

Eugenola: polimero jasangarrien biomasatik erauzitako lehengai

(Eugenol: raw material extracted from biomass of sustainable polymers)

Ane Araiz-Márquez¹, Julia Sánchez-Bodón¹, Antonio Veloso-Fernández¹,
Leire Ruiz-Rubio^{1,3}, Isabel Moreno-Benítez^{2*}, José Luis Vilas-Vilela^{1,3}

¹ Kimika Makromolekularra Ikerketa taldea (LABQUIMAC),
Kimika Fisikoa Saila (UPV/EHU)

² Kimika Makromolekularra Ikerketa taldea (LABQUIMAC),
Kimika Organikoa eta Ez-organikoa Saila (UPV/EHU)

³ BCMaterials, Basque Centre for Materials, Applications and Nanostructures

LABURPENA: Azken urteotan, gizartearen ingurumenaren kalteaz dagoen kezka bultzaturik, zientzia-komunitatean baliabide berriztagarrien interesa handitu egin da. Izan ere, karbono-emisioek eta haiek sortzen dituzten hondakinek lehengai jasangarriagoak bilatzera eraman dute. Hortaz, erregai fosilak lehengai naturaletatik ordezkatzeko premia bihurtu da. Talde aromatikoak eta, bereziki, fenolikoak dituzten monomero naturalak oso desiragarriak dira, sortzen dituzten material polimerikoen propietate termiko, kimiko eta mekaniko nabarmenengatik. Lan honen bidez, eugenola deritzen lehengai naturalaren funtzionalitate bikainaz baliatuz garatu diren polimerizazioak bildu dira. Alde horretatik, erradikal bidezko polimerizazioa eta kationikoa, metatesi olefinikoa, polikondentsazioa, ene erreakzioak eta tiol-ene erreakzioak erabiliz, eugenol konposatuen oinarritutako polimeroen sintesia aztertu da.

HITZ GAKOAK: material berriztagarriak, lehengai jasangarriak eta naturalak, polimeroak, eugenola, polimerizazioak.

ABSTRACT: In recent years, the interest of renewable resources in the scientific community has increased. In fact, carbon emissions and their waste have led to the search for more sustainable raw materials. Therefore, replacing fossil fuels with natural raw materials has become urgent. Natural monomers with aromatic and particularly phenolic groups are highly desirable because of the evident thermal, chemical and mechanical properties of the polymeric materials that produce them. This work develops different polymerizations that can be generated using the excellent functionality of the natural raw material called eugenol. For example, radical and cationic polymerization, olefinic metathesis, polycondensation, ene reaction and thiol-ene reaction.

KEYWORDS: renewable materials, sustainable and bio-based raw material, polymers, eugenol, polymerizations.

* **Harremanetan jartzeko / Corresponding author:** Isabel Moreno-Benítez. Kimika Makromolekularra Ikerketa Taldea (LABQUIMAC), Kimika Organikoa eta Ez-organikoa Saila. Sarriena Auzoa, z/g (48940 Leioa, Bizkaia). – mariaisabel.moreno@ehu.es – <https://orcid.org/0000-0001-8714-9120>

Nola aipatu / How to cite: Araiz-Márquez, Ane; Sánchez-Bodón, Julia; Veloso-Fernández, Antonio; Ruiz-Rubio, Leire; Moreno-Benítez, Isabel; Vilas-Vilela, José Luis (2023). «Eugenola: polimero jasangarrien biomasatik erauzitako lehengai». *Ekaia*, 43, 2023, 27-40. (<https://doi.org/10.1387/ekaia.23782>).

Jasotze-data: 2022, uztailak 6; Onartze-data: 2022, urriak 3.

ISSN 0214-9001 - eISSN 2444-3255 / © 2023 UPV/EHU



Lan hau Creative Commons Aitortu-EzKomertziala-LanEratorririkGabe 4.0 Nazioartekoa lizentzia baten mende dago

1. SARRERA

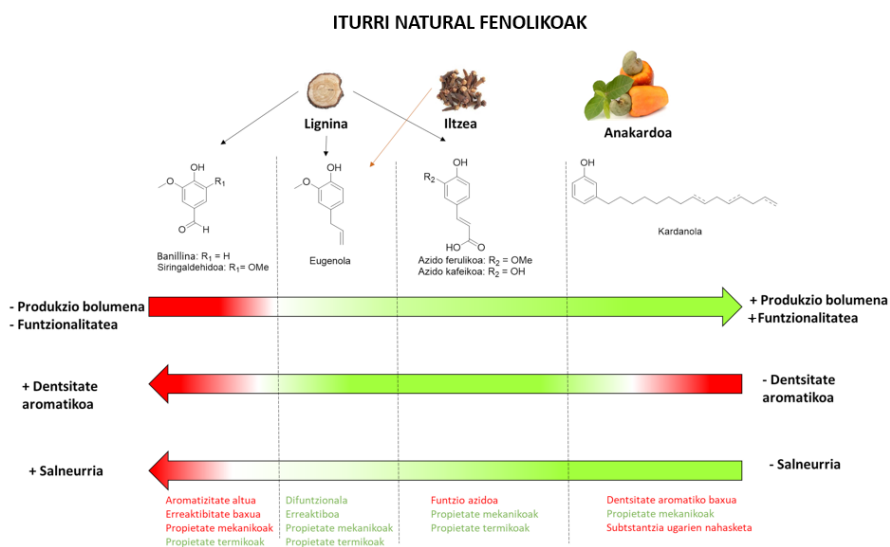
Gaur egun plastikoen kontsumoa izugarri zabaldu da; hori dela eta, material horiek birziklatzea eta berrerabiltzea funtsezkoa da plastikoen erabilera eta jatorri fosileko lehengaien kontsumoa murrizteko. Tamalez, aldaketa horiek ez dira nahikoak, zeren eta 2050. urterako munduko birziklatze-tasa % 14tik % 55era igoko balitz ere baliabide berriztagarrien kontsumoa bikoiztu egin beharko bailitzateke [1, 2]. Hortaz, erregai fosilak ordezkatzeko eta industria kimikoa garatzeko asmoz, ezinbestekoa da lehengai naturalen kontsumoa areagotzea [3].

