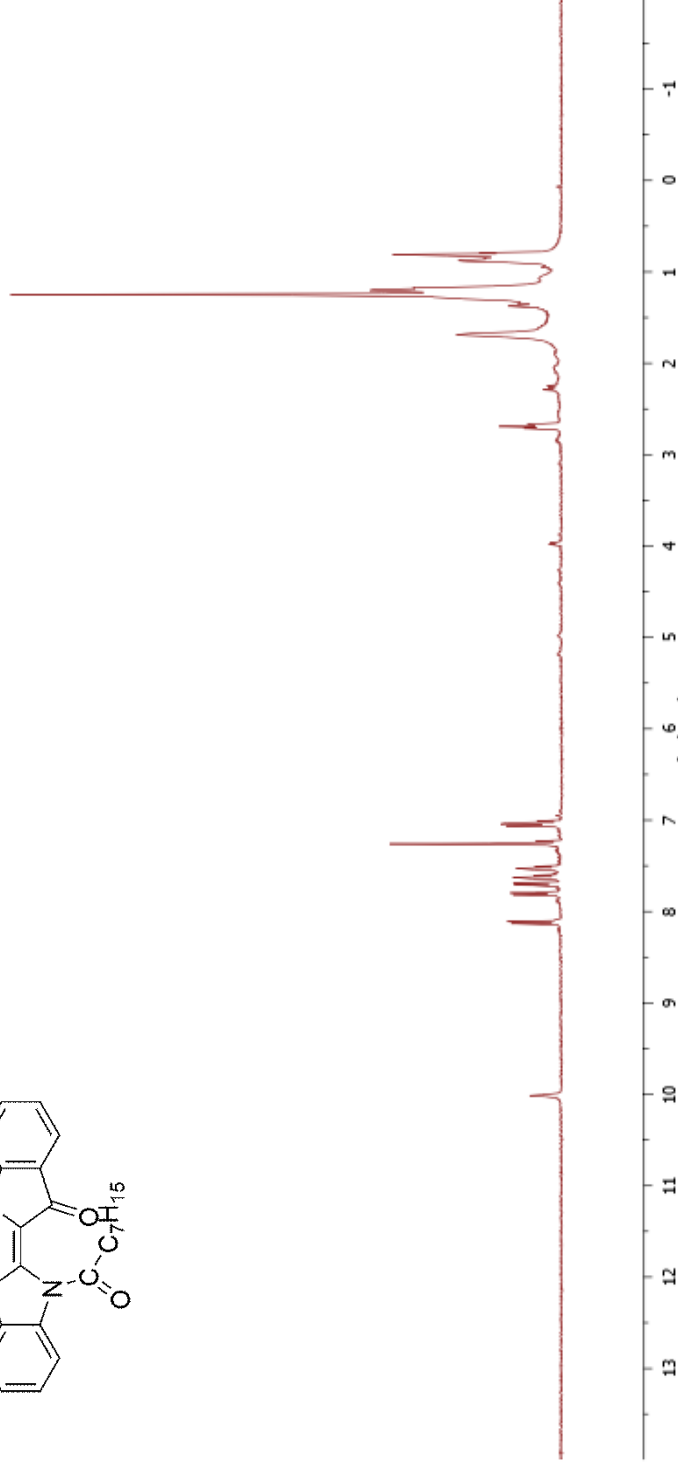
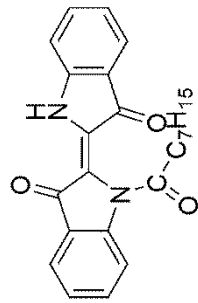
#	m/z	I	I %	S/N	FWHM	Res.
1	263.0988	33186	11.5	1555.2	0.0886	2971
2	264.1003	5649	2.0	263.1	0.0926	2853
3	301.1449	1820	0.6	72.3	0.1071	2813
4	371.1719	3891	1.3	122.8	0.1001	3709
5	384.2461	1193	0.4	35.4	0.0853	4507
6	389.1852	18889	6.5	570.6	0.1012	3847
7	390.1878	4965	1.7	148.7	0.1060	3680
8	411.1686	9092	3.1	258.4	0.1131	3634
9	412.1713	2629	0.9	73.5	0.1190	3464
10	413.2636	17922	6.2	507.8	0.1083	3814
11	414.2668	4377	1.5	122.7	0.1136	3647
12	425.2090	2496	0.9	67.4	0.1241	3426
13	427.1636	1429	0.5	37.8	0.1712	2494
14	429.2364	3449	1.2	92.7	0.1166	3683
15	441.2859	1675	0.6	42.9	0.1442	3059
16	449.3544	2132	0.7	53.9	0.1206	3727
17	513.2779	1318	0.5	28.2	0.1623	3162
18	515.2903	6440	2.2	143.5	0.1431	3601
19	516.2940	2355	0.8	51.3	0.1352	3818
20	527.2911	2871	1.0	61.5	0.1468	3591
21	537.2739	289411	100.0	6242.2	0.1423	3777
22	538.2768	96356	33.3	2074.5	0.1397	3854
23	539.2771	17396	6.0	374.3	0.1415	3812
24	540.2792	2649	0.9	55.8	0.1429	3782
25	553.2478	213831	73.9	4813.0	0.1441	3840
26	554.2500	68814	23.8	1552.4	0.1442	3845
27	555.2493	25992	9.0	587.1	0.1438	3862
28	556.2514	6186	2.1	138.9	0.1513	3677
29	557.2653	1306	0.5	28.1	0.1613	3455
30	567.2873	1287	0.4	28.5	0.1616	3511



