19/0249/48

การเกิดปฏิกิริยาเคมีในสารละลายไมเซลล์

*พรเพ็ญ วีระวัฒกานนท์**

บทคัดย่อ

สารลดแรงตึงผิวเป็นสารที่มีประโยชน์และถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางทั้งในทางเภสัชกรรม อาหาร และเครื่องสำอาง เมื่อละลายสารลดแรงตึงผิวในน้ำที่ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวสูงกว่าความเข้มข้นค่าหนึ่ง ซึ่งเรียกว่าความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์ (critical micelle concentration) โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวสามารถจับเป็นกลุ่มทรงกลมเรียกว่าไมเซลล์ การเกิดปฏิกิริยาในสารละลายที่มีไมเซลล์พบว่ามีกลไกที่แตกต่างไปจากการเกิดปฏิกิริยาในตัวกลางที่ปราศจากไมเซลล์ โดยการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้คาดว่าเกิดจากอันตรกิริยาของไฟฟ้าสถิตย์ และอันตรกิริยาของภาวะไม่ชอบน้ำ การเกิดอันตรกิริยาเหล่านี้มีผลต่อการเกิดความเข้มข้นเฉพาะที่ของสารตั้งต้น และสภาวะแวดล้อมจุลภาคขึ้นในโครงสร้างของไมเซลล์ซึ่งสารในปฏิกิริยาสามารถกระจายตัวเข้าไปได้ โดยในสภาวะแวดล้อมจุลภาคนี้มีสภาพขั้วต่างไปจากสารละลายที่ปราศจากไมเซลล์ อิทธิพลของสารละลายไมเซลล์สามารถให้ผลเร่งหรือยับยั้งปฏิกิริยานั้นทั้งนี้ขึ้นกับคุณสมบัติของสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ สารตั้งต้นในปฏิกิริยา และสารอื่นที่เติมลงในระบบ

คำสำคัญ: ปฏิกิริยา, ไมเซลล์, สารลดแรงตึงผิว

*ติดต่อได้ที่ ภาควิชาเภสัชกรรม คณะเภสัชศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ถนนพญาไท ปทุมวัน กรุงเทพมหานคร 10330, โทรศัพท์ 0 2218 8397

CHEMICAL REACTIONS IN MICELLAR SOLUTIONS

*Pornpen Werawatganone**

Abstract

Surfactants are among the most versatile compounds and are widely utilized in pharmaceutical, food, and cosmetic products. In aqueous media and at concentrations higher than a certain concentration, the surfactant molecules aggregate into clusters, known as micelles. The concentration at which the micelles first become detectable is the critical micelle concentration, CMC. Kinetics of some reactions in micellar media are found to be different from those of the reactions in systems without micelles. Effects of micelles on the reactions can be attributed to electrostatic and hydrophobic interactions. The interactions cause changes in reaction kinetics through the following aspects: the localized concentration of reactants and the structure, polarity, and hydrophobicity of microenvironment in micelles. The influence of micellar systems can be either catalytic or inhibit effects. These effects depend on surfactant, substrate, and additive properties in the system.

Key words: Reaction, Micelle, Surfactant

*To whom correspondence should be addressed. Pharmacy Department, Faculty of Pharmaceutical Sciences, Chulalongkorn University, Phyathai Road, Pathumwan Bangkok 10330, Tel: 0 2218 8397

Review Article

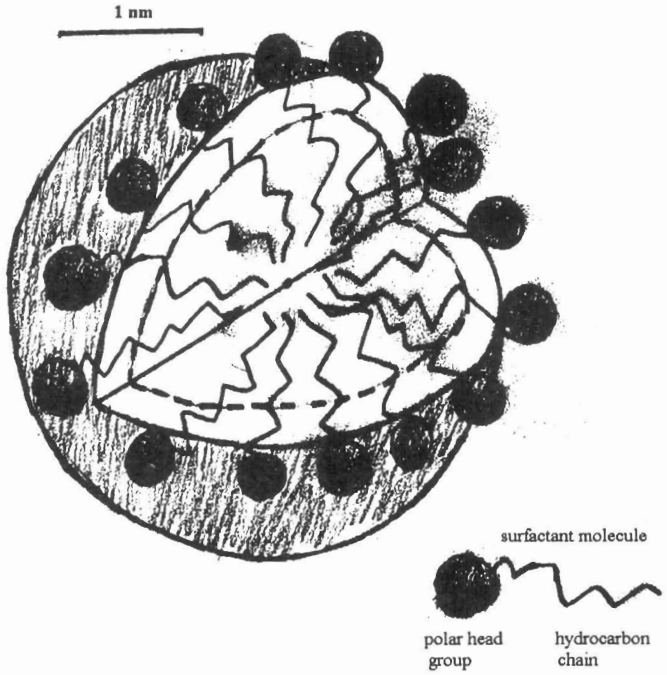
สารลดแรงตึงผิวและการเกิดไมเซลล์

สารลดแรงตึงผิวได้ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางทั้งทางอาหารยา และเครื่องสำอาง สารลดแรงตึงผิวนั้นจะเป็นโมเลกุลที่ประกอบด้วย 2 ส่วน คือ 1) ส่วนที่ไม่มีขั้วซึ่งจะเป็นสายโซ่ของไฮโดรคาร์บอน และ 2) ส่วนที่มีขั้ว ส่วนที่มีขั้วนี้อาจมีประจุหรือไม่ก็ได้ เมื่อละลายสารลดแรงตึงผิวในน้ำ ส่วนที่ไม่มีขั้วนี้เกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลของน้ำได้น้อย ขณะที่ส่วนที่มีขั้วของสารลดแรงตึงผิวสามารถยึดเหนี่ยวได้ดีกับโมเลกุลของน้ำ

สารลดแรงตึงผิวสามารถแบ่งเป็น 4 ชนิดได้ตามสภาพขั้วของโมเลกุล[1]

1) สารลดแรงตึงผิวประจุบวก (Cationic surfactant)
2) สารลดแรงตึงผิวประจุลบ (Anionic surfactant)
3) สารลดแรงตึงผิวประจุขั้วคู่ (Zwitterionic surfactant)
4) สารลดแรงตึงผิวไม่มีประจุ (Nonionic surfactant)

