



SELENIO: ASPECTOS RELEVANTES DE SU QUÍMICA E IMPORTANCIA BIOLÓGICA

SELENIUM: RELEVANT ASPECTS OF ITS CHEMISTRY AND BIOLOGICAL IMPORTANCE

*Jovanny Arlés Gómez Castaño**

Recepción 08 /12/2010
Evaluación 04/04/2011
Aprobado 06/06/2011

Resumen

A lo largo de sus ya casi 200 años de vida científica, el selenio ha pasado de ser un elemento clasificado exclusivamente como un veneno a ser una importante sustancia con relevantes implicaciones en química, biología, medicina, e incluso en la industria. Las diferentes reactividades de los compuestos de selenio, en comparación con las de sus congéneres calcógenos menos pesados, oxígeno y azufre, ha permitido el desarrollo de nuevos y convenientes métodos de síntesis orgánica e inorgánica. Distintas investigaciones de tipo bioquímico han demostrado que el selenio es un elemento esencial para la vida animal, y que tanto su exceso como déficit pueden originar catastróficas consecuencias en los animales y en el hombre. Dicho interés bioquímico ha conllevado al descubrimiento de

* *Ph.D* en Química, Docente Escuela de Ciencias Químicas UPTC. E-mail: j.gomez@quimica.unlp.edu.ar

importantes aplicaciones de los compuestos organoselenados en tratamientos médicos. El propósito del presente trabajo es resaltar algunos de los principales aspectos del selenio en cuanto a sus propiedades químicas, fisicoquímicas, y, en especial, el importante rol que desempeña tanto en la salud como en la nutrición humana y animal.

Palabras clave: Selenio, Química seleno-orgánica, Química seleno-inorgánica, selenoproteínas.

Abstract

Throughout its already almost 200 years of scientific life, Selenium has changed to be an element classified almost exclusively as a poison to be an important substance with relevant uses in chemistry, biology, medicine and even in the industry. The different reactivity of compounds of Selenium in contrast to its less heavy chalcogen analogs (oxygen and sulfur) has allowed the development of new synthetic methods, both in organic and inorganic chemistry. Different biochemical investigations have demonstrated that Selenium is both a human and animal essential micronutrient, and that both deficit and excess can cause catastrophic consequences in these living organisms. This biochemical interest in Selenium has also pushing the discovering of important applications of its organic compounds in several medical treatments. The purpose of this work is to highlight some of the main aspects related to the chemical and physicochemical properties of Selenium and its compounds, as well as remarking the essential role that this element plays in human and animal health and nutrition.

Keywords: Selenium, Seleno-organic chemistry, Seleno-inorganic chemistry, Selenoproteins.



Introducción

Pese a su escasa abundancia en el planeta Tierra, la cual ha sido estimada en apenas 0,05 mg. por cada Kg. de corteza terrestre, el selenio constituye un elemento esencial tanto para la vida animal como humana (Schwarz & Foltz, 1957). Se ha encontrado que su principal actividad biológica radica en la protección de las membranas celulares y organelas de la destrucción peroxidativa, por medio de la capacidad antioxidante de varias seleno-enzimas. Así mismo se ha observado que su deficiencia severa en animales o el hombre, ocasiona serias afecciones físicas tales como cardiomiopatías y síndromes miodegenerativos, que suelen caracterizarse por debilidad y dolor muscular; mientras que una sobredosis de selenio en el organismo puede ocasionar lesiones hepáticas, vómito, dispnea, espasmos tetánicos e incluso la muerte por fallo respiratorio (Koller & Exon, 1986).

En vista de que las estructuras de los compuestos organoselenados están frecuentemente relacionadas con las de su análogo azufrado, erróneamente se piensa que sus propiedades son básicamente similares. Sin embargo, el mayor tamaño atómico del selenio y la formación de enlaces más débiles, debido a un menor solapamiento orbital -como veremos más adelante-, ocasiona que sus compuestos presenten menores estabilidades, y, por ende, mayores reactividades que las observadas para los compuestos azufrados. De esta forma, reacciones que no se dan con compuestos organosulfurados u organotelurados, sí se pueden llevar a cabo con compuestos de selenio.

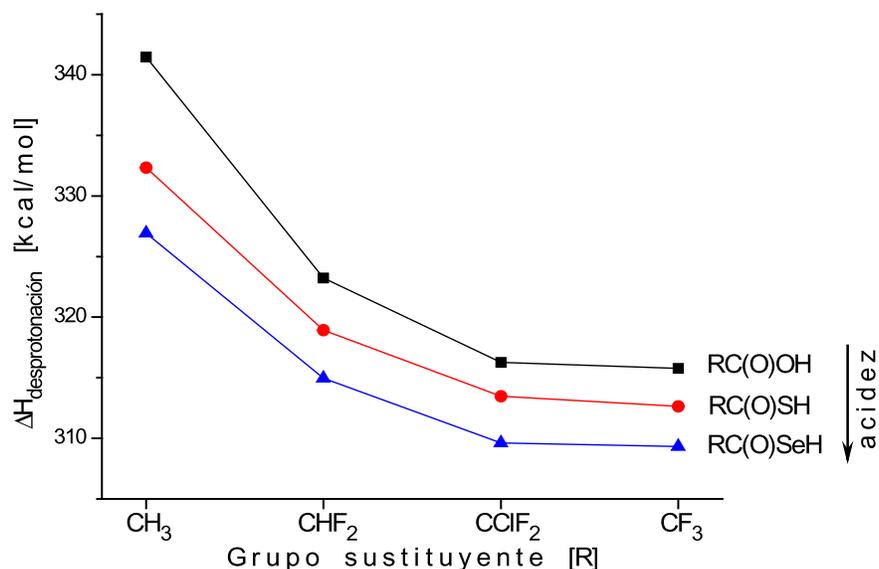


Fig. 1. Efecto en la acidez de los ácidos RC(O)OH, RC(O)SH y RC(O)SeH por variación del grupo sustituyente (R = CH₃, CHF₂, CClF₂ y CF₃), según el modelo teórico MP2/6-311+G* (Gómez *et al.*, 2010).

Es sabido, por ejemplo, que el selenio puede ser más fácilmente oxidado a su estado de oxidación IV, pero de forma más difícil a su estado de oxidación VI, que los respectivos compuestos azufrados; y que los selenoles, RSeH, son mucho más ácidos que los tioles, RSH, (Wirth, 2000). Este último aspecto ha sido estudiado también, recientemente, por medio de cálculos teóricos, en la serie de los ácidos monocalcogenocarboxílicos, RC(O)EH (E = O, S, Se), encontrándose que la mayor acidez total la presentan los ácidos selenocarboxílicos, RC(O)SeH, (Fig. 1) (Gómez *et al.*, 2010).

