

## ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΡΑΧΩΝ ΣΕ ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΑ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

**Α. Καραντώνης, Δ. Κουτσαύτης, Ν. Κουλουμπή**

Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, Σχολή Χημικών Μηχανικών,  
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 15780 Ζωγράφου, Αθήνα

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χημική σύναψη μεταξύ των νευρωνικών κυττάρων επιτυγχάνεται με την έκκριση χημικών διαβιβαστών από τη προσυναπτική μεμβράνη, τη διάχυση τους και την πρόσληψή τους από την μετασυναπτική μεμβράνη. Στην εργασία αυτή παρουσιάζεται μία πειραματική διάταξη με την οποία ένα ηλεκτροχημικό σύστημα μπορεί να προσομοιάσει την νευρωνική χημική σύναψη. Η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια του σιδήρου, υπό συνθήκες ηλεκτροδιάλυσης / παθητικοποίησης, διαδραματίζει το ρόλο της μετασυναπτικής μεμβράνης και ιόντα χλωρίου, η ροή των οποίων ελέγχεται μέσω περισταλτικής αντλίας, διαδραματίζουν το ρόλο των χημικών διαβιβαστών. Διερευνάται η δυνατότητα απόκρισης της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας σε χημικά ερεθίσματα και η εξάρτηση της απόκρισης από τα μη-γραμμικά χαρακτηριστικά της.

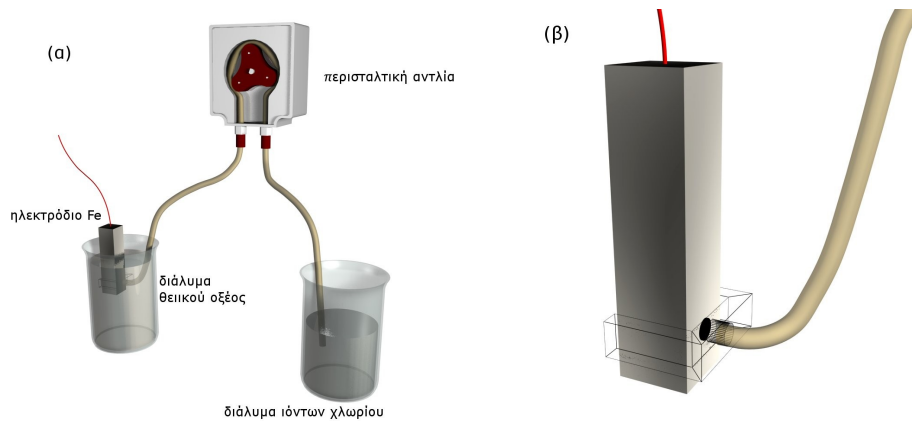
### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η επικοινωνία των νευρικών κυττάρων γίνεται μέσω ηλεκτρικών ή χημικών συνάψεων. Στην περίπτωση της χημικής σύναψης, η δημιουργία ενός ηλεκτρικού παλμού στο προσυναπτικό κύτταρο προκαλεί την έκκριση χημικών διαβιβαστών οι οποίοι διαχέονται στη συναπτική σχισμή και προσλαμβάνονται από τα ιοντικά κανάλια του μετασυναπτικού κύτταρου μεταβάλλοντας τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους. Η μεταβολή των χαρακτηριστικών των ιοντικών καναλιών έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή του ηλεκτρικού δυναμικού της μετασυναπτικής μεμβράνης και συνεπώς την επίτευξη επικοινωνίας μεταξύ των δύο νευρώνων. Οι χημικοί διαβιβαστές εκκρίνονται μόνο από το προσυναπτικό κύτταρο και ως εκ τούτου η χημική σύναψη είναι μονόδρομη, δηλαδή η διαβίβαση της πληροφορίας γίνεται μόνον από το προσυναπτικό προς το μετασυναπτικό νευρώνα.