สารละลายเจือจางของสารลดแรงตึงผิวในน้ำ โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะเป็นโมเลกุลเดี่ยว ๆที่ผิวประจันระหว่างอากาศและน้ำโดยหันส่วนที่มีขั้วของโมเลกุลเข้าไปในวัฏภาคน้ำและส่วนที่ไม่มีขั้วของโมเลกุลเข้าไปในวัฏภาคอากาศ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะเริ่มจับกันเองเป็นกลุ่มเรียกว่าไมเซลล์ โดยส่วนที่ไม่มีขั้วของโมเลกุลหันเข้าหากันเองแล้วหันส่วนที่มีขั้วเข้าสู่วัฏภาคน้ำดังแสดงในรูปที่ 1



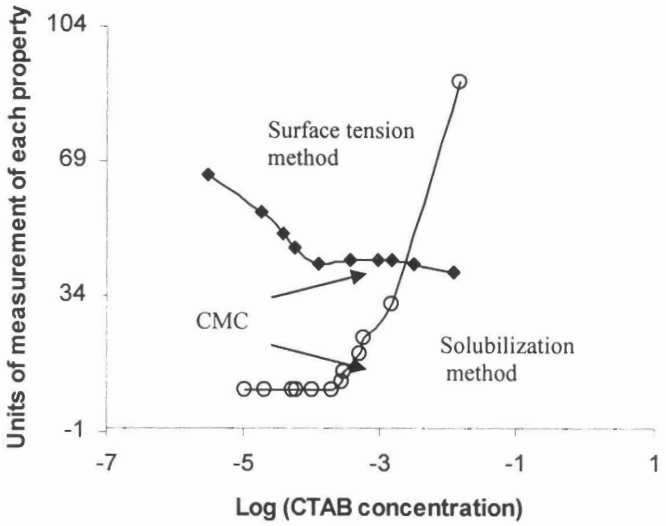
รูปที่ 1 แสดงการจับกันของโมเลกุลสารลดแรงตึงผิวเป็นรูปทรงกลม

ตารางที่ 1 แสดงตัวอย่างค่าความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์และจำนวนโมเลกุลของการรวมกลุ่มจากสารลดแรงตึงผิวในกลุ่มต่าง ๆ[2]

สารลดแรงตึงผิว	ความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์ (CMC), M	อุณหภูมิ (°C)	จำนวนโมเลกุลของการรวมกลุ่ม (N)
สารลดแรงตึงผิวประจุบวก			
Cecylammonium bromide	$5.0x10^{-3}$	25	1100
Decyltrimethyl ammonium bromide	$6.5x10^{-2}$	25	48
Dodecylammonium chloride	$1.5x10^{-2}$	25	55.5
Dodecyltrimethyammonium bromide	$1.5x10^{-2}$	25	50
สารลดแรงตึงผิวประจุลบ			
Sodium decyl sulfate	$3.3x10^{-2}$	25	50
Sodium decyl sulfonate	$4.4x10^{-2}$	30	40
Sodium dodecanoate	$2.4x10^{-2}$	25	56 (in 0.013 M KBr)
Sodium dodecyl sulfate	$8.1x10^{-3}$	25	62
สารลดแรงตึงผิวประจุขั้วคู่			
Dedecyldimethylammoniopropane carboxylate	$5.3x10^{-3}$	30	N/A*
N-Dodecyl-N, N-dimethylglycine	$1.8x10^{-3}$	23	N/A*
C-Dodecyl-N, N-dimethylglycine	$1.3x10^{-3}$	27	N/A*
สารลดแรงตึงผิวไม่มีประจุ			
Polyoxyethylene(6)octanol	$9.9x10^{-3}$	25	32
Polyoxyethylene(6)decanol	$9.0x10^{-4}$	25	73
Polyoxyethylene(12)hexadecanol	$2.3x10^{-6}$	25	150
Pomyoxyethylene(20)sorbitan monooleate (tween 80, Polysorbate 80)	$1.3x10^{-3}$ (g/dliter)	25	N/A*

* N/A ไม่พบรายงาน

ความเข้มข้นที่สารลดแรงตึงผิวเริ่มจับกันเป็นไมเซลล์นี้เรียกว่า ความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์ (Critical micelle concentration) พบว่าสารลดแรงตึงผิวส่วนใหญ่ที่มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนเป็นส่วนของโครงสร้างที่ไม่มีขั้วในโมเลกุลมักมีความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์อยู่ในช่วง 10^{-4}-10^{-2} โมลาร์[1] ดังแสดงตัวอย่างในตารางที่ 1 สำหรับการหาค่าความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์นั้นสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การวัดแรงตึงผิว การใช้ความสามารถของสารลดแรงตึงผิวในการเพิ่มการละลาย และการนำไฟฟ้า เป็นต้น ค่าความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์จากวิธีวัดที่แตกต่างกันจะได้ค่าที่ต่างกันเล็กน้อยดังแสดงในรูปที่ 2



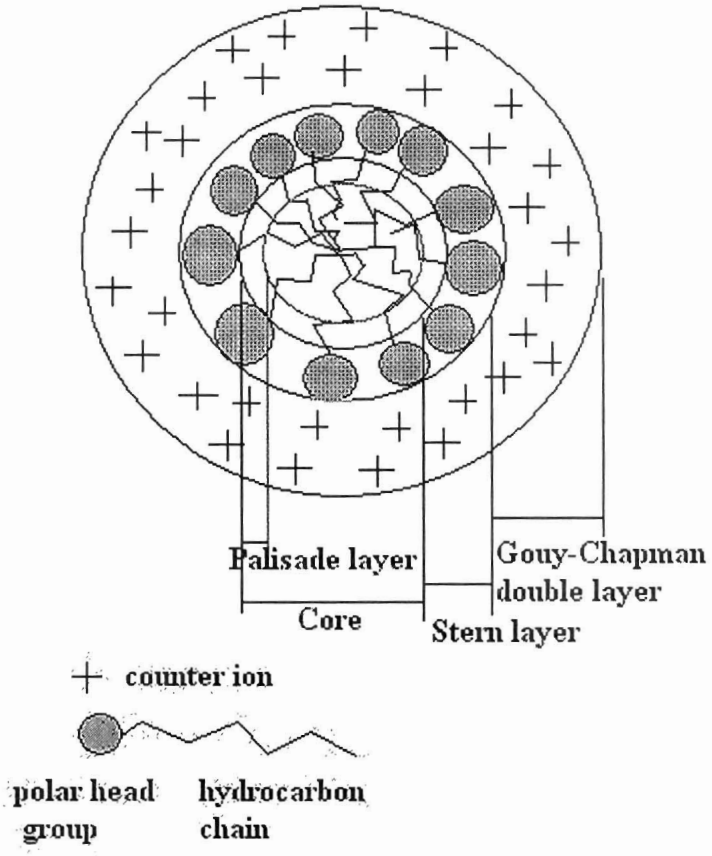
รูปที่ 2 การหาความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์โดยการวัดแรงตึงผิว และการเพิ่มการละลายโดยสารลดแรงตึงผิว