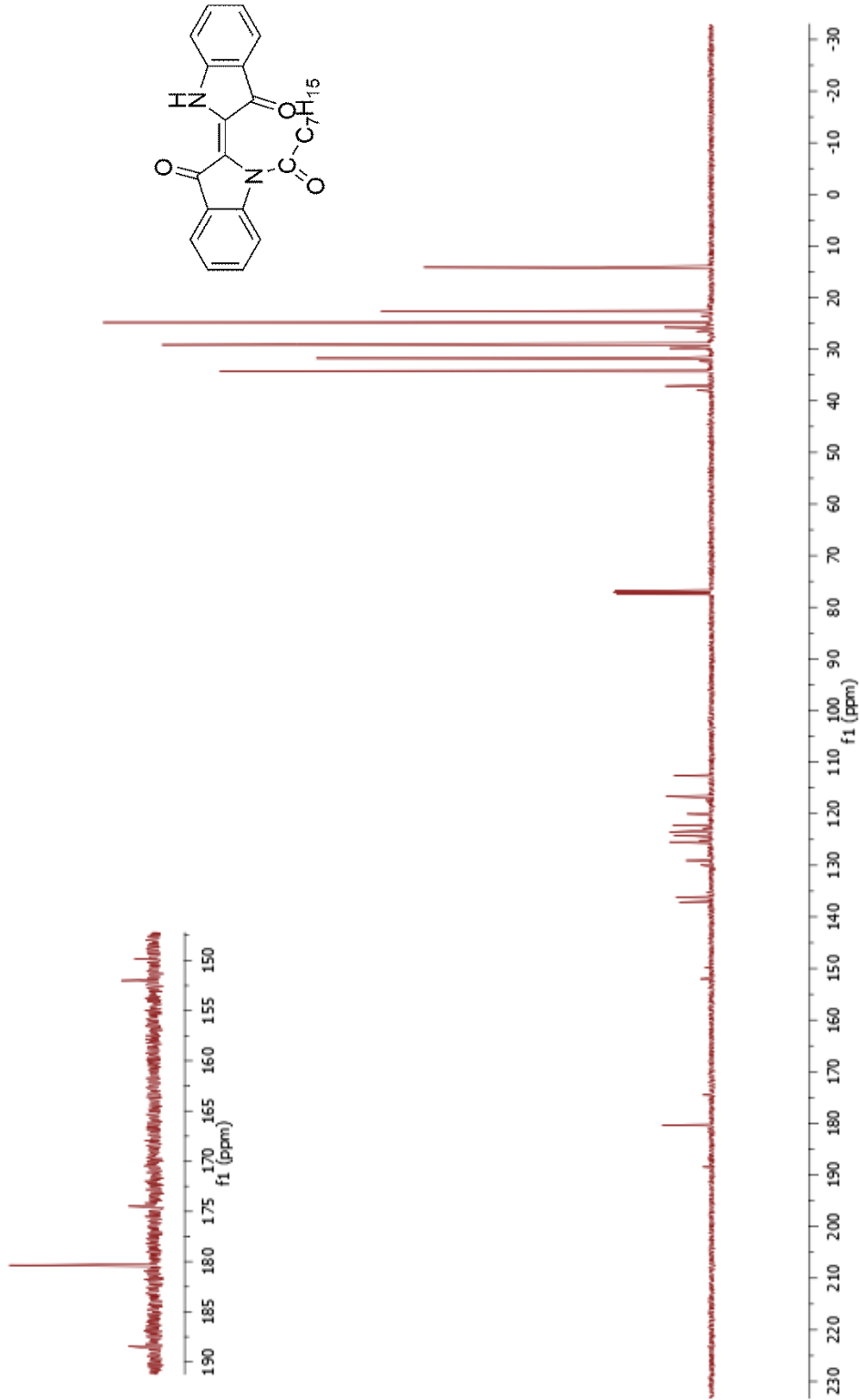
Chemical Formula:  $C_{32}H_{38}N_2O_4$   
 Exact Mass: 514.2832  
 Molecular Weight: 514.6551  
 $[M+Na]^+$ : 537.2730

รูปที่ ก.9 HR-ESI แมสสเปกตรัมของ (E)-1,1'-ไดออกตะไนล-2,2'-ไบอินโดลินิลิดีน-3,3'-ไดโอน

(สารประกอบ 3)



รูปที่ ก.10 <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมของ (E)-1-ออกซะโมล-[2,2'-ไบอินโดลินิลิติน]-3,3'-ไดโอน (สารประกอบ 4)



รูปที่ ก.11  $^{13}\text{C}$ -NMR สเปกตรัมของ(*E*)-1-ออกซะโนลิด-[2,2'-ไบอินโดลิลิดีน]-3,3'-ไดโอน (สารประกอบ 4)

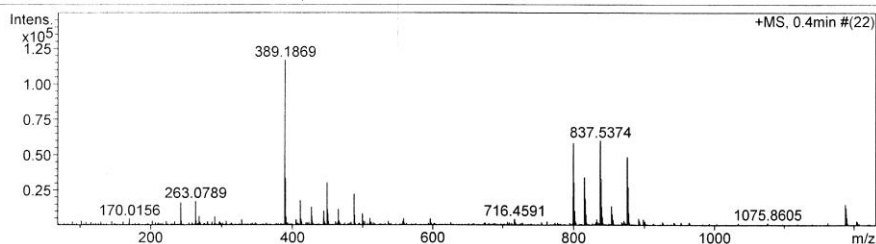
## Mass Spectrum List Report

### Analysis Info

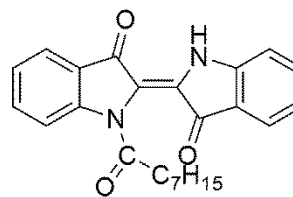
Analysis Name	OSCUAT590405005.d	Acquisition Date	4/5/2016 12:52:48 PM
Method	Tune_low_POS_Natee20130403.m	Operator	Administrator
Sample Name	mono-octaidigo	Instrument	micrOTOF 72

### Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Corrector Fill	50 V
Scan Range	n/a	Capillary Exit	120.0 V	Set Pulsar Pull	337 V
Scan Begin	50 m/z	Hexapole RF	150.0 V	Set Pulsar Push	337 V
Scan End	3000 m/z	Skimmer 1	45.0 V	Set Reflector	1300 V
		Hexapole 1	24.3 V	Set Flight Tube	9000 V
				Set Detector TOF	2295 V