Hori dela eta, hiru arrazoik eragin dute komunitate zientifikoak biomasatik datozen konposatu kimikoak erabiltzeko duen interesa nabarmen handitzea. Lehenengoa, karbono-isurietan eta hondakinen sorreran izan den gorakada. Hazkunde horiek jatorri antropogenikoa dute, hau da, batez ere gizakiarekin zerikusia duten jardueren ondorioak dira. Bigarren arrazoa gizartearen ingurumen-kontzientziaren handitzea izan da eta, horrekin batera, garatu diren araudi eta legedi zorrotzak. Azkenik, baina ez garrantzi gutxiagorekin, prezio-aldakortasuna eta erregai fosilen hornidura-arazoak eta eskasia.

Gizartearen aipatutako ingurumen-kontzientziak aldaketak eragin ditu gaur egun oso erabiliak diren material polimerikoen sintesi-prozesuetan. Alegia, areagotu egin da biomasatik eratorriak diren konposatuen erabilera polimeroak sintetizatzeke. Material polimeriko horiek bereziki interesgarriak dira dituzten propietate interesgarriak direla eta. Izan ere, hainbat sektoretan aplikatu daitezke; esate baterako, energiaren sorkuntzan eta biltegitratze-prozesuetan, biomedikuntzan, elikagaien kontserbazioan edota industria kimikoan [1-3]. Biomasa jatorri biologikoko produktu eta hondakinen frakzio biodegradagarria da; funtsean, energia-iturri gisa erabilitako materia organikoari deritzo. Erregai fosilak ordezkatzeko potentzial handia duen lehengai da, baina baita hautagai ezin hobea ere mota desberdinetako polimeroak ekoizteko. Gainera, polimero horiek erregai fosiletatik lortutako polimeroekin alderatuz, produkzio energetiko eraginkorragoa dute, karbono-emisioak murrizten baitituzte. Horregatik, azken denboraldian biomasatik eratorritako polimeroek izugarritzko interesa piztu dute zientzia-komunitatean [2-6].

Normalean, biomasatik eratorriak diren konposatu gehienak gantz-azidoak eta karbohidratoak dira. Horrez gain, polimero jasangarriagoak sintetizatzeke, karbohidratoak, gantz-azidoak, furanoak, terpenoak, aminoazidoak edota landare-olioak erabil daitezke. Sor daitezkeen polimero motak askotarikoak dira, hala nola poliesterrak, poliamidak, poliuretanoak (PU) edota polihidroxialkanatoak [2, 3]. Talde aromatikoak eta, bereziki, fenolikoak dituzten monomero naturalak oso desiragarriak dira sortzen dituzten material polimerikoen propietate termiko, kimiko eta mekaniko nabar-

menengatik. Beraz, oso aproposak izan daitezke aeronautikan, itsasgarri eta estaldura moduan edota isolatzaile gisa. Horrelako polimeroak sortzeko gehien erabiltzen diren lehengai naturalak, normalean, iltzea, lignina, anakardoak, kanela, albaka, piperrak, oreganoa, ezkaia, intxaur muskatua edota kimuak dira. 1. irudian zenbait lehengai naturaletatik (lignina, iltzea eta anakardoak) lor daitezkeen konposatu natural fenolikoen (banillina, siringaldehidoa, eugenola, azido ferulikoa, azido kafeikoa eta kardanola) konparaketa adierazi da zenbait baldintzaren arabera (konposatuaren produkzio-bolumena, funtzionalitatea, dentsitate aromatikoak eta salneurriak). Iruditik argi ikus daiteke funtzionalitate, erreaktibitate eta propietate mekaniko-termiko onenak dituen konposatu fenolikoa eugenola dela [7-9].



1. irudia. Aintzindari natural eta fenoliko batzuen konparaketa zenbait baldintzaren arabera, bolumen-ekoizpena, funtzionalitatea, dentsitate aromatikoak eta kostu ekonomikoa [2].