Η ηλεκτρική απόκριση του μετασυναπτικού νευρώνα εξαρτάται ιδιαίτερα από τις μη-γραμμικές ιδιότητές του. Για παράδειγμα, αν η μετασυναπτική μεμβράνη είναι διεγερσιμη τότε η πρόσληψη των χημικών διαβιβαστών θα έχει ως αποτέλεσμα τη γέννηση μίας ταλάντωσης υψηλής έντασης (δυναμικό δράσης). Αν, όμως, η μεμβράνη είναι διπλά ευσταθής τότε η πρόσληψη των χημικών διαβιβαστών θα οδηγήσει στη μετάβαση του μετασυναπτικού κυττάρου από την μία ευσταθή κατάσταση στην άλλη.

Η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με την κυτταρική μεμβράνη. Είναι γνωστό ότι παθητικοποιημένα μέταλλα εμφανίζουν ηλεκτροτονική διάδοση του δυναμικού ή διάδοση μέσω δυναμικών δράσης (ταλαντώσεων) κατά μήκος της επιφάνειάς τους [1]. Επίσης διεγερσιμες ή ταλαντούμενες ηλεκτροχημικές διεπιφάνειες έχουν τη δυνατότητα να αλληλεπιδρούν, εφόσον βρίσκονται σε μικρή απόσταση μεταξύ τους και είναι εμβαπτισμένες σε κοινό ηλεκτρολυτικό διάλυμα [2]. Προκειμένου η επίδραση να είναι μονόδρομη, κατ' αντιστοιχία με τις χημικές συνάψεις, θα πρέπει ο χημικός διαβιβαστής να παραχθεί στην προσυναπτική διεπιφάνεια - μέσω μίας οξειδοαναγωγικής δράσης - και η μετασυναπτική διεπιφάνεια να μεταβάλλει τις ιδιότητές της προσλαμβάνοντας το χημικό είδος.

Στην εργασία αυτή παρουσιάζεται μία μεθοδολογία για το σχεδιασμό και την κατασκευή μίας τεχνητής μονόδρομης ηλεκτροχημικής σύναψης χημικού τύπου [3]. Η μίμηση του μετασυναπτικού νευρώνα γίνεται από την ηλεκτροχημική διεπιφάνεια ενός ηλεκτροδίου σιδήρου που μπορεί να είναι ενεργή (ηλεκτροδιάλυση) ή σιωπηλή (παθητικοποίηση) ή ταλαντούμενη (περιοδική μετάβαση από την ενεργή στην παθητική κατάσταση). Η μίμηση του προσυναπτικού νευρώνα γίνεται με μία ελεγχόμενη πηγή ιόντων χλωρίου, τα οποία συμμετέχουν στις διεργασίες της ηλεκτροδιάλυσης / παθητικοποίησης μεταβάλλοντας τα χαρακτηριστικά της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας [4] και ως εκ τούτου παίζουν το ρόλο του χημικού διαβιβαστή. Υπό αυτές τις συνθήκες, η επίδραση είναι χημικής φύσης και μονόδρομη δεδομένου ότι η πηγή των ιόντων χλωρίου είναι αυστηρά ελεγχόμενη και δεν εξαρτάται από την κατάσταση της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας.



**Σχήμα 1.** Σχηματική απεικόνιση (α) της πειραματικής διάταξης και (β) της επιφάνειας του ηλεκτροδίου Fe και της παροχής ιόντων χλωρίου.

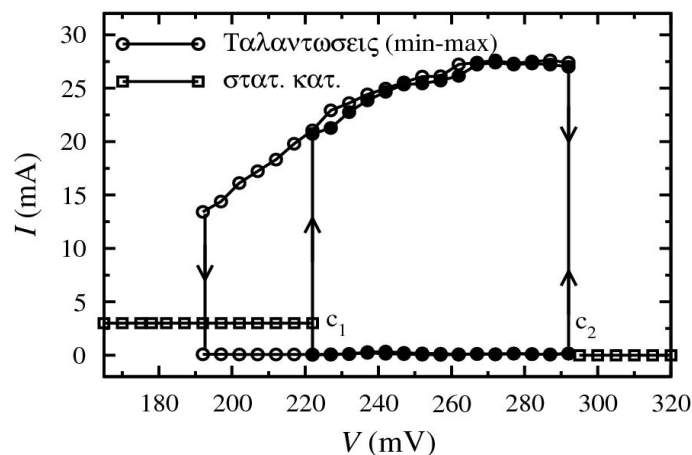
### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η μεταλλική επιφάνεια κατασκευάστηκε από σύρμα σιδήρου (Sigma-Aldrich, 99.9%) διαμέτρου 1.0 mm, εγκιβωτισμένο σε ακρυλική ρητίνη. Ο εγκιβωτισμός έγινε με τέτοιο τρόπο ώστε μόνο η βάση του σύρματος, μορφής κυκλικού δίσκου, να βρίσκεται σε επαφή με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη ήταν 0.75 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Panreac, p.a.) και ο όγκος του περίπου 250 ml. Ένα ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα και ένα ηλεκτρόδιο άνθρακα χρησιμοποιήθηκαν ως αναφοράς και βοηθητικό, αντίστοιχα. Το ηλεκτρικό δυναμικό της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας ελέγχεται από ποτενσιοστάτη EG&G 263A και η καταγραφή του ρεύματος γίνονται από ψηφιακό παλμογράφο Yokogawa DL708E.