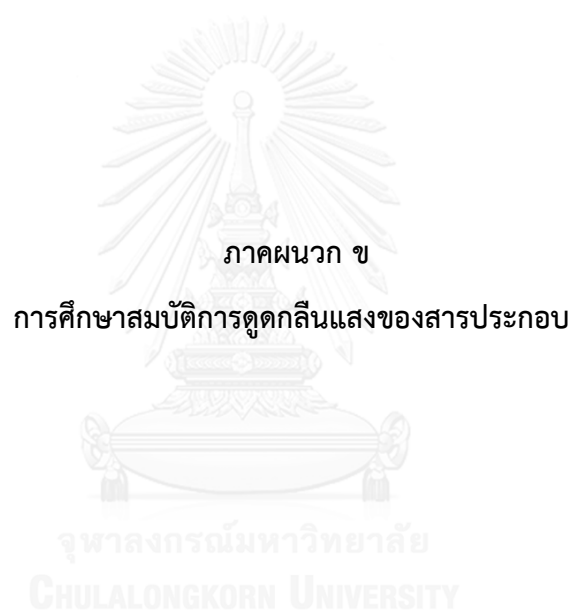
#	m/z	I	I%	S/N	FWHM	Res.
1	242.2806	16253	13.9	60.3	0.0492	4926
2	263.0789	17150	14.7	63.7	0.0570	4613
3	389.1869	116737	100.0	444.8	0.0810	4803
4	390.1903	33151	28.4	125.9	0.0764	5108
5	411.1693	17895	15.3	67.9	0.0821	5008
6	427.1464	13199	11.3	50.1	0.0910	4694
7	427.3785	6961	6.0	26.1	0.0874	4889
8	444.4075	10331	8.8	39.2	0.0861	5160
9	449.3452	30451	26.1	117.1	0.1271	3536
10	450.3419	9092	7.8	34.4	0.1224	3678
11	465.3295	11651	10.0	44.5	0.1060	4390
12	487.4489	22177	19.0	85.8	0.0967	5042
13	488.4512	7528	6.4	28.6	0.0976	5003
14	499.4479	8404	7.2	32.1	0.1013	4928
15	799.3552	58431	50.1	232.2	0.1582	5051
16	800.3596	30422	26.1	120.3	0.1635	4896
17	801.3883	10539	9.0	40.8	0.2175	3684
18	815.3333	34135	29.2	135.8	0.1652	4936
19	816.3357	19127	16.4	75.5	0.1637	4988
20	817.3379	7988	6.8	30.7	0.1959	4172
21	837.5374	60255	51.6	242.7	0.1829	4580
22	838.5427	33159	28.4	133.0	0.1887	4444
23	839.5884	13406	11.5	52.9	0.2412	3481
24	853.5232	13747	11.8	54.6	0.1770	4824
25	854.5271	8006	6.9	31.2	0.1745	4897
26	875.7395	48672	41.7	198.4	0.1716	5102
27	876.7419	27356	23.4	111.0	0.1762	4975
28	877.7465	8844	7.6	34.9	0.1807	4858
29	1187.5343	15096	12.9	75.6	0.2417	4913
30	1188.5380	12503	10.7	62.5	0.2511	4733

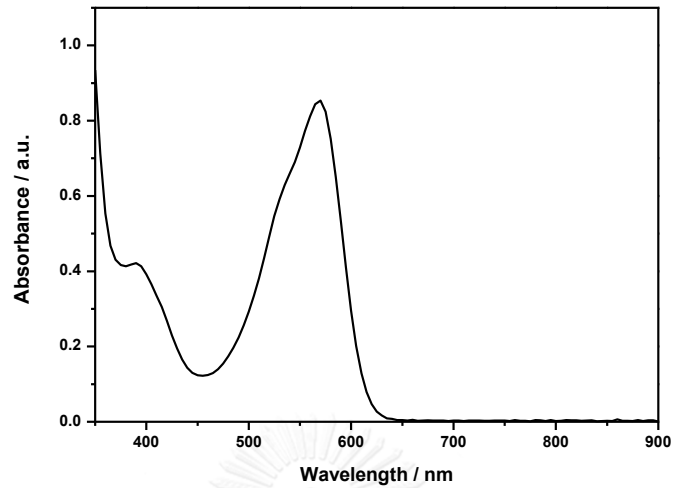


Chemical Formula:  $C_{24}H_{24}N_2O_3$   
 Exact Mass: 388.1787  
 Molecular Weight: 388.4590  
 $[M+H]^+$ : 389.1866

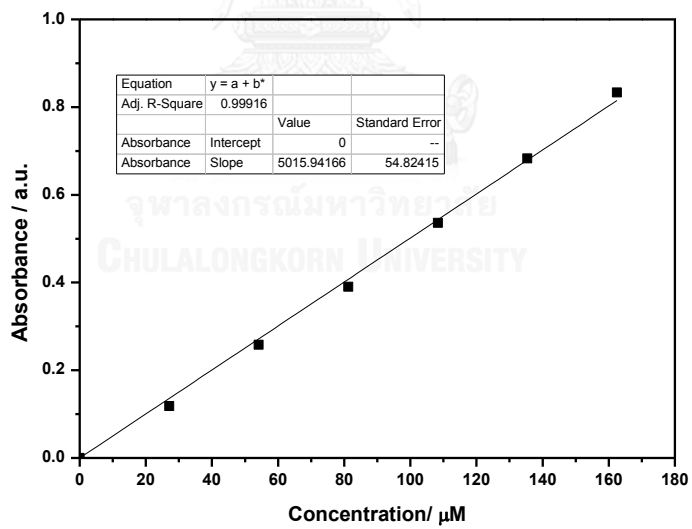
รูปที่ ก.12 HR-ESI แมสสเปกตรัมของ (E)-1-ออกตะโนอิล-[2,2'-ไบอินโดลินิลลิดีน]-3,3'-ไดโอน

(สารประกอบ 4)