โครงสร้างและรูปร่างของไมเซลล์

โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะจับกันอยู่ในรูปของไมเซลล์เมื่อสารลดแรงตึงผิวมีความเข้มข้นเท่ากับหรือสูงกว่าความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์ ไมเซลล์เป็นสภาวะที่อยู่ในสมดุลย์ระหว่างการอยู่เป็นโมเลกุลเดี่ยว ๆ และการจับเป็นกลุ่มของโมเลกุลสารลดแรงตึงผิว มีรายงานว่าแต่ละโมเลกุลของ Sodium lauryl sulfate ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวประจุลบจะอยู่เป็นองค์ประกอบของไมเซลล์นาน 10^{-5} วินาที แล้วเปลี่ยนเป็นรูปโมเลกุลอิสระก่อนเปลี่ยนกลับมาอยู่ในรูปของไมเซลล์อีก โดยแต่ละไมเซลล์มีค่าครึ่งชีวิต 10^{-3} วินาที[3] ผิวของไมเซลล์จะมีประจุเช่นเดียวกับประจุของสารลดแรงตึงผิวที่จับกันเป็นไมเซลล์ โครงสร้างของไมเซลล์ที่มีประจุมักมีลักษณะเป็นทรงกลมซึ่งสามารถแบ่งโครงสร้างนี้เป็นชั้นต่าง ๆได้ตามสภาพขั้วของชั้นนั้น ๆ ประกอบด้วยส่วนชั้นในของทรงกลมที่ไม่มีขั้วเป็นบริเวณของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน สารไม่มีขั้วที่ไม่ละลายในน้ำหลายชนิดสามารถมาละลายอยู่ในบริเวณนี้ของไมเซลล์ บริเวณที่ไม่มีขั้วนี้หุ้มด้วยบริเวณของชั้นที่มีขั้ว โดยบริเวณที่มีสภาพขั้วนี้สามารถแบ่งได้เป็นชั้นต่าง ๆคือ Stern layer, Gouy-Chapman layer โครงสร้างไมเซลล์แสดงในรูปที่ 3 ปริมาณโมเลกุลของน้ำที่ปรากฏในโครงสร้างไมเซลล์จะลดลงเรื่อย ๆจากผิวนอกของไมเซลล์เข้าสู่ปริเวณชั้นในทรงกลม ในส่วนแกนกลางของไมเซลล์จะไม่พบโมเลกุลของน้ำเลย โดยมีรายงานว่าแกนกลางนี้มีค่า Dielectric constant ประมาณ 2.1[4] สำหรับบริเวณผิวนอกของไมเซลล์ที่ยังมีโมเลกุลของน้ำแทรกตัวอยู่มีชื่อเฉพาะเรียกว่า Palisade layer

การตรวจสอบคุณสมบัติทางกายภาพของไมเซลล์ เช่น จำนวนโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวในแต่ละไมเซลล์ (Aggregation number, N) ดังตัวอย่างในตารางที่ 1 ขนาด และรูปร่างของ

ไมเซลล์สามารถตรวจสอบได้โดยใช้หลายเทคนิคร่วมกัน ได้แก่ Light scattering fluorescence[5], Ultracentrifugation, Neutron specula reflection[6], Fourier transform-infrared (FTIR)[7], X-ray diffraction spectroscopy[8], Dye solubilization[9] และ Monte Carlo calculations[10].



รูปที่ 3 รูปจำลองสองมิติแสดงบริเวณชั้นต่าง ๆของไมเซลล์

ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดไมเซลล์

พบว่าการเกิดไมเซลล์นั้นขึ้นกับคุณสมบัติของสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ในการเตรียม สารลดแรงตึงผิวที่มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนยาวเอื้อต่อการเกิดไมเซลล์เมื่อเทียบกับสารที่มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนสั้นโดยสังเกตจากสารลดแรงตึงผิวที่มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนยาวมีค่าความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์ที่ต่ำกว่าพวกที่มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนสั้น[11] ดังตัวอย่างในตารางที่ 1 การเติมเกลือลงในสารละลายของสารลดแรงตึงผิวมีผลทำให้ความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์ต่ำลง ซึ่งแสดงว่าระบบมีการเกิดไมเซลล์ได้ดีขึ้นทั้งนี้เนื่องจากเกลือช่วยลดแรงผลักกันระหว่างประจุของส่วนที่มีขั้วบนโมเลกุลสารลดแรงตึงผิวทำให้จับกันเป็นไมเซลล์ได้ดีขึ้น และจำนวนโมเลกุลสารลดแรงตึงผิวที่จับกันในแต่ละไมเซลล์เพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของเกลือที่เติมลงไป[1]

ส่วนการเติมแอลกอฮอล์ที่มีโมเลกุลขนาดเล็กทำให้ค่าความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์สูงขึ้นเนื่องจากแอลกอฮอล์ไปลดพันธะไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic bonding) แต่ถ้าเติมแอลกอฮอล์ที่มีโมเลกุลยาว (Long chain alcohol) จะทำให้ความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์ลดลง[4] นอกจากนี้อุณหภูมิ ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ และโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวมีผลต่อลักษณะรูปร่าง และจำนวนโมเลกุลสารลดแรงตึงผิวในแต่ละไมเซลล์ด้วย โดยรูปร่างของไมเซลล์สามารถเปลี่ยนจากทรงกลมไปเป็นทรงรี หรือทรงกระบอก เป็นต้น