Το διάλυμα των χλωριόντων (15 mM NaCl, 0.75 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) διοχετεύεται με μία περισταλτική αντλία Gilson Miniplus 2 και τα ιόντα χλωρίου διαβιβάζονται στην επιφάνεια του μετάλλου μέσω ενός μικροσωλήνα, τοποθετημένου σε απόσταση 2 mm από την επιφάνεια του. Η σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.

### ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται το διάγραμμα διακλάδωσης του συστήματος, απουσία της επίδρασης των χλωριόντων. Για χαμηλές τιμές του εφαρμοζόμενου δυναμικού  $V$ , η διεπιφάνεια βρίσκεται σε ευσταθή στατική κατάσταση (λευκά τετράγωνα) και λαμβάνει χώρα ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου. Αυτή η στατική κατάσταση αποκαλείται ενεργή, δεδομένου ότι από το σύστημα ρέει ηλεκτρικό ρεύμα περίπου ίσο προς 2.5 mA.

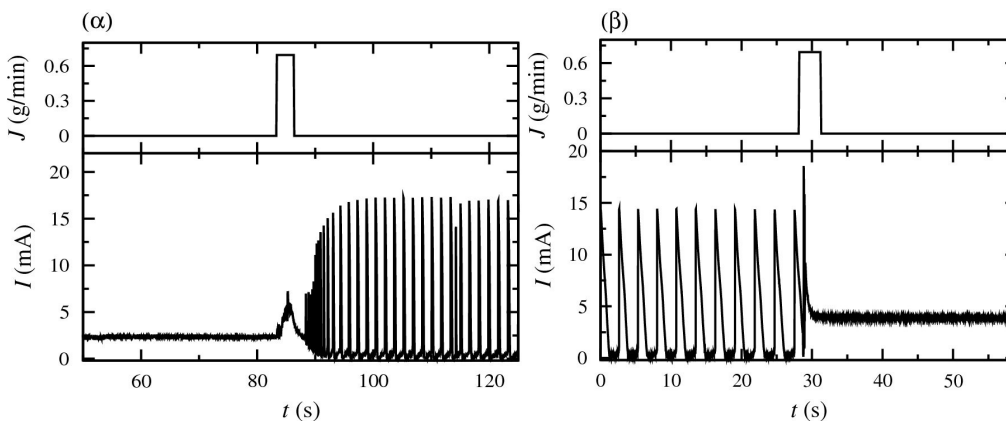


**Σχήμα 2.** Πειραματικό διάγραμμα διακλάδωσης.

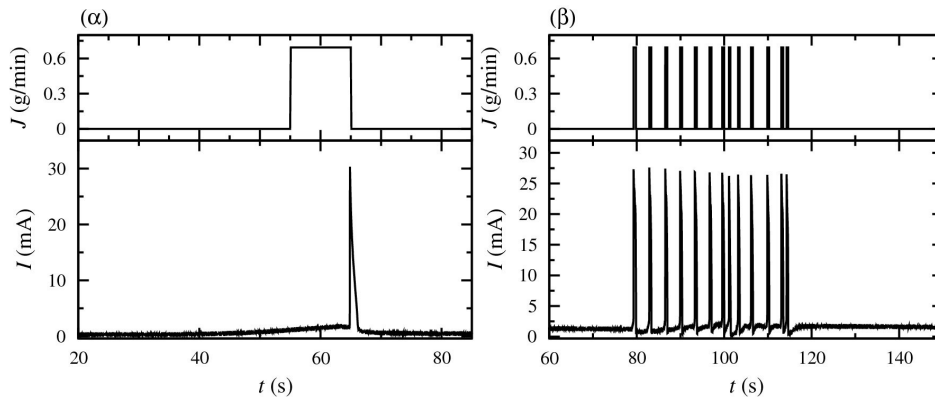
Καθώς αυξάνει το  $V$ , η ενεργή στατική κατάσταση χάνει την ευστάθειά της (περίπου στα 220 mV, σημείο  $c_1$ ) και εμφανίζονται ευσταθείς περιοδικές ταλαντώσεις. Το ελάχιστο και μέγιστο των ταλαντώσεων αυτών παρουσιάζονται ως μαύροι κύκλοι. Περαιτέρω αύξηση του  $V$  οδηγεί στη μετάβαση του συστήματος σε μία νέα στατική κατάσταση, που αντιστοιχεί στο παθητικοποιημένο ηλεκτρόδιο. Η μετάβαση αυτή λαμβάνει χώρα στα 290 mV (σημείο  $c_2$ ). Η παθητική κατάσταση καλείται σιωπηλή δεδομένου ότι το ρεύμα το ρέει στο ηλεκτροχημικό κελί είναι σχεδόν μηδενικό. Μείωση του  $V$  έχει ως συνέπεια την αστάθεια την σιωπηλής κατάστασης και την γέννηση