Ekaia, 2026, 49, 275-295
https://doi.org/10.1387/ekaia.28086

ekaia
ZIENTZIA eta TEKNOLOGIA ALDIZKARIA

ISSN 0214-9001 – eISSN 2444-3255

Eugenoletik eratorritako poliesterrak: sintesiaren optimizaziotik depolimerizazioraino, kimika jasangarriaren bidean aurrerapauso bat

Eugenol-derived polyesters: from synthesis optimization to depolymerization, a step forward on the path to sustainable chemistry

Maria Diaz-Galbarriatu[1], *Eneko Castiñeira-Domínguez*[1], *Julia Sánchez-Bodón*[1], *José Luis Vilas-Vilela*[1,2], *María Isabel Moreno-Benítez**[3]

[1] Innovative Macromolecular Materials (Immacromat), Kimika Fisika Saila (EHU)
[2] BCmaterials, Basque Centre for Materials, Applications and Nanostructures
[3] Innovative Macromolecular Materials (Immacromat), Kimika Organikoa eta Ez-Organikoa Saila (EHU)

LABURPENA: Iraunkortasunak eta ingurumenaren babesak gero eta garrantzi handiagoa dute, eta horrek aldaketa nabarmena ekarri du materialen sintesian eta aplikazioan erabilitako estrategietara. Aldaketa horretan etorkizun handiena duen eremuetako bat biooinarrituak diren poliesterrak (PE) garatzea da, petroliotik eratorritakoei aukera jasangarriagoa eskaintzen baitiete. Lan honetan, poliesterrak (PE) konposatu natural batetik abiatuz sintetizatu dira, eugenoletik hain zuzen. Disolbatzailerik gabeko metodologia erabili da, eta bost katalizatzaileren eraginkortasunak alderatu dira. Lortutako polimeroak ezaugarritu dira hainbat teknika erabiliz, besteak beste, erresonantzia magnetiko nuklearra (EMN) eta Gel bidezko Iragazte Kromatografia (GIK) bidez. Gainera, PE sintetizatuen propietate termikoak Ekorketazko Kalorimetria Diferentzialaren (EKD) eta Analisi Termogravimetrikoaren (ATG) bidez aztertu dira. Azkenik, nahiz eta jatorrizko monomeroaren berreskuratze zuzena lortu ez den, frogatu da materialen degradazio kimikoa posible dela, honek hondakinen pilaketa murrizteko duen garrantzia nabarmenduz.

GAKO-HITZAK: eugenola, poliester biooinarrituak, 1,4-bentzenodimetanola, depolimerizazioa, katalizatzaileak.

ABSTRACT: *The increasing importance of sustainability and environmental conservation has led to a significant change in the strategies employed for the synthesis and application of materials. One of the areas with the greatest potential in this regard is the development of bio-based polyesters (PE), which provide a more sustainable alternative to petroleum-derived polymers. In this work, polyesters (PE) have been synthesized from a natural compound, specifically eugenol. A solvent-free methodology was employed, and a comparative study of the efficiency of five different catalysts was carried out. The resulting polymers were characterized using various techniques, including Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy and Gel Permeation Chromatography (GPC). Furthermore, the thermal properties of the synthesized PEs were analyzed by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA). Finally, although the direct recovery of the original monomer could not be achieved, it was demonstrated that these materials are chemically degradable, highlighting their importance in reducing waste accumulation.*

KEYWORDS: eugenol, biobased polyesters, 1,4-benzenedimethanol, depolymerization, catalysts.

* ***Harremanetan jartzeko/Corresponding author:*** Maria Diaz-Galbarriatu. Kimika Organika eta Ez-Organika saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea EHU, Sarriena auzoa, z/g (48940 Leioa). https://orcid.org/0000-0001-8714-9120, mariaisabel.moreno@ehu.eus

Nola aipatu/How to cite: Diaz-Galbarriatu, Maria; Castiñeira-Domínguez, Eneko; Sánchez-Bodón, Julia; Vilas-Vilela, José Luis; Moreno-Benitez, Isabel (2026). «Eugenoletik eratorritako poliesterrak: sintesiaren optimizaziotik depolimerizazioraino, kimika jasangarriaren bidean aurrerapauso bat», *Ekaia*, 49, 2026, DOI: https://doi.org/10.1387/ekaia.28086

Jasoa: azaroak 27, 2025; Onartua: martxoak 18, 2026

ISSN 0214-9001-eISSN 2444-3225 / © UPV/EHU Press

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

1. **SARRERA**

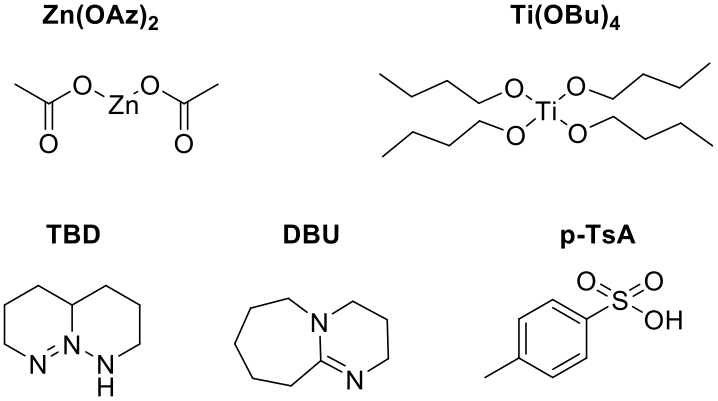
Poliesterrak (PE) material polimeriko garrantzitsuak dira hainbat sektore industrialetan, bereziki ontzigintzan [1, 2], automobilgintzan [3] eta ehungintzan [4, 5]. Izan ere, gaur egun, poli(alkileno) tereftalatoek, batez ere polietileno tereftalatoak (PET) eta polibutileno tereftalatoak (PBT), izugarrizko protagonismoa dute industria termoplastikoan [6, 7]. Hala ere, plastiko horiek guztiak baliabide fosiletatik eratorriak dira. Aipatzekoa da petrokimikoak bezalako lehengai finituen eskari etengabeak eta haien erabilera masiboak, ingurumenari zuzenean kalte egiteaz gain, eragina izan dutela baliabide fosilen prezioen ezegonkortasunean eta hornidura-ziurgabetasunean [8, 9]. Testuinguru horretan, beraz, ezinbestekoa da aukera berriztagarriak bilatzea, petrolioan oinarritutako baliabide finituak ordezkatzeko [5, 10]. Izan ere, plastikoen ekoizpen globala 250 milioi tonakoa da urtean, eta urteko batez besteko hazkunde-tasa % 10 da [10]. Beraz, azken urteotan, nabarmen areagotu da PE biooinarrituen inguruko interesa aukera jasangarri gisa. Esate baterako, PLA polimero sintetiko gardena eta konpostagarria dugu, iturri berriztagarrietatik lor daitekeena, hala nola arrozetik, arto-almidoitik, patatetatik, azukre-erremolatxatik edo kanaberatik. Material hori bi bide sintetiko nagusiren bidez ekoizten da: azido laktikoaren kondentsazio-polimerizazioaren bidez edo laktido-eraztunaren irekiera bidezko polimerizazioa. Edozein kasutan, polimeroaren ekoizpen-prozesua mikroorganismoen bidezko hartzidurarekin hasten da monomeroak lortzeko. PLAren ezaugarri nabarmenen artean termoplastikotasuna, indar mekaniko ona, biobateragarritasuna, toxikotasun eza eta prozesagarritasun handia daude, eta horregatik da gaur egun polimero biooinarriturik ekoitziena, termoplastikoen esparruan [11]. Horrez gain, polihidroxialkanoatoak (PHA) bakterioek sortutako PE naturalak dira, zelulen barruan granulu modura metatzen direnak. PHAen ekoizpena biohondakinetatik eta lehengai berriztagarrietatik abiatuta gauzatzen da, hartzidura-, isolamendu- eta arazketa-prozesuen bidez. Hala ere, PLA eta PHA polimeroek zenbait desabantaila ere badituzte. Oro har, haien erresistentzia termikoa eta iraunkortasuna txikiagoak dira polimero sintetiko konbentzionalen aldean, eta degradazio-abiadura baldintza kontrolatu espezifikoen menpe dago, konpostatze industriala behar izaten dutelarik askotan. Horrez gain, ekoizpen-kostuak oraindik altuak dira, eta propietate mekanikoak optimizatzeko gehigarri bereziak behar izaten dira. Ondorioz, komunitate zientifikoa ahalegin handiak egiten ari da muga horiek gaindituko dituzten PE bioonarritu berriak garatzeko [12].