Adicionalmente, debido a sus particulares propiedades fotovoltaicas (convertir la luz en electricidad), fotoconductoras (su resistencia eléctrica decrece con el aumento de la iluminación) y de convertir corriente alterna en corriente continua, el selenio ha tenido grandes aplicaciones industriales, especialmente en el campo de la electrónica (Patnaik, 2003).



Descubrimiento del elemento

El descubrimiento del selenio ha sido atribuido formalmente al químico sueco Jöns Jacob von Berzelius (1779-1848), descubridor también del silicio, cerio y torio, quien, en 1817, en compañía de su colaborador, el químico J. B. Gahn, descubridor del manganeso, reexaminó residuos de color rojo y mal olientes provenientes del calentamiento de las piritas de cobre durante la producción de ácido sulfúrico. Este mismo material ya había sido examinado previamente por su amigo, el químico alemán M. H. Klaproth (descubridor de varios elementos, incluyendo titanio, uranio y zirconio), quien había concluido en primera instancia, que estos residuos correspondían a telurio, elemento aislado por él mismo en 1798. Sin embargo, Berzelius no encontró evidencia de la presencia de telurio, sino de una nueva sustancia con propiedades muy similares a éste. Por tal razón, Berzelius, en el año 1818, le dio el nombre de Selenio, del griego Σεληνη [Latín = Selēnē], que significa Luna, por su similitud al Telurio que significa Tierra [Latín = Tellus] (Berzelius, 1818).

Resulta apropiado mencionar también que aunque Berzelius fue el primero en aislar y caracterizar químicamente al selenio, unos 500 años antes, un español de nombre Arnaldo de Villanova (1240-1313) ya había descrito en su libro *Rosarium Philosophorum* (El Rosario de los Filósofos), que algunas veces un residuo de color rojo, al que llamó “Azufre rojo”, se depositaba sobre las paredes de los recipientes que se usaban para calentar azufre amarillo durante el proceso para hacer “flores de azufre” (azufre cristalino). Un fragmento del escrito original junto con una traducción aproximada dada al castellano es presentado en la Tabla 1.

Tabla 1. Fragmento del libro *Rosarium Philosophorum* (izquierda) atribuido al médico, alquimista y filósofo Arnolde de Villanova, y su traducción al español. Recuperado en <http://members.fortunecity.es/alquimia/Rosario.html> (derecha)

| | |
|---|--|
| <p>Come lo Zolfo è rosso nel sole, e bianco nella Luna. Poiché è stato detto che lo Zolfo dei Filosofi è rosso nel Sole per la più grande digestione, e lo Zolfo, bianco nella Luna, per minore digestione. Pertanto i Filosofi dicono che la Citrinazione non è altro che la completa digestione, per cui il calore donde luogo ad umidità, primo ingenera la nerezza, e producendo l'asciutto causa biancore, poiché il fuoco se trascende l'agente in esso lo cambia in un più puro giallore, Tutte queste cose possono essere fatte nella calcinazione dell'acciaio. Ed i Filosofi dicono che ora in atto ognuno dei corpi perfetti contiene il suo buon Zolfo con Mercurio, che è oro dorato e argento argentato. Pertanto il bianco Zolfo per mezzo del citrino è Oro, quando lo Zolfo in esso è Zolfo Rosso, la sostanza del fuoco, che ha più assimilato questo bianco, e così lo Zolfo bianco e rosso di ogni parte è nel Sole. Pertanto il fuoco è la sua perfezione, e nel fuoco esso viene generato, e pertanto esso gioisce amichevolmente con la natura della sua natura ardente.</p> | <p>Cómo el azufre blanco se hace rojo Así pues, si quisieras azufre rojo para el oro, el azufre blanco recogido previamente disuélvelo en agua roja mediante trituración, imbibición y una buena decocción, y una vez disuelto congélalo coagulado en una piedra. Disuélvelo de nuevo en agua roja, disuélvelo todo mediante un fuego muy fuerte. Según Aristóteles, el mercurio convertirá este azufre, mediante el arte, en auténtico oro. El Mercurio, al ser espíritu, se sublima por sí mismo, pero nuestra tierra, al ser cal, no se sublima si no se incorpora en el Mercurio. Y no te hastie repetir lo mismo muchas veces, porque a no ser que el cuerpo se haya incorporado en el Mercurio, no ascenderá hacia arriba. Y hacemos esta sublimación para reducir los cuerpos a su materia prima, o sea, a Mercurio y azufre.</p> <p>(...) Por esta razón, cuando la cal se sublima para la Luna debe ser blanca, y el Mercurio igualmente blanco. Por lo tanto, no proporciones Mercurio rojo al blanco, ni blanco al rojo, sino que pon cada especie con su propia especie. Éstas son suficientes para completar el azufre blanco y el rojo.</p> |
|---|--|

Propiedades atómicas

El selenio (Se), con una masa atómica de 78,96 uma y un número atómico de 34, se ubica en el grupo VI A (grupo 16) de la tabla periódica, y al igual que sus compañeros grupales, O, S, Te y Po, posee dos electrones menos que el siguiente gas noble. Su configuración electrónica, de acuerdo con el principio de construcción, es $[Ar]4s^23d^{10}4p^4$, con un término de estado fundamental 3P . Su potencial de ionización es de 9,75 eV y su



electroafinidad de 1,7 eV. Contiene 6 isótopos estables; ^{74}Se (0,89%), ^{76}Se (9,36%), ^{77}Se (7,64%), ^{78}Se (23,79%), ^{80}Se (49,61%) y ^{82}Se (8,74%), aunque todos tienen un spin nuclear igual a cero ($I = 0$), a excepción del ^{77}Se , que posee un spin nuclear ($I = 1/2$), y, por lo tanto, ha hecho que este último posea una importante aplicación en los experimentos de RMN (Lardon, 1970). En la Figura 2 se muestra la región del estiramiento C=Se del seleniuro de carbonilo, OCSe, en donde se pueden apreciar claramente las seis absorciones correspondientes a los estiramientos debidas a los distintos isótopos del selenio; y en la Tabla 2 se presenta un análisis comparativo detallado de las abundancias isotópicas naturales del Se con los valores vibracionales experimentales y calculados con base en la región del estiramiento C=Se del OCSe (Gómez *et al.*, 2010).