ταλαντώσεων (λευκοί κύκλοι) στο σημείο  $c_2$ . Περαιτέρω μείωση του  $V$  οδηγεί στην εξαφάνιση των ταλαντώσεων και την εμφάνιση της ενεργής κατάστασης, αλλά σε δυναμικό καθοδικότερο του  $c_1$ . Συνεπώς, υφίσταται μία περιοχή διπλής ευστάθειας όπου ένας οριακός κύκλος (ταλαντώσεις) συνυπάρχει με την ενεργή κατάσταση για ορισμένη τιμή του δυναμικού  $V$  [5, 6]. Λαμβάνοντας υπόψη το πειραματικό διάγραμμα διακλαδώσεων, η επίδραση των χημικών διαταραχών στην ηλεκτροχημική διεπιφάνεια διερευνάται για τρεις περιοχές τιμών δυναμικού: (α) για δυναμικά καθοδικότερα αλλά πλησίον του σημείου  $c_1$ , όπου παρουσιάζεται διπλή ευστάθεια, (β) για δυναμικά ανοδικότερα αλλά πλησίον του σημείου  $c_2$ , όπου το σύστημα βρίσκεται στη σιωπηλή κατάσταση και (γ) για δυναμικά εντός της περιοχής των ταλαντώσεων.

Στο Σχήμα 3α παρουσιάζεται η απόκριση της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας για  $V = 215$  mV όταν αυτή βρίσκεται στην ενεργή στατική κατάσταση. Δεδομένου ότι το σύστημα βρίσκεται σε στατική κατάσταση το ηλεκτρικό ρεύμα έχει σταθερή τιμή ίση με 2.5 mA. Τη χρονική στιγμή  $t = 82$  s διοχετεύεται διάλυμα χλωριόντων στην επιφάνεια του σιδήρου για διάστημα  $\Delta t = 3$  s με ρυθμό 0.6948 g/min. Ως αποτέλεσμα το σύστημα μεταβαίνει από τη στατική στην ταλαντούμενη κατάσταση και το ηλεκτρικό ρεύμα αρχίζει να ταλαντώνεται αυτόνομα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η χημική διαταραχή δεν αλλοιώνει την ευστάθεια της ενεργής στατικής κατάστασης αλλά ωθεί το σύστημα στην ταλαντούμενη κατάσταση που συνυπάρχει για αυτή την τιμή του εφαρμοζόμενου δυναμικού.