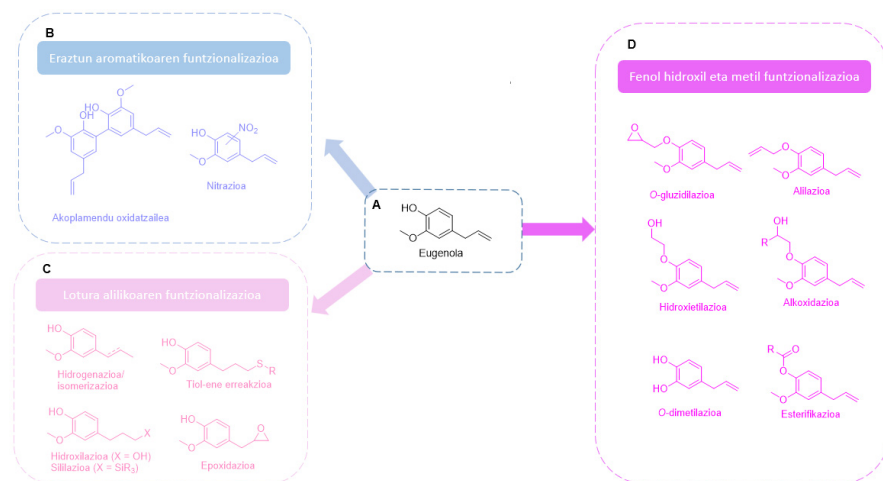
2. EUGENOLA, POLIMEROEN LEHENGAI

2.1. Eugenolaren orokortasunak

Eugenola hainbat landaretan dagoen konposatu fenoliko naturala da. Bakterioen, onddoen eta parasitoen aurkako propietateak dituen iltze-olio esentzialaren osagai nagusietako bat da [10a]. Izan ere, komertziala den konposatu hori, normalean, iltze-olio ugari duten landareetatik erauzten da, hala nola kanela, kurkuma, piperbeltza, jembibrea, oreganoa eta ezkaia [10b, 10c]. Bestalde, duela gutxi jakinarazi da eugenola alkilazio

baten bidez lor daitekeela guaiakola, egurraren kreosotaren konposatu nagusietako bat, substratu moduan erabiliz, edo, bestela, ligninaren depolimerizazio katalitikoaren bidez [10d-10g]. Eugenola likido oliotsua eta kolorega da. Disolbagarritasunari dagokionez, disolbagarria da disolbatzaile organikoetan, baita uretan ere ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -an disolbagarritasuna $2.463\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ da eta dentsitatea $1.065\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Horrez gain, Elikagai eta Sendagaien Administrazioak (ingelesez *Food and Drug Administration*, FDA) toxikotasunik gabeko konposatua dela adierazi du; beraz, erabilera-abantailak nabarmen zabaltzen dira. Hala, industria farmazeutikoan eta odontologikoan erabiltzen da, dituen ezaugarri antioxidatzaile eta antibirikoiei esker. Horretaz gain, apoptosiaren inductorea eta tentsioaren bidez aktibatutako sodio-kanalaren blokeatzailea ere bada [8, 11, 12].

1845. urtean, Wassermann ikertzaileak eugenolaren egitura zehaztu zuen; lau talde errektiboz osatutako konposatua zela jakinarazi zuen (2.A irudia). Alde batetik, fenola, bestetik, alilo taldea eta, azkenik, oso errektiboa ez den metoxi taldea. Aztergai den 2. irudian, eugenoletik egin daitezkeen funtzionalizazioak adierazi dira; esaterako, eraztun aromatikoa-
ren funtzionalizazio-erreakzioak (2.B. irudian agertzen diren erreakzioak; akoplamendu oxidatzailea eta nitrazioa), lotura alilikoaren funtzionalizazioa (2.C irudian agertzen diren erreakzioak; hidrogenazio/isomerizazioa, tiol-ene erreakzioa, hidroxilazioa (X = OH) silazioa (X = SiR₃) eta epoxidazioa) eta fenol hidroxil eta metil funtzionalizazioa (2.D irudian agertzen diren erreakzioak; O-gluzidilazioa, alilazioa, hidroxi-etilazioa, alkoxi-etilazioa, O-dimetilazioa eta esterifikazioa). Hortaz, eugenolaren talde funtzional guztiek funtzionalitate bikaina eskaintzen dute molekula kimikoki eraldatzeko eta, ondorioz, zenbait polimerizazio egiteko aukera ematen dute [8-13].



2. irudia. Eugenola funtzionalizatzeko baliagarriak diren erreakzio posibleak.

2.2. Eugenolean oinarritutako polimerizazioak

Arestian aipatutako eugenolaren egitura kontuan hartuta, oso interesgarriak diren monomero eta, ondorioz, polimero berri anitz sintetiza daitezke. Berrikuspen-lan honetan eugenolean oinarritutako polimeroak lortzeko egindako aurrerapen adierazgarrienak deskribatuko dira. Horretarako, azalduko diren erreakzio polimerikoak bi taldeetan sailkatuko dira, kate-polimerizazioak (erradikal bidezko polimerizazioak eta polimerizazio kationikoak) eta etapa bidezko polimerizazioak (metatesi olefinikoak, polikondentsazioak, ene erreakzioak eta tiol-ene erreakzioak). Kate-polimerizazioetan monomero asegabeak erabiltzen dira lehengai moduan, lotura bikoitzetatik erreakzionatzen dutelako. Etapa bidezko polimerizazioetan, berriz, monomero talde funtzionalen arteko erreakzioa gertatzen da.