Bestalde, ingurumenaren ikuspegitik jarraituz, kimika berdearen printzipioekin lerrokatutako sintesi-metodologiak garatzea funtsezkoa da. Printzipio horiek baliabide berriztagarrien erabilera, substantzia arriskutsuen murrizketa, eraginkortasun energetikoa eta hondakinen sorreraren minimizazioa azpimarratzen dituzte [13]. Ildo horretan, poliesterren sin-

tesi jasangarria ez da soilik monomero biooinarritu bat hautatzera mugatzen; horrez gain, aurrez aipatutako printzipioekin bat etorri behar du; hau da, beharrezkoa da disoluzio urtsuetan edo disolbatzailerik gabe gauzatu daitezkeen prozedurak garatzea eta katalizatzaile eraginkorrak bilatzea, atomo-ekonomia ahalik eta handiena bermatuz eta tenperatura altuak eta erreakzio-denbora luzeak saihestuz [14, 15]. Testuinguru horretan, katalizatzaileek berebiziko garrantzia dute polimerizazioaren eraginkortasunean eta produktuaren kalitate-kontrolean. Poliesterren sintesi-erreakzioetan, gehienak polikondentsazio-erreakzioak eurak, erabiltzen diren katalizatzaileak normalean metalikoak izaten dira, Lewis azido moduan jokatzen dutenak, titaniozko alkoxidoak eta eztainua (II) edo zinkezko gatzak, besteak beste. Eztainu (II)-ko gatzei dagokienez, aktibitate, selektibitate eta eraginkortasun handiak erakutsi dituzten arren [16], toxikotasun-arazoak direla eta, beste aukera batzuk arakatzen ari dira. Bestalde, zinka [17] edo titanioa [18] oinarri duten katalizatzaileak ez dira hain toxikotzat hartzen (1. irudia), eta errendimenduaren eta ingurumen-segurtasunaren arteko oreka egokia eskaintzen dute. Gainera, katalizatzaile horiek pisu molekular altuko eta propietate termiko oneko PEak lortzea ahalbidetzen dute [19-22]. Hala ere, gero eta interes handiagoa dago metalik gabeko katalizatzaileetan, polimerizazio-estrategia jasangarriagoetarantz eta toxikotasun txikiagoetarantz hurbildu nahian [23]. Katalizatzaile organikoek, hala nola TBDk (1,5,7-triazabiziklo-[4,4,4,0]-dez-5-eno] [24, 25] eta DBUk (1,8 diazabiziklo-[5,4,0]-undez-7-eno] [23, 26, 27] (1. irudia), eraginkortasun katalitiko handia eta selektibitate bikaina eskaintzen dituzte baldintza leunetan. Horregatik, sintesi berdeetan erabiltzeko aukerak daude. Bestalde, azido paratoluensulfonikoa (*p*-TsA) (1. irudia), Brønsted azido bat, oso erabilia da polikondentsazio-prozesuetan, eta, gainera, kostu baxukoa da [28]. Hala ere, horren kontzentrazioa kontrolatzea funtsezkoa da polimeroen degradazioa saihesteko [29, 30]. Entzimetan oinarritutako katalizatzaileek ere, hala nola lipasek, aukera itxaropentsuak eskaintzen dituzte baldintza leunetan ageri duten biodegradagarritasun- eta erreakzio-gaitasunagatik. Zoritxarrez, entzimen bidezko erreakzioek ere desabantaila nabariak dituzte, hala nola kostu altua eta entzima-kontsumo handia [31]. Oro har, katalizatzaile berdeagoetara jotzearen helburua da prozesuen iraunkortasuna hobetzea, polimeroen ezaugarriak bermatuz. Gainera, katalizatzaile egokiak hautatzeak erreakzioak tenperatura baxuagoetan gauzatzea edo, gutxienez, beroketen iraupena murriztea ahalbidetzen du, eta horri esker energia-kontsumoa murriztu eta prozesuaren iraunkortasun orokorra hobetu daiteke [32].

Kimika berdeak industria-prozesuen ingurumen-inpaktua murriztea du helburu, eta, aldi berean, ekonomia zirkularrago baten garapena sustatzen du, iturri fosiletatik eratorritako lehengaien ordez biomasa-jatorriko lehengai berriztagarriak erabiliz. Are gehiago, abiapuntuko substratuen jatorri biooinarrituak polimeroen (bio)degradagarritasuna areagotzen du, eta, ondorioz, hasierako monomeroen berreskurapena errazten du, horiek poten-

tzialki material berrien sintesian berrerabiltzeko moduan [33]. PE tradizionalak, petroliotik eratorriak, hala nola PET, oso iraunkorrak dira eta soilik degradatzen dira prozesu termiko edo fotooxidatzaileen bidez (hamarkadak irauten dute, eta mikroplastikoen metaketa eragiten dute) [34, 35]. Aldiz, PE biooinarrituak, hala nola PLA, biodegradagarriak izaten dira. Izan ere, azkar gertatzen diren prozesu hidrolitiko eta entzimatikoen bidez degradatzen dira, batez ere konpostatze-ingurune industrialetan [5, 36, 37].

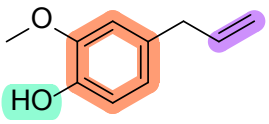


1. irudia. Organokatalizatzaileen (TBD eta DBU), katalizatzaile metalikoen ($Zn(OAz)_2$ eta $Ti(OBu)_4$) eta *p*-TsAren egitura kimikoa.

Beraz, orain arte aipatutako guztia kontuan hartuta, ondorio nagusia da lehentasunezkoa dela biomasa-jatorriko substratuetatik abiatuta PE berrien sintesia egitea, betiere kimika berdearekin bat datozen metodologiak eta prozedurak erabiliz. Ildo horretan, egin beharreko lehen urratsa eta erabakigarria monomero egokiaren hautaketa da; izan ere, monomeroaren egiturak eragin zuzena izango du polimeroaren azken propietateetan. Testuinguru horretan, iturri naturaletatik lortutako diol eta azido dikarboxiliko ugari ingurumenarekiko onberak diren materialak sintetizatzeko osagai giltzarri gisa erabiltzen ari dira [38].

Eugenola 1929an isolatu zen lehenbizikoz iltze-landaretik. Gaur egun lurrun-destilazioaren bidez lortzen da [39, 40], purifikazio altua lortuz kostu txikian [41, 42]. Horrez gain, guaiakoletik abiatuz eugenolaren sintesi kimikoa posible den bitartean, ligninaren depolimerizazioa alternatiba oparo gisa agertzen ari da, ligninaren ugaritasunagatik eta izaera berriztagarriagatik, nahiz eta prozesua optimizatzen ari den [43]. Eugenolak egitura kimikoaren eraldaketa zuzena eskaintzen du [44]: **hidroxilo fenoliko** talde bat duenez, ordezkapen nukleozale (S_N) edo kondentsazio-erreakzioaren bidez hainbat molekula abiarazteko gai da [45]. Gainera, **lotura**

bikoitz bat du, eta erraz jasaten ditu Klik erreakzioak [44, 46]. Beraren **egitura aromatikoa** dela eta (2. irudia), eugenolak aplikazio interesgarriak ditu polimeroen sintesian. Izan ere, monomero aromatiko zurrunetatik sintetizatutako polimeroek propietate orekatu eta eraginkorrak dituzte, hala nola kristalizazio-tenperatura altuak eta beroak eragindako deformazioarekiko erresistentzia handia. Beraz, eugenolak potentzial handia erakusten du petroliotik eratorritako monomero fenolikoen alternatiba biooinarritu gisa [47], gure taldeko poliamiden (PA) sintesian [48] eta beste mota batzuetako polimeroen sintesian [47, 49-51] izandako emaitza oparoengatik.



2. irudia. Eugenolaren egitura kimikoa, hots, **egitura aromatikoa**, **fenol batekin** eta **alilo batekin.**

Testuinguru osoa kontuan hartuta, ikerketa honen helburua eugenoletik abiatuta PE biooinarrituak prestatzea eta lortutako materialen berriztagarritasuna aztertzea zen. Helburu horrekin, beharrezkoa zen lehenik eta behin lehengai aromatiko natural hau eraldatzea polimerizazio-erreakzioan erabiliko zen monomero difuntzionala lortzeko. Horretarako, aldez aurretik optimizatutako S_N2 eta tiol-eno erreakzioak burutu behar izan ziren [48]. Monomeroa prestatu ondoren, polimerizazio erreakzio-baldintzak optimizatzeko katalizatzaile desberdinen eraginkortasuna ebaluatzea erabaki zen, lortutako PE bionarrituen propietateak alderatzeko. Horrek aukera eman zigun sintetizatutako materialen egitura ulertzeko eta etorkizun hurbilean izan ditzaketen aplikazioak ezagutzeko. Horretarako, sortutako polimeroen egitura aztertzeko Erresonantzia Magnetiko Nuklearra (EMN) eta Fourier Transformazioaren bidezko Infragorrien Espektroskopia (FT-IG) erabili ziren. Haien propietate termikoak Analisi Termogravimetriko (ATG) eta Ekorketazko Kalorimetria Diferentzialaren (EKD) bidez zehaztu ziren. Azkenik, Gel bidezko Iragazte Kromatografia (GIK) erabili zen lortutako PEen pisu molekularra eta dispertsioa zehazteko. Era berean, sintetizatutako materialen degradagarritasun kimikoa eta abiapuntuko monomeroa berreskuratzeko aukera aztertu ziren. Hurbilketa horrek, PEen sintesi jasangarriago baterako aurrerapauso garrantzitsua izateaz gain, kimika zirkularraren garapenean ere ekarpen esanguratsua inplikatuko luke, hondakinen sorrera murrizteko eta baliabideen erabilera eraginkorra lortzeko.