การเกิดปฏิกิริยาในระบบไมเซลล์

การศึกษาการเกิดปฏิกิริยาในระบบที่มีไมเซลล์เป็นตัวกลางนั้นได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง เนื่องจากปฏกริยาที่เกิดในระบบไมเซลล์นี้สามารถมีผลในการยับยั้งปฏิกิริยา หรือให้ผลในการเร่งปฏิกิริยา เมื่อเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาเดียวกันในตัวกลางที่ไม่มีไมเซลล์ ทั้งนี้ขึ้นกับคุณสมบัติของสารที่เกิดปฏิกิริยาและคุณสมบัติของไมเซลล์

กลไกการเร่งหรือยับยั้งปฏิกิริยาในระบบไมเซลล์

การเกิดปฏิกิริยาในระบบไมเซลล์สามารถอธิบายโดยใช้หลักการวัฏภาคสมมติ (Pseudophase model) อิทธิพลของไมเซลล์ต่อการเกิดปฏิกิริยาเป็นผลจากอันตรกิริยาที่เป็น ไฟฟ้าสถิตย์ (Electrostatic) และ ภาวะไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) โดยอันตรกิริยาเหล่านี้ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงการกระจายตัวของโมเลกุลสารตั้งต้นระหว่างวัฏภาคตัวกลางและวัฏภาคไมเซลล์ การกระจายของสารตั้งต้นนี้จะอยู่ในสมดุลย์ระหว่างวัฏภาคทั้งสอง ในกรณีที่ระบบมีผลเร่งปฏิกิริยาโมเลกุลสารตั้งต้นกระจายเข้าไปอยู่ในวัฏภาคไมเซลล์มากกว่าวัฏภาคตัวกลางทำให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นในวัฏภาคไมเซลล์สูง พบว่าความเข้มข้นที่สูงของสารตั้งต้นในวัฏภาคตัวกลางเป็นปัจจัยหลักที่ทำให้ปฏิกริยาที่เกิดในตัวกลางที่เป็นไมเซลล์นั้นเร็วกว่าปฏิกิริยาที่เตรียมในระบบที่ปราศจากไมเซลล์[12] โดยเฉพาะอย่างยิ่งในปฏิกิริยาที่เกิดจากสารตั้งต้นสองโมเลกุล (Bimolecular reaction) การเกิดอันตรกิริยาระหว่างสารตั้งต้นทั้งสองกับไมเซลล์เพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นในวัฏภาคไมเซลล์ ซึ่งมีผลให้โอกาสของการชนกันของโมเลกุลสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้นหรือมีผลเร่งปฏิกิริยา ดังที่พบในการสลายตัวของ 4-Nitrophenyl diphenyl phosphate[13] และ α-Naphthyl acetate[14] ด้วย Iodosobenzoate การเกิดออกซิเดชัน ของ Aminoalcohols โดย N-Bromosuccinimide[15] ใน ไมเซลล์ Hexadecyltrimethylammonium bromide ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวประจุบวก

แต่ถ้าโมเลกุลของสารตั้งต้นเกิดอันตรกิริยากับไมเซลล์แล้วโมเลกุลสารตั้งต้นตัวหนึ่งถูกจับเข้าไปอยู่ในวัฏภาคไมเซลล์ ขณะที่โมเลกุลสารตั้งต้นอีกตัวหนึ่งถูกผลักออกจากวัฏภาคไมเซลล์ ซึ่งมีผลให้โมเลกุลสารตั้งต้นทั้งสองนั้นอยู่ต่างบริเวณกันทำให้โอกาสที่โมเลกุลจะชนกันแล้วเกิดปฏิกิริยาน้อยลง ดังนั้นพบว่าในกรณีนี้อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะช้าลงหรือกล่าวได้ว่าระบบไมเซลล์มีผล

ยับยั้งการเกิดปฏิกิริยา เช่น ออกซิเดชันของ Ascorbic acid[16] และ Dephosphorylation ของ *p*-Nitrophenyl diphenyl phosphate[17] มีอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่ลดลงในสารละลายของสารลดแรงตึงผิวไม่มีประจุ

นอกจากนี้โครงสร้างไมเซลล์จากโมเลกุลสารลดแรงตึงผิวทำให้เกิดสภาวะจุลภาค (Microenvironment) ทำให้การจัดเรียงตัว และความเป็นประจุของโมเลกุลสารตั้งต้นในวัฏภาคไมเซลล์แตกต่างจากสภาพของโมเลกุลสารตั้งต้นในวัฏภาคตัวกลาง เนื่องมาจากความหนืดและสภาพขั้วที่แตกต่างไปเมื่ออยู่ในวัฏภาคไมเซลล์ ทั้งนี้ขึ้นกับสารลดแรงตึงผิวที่นำมาใช้ในการเตรียมสารละลายไมเซลล์ โดยทั่วไปพบว่าความหนืดในวัฏภาคไมเซลล์นั้นสูงกว่าวัฏภาคภายนอก ทำให้อิสระในการเคลื่อนที่ของโมเลกุลสารตั้งต้นในวัฏภาคไมเซลล์น้อยลง และพบว่าในบางกรณีอันตรกิริยาระหว่างสารตั้นต้นกับไมเซลล์ มีผลในการเปลี่ยนแปลงของพลังงานกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยา (Activation energy)[18] ดังนั้นปัจจัยเหล่านี้อาจให้ผลเร่ง หรือยับยั้งปฏิกิริยาทั้งนี้ขึ้นกับชนิดของปฏิกิริยา คุณสมบัติของสารตั้งต้น และสารมัธยันตร์ (Intermediate) ของปฏิกิริยา[19]