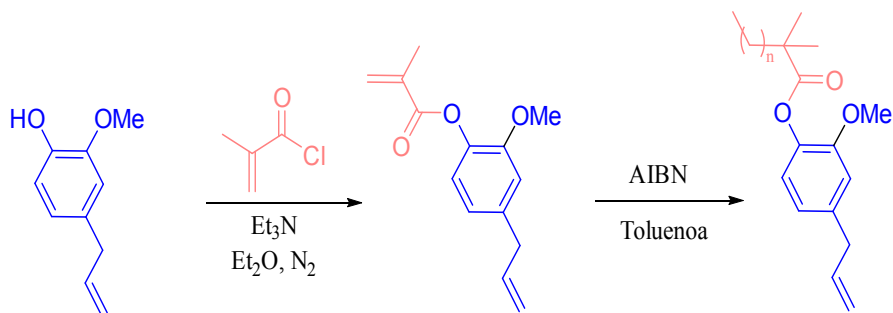
2.2.1. Kate-polimerizazioak

2.2.1.1. Erradikal bidezko polimerizazioa

Eugenolaren kasuan, lotura bikoitz alilikoaren bidezko polimerizazio erradikalarioa ez da gertatzen erradikala oso egonkorra delako. Are gehiago, talde fenolikoak erradikalen ezabatzaile gisa jarduten du, eugenolari propietate antioxidatzaileak emanez. Beraz, erradikal bidezko polimerizazio eraginkorra lortzeko behar diren talde funtzional egokiak izateko, eugenolaren egitura eraldatzea ezinbestekoa da.

Adibidez, eugenil metakrilato eta eugenil etoximetakrilato monomeroak homopolimerizatzen eta kopolimerizatzen dira; hala lortzen dira industria odontologikoan erabiltzen diren polimero antibakterianoak. Bestalde, polimerizazio honen bidez, egonkortasun termikoa, beira-trantsizioeko tenperatura (T_g) altuak, trakzio-erresistentzia altuak eta oso erreaktibitate azkarra duten polimeroak sintetiza daitezke. Propietate horien ondorioz, lortutako polimero termoe gonkor horiek oso erabilgarriak dira 3D inprimaketarako [14a]. Bestalde, 2019. urtean Molina-Gutierrez eta kolaboratzaileek eugenolaren deribatu metakrilatuen emultsioko polimerizazio erradikalarioa deskribatu zuten latex egonkor batzuk lortzeko [14b].

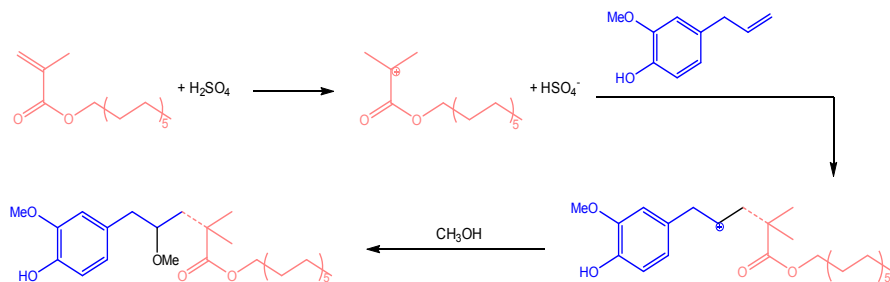
Horrez gain, eugenoletik abiatuz propietate itsagarri bikainak dituzten polimero oso bereziak ere sintetizatzen dira. Alde horretatik, Rojo eta kolaboratzaileek [15] 3. irudian aztertzen den erradikal bidezko polimerizazioa garatu zuten. Horretarako, eugenolaren fenol taldea esterifikatu zuten polimerizagarria den metakrilato taldea erabiliz, eta ondoren, azobisisobutironitrilo (AIBN) hasarazlea eta tolueno disolbatzaile moduan erabiliz, polimerizazio erradikalarioa egin zuten eta polieugenilmetakrilatoa eskuratu. Aipatu den bezala, eugenolaren talde alilikoa geldoa da polimerizazio honen baldintzetan [15].



3. irudia. Eugenoletik eratorritako polieugenilmetakrilatoaren polimerizazio erradikalariora. Eugenola urdinez eta metakrilatoa gorritz irudikatuta.

2.2.1.2. Polimerizazio kationikoa

Polimerizazio honetan, hasarazle kationiko batek karga transferitzen dio monomeroari; hala, monomeroaren erreaktibitatea handitu eta polimerizazioa bizkortzen da. Ezagutzen diren polimerizazio kationiko nagusiak eugenol lauril metakrilato kopolimeroaren polimerizazioa, eugenoletik abiatutako estaldura antibakterianoen polimerizazioak eta epoxi-eugenol deribatuen polimerizazioak dira [16-18]. Fajrin eta kolaboratzaileek [16] 4. irudian agertzen den bide sintetikoa garatu zuten. C-C lotura bikoitzaren protonazioaren ondorioz sortutako karbokatioak nukleozalearen erasoja jasaten du, eugenolarena hain zuzen ere.



