

Lignina funcionalizada: un catalizador versátil y prometedor en la formación de enlaces carbono-carbono

Functionalized lignin: A versatile and promising catalyst in carbon-carbon bond formation

Cristina del Mar García Martín, José Ignacio Hernández García, Paola Domínguez Domínguez, Sebastián Bonardd y David Díaz Díaz*

AFM-NANO Instituto de Bio-Organica Antonio González (IUBO-AG), Universidad de La Laguna.
Departamento de Química Orgánica, Universidad de La Laguna.

PALABRAS CLAVE:

Formación de enlaces C-C
Catálisis
Lignina
Nanopartículas metálicas
Síntesis orgánica

RESUMEN:

La lignina se ha posicionado progresivamente como un catalizador sostenible y versátil en síntesis orgánica, especialmente en la formación de enlaces C-C. Puede emplearse en su forma ácida o como soporte de iones y nanopartículas metálicas, facilitando transformaciones clave como condensaciones, adiciones de Michael o acoplamientos cruzados catalizados por Pd, lo que demuestra un potencial aún mayor para integrarse en estrategias catalíticas sostenibles. Su carácter heterogéneo, bajo costo, origen lignocelulósico y fácil recuperación la consolidan como una alternativa ecológica y eficiente, capaz de inspirar el diseño de nuevos sistemas catalíticos basados en biomasa.

KEYWORDS:

C-C bond formation
Catalysis
Lignin
Metal nanoparticles
Organic synthesis

ABSTRACT:

Lignin has progressively established itself as a sustainable and versatile catalyst in organic synthesis, particularly in the formation of C-C bonds. It can be employed in its acidic form or as a support for metal ions and nanoparticles, facilitating key transformations such as condensations, Michael additions, and Pd-catalyzed cross-coupling reactions. This highlights its great potential for integration into sustainable catalytic strategies. Its heterogeneous nature, low cost, lignocellulosic origin, and easy recovery consolidate it as an eco-friendly and efficient alternative, capable of inspiring the design of new biomass-based catalytic systems.

Introducción

La formación de enlaces C-C constituye un eje central en química fina, medicina y agricultura, y su optimización a través de métodos sostenibles representa una oportunidad estratégica para la síntesis moderna.^[1,2] El compromiso creciente con la sostenibilidad impulsa el desarrollo de metodologías más verdes, y en este marco los biopolímeros emergen como una alternativa inspiradora.^[3,4] Asimismo, los catalizadores permiten reducir temperaturas y subproductos. Entre las diferentes estrategias catalíticas, la catálisis heterogénea soportada destaca por sus ventajas frente a la homogénea. Para desarrollar catalizadores no tóxicos, reciclables y selectivos, se emplean, por ejemplo, biopolímeros como celulosa,^[5] alginato,^[6] quitina,^[7] almidón.^[8] En comparación con los recursos fósiles, los biopolímeros son una opción más sostenible.

De forma más específica, la lignocelulosa, compuesta por celulosa, hemicelulosa y lignina, es la segunda biomasa más abundante. A pesar de que las dos primeras fracciones están ampliamente consolidadas, la lignina ha comenzado a ocupar un papel protagonista, lo que ha abierto una línea de investigación con alto potencial transformador.^[9] Se obtiene mayoritaria-

mente del licor negro de la industria papelera, frecuentemente quemado para obtención de energía.^[10] No obstante, la lignina también se ha valorizado como precursor químico para el desarrollo de materiales funcionales. En particular, puede emplearse sin carbonizar como catalizador (p. ej., en su forma ácida) o como matriz para inmovilizar especies activas, y también como precursor de materiales carbonosos/activados obtenidos mediante tratamientos térmicos (con o sin agentes activantes) que se utilizan como soportes catalíticos. Estos enfoques ilustran que la lignina no solo es un subproducto energético, sino un recurso versátil para diseñar catalizadores y soportes de interés en síntesis orgánica.^[11] Su estructura, dependiente tanto de la fuente como del método de extracción, se origina a partir de los alcoholes coniferílico, sinapílico y *p*-cumárico, que conforman las unidades guayacilo (G),iringilo (S) e hidroxifenilo (H) presentes en las paredes celulares vegetales.

El proceso Kraft (NaOH/Na₂S, ~170 °C) provoca la ruptura de enlaces lignina-carbohidrato, generando pulpa y licor negro. Posteriormente, la celulosa se purifica y la lignina se recupera por acidificación/precipitación.^[12] Los lignosulfonatos son ligninas sulfonadas procedentes del proceso al sulfito que

se comercializan habitualmente como sales (p. ej., Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} o NH_4^+) y cuya identidad iónica depende del licor de cocción y de las etapas de recuperación/purificación. Esta forma salina suele implicar un contenido inorgánico (cenizas) apreciable, relevante cuando se emplean como precursores catalíticos: por un lado, condiciona los procesos de intercambio iónico (p. ej., conversión a la forma ácida y posterior inmovilización de especies metálicas), y por otro, durante tratamientos térmicos puede influir en la carbonización/activación, ya que los cationes inorgánicos pueden actuar como promotores/activadores intrínsecos y derivar en fases minerales (óxidos/carbonatos) que modular la porosidad y la acidez/basicidad del material final.^[13] Entre otras alternativas destacan los pretratamientos ácidos que producen lignina sulfonada, soluble en agua y el proceso organosolv (agua/disolvente), que permite obtener lignina de alta calidad y libre de azufre. Por tanto, el objetivo de esta revisión es examinar la preparación y caracterización de catalizadores basados en lignina y su aplicación en reacciones C–C, destacando nuevas transformaciones y sugiriendo direcciones que podrían potenciar su aprovechamiento futuro.^[14] En este contexto, la lignina puede emplearse directamente (p. ej., en su forma sulfonada/ácida) o transformarse mediante intercambio iónico e incluso tratamientos térmicos (carbonización/activación) para generar soportes carbonosos, ampliando el abanico de catalizadores accesibles a partir de este precursor. Para facilitar la lectura, el manuscrito se organiza en dos bloques: primero se describen los principales tipos de catalizadores basados en lignina y sus rutas de preparación más representativas; a continuación, se recopilan las transformaciones de formación de enlaces C–C agrupadas por familia catalítica y tipo de especie activa.