หลักเบื้องต้นของการเร่งอัตราเร็วของปฏิกิริยาในตัวกลางที่เป็นสารละลายไมเซลล์

พบว่าหลายปฏิกิริยาสามารถถูกเร่งให้เร็วขึ้นในตัวกลางที่เป็นไมเซลล์เมื่อเทียบกับการเกิดปฏิกิริยาเดียวกันในตัวกลางที่เป็นน้ำปราศจากไมเซลล์ ปฏิกิริยาในตัวกลางที่เป็นสารละลายไมเซลล์สามารถอธิบายได้โดยใช้หลักการของวัฏภาคสมมติ (Pseudophase model)[2,20] ซึ่งสารละลายไมเซลล์จะประกอบด้วย 2 วัฏภาค คือ วัฏภาคไมเซลล์ (Micellar phase) และวัฏภาคตัวกลาง (Medium phase) วัฏภาคไมเซลล์กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในวัฏภาคตัวกลาง สารตั้งต้นของปฏิกิริยาสามารถกระจายตัวได้ในทั้งสองวัฏภาคโดยกำหนดให้การเกิดปฏิกิริยาและการกระจายตัวของสารตั้งต้นมิได้ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของไมเซลล์ พบว่าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาในวัฏภาคทั้งสองต่างกัน โดยสามารถแบ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ตามลักษณะของปฏิกิริยาดังนี้

1. ปฏิกิริยาจากสารตั้งต้นโมเลกุลเดียว (Unimolecular reaction)[2] มีลักษณะคล้ายกับปฏิกิริยาที่มีเอนไซม์เป็นสารช่วยเร่งปฏิกิริยา

$$M + S \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} M\text{-}S$$

M = *ไมเซลล์ที่กระจายตัวอยู่ในวัฏภาคตัวกลาง*
S = *สารตั้งต้นที่กระจายตัวอยู่ในวัฏภาคตัวกลาง*
M-S = *สารตั้งต้นที่จับกับไมเซลล์หรือกระจายตัวอยู่ในวัฏภาคไมเซลล์*

K = *ค่าคงที่ของอัตราเร็วในการจับหรือการกระจายของสารตั้งต้นระหว่างวัฏภาคไมเซลล์และวัฏภาคตัวกลาง*

$$S \xrightarrow{k_o} P$$
$$M\text{-}S \xrightarrow{k_m} P$$

P = *ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยา*
k_0 = *ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาในวัฏภาคตัวกลาง*
k_m = *ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาในวัฏภาคไมเซลล์*

สมการอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาแสดงได้ดังสมการข้างล่างนี้

$$\frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[S]_t}{dt}$$
$$= k_0[S] + k_m[MS]$$

$[S]_t$ = *ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเมื่อเวลาผ่านไป t*
$[P]$ = *ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยา*
$[S]$ = *ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่กระจายตัวอยู่ในวัฏภาคตัวกลาง*
$[MS]$ = *ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่จับกับไมเซลล์หรือกระจายตัวอยู่ในวัฏภาคไมเซลล์*

อัตราเร็วปรากฏในการเกิดปฏิกิริยา (k_p)แสดงได้ดังสมการข้างล่างนี้

$$k_p = -\frac{d[S]_t / dt}{[S]_t} = k_oF_o + k_mF_m$$

กำหนดให้ F_o และ F_m เป็นสัดส่วนของสารตั้งต้นที่กระจายตัวอยู่ในวัฏภาคตัวกลาง และที่จับหรือกระจายตัวในไมเซลล์ ตามลำดับ

$$F_o + F_m = 1$$
$$k_p = k_oF_o + k_mF_m$$

ค่าคงที่ของอัตราเร็วในการจับหรือการกระจายของสารตั้งต้นระหว่างวัฏภาคไมเซลล์และวัฏภาคตัวกลาง (K) แสดงได้ดังสมการข้างล่างนี้

$$K = \frac{[F_m]}{[M]\,[F_o]}$$

[M] = *ความเข้มข้นของไมเซลล์ที่กระจายตัวอยู่ในวัฏภาคตัวกลาง*

$[F_m]$ = *$K[M][F_o]$ แทนค่า $[F_m]$ ลงในสมการข้างต้น*

$$k_p = k_o[F_o]+k_m K[M][F_o] = (k_o+k_m K[M])[F_o]$$

$$K = \frac{[1-F_O]}{[M][F_O]}$$

$$F_o = \frac{1}{1+K[M]}$$

$$k_p = \frac{(k_O k_m[M]K)}{1+K[M]}$$

K, k_o และ k_m เป็นพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาซึ่งสามารถคำนวณได้เมื่อทำการทดลองหาค่าคงที่ของอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสารละลายไมเซลล์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

2. ปฏิกิริยาจากสารตั้งต้น 2 โมเลกุล (Bimolecular reaction) ลักษณะของปฏิกิริยาที่พบเป็นดังนี้

$$A + B \longrightarrow \text{Product}$$

A, B = *สารตั้งต้น A และ B*

Product = *ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยา*

Martin K. และ คณะ[21] ได้เสนอวิธีการในการอธิบายกลไกของปฏิกิริยาแบบ 2 โมเลกุลที่เกิดขึ้นในสารละลายไมเซลล์ไว้ดังนี้

$$[A_b]+[B_b] \rightleftharpoons [A_m]+[B_m]$$

k_o ↓ Product

k_m ↓ Product

$[A_b]$, $[B_b]$ = ความเข้มข้นของสารตั้งต้น A และ B ตามลำดับ ที่กระจายตัวอยู่ในวัฏภาคตัวกลาง

$[A_m]$, $[B_m]$ = ความเข้มข้นของสารตั้งต้น A และ B ตามลำดับ ที่กระจายตัวอยู่ในวัฏภาคไมเซลล์

k_o = ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาในวัฏภาคตัวกลาง

k_m = ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาในวัฏภาคไมเซลล์

สัมประสิทธิ์การกระจายตัวของสารตั้งต้นทั้งสอง (P_A, P_B) ระหว่างวัฏภาคไมเซลล์และวัฏภาคตัวกลาง สามารถแสดงได้ดังสมการ

$$P_A = \frac{[A_m]}{[A_b]}$$

$$P_B = \frac{[B_m]}{[B_b]}$$

อัตราเร็วรวม (v) ของการเกิดปฏิกิริยาในวัฏภาคทั้งสอง สามารถแสดงได้ดังสมการ (1)

$$v = k_{obs}[A_o][B_o] = v_m C\Lambda + v_b(1-C\Lambda) \qquad \text{สมการ (1)}$$