Η μετάβαση μεταξύ ενεργής στατικής κατάστασης και ταλαντούμενης κατάστασης, υπό την επίδραση χημικής διαταραχής, είναι αντιστρεπτή. Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3β, για  $V = 215$  mV το σύστημα βρίσκεται στην ευσταθή ταλαντούμενη κατάσταση. Τη χρονική στιγμή  $t = 28$  s διοχετεύεται στην επιφάνεια του σιδήρου διάλυμα χλωριόντων με ρυθμό 0.6948 g/min για διάστημα  $\Delta t = 3$  s και. Υπό την επίδραση του χημικού διαβιβαστή, οι ταλαντώσεις παύουν και η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια επιστρέφει στην ενεργή στατική κατάσταση. Το ρεύμα που αντιστοιχεί στην ενεργή κατάσταση είναι περίπου ίσο με 4 mA, δηλαδή έχει αυξηθεί σε σχέση με αυτό του Σχήματος 3α, λόγω των βελονισμών του μετάλλου και αύξηση της ενεργής επιφάνειάς του. Αντίστοιχη μεταβολή παρατηρείται και στην ένταση των ταλαντώσεων για την ίδια ακριβώς αιτία.



**Σχήμα 3.** Απόκριση της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας στην επίδραση ενός χημικού παλμού για  $V = 215$  mV όταν (α) αρχική κατάσταση είναι η ευσταθής ενεργή κατάσταση και (β) αρχική κατάσταση είναι οι ευσταθείς ταλαντώσεις

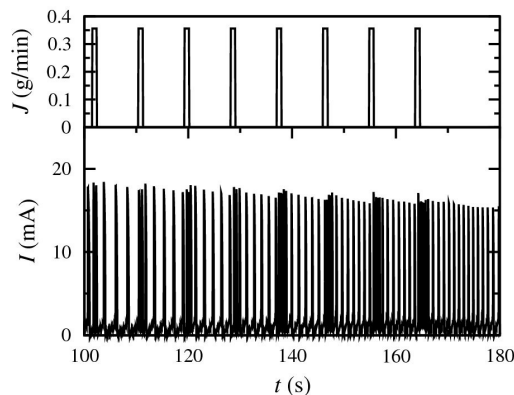


**Σχήμα 4.** Απόκριση της σιωπηλής ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας στην επίδραση (α) ενός χημικού παλμού για  $V = 320$  mV και (β) μίας αλληλουχίας χημικών παλμών για  $V = 295$  mV.

Η επίδραση της χημικής διαταραχής είναι εντελώς διαφορετική αν εφαρμοσθούν τιμές δυναμικού ανοδικότερες του σημείου  $c_2$ . Στις τιμές αυτές το σύστημα βρίσκεται στη σιωπηλή κατάσταση, αλλά ενδεχομένως συνυπάρχουν ασταθείς καταστάσεις που δεν είναι δυνατό να προσδιορισθούν άμεσα από τις πειραματικές μετρήσεις. Ένα παράδειγμα της επίδρασης του χημικού διαβιβαστή στην ηλεκτροχημική διεπιφάνεια, όταν αυτή βρίσκεται στη σιωπηλή κατάσταση, παρουσιάζεται στο Σχήμα 4α, για  $V = 320$  mV. Αρχικά το ρεύμα που ρέει στο ηλεκτροχημικό κελί είναι σχεδόν μηδενικό. Τη χρονική στιγμή  $t = 55$  s, διοχετεύεται διάλυμα χλωριόντων με ρυθμό  $0.6948$  g/min και για διάστημα  $\Delta t = 10$  s. Ως αποτέλεσμα δημιουργείται ένας και μοναδικός παλμός έντασης  $30$  mA και στη συνέχεια η επιφάνεια επιστρέφει στην προηγούμενη κατάσταση, δηλαδή η διεπιφάνεια είναι διεγέρσιμη [6].

Η δυνατότητα της σιωπηλής κατάστασης να αποκρίνεται σε μία αλληλουχία χημικών διαταραχών παρουσιάζεται στο Σχήμα 4β, για  $V = 295$  mV. Στην περίπτωση αυτή επιβάλλονται χημικοί παλμοί διάρκειας  $1$  s και ως αποτέλεσμα η διεπιφάνεια αποκρίνεται με μία σειρά ταλαντώσεων έντασης περίπου ίσες προς  $28$  mA. Όπως φαίνεται στο σχήμα αυτό, όταν παύσει η χημική επίδραση, η διεπιφάνεια επιστρέφει στην αρχική της κατάσταση.