Tipos de catalizadores basados en lignina

Catalizadores preparados por intercambio iónico (LS)

La lignina nativa no contiene azufre; sin embargo, algunas ligninas técnicas pueden incorporar azufre en función del proceso industrial. En particular, los lignosulfonatos se obtienen en el proceso al sulfito y contienen grupos sulfonato covalentemente enlazados a la estructura aromática de la lignina, por lo que se comercializan habitualmente como sales (LS-Na^+ , LS-Ca^{2+} , LS-Mg^{2+} o LS-NH_4^+). La conversión de estas sales a su forma ácida mediante protonación/intercambio iónico permite obtener el LSA; este pretratamiento es habitual antes de su evaluación como catalizador ácido o como matriz para inmovilizar especies activas.^[15,16] El LSA presenta una funcionalidad ácido-base valiosa que puede aprovecharse para diseñar sistemas catalíticos multifuncionales con alto valor añadido. Habitualmente se protona el lignosulfonato (p. ej., LS-Na^+) antes del uso, y su caracterización se realiza mediante espectroscopía infrarroja (FTIR), análisis elemental (EA), microscopía electrónica y valoración ácido-base, que permiten identificar y cuantificar los grupos sulfónicos. En este manuscrito, LS denota lignosulfonato en forma salina ($-\text{SO}_3^- \text{M}^+$) y LSA denota el ácido lignosulfónico tras protonación ($-\text{SO}_3\text{H}$).

Catalizadores basados en LS como matriz de soporte para la inmovilización de iones metálicos de transición (LS-M^{n+})

Las propiedades ácido-base del LS facilitaron su entrada en el campo de la catálisis; sin embargo, su combinación con metales de transición como $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ y $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ mejora notablemente su rendimiento catalítico, reforzando la posibilidad de adaptar estos sistemas a procesos más selectivos y eficientes. Este enfoque genera sinergias y permite reutilizar el catalizador por su insolubilidad, reduciendo pérdidas y el impacto ambiental.

Sun y colaboradores demostraron este concepto al inmovilizar triflatos metálicos sobre LS-Na^+ mediante intercambio iónico y posteriormente extendieron su protocolo de impregnación para incorporar especies no metálicas, utilizando un líquido iónico (IL) basado en imidazol funcionalizado con amina (LS-IL@NH_2) mediante intercambio con lignosulfonato amónico (LS-NH_4^+).^[17]

Posteriormente, otra metodología aumentó los sitios sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) mediante modificación con 2-formilbencenosulfonato de sodio (FAS). Esta funcionalización corresponde a una condensación fenol-aldehído, favorecida por la activación de los anillos aromáticos del lignosulfonato por la presencia de grupos fenólicos. Esto elevó la carga de Cu^{2+} a 0,92 mmol g⁻¹, un valor que superó trabajos previos y que fue confirmado por FTIR y plasma acoplado por inducción (ICP) (Figura 1).^[18] Los espectros FTIR de LS, LS-FAS y LS-FAS- Cu^{2+} mostraron cambios consistentes con la incorporación de FAS y la complejación con Cu^{2+} . Además, el análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopía de fotoelectrones excitados por rayos X (XPS) corroboraron la estabilidad térmica bajo condiciones típicas y la presencia superficial de $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$, indicando una reducción parcial que podría influir positivamente en la generación de sitios activos adicionales, aspecto digno de una exploración más profunda.^[19]

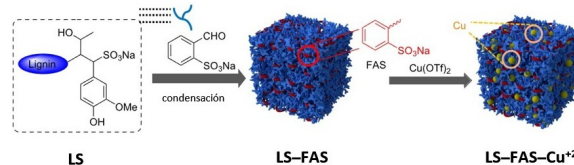


Figura 1. (a) Esquema para la preparación de los catalizadores LS-FAS y LS-FAS- Cu^{2+} . Adaptado con permiso de la Ref. [18] Copyright 2014 con permiso de Atlanta Publishing House LLC.

Catalizadores basados en LS como matriz de soporte para la inmovilización de nanopartículas metálicas (LS-MNPs)

El éxito en el uso de materiales LS-M^{n+} en la formación de enlaces C–C motivó el desarrollo de sistemas basados en lignina con nanopartículas metálicas (MNPs). Estos nanocompuestos LS-MNP se generan principalmente siguiendo dos rutas: (1) reducción de especímenes de LS-M^{n+} y (2) impregnación húmeda con nanopartículas preformadas.^[20,21] Los primeros precedentes (2009) ya exploraron el uso de lignina como precursor de carbones activados impregnándola con H_3PO_4 y activándola a 500 °C para soportar NPs de Pd.^[22] Este avance sentó las bases para enfoques más sofisticados en catálisis heterogénea sostenible.

En 2016 se describió la obtención de carbones activados mesoporosos a partir de lignina,^[23] comparando la impregnación de Pd antes y después del tratamiento térmico a 900 °C. La caracterización mostró que las muestras tratadas a 900 °C presentaron una menor área superficial, reducida por la presencia de Pd. Este resultado plantea interrogantes sobre la influencia del tratamiento térmico en la accesibilidad catalítica de estos y otros sistemas similares.