2. ATAL ESPERIMENTALA

2.1. Erreaktiboak eta disolbatzaileak

Alil eugenolaren sintesirako behar diren erreaktiboak hauek dira: eugenola (% 99, Sigma Aldrich, Darmstad, Alemania), potasio karbonatoa (K_2CO_3, > % 99,0, Sigma Aldrich, St. Louis, AEB) eta alil bromuroa (% 99, Sigma Aldrich St. Louis, AEB). **2** monomeroaren sintesirako, metil 3-merkaptopropionatoa erreaktibo gisa (% 98, Sigma Aldrich, St. Louis, AEB) eta fenil-*bis*(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina oxidoa (BAPO, % 97, Sigma Aldrich, St. Louis, AEB) erabili ziren aktibatzaile gisa. Erreaktibo horiez gain, beste konposatu eta disolbatzaile batzuk ere erabili ziren, horien artean etil azetatoa (EtOAz, % 99,5, Macron, Darmstad, Alemania), *N*,*N*-dimetilformamida (DMF, Macron, Gliwice, Polonia), diklorometanoa (CH_2Cl_2, Macron, Gliwice, Polonia), sodio sulfato anhidroa (Na_2SO_4, % 99,5, Panreac, Darmstad, Alemania) eta NaCl-aren disoluzio asea. 1,5,7-Triazabiziklo[4.4.0]dek-3-ene (TBD, % 98, St. Louis, AEB), titanio(IV) butoxidoa ($Ti(OBu)_4$, % 97, Sigma-Aldrich, St. Louis, AEB), 1,8-Diazabiziklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU, % 98, Sigma-Aldrich, St. Louis, AEB), zink diazetatoa ($Zn(OAz)_2$, Supelco, Burlington, AEB) eta azido *p*-toluensulfonikoa (*p*-TsA, Sigma-Aldrich, St. Louis, AEB) erosi ziren katalizatzaile gisa erabiltzeko. 1,4-bentzenodimetanola (% 99, Sigma Aldrich, St. Louis, AEB) PEen sintesirako monomero gisa erabili zen. Horrez gain, metanola (MeOH, Sigma Aldrich, St. Louis, AEB) lortutako polimeroak garbitzeko erabili zen. Azkenik, azido sulfurikoa (H_2SO_4, Panreac, Darmstadt, Alemania), potasio *tert*-butoxidoa (KO^tBu, % 98, Sigma-Aldrich, St. Louis, AEB), eta potasio karbonatoa polimeroen degradazioan katalizatzaile gisa erabili ziren, metanola (MeOH, Sigma-Aldrich, St. Louis, AEB) eta tetrahidrofuranoa (THF, Sigma-Aldrich, St. Louis, AEB), aldiz, disolbatzaile gisa.

2.2. Monomeroen sintesia

1-alil-4-aliloxi-3-metoxibentzenoaren sintesia (1): 1-en sintesia T. Modjinou *et al.*k [52] deskribatutako prozedurari jarraikiz egin zen.

2 monomeroaren sintesia. 1 monomeroaren eta 3-merkaptopropionatoaren arteko tiol-eno fotoerreakzioa: 2-ren sintesia gure aurreko lanean deskribatutako prozedurari jarraikiz egin zen [48].

2.3. Disolbatzailerik gabeko poliesterren sintesia (PE1-PE5)

2 (1eq.) **3** (5 eq.) diolarekin erreakzionatu zen katalizatzaile desberdinak erabiliz, nitrogeno-atmosfera baten menpe, eta erreakzio-nahasketa 30 mbar-ean eta 180 ºC-an mantendu zen 24 orduz. Erreakzio-den-

bora igaro ondoren, lorturiko polimeroak metanolarekin garbitu ziren, eta hurrengo atalean azaldutako teknikak erabiliz ezaugarritu ziren.

2.4. **Poliesterren degradazio kimikoa**

Lortutako PEak (20 mg) metanolarekin (10 mL) eta katalizatzaile mota eta kopuru zehatz batekin nahastu ziren (xehetasun gehiagorako, ikus lan honetako 2. taula). Nahasketari dagokion denboran zehar erreakzionarazi ondoren, ura (20 mL) gehitu eta erauzketak egin ziren diklorometanoarekin (2 × 20 mL). Fase organiko konbinatuak sodio sulfato anhidroarekin lehortu ziren, iragazi, eta disolbatzailea lurrundu egin zen presio murriztuarekin. Azkenik, lortutako gordinen EMN espektroak egin ziren.

2.5. Karakterizazio-teknikak

^{1}H eta ^{13}C Erresonantzia Magnetiko Nuklearrak (^{1}H- eta ^{13}C-EMN espektroa) Bruker AC-300 eta AC-500 espektrofotometro batean lortu ziren (Restetten, Alemania) 20-25 ° C-an (300 eta 500 MHz ^{1}H-EMNrako eta 75,4 eta 125,8 MHz ^{13}C-EMNrako), $CDCl_3$-a erabiliz disolbatzaile gisa eta tetrametilsilano (TMS) barneko estandar gisa.

Monomero sintetizatuen, polimeroen eta hainbat erreaktiboren **Fourier Transformazioaren bidezko Infragorrien Espektroskopiak (FT-IG)** NICOLET Nexus 670 FT-IR espektrofotometro batean erregistratu ziren (Thermo Electron Corporation). Lagin bakoitzeko 32 miaketa egin ziren, 4.000 cm^{-1}-etik 500 cm^{-1}-era bitarteko tartean eta 4 cm^{-1}-eko bereizmenarekin.

Ekorketazko Kalorimetria Diferentzialaren (EKD) neurketak Mettler Toledo 822e kalorimetro batean egin ziren. Laginen (10 mg) analisi termikoan hiru miaketa egin ziren. Lehenik eta behin, laginak –100 ºC-tik 200 ºC-ra berotu ziren, gero hoztu egin ziren 200 ºC-tik –100 ºC-ra. Hozte-eskanerraren ondoren, bigarren beroketa bat egin zen –100 ºC-tik 200 ºC-ra, beirazko trantsizio-tenperatura zehazteko (T_g). Berotzeko eta hozteko zikloak 20 mL/min-ko nitrogeno-emariarekin egin ziren eta 20 ºC/min-ko abiaduran.

Analisi Termograbimetrikoaren (ATG) neurketak SDT Q600 (TA Instruments, DE, AEB) erabiliz egin ziren, eta 10-15 mg-ko lagin bakoitza 30 ºC-tik 800 ºC-ra eskaneatu zen, 10 ºC/min-ko berotze-abiadurarekin eta 100 mL/min-ko nitrogeno emariarekin, laginaren oxidazioa saihesteko. Degradazio-tenperatura maximoa deskonposizio-tasa maximoak gertatu ziren tenperaturaren arabera kalkulatu zen, eta % 5eko pisu-galera gertatu zeneko tenperatura ere kalkulatu zen.

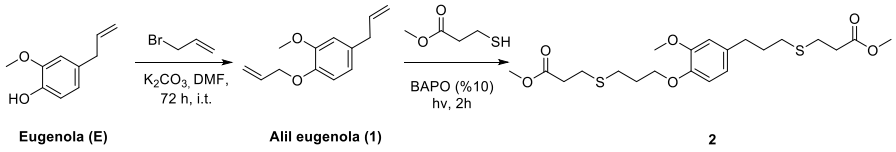
Pisu molekularreko banaketak eta PEen dispertsioa **Gel bidez Iragazte Kromatografiaren (GIK**) bidez zehaztu ziren. Laginak Waters 1515 HPLC

ekipo batean neurtu ziren, zeinek errefrakzio-indize bidezko detektagailu bat duen. Fase mugikor gisa 0,1 m% LiBr egonkortutako THFa erabili zen, 1,0 mL/min-ko emariarekin, 40 ºC-an eta kalibraziorako poliestireno-estandarrak erabiliz. Gainera, erabilitako zutabeak Waters Styragel HR1 (100-5.000 Da), HR3 (500-30.000 Da) eta HT5 (50.000-4.000.000 Da) izan ziren.