Για τιμές δυναμικού μεταξύ της ενεργής και σιωπηλής κατάσταση, η διεπιφάνεια ταλαντώνεται περιοδικά. Η επιβολή χημικών διαταραχών σε αυτή την κατάσταση έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της περιόδου των ταλαντώσεων και τη δημιουργία θυσάνων ταλαντώσεων που αντιστοιχούν σε κάθε χημικό παλμό. Ένα παράδειγμα της απόκρισης αυτής παρουσιάζεται στο Σχήμα 5 για  $V = 265$  mV όπου στη μεταλλική επιφάνεια διοχετεύεται διάλυμα χλωριόντων με ρυθμό  $0.3559$  g/min. Ως αποτέλεσμα, η περίοδος των ταλαντώσεων υποδεκαπλασιάζεται και για κάθε χημική διαταραχή αντιστοιχεί ένας θύσανος ταλαντώσεων έως ότου παύσουν οι διαταραχές οπότε το σύστημα επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση.



**Σχήμα 5.** Απόκριση της ταλαντούμενης ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας υπό την επίδραση μίας αλληλουχίας χημικών διαταραχών για  $V = 265$  mV.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μονόδρομη αλληλεπίδραση χημικού τύπου μεταξύ μίας ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας και μίας πηγής χημικών διαβιβαστών είναι εφικτή εφόσον η διεπιφάνεια είναι διπλά ευσταθής, διεγερσιμη ή ταλαντούμενη, υπό την προϋπόθεση ότι ο χημικός διαβιβαστής αντιδρά με την ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Η δυναμική απόκριση της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας εξαρτάται από τα μη-γραμμικά δυναμικά χαρακτηριστικά της, τα οποία καθορίζονται από την τιμή του εφαρμοζόμενου δυναμικού. Χημικές διαταραχές στην περιοχή διπλής ευστάθειας έχουν ως αποτέλεσμα την αντιστρεπτή μετάβαση του συστήματος από την μία στην άλλη ευσταθή κατάσταση. Στην περιοχή της διεγερσιμότητας, η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια αποκρίνεται στις χημικές διαταραχές με τη δημιουργία μίας ταλάντωσης μεγάλης έντασης ενώ στην περιοχή των ταλαντώσεων η χημική αλληλεπίδραση έχει ως συνέπεια τη μείωση της περιόδου και την δημιουργία θυσάνων ταλαντώσεων.

Αν η ροή των χημικών ειδών (χλωριόντα) θεωρηθεί ως χημικό σήμα αυτό σημαίνει ότι η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια προσλαμβάνει αυτό το σήμα και αποκρίνεται με ηλεκτρικούς παλμούς (ταλαντώσεις). Το είδος της ηλεκτρικής απόκρισης καθορίζεται από την τιμή της παραμέτρου διακλάδωσης  $V$  και τα μη-γραμμικά χαρακτηριστικά του συστήματος. Συνεπώς, η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια μπορεί να μιμηθεί ως ένα βαθμό τις νευρωνικές χημικές συνάψεις όπου, στην προκειμένη περίπτωση, τον ρόλο του προσυναπτικού νευρώνα τον έχει η πηγή των ιόντων χλωρίου, το ρόλο του μετασυναπτικού νευρώνα η επιφάνεια του ηλεκτροδίου σιδήρου ενώ τα χλωριόντα διαδραματίζουν το ρόλο του χημικού διαβιβαστή.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Lillie R.S., Biol. Rev. **11**:181 (1936)
- [2]. Miyakita Y., Nakabayashi S. and Karantonis A., Phys. Rev. E **71**:056207 (2005)
- [3]. Karantonis A., Koutsatis D. and Kouloumbi N., Chem. Phys. Lett. **460**:182 (2008)
- [4]. Sato N., Corros. Sci. **37**:1947 (1995)
- [5]. Karantonis A., Shiomi Y. and Nakabayashi S., Int. J. Bifurc. Chaos **11**:1275 (2001)
- [6]. Koutsaftis D., Karantonis A. and Kouloumbi N., J. Phys. Chem. C **111**:13579 (2007)