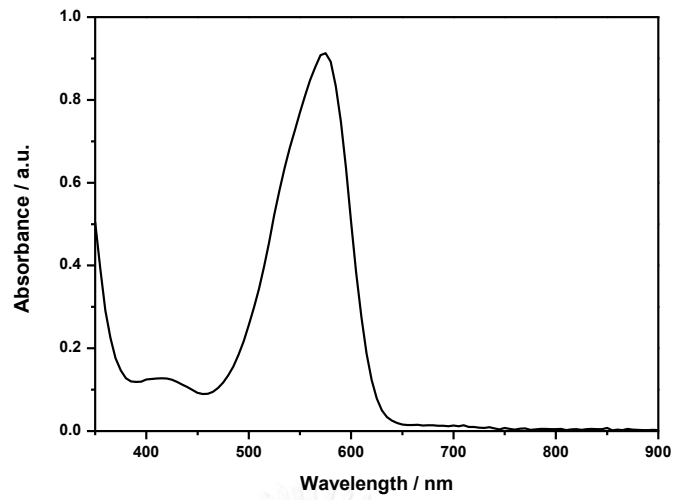


รูปที่ ข.1 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 1 ในโทลูอีน

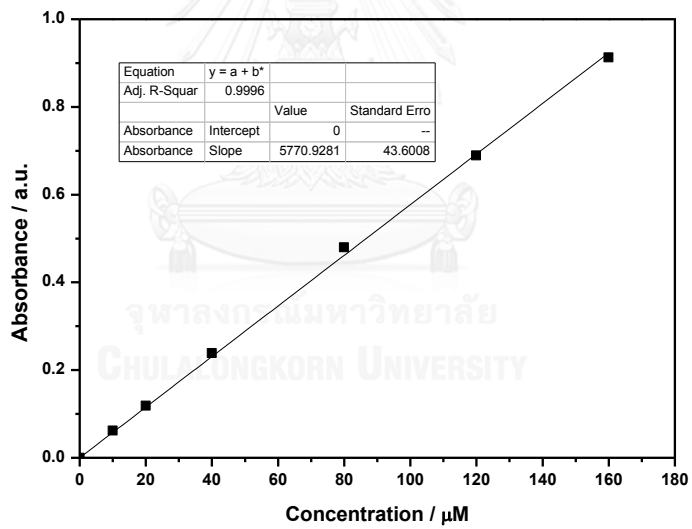


รูปที่ ข.2 กราฟมาตรฐานของสารประกอบ 1 ในโทลูอีน

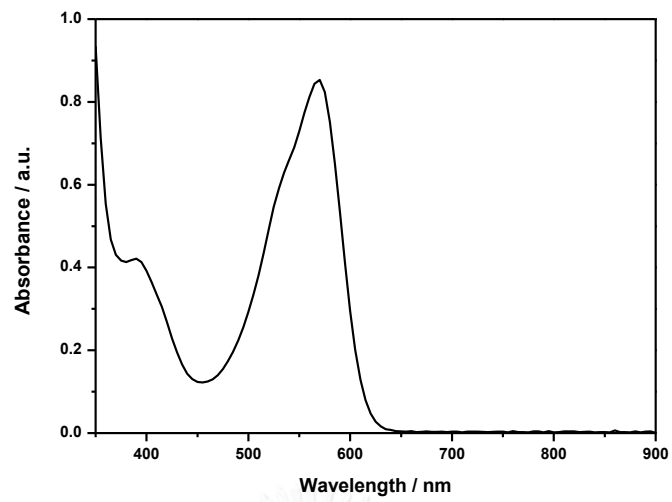




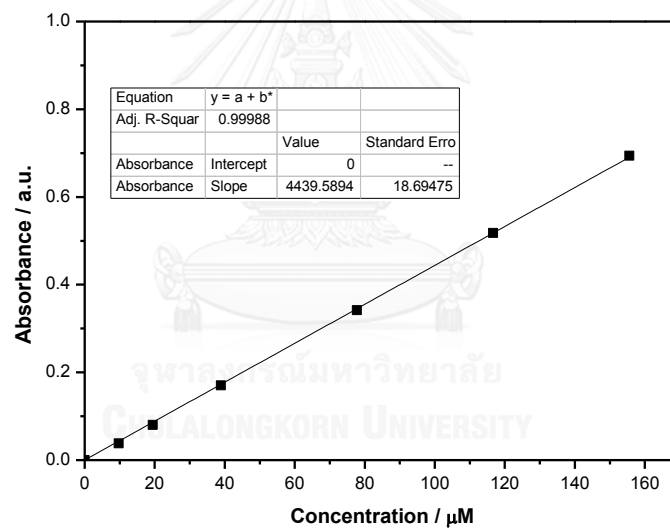
รูปที่ ข.3 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 2 ในโทลูอีน



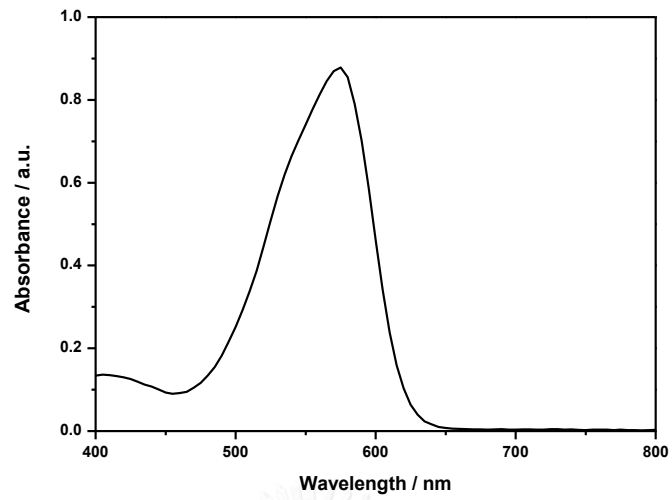
รูปที่ ข.4 กราฟมาตรฐานของสารประกอบ 2 ในโทลูอีน



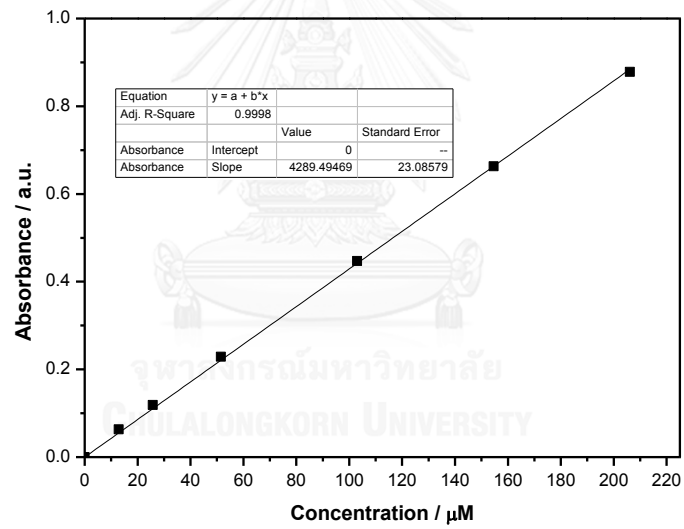
รูปที่ ข.5 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 3 ในโทลูอีน