En 2013, Coccia y colaboradores prepararon PdNPs empleando lignina soluble en agua como reductor y estabilizador.^[24] Los análisis de resonancia magnética nuclear de protón (¹H-RMN) y FTIR evidenciaron cambios en la lignina tras la reducción, con formación de pequeñas cantidades de ácidos acético, fórmico y metanol, además de una nueva señal carbonílica atribuida a la oxidación de grupos alcohólicos.^[25]

En 2016, Marulasiddeshwara y Kumar sintetizaron PdNPs sobre lignina para la reacción de Mizoroki-Heck, usando PdCl_2 en agua.^[23] La reducción se logró con hidrazina a temperatura ambiente o por ebullición con lignina como único reductor, obteniéndose PdNPs confirmadas por UV-Vis, con alta dispersión/cristalinidad (TEM/SEM/EDX/XRD) y mejor rendimiento catalítico.^[23,26]

Cuatro años más tarde, el mismo grupo desarrolló un catalizador magnético basado en lignina, paladio y nanopartículas de Fe_3O_4 .^[27] Las Fe_3O_4 NPs se obtuvieron por coprecipitación de FeCl_3 y FeSO_4 en medio alcalino, y posterior combinación con lignina para formar LS- Fe_3O_4 NPs. Finalmente, el Pd se incorporó este material tras un tratamiento alcalino en presencia de PdCl_2 .^[28]

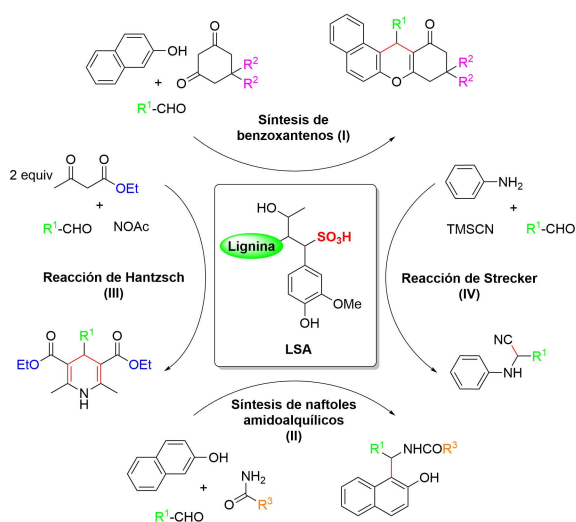
Catalizadores basados en lignina para la formación de enlaces C-C

En esta sección, se describe el uso de catalizadores para la formación de enlaces C-C, centrándose en los catalizadores heterogéneos sólidos como LSA, LS, LS- M^{n+} y LS-MNP.

Reacciones de formación de enlaces C-C catalizadas por LSA

1. Reacciones multicomponentes (MCR)

Las reacciones multicomponentes (MCR) son procesos "one-pot" en los que tres o más reactivos se combinan en una única operación, formando un producto en el que la mayoría de los átomos de los reactivos quedan incorporados. Estas reacciones permiten acceder de manera eficiente a moléculas orgánicas complejas, generalmente con alta economía atómica y buena selectividad. Estas reacciones permiten obtener moléculas complejas en un solo paso con alta eficiencia. Chen y colaboradores emplearon LSA como catalizador ácido sólido para la síntesis de benzoxantenos, 1-amidoalquil-2-naftoles y en las reacciones de Hantzsch y Strecker (Esquema 1, I-IV).^[16]



Esquema 1. Formación de enlaces C-C catalizada por LSA en diversas reacciones multicomponentes (MCRs).

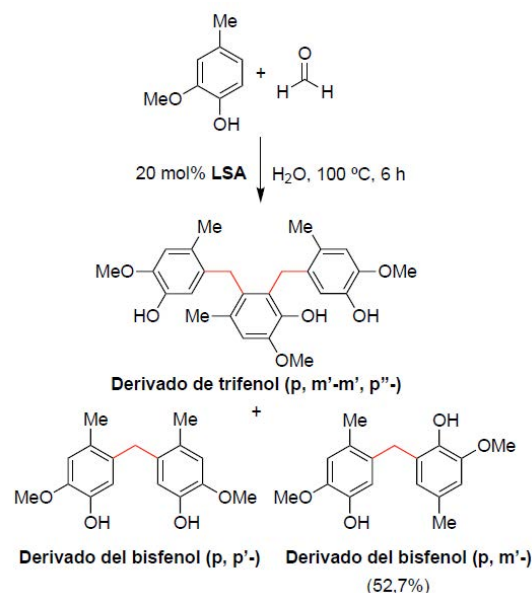
La LSA mostró altos rendimientos en diversas MCR: 82–93% para benzoxantenos, 82–94% para amidoalquilnaftoles, y 90–92% en las reacciones de Hantzsch y Strecker (Esquema 1, III–IV).^[16] Adicionalmente, la LSA presentó buena tolerancia electrónica y eficiencia comparable a otros catalizadores, destacando por su bajo costo, biodegradabilidad y origen renovable. Estos resultados sugieren que los materiales basados en lignina pue-

den combinar rendimiento y sostenibilidad, abriendo camino hacia catálisis más circulares.

2. Condensación fenol-aldehído

En 2015, Chen y colaboradores evaluaron la LSA (7,3% S) como catalizador para la síntesis de bisfenoles mediante la condensación de creosol con formaldehído en agua.^[29] Con fines comparativos, también estudiaron catalizadores tradicionales como ácido acético (AcOH), HCl , H_2SO_4 , ácido bencenosulfónico (BSA) y ácido p-toluenosulfónico (p-TSA). La actividad catalítica se comparó con la de otros ácidos, siguiendo el orden: $\text{BSA} > \text{p-TSA} > \text{LSA} > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 \gg \text{AcOH}$. Cabe destacar que el principal producto fue el isómero p,m'-bisfenol, un resultado que pone de relieve la influencia de factores estéricos y electrónicos, útiles para el diseño racional de futuros catalizadores lignínicos.