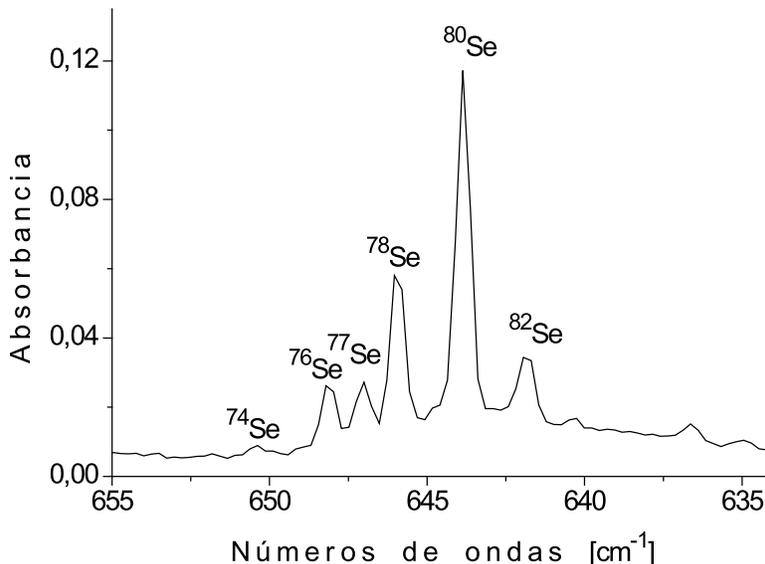


Fig. 2. Espectro FTIR en la zona del estiramiento C=Se del OCSe (entre 655,0 y 634,0 cm^{-1}) en matriz de argón a 10 K proporción 1/500 y 10 depósitos, tomado con resolución de cm^{-1} (Gómez *et al.*, 2010).

Tabla 2. Abundancias naturales de selenio y valores vibracionales en matriz de argón y calculados para el estiramiento C=Se (ν_3) del OCSe

| Isótopos de Se | | | ν_3 Matriz de argón | | | ν_3 MP2/6-311+G* | |
|----------------|------------------------|----------------------|-------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|------------------------------|
| Número de masa | Abundancia natural [%] | Valores normalizados | [cm ⁻¹] | [cm ⁻¹] | Valores normalizados | [cm ⁻¹] | Δ [cm ⁻¹] |
| 74 | 0,87 | 1,75 | 650,4 | +6,5 | 1,21 | 689,9 | +6,9 |
| 76 | 9,02 | 18,11 | 648,1 | +4,2 | 18,18 | 687,6 | +4,6 |
| 77 | 7,58 | 15,21 | 647,0 | +3,1 | 15,15 | 686,3 | +3,3 |
| 78 | 23,52 | 47,21 | 646,0 | +2,1 | 45,45 | 685,2 | +2,2 |
| 80 | 49,82 | 100,0 | 643,9 | - | 100,0 | 683,0 | - |
| 82 | 9,19 | 18,45 | 641,8 | -2,1 | 18,18 | 680,8 | -2,2 |

Al igual que lo observado en otros grupos de la tabla periódica, en el grupo 16 existe la tendencia hacia el aumento del carácter metálico de los elementos a medida que se aumenta el número atómico. De esta manera, el oxígeno y el azufre son conocidos aislantes, mientras que el selenio y el telurio son semiconductores y el polonio es netamente metálico. Algunas de las propiedades de estos elementos se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Algunas propiedades fisicoquímicas de los elementos del grupo VI (Cotton & Wilkinson, 1990)

| Propiedad | S | Se | Te | Po |
|---------------------------------------|-------------------------------------|--|--|---|
| N° atómico | 16 | 34 | 52 | 84 |
| N° de isótopos estables | 4 | 6 | 8 | 0 |
| Estructura electrónica | [Ne]3s ² 3p ⁴ | [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴ | [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴ | [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴ |
| Masa atómica | 32,066 | 78,96(± 0,03) | 127,6(± 0,03) | 230 |
| Punto de fusión (° C) | 119 ^[a] | 217 (gris) | 450 | 254 |
| Punto de ebullición (° C) | 445 | 685 | 990 | 962 |
| Radio iónico (Å) [M ²⁺] | 1,90 | 2,02 | 2,22 | 2,30 |
| [M ⁴⁺] | | 0,50 | 0,97 | 0,94 |
| [M ⁶⁺] | | 0,42 | 0,56 | 0,67 |
| Radio covalente (Å) -X- | 1,03 | 1,17 | 1,37 | - |
| Electronegatividad | 2,44 | 2,48 | 2,01 | 1,76 |
| Energía de ionización (kJ/mol) | 999,3 | 940,7 | 869,0 | 813,0 |
| Densidad a 25° C (g/cm ³) | 1,94-2,01 ^[a] | 4,189 (gris) 4,389 (α) 4,285 (vítrea) | 6,25 | 9,142 (α) 9,352 (β) |

^[a] para el B-S₈ monoclinico.



Propiedades fisicoquímicas

El selenio existe en varias formas alotrópicas, a saber: 1) amorfa, con dos distintas presentaciones: a) en polvo rojo, con una densidad de $4,26 \text{ g/cm}^3$, la cual presenta una estructura cristalina hexagonal; b) sólida negra vítrea, la forma comercial ordinaria, con una densidad de $4,28 \text{ g/cm}^3$, de una estructura muy complicada e irregular de grandes anillos poliméricos de hasta 1000 átomos por anillo y medianamente soluble en CS_2 ; 2) cristalina, con 3 estructuras monoclinicas (α , β y γ) consistentes en anillos de Se_8 y que difieren sólo entre ellas en los empaquetamientos intermoleculares de los anillos del cristal (ambas formas α y β y presumiblemente también γ son apreciablemente solubles en CS_2) y; 3) gris metálica, la forma más común y estable termodinámicamente, constituida por una estructura cristalina hexagonal que genera cadenas poliméricas helicoidales, con una densidad de $4,9 \text{ g/cm}^3$, que funde a 217°C , soluble en ácido sulfúrico y cloroformo, poco soluble en CS_2 e insoluble en alcohol. Todas las formas de selenio vaporizan a $684,8^\circ\text{C}$ (Greenwood & Earnshaw, 1997). Algunas estructuras de estas formas de selenio se presentan en la Figura 3.