รูปที่ ข.6 กราฟมาตรฐานของสารประกอบ 3 ในโทลูอีน



รูปที่ ข.7 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 4 ในโทลูอิน



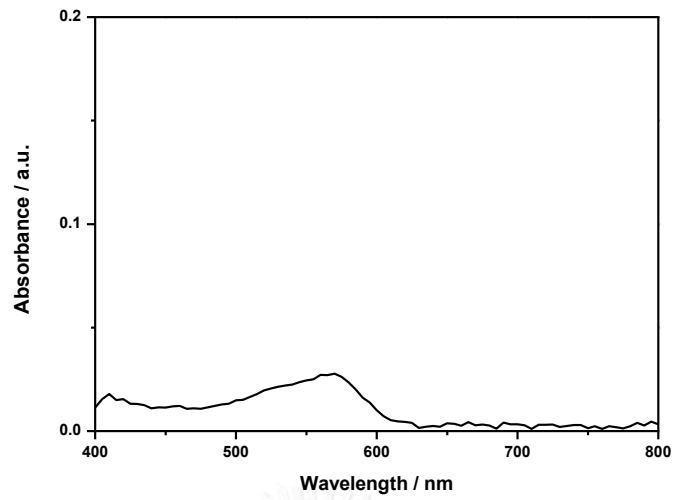
รูปที่ ข.8 กราฟมาตรฐานของสารประกอบ 4 ในโทลูอิน



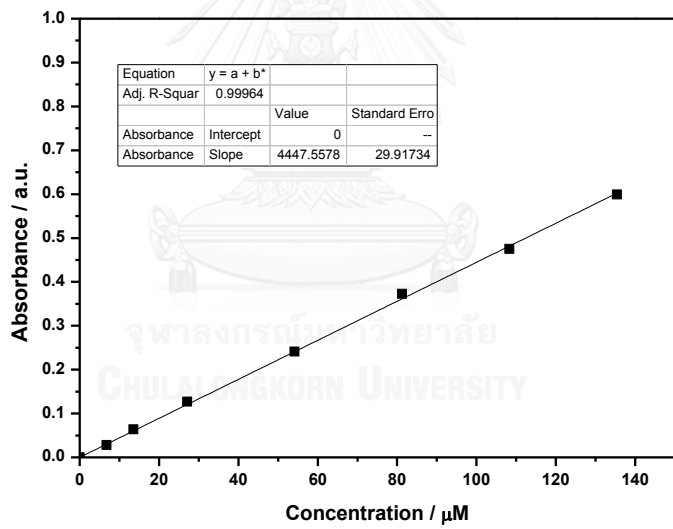
ภาคผนวก ค

การประยุกต์ใช้สารประกอบเป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันเชื้อเพลิง

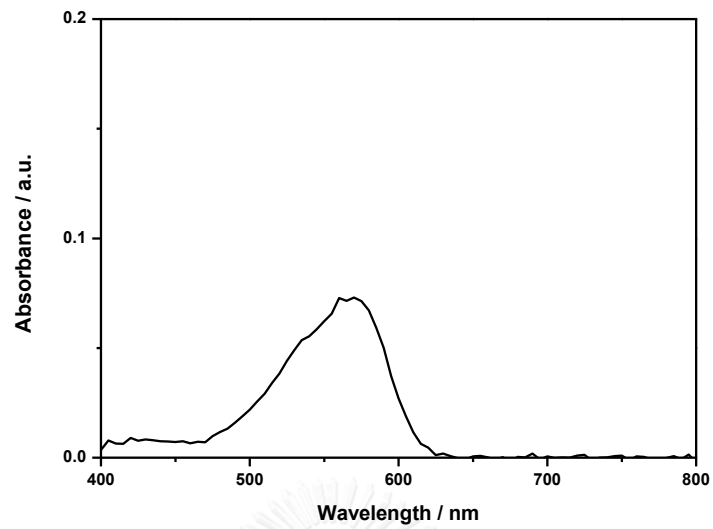
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY



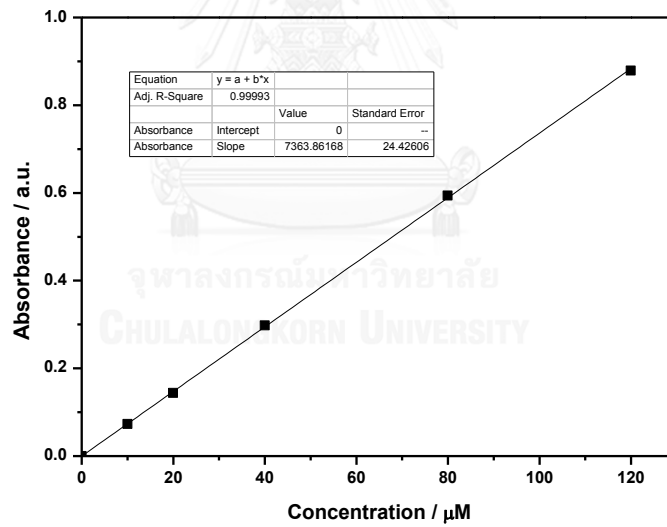
รูปที่ ค.1 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 1 ในน้ำมันดีเซล



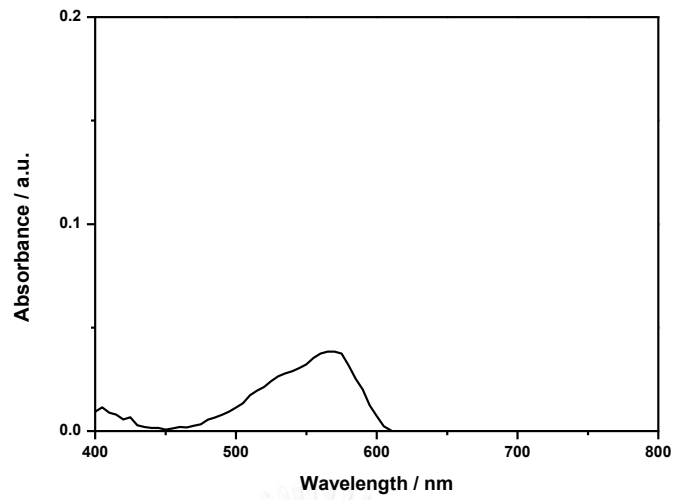
รูปที่ ค.2 กราฟมาตรฐานของสารประกอบ 1 ในน้ำมันดีเซล