อัตราเร็วของปฏิกิริยาคำนวณได้จากค่าคงที่อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาที่ปรากฏ (k_{obs}) คูณกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นในทั้งระบบ ($[A_o]$ และ $[B_o]$) หรือสามารถคำนวณจากอัตราเร็วของปฏิกิริยาในแต่ละวัฏภาค โดย v_m และ v_b แสดงถึงอัตราเร็วของปฏิกิริยาในวัฏภาคไมเซลล์และ วัฏภาคตัวกลางตามลำดับ C คือความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่ประกอบกันเป็นไมเซลล์ และ Λ คือปริมาตรต่อโมลของสารลดแรงตึงผิวนั้น

สมการแสดงอัตราเร็วของปฏิกิริยาในแต่ละวัฏภาคสำหรับปฏิกิริยาแบบสองโมเลกุลเขียนได้ดังนี้

$$v_m = k_m[A_m][B_m]$$

$$v_b = k_b[A_b][B_b]$$

k_m และ k_b แสดงถึงค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาในแต่ละวัฏภาค สำหรับความเข้มข้นรวมของสารตั้งต้นคำนวณได้จากผลรวมของความเข้มข้นของสารในแต่ละวัฏภาคดังสมการต่อไปนี้

$$[A_o] = [A_m]C\Lambda + [A_b](1-C\Lambda)$$

$$[B_o] = [B_m]C\Lambda + [B_b](1-C\Lambda)$$

แทนค่าเหล่านี้ลงในสมการ (1) และจัดเรียงสมการใหม่สมการที่ได้คือ

$$k_{obs} = \frac{k_b(1-C\Lambda)+k_m P_A P_B C\Lambda}{[1+(P_A-1)C\Lambda][1+(P_B-1)C\Lambda]}$$

เมื่อใช้สารละลายเจือจางของสารลดแรงตึงผิว ค่าสัดส่วนของปริมาตรสารลดแรงตึงผิวมีค่าน้อยมาก ($C\Lambda << 1$) และสารตั้งต้นสามารถจับหรือกระจายตัวในวัฏภาคไมเซลล์ได้ดีมาก (P_A และ $P_B >> 1$) ทำให้สามารถเขียนสมการข้างต้นให้อยู่ในรูปที่ง่ายขึ้นดังสมการ (2)

$$k_{obs} = \frac{k_b+(k_m/\Lambda)K_A K_B C}{(1+K_A C)(1+K_B C)} \qquad \text{สมการ (2)}$$

แทนที่สมการของสัมประสิทธิ์การกระจายตัวและปริมาตรต่อโมลด้วยค่าคงที่ของการจับ/กระจายตัวของสารตั้งต้นในวัฏภาคไมเซลล์ (K_A และ K_B) โดย:

$$K_A = (P_A-1)\Lambda$$
$$K_B = (P_B-1)\Lambda$$
$$\overline{k_m} = \frac{k_m}{\Lambda}$$
$$k_{obs} = \frac{k_b+\overline{k}_m K_A K_B C}{(1+K_A C)(1+K_B C)}$$

โดย $\overline{k}_m$, K_A และ K_B เป็นพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาซึ่งสามารถคำนวณได้เมื่อทำการทดลองหาค่าคงที่ของอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสารละลายไมเซลล์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาในระบบไมเซลล์

สารลดแรงตึงผิวที่จับกันเป็นไมเซลล์เป็นปัจจัยสำคัญของระบบ พบว่าประจุของสารลดแรงตึงผิวมีอิทธิพลทำให้เกิดการเร่งหรือยับยั้งปฏิกิริยา ถ้าประจุของสารลดแรงตึงผิวทำให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นในวัฏภาคไมเซลล์เพิ่มขึ้นจะมีผลในการเร่งปฏิกิริยา เช่น การสลายตัวของ Naphthyl esters เมื่อมี *o*–Iodosobenzoic acid (IBA) ในสารละลายของ Hexadecyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) CTAB จัดเป็นสารลดแรงตึงผิวประจุบวก สำหรับ IBA พบว่ามีความไวต่อปฏิกิริยาเมื่ออยู่ในรูปประจุลบ IBA ในรูปที่มีประจุลบสามารถเกิดอันตรกิริยากับประจุบวกของสารลดแรงตึงผิว ส่วน Naphthyl esters เกิดอันตรกิริยากับชั้นพาลิเสด (Palisade layer) ของ

ไมเซลล์ ทำให้โมเลกุลของสารตั้งต้นทั้งสองมาอยู่หนาแน่นในบริเวณใกล้กันทำให้โอกาสในการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น[14,22] เมื่อเปลี่ยนจาก Naphthyl esters เป็นสารในกลุ่มอินทรีย์ฟอสเฟตพบว่าการสลายตัวของสารอินทรีย์ฟอสเฟตเร็วกว่าในระบบที่ปราศจากไมเซลล์[23,24] Bunton C.A. ได้รายงานถึงผลจากประจุของสารลดแรงตึงผิวต่อปฏิกิริยาของ Acid chloride[25] นอกจากนี้การเพิ่มความยาวของส่วนสายไฮโดรคาร์บอนของโมเลกุลสารลดแรงตึงผิวมีผลทำให้การสลายตัวของสารอินทรีย์ฟอสเฟตเพิ่มขึ้นด้วย[26] ในบางกรณีระบบไมเซลล์จะให้ผลในการยับยั้งปฏิกิริยาเมื่อประจุของสารลดแรงตึงผิวทำให้โมเลกุลของสารต้งต้นถูกผลักหรือแยกออกจากกัน[17]

ปัจจัยจากสารตั้งต้นของปฏิกิริยา ทั้งนี้รวมถึงโครงสร้าง สภาพขั้วของสาร ได้มีการทดสอบการสลายตัวของอนุพันธ์ของ Ethyl benzoate ที่มีการแทนที่ในตำแหน่งพารา (*p*–Substitution) ด้วยกลุ่มฟังชั่นต่าง ๆ (Functional groups) มีผลทำให้อันตรกิริยาของสารกับไมเซลล์ต่างกันซึ่งเป็นผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนไปตามสารตั้งต้นที่ใช้[27]