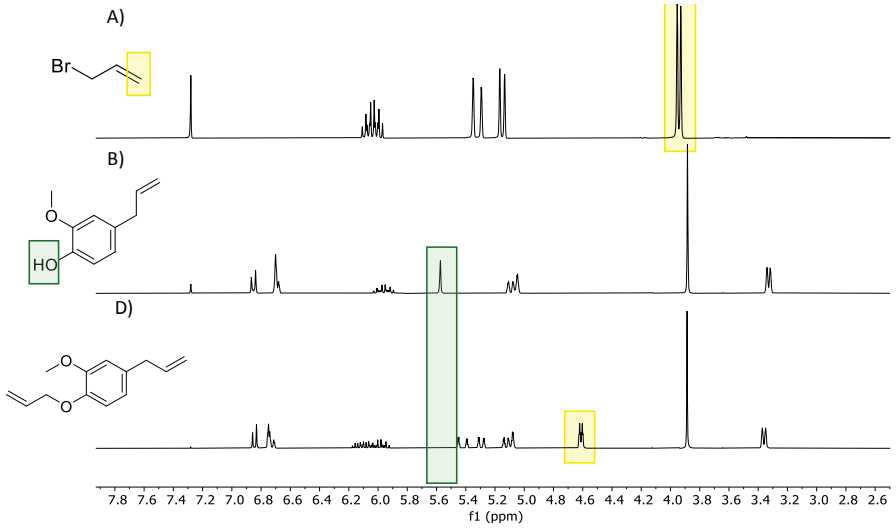
3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

3.1. 1 eta 2 monomeroen sintesia eta karakterizazioa

Alde batetik, **1** konposatuaren sintesia lortu zen eugenoletik abiatuta, Williamsonen erreakzio baten bidez (S_N2), Modjinou *et al.*ren prozedurari jarraituz [52]. Horretarako, eugenolari alil bromuroarekin erreakzionarazi zitzaion, base ahul gisa K_2CO_3-a erabiliz eta 72 orduz giro-tenperaturan utziz (1. eskema). Modu horretan, alil eugenola % 90eko etekinarekin lortu zen (3. irudia).

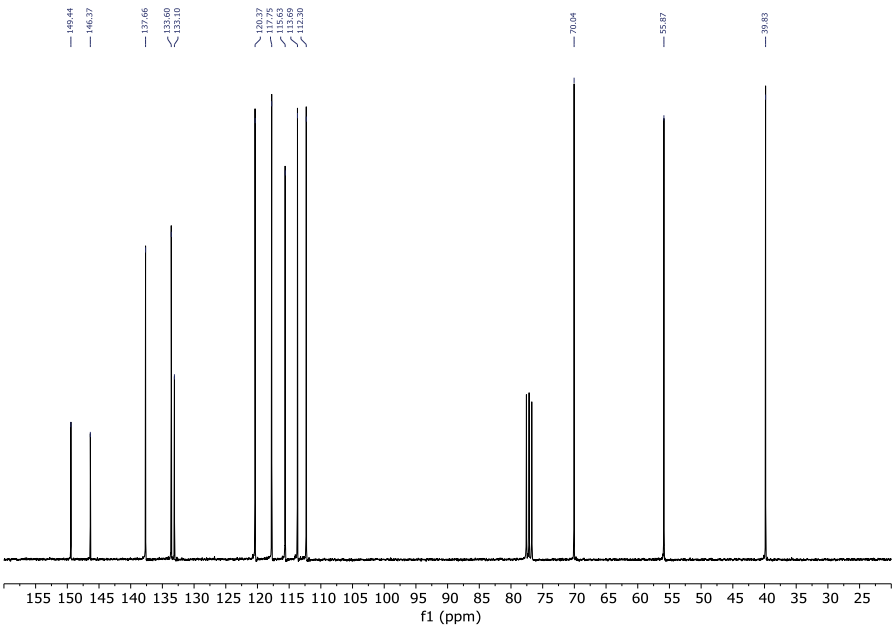


1. eskema. **2** diester monomeroaren sintesia eugenoletik abiatuta.



3. irudia. A) Alil bromuroaren ^{1}H-EMN espektroa, B) Eugenolaren ^{1}H-EMN espektroa, D) alil eugenolaren (**1**) ^{1}H-EMN espektroa.

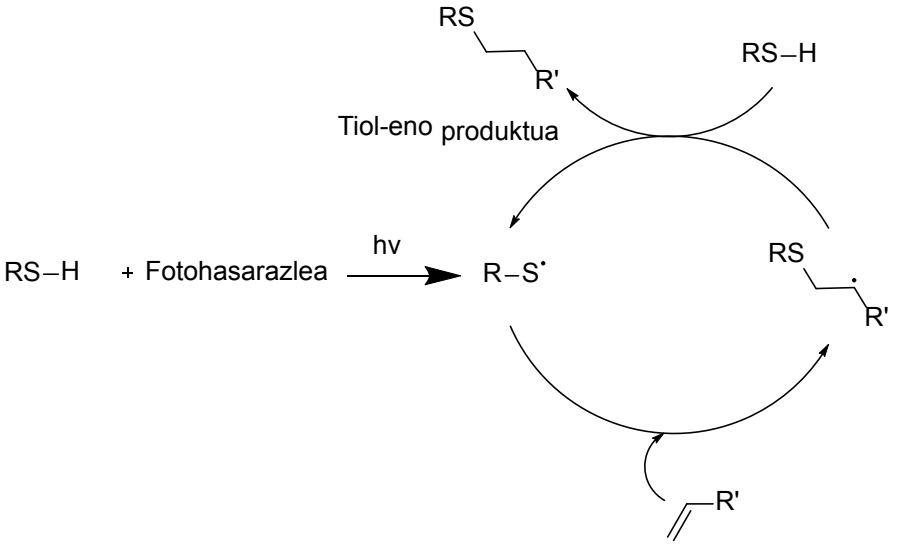
3. irudian ikus daitekeenez, eugenolaren espektroan hidroxilo taldeari dagokion 5,5 ppm inguruko singletea **1** konposatuaren espektroan desagertu zen. Halaber, alil bromuroaren protoi metilenikoei dagokien seinalea, 3,9 ppm inguruan agertutakoa, **1** produktuan lerrakuntza kimiko handietarantz nabarmen desplazatu zen, oxigenoaren desbabespen-efektuaren eraginez. Horrek adierazten du alilo taldea arrakastaz gehitu zela, zeina ^{1}H-EMN bidez lortutako seinaleak bibliografian aurkitutako datuekin konparatuz berretsi den [53]. Horrez gain, ^{13}C-EMN ere aztertu zen (4. irudia), non karbono olefiniko berriei dagozkien seinaleak agertu ziren 133,6, 117,8 eta 115,6 ppm-an, eta horrek ere talde alilikoaren txertaketa arrakastatsua izan zela adierazi zuen.



4. irudia. Alil eugenola **(1)**-en ^{13}C-EMN espektroa.

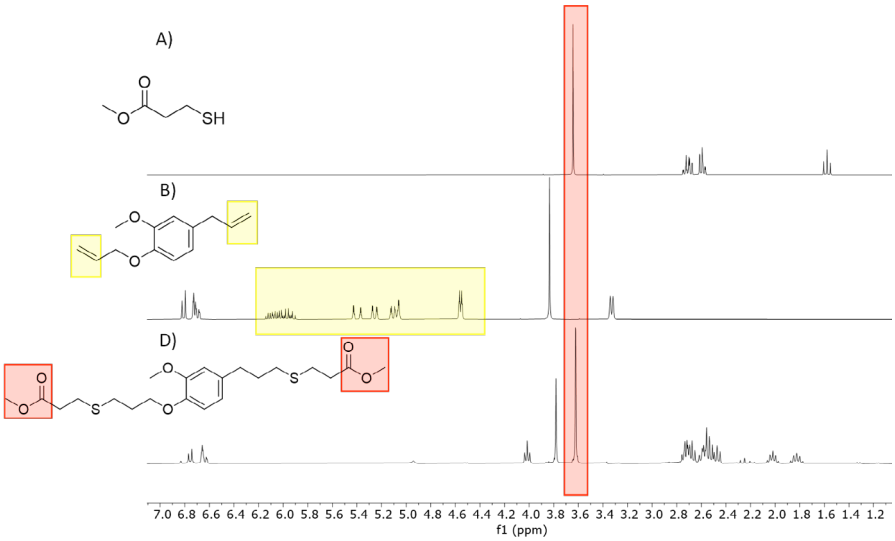
1 konposatua lortu ondoren, **2** monomeroaren sintesia gure aurreko lanean deskribatutako tiol-eno erreakzio fotokimikoaren bidez egin zen [48], etekin kuantitatiboak lortuz. Hau da, alil eugenolari metil 3-merkaptopropionatoarekin erreakzionarazi zitzaion, fotoaktibatzaile gisa BAPO erabiliz eta 2 orduz 365 nm-ko uhin-luzerako argiarekin irradiatuz (1. eskema). Tiol-eno erreakzioak, alkeno hidrotiolazio izenez ere ezagunak, lotura bikoitzean talde funtzional berriak txertatzeko aukera ematen du, eta, oro har, etekin handiak ematen ditu baldintza sinpleetan eta disolbatzailerik gabe. Erreakzioa erradikalen bidez aktibatzen da, eta hainbat modutan gau-

zatu daiteke: fotokimikoki (2. eskema) edo termikoki, erradikal hasarazleekin edo gabe [54]. Kasu horretan, fotohasarazle bat erabiliz lortutako baldintzek abiadura handiagoa eta errendimendu hobea bermatu zuten. Erreakzioa oso selektiboa izan zen, eta tioeter egitura bikoitza duen monomero difuntzionalizatua lortu zen produktu bakar moduan.