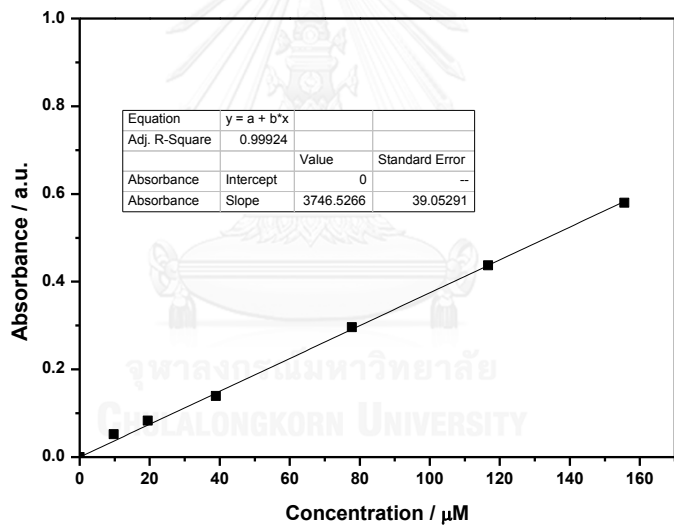
รูปที่ ค.3 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 2 ในน้ำมันดีเซล



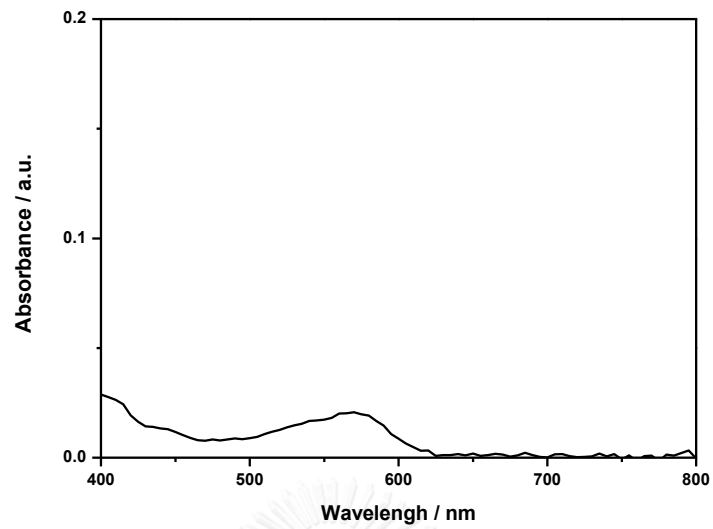
รูปที่ ค.4 กราฟมาตรฐานของสารประกอบ 2 ในน้ำมันดีเซล



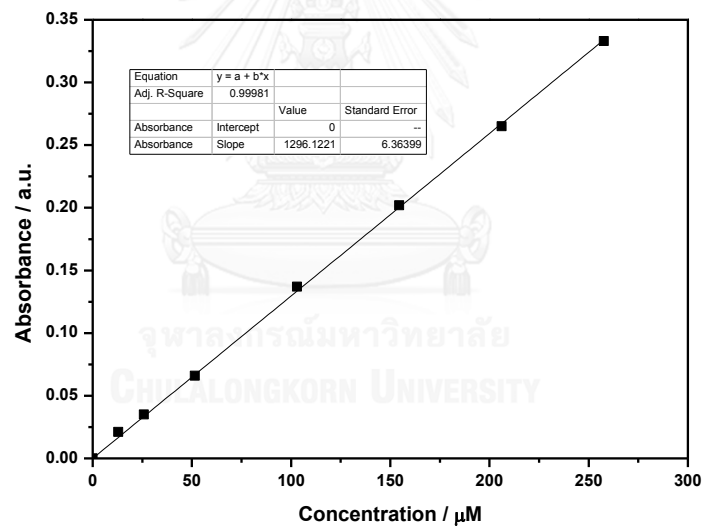
รูปที่ ค.5 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 3 ในน้ำมันดีเซล



รูปที่ ค.6 กราฟมาตรฐานของสารประกอบ 3 ในน้ำมันดีเซล

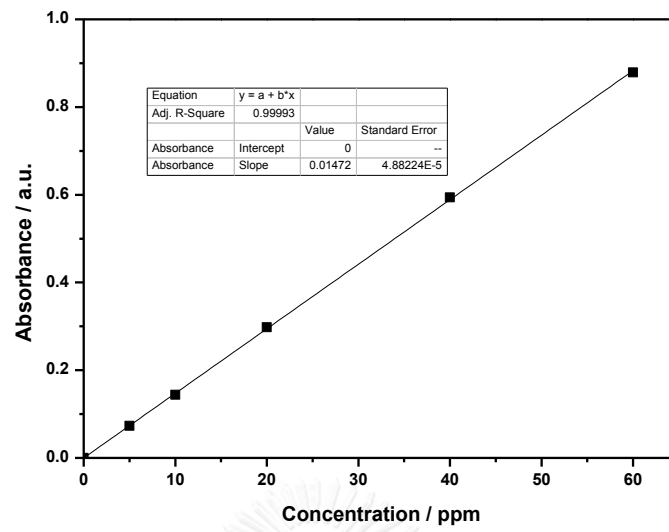


รูปที่ ค.7 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 4 ในน้ำมันดีเซล



รูปที่ ค.8 กราฟมาตรฐานของสารประกอบ 4 ในน้ำมันดีเซล





รูปที่ ค.9 กราฟมาตรฐานของสารประกอบ 2 ในน้ำมันดีเซล ในหน่วย ppm



**PTT PUBLIC COMPANY LIMITED**  
 QUALITY ANALYSIS DEPARTMENT, SUPPLY AND TERMINAL OPERATIONS, OIL BUSINESS  
 555 ARDNARONG RD. KLONGTOEY, BANGKOK 10260, THAILAND  
 TEL. +66(0)2239-7148 FAX. +66(0)2239-7149 WWW.PTTPLC.COM

Page 1 of 1

### Certificate of Analysis

#### Product : Diesel (1)

**Certificate No.** : T-15/26046  
**Sample Lab No.** : OP-HSD-1513476  
**Customer/Supplier** : ศูนย์บริการวิชาการแห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
 254 อาคารวิจัยจุฬาฯ ถนนพญาไท แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330  
**Sample Location** : บิมน้ำมัน  
**Batch No.** : -  
**Product Source** : -