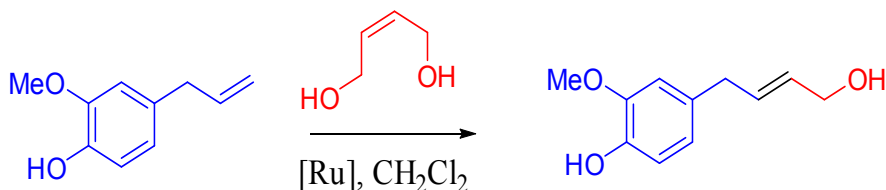
4. irudia. Eugenol lauril metakrilato kopolimeroaren polimerizazioa. Eugenola urdinez eta lauril metakrilatoa gorritz irudikatuta.

2.2.2. Etapa bidezko polimerizazioak

2.2.2.1. Metatesi olefinikoa

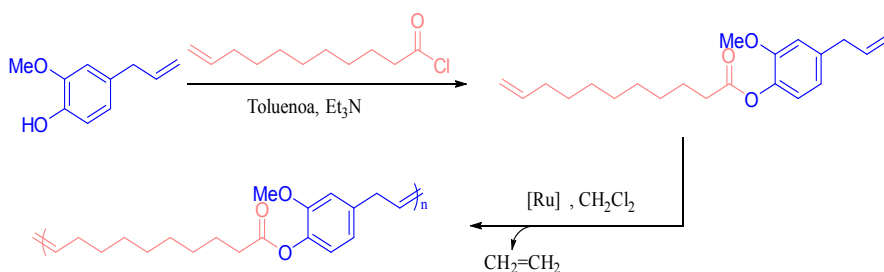
Metatesi olefinikoa bi olefina inplikatzen dituen erreakzio kimikoa da. Erreakzio horretan, lotura bikoitzetan parte hartzen duten karbonoen tru-

kea gertatzen da Grubbs katalizatzailearen aurrean (rutenio-karbeno katalizatzailea). Taber eta kolaboratzaileek [19] 5. irudian garatutako metatesi olefinikoa garatu zuten, non eugenolak (urdinez) eta *cis*-but-2-eno-1,4-diolak (gorriz) erreakzionatzen zuten Grubbs katalizatzailearen aurrean ([Ru]), CH₂Cl₂-a disolbatzaile moduan erabiliz [19].



5. irudia. Metatesi olefinikoaren adibidea.

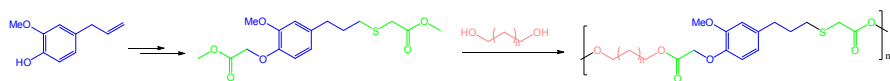
Eugenola difuntzionalizatzeko, isomerizazio-erreakzioen bidezko metatesi olefinikoa erabiltzen da, eta lortzen diren polimeroak oso aproposak dira elikagaien industrian aplikatzeko, toxikotasunik gabeko konposatuak direla behatu baita [19, 20]. Horrez gain, Grubbsen katalizatzailea erabiliz, polizianurato deritzen termoeogonkorak lor daitezke. Bestalde, Duy eta kolaboratzaileek [21] metatesi olefinikoaren erabilera deskribatu zuten poliesteren prestaketa egiteko (6. irudia). Ikerketa honetan, dieno aziklikoaren metatesi-erreakzioa (ingelesez: *acyclic diene metathesis*, ADMET) deritzon metatesi olefinikoa garatu zuten. 6. irudian adierazten den moduan, monomeroa sintetizatzeko, eugenola (urdinez adierazita) 10-undezenoil kloruroarekin (gorriz adierazita) erreakzioanarazi zen, toluenoa disolbatzaile moduan eta trietilamina base moduan erabiliz, eta dagokion eugenil esterra lortu zuten. Azkenik, ADMET polimerizazioa egiteko, Grubbs katalizatzailea erabili zen, etilenoa albo produktu moduan askatuz [21].



6. irudia. ADMET polimerizazioaren bidez lortutako polimeroa. Eugenola urdinez eta 10-undezenoil kloruroa gorritz adierazita.