Las condiciones óptimas (20 mol% LSA, 100 °C, 6 h; Esquema 2) permitieron obtener un 52,7% de rendimiento. La acidez operativa de LSA es comparable a BSA y a p-TSA ($\text{pK}_a \sim 3,5\text{--}2,0$). Sin embargo, su eficacia disminuye con otros aldehídos como acetaldehído y propionaldehído, posiblemente por el efecto donador de electrones de los grupos alquilo en LSA.



Esquema 2. Condensación catalizada por LSA de creosol (2 equiv) y formaldehído (1 equiv) en agua. Ref. [29].

Además, los productos mostrados en el Esquema 2 se aislaron fácilmente, y la solución ácida restante se reutilizó en cuatro reacciones posteriores obteniendo los productos deseados. Aunque el catalizador LSA presentó algunos cambios estructurales tras el análisis, estos no afectaron su rendimiento catalítico.^[29]

LS-IL@ NH_2

1. Condensación de Knoevenagel

Sun y colaboradores demostraron que un IL basado en imidazolio funcionalizado con amina, inmovilizado sobre lignosulfonato de amonio (LS-IL@ NH_2) mediante intercambio iónico, puede actuar como un catalizador eficaz para la condensación de Knoevenagel entre 4-clorobenzaldehído y malononitrilo.^[17,30] El uso de LS-IL@ NH_2 permitió obtener el correspondiente alqueno conjugado con un 98% de rendimiento, posiblemente debido a la mayor accesibilidad del sustrato a los sitios básicos

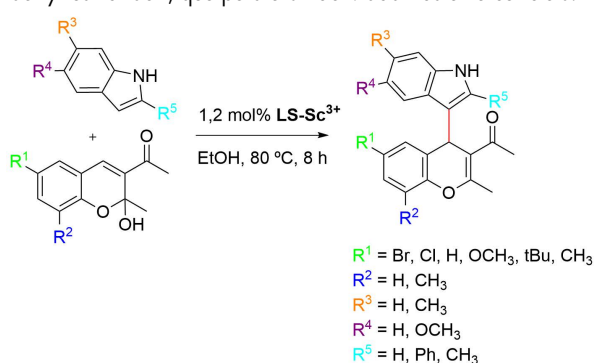
de los grupos aminos del catalizador. En este sentido, el rendimiento fue superior al observado con quitosano, un biopolímero natural derivado de la quitina que contiene grupos amino en su estructura, los cuales también pueden promover este tipo de condensaciones. Asimismo, el LS-IL@NH₂ presentó hasta 3 ciclos de reusabilidad sin pérdida significativa de la actividad catalítica.

Reacciones Catalizadas-LS-M²⁺

LS-Sc³⁺

1. Reacciones en tándem de adición de Michael/deshidratación

Sun y colaboradores investigaron la reacción entre 3-acetil-2-hidroxi-2-metilcromenos e indoles catalizada por LS-Sc³⁺ en etanol, obteniendo rendimientos del 61–98% bajo condiciones suaves (Esquema 3).^[17] El catalizador mostró alta estabilidad, sin lixiviación y con buena reutilización, superando a SiO₂-Sc³⁺ y resina-Sc³⁺, que perdieron actividad tras el tercer ciclo.



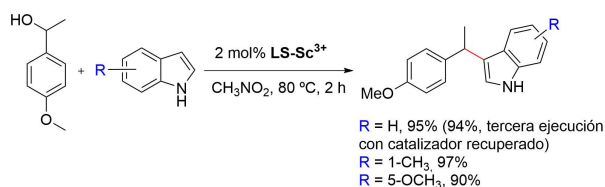
Esquema 3. Reacción en tándem de adición de Michael/deshidratación catalizada por LS-Sc³⁺. Ref. [17].

2. Reacciones de apertura de anillo electrofílicas

Se demostró que el LS-Sc³⁺ también puede actuar como un catalizador eficaz para la apertura de anillo electrofílica de 2-butoxi-3,4-dihidropirano con indoles.^[17] De esta forma, el LS-Sc³⁺ permitió realizar la reacción con altos rendimientos (63–96%) bajo condiciones óptimas (10 mol%, nitrometano, 100 °C, 11 h), superando a los haluros de Mn (II) no reciclables.^[31] Es importante destacar que el catalizador se pudo recuperar fácilmente y mantuvo su actividad tras varios usos.

3. Alquilación C–H de indoles

LS-Sc³⁺ (0,44 mmol·g⁻¹) se empleó para obtener derivados de 3-bencilindol a partir del alcohol α-metil-4-metoxibencílico con indoles (Esquema 4).^[17] Frente a otros ácidos no reutilizables, como el trifílico y el sulfámico, los rendimientos (66% y 83%) fueron menores. Además, el LS-Sc³⁺ pudo recuperarse y reutilizarse al menos dos veces sin pérdida significativa de actividad.



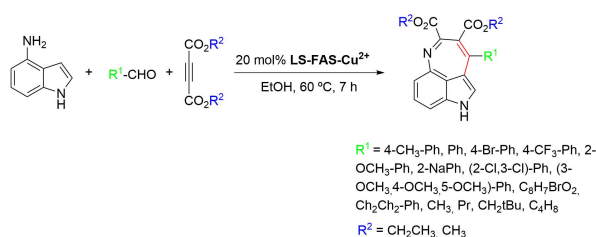
Esquema 4. LS-Sc³⁺ promueve la reacción del alcohol α-metil-4-metoxibencílico con indoles. Ref. [17].

LS-Cu²⁺

En las reacciones de formación de enlaces C–C, el Cu²⁺ es ampliamente utilizado, ya que puede inmovilizarse fácilmente sobre LS. LS-Cu²⁺ obtenido (0,80 mmol g⁻¹) resultó ser muy activo en varias reacciones importantes.