**Received Date** : 08 Jun 2015  
**Date of Test** : 08 Jun 2015  
**Date of Sampling** : 04 Jun 2015  
**Sample Condition** : Normal

Test Item	Test Method	Limit	Result
1. API Gravity @60 °F, °API	ASTM D 4052-11	-	38.1
2. Specific Gravity 15.6/15.6°C	ASTM D 4052-11	-	0.8343
3. Calculated Cetane Index	ASTM D 976-06	-	55.63
4. Kinematic Viscosity at 40°C, mm <sup>2</sup> /s	ASTM D 445-12	-	3.068
5. Pour Point, °C	In-house method based on ASTM D 5950-12	-	-3
6. Flash Point (P.M.), °C	ASTM D 93-12	-	56.0
7. Total Sulfur Content, mg/kg	ASTM D 5453-12	-	44
8. Distillation :Initial Boiling Point, °C	ASTM D 86-11b	-	171.7
9. Distillation :10 %vol. Recovered, °C	ASTM D 86-11b	-	214.9
10. Distillation :50 %vol. Recovered, °C	ASTM D 86-11b	-	281.8
11. Distillation :90 %vol. Recovered, °C	ASTM D 86-11b	-	346.9
12. ASTM Color	ASTM D 1500-07	-	1.0

Approved by :

( Yanyong Permyanwatana )

Position Title :

Team Leader

Date of Issue :

18 Nov 2015

(This certificate relates only to the sample tested. Reproduction of it or any of its constituent part is not permitted without the consent of Vice President, Quality Analysis Department.)

รูปที่ ค.10 สมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซล

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
 CHULALONGKORN UNIVERSITY



**PTT PUBLIC COMPANY LIMITED**  
 QUALITY ANALYSIS DEPARTMENT, SUPPLY AND TERMINAL OPERATIONS, OIL BUSINESS  
 555 ARDNARONG RD., KLONGTOEY, BANGKOK 10260, THAILAND  
 TEL. +66(0)2239-7148 FAX. +66(0)2239-7149 WWW.PTTPLC.COM

Page 1 of 1

### Certificate of Analysis

#### Product : Diesel (3)

**Certificate No.** : T-15/26048  
**Sample Lab No.** : OP-HSD-1513478  
**Customer/Supplier** : ศูนย์บริการวิชาการแห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
 254 อาคารวิจัยจุฬาฯ ถนนพญาไท แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330  
**Sample Location** : บิมน้ำมัน  
**Batch No.** : -  
**Product Source** : -

**Received Date** : 08 Jun 2015  
**Date of Test** : 08 Jun 2015  
**Date of Sampling** : 04 Jun 2015  
**Sample Condition** : Normal

Test Item	Test Method	Limit	Result
1. API Gravity @60 °F,°API	ASTM D 4052-11	-	38.1
2. Specific Gravity 15.6/15.6°C	ASTM D 4052-11	-	0.8344
3. Calculated Cetane Index	ASTM D 976-06	-	55.44
4. Kinematic Viscosity at 40°C,mm2/s	ASTM D 445-12	-	3.083
5. Pour Point,°C	In-house method based on ASTM D 5950-12	-	-3
6. Flash Point (P.M.),°C	ASTM D 93-12	-	64.0
7. Total Sulfur Content,mg/kg	ASTM D 5453-12	-	41
8. Distillation :Initial Boiling Point,°C	ASTM D 86-11b	-	171.7
9. Distillation :10 %vol. Recovered,°C	ASTM D 86-11b	-	214.6
10. Distillation :50 %vol. Recovered,°C	ASTM D 86-11b	-	281.0
11. Distillation :90 %vol. Recovered,°C	ASTM D 86-11b	-	344.7
12. ASTM Color	ASTM D 1500-07	-	L1.5

Approved by :

( Yanyong Permyanwatana )  
 Team Leader

Position Title :

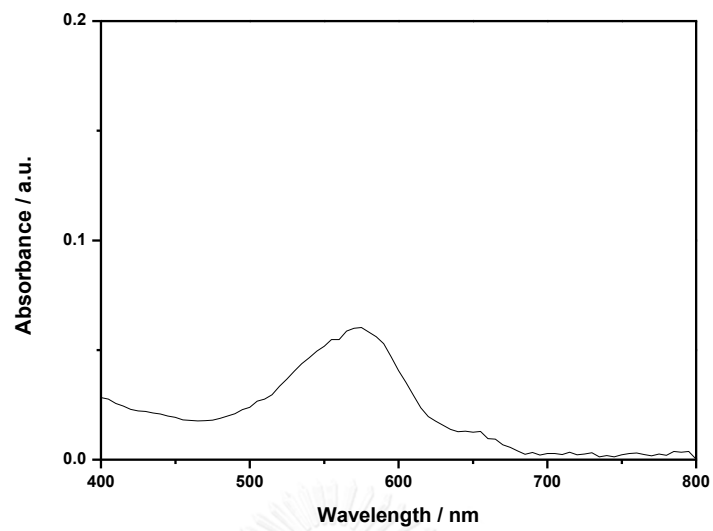
Date of Issue :

18 Nov 2015

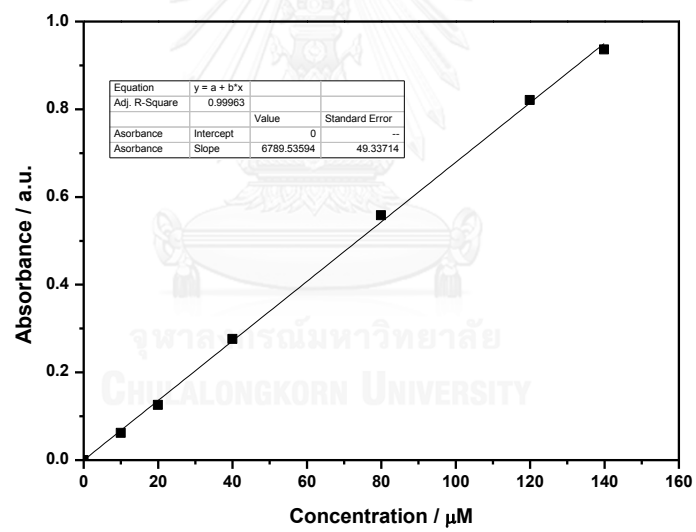
(This certificate relates only to the sample tested. Reproduction of it or any of its constituent part is not permitted without the consent of Vice President, Quality Analysis Department.)