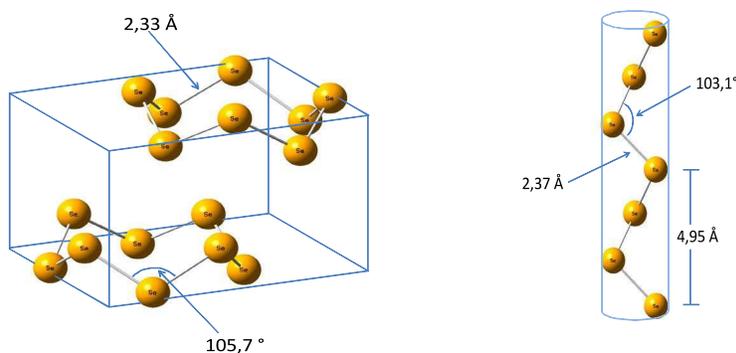
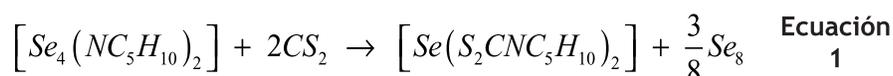


Fig. 3. Estructuras de algunos alotropos de selenio: empaquetamiento de los anillos de Se_8 para la forma α (izquierda)¹ y un segmento de la cadena helicoidal presente en el selenio gris metálico (derecha).

¹ No corresponde a la celda unidad.

Las formas α -Se y β -Se se obtienen por evaporación de soluciones de selenio vítreo en CS_2 o benceno, en forma lenta y rápida respectivamente. La forma γ -Se fue obtenida posteriormente a partir de la reacción entre el complejo dipiperidinatetraselenio con CS_2 según la ecuación 1 (Foss & Janickis, 1977).



El selenio metálico puede ser obtenido por calentamiento de sus otras modificaciones a una temperatura superior a los $180^\circ C$, por un enfriamiento lento a partir de selenio fundido o también por condensación de vapores de selenio a temperaturas por debajo de su punto de ebullición. Bajo esta forma, el selenio es fotoconductor y es la única modificación que conduce la electricidad. La forma roja amorfa puede ser obtenida por condensación de vapores de Se sobre una superficie fría o por precipitación al hacer pasar una corriente de SO_2 a través de una solución acuosa de H_2SeO_3 acidificada fuertemente con ácido clorhídrico. En cuanto a la forma amorfa vítrea, esta puede ser obtenida por enfriamiento brusco al verter Se fundido sobre agua fría (Brauer, 1958).

El gran interés observado sobre las distintas formas alotrópicas de Se y su estabilización o interconversión radica principalmente en la directa implicación que tienen en fotoceldas, rectificadores y xerografía (fotocopiado).

Química seleno-inorgánica

El selenio se combina con una gran cantidad de elementos, pero en menor medida en que lo hace el oxígeno y el azufre. Los compuestos inorgánicos más estables de selenio son los seleniuros (Se^{2-}), formados entre elementos fuertemente positivos como los de los grupos 1 y 2 de la tabla periódica, y compuestos formados con los elementos electronegativos



como O, F y Cl con estados de oxidación del selenio de +2, +4 y +6. Como resultado, ha sido posible sintetizar una amplia variedad de seleniuros metálicos alcalinos. Por citar algunos: Li_2Se , Na_2Se , K_2Se , BeSe , MgSe , CaSe , SrSe y BaSe (Smith *et al.*, 1947). Estos pueden ser preparados por calentamiento directo de los elementos a temperaturas moderadamente altas ($300 < T < 1000^\circ\text{C}$), en ausencia de aire o por su reacción en solución de amoníaco líquido (Watt, 1950).

Aunque con frecuencia los seleniuros resultan ser compuestos bastante estables térmicamente, en la mayoría de los casos tienden a oxidarse con el aire y en presencia de agua o ácido diluido se descomponen liberando seleniuro de hidrógeno, H_2Se , un compuesto gaseoso incoloro, combustible, mal oliente y extremadamente tóxico. El H_2Se presenta propiedades reductoras y en solución acuosa se comporta como un ácido débil (pK_a de 3,73). El mismo puede ser preparado por reacción directa entre hidrógeno y selenio a temperaturas cercanas a los 400°C o más convenientemente por la hidrólisis de Al_2Se_3 según la ecuación 2 (Brauer, 1958).



El H_2Se es usado como agente precursor de otros compuestos de selenio, como el SeHNa (Brauer, 1958). Este último puede, a su vez, ser usado en la síntesis de otros compuestos como los seleno-metanoles (selenomercaptanos), RSeH , por reacción con RBr , los cuales pueden, a su vez, continuar rutas sintéticas hacia la preparación de diseleniuros RSeSeR y otros compuestos más (Campbell & Walker, 1952). En la Tabla 4 se comparan algunas de las propiedades fisicoquímicas del H_2Se con la de sus análogos del mismo grupo periódico, H_2O , H_2S , H_2Te y H_2Po .

Tabla 4. Algunas propiedades fisicoquímicas de los compuestos H_2E (E = O, S, Se, Te y Po)

| Propiedad | H_2O | H_2S | H_2Se | H_2Te | H_2Po |
|---|--------|--------|---------|---------|---------|
| Punto de fusión ($^{\circ}C$) | 0,0 | -85,6 | -65,7 | -51 | -36 |
| Punto de ebullición ($^{\circ}C$) | 100,0 | -60,3 | -41,3 | -4 | +37 |
| ΔH°_f (kJ/mol) | -285,9 | +20,1 | +73,0 | +99,6 | - |
| E-H (Å) | 0,96 | 1,34 | 1,46 | 1,69 | - |
| H-E-H (grados) | 104,5 | 92,1 | 91 | 90 | - |
| Constantes de acidez ($25^{\circ}C$): | | | | | |
| pK_{a1} | 15,74 | 6,89 | 3,89 | 2,64 | - |
| pK_{a2} | - | 14,15 | ~ 11 | 10,80 | - |

En cuanto a los haluros de selenio, se conocen también numerosos ejemplos en diferentes estados de oxidación. En el estado Se(I) se encuentran los compuestos líquidos coloreados de alta densidad Se_2Cl_2 ($d_{25} = 2,774 \text{ g/cm}^3$) y Se_2Br_2 ($d_{25} = 3,604 \text{ g/cm}^3$) (Brauer, 1958), cuya descomposición térmica produce los compuestos gaseosos $SeCl_2$ y $SeBr_2$ en estado de oxidación Se(II). Estos dos últimos resultan a su vez ser inestables en su forma de vapor y sólo ha sido posible estabilizarlos en solución, por ejemplo en THF (Maaninen *et al.*, 1999). Dentro de los compuestos de Se(I) se encuentran también los fluoruros de selenio $FSeSeF$ y $Se=SeF_2$, aislados en matrices de gases inertes a bajas temperaturas (Haas & Willner, 1979). Usando la misma técnica se pudo aislar en el mismo trabajo el SeF_2 con el selenio en estado (II). Este último también pudo ser obtenido más recientemente a partir de la reacción fotoquímica en matriz de argón a bajas temperaturas entre OSe y F_2 , formando un nuevo complejo molecular $OC:SeF_2$ (Gómez *et al.*, 2007).