ปัจจัยจากการเติมเกลือลงในระบบ พบว่าการเติมเกลือทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของรูปร่าง ขนาด และ จำนวนโมเลกุลของการรวมกลุ่ม (Aggregation number) ของไมเซลล์ ทั้งนี้เนื่องจากไอออนจากเกลือไปลดการผลักกันระหว่างประจุของส่วนขั้วบนโมเลกุลสารลดแรงตึงผิว ตามที่มีรายงานแสดงถึงการเปลี่ยนจากการจับเป็นไมเซลล์ทรงกลมของโมเลกุลสารลดแรงตึงผิวเมื่อมีความเข้มข้นของเกลือต่ำ เป็นการจับกลุ่มกันเป็นทรงรีหรือทรงกระบอก เมื่อมีความเข้มข้นของเกลือสูง ซึ่งเกิดจากแรงผลักที่ลดลงระหว่างประจุของส่วนขั้วบนโมเลกุลสารลดแรงตึงผิว ทำให้การจัดเรียงตัวของโมเลกุลสารลดแรงตึงผิวหนาแน่นขึ้น และจำนวนโมเลกุลของการรวมกลุ่มสูงขึ้น การเปลี่ยนแปลงนี้ขึ้นกับชนิดของสารลดแรงตึงผิว[11,28] รวมถึงไอออนของเกลือสามารถกันโมเลกุลที่มีประจุเดียวกันไอออนออกจากบริเวณ Stern layer ของไมเซลล์ และความสามารถนี้เพิ่มตามปริมาณเกลือที่เติม ถ้าโมเลกุลที่ถูกกันออกไปมีส่วนเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา ผลที่ตามมาคืออัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ลดลง หรือกล่าวได้ว่าการเติมเกลือมีผลยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาในระบบไมเซลล์[29,30]

อิทธิพลของเกลือต่อไมเซลล์มีความแตกต่างกันตามประจุของไอออนที่ได้จากเกลือนั้น[31] เช่นปฏิกิริยาของ Carboxylic ester กับ Hydroxide ion ในไมเซลล์ประจุบวก ผลของประจุลบที่ยับยั้งปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นลำดับดังนี้[29,32]

$$NO_3^- > Br^- > Cl^- > F^-$$

ขณะที่ผลของไอออนประจุบวกยับยั้งปฏิกิริยาการสลายตัวของ Methylorthobenzoate โดย Hydronium ion ในไมเซลล์ประจุลบมีลำดับดังนี้[32,33]

$$R_4H^+ > Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$$

ปัจจัยจากสารอื่นที่เติมลงในระบบ เช่นการเติมแอลกอฮอล์ จากการเติม 1-Hexanol หรือ 1-Octanol พบว่ามีผลยับยั้งปฏิกิริยาการสลายตัวของ Crystal violet ในสารละสายของ CTAB ไมเซลล์[4] และอัตราเร็วของปฏิกิริยาลดลงตามความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ที่เพิ่มขึ้น[34] การเติมสารลดแรงตึงผิวประจุบวกลงในระบบที่ถูกเร่งด้วยไมเซลล์ประจุลบพบว่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาลดลง[35] และการเติมโพลิเมอร์ลงในสารละลายไมเซลล์พบว่าเกิดอันตรกิริยาระหว่างโพลิเมอร์และสารลดแรงตึงผิว[36,37] ซึ่งมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยากริยาในไมเซลล์[38] สารอื่น ๆที่เติมลงในระบบไมเซลล์แล้วมีผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาในสารละลายไมเซลล์ลดลงนั้นเป็นผลจากสารเหล่านี้ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบในโครงสร้างของไมเซลล์ การเปลี่ยนแปลงสภาพขั้วบริเวณ Stern layer ของไมเซลล์ ส่งผลให้อันตรกิริยาปฏิกิริยาของสารตั้งต้นต่อไมเซลล์ลดลง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นบริเวณ Stern layer ลดลง

เอกสารอ้างอิง

1. Rosen MJ. 1989. Surfactants and Interfacial Phenomena. 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc., NY. p 431.
2. Fendler JH, Fendler EJ. 1975. Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems. Academic Press., New York San Francisco London.
3. Mittal KL, Fendler EJ. 1980. Solution Behavior of Surfactants; Theoretical and Applied Aspects. Plenum Press, NY.
4. Mittal KL, Lindman B. 1984. Surfactants in Solution (Vol 1). Plenum Press, New York and London.
5. Valiente M, Rodenas E. 1990. Influence of Cetyltrimethylammonium Bromide 1-Hexanol and Cetyltrimethylammonium Bromide 1-Octanol Mixed Micelles on the Basic Hydrolysis of Crystal Violet - Different Theoretical Approaches. Langmuir. 6(4):775-782.
6. Lu JR, Simister EA, Thomas RK, Penfold J. 1993. Structure of the Surface of a Surfactant Solution above the Critical Micelle Concentration. Journal of Physical Chemistry. 97(51):13907-13913.
7. Wong TC, Wong NB, Tanner PA. 1997. A Fourier Transform IR Study of the Phase Transitions and Molecular Order in the Hexadecyltrimethylammonium Sulfate/Water System. Journal of Colloid and Interface Science. 186(2):325-331.
8. Vasilescu M, Caragheorgheopol A, Caldararu H. 2001. Aggregation Numbers and Microstructure Characterization of Self-Assembled Aggregates of Poly (Ethylene

Oxide) Surfactants and Related Block-Copolymers, Studied by Spectroscopic Methods. Advances in Colloid and Interface Science. 89:169-194.