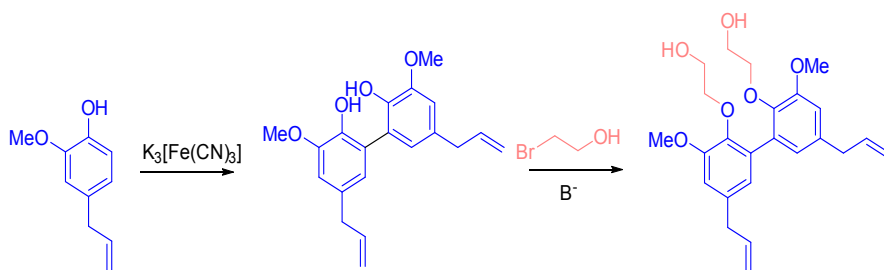
2.2.2.2. Polikondentsazioak

Polikondentsazioak polimeroak sintetizatzeko erabiltzen diren beste erreakzio motak dira. Erreakzio horien bidez, erabilitako monomeroen arabera, poliesterrak, PUak edota isozianatorik gabeko poliuretanoak (ingelesez: *Non Isocyanate Polyurethanes*, NIPU) sintetiza daitezke. Polimero horiek guztiek propietate bikainak ezartzen dituzte aplikazio anitzetan erabiltzeko. Erabiltzen diren substratuen arabera, askotariko polikondentsazio-erreakzioak daude. Alde batetik, eugenoletik abiatutako poliesterrak oso egonkortasun termiko eta propietate mekaniko onak dituzte; beraz, termoeгонkorrak egiteko oso erabiliak dira. 7. irudian, Hu eta kolaboratzaileek [22] sintetizatutako poliesterra irudikatu da. Kasu honetan, monomero difuntzionalizatua lortzeko, eugenolaren errektibitatea baliatu zen. Alde batetik, lehenengo ester taldea (berdez adierazita) tiol-ene erreakzio baten bidez lortu zen, eugenolaren alilo taldea sufrezko deribatu batekin erreakzionaraziz. Beste esterra, ordea, fenolaren alkilazioaren bidez eskuratu zen. Polikondentsazioa lortzeko, monomeroak α,ω -diolarekin (gorriz adierazita) erreakzionatu zuen. Horrela lortutako poliester horren haurturaren luzapenak % 840-% 1.000koak dira. Harikortasun-propietate bikainak dituzte; hortaz, oso erabiliak dira inpaktu altuko materialak ekoizteko [22, 23].



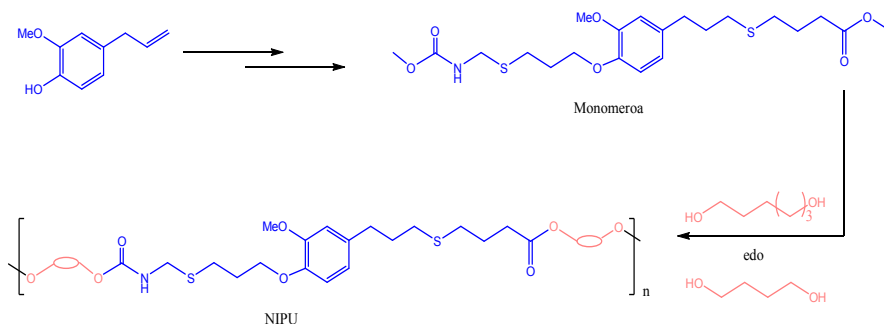
7. irudia. Polikondentsazioaren bidez lortutako eugenolaren eratorria den poliesterraren adibidea. Eugenola urdinez, ester taldea berdez eta α,ω -diola gorritz adierazita.

PUen sintesi tradizionalak oso toxikotasun handia daukaten konposatuen erabilera inplikutzen du, fosgenoa eta isozianatoak, hain zuzen. Hori dela eta, premiazkoa da molekula horien erabilera saihesten duten sintesi-bide berriak garatzea. Horregatik, eugenoletik abiatutako polioliak eta isozianatoak oso aproposak dira prozesuaren berriztagarritasuna areagotzeko. Polioli dagokienez, bi eugenol molekuletatik abiatutako polioli era daiteke. Aztergai den 8. irudian, Yupeng Li eta kolaboratzaileek [24] garatutako polioli alifatikoa ageri da. Bide sintetiko horretan, eugenolaren akoplamendu biariliko oxidatzailea gertatzen da (urdinez adierazita) $K_3[Fe(CN)_3]$ oxidatzaile ahula erabiliz eta, ondoren, fenol taldeen O-alkilazio erreakzioa gertatzen da eta alkohol alifatikoa lortu (gorritz adierazita) [24].



8. irudia. Eugenoletik abiatutako poliola. Eugenola urdinez eta sortu den alkohol alifatikoa gorriz adierazita.

Nahiz eta poliolak eta isozianatoak eratzeko eugenolen deribatuak erabili, PUen sintesi tradizionalak inplikatzan duten toxikotasuna murrizteko sintesi alternatiboak garatzea ezinbestekoa da. Hortaz, NIPUen garapena funtsezko irtenbidea izan da konposatu toxikorik ez erabiltzeko; gainera, NIPUak eugenolaren bidez sintetizatzean, prozesu bateragarriagoa lortzen da. 9. irudian, NIPU adibide bat adierazi da, non eugenol konposatutik eratorritako monomeroa (urdinez irudikatuta), zenbait polirolekin (butano-1,4-diola edo hexano-1,6-diola, gorriz irudikatuta) erreakzionarazi ze; hala, uretano loturak dituzten polimeroak lortzen ziren.



9. irudia. Polikondentsazioaren bidezko NIPU polimeroaren adibidea [Ane Araiz Márquezek egindako GrAL-tik hartutako eskema. Oraindik argitaratu gabeko emaitzak].

2.2.2.3. Ene eta tiol-ene erreakzioak

Polimeroak lortzeko ezagutzen diren beste erreakzioak ene eta tiol-ene erreakzioak dira. Ene erreakzioan, alkeno batek hidrogeno alilikoarekin erreakzio perizikliko bat jasaten du, eta lotura bikoitz berri bat eratzen da. Polimerizazio horren bidez eskuratzen diren polimeroak oso egokiak dira

numeroaren erreakzioa garatu zuten. Kasu honetan, glizerola (beltzez irudikatuta) eta tiol aromatikoa (gorriz irudikatuta) baten erreakzioaren bidez sortzen zen tiol-eterra eskuratu zen. Bestalde, Dai eta kolaboratzaileek [27] 11.b irudian ageri den tiol-ene polimerizazio-erreakzioa garatu zuten. Lehendabizi, fenolaren alilazio-erreakzioa egin zen eta, ondoren, tritiola eta azido itakonikoa erabili ziren tiol-ene polimerizazio-erreakzioa egiteko eta, hala, sare gurutzatutako polimeroak eskuratzeko [26, 27].