Al estado de oxidación (IV) del selenio pertenecen los haluros sólidos Se_4Cl_{16} y Se_4Br_{16} y el compuesto líquido SeF_4 (p.f. $-9,5^{\circ}C$; p.eb. $106^{\circ}C$) (Glemser *et al.*, 1965). Este último presenta cualidades como agente fluorador más convenientes que las



observadas para el SF₄ (Olah *et al.*, 1974). El SeF₄ puede ser preparado por fluoración controlada de Se (usando F₂ a 0 °C) o por reacción entre el SF₄ con SeO₂ a una temperatura mayor a los 100 °C (Greenwod & Earnshaw, 1997).

En el estado de oxidación más alto, Se(VI), se conoce el compuesto gaseoso SeF₆. (Königer & Müller; 1977). Este hexafluoruro es muy tóxico y se hidroliza en los conductos respiratorios, además se parece al SF₆ por ser inerte ante el agua.

Yoduros de selenio como el Sel₄ y Se₂I₂ no han sido aislados ni caracterizados, aunque sí existen evidencias experimentales de la presencia de Sel₂ y Se₂I₂ en solución de CS₂ (Gopal & Milne, 1992).

Otro grupo de compuestos halogenados simples de selenio lo conforman los oxohalogenuros, de los que se conocen exponentes en estados de oxidación Se(IV) (halogenuros de selenilo) y Se(VI). En la Tabla 5 se resumen los oxohalogenuros de selenio conocidos y algunas de sus propiedades fisicoquímicas. Los halogenuros de selenilo [O=SeX₂ con X = F₂, Cl₂ o Br₂] pueden ser sintetizados a partir de la reacción entre SeO₂ y el correspondiente tetrahaluro de selenio, (Greenwod & Earnshaw, 1997), (ver por ejemplo Ecuación 3).

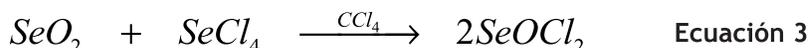


Tabla 5. Algunas propiedades fisicoquímicas de los oxohalogenuros de selenio

| Propiedad | SeOF ₂ | SeOCl ₂ | SeOBr ₂ | SeO ₂ F ₂ | (Se ₂ OF ₄) ₂ | F ₅ SeOF | F ₅ SeOSeF ₅ |
|-------------------------------|-------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------|---|---------------------|------------------------------------|
| P. fusión (°C) | 15 | 10,9 | 41,6 | -99,5 | -12 | -54 | -62,8 |
| P. ebullición (°C) | 125 | 117,2 | 220 | -8,4 | 65 | -29 | 76,3 |
| Densidad (g/cm ³) | 2,80 (21,5 °C) | 2,445 (16 °C) | 3,38 (50 °C) | - | - | - | - |

El SeOCl_2 , debido a sus propiedades particulares [constante dieléctrica = 46,2 (20°C); momento dipolar = 2,64 D (en benceno) y una apreciable conductividad ($2 \times 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 25°C)] (Greenwod & Earnshaw, 1997), ha resultado ser un excelente solvente para una amplia variedad de compuestos (Smith, 1938). Por su parte, el SeOF_2 es un líquido incoloro fumante y muy agresivo que ataca el vidrio, mientras que el SeOBr_2 es un sólido que descompone por encima de los 50°C .

De los oxohalogenuros de Se(VI) sólo se conocen los compuestos fluorados gaseosos SeO_2F_2 , $(\text{SeOF}_4)_2$ y F_5SeOF (hipoflorito) y el compuesto líquido $\text{F}_5\text{SeOSeF}_5$ (peróxido) (Mitra & Cady, 1959).

Los compuestos de selenio tienden a ser menos estables que los correspondientes compuestos de azufre u oxígeno. Por ejemplo, la estabilidad térmica de los hidruros del grupo 16 (Tabla 4) es $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{Te} > \text{H}_2\text{Po}$. De manera similar, existe una disminución en la estabilidad en los compuestos con dobles enlaces. Es así como compuestos como el $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ y $\text{S}=\text{C}=\text{S}$ son estables, mientras que el $\text{Se}=\text{C}=\text{Se}$ polimeriza muy fácilmente. Igualmente, el SO_2 (una molécula no lineal) es estable en fase gaseosa, mientras que el SeO_2 es un polímero de cadenas de $-\text{O}-\text{Se}(=\text{O})-$ (ver Figura 4).

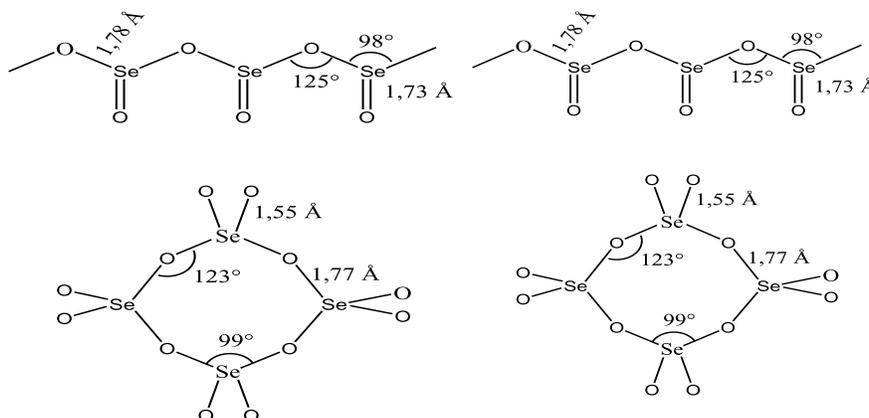


Fig. 4. Estructuras de los sólidos de los óxidos de selenio: SeO_2 (izquierda) y SeO_3 (derecha).