9. Jungermann E. 1969. Cationic surfactants, ed., Marcel Dekker, Inc, NY.
10. Rakitin AR, Pack GR. 2003. Monte Carlo Calculations of Ion Distributions Around Micelles. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects. 218(1-3):265-276.
11. Mittal KL, Lindman B. 1984. Surfactants in Solution (Vol 2). Plenum Press, New York and London.
12. G.Oliveira A, Cuccovia IM, Chaimovich H. 1990. Micellar Modification of Drug Stability: Analysis of the effect of Hexadecyltrimethylammonium Halides on the Rate of Degradation of Cephaclor. J Pharm Sci. 79(1):37-42.
13. Mackay RA, Longo FR, Knier BL, Durst HD. 1987. Iodosobenzoate-Catalyzed Hydrolysis of 4-Nitrophenyl Diphenyl Phosphate in a CTAB Microemulsion. Journal of Physical Chemistry. 91(4):861-864.
14. Wurster DE, Patel JM. 1992. Catalysis of Alpha-Naphthyl Acetate Hydrolysis by Ortho-Iodosobenzoic Acid in Micellar Solutions of Cetyltrimethylammonium Bromide. International Journal of Pharmaceutics. 78(2-3):157-163.
15. Pandey S, Upadhyay SK. 2005. Effect of cationic micellar aggregates on the kinetics of oxidation of aminoalcohols by N-bromosuccinimide in alkaline medium. Journal of Colloid and Interface Science. 285(2):789-794.
16. Blaug SM, Hajratwala B. 1974. Kinetics of Aerobic Oxidation of Ascorbic Acid in the Presence of Nonionic Surfactants. Journal of Pharmaceutical Sciences. 63(8):1240-1243.
17. Bunton CA, Foroudian HJ, Gillitt ND, Whiddon CR. 1998. Dephosphorylation and Aromatic Nucleophilic Substitution in Nonionic Micelles. The Importance of Substrate Location. Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie. 76:946-954.
18. Tee OS, Fedortchenko AA. 1997. Transition State Stabilization by Micelles: the Hydrolysis of *p*-Nitrophenyl Alkanoates in Cetyltrimethylammonium Bromide Micelles. Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie. 75(10):1434-1438.
19. Rathman JF. 1996. Micellar Catalysis. Current Opinion in Colloid & Interface Science. 1(4):514-518.

20. Tascioglu S. 1996. Micellar Solutions as Reaction Media. Tetrahedron. 52(34):11113-11152.

21. Mittal KL. 1976. Micellization, Solubilization, and Microemulasions. Vol 2. Plenum Press., New York and London.

22. Patel JM, Wurster DE. 1991. Catalysis of Carbaryl Hydrolysis in Micellar Solutions of Cetyltrimethylammonium Bromide. Pharmaceutical Research. 8(9):1155-1158.

23. Moss RA, Alwis KW, Bizzigotti GO. 1983. Ortho-Iodosobenzoate - Catalyst for the Micellar Cleavage of Activated Esters and Phosphates. Journal of the American Chemical Society. 105(3):681-682.

24. Nardviriyakul N. 2000. Micellar Catalysis of the Nucleophilic Substitution Reactions of Organophosphorus Compounds: Computational and Kinetic Studies of Dicapthon Degradation by *o*-Iodosobenzoic Acid. Ph.D. Thesis. Pharmaceutics. The University of Iowa. Iowa City.

25. Bunton CA. 2005. Micellar charge effects as mechanistic criteria in spontaneous hydrolyses of acid chlorides. Journal of Physical Organic Chemistry. 18(2):115-120.

26. Tishkova EP, Kudryavtseva LA. 1996. Reactions of Esters of Tetracoordinated Phosphorus Acids with Nucleophilic Reagents in Highly Organized Media. Russian Chemical Bulletin. 45(2):284-298.

27. Winterborn IK, Meakin J, Davies DJG. 1974. Influence of Cetrimonium Bromide on Base-Catalyzed Hydrolysis of p-Substituted Ethyl Benzoates. Journal of Pharmaceutical Sciences. 63(1):64-68.

28. Acharya KR, Bhattacharya SC, Moulik SP. 1997. Salt Effects on Surfactant Aggregation and Dye-Micelle Complexation. Indian Journal of Chemistry Section a-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry. 36(2):137-143.

29. Zakharova LY, Fedorov SB, Kudryavtseva LA, Belskii VE, Ivanov BE. 1993. The Effect of Electrolytes on the Reaction-Rates and Acid-Base Equilibria in Ionic Micelles. Russian Chemical Bulletin. 42(8):1329-1333.

30. Soriyan O, Ige J, Lambi J. 1996. Salt Effect on the Micellar Catalysis of the Aquation of Tris (3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-Phenanthroline) Iron(II) in H_2O Triton X-100 Solvent System. Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 57(1):111-117.

31. Bobica C, Anghel DF, Voicu A. 1995. Effect of Substrate Hydrophobicity and Electrolytes Upon the Micellar Hydrolysis of *p*-Nitrophenyl Esters. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects. 105(2-3):305-308.
32. Cordes E. 1973. Reaction Kinetic in Micelles. Plenum Press, New York and London.
33. Dunlap RB, Cordes EH. 1968. Secondary Valence Force Catalysis. VI. Catlysis of Hydrolysis of Methyl Orthobenzoate by Sodium Dodecyl Sulfate. J Am Chem Soc. 90(16):4395-4404.
34. Munoz M, Graciani MD, Rodriguez A, Moya ML. 2004. Effects of alcohols on micellization and on the reaction methyl 4-nitrobenzenesulfonate plus Br- in cetyltrimethylammonium bromide aqueous micellar solutions. International Journal of Chemical Kinetics. 36(12):634-641.
35. Favaro YL, Reinsborough VC. 1994. Micellar Catalysis in Mixed Anionic/Cationic Surfactant Systems. Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie. 72(12):2443-2446.
36. Capalbi A, La Mesa C. 2001. Polymer-Surfactant Interactions. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 66(1):233-241.
37. Drummond CJ, Albers S, Furlong DN. 1992. Polymer Surfactant Interactions - (Hydroxypropyl)Cellulose with Ionic and Nonionic Surfactants. Colloids and Surfaces. 62(1-2):75-85.
38. Werawatganone P. 2004. Nonionic Polymer-Cationic Surfactant Interaction and Its Influence on Micellar Catalysis. Ph D Thesis. Pharmaceutics. University of Iowa. Iowa City.