1. Reacciones multicomponentes (MCR)

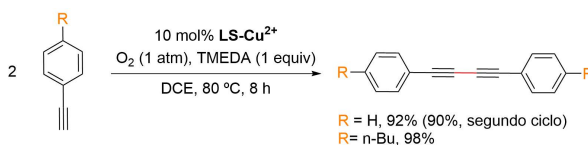
Lai y colaboradores desarrollaron el catalizador LS-FAS-Cu²⁺ con 0,92 mmol g⁻¹ de Cu²⁺.^[18] Con un 20 mol% de LS-FAS-Cu²⁺, lograron un rendimiento del 86% en una reacción de tres componentes entre 4-aminoindol, 4-metilbenzaldehído y dietil acetilenoedicarboxilato, en etanol a 60 °C, formando un sistema tríciclico de indol de siete miembros (Esquema 5). La reacción fue escalable, toleró diversos aldehídos aromáticos y alifáticos, aunque el rendimiento disminuyó al usar dimetil en lugar de dietil acetilenoedicarboxilato.



Esquema 5. Reacción de tres componentes entre 4-aminoindoles, alquinos y aldehídos catalizada por LS-FAS-Cu²⁺. Ref. [18].

2. Reacciones de acoplamiento de Glaser (Modificación Acoplamiento de Hay)

La reacción de acoplamiento de Hay, una versión más versátil del acoplamiento de Glaser, permite la formación de bisacetilenos simétricos o cíclicos mediante sales cuprosas y un oxidante.^[32] Con la adición de *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina (TMEDA), se forma un complejo cobre-TMEDA que incrementa la reactividad del sistema. En este sistema, la TMEDA actúa principalmente como ligando quelante y base coordinada, facilitando la formación del intermedio acetiluro de cobre. Por ello, se emplea habitualmente en cantidad estequiométrica o supraestequiométrica respecto al alquino. Por ello, la TMEDA se emplea habitualmente en cantidad estequiométrica o supraestequiométrica respecto al alquino. El uso del catalizador LS-Cu²⁺ demostró ser eficiente y reciclable para el acoplamiento de Glaser de fenilacetilenos (Esquema 6) y alcanzó rendimientos superiores al 90% a 80 °C en 1,2-dicloroetano (DCE) durante 8 h, y también fue activo en reacciones de formación de enlaces C–heteroátomo, como la cicloadición de azidas y alquinos.^[17]



Esquema 6. Reacción de Glaser de fenilacetilenos catalizada por LS-Cu²⁺. Ref. [17].

3. Reacciones de acoplamiento oxidativo

En el acoplamiento oxidativo de *N,N*-dimetilalanina e indol, el catalizador LS-Cu²⁺ produjo un 55% de rendimiento del producto acoplado sin disolvente y a temperatura ambiente. Este proceso, de acuerdo con lo descrito en sistemas modelo, implica una etapa de oxidación en presencia de *tert*-butilhidroperóxido (TBHP), que permite la formación de especies

reactivas tipo iminio y/o formaldehído *in situ*, seguidas de la alquilación electrofílica del indol. En este sentido, complejos de rutenio (porfirinas de Ru o RuCl_3) han mostrado rendimientos más altos (73-82%) en transformaciones análogas empleando TBHP como oxidante.^[33] Por otra parte, también se han descrito rendimientos elevados (87%) utilizando nanopartículas de Fe_3O_4 funcionalizadas con ácido sulfónico a 100 °C, sin soporte biológico básico.^[34] No obstante, esta variante no es estrictamente equivalente, ya que puede partir de aldehídos, lo que evita la necesidad de añadir un oxidante externo.

4. Síntesis de arilpiridinas por ciclación oxidativa

Las arilpiridinas son bloques de construcción importantes en biomedicina y materiales funcionales.^[35] Un nuevo método para su síntesis empleó $\text{LS}-\text{FAS}-\text{Cu}^{2+}$ acidificado con H_2SO_4 (2 M) como catalizador en la reacción de acetofenona y 1,3-diaminopropano en EtOH a 100 °C bajo condiciones aeróbicas, mediante una ciclación oxidativa, alcanzando un rendimiento del 74%.^[18] Este rendimiento disminuyó cuando se utilizó un catalizador homogéneo $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ en lugar del catalizador a base de lignina.^[18] La reacción fue tolerante a varios grupos funcionales, obteniéndose mejores rendimientos con acetofenonas que poseen un grupo donador de electrones en posición *para* (63–72%) que con aquellas con grupos atractores de electrones (45–63%). Sin embargo, el uso de un 40 mol% de catalizador es significativamente mayor que en otras reacciones catalizadas por materiales $\text{LS}-\text{M}^{n+}$.

5. Síntesis de derivados de aminonaftalenos

$\text{LS}-\text{FAS}-\text{Cu}^{2+}$ (10 mol%) se utilizó como catalizador para la síntesis de aminonaftalenos a partir de 2-(feniletinil) acetofenonas y aminas primarias en DCE a 100 °C. Las anilinas con grupos donadores de electrones dieron mejores rendimientos que aquellas con grupos atractores de electrones. Es importante resaltar que no se obtuvo reacción con anilinas con grupos aceptores de electrones ni con derivados de acetofenona sustituidos con grupos donadores de electrones.

Lignina como soporte para MNPs como catalizador

1. Reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura

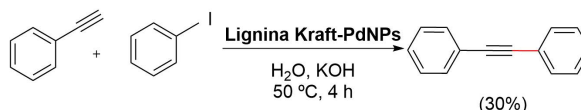
Las reacciones de Suzuki-Miyaura, catalizadas por $\text{Pd}(0)$ forman enlaces C–C entre organohalogenados y ácidos borónicos, ampliamente utilizadas para sintetizar estirenos, poliolefinas y bifenilos sustituidos,^[36] tanto en disolventes orgánicos como en agua.^[37] El reto de estas reacciones sigue siendo el coste y la separación de este catalizador.