El otro óxido de selenio que se conoce es el SeO_3 , el cual se caracteriza por ser un sólido blanco y muy higroscópico que funde a 118, sublima a 100 (40 mm Hg) y descompone a 165°C (Fig. 4). Ambos óxidos, SeO_2 y SeO_3 , son usados como agentes oxidantes en síntesis orgánica (Waitkins & Clark, 1945).

Las propiedades de óxido-reducción del selenio resultan también ser muy interesantes; por ejemplo, el selenio presenta una marcada resistencia a la oxidación a estados superiores en comparación con el azufre, particularmente al estado Se(VI). De esta forma, cuando el HNO_3 reacciona con el azufre se produce H_2SO_4 , mientras que cuando la reacción es con selenio se forma H_2SeO_3 . Razones similares hacen que la deshidratación de H_2SO_4 con P_2O_5 genere SO_3 , mientras que la deshidratación de H_2SeO_4 produce $\text{SeO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$. De hecho, el SeO_3 no puede ser preparado a partir de la oxidación directa del SeO_2 , ya que el SeO_2 [$-\Delta H_f^\circ = 230 \text{ kJ/mol}$ (25°C)] es termodinámicamente más estable que el SeO_3 [$-\Delta H_f^\circ = 184 \text{ kJ/mol}$ (25°C)].

Debido a la amplia variedad de números de coordinación (1,2,...,6) que presenta el selenio, éste ha tenido un gran desarrollo en la química inorgánica de complejos (Livingstone, 1965). Al número de coordinación 1 pertenecen moléculas lineales como el OCSe y CSe_2 y aniones como el NCSe^- [al igual que en ión tiocianato (SCN^-), el ión selenocianato (SeCN) es un ión ambidentado, el cual puede ligar tanto por el nitrógeno como por el selenio NCSe^- (isoselenocianato)]. Moléculas con estructuras angulares como H_2Se y R_2Se son ejemplos de número de coordinación 2. Estas últimas, al igual que compuestos como $\text{R}_3\text{P}=\text{Se}$ y $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{Se}$ (selenourea), resultan ser ligandos monodentados que se unen muy bien con metales pesados aceptores de electrones (Bohle *et al.*, 1990). Presentan número de coordinación 3, compuestos como el dióxido de selenio, SeO_2 (Fig. 4) y los halogenuros de selenilo, $\text{O}=\text{SeX}_2$ (Tabla 5), los cuales presentan estructuras piramidales. Ejemplos de estructuras tetraédricas (número de coordinación 4) de compuestos de selenio son: SeO_2Cl_2 y el ión

SeO_4^{2-} . El compuesto $[\text{SeOCl}_2\text{py}_2]$ con número de coordinación 5, presenta una estructura piramidal cuadrada (Cotton & Wilkinson, 1990). Finalmente, estructuras octaédricas como la que presenta el hexafluoruro de selenio o el ión SeBr_6^{2-} son ejemplos de número de coordinación 6.

Por supuesto, el elemento selenio presenta una enorme cantidad de otras aplicaciones en el campo de los compuestos inorgánicos, pero éstos escapan del objetivo del presente artículo.

Química seleno-orgánica

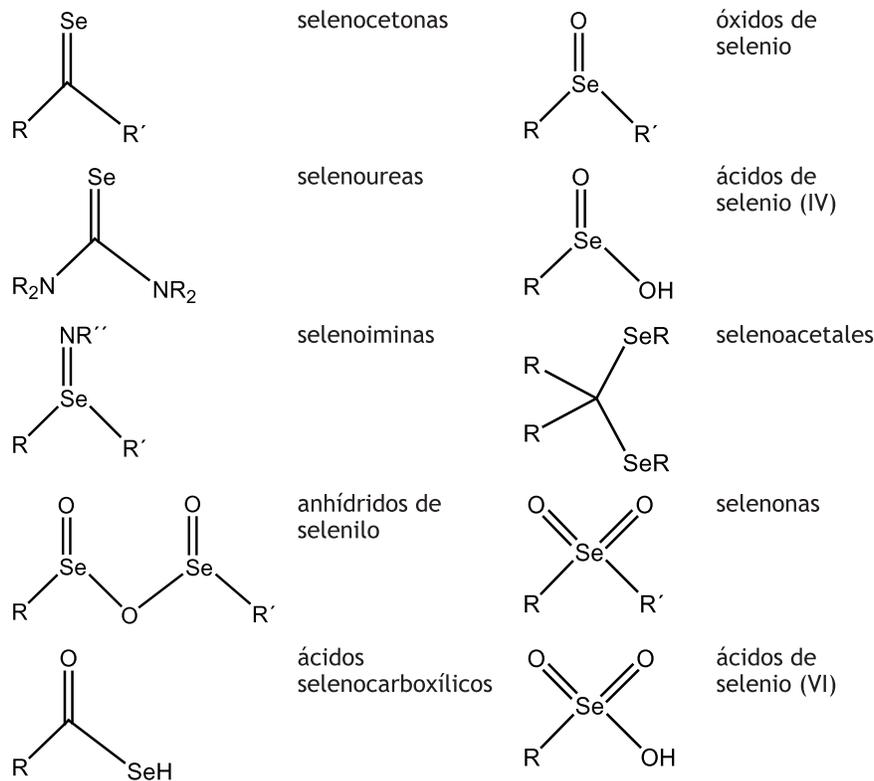
El primer compuesto seleno-orgánico sintetizado del que se tiene registro es el seleniuro de dietilo, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SeCH}_2\text{CH}_3$, preparado por Löwig en 1836 (Löwig, 1836). Una década después, en 1847, Wöhler y Siemens reportaban la síntesis del primer selenol, el $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SeH}$ (Wöhler & Siemens, 1847). De allí en adelante el selenio sería usado ampliamente en síntesis orgánicas. En la Tabla 6 se presentan las fórmulas generales de algunos compuestos orgánicos de selenio y su correspondiente denominación.