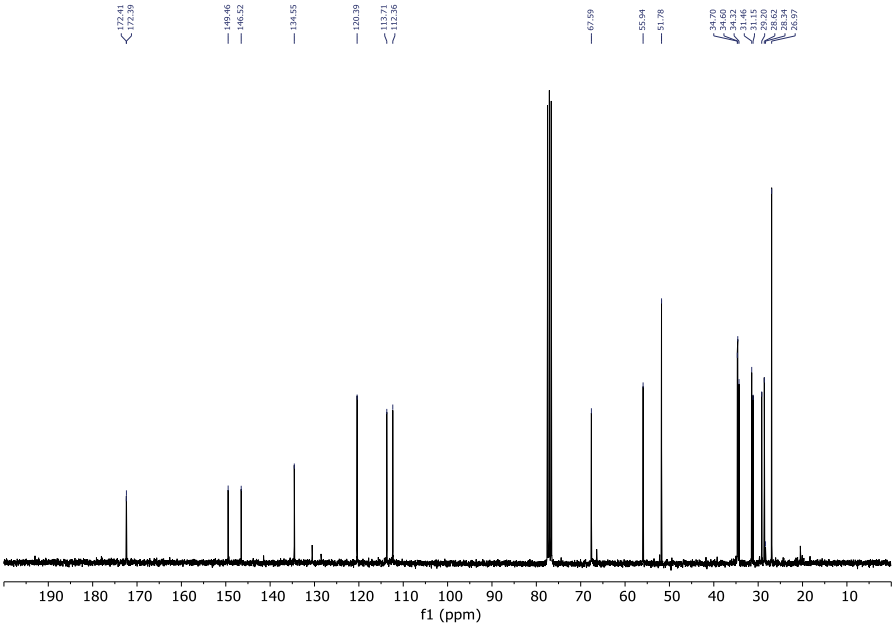


2. eskema. Tiol-eno erreakzio fotokimikoaren mekanismoa.

Kolb eta lankideek tiol-eno erreakzioa *Klick* erreakzio izendatu zuten, prozesua modularra izateagatik, errendimendu ia kuantitatiboengatik, bigarren mailako produktu kaltegarririk ez sortzeagatik, eta baldintza sinpleetan gauzatzeko erraztasunagatik [55, 56]. Erreakzioan lortzen den diesterra oso egokia da ondorengo polikondentsazio-erreakzioetarako, beraren bi muturretan dauden ester funtzio-taldeak direla eta. Lortutako produktuaren egitura ^{1}H-EMN (5. irudia) eta ^{13}C-EMN (6. irudia) bidez aztertu zen.



5. irudia. A) Metil-3-merkaptopropionatoaren ^{1}H-EMN espektroa, B) **1** monomeroaren ^{1}H-EMN espektroa, D) **2** monomeroaren ^{1}H-EMN espektroa.



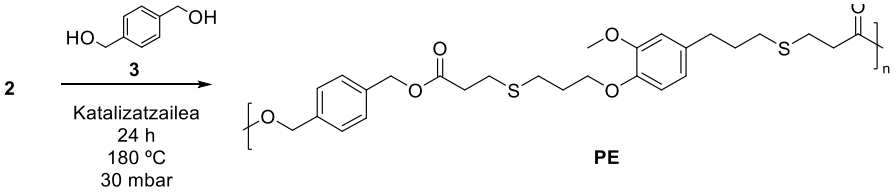
6. irudia. DE-AE-aren ^{13}C-EMN espektroa.

5. irudian ikusten da alil eugenolak guztiz erreakzionatu zuela; izan ere, **1** konposatuaren espektroan 5-6 ppm inguruan agertzen diren seinale olefinikoak desagertu ziren **2** monomeroaren espektroan. Gainera, 4 ppm inguruan eta 1,5-2 ppm inguruan, kate alifatikoari dagozkion seinale berriak agertu ziren. Are gehiago, ^{13}C-EMN espektroa (6. irudia) aztertuz, karboniloen seinaleak agertu zirela behatu zen, 170 ppm inguruan. Beraz, tiol-eno erreakzioa konbertsio osokoa izan zela ondorioztatu zen, eta, gainera, produktu hori, purifikazio-prozesurik gabe erabili zen hurrengo polimerizazio-erreakzioetan.

3.2. **PE biooinarrituen sintesia eta karakterizazioa**

3.2.1. *Katalizatzaileen eraginkortasunaren azterketa*

Polikondentsazio-erreakzioan eraginkortasun katalitikoa aztertzeko, aldez aurretik prestatutako **2** monomeroari 1,4-bentzendimetanolarekin (**3**) erreakzionarazi zitzaion (3. eskema), katalizatzaile desberdinen aurrean (1. taula) erreakzio guztiak 24 orduz 180 ºC-an disolbatzailerik gabe mantenduz. Izan ere, hainbat katalizatzaile erabili ziren, izaera kimiko ezberdinetakoak. Horren helburua zen katalizatzaile bakoitzaren eragina aztertzea eta sortutako polimeroaren propietateak eta erreakzioaren etekinak alderatzea. Horrela, erreakzio horretarako bost katalizatzaileetatik eraginkorrena identifikatu zen.



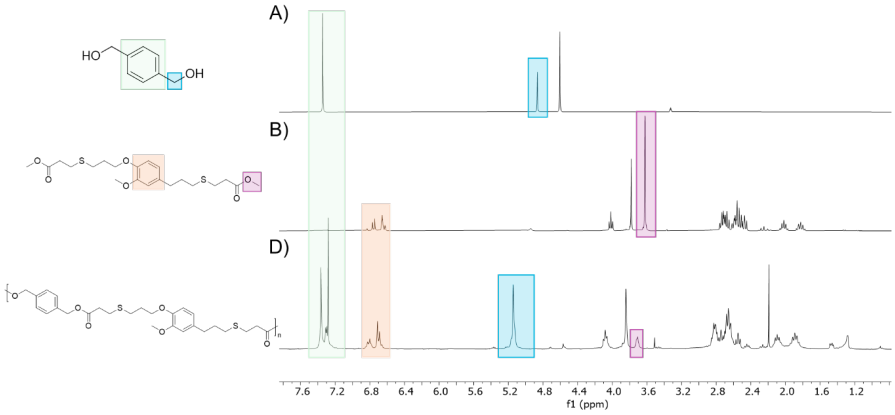
3. eskema. **2** diesterraren eta **3** diolaren arteko polimerizazio-erreakzioa.

1. taula. Polikondentsazio-erreakzioak katalizatzailea aldatuta.

Polimeroak	Katalizatzailea (0,5 mol%)	T_g (ºC)[a]	T_d^5 (ºC)[b]	T_d^{max} (ºC)[b]	M_n (Da)[c]	Đ
PE1	$Zn(OAz)_2$	–5,5	309,1	333,4	$1{,}21 \cdot 10^4$	2,50
PE2	$Ti(OBu)_4$	5,0	299,9	343,5	—*	—*
PE3	DBU	–2,6	309,9	348,9	—*	—*
PE4	TBD	–6,3	305,5	362,5	$8{,}50 \cdot 10^3$	2,89
PE5	*p*-TsA	15,7	308,2	332,0	—*	—*

T_g: beira-trantsizioko tenperatura; T_d^5: pisuaren % 5eko galera gertatu zen tenperatura; T_d^{max}: deskonposizio-ratio handiena gertatu zeneko tenperatura; M_n: batez besteko pisu molekularra; Đ: dispertsitatea = M_w/M_n; a: EKD bidez analizatua 20 °C/min-an, bigarren eskanerra; b: ATG sistema bidez analizatua; c: DMFdun GIK bidez analizatua; * Lorturiko PEak disolbatzen ez zirenez, ezin izan ziren GIK eta EMN analisiak egin.

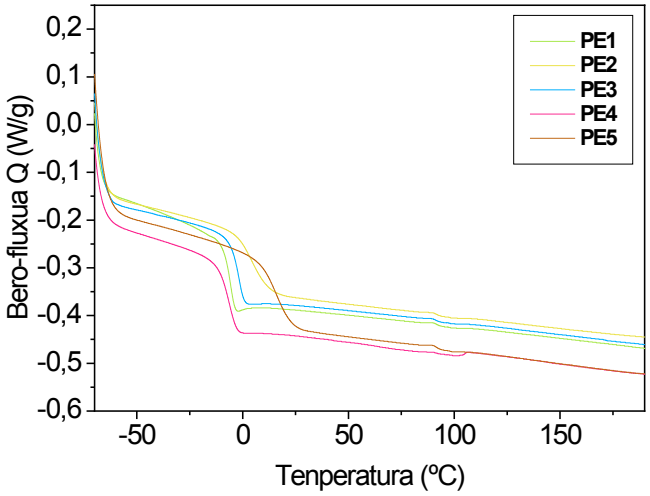
Aipatu den moduan eta 1. taulan ikus daitekeenez, katalizatzaile ezberdinen eraginkortasuna ebaluatu zen, hauek kontuan hartuta: katalizatzaile metalikoak (zink azetatoa eta titanio tetrabutoxidoa) eta organokatalitzaileak (TBD, DBU) eta *p*-toluenesulfonikoa (*p*-TsA) izeneko azido protiko bat. Horri dagokionez, adierazi behar da ezen, hiru materialen kasuan, ez zela posible izan GIK analisirik egitea, ez baitziren disolbatzen erabilitako disolbatzaile-sistemetan. Hala ere, bi kasutan GIK analisiak baieztatu zuen kate polimerikoak eratu zirela (M_n = 12,1 kDa **PE1**erako eta M_n = 8,5 kDa **PE4**rako), dispertsitateak 2,5 eta 2,9 izanik, hurrenez hurren. Are gehiago, EMNren bidez ere, baieztatu zen polimerizazio-erreakzioa egin zela. Adibide gisa, 7. irudian **PE-4** polimeroaren espektroa erakusten da hasierako konposatuen espektroekin alderatuta. Aromatikoen aldean, 5,2 ppm inguruan agertzen diren seinale berriak eta ester funtzio-taldeko OMe seinalearen integrazio erlatiboaren jaitsiera polimerizazio-erreakzioa gertatu izanaren adierazle sendoak ziren.



7. irudia. A) **3** diolaren ^{1}H-EMN espektroa B) **2** monomeroaren ^{1}H-EMN espektroa D) **PE4**aren ^{1}H-EMN espektroa.

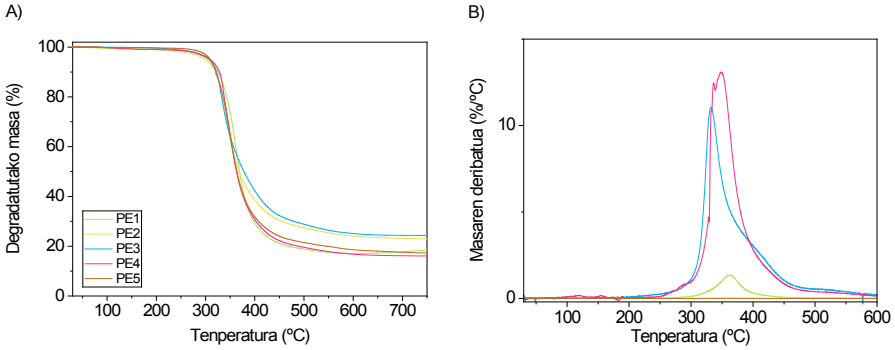
Beraz, disolbagarriak ziren polimeroen karakterizazioaren bidez polimerizazio-erreakzioa gertatu zela egiaztatu ondoren, beste materialen ezdisolbagarritasuna polimeroen kateen luzeraren handitzeak eragindako fenomenotzat jo daiteke. Izan ere, lortutako materialen propietate termikoen azterketa konparatibo batek ere hipotesi hori baieztatu zuen. Hain zuzen ere, disolbagarriak ziren bi materialek T_g baliorik baxuenak izan zituzten. Beraz, irizpide horrek iradokitzen du polikondentsazio-erreakzio honetan aztertutako katalizatzaile guztien artean azido *para*toluensulfonikoa dela eraginkorrena, zeren dagokion poliesterrak 15 ºC-ko T_g-a erakutsi baitzuen.

Era berean, 8. irudian ikus daitekeen moduan, urtzeei dagozkien EKD espektroetan ez zegoen tontor endotermikorik. Horrek, kristalizazio-prozesuei dagozkien gailur exotermikoen absentziarekin batera, sintetizatutako material guztiak amorfoak zirela ondorioztatzeko aukera eman zuen. Kristalinitaterik eza azaltzeko, egiturazko hainbat alderdi kontuan hartu behar dira. Lehenik eta behin, monomeroaren tamaina handiak kate polimerikoen arteko elkarrekintzak zaildu ditzake. Bestalde, polimeroaren eskeletoan sufrea egotea kontuan hartu beharreko beste faktore bat da. Erradio atomiko handiagoak kateen paketatze eraginkorra oztopa dezake, eta, ondorioz, eremu kristalinorik eza eragin. Horri dagokionez, garrantzitsua da azpimarratzea kristalinitaterik eza oso desiragarria izaten dela materialak urtzean fluxu-portaera behar den aplikazioetan erabiltzekoak direnean.



8. irudia. **PE1-PE5**en EKD analisiak.

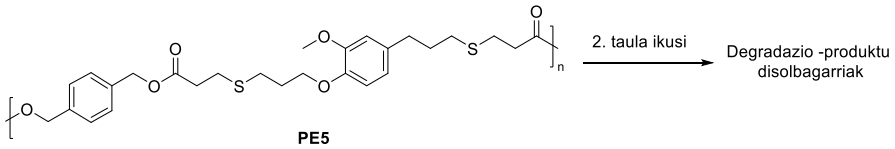
Material berriak prestatzean aztertu beharreko beste alderdi garrantzitsu bat haien egonkortasun termikoa da. Kasu honetan, 9. irudian erakusten den bezala, egiaztatu ahal izan zen sintetizatutako poliesterrek egonkortasun termiko handia zutela. Izan ere, lorturiko PE guztiak termikoki egonkorrak ziren, degradazio-tenperatura maximoak 300 ºC-tik gorakoak baitziren (1. taula).



9. irudia. **PE1-5**en ATG analisiak: A) degradatutako masa ehunekotan; B) degradatutako masaren deribatua tenperaturarekiko irudikatuta.

3.3. **PE biooinarrituen degradazioa**

Polimeroen sintesia garatu ondoren, metanolisiaren bidezko degradagarritasun kimikoa aztertu zen. Horretarako, erronka zailena zirudien arren, T_g handiena erakutsi zuen materiala erabiltzea erabaki zen, **PE5** hain zuzen, ustez eta prozedura kate polimeriko laburragoak dituzten polimeroetara errazago estrapolatu ahal izango zela (4. eskema). Gogoan izan behar da **PE5**ek disolbagarritasun baxua zuela eta, beraz, beraren M_n-a ezin izan zela neurtu GIK bidez; hala ere, T_g balio altuak adierazten zuen kate polimerikoen luzera handiena zuen materiala izan zitekeela (4. eskema). 2. taulan metanolisia egiteko erabilitako baldintza guztiak agertzen dira.



4. eskema. **PE5**en degradazioa.

2. taula. Eugenoletik deribaturiko PEen degradazio baldintzak.

Sarrera	Disolbatzaileak	Katalizatzaileak	Denbora (h)	Tenperatura (ºC)
1	MeOH	H_2SO_4	24	65
2	MeOH + THF	KO^{t}Bu	24	65
3	Etilenglikol + THF	Zn $(OAz)_2$	24	200
	MeOH	Zn $(OAz)_2$	24	65
4	MeOH	NaOH (5M)	48	65
5	MeOH	NaOH (5M)	72	65
6*	MeOH	NaOH (5M)	3	65
7	MeOH	K_2CO_3	72	65

* Mikrouhinen bidezko erreakzioa.

Zoritxarrez, kasu guztietan erreakzio gordina konposatu ugariz osatutako nahasketa oso konplexu bat zen, eta horien artean ezin izan genuen **2** monomeroa detektatu. Dena den, garrantzitsua da azpimarratzea zehaztutako erreakzio-baldintza guztietan erreakzio-ingurunean disolbagaitza zen polimeroa denboraren poderioz etengabe desagertuz joan zela, eta prozeduraren amaieran ez zegoela hondakin solidorik materialaren degradazioa iradokitzen zuenik. Beraz, nahiz eta birziklagarritasuna erabat frogatu ez den, material hauek kimikoki degradagarriak direla egiaztatu da.

4. ONDORIOAK

Lan honetan, poliesterren sintesia konposatu natural batetik abiatuz egin da, eugenoletik hain zuzen. Katalizatzaile desberdinen eraginkortasunaren alderaketa egin da. Lortutako material guztiek, amorfoak izanik, egonkortasun termiko aipagarria agertu dute. Horrez gainera, materialen degradagarritasun kimikoa aztertu da, ondorioztatuz ezen, nahiz eta birziklagarritasuna modu osoan lortu ez den, material hauek kimikoki degradagarriak direla.

INTERES-GATAZKAK

Egileek ez dute interes ekonomikorik.

ESKER ONAK

Egileek esker ona adierazi nahi diote Eusko Jaurlaritzari, Euskal Unibertsitate Sistemaren Ikerketa Talde (IT1756-22) programari, dirulaguntzak emateagatik. Gainera, SGIkerrek (UPV/EHU/FEDER, EB) emandako laguntza teknikoa eta giza laguntza ere eskertu nahi dituzte.

BIBLIOGRAFIA

[1] Rabnawaz, M., Wyman, I., Auras, R., Cheng, S. 2017. «A roadmap towards green packaging: The current status and future outlook for polyesters in the packaging industry». *Green Chemistry,* **19**, 4737-4753.
[2] Abdel Rehim, M. H. 2022. «Bio-based polyesters for Ecofriendly packaging materials». *Egyptian Journal of Chemistry,* **65**, 1145-1153.
[3] Rodrigues, I., Mata, T. M., Martins, A. A. 2022. «Environmental analysis of a bio-based coating material for automobile interiors». *Journal of Cleaner Production* **367**, 1-12.

[4] IVANOVIĆ, T., HISCHIER, R., SOM, C. 2021. «Bio-based polyester fiber substitutes: From GWP to a more comprehensive environmental analysis». *Applied Sciences (Switzerland)*, **11**, 1-19.

[5] SATTI, S. M., SHAH, A. A. 2020. «Polyester-based biodegradable plastics: an approach towards sustainable development». *Letters in Applied Microbiology,* **70**, 413-430.

[6] HU, K., ZHAO, D., WU, G., MA, J. 2015. «Synthesis and properties of polyesters derived from renewable eugenol and α,ω-diols via a continuous overheating method». *Royal Society of Chemistry,* **6**, 7138-7148.

[7] BERGER, N. J., PFEIFER, C. 2025. «Comparing the financial costs and carbon neutrality of polyester fibres produced from 100% bio-based PET, 100% recycled PET, or in combination». *Biomass Conversion and Biorefinery,* **15**, 6251-6268.

[8] ZHANG, C., GARRISON, T. F., MADBOULY, S. A., KESSLER, M. R. 2017. «Progress in Polymer Science Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites». *Progress in Polymer Science,* **71**, 91-143.

[9] MOUREN, A., AVÉROUS, L. 2023. «Sustainable cycloaliphatic polyurethanes: from synthesis to applications». *Chemical Society Reviews,* **52**, 277-317.

[10] JOVANOVIĆ, V., RISTIĆ, I., MILETIĆ, A., CAKIĆ, S., TANASIĆ, J., BUDINSKI-SIMENDIĆ, J. 2019. «Synthesis of biodegradable polyester based on renewable resources». *The University Thought - Publication in Natural Sciences*, **9**, 12-18.

[11] ANDERSON, T. S. Toward the Development of Sustainable Polymers-Zinc and Iron Complexes for Poly(Carbonate), Poly(Ether) and Poly(Ester) Synthesis, 2021.

[12] OKOLIE, O., KUMAR, A., EDWARDS, C., LAWTON, L. A., OKE, A., MCDONALD, S., THAKUR, V. K., NJUGUNA, J. 2023. «Bio-Based Sustainable Polymers and Materials: From Processing to Biodegradation». *Journal of Composites Science,* **7**, 1-54.

[13] FADLALLAH, S., ROY, P. S., GARNIER, G., SAITO, K., ALLAIS, F. 2021. «Are lignin-derived monomers and polymers truly sustainable? An in-depth green metrics calculations approach». *Green Chemistry,* **23**, 1495-1535.

[14] CALLE, M., LLIGADAS, G., RONDA, J. C., GALIÀ, M., CÁDIZ, V. 2014. «An Efficient Nonisocyanate Route to Polyurethanes via Thiol-Ene Self-Adittion». *Journal of Polymer Science,* **52**, 3017-3025.

[15] GOETHALS, F., MARTENS, S., ESPEEL, P., BERG, O. VAN DEN, PREZ, F. E. DU. 2013. «Diversely Substituted Polyamide Structures through Thiol − Ene Polymerization of Renewable Thiolactone Building Blocks». *Macromolecules,* **47**, 61-69.

[16] ALBERTSSON, A. C., VARMA, I. K. 2003. «Recent developments in ring opening polymerization of lactones for biomedical applications». *Biomacromolecules,* **4**, 1466-1486.

[17] SANTULLI, F., PAPPALARDO, D., LAMBERTI, M., AMENDOLA, A., BARBA, C., SESSA, A., TEPEDINO, G., MAZZEO, M. 2023. «Simple and Efficient Zinc Ca-

talysts for Synthesis and Chemical Degradation of Polyesters». *ACS Sustainable Chemistry and Engineering,* **11**, 15699-15709.

[18] XINMING PU, ZHENG, B., YANG, F., SHENTU, B., YANG, L. 2021. «Synthesis of Poly(trimethylene terephthalate) with Enhanced Properties by Using a Novel Titanium Catalyst-Toner Combination». *Polymer Science - Series B,* **63**, 700-709.

[19] ZHOU, Q., ZHAO, Y., SHI, Y., ZHENG, R., GUO, L. 2024. «Acidic Metal-Based Functional Ionic Liquids Catalyze the Synthesis of Bio-Based PEF Polyester». *Polymers,* **16**, 1-15.

[20] CHEN, M., ZHANG, G., WANG, R. 2025. «Synthesis of Poly(butylene succinate) Catalyzed by Tetrabutyl Titanate and Supported by Activated Carbon». *Materials,* **18**, 1-15.

[21] RAMAKRISHNAN, J., LIU, T., ZHANG, F., SESHADRI, K., YU, R., CREATIVE, U. 2024. «Designing hydrolysis-resistant Ti/Zn bimetallic catalyst based on the coordination activation mechanism to synthesize high molecular weight PPeT». *Polymers,* **298**, 126875-126909.

[22] TERZOPOULOU, Z., KARAKATSIANOPOULOU, E., KASMI, N., TSANAKTSIS, V., NIKOLAIDIS, N., KOSTOGLOU, M., PAPAGEORGIOU, G. Z., LAMBROPOULOU, D. A., BIKIARIS, D. N. 2017. «Effect of catalyst type on molecular weight increase and coloration of poly(ethylene furanoate) biobased polyester during melt polycondensation». *Polymer Chemistry,* **8**, 6895-6908.

[23] FLORES, I., DEMARTEAU, J., MÜLLER, A. J., ETXEBERRIA, A., IRUSTA, L., BERGMAN, F., KONING, C., SARDON, H. 2018. «Screening of different organocatalysts for the sustainable synthesis of PET». *European Polymer Journal,* **104**, 170-176.

[24] KIM, J. G., LEE, G. S., LEE, A. 2024. «Triazabicyclodecene: A versatile catalyst for polymer synthesis». *Journal of Polymer Science,* **62**, 42-91.

[25] FRITZ-LANGHALS, E. 2022. «Unique Superbase TBD (1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene): From Catalytic Activity and One-Pot Synthesis to Broader Application in Industrial Chemistry». *Organic Process Research and Development,* **26**, 3015-3023.

[26] BRÄNNSTRÖM, S., FINNVEDEN, M., JOHANSSON, M., MARTINELLE, M., MALMSTRÖM, E. 2018. «Itaconate based polyesters: Selectivity and performance of esterification catalysts». *European Polymer Journal,* **103**, 370-377.

[27] GUO, G., GUO, Y., SHENG, H., LIU, P., DAI, L., NORTH, M., DENG, L., LUO, X., XIE, H. 2023. «Synthesis of cellulose graft cyclic anhydride and epoxide alternating copolyesters in a DBU/ DMSO/CO2 solvent system». *Industrial Crops and Products,* **204**, 117413-117420.

[28] YANG, W., WANG, J., JIAO, L., SONG, Y., LI, C., HU, C. 2022. «Easily recoverable and reusable: P-toluenesulfonic acid for faster hydrolysis of waste polyethylene terephthalate». *Green Chemistry,* **24**, 1362-1372.

[29] DA LUZ CORRÊA, A. P., DA SILVA, P. M. M., GONÇALVES, M. A., BASTOS, R. R. C., DA ROCHA FILHO, G. N., DA CONCEIÇÃO, L. R. V. 2023. «Study of

the activity and stability of sulfonated carbon catalyst from agroindustrial waste in biodiesel production: Influence of pyrolysis temperature on functionalization». *Arabian Journal of Chemistry,* **16**, 104964-104982.

[30] LU, Z. Y., CHEN, Z., LI, Z., CHI, Z. Y., LI, X. G., WEI, S. Y., LIU, C. W., XIAO, W. DE. 2025. «The biodegradable poly(3-hydroxypropionate) from acrylic acid via 3-hydroxypropionic acid: Studies on catalytic hydration and self-polycondensation». *Chemical Engineering Journal,* **507**, 160382-160393.

[31] WANG, H., LI, H., LEE, C. K., MAT NANYAN, N. S., TAY, G. S. 2022. «Recent Advances in the Enzymatic Synthesis of Polyester». *Polymers,* **14**, 5059-5082.

[32] MA, X., LI, D., WANG, H., WANG, Z., LV, Y., WEI, Z. 2024. «Functionalized UiO-66 as an efficient catalyst for the synthesis of bio-based poly(1,3-propylene sebacate)». *Journal of Applied Polymer Science* 55107-55118.

[33] ENDO, T., HIGASHIHARA, T. 2022. «Direct Synthesis of Thermally Stable Semiaromatic Polyamides by Bulk Polymerization Using Aromatic Diamines and Aliphatic Dicarboxylic Acids». *ACS Omega,* **7**, 8753-8758.

[34] GUIDOTTI, G., SOCCIO, M., GARCÍA-GUTIÉRREZ, M. C., EZQUERRA, T., SIRACUSA, V., GUTIÉRREZ-FERNÁNDEZ, E., MUNARI, A., LOTTI, N. 2020. «Fully Biobased Superpolymers of 2,5-Furandicarboxylic Acid with Different Functional Properties: From Rigid to Flexible, High Performant Packaging Materials». *ACS Sustainable Chemistry and Engineering,* **8**, 9558-9568.

[35] CARROCCIO, S., RIZZARELLI, P., SCALTRO, G., PUGLISI, C. 2008. «Comparative investigation of photo- and thermal-oxidation processes in poly(butylene terephthalate)». *Polymer,* **49**, 3371-3381.

[36] YU, Y., LIU, S., WEI, Z. 2021. «Biobased unsaturated polyesters containing trans-2-butene-1,4-diol and various dicarboxylic acids: Synthesis, characterization, and thermo-mechanical properties». *Reactive and Functional Polymers,* **169**, 1-10.

[37] HOFMANN, M. A., SHAHID, A. T., GARRIDO, M., FERREIRA, M. J., CORREIA, J. R., BORDADO, J. C. 2022. «Biobased Thermosetting Polyester Resin for High-Performance Applications». *ACS Sustainable Chemistry and Engineering,* **10**, 3442-3454.

[38] CAI, Q., BAI, T., ZHANG, H., YAO, X., LING, J., ZHU, W. 2021. «Catalyst-free synthesis of polyesters via conventional melt polycondensation». *Materials Today,* **51**, 155-164.

[39] MAIA DA SILVA, F. F., QUEIROZ MONTE, F. J., GOMES DE LEMOS, T. L., GARCIA DO NASCIMENTO, P. G., DE MEDEIROS COSTA, A. K., MOTA DE PAIVA, L. M. 2018. «Eugenol derivatives: synthesis, characterization, and evaluation of antibacterial and antioxidant activities». *Chemistry Central Journal* 1-9.

[40] ZHANG, Y., ZHAI, M., MA, F., LI, Y., LYU, B., LIU, T., GAO, Z., WANG, L., VINCENT, D., KESSLER, M. R. 2022. «Fully Eugenol-Based Epoxy Thermosets: Synthesis, Curing, and Properties»., **307**, 2100833-2100842.

[41] MODJINOU, T., VERSACE, D., ABBAD-ANDALLOUSI, S., BOUSSERRHINE, N., DUBOT, P., LANGLOIS, V., RENARD, E. 2016. «Antibacterial and antioxidant

bio-based networks derived from eugenol using photo-activated thiol-ene reaction». *Reactive and Functional Polymers,* **101**, 47-53.

[42] GENÇ BILGIÇLI, H., KESTANE, A., TASLIMI, P., KARABAY, O., BYTYQI-DAMONI, A., ZENGIN, M., GULÇIN, I. 2019. «Novel eugenol bearing oxypropanolamines: Synthesis, characterization, antibacterial, antidiabetic, and anticholinergic potentials». *Bioorganic Chemistry,* **88**,102931-102938.

[43] MORALES-CERRADA, R., MOLINA-GUTIERREZ, S., LACROIX-DESMAZES, P., CAILLOL, S. 2021. «Eugenol, a Promising Building Block for Biobased Polymers with Cutting-Edge Properties». *Biomacromolecules,* **22**, 3625-3648.

[44] MATTAR, N., DE ANDA, A. R., VAHABI, H., RENARD, E., LANGLOIS, V. 2020. «Resorcinol-Based Epoxy Resins Hardened with Limonene and Eugenol Derivatives: From the Synthesis of Renewable Diamines to the Mechanical Properties of Biobased Thermosets». *ACS Sustainable Chemistry and Engineering,* **8**, 13064-13075.

[45] LOCHAB, B., SHUKLA, S., VARMA, I. K. 2014. «Naturally occurring phenolic sources: Monomers and polymers». *RSC Advances,* **4**, 21712-21752.

[46] YOSHIMURA, T., SHIMASAKI, T., TERAMOTO, N., SHIBATA, M. 2015. «Bio-based polymer networks by thiol-ene photopolymerizations of allyl-etherified eugenol derivatives». *European Polymer Journal,* **67**, 397-408.

[47] WANG, Q., HU, X., WANG, S., SUN, R., LIAO, X., XIE, M. 2024. «Eugenol-based polyester and its bamboo fiber composite with enhanced mechanical and anti-ultraviolet properties». *Polymer Chemistry,* **15**, 4852-4863.

[48] DIAZ-GALBARRIATU, M., SÁNCHEZ-BODÓN, J., LAZA, J. M., MORENO-BENÍTEZ, I., VILAS-VILELA, L. 2025. «Amorphous sulfur containing biobased polyamides through a solvent- free protocol: Synthesis and scope». *European Polymer Journal,* **229**, 113864-113873.

[49] XUE, J., YANG, X., KE, Y., YAN, Z., DONG, X., LUO, Y., ZHANG, C. 2021. «Novel eugenol-based allyl-terminated precursors and their bio-based polymer networks through thiol-ene click reaction». *Industrial Crops and Products,* **171**, 113956-113968.

[50] SENGODEN, M., BHAT, G. A., ROLAND, T., HSIEH, C. M., DARENSBOURG, D. J. 2024. «Facile synthesis of polycarbonates from biomass-based eugenol: catalyst optimization for selective copolymerization of CO_2 and eugenol to achieve polycarbonates». *RSC Sustainability,* **2**, 1431-1443.

[51] CAILLOL, S., BOUTEVIN, B., AUVERGNE, R. 2021. «Eugenol, a developing asset in biobased epoxy resins». *Polymer,* **223**, 123663-123673.

[52] MODJINOU, T., VERSACE, D., ABBAD-ANDALLOUSI, S., BOUSSERRHINE, N., DUBOT, P., LANGLOIS, V., RENARD, E. 2016. «Antibacterial and antioxidant bio-based networks derived from eugenol using photo-activated thiol-ene reaction». *Reactive and Functional Polymers,* **101**, 47-53.

[53] MODJINOU, T., VERSACE, D. L., ABBAD-ANDALLOUSI, S., BOUSSERRHINE, N., DUBOT, P., LANGLOIS, V., RENARD, E. 2016. «Antibacterial and antioxidant bio-based networks derived from eugenol using photo-activated thiol-ene reaction». *Reactive and Functional Polymers,* **101**, 47-53.

[54] MORALES-CERRADA, R., MOLINA-GUTIERREZ, S., LACROIX-DESMAZES, P., CAILLOL, S. 2021. «Eugenol, a Promising Building Block for Biobased Polymers with Cutting-Edge Properties». *Biomacromolecules,* **22**, 3625-3648.

[55] LOWE, A. B. 2010. «Thiol-ene «click» reactions and recent applications in polymer and materials synthesis». *Polymer Chemistry,* **1**, 17-36.

[56] ZHANG, J., AYDOGAN, C., PATIAS, G., SMITH, T., AL-SHOK, L., LIU, H., EISSA, A. M., HADDLETON, D. M. 2022. «Polymerization of Myrcene in Both Conventional and Renewable Solvents: Postpolymerization Modification via Regioselective Photoinduced Thiol-Ene Chemistry for Use as Carbon Renewable Dispersants». *ACS Sustainable Chemistry and Engineering,* **10**, 9654-9664.