En 2009, Guillén y colaboradores utilizaron un catalizador de Pd soportado en carbón activado mesoporoso derivado de lignina (LACT-Pd) en el acoplamiento Suzuki-Miyaura entre bromuros de arilo y ácidos arilborónicos bajo condiciones suaves, logrando rendimientos entre un 85 y un 98%.^[22] El LACT-Pd se recuperó por filtración y se reutilizó sin pérdidas apreciables de actividad, la cual se atribuyó principalmente a los grupos fosforados (C_3P) presentes en la superficie.^[22,38]

En este contexto, en 2013 Coccia y colaboradores describieron el uso de LACT-PdNPs para catalizar la reacción de Suzuki-Miyaura en medio acuoso alcalino y aeróbico.^[24] La reactividad siguió el orden $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$, y las bases que mejores resultados permitieron fueron NaOH y K_2CO_3 . La baja solubilidad de algunos sustratos penalizó el rendimiento, mientras que ni el tamaño de las nanopartículas ni la densidad de sustitución aromática fueron determinantes.

2. Reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira

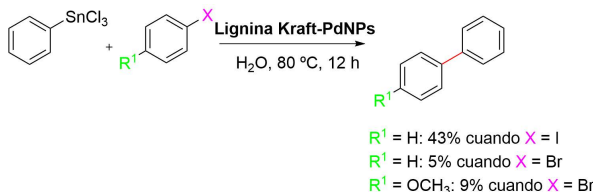
La reacción de Sonogashira forma enlaces C–C entre alquinos terminales y haluros de arilo o vinilo, típicamente catalizadas por $\text{Pd}(0)$, Cu(I) como cocatalizador y una base.^[39] Las lignina Kraft-PdNPs, previamente usadas en la reacción de Suzuki-Miyaura, también catalizaron esta reacción entre iodobenceno y fenilacetileno, con un rendimiento del 30% sin aditivos como CuI (Esquema 7).^[24] Sin embargo, el clorobenceno y el bromobenceno no reaccionaron, y la adición de CuI produjo principalmente un dímero del alquino, lo que limita la metodología.



Esquema 7. Reacción de Sonogashira catalizada por LSA-PdNPs. Ref. [24].

3. Reacción de acoplamiento de Stille

Lignina Kraft-PdNPs se emplearon también para catalizar la reacción de Stille entre triclorofenilestannano y haluros de arilo en presencia de K_2CO_3 y agua a 80 °C.^[40,24] Sin embargo, el alcance del sustrato fue limitado, ya que los bromuros mostraron una reactividad limitada y el iodobenceno produjo el correspondiente producto de acoplamiento con un rendimiento moderado del 43% (Esquema 8).



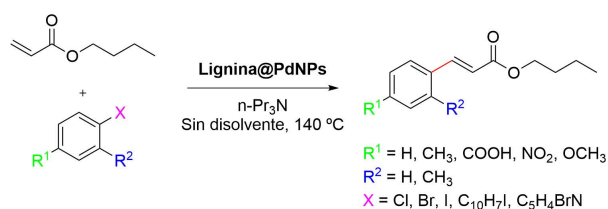
Esquema 8. Reacciones de Stille catalizadas por LSA-PdNPs. Ref. [24].

4. Reacción de acoplamiento de Heck

Lignina Kraft-PdNPs también fueron efectivas en la catálisis la reacción de Heck para formar enlaces $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{C}(\text{sp}^2)$ entre haluros insaturados y alquenos en presencia de Pd y una base en medio acuoso básico.^[41,42] Los derivados yodados fueron los más reactivos, y el iodobenceno con estireno alcanzó un 100% de conversión y selectividad, mientras que los bromados reaccionaron menos y los clorados no lo hicieron. Además, sustratos con $-\text{NH}_2$ o $-\text{CO}_2\text{H}$ mostraron rendimientos bajos, y los alquenos alifáticos dieron hasta 30% de producto.^[24]

Posteriormente, Marulasiddeshwara y Kumar aplicaron PdNPs soportadas en lignina soportada (lignina@PdNPs) empleadas en la catálisis de este acoplamiento entre haloarenos y haloarenos sustituidos con acrilato de *n*-butilo, sin disolvente, usando tripropilamina a 140 °C en condiciones aeróbicas (Esquema 9).^[23] Los yoduros mostraron mayores rendimientos y menores tiempos de reacción que los bromuros y cloruros.^[25,43] En este ejemplo el catalizador pudo reciclarse, manteniendo un 90% de rendimiento tras tres ciclos.^[23]

Cuatro años después, Marulasiddeshwara y Kumar emplearon lignina@ Fe_3O_4 NPs-PdNPs como catalizador en la misma reacción entre haluros de arilo/heteroarilo con acrilato de *n*-butilo y estireno,^[27] logrando rendimientos iguales o superiores (entre un 5 y un 10% más) que con lignina@PdNPs y tiempos de reacción más cortos bajo condiciones similares.^[23]



Esquema 9. Reacción de Heck entre acrilato de n-butilo y haluros de arilo catalizada por lignina@PdNPs.

Conclusiones

En resumen, esta revisión resalta la lignina como un material verde y versátil para catalizar la formación de enlaces C–C, ya sea en su forma ácida o como soporte metálico. Su carácter heterogéneo facilita su recuperación y reutilización en general. Si bien se han logrado buenos resultados en distintas reacciones, aún se requiere profundizar en su cinética, compararla con otros catalizadores y evaluar su aplicación en nuevas reacciones, especialmente a escala industrial.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación (proyectos PID2019-105391GB-C21/AEI/10.13039/501100011033, TED2021-132847BI00/AEI/10.13039/501100011033/Unión Europea Next Generation EU/PRTRyPID2022-142118OB-I00/MCIN/AEI/10.13039/501100011033/UE), a la Cátedra de Medioambiente y Sostenibilidad (Cabildo de Tenerife-ULL) y a la Fundación Ramón Areces por el apoyo financiero. P.D.D. agradece al Ministerio de Ciencia e Innovación por la beca predoctoral PRE2020-094108. S.B. agradece a la Agencia Canaria de Investigación, Innovación y Sociedad de la Información (ACIISI) la financiación de su contrato posdoctoral "Viera y Clavijo". D.D.D. también agradece a Nanotec, INTech, Cabildo de Tenerife y la ULL por las instalaciones de laboratorio.