Tabla 6. Algunos grupos de compuestos orgánicos de selenio

| <i>Fórmula general</i> | <i>Clase de compuesto</i> | <i>Fórmula general</i> | <i>Clase de compuesto</i> |
|------------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|
| R-SeH | selenoles | R-Se-C(O)R' | selenoésteres |
| R-Se-R' | seleniuros | R-Se-OH | ácidos selenosos |
| R-Se-CN | selenocianatos | R-Se-O-Se-R | anhídridos selénicos |
| R-Se-Se-R | diseleniuros | R-Se-NR' ₂ | selenoamidas |
| R-Se-X | haluros de selenilo | R-SeX ₃ | trihaluros de selenilo |



SELENIO: ASPECTOS RELEVANTES DE SU QUÍMICA E IMPORTANCIA BIOLÓGICA



Es común que se asocie a los compuestos orgánicos de selenio con sus análogos azufrados, no obstante, con frecuencia estos dos grupos de compuestos difieren considerablemente en sus propiedades. Distintas longitudes y fuerzas de enlace, así como variaciones en las electronegatividades, hacen que con los compuestos seleno-orgánicos se puedan llevar a cabo reacciones químicas que bajo las mismas condiciones son muy poco eficientes, o simplemente no se dan, con sus homólogos de azufre.

Por ejemplo, desde su descubrimiento en 1970 (Jones *et al.*, 1970), la eliminación en posición *syn* en óxidos orgánicos selénicos, obtenidos a partir de la oxidación de un seleniuro, ha sido usada eficazmente en la síntesis de alquenos (Fig. 5). La velocidad de esta reacción resulta ser unos tres órdenes de magnitud mayor que la correspondiente eliminación usando un compuesto análogo azufrado.

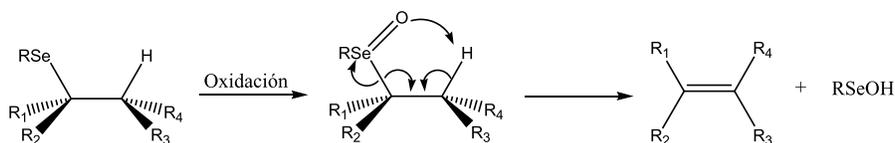


Fig. 5. Reacción de eliminación *syn* en óxidos de selenio.

En aquellos casos en que se parte de un seleniuro con insaturación α - β , la oxidación no produce la correspondiente olefina, sino que el mecanismo de reacción ocurre por medio de un reordenamiento [2,3] sigmatrópico, dando lugar a la formación de un alcohol alílico vía hidrólisis del éster selenénico formado (Fig. 6) (Reich *et al.*, 1978). Dicha reacción ocurre mucho más rápido, y usualmente a menores temperaturas, que en el caso de un óxido de azufre, debido a una energía de activación menor y un equilibrio que favorece la formación del éster sobre el óxido para el compuesto de selenio (Fig. 7).

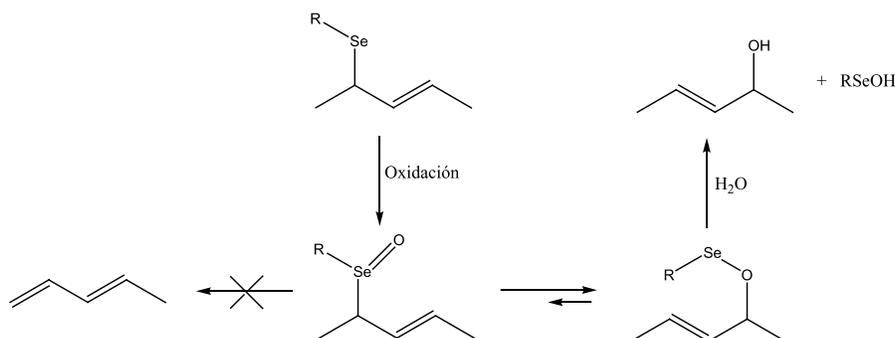


Fig. 6. Reordenamiento [2,3] sigmatrópico.

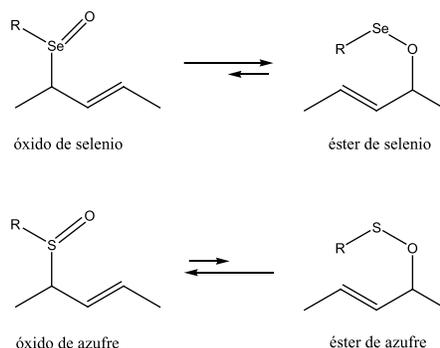


Fig. 7. Equilibrios observados entre los óxidos y ésteres en compuestos alílicos de selenio y azufre a temperatura ambiente.



El selenio forma enlaces σ más débiles que el azufre, permitiendo que la ruptura de los enlaces C-Se o Se-Se sea mucho más fácil que la de los enlaces C-S o S-S. Esta propiedad favorece, por ejemplo, la iniciación de reacciones químicas por radicales, los cuales pueden ser generados tanto por medios térmicos como fotoquímicos. Una elegante demostración de dicha cualidad puede ser visualizada en el mecanismo de adición de los grupos selenofenilo y malonato a un alqueno a partir de la irradiación de un selenomalonato (Fig. 8) (Byers & Lane, 1993). Durante el mecanismo se generan fotoquímicamente, a partir del selenomalonato, radicales malonílicos, los cuales reaccionan eficientemente con el alqueno formando un aducto radicalario. Este último reacciona con el selenomalonato de partida extrayéndole el grupo selenofenilo y generando de nuevo radicales malonílicos, los cuales vuelven a reaccionar con el alqueno, produciéndose así una reacción en cadena.

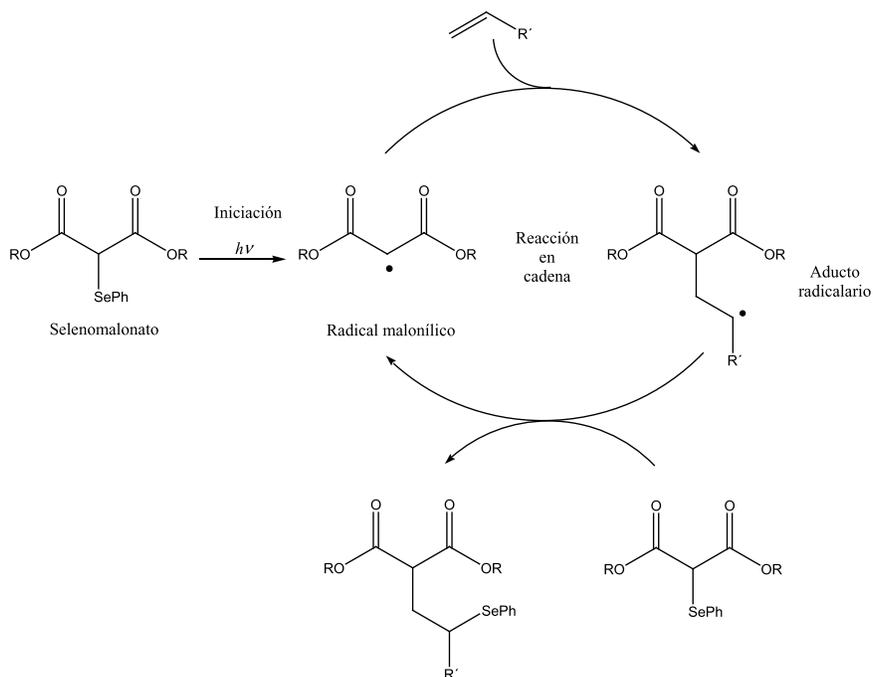


Fig. 8. Mecanismo de reacciones de adición de fenilselenomalonatos por transferencia de radicales.