3. ONDORIOAK

Eugenol lehengai naturalaren potentziala dela eta, oso baliagarri bihurtu da biomasatik eratorriak diren polimeroak garatzeko. Batez ere, konposatu natural honek dituen propietate fisiko-kimiko eta mekanikoak baliatuz hainbat industria motatan aplikatu daitezkeen polimeroak sintetizatu daitezkeelako, hala nola industria odontologikoan, aeroespazialean, biomedikuntzan eta kimikoan. Gainera, lehengai naturala izanik, erregai fosilen kontsumoa ekiditen da, eta, hala, polimero jasangarriagoak lortzen dira. Hortaz, esan daiteke eugenoletik abiatutako polimerizazio erreakzioen bidez lortutako polimeroek etorkizun oparoa izango dutela.

ESKER ONAK

Artikulu hau ELKARTEK programak finantziatua izan da.

BIBLIOGRAFIA

- [1] MACARTHUR, D.E., WAUGHROY, D. eta STUCHTEY, M.R. 2016. *The new plastics economy: Rethinking the future of plastics and catalysing action*. World Economic Forum, E.M. Foundation.
- [2] MORALES-CERRADA, R., MOLINA-GUTIERREZ, S., LACROIX-DESMAZES, P. eta CAILLOL, S. 2021. «Eugenol, a Promising Building Block for Biobased Polymers with Cutting-Edge Properties». *Biomacromolecules* **22**, 3625-3648.
- [3] WANG, Z., GANEWATTA, M.S. eta TANG, C. 2020. «Sustainable Polymers from Biomass: Bridging Chemistry with Materials and Processing». *Prog. in Polym. Sci.* **101**, 101197-101239.
- [4] SHELDON, R.A. 2014. «Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of art.» *Green Chem.* **16**, 950-963.
- [5] GALLEZOT, P. 2012. «Conversion of biomass to selected chemical products». *Chem. Soc. Rev.* **41**, 1538-1558.
- [6] IWATA, T. 2015. «Biodegradable and Bio-Based Polymers: Future Prospects of Eco-Friendly Plastics». *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, (11), 3210-3215.

- [7] BLAZEK, K. eta DATTA, J. 2019. «Renewable Natural Sources as Green Alternative Substrates to Obtain Bio-Based Non-Isocyanate Polyurethanes-Review». *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **49**, 173-221.
- [8] XUE, J., YANG, X., KE, Y., YAN, Z., DONG, X., LUO, Y. eta ZHANG, C. 2021. «Novel Eugenol-Based Allyl Terminated Precursors and Their Bio-Based Polymer Networks through Thiol-Ene Click Reaction». *Ind. Crops Prod.* **171**, 113956-113968.
- [9] LOCHAB, B.; SHUKLA, S. eta VARMA, I.K. 2014. «Naturally occurring phenolic sources: monomers and polymers». *RSC Adv.* **4**, 21712–21752.
- [10] **a.** MAHAJAN, M.S., MAHULIKAR, P.P. eta GITE, V.V. 2020. «Eugenol Based Renewable Polyols for Development of 2K Anticorrosive Polyurethane Coatings». *Prog. Org. Coatings.* **148**, 105826-105636. **b.** MARCHESE, A, BARBIERI, R., COPPO, E, ORHAN, I.E., DAGLIA, M., NABAVI, S.F. IZADI, M., ABDOLLAHI, M., NABAVI, S.M., AJAMI, M. 2017. «Antimicrobial activity of eugenol and essential oils containing eugenol: A mechanistic viewpoint». *Crit. Rev. Microbiol.* **2017**, 43, 668-689. **c.** ZENG, X., CHEN, Q., ZHAO, C., XIE, S., XIE, H., HUANG, C. 2022, *Chem. Asian J.* doi.org/10.1002/asia.202200503. **d.** KAMATOU, G.P., VERMAAK, I. VILJOEN, A.M. 2012 «Eugenol—From the Remote Maluku Islands to the International Market Place: A Review of a Remarkable and Versatile Molecule». *Molecules* **17**, 6953-6981. **e.** MARTINEZ-HERNANDEZ, E., CUI, X.G., SCOWN, C.D., AMEZCUA-ALLIERI, M.A., ABURTO, J. SIMMONS, B.A. 2019 «Techno-economic and greenhouse gas analyses of lignin valorization to eugenol and phenolic products in integrated ethanol biorefineries». *Biofuels Bioprod. Biorefin.* **13**, 978-993. **f.** KOKKI, S., HISAKAZU, T., SUNG, M.P., HIROYUKI, I. 1988 «Formation of isoeugenol and eugenol during the cleavage of β -aryl ethers in lignin by alcohol-bisulfite treatment». *J. Wood Chem. Technol.* **8**, 29-41. **g.** LLEVOT, A. ; GRAU, E. ; CARLOTTI, S.; GRELIER, S.; CRAMAIL, H. 2016, «From Lignin-derived Aromatic Compounds to Novel Biobased Polymers». *Macromol. Rapid Commun.* **37**, 9-28.
- [11] PRAMOD, K., ANSARI, S.H. eta ALI, J. 2010. «Eugenol: A Natural Compound with Versatile Pharmacological Actions». *Nat. Prod. Commun.* **5**, 1934578X1000501.
- [12] YALKOWSKY, S.H., HE, Y. eta JAIN, P. 2010. «Handbook of Aqueous Solubility Data; Taylor & Francis Group».
- [13] RIOS DE ANDA, A., SOTTA, P., MODJINOU, T., LANGLOIS, V., VERSACE, D.L. eta RENARD, E. 2020. «Multiscale Structural Characterization of Biobased Diallyl-Eugenol Polymer Networks». *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **53**, 2187-2197.
- [14] **a.** DING, R., DU, Y.Y., GONCALVES, R.B., FRANCIS, L.F. eta REINEKE, T.M. 2019. «Sustainable near UV curable acrylates based on natural phenolics for stereolithography 3D printing». *Polym. Chem.* **10**, 1067-1077. **b.** MOLINA-GUTIERREZ, S., LADMIRAL, V., BONGIOVANNI, R., CAILLOL, S., LACROIX-DESMAZES, P. 2019. «Emulsion Polymerization of Dihydroeugenol-, Eugenol-,