รูปที่ ค.11 สมบัติทางกายภาพของน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสารประกอบ 2 ที่ความเข้มข้น 5 ppm

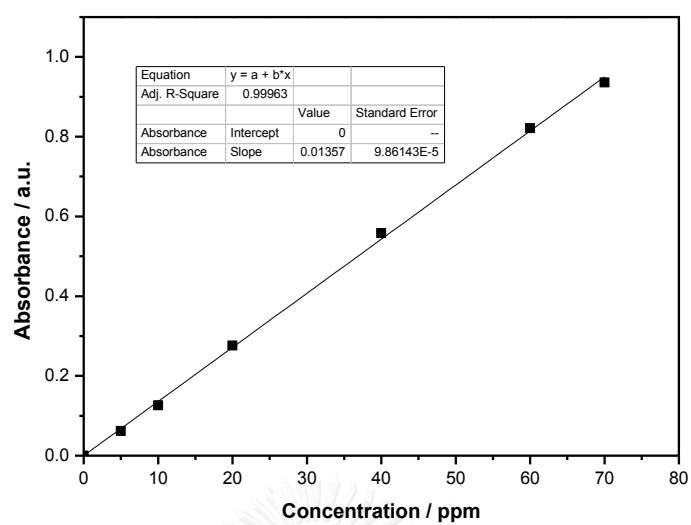
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ ค.12 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91



รูปที่ ค.13 กราฟมาตรฐานของสารประกอบ 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91



รูปที่ ค.14 กราฟมาตรฐานของสารประกอบ 2 ในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 ในหน่วย ppm



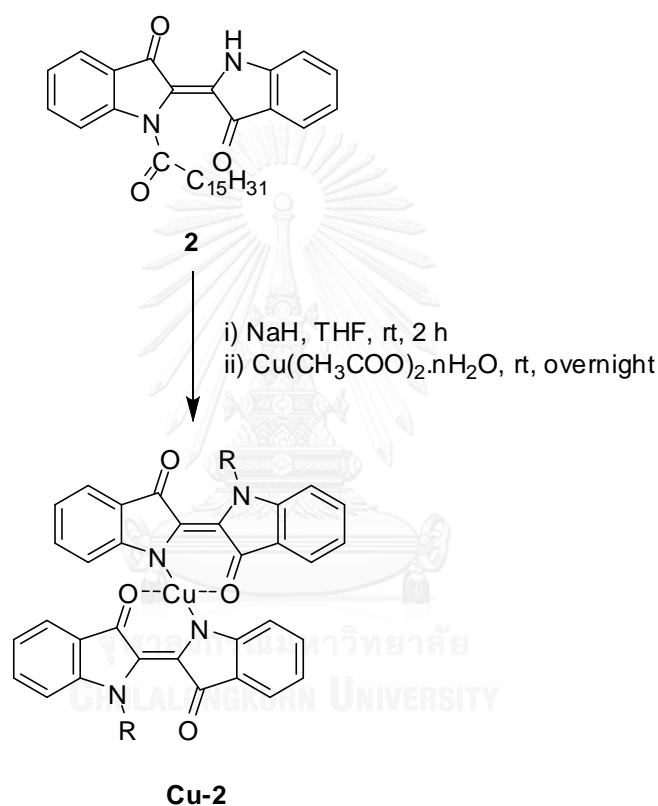
ภาคผนวก ง

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสารประกอบ 2 กับคอปเปอร์ (II)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

### การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสารประกอบ 2 กับคอปเปอร์ (II)

จากงานวิจัยของรายงานโดย Beck และคณะ [25] พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างอินดิโกโลหะทรานซิชันมีค่า  $\epsilon$  มากกว่าอินดิโกที่เป็นลิแกนด์ ผู้ทำงานวิจัยสนใจที่จะสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสารประกอบ 2 กับ คอปเปอร์ (II) โดยสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสารประกอบ 2 กับ  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  สังเคราะห์จากวิธีการสังเคราะห์ที่รายงานโดย Beck และคณะ [25] ดังแสดงในแผนภาพที่ ง.1



#### แผนภาพที่ ง.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสารประกอบ 2 กับคอปเปอร์ (II)

สารละลายสารประกอบ 2 (0.012 กรัม, 0.024 มิลลิโมล) ในเททระไฮโดรฟูแรน (15 มิลลิลิตร) ถูกนำมาทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮไดรด์ (0.001 กรัม, 0.048 มิลลิโมล) ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามด้วยการเติม  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (0.024 กรัม, 0.12 มิลลิโมล) ลงในสารละลายผสม และการกวนสารละลายผสมที่อุณหภูมิห้องข้ามคืน จากการตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิคทินแลร์โครมาโทกราฟี (Thin layer chromatography, TLC) และเทคนิคแมสสเปกโตรเมทรี ไม่พบการเกิดขึ้นของผลิตภัณฑ์ที่คาดหวัง

จากการตรวจสอบปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TLC พบว่าพบจุดสารที่สอดคล้องกับอินดิโก โดยไม่พบจุดของสารประกอบ 2 หรือผลิตภัณฑ์อื่นอีก และเมื่อทดสอบด้วยเทคนิคแมสสเปกโตรเมตรี ไม่พบแมสสเปกตรัมของสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งเป็นไปได้ว่าสารประกอบ 2 อาจเกิดการสลายตัวไปเป็นอินดิโก และไม่สามารถสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนที่ต้องการได้ ทั้งนี้อาจเป็นเพราะสายโซ่ของสารประกอบ 2 มีความเกะกะ ทำให้ไม่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ได้ และไฮโดรด์ที่เติมลงไปอาจนำมาสู่การแตกออกของพันธะเอไมด์ของสารประกอบ 2 ได้





### ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวประพิณพร พงศ์มณีรัตน์ เกิดวันที่ 6 กรกฎาคม 2534 ที่จังหวัด กรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร และในปีการศึกษา 2556 ได้เข้าศึกษาต่อหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