Bibliografía

- [1] A. Bhunia, S. R. Yetra, A. T. Biju, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3140-3152, <https://doi.org/10.1039/C2CS15310F>.
- [2] G. Brahmachari, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 98-123, <https://doi.org/10.1002/tcr.201500229>.
- [3] R. Cernansky, *Nature* **2015**, *519*, 379-380, <https://doi.org/10.1038/nj7543-379a>.
- [4] A. Farrán, C. Cai, M. Sandoval, Y. Xu, J. Liu, M. J. Hernández, R. J. Linhardt, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6811-6853, <https://doi.org/10.1021/cr500719h>.
- [5] D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, A. Bohn, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3358-3393, <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>.
- [6] W.-L. Wei, H.-Y. Zhu, C.-L. Zhao, M.-Y. Huang, Y.-Y. Jiang, *React. Funct. Polym.* **2004**, *59*, 33-39, <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2003.10.004>.
- [7] E. Guibal, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 71-109, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.12.001>.
- [8] K. Huang, L. Xue, Y.-C. Hu, M.-Y. Huang, Y.-Y. Jiang, *React. Funct. Polym.* **2002**, *50*, 199-203, [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(01\)00103-1](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(01)00103-1).
- [9] A. Agrawal, N. Kaushik, *Sci. Tech. J.* **2014**, *1*, 30-36.
- [10] V. K. Thakur, M. K. Thakur, P. Raghavan, M. R. Kessler, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, *2*, 1072-1092, <https://doi.org/10.1021/sc500087z>.
- [11] R. Rinaldi, R. Jastrzebski, M. T. Clough, J. Ralph, M. Kennema, P. C. A. Brujininx, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8164-8215, <https://doi.org/10.1002/anie.201510351>.
- [12] C. Crestini, H. Lange, M. Sette, D. S. Argyropoulos, *Green Chem.* **2017**, *19*, 4104-4121, <https://doi.org/10.1039/C7GC01812F>.
- [13] S. W. Eko, P. Byung-Daw, *Molecules* **2023**, *28*, 2755, <https://doi.org/10.3390/molecules28062755>.
- [14] C. Li, X. Zhao, A. Wang, G. W. Huber, T. Zhang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11559-11624, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00155>.
- [15] T. Aro, P. Fatehi, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1861-1877, <https://doi.org/10.1002/cssc.201700082>.
- [16] W. Chen, X. W. Peng, L. X. Zhong, Y. Li, R. C. Sun, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 1366-1373, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00091>.
- [17] S. Sun, R. Bai, Y. Gu, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 549-558, <https://doi.org/10.1002/chem.201303364>.
- [18] B. Lai, M. Ye, P. Liu, M. Li, R. Bai, Y. Gu, *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, *16*, 2888-2902, <https://doi.org/10.3762/bjoc.16.238>.
- [19] H. Li, R. Cheng, Z. Liu, C. Du, *Sci. Total Environ.* **2019**, *683*, 638-647, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.242>.
- [20] J. Zhao, J. Wang, A. J. Brock, H. Zhu, *J. Photochem. Photobiol.* **2022**, *52*, 100539, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2022.100539>.
- [21] V. K. Landge, S. H. Sonawane, S. Manickam, G. U. B. Babu, G. Boczkaj, *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 105719, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105719>.
- [22] E. Guillen, R. Rico, J. M. López-Romero, J. Bedia, J. M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Appl. Catal.* **2009**, *368*, 113-120, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.08.016>.
- [23] M. B. Marulasiddeshwara, P. R. Kumar, *Int. J. Biol. Macromol.* **2016**, *83*, 326-334, <https://doi.org/10.1016/j.ijbio-mac.2015.11.034>.
- [24] F. Coccia, L. Tonucci, N. d'Alessandro, P. D'Ambrosio, M. Bressan, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *399*, 12-18, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2012.12.035>.
- [25] B. Wang, G. Yang, J. Chen, G. Fang, *Nanomaterials* **2020**, *10*, 1869, <https://doi.org/10.3390/nano10091869>.
- [26] A. Khazaei, S. Rahmati, Z. Hekmatian, S. Saeednia, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2013**, *372*, 160-166, <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.02.023>.
- [27] M. Madrahalli Bharamanagowda, R. K. Panchangam, *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, *34*, e5837, <https://doi.org/10.1002/aoc.5837>.
- [28] F. Zamani, S. M. Hosseini, *Catal. Commun.* **2014**, *43*, 164-168, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.09.029>.
- [29] Q. Chen, W. Huang, P. Chen, C. Peng, H. Xie, Z. K. Zhao, M. Sohail, M. Bao, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1083-1089, <https://doi.org/10.1002/cctc.201500010>.
- [30] M. J. Earle, K. R. Seddon, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1391-1398, <https://doi.org/10.1351/pac200072071391>.
- [31] M. Li, J. Yang, Y. Gu, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1551-1564, <https://doi.org/10.1002/adsc.201100211>.
- [32] C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422-424, <https://doi.org/10.1002/cber.186900201183>.
- [33] M.-Z. Wang, C.-Y. Zhou, M.-K. Wong, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5723-5735, <https://doi.org/10.1002/chem.200902387>.
- [34] J. Kothandapani, A. Ganesan, S. S. Ganesan, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 5568-5572, <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.08.043>.
- [35] S. Zheng, Q. Zhong, M. Mottamal, Q. Zhang, C. Zhang, E. LeMelle, H. McFerrin, G. Wang, *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 3369-3381, <https://doi.org/10.1021/jm500002k>.
- [36] C. Torborg, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 3027-3043, <https://doi.org/10.1002/adsc.200900587>.

- [37] S. Sawoo, D. Srimani, P. Dutta, R. Lahiri, A. Sarkar, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 4367-4374, <https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.03.062>.
- [38] K. Köhler, R. G. Heidenreich, S. S. Soomro, S. S. Pröckl, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2930-2936, <https://doi.org/10.1002/adsc.200800575>.
- [39] K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46-49, [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(02\)01158-0](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(02)01158-0).
- [40] F. K. Sheffy, J. P. Godschalx, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4833-4840, <https://doi.org/10.1021/jo00329a032>.
- [41] R. F. Heck, *Org. React.* **1982**, *27*, 345-390, <https://doi.org/10.1002/0471264180.or027.02>.
- [42] C. Amatore, A. Jutand, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 314-321, <https://doi.org/10.1021/ar980063a>.
- [43] M. Erdély, A. Gogoll, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4165-4169, <https://doi.org/10.1021/jo0057250>.



Cristina del Mar García Martín

AFM-NANO Instituto de Bio-Organica Antonio González (IUBO-AG), Universidad de La Laguna

C-e: cgarciam@ull.edu.es

ORCID: 0009-0002-4480-9496

Cristina del Mar García Martín obtuvo el Grado en Química por la Universidad de La Laguna (ULL) en 2022 y el Máster en Seguridad y Calidad de los Alimentos por la misma universidad en 2023. Actualmente realiza sus estudios de doctorado en el Programa de Doctorado en Química y en Ingeniería Química de la ULL. Su investigación se centra en el desarrollo de biomateriales de origen biológico para la captura de dióxido de carbono (CO₂) y la valorización de biorrecursos, contribuyendo al avance de soluciones sostenibles en el marco de la bioeconomía circular.



José Ignacio Hernández García

AFM-NANO Instituto de Bio-Organica Antonio González (IUBO-AG) y Departamento de Química Orgánica, Universidad de La Laguna

C-e: ext.jhernang@ull.edu.es

ORCID: 0000-0001-8975-3276

José Ignacio Hernández García obtuvo el Grado en Química por la Universidad de La Laguna (ULL) en 2021 y el Máster en Química, con especialización en Química Orgánica, por la misma institución en 2022. Actualmente realiza sus estudios de doctorado en el Programa de Doctorado en Química e Ingeniería Química de la ULL. Su investigación se centra en el diseño y la síntesis de materiales tipo perovskita y sistemas híbridos orgánico-inorgánicos para aplicaciones en energía y catálisis.



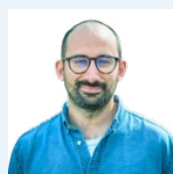
Paola Domínguez Domínguez

AFM-NANO Instituto de Bio-Organica Antonio González (IUBO-AG) y Departamento de Química Orgánica, Universidad de La Laguna

C-e: pdomingu@ull.edu.es

ORCID: 0000-0002-5681-7808

Paola Domínguez Domínguez obtuvo el Grado en Química por la Universidad de La Laguna (ULL) en 2019 y el Máster en Química, con especialización en Química Orgánica, por la misma institución en 2020. Actualmente realiza sus estudios de doctorado en el Programa de Doctorado en Química e Ingeniería Química de la ULL. Su investigación doctoral se centra en el desarrollo y aplicación de materiales basados en geles como medios de reacción versátiles para la catálisis fotorredox, con especial énfasis en procesos bifotónicos bajo irradiación de luz visible y en condiciones aeróbicas.



Sebastian Bonardd

AFM-NANO Instituto de Bio-Organica Antonio González (IUBO-AG) y Departamento de Química Orgánica, Universidad de La Laguna

C-e: sbonardd@ull.edu.es

ORCID: 0000-0002-3764-9968

Sebastián Bonardd obtuvo su doctorado en Química en la Pontificia Universidad Católica de Chile (PUC, Chile) y su doctorado en Ingeniería de Materiales Renovables en la Universidad del País Vasco (EHV, España) en 2019. Entre 2019 y 2021 realizó un posdoctorado en el Centro de Nanotecnología Aplicada (Chile). De 2021 a 2023 trabajó en la ULL con una beca "Juan de la Cierva", y de 2023 a 2025 como posdoctorando en el Centro de Física de Materiales (España). Desde octubre de 2025 cuenta con una beca posdoctoral "Viera y Clavijo" (ULL). Su investigación se centra en la ciencia de polímeros.



David Díaz Díaz

AFM-NANO Instituto de Bio-Organica Antonio González (IUBO-AG) y Departamento de Química Orgánica, Universidad de La Laguna

C-e: ddiazdiaz@ull.edu.es

ORCID: 0000-0002-0557-3364

David Díaz Díaz obtuvo su doctorado en Química en la ULL en 2002. Luego se incorporó al grupo del Prof. Finn en el TSRI (California, EE. UU.). Desde 2006 ha ocupado diversos cargos en academia e industria, entre ellos investigador "Ramón y Cajal" en la Universidad Autónoma de Madrid (2006), químico senior en Dow (Suiza, 2007-2010) y científico titular en el CSIC (desde 2009). En la Universidad de Ratisbona fue investigador Alexander von Humboldt (2010-2012), profesor Heisenberg (2013-2018) y *Privatdozent* (desde 2018). En 2020 fue nombrado investigador distinguido en la ULL y en 2023 Catedrático de Universidad. Su investigación se centra principalmente en materiales multifuncionales blandos