- and Isoeugenol-Derived Methacrylates» *Ind. Eng. Chem. Res.* **58**, 21155-21164.
- [15] ROJO, L., VAZQUEZ, B., PARRA, J., LÓPEZ BRAVO, A., DEB, S. eta SAN ROMAN, J. 2006. «From Natural Products to Polymeric Derivatives of «Eugenol»: A New Approach for Preparation of Dental Composites and Orthopedic Bone Cements». *Biomacromolecules* **7**, 2751-2761.
- [16] FAJRIN, A., MARLIANA, S.D. eta HANDAYANI, D.S. 2018. «Synthesis of Eugenol-Lauryl Methacrylate Copolymers via Cationic Polymerization». *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **349**, 12003-12010.
- [17] BRELOY, L., AIT OUARABI, C., BROSSEAU, A., DUBOT, P., BREZOVA, V., ABBAD-ANDALOUSSI, S., MALVAL, J.P. eta VERSACE, D.L. 2019. « β -Carotene / Limonene derivatives / Eugenol: Green Synthesis of Antibacterial Coatings under Visible-Light Exposure». *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7**, 19591-19604.
- [18] MODJINOU, T., VERSACE, D.L., ABBAD-ANDALOUSSI, S., LANGLOIS, V. eta RENARD, E. 2017. «Antibacterial and Antioxidant Photoinitiated Epoxy co-Networks of Resorcinol and Eugenol derivatives». *Mater. Today Commun.* **12**, 19-24.
- [19] TABER, D. F. eta FRANKOWSKI, K.J. 2006. «Grubbs's Cross Metathesis of Eugenol with *cis*-2-Butene-1,4-diol To Make a Natural Product. An Organometallic Experiment for the Undergraduate». *J. Lab. Chem. Educ.* **83**, 283.
- [20] TRITA, A.S., OVER, L.C., POLLINI, J., BAADER, S., RIEGSINGER, S., MEIER, M.A.R. eta GOOSSEN, L.J. 2017. «Synthesis of potential bisphenol A substitutes by isomerising metathesis of renewable raw materials». *Green Chem.* **19**, 3051-3060.
- [21] DUY, L., SAMART, C., KONGPARAKUL, S., NOMURA, K. 2019. «Synthesis of new polyesters by acyclic diene metathesis polymerization of bio-based α,ω -dienes prepared from eugenol and castor oil (undecenoate)». *RSC Advances.* **9**, 10245-10252.
- [22] HU, K., ZHAO, G., WU, G. eta MA, J. 2015. «Synthesis and properties of polyesters derived from renewable eugenol and α,ω -diols via a continuous overheating method». *Polym. Chem.* **6**, 7138-7148.
- [23] HU, K. 2020. «Bio-Based Aromatic Copolyesters: Influence of Chemical Microstructures on Thermal and Crystalline Properties». *Polymers* **12**, 829.
- [24] YUPENG LI, A., FANG LUO, B. eta CHUANJIE, C. 2018. «Preparation of eugenol-based polyurethane». *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* **322**, 22030.
- [25] DECOSTANZI, M., TAVERNIER, R., FONTAINE, G., BOURBIGOT, S., NEGRELL, C. eta CAILLOL, S. 2019. «Eugenol-based thermally stable thermosets by Alder-Ene reaction: from synthesis to thermal degradation». *Eur. Polym. J.* **117**, 337-346.
- [26] LENARDAO, E.J., JACOB, R.G., MESQUITA, K.D., LARA, R.G., WEBBER, R., MARTINEZ, D.M., SAVEGNAGO, L., MENDES, S.R., ALVES, D. eta PERIN, G. 2013. «Glycerol as a promoting and recyclable medium for catalyst-free

- synthesis of linear thioethers: new antioxidants from eugenol». *Green Chem. Lett. Rev.* **6**, 269-276.
- [27] DAI, J.Y., MA, S. Q., ZHU, L.X., WANG, S., YANG, L.J., SONG, Z.L., LIU, X.Q. eta ZHU, J. 2017. «UV-thermal dual cured anti-bacterial thiol-ene networks with superior performance from renewable resources». *Polymer* **108**, 215-222.