El débil solapamiento π de los enlaces dobles en compuestos con enlaces C=Se permite mayor reactividad que en aquellos con enlaces dobles C=S. De esta manera, compuestos como el seleniuro de carbonilo, O=C=Se, son susceptibles a ataques nucleofílicos sobre el átomo de carbono (Fig. 9). Esta característica ha permitido que el OCSe haya sido implementado en la formulación de rutas de síntesis orgánicas como la producción de ureas (Sonoda *et al.*, 1971), carbamatos y carbonatos (Sonoda, 1993), catalizados todos por selenio.



Fig. 9. Ataque nucleofílico sobre el seleniuro de carbonilo.

Durante estas reacciones, el OCSe se produce *in situ* en una solución de THF a partir de CO y selenio metálico en presencia de un nucleófilo, por ejemplo una amina, regenerándose el selenio de partida después de una oxidación del aducto formado (Fig. 10). La primera etapa de esta reacción ha resultado ser también un eficiente método para la síntesis del mismo OCSe (Kondo *et al.*, 1979).

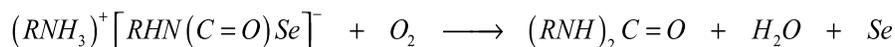
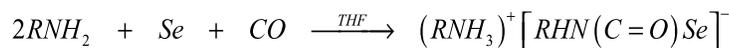


Fig. 10. Síntesis de ureas a partir de la reacción entre una amina y monóxido de carbono catalizada por selenio.

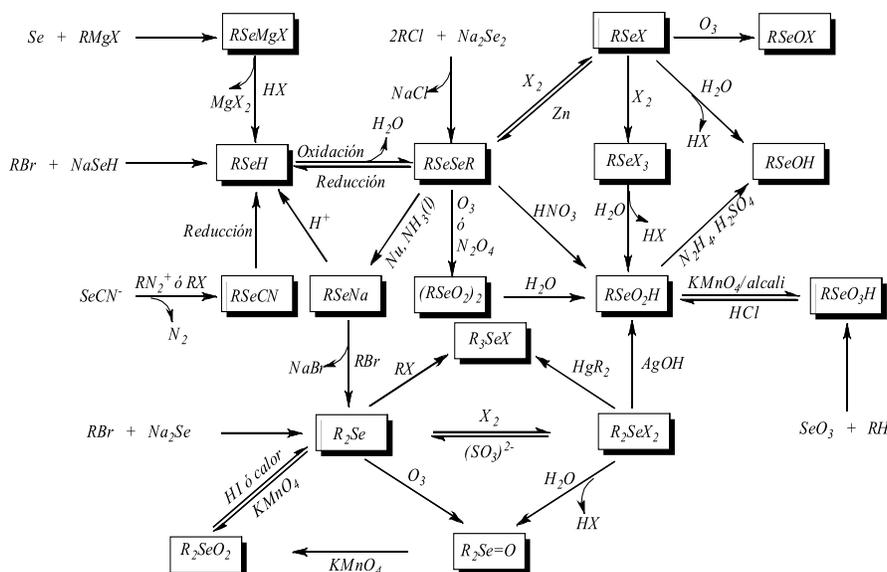


Fig. 11. Esquema de algunas de las reacciones tradicionales de los compuestos de selenio (X = halógeno).

Como ya se había mencionado durante el apartado de química seleno-inorgánica, los compuestos de selenio presentan reacciones de óxido-reducción distintas a las de los compuestos de azufre. El Se (II) es fácilmente oxidado a Se (IV), pero la oxidación a Se (VI) resulta ser mucho más difícil que la correspondiente para los compuestos de azufre. Por esta razón, los selenóxidos pueden ser preparados rápida y selectivamente por oxidación de seleniuros, sin tener el inconveniente de una formación competitiva con selenonas, las cuales requieren tratamiento de oxidación mucho más fuertes para ser formadas. En contraste, las sulfonas son compuestos muy estables que pueden ser obtenidos fácilmente por la oxidación de sulfuros o sulfóxidos.

En la Figura 11 se resaltan algunas de las reacciones usadas en química orgánica para la producción de compuestos de selenio.

Un tratamiento más detallado de la química orgánica del selenio puede ser consultado en textos (Wirth, 2000; Back, 1999) y artículos especializados (Campbell *et al.*, 1952; Reich, 1979).

Importancia biológica del selenio

En el campo de la biología, el selenio fue considerado por décadas como un veneno. No es sino hasta 1957 que, por medio del trabajo de Schwarz y Foltz, se conoce que el selenio es también un micronutriente para bacterias, mamíferos y aves (Schwarz & Foltz, 1957). A continuación de este hallazgo, siguieron numerosos estudios de la deficiencia de este elemento en animales, los cuales dieron como fruto, en 1973, el descubrimiento de dos enzimas bacterianas que contienen selenio: formiato deshidrogenasa (Andreesen & Ljungdahl, 1973) y glicina reductasa (Turner & Stadtman, 1973). En ese mismo año se determinó el papel fundamental que juega el selenio en mamíferos, al descubrirse que forma parte del sitio activo de la enzima antioxidante glutatióna peroxidasa, GPx, (Flohé *et al.*, 1973; Rotruck *et al.*, 1973). Estudios posteriores revelarían que la incorporación del selenio a estas proteínas ocurre a través de la selenocisteína (Figura 12), compuesto catalogado frecuentemente como el aminoácido número 21 (Böck *et al.*, 1991). Además de estas enzimas ya mencionadas, ha sido igualmente descubierto un importante número de otras enzimas que contienen selenio