

## 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<sup>a</sup>, Eneko Castiñeira-Domínguez<sup>a</sup>, Julia Sánchez-Bodón<sup>a</sup>, José Luis Vilas-Vilela<sup>a,b</sup> and Isabel Moreno-Benítez<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup>Innovative Macromolecular Materials (Immacromat), Kimika Fisika Saila (EHU)

<sup>b</sup>BCmaterials, Basque Centre for Materials, Applications and Nanostructures

<sup>c</sup>Innovative Macromolecular Materials (Immacromat), Kimika Organika eta Ezorganika Saila (EHU)


**LABURPENA:** Iraunkortasunak eta ingurumenaren babesak gero eta garrantzi handiagoa dute, eta horrek aldaketa nabarmena ekarri du materialen sintesirako eta aplikaziorako erabilitako estrategietan. Aldaketa horretan etorkizun handiena duen eremuetako bat bioinarrituak diren poliesterrak (PE) garatzea da, petroliotik eratorritakoei aukera jasangarriagoa eskaintzen dietenak. Lan honetan, poliesterrak (PE) sintetizatu dira konposatu natural batetik abiatuz, eugenoletik hain zuzen. Disolbatzailerik gabeko metodologia erabili da, eta, bost katalizatzaile desberdinen eraginkortasunaren alderaketa burutu da. Lortutako polimeroak ezaugarritu dira hainbat teknika erabiliz, besteak beste, erresonantzia magnetiko nuklearra (EMN) eta Gel Permeazio Kromatografia (GPK) bidez. Gainera, PE sintetizatuen propietate termikoak Ekorketazko Kalorimetria Diferentzialaren (EKD) eta Análisi Termogravimetricoaren (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, bioinarritutako poliesterrak, 1,4-benzenodimetanola, 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.

1

**\*Harremanetan jartzeko/ Corresponding author:** Maria Isabel Moreno, Kimika Organika eta Ezorganika saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea EHU, Sarriena auzoa z/g 48940 Leioa, helbidea.  <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-Benítez, Isabel (2026). << Eugenoletik eratorritako poliesterrak: sintesiaren optimizaziotik depolimerizazioraino, kimika jasangarriaren bidean aurrerapauso bat >>, Ekaia, 49, xx-xx. (<https://doi.org/10.1387/ekaia.28086>)

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

ISSN 0214-9001-e-ISSN 2444-3225 / © 2026 UPV/EHU



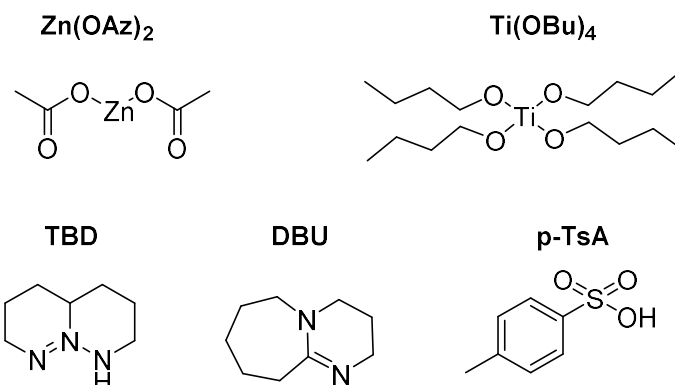
Obra Creative Commons Atribución 4.0 Internacional-en lizentzian dago

## 1. SARRERA

Poliesterrak (PE) material polimeriko garrantzitsuak dira hainbat sektore industrialetan bereziki ontzigintza industrian [1,2], automobilgintzan [3] eta ehungintzan [4,5]. Izan ere, gaur egun, poli(alkileno) tereftalatoek, batez ere polietileno tereftalatoak (PET) eta polibutileno tereftalatoak (PBT), izugarriko 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 eragindako ingurumen-baldintzen narriadurak zuzenean eragin dutela baliabide fosilen prezioen ezegonkortasunean eta hornidura-ziurgabetasunean [8,9]. Testuinguru honetan, ondorioz, 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 % 10ekoa da [10]. Beraz, azken urteotan, nabarmen areagotu da biooinarritutako PEren inguruko interesa aukera jasangarri gisa. Esate baterako, PLA polimero sintetiko gardena eta konpostagarria da iturri berriztagarrietatik lor daitekeena, hala nola arrosa, arto-almidoia, patatak, azukre-erremolatxa edo kanabera. Material hau 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 bio-oinarritutako polimero ekoiztuena, termoplastikoen esparruan [11]. Horrez gain, polihidroxialkanoatoak (PHA) bakterioek sortutako PE naturalak dira, zelulen barruan granulatu 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 espezifikoaren menpe dago, konpostatze industrialaren 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 biooinarritutako PE berriak garatzeko [12].

Bestalde, ingurumen-ikuspegitik jarraituz, kimika berdearen printzipioekin lerrokatutako sintesi-metodologiak garatzea funtsezkoa da. Printzipio horiek baliabide berriztagarrien erabilera, substantzia arriskutsuen murrizketa, eraginkortasun energetikoa eta hondakinen sorrera minimizazioa azpimarratzen dituzte [13]. Ildo horretan, poliesteren sintesi jasangarria ez da soilik monomero

bioinarritu 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 honetan, katalizatzaileek berebiziko garrantzia dute polimerizazioaren eraginkortasunean eta produktuaren kalitate kontrolean. Poliesteren sintesi-erreakzioetan, gehienak polikondentsazio erreakzioak, 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 era eraginkortasun handia erakutsi duten arren, [16] toxikotasun arazoak direla eta, beste aukera batzuk arakutzen 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 hauek 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 hurbilduz [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 aukera itxaropentsuak dira. Bestalde, azido paratoluensulfonikoa (*p*-TsA) (**1. Irudia**), Brønsted azido bat dena, oso erabilia da polikondentsazio prozesuetan eta, gainera, kostu baxukoa da [28]. Hala ere, honen kontzentrazioa kontrolatzea funtsezkoa da polimeroen degradazioa saihesteko [29,30]. Entzimetan oinarritutako katalizatzaileek ere, hala nola lipasek, aukera itxaropentsuak eskaintzen dituzte beren biodegradagarritasun eta erreakzio baldintza leunetan jarduteko gaitasunagatik. Zoritzarrez, entzimen bidezko erreakzioek ere desabantaila nabariak dituzte, hala nola, kostu altua eta entzimaren 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].



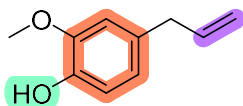
**1. Irudia.** Organokatalizatzaileen (TBD eta DBU), metalikoen (Zn(OAz)<sub>2</sub> eta Ti(OBu)<sub>4</sub>) eta *p*-TsAren egitura kimikoa.

Kimika berdeak industria-prozesuen ingurumen-inpaktua murriztea du helburu, eta aldi berean ekonomia zirkularrago baten garapena sustatzen du, iturri fosiletatik eratorritako lehengaien ordeztu biomasa-jatorriko lehengai berriztagarriak erabiliz. Are gehiago, abiapuntu substratuen jatorri bioinarrituak polimeroen (bio)degradagarritasuna areagotzen du eta, ondorioz, hasierako monomeroen berreskurapena errazten du, eta horiek potentzialki material berrien sintesian berrerabili daitezke [33]. PE tradizionalak, petroliotik eratorriak direnak, hala nola PET, oso iraunkorrak dira eta soilik degradatzen dira prozesu termiko edo fotooxidatzaileen bidez, hamarkadak irauten duten prozesuak izanik eta mikroplastikoen metaketa eragiten dutenak [34,35]. Aldiz, PE bioinarrituak, hala nola PLA, biodegradagarriak izaten dira. Izan ere, azkar gertatzen diren prozesu hidrolitiko eta entzimatikoen bidez degradatzen dira, batez ere konpostaje-ingurune industrialetan [5,36,37].

Beraz, orain arte aipatutako guztia kontuan hartuta, ondorio nagusia da lehenbizikoa 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 onuragarriak diren materialak sintetizatzeke osagai giltzarri gisa erabiltzen ari dira [38].

Eugenola, 1929an isolatu zen lehenbizikoz ale-belarraren oliotik. 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]. Bere **egitura aromatikoa** dela eta (**2. Irudia**), eugenolak aplikazio interesgarriak ditu polimeroen sintesian. Izan ere, monomero aromatikoz zurrundetarik 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 bioinarritu gisa [47], gure taldeko poliamiden (PA) sintesian [48] eta beste mota batzuetako polimeroen sintesian [47,49–51] emandako 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 bioinarrituak prestatzea eta lortutako materialen berriztagarritasuna aztertzea zen. Helburu horrekin, beharrezkoa zen lehenik eta behin lehengai aromatikoz natural hau eraldatzea polimerizazio erreakzioan erabiliko zen monomero difuntzionala lortzeko. Horretarako, aldeztu 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 bionarrituaren propietateak alderatuz. 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. Euren propietate termikoak Analisi Termograbitmetriko (ATG) eta Ekorketazko Kalorimetria Diferentzialaren (EKD) bidez zehaztu ziren. Azkenik, Gel Permeazio Kromatografia (GPK) erabili zen lortutako PEen pisu molekularra eta dispersioa zehazteko. Era berean, sintetizatutako materialen degradagarritasun kimikoa eta abiapuntuko monomeroa berreskuratzeko aukera aztertu ziren. Hurbilketa honek PEen sintesi jasagarriago baterantz aurrerapauso garrantzitsua suposatzeaz gain, kimika zirkularraren garapenean ere ekarpen esanguratsua inplikatu luke, hondakinen sorrera murriztu eta baliabideen erabilera eraginkorrera bideratua.

## 2. ATAL ESPERIMENTALA

### 2.1. Erreaktiboak eta disolbatzaileak

Alil eugenolaren sintesirako behar diren erreaktiboak hauek dira: eugenola (99%, Sigma Aldrich, Darmstad, Alemania), potasio karbonato ( $K_2CO_3$ , >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) aktibatzaile bezala erabili ziren. Erreaktibo hauez gain beste konposatu eta disolbatzaile batzuk 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-ren disoluzio ase. 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) katalizatzaile bezala erabiltzeko erosi ziren. 1,4-benzenodimetanola (99%, Sigma Aldrich, St. Louis, AEB), PE-en 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-ren sintesia T. Modjinou et al-ek [52] deskribatutako prozedurari jarraiki egin zen.

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

### 2.3. Disolbatzailerik gabeko poliesteren sintesia (PE1-PE5)

**2** (1eq.) **3** (5 eq.) diolarekin erreakzionatu zen katalizatzaile desberdinak erabiliz, nitrogeno-atmosfera baten menpe, eta erreakzio-nahasketa 30 mbar eta 180 °C-tan mantendu zen 24 orduz.

Erreakzio-denbora 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 (xeheetasun gehiagorako, ikus lan honetako **2. Taula**). Nahasketa dagokion denboran zehar erreakzionarazi ondoren, ura (20 mL) gehitu eta erauzketak burutu ziren diklorometanoarekin ( $2 \times 20$  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

**$^1\text{H}$  eta  $^{13}\text{C}$  Erresonantzia Magnetiko Nuklearra** ( $^1\text{H}$ - eta  $^{13}\text{C}$ -EMN) espektro Bruker AC-300 eta AC-500 espektrofotometro batean lortu ziren (Restetten, Alemania)  $20\text{-}25^\circ\text{C}$ -tan (300 eta 500 MHz  $^1\text{H}$ -EMNrako eta 75,4 eta 125,8 MHz  $^{13}\text{C}$ -EMNrako),  $\text{CDCl}_3$  erabiliz disolbatzaile gisa eta tetrametilsilano (TMS) barneko estandar gisa.

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

**Ekorketazko Kalorimetria Diferenzialaren (EKD)** neurketak Mettler Toledo 822e kalorimetro batean egin ziren. Laginen (10 mg) analisi termikoan hiru miaketa egin ziren. Lehenik eta behin, laginak  $-100^\circ\text{C}$ -tik  $200^\circ\text{C}$ -ra berotu ziren, gero hoztu egin ziren  $200^\circ\text{C}$ -tik  $-100^\circ\text{C}$ -ra. Hozte-eskanerraren ondoren, bigarren berokuntza bat egin zen  $-100^\circ\text{C}$ -tik  $200^\circ\text{C}$ -ra, beirazko trantsizio-tenperatura zehazteko ( $T_g$ ). Berotzeko eta hozteko zikloak  $20\text{ mL/min}$ -ko nitrogeno-emariarekin egin ziren eta  $20^\circ\text{C/min}$ -ko abiaduran.

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

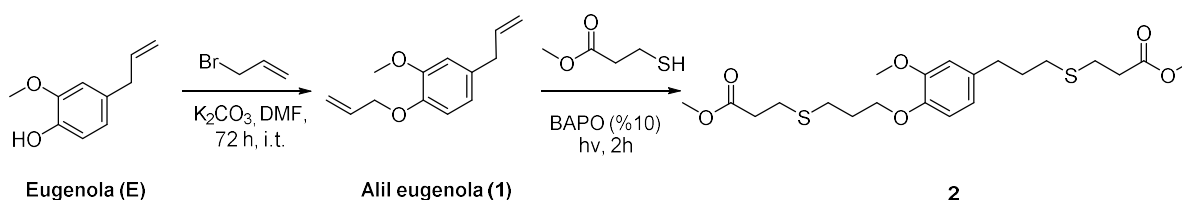
Pisu molekularreko banaketak eta PEn dispertsioa **Gel Permeazio Kromatografia (GPK)** bidez zehaztu ziren. Laginak Waters 1515 HPLC ekipo batean neurtu ziren, zeinek errefrakzio-indize

bidezko detektagailu bat duen. Fase mugikor gisa 0,1 m.% LiBr egonkortutako THF-a erabili zen, 1,0 mL/min-ko emariarekin, 40°C-tan eta kalibraziorako poliestireno-estandarrek erabiliz. Gainera, erabilitako zutabeak Waters Styragel HR1 (100-5000 Da), HR3 (500-30000 Da) eta HT5 (50000-400000 Da) izan ziren.

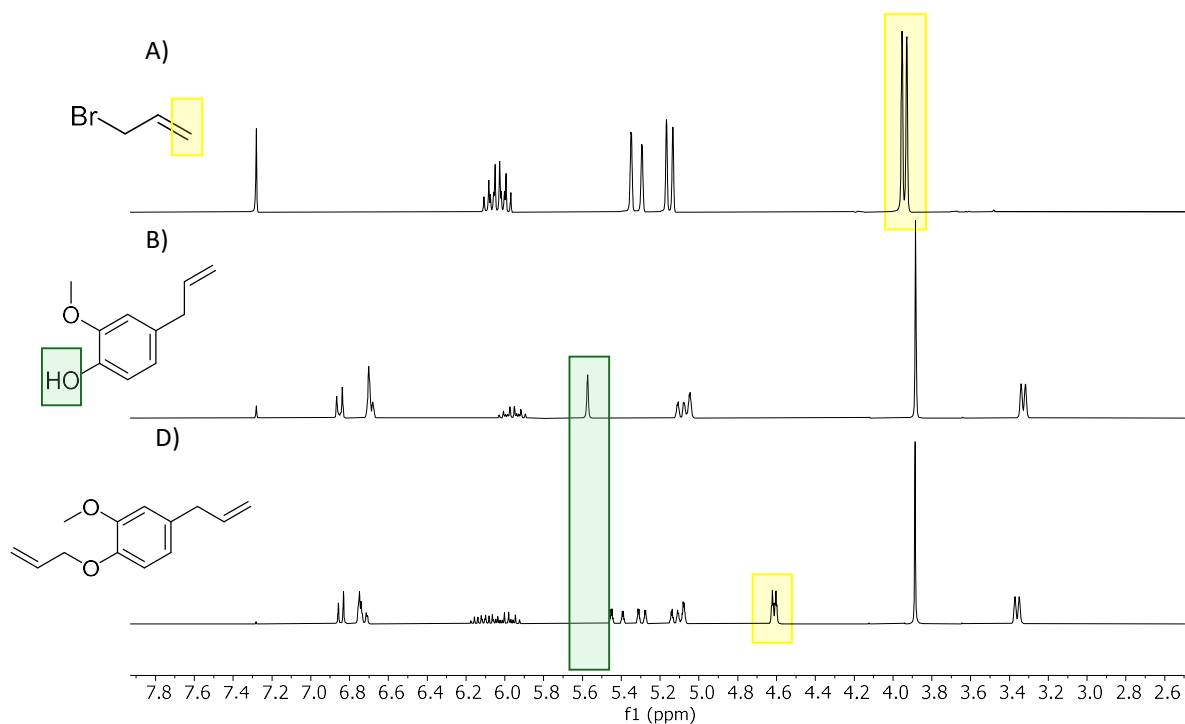
### 3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

#### 3.1. 1 eta 2 monomeroen sintesia eta karakterizazioa

Alde batetik, **1** konposatuaren sintesia burutu zen eugenoletik abiatuta, Williamsonen erreakzio baten bidez (S<sub>N</sub>2), Modjinou *et al.* prozedurari jarraituz [52]. Horretarako, eugenola alil bromuroarekin erreakzionarazi zen, base ahul gisa K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> erabiliz, eta 72 orduz inguru tenperaturan utzi (**1. Eskema**). Modu honetan, alil eugenola %90eko etekinarekin lortu zen (**3. Irudia**).

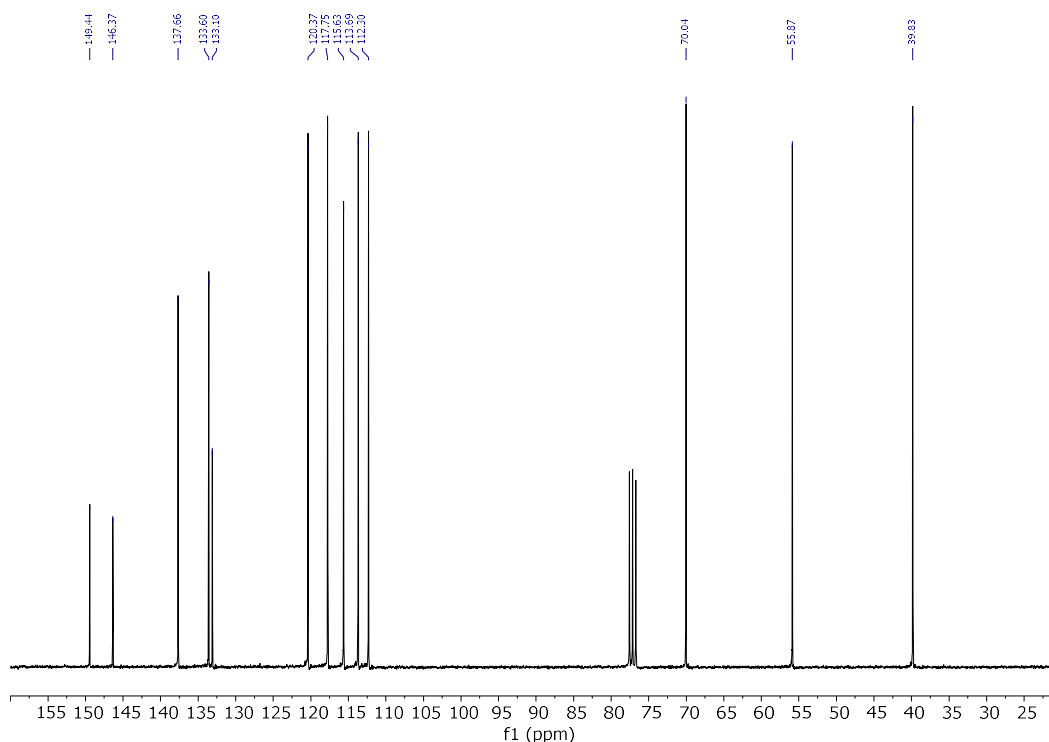


1. **Eskema. 2** diester monomeroaren sintesia eugenoletik abiatuz.



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

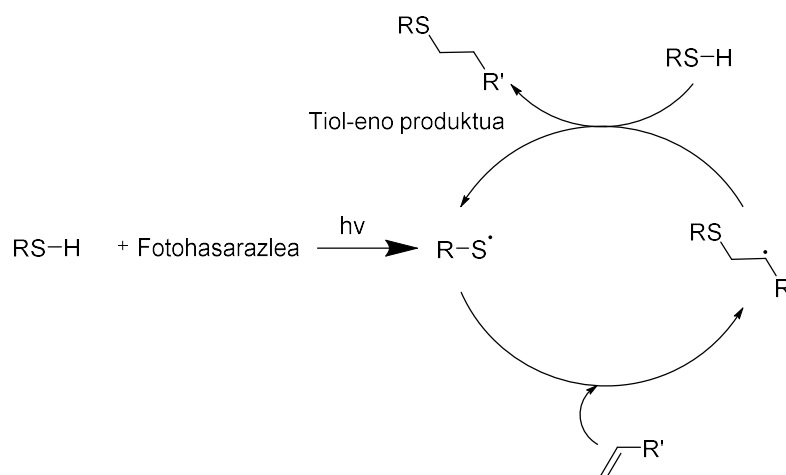
**3. Irudian** ikus daitekeenez, eugenolaren espektroan hidroxilo taldeari dagokion 5.5 ppm inguru agertzen den singletea, **1** konposatuaren espektroan desagertu zen. Halaber, alil bromuroaren protoi metilenikoei dagokien seinalea, 3.9 ppm inguru agertutakoa, **1** produktuan, lerrakuntza kimiko handietarantz nabarmen desplazatu zen, oxigenoaren desbabespen-efektuaren eraginez. Honek, alilo taldea arrakastaz gehitu zela adierazten du,  $^1\text{H}$ -EMN bidez lortutako seinaleak bibliografian aurkitutako datuekin konparatuz berretsi dena [53]. Honez gain,  $^{13}\text{C}$ -EMN-a ere aztertu zen (**4. Irudia**), non karbono olefiniko berriei dagokien seinaleak agertu ziren 133.6, 117.8 eta 115.6 ppm-tan, honek ere talde alilikoaren txertaketa arrakastatsua izan zela adierazi zuen.



**4.Irudia.** Alil eugenola (**1**)-ren  $^{13}\text{C}$ -EMN espektroa.

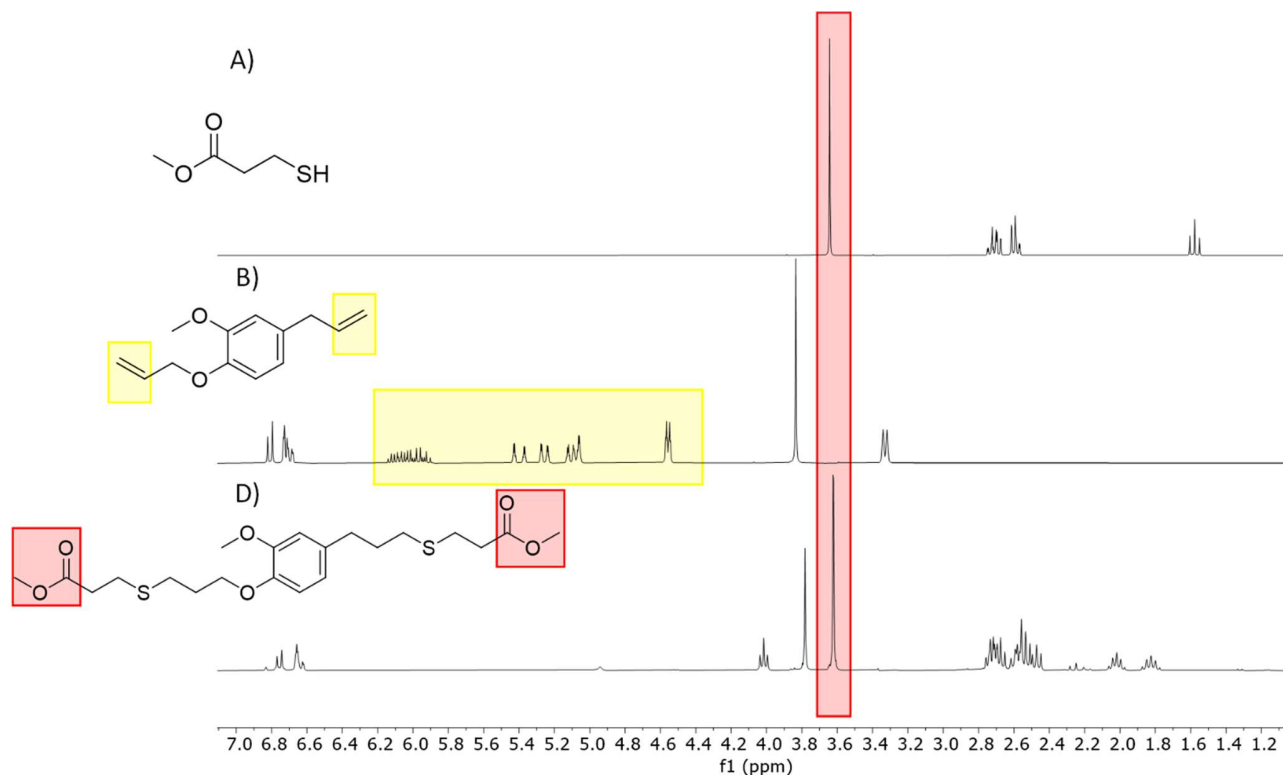
**1** konposatua lortu ondoren, **2** monomeroaren sintesia gure aurreko lanean deskribatutako tiol-eno erreakzio fotokimikoaren bidez egin zen [48], etekin kuantitatiboak lortuz. Hau da, alil eugenola metil 3-merkaptopropionatoarekin erreakzionarazi zen, fotoaktibatzaile gisa BAPO erabiliz eta 2 orduz 365nm-ko uhin-luzerako argiarekin irradiatuz (**1. Eskema**). Tiol-eno erreakzioak, alkeno hidrotiolazio izenez ere ezaguna, 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 gauzatu daiteke: fotokimikoki (**2. Eskema**) edo

termikoki, erradikal hasarazleekin edo gabe [54]. Kasu honetan, 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.

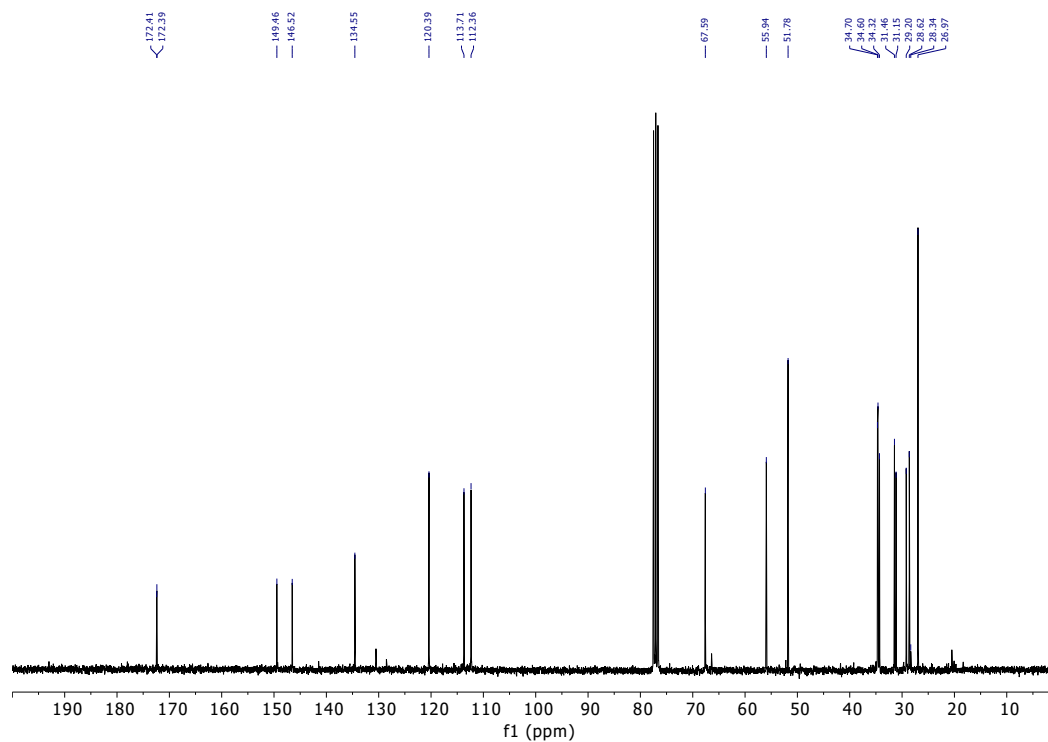


## 2. Eskema: Tiol-eno erreakzio fotokimikoaren mekanismoa

Tiol-eno erreakzioa Kolb eta lankideek “*Klick*” erreakzio gisa definitu 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, bere bi muturretan dauden ester funtzio taldeak direla eta. Lortutako produktuaren egitura <sup>1</sup>H-EMN (**5. Irudia**) eta <sup>13</sup>C-EMN (**6. Irudia**) bidez aztertu zen.



5. Irudia. A) Metil-3-merkaptopropionatoaren <sup>1</sup>H-EMN espektroa, B) 1 monomeroaren <sup>1</sup>H-EMN espektroa, D) 2 monomeroaren <sup>1</sup>H-EMN espektroa.



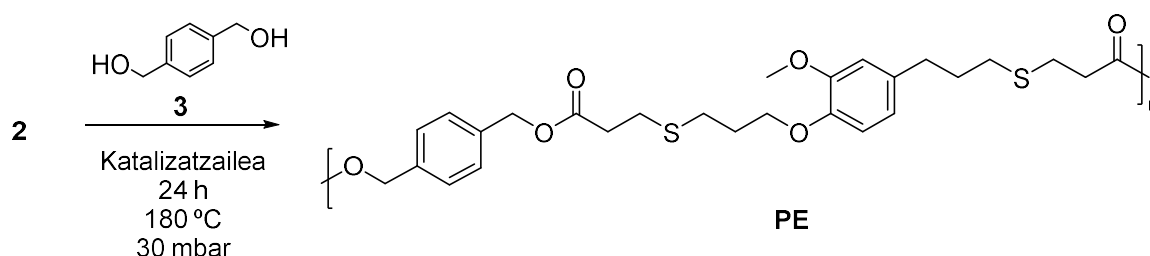
## 6. Irudia. DE-AE-aren <sup>13</sup>C-EMN espektroa.

**5. Irudia** behatuz alil eugenolak guztiz erreakzionatu zuela ikusi zen, izan ere **1** konposatuaren espektroan 5-6 ppm inguruan agertzen diren seinale olefinikoak desagertu ziren **2** monomeroaren espektroan. Gainera, 4 ppm inguru eta 1.5-2 ppm inguru, kate alifatikoari dagozkion seinale berriak agertu ziren. Are gehiago, <sup>13</sup>C-EMN espektroa (**6. Irudia**) aztertuz, karboniloen seinaleak agertu zirela behatu zen, 170 ppm inguru. Beraz, tiol-eno erreakzioa konbertsio osokoa izan zela ondorioztatu zen, eta gainera, produktu hori, purifikazio prozesurik gabe erabili zen hurrengo polimerizazio erreakzioetan.

### 3.2. Bioinarritutako PEen sintesia eta karakterizazioa

#### 3.2.1. Katalizatzaileen eraginkortasunaren azterketa

Polikondentsazio erreakzioan eraginkortasun katalitikoa aztertzeko, alde zuzeneko prestatutako **2** monomeroa 1,4-benzendimetanolarekin (**3**) erreakzionarazi zen (**3. Eskema**), katalizatzaile desberdinen aurrean (**1. Taula**), erreakzio guztiak 24 h 180 °C-tan disolbatzailerik gabe mantenduz. Izan ere, hainbat katalizatzaile erabili ziren, izaera kimiko ezberdina zutenak. Honen helburua zen katalizatzaile bakoitzaren eragina azterzea eta alderatzea sortutako polimeroaren propietateetan eta erreakzioaren etekinean. Horrela, erreakzio horretarako bost katalizatzaileetatik eraginkorrena identifikatu zen.



**3. Eskema.** 2 diester eta 3 diolaren arteko polimerizazio erreakzioa.

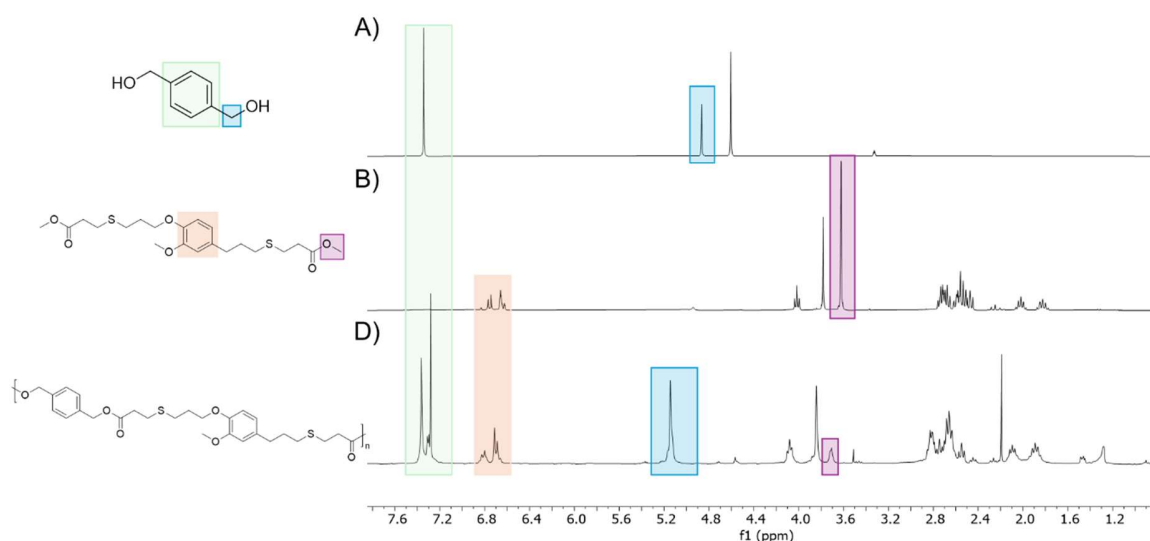
**1. Taula.** Polikondentsazio-erreakzioak katalizatzailea aldatuz.

Polimeroak	Katalizatzailea (0,5 mol%)	T <sub>g</sub> (°C) <sup>a</sup>	T <sub>d</sub> <sup>5</sup> (°C) <sup>b</sup>	T <sub>d</sub> <sup>max</sup> (°C) <sup>b</sup>	M <sub>n</sub> (Da) <sup>c</sup>	Đ
PE1	Zn(OAz) <sub>2</sub>	-5.5	309.1	333.4	1,21 · 10 <sup>4</sup>	2.50
PE2	Ti(OBu) <sub>4</sub>	5.0	299.9	343.5	-*	-*

<b>PE3</b>	DBU	-2.6	309.9	348.9	_*	_*
<b>PE4</b>	TBD	-6.3	305.5	362.5	$8,50 \cdot 10^3$	2.89
<b>PE5</b>	<i>p</i> -TsA	15.7	308.2	332.0	_*	_*

$T_g$ : beira-transtizio tenperatura;  $T_d^5$ : pisuaren % 5eko galera gertatu zen tenperatura;  $T_d^{max}$ : deskonposizio ratio handiena eman zeneko tenperatura;  $M_n$ : batez besteko pisu molekularren kopurua;  $D$ : dispersitatea= $M_w/M_n$ ; a: EKD bidez analizatua 20 °C/min-tan, bigarren eskanerra; b: ATG sistema bidez analizatua; c: DMF-dun GPK bidez analizatua; \* Lorturiko PEak ez ziren disolbatzen, GPK eta EMN analisiak ekidinez.

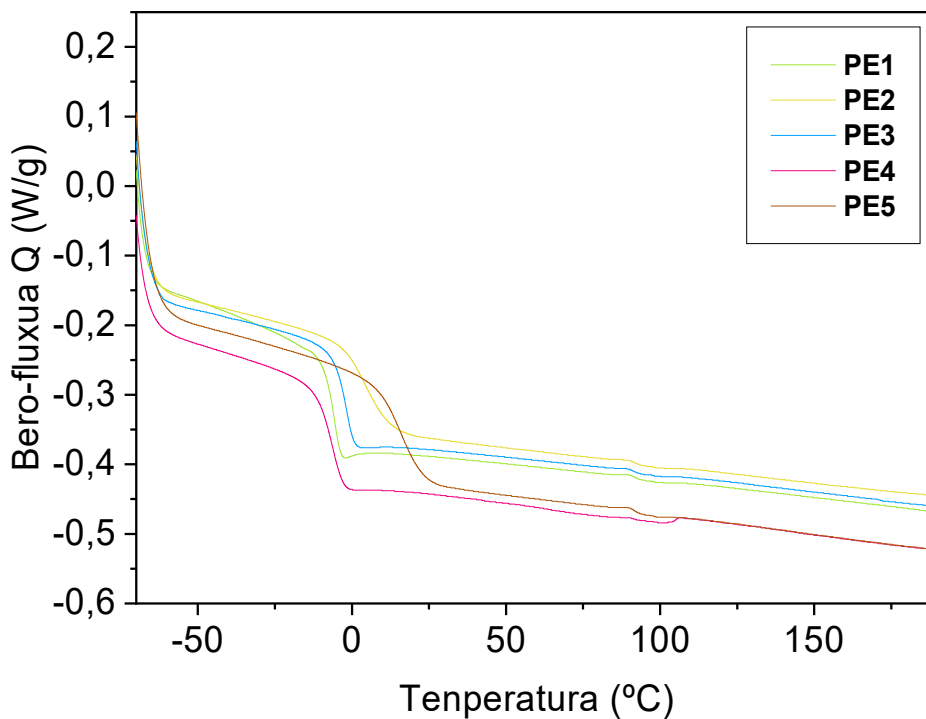
Aipatu den moduan eta **1. Taulan** ikus daitekeenez, katalizatzaile ezberdinen eraginkortasuna ebaluatu zen, metalikoak, zink azetatoa eta titanio tetrabutoxidoa eta organokatalitzaileak, TBD, DBU eta azido protiko bat *p*-toluenesulfonikoa (*p*-TsA), hain zuzen ere. Puntu honetan adierazi behar da, hiru materialen kasuan, ez zen posible izan GPK analisirik egitea, ez baitzuten disolbatzen erabilitako disolbatzaile sistemetan. Hala ere, bi kasutan, GPK analisiak kate polimerikoak eratu zirela baieztatu zuen ( $M_n = 12.1$  kDa **PE1**erako eta  $M_n = 8.5$  kDa **PE4**erako), dispersitateak 2.5 eta 2.9 izanik, hurrenez hurren. Are gehiago, EMNren bidez ere, baieztatu zen polimerizazio-erreakzioa burutu zela. Adibide gisa, **6. Irudian PE-4** polimeroaren espektroa erakusten da hasierako konposatuen espektroekin alderatuta. Aromatikoen aldean, eta 5,2 ppm inguruan agertzen diren seinale berriek, eta ester talde funtzionaleko OMe seinalearen integrazio erlatiboaren jaitsierak, polimerizazio-erreakzioaren gertaketaren adierazle sendoak ziren.



**6. Irudia.** A) **3** diolaren  $^1\text{H-EMN}$  espektroa B) **2** monomeroaren  $^1\text{H-EMN}$  espektroa D) **PE4**-aren  $^1\text{H-EMN}$  espektroa

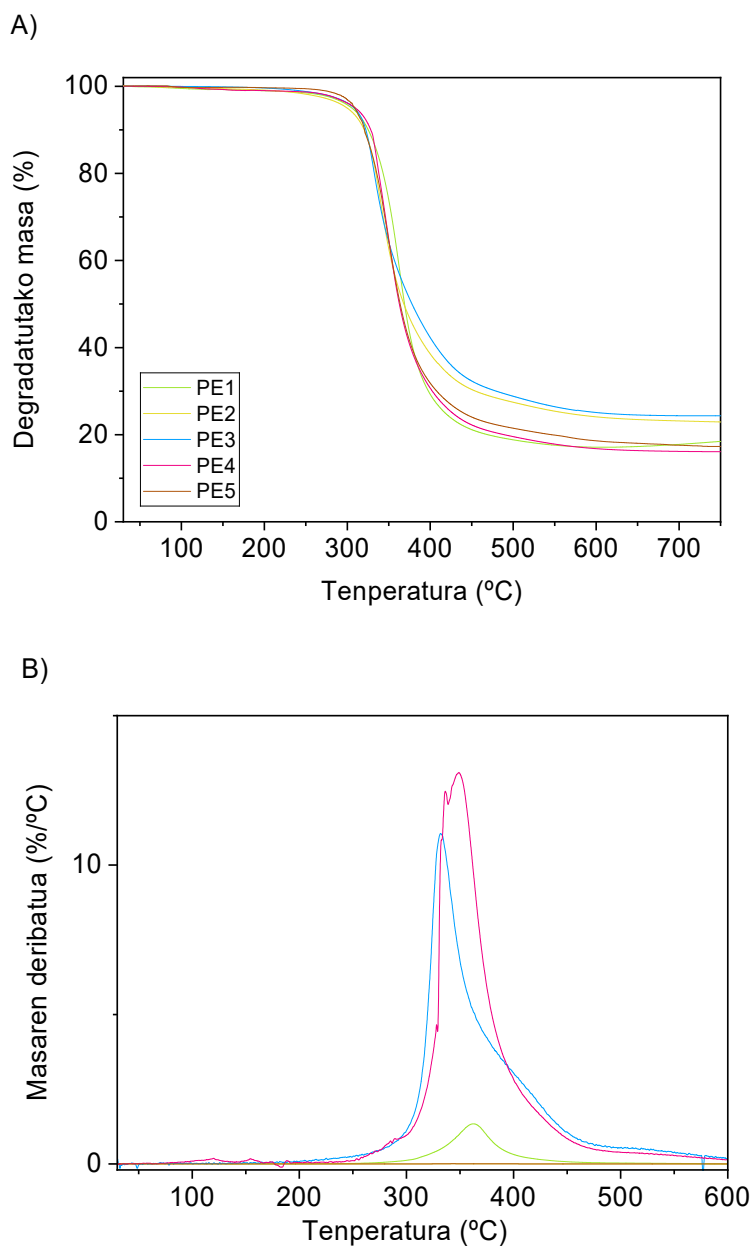
Beraz, disolbagarriak ziren polimeroen karakterizazioaren bidez polimerizazio-erreakzioa gertatu zela egiaztatu ondoren, beste materialen ez-disolbagarritasuna polimeroen kateen luzeraren handitzeak eragindako fenomeno gisa iradoki daiteke. Izan ere, lortutako materialen propietate termikoen azterketa konparatibo batek ere hipotesi hori baieztatu zuen. Hain zuzen ere, disolbagarriak ziren bi materialek  $T_g$  baliorik baxuenak izan zituzten. Beraz, irizpide honek iradokitzen du polikondentsazio erreakzio honetan, aztertutako katalizatzaile guztien artean azido *paratoluensulfonikoa* eraginkorra dela, izan ere, dagokion poliesterrak  $15\text{ }^\circ\text{C}$ -ko  $T_g$  erakutsi zuen.

Era berean, **7. Irudian** ikus daitekeen moduan, urtzei dagozkien EKD espektroetan tontor endotermikorik ez zegoen. Honek, kristalizazio-prozesuei dagozkien piku 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 kristalinoen eza eragin. Puntu honetan, garrantzitsua da azpimarratzea kristalinitaterik eza oso desiragarria izaten dela materialak urtzean fluxu-portaera beharrezkoa den aplikazioetan erabiltzekoak direnean.



#### 7. Irudia. PE1-PE5en EKD analisiak.

Material berriak prestatzean aztertu beharreko beste alderdi garrantzitsu bat haien egonkortasun termikoa da. Kasu honetan, **8. Irudian** erakusten den bezala, egiaztatu ahal izan zen sintetizatutako poliesterrek egonkortasun termiko handia zutela. Izan ere, lorturiko PE guztiak termikoki egonkorak ziren, degradazio tenperatura maximoak 300 °C gorakoak baitziren (**1. Taula**).

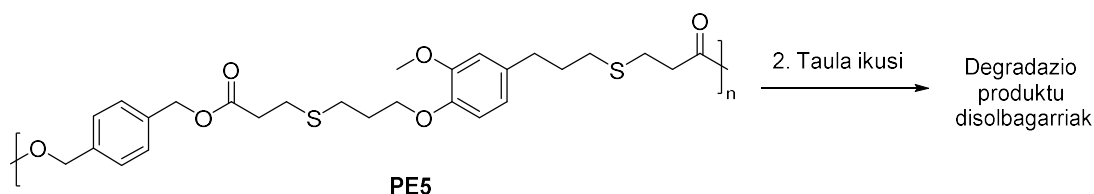


**8. Irudia.** PE1-5en ATG analisiak: A) Degradatutako masa ehunekotan; B) Degradatutako masaren deribatua temperaturarekiko irudikatuta.

### 3.3. PE bioinarrirituen degradazioa

Polimeroen sintesia garatu ondoren, metanolisiaren bidezko degradagarritasun kimikoa aztertu zen. Horretarako, erronka zailena zirudienez, Tg handiena erakutsi zuen materiala erabiltzea erabaki zen, PE5 hain zuzen, prozedura kate polimeriko laburragoak dituzten polimeroetara errazago estrapolatu

ahal izango litzakeelakoan (4. Eskema). Gogoan izan behar da PE5 disolbagarritasun baxua zuela eta, beraz, bere Mn GPK bidez ezin izan zela neurtu; hala ere, Tg balio altuaren bidez adierazi zitekeen kate polimerikoen luzera handiena zuen materiala izan zitekeela (4. Eskema). 2. Taulan metanolisia burutzeko erabilitako baldintza guztiak agertzen dira.



4.Eskema. PE5-aren degradazioa.

2. Taula. Eugenoletik deribatutako PEen degradazio baldintzak.

Sarrera	Disolbatzaileak	Katalizatzaileak	Denbora (h)	Temperatura (°C)
1	MeOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24	65
2	MeOH + THF	KO <sup>t</sup> Bu	24	65
3	Etilenglikol + THF	Zn (OAz) <sub>2</sub>	24	200
	MeOH	Zn (OAz) <sub>2</sub>	24	65
4	MeOH	NaOH (5M)	48	65
5	MeOH	NaOH (5M)	72	65
6*	MeOH	NaOH (5M)	3	65
7	MeOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	72	65

\*Mikrouhinen bidezko erreakzioa

Zoritxarrez, kasu guztietan erreakzio-gordina konposatu ugariz osatutako nahasketa oso konplexua 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 desagertzen joan zela, eta prozedura amaieran ez zegoela hondakin solidorik materialaren degradazioa iradokitzen duelarik. Beraz, nahiz eta birziklagarritasuna erabat frogatu ez den, material hauek kimikoki degradagarriak direla egiaztatu da.

#### 4. ONDORIOAK

Lan honetan, poliesterren sintesia burutu da konposatu natural batetik abiatuz, eugenoletik hain zuzen. Katalizatzaile desberdinen eraginkortasunaren alderaketa egin da. Lortutako material guztiek, amorfoak izanik, egonkortasun termiko aipagarria agerian utzi dute. Are gehiago, materialen degradagarritasun kimikoa aztertu da, ondorioztatuz 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 teknikoari eta giza laguntzari ere bai.

## 5. 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  $\alpha,\omega$ -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-Addition>>. *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 Catalysts 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 Tetra-butyl 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., KOSTOGLU, M., PAPAGEORGIU, 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/CO<sub>2</sub> 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] MODJINO, 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<sub>2</sub> 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] MODJINO, 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.