



Doctoral Thesis

Combining chemistry and materials for self-defending systems

Author(s):

Halter, Jonas G.

Publication Date:

2014

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010261219> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH No. 22067

COMBINING CHEMISTRY AND MATERIALS FOR SELF-DEFENDING SYSTEMS

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

JONAS GEORG HALTER

MSc Chemistry, ETH Zurich

born on 20.03.1986

citizen of Balgach (SG)

Switzerland

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Wendelin J. Stark, examiner

Prof. Dr. Detlef Günther, co-examiner

2014

Zusammenfassung

Diese Doktorarbeit befasst sich mit bioinspirierten, sich selbst-verteidigenden Systemen in Oberflächen mit geschichteten Kompartimenten. Wenn das Mischen der getrennt eingefügten Chemikalien ausgelöst wird, induziert eine Reaktion einen abstossenden Effekt. Dieser Effekt wird entweder durch giftige und/oder abstossende Moleküle oder durch die Entstehung von Hitze erzielt. Die Auslösung kann verschiedenster Art sein, wobei die Gemeinsamkeit im Aufbruch der unterteilenden Barrieren besteht. Die folgende Arbeit ist in 5 Kapitel unterteilt.

Kapitel 1 gibt dem Leser eine Einführung in biologische Systeme und deren Verteidigungsmechanismen. Mithilfe einiger Beispiele werden chemische Abwehrstrategien von Arthropoden und Pflanzen im Detail erklärt. Ein spezifisches Beispiel ist der Bombardierkäfer, der seine Angreifer mit einem heissen und abstossenden Spray regelrecht abschiessen kann. Ein Unterkapitel ist cyanogenen Arten gewidmet – den Pflanzen und Arthropoden, die zum Verteidigungszweck Cyanid freisetzen können. Diese Spezien lagern ihre cyanogenen Vorläufer in separierten Kompartimenten ab, was ihnen den Vorteil ermöglicht das Gift nur abzusondern, wenn sie es brauchen. Andere Vorteile der Unterteilung werden dargelegt und Beispiele von existierenden künstlichen Produkten erläutert. Zuletzt werden zwei Anwendungsbeispiele, nämlich Saatgutschutz und Sicherheitssysteme für Bargeld, erwähnt.

Eine vom Bombardierkäfer inspirierte, sich selbst-verteidigende Folie wird in **Kapitel 2** präsentiert. In seinem Abdomen hat der Käfer ein Reservoir, das mit einer Reaktionskammer verbunden ist. Wenn der Käfer gestört wird kann er sein Reservoir kontrahieren und somit Wasserstoffperoxid und Hydrochinon in die Reaktionskammer drücken. Dort finden stark exotherme Reaktionen statt: die Zersetzung von Wasserstoffperoxid zu Wasser und Sauerstoff als auch die Oxidation von Hydrochinon zu Chinon. Beide Reaktionen sind enzymatisch katalysiert und der entstehende Überdruck induziert den heissen Abwehrspray. Um einen technischen Nutzen daraus zu ziehen, wird die Idee in einer Folie, die zwei Kompartimente übereinander beinhaltet, adaptiert. Eine Schicht enthält Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und die andere Manganoxid, ein Katalysator zur Zersetzung von H_2O_2 . Die Chemikalien sind durch eine dünne, zerbrechliche Schicht voneinander getrennt. Eine kleine mechanische Kraft genügt um das Mischen auszulösen. Es entsteht eine chemische Energie, welche die mechanische Auslösungsenergie um Grössenordnungen übertrifft. Eine Anwendung in Geldautomaten und Geldkassetten, durch die Zugabe von Farbe und DNS-Markern, wird erläutert.

Cyanid produzierende Arten (z.B. Bittermandel) können ihre Feinde erfolgreich vertreiben. Weizensamen hingegen haben diese Möglichkeit nicht und sind deshalb Pflanzenfressern ausgesetzt. In **Kapitel 3** werden die Verteidigungsmechanismen der cyanogenen Pflanzen technisch auf Weizensamen realisiert. Ein komplett bioabbaubares Polymer (Polymilchsäure) dient als Matrix und Trennschicht und wird als Beschichtung auf die Samen aufgetragen. Mandelonitril, ein cyanogener Vorläufer, und Hydroxynitrillyase, das zersetzende Enzym, sind in verschiedenen Schichten platziert. Die beschichteten Samen werden bezüglich ihres cyanogenen Potentials und ihrer Keimfähigkeit getestet. Die Menge der produzierten Blausäure ist im Bereich von Literaturwerten, bei denen ein Effekt an Pflanzenfressern beobachtet wurde. Der limitierte Keimerfolg bietet jedoch noch Verbesserungspotential.

Eine zweite Generation der Saatgutbeschichtung ist in **Kapitel 4** geschildert. Hier wird Amygdalin, ein stabilerer cyanogener Vorläufer, anstatt Mandelonitril in das System eingefügt. Wie in der ersten Generation dient Polymilchsäure als Träger für den cyanogenen Stoff und als Trennschicht zur Umwelt. Der Keimerfolg ist stark verbessert und erreicht fast 100 %. Durch Füttern behandelter und unbehandelter Samen an Mehlwurmlarven wird der Effekt auf typische Fressfeinde getestet. Mit behandelten Samen wird eine kleinere Aktivität bezüglich Fress- und Fäkalmasse nachgewiesen. Zusätzlich wird herausgefunden, dass obwohl Weizensamen keine cyanogenen Vorläufer haben und diese deshalb künstlich hinzugefügt werden müssen, die Samen ein Enzym zur katalytischen Zersetzung von Amygdalin zu beinhalten scheinen. Dieses Wissen macht es möglich, das System noch weiter zu vereinfachen: jetzt braucht es nur noch eine Schicht Amygdalin in der Polymilchsäure Matrix. Neben dieser Vereinfachung bringt das Weglassen von β -Glucosidase auch einen ökonomischen Vorteil.

Kapitel 5 beinhaltet ein allgemeines Fazit der Doktorarbeit und schildert Perspektiven der sich selbst-verteidigenden Folie und der cyanogenen Saatgutbeschichtung.

Summary

The present thesis covers bio-inspired, self-defending systems applied in surfaces with layered compartments. Upon triggering the mixing of separately incorporated chemicals, a reaction to produce a repulsive effect is induced. This effect is either due to toxic and/or repellent compounds or the generation of heat. The triggers can be of different nature but they have in common that they rupture the compartmenting barriers. The following work is divided into 5 chapters.

Chapter 1 introduces biological systems and their defence mechanisms. Chemical defence strategies of arthropods and plants are discussed in more detail and several examples are given. One specific example is the bombardier beetle that can literally shoot a hot and repellent spray upon predators. A whole subchapter is devoted to cyanogenic species – plants and arthropods, which are able to release cyanide for defence purposes. These species store the cyanogenic precursors in separated compartments, which gives them the benefit of being able to release the toxin only when needed. Other advantages of compartmented systems are presented and examples of existing artificial devices are given. Last, two fields for application, namely crop protection and cash security, are shown.

A self-defending foil, inspired by the bombardier beetle is presented in **chapter 2**. In its abdomen the bombardier beetle holds a reservoir connected to a reaction chamber. When disturbed, the bombardier beetle actively contracts its reservoir in order to push hydrogen peroxide and hydroquinone into the reaction chamber. There, highly exothermic reactions take place decomposing hydrogen peroxide into water and oxygen and oxidizing the hydroquinone to generate quinone. Both reactions are catalysed by corresponding enzymes and the resulting overpressure induces the hot defence spray. To take technical advantage of such a system, the idea is adopted for a foil design which contains two separated compartments. One contains hydrogen peroxide (H_2O_2) and the other one manganese dioxide, a catalyst for the decomposition of H_2O_2 . The chemicals are separated by a thin and brittle layer. A small mechanical force is sufficient to trigger the mixing. Compared to the mechanical trigger, the energy released from the so induced reaction is higher by orders of magnitude. An application by means of ATM and money cassette security is presented with the incorporation of colour and forensic DNA markers.

Cyanide producing species (*e.g.* bitter almond) effectively repel their enemies. Wheat seeds in contrast do not have this possibility leaving them vulnerable to herbivores. In

chapter 3, the adaptation of defence mechanisms of cyanogenic plants is technically realised on wheat seeds. A fully biodegradable polymer (polylactic acid) acts as matrix and is applied as a coating on the seed. Mandelonitrile, as a cyanogenic precursor, and hydroxynitrile lyase, as the degrading enzyme, are placed within different layers. The coated seeds are tested by means of cyanogenic potential and germination success. It is shown that the amount of hydrogen cyanide produced by the system is in the range of literature values which have an effect on herbivores. Still, the limited germination success of the treated seeds is to be improved.

A second generation seed coating is presented in **chapter 4**. Amygdalin, as a more stable cyanogenic precursor is used instead of mandelonitrile. As for the first generation seeds, polylactic acid is used to carry the cyanogenic compound and separate it from the seed and the environment. The germination ability is improved and reaches close to 100 %. The effect on *larvae* of mealworms is tested by feeding them treated and untreated seeds. Lower food uptake and faecal mass is monitored in the treated seed setup. Additionally it is discovered that although wheat does not have cyanogenic precursors and these have to be supplied artificially, wheat seems to have the corresponding enzymes for catalytic amygdalin decomposition. This knowledge makes it possible to further simplify the system and only a layer of amygdalin is needed in the PLA matrix. Next to this simplification the disuse of β -glucosidase induces an economical benefit.

Chapter 5 includes a general conclusion of the thesis and an outlook for the self-defending foil and the cyanogenic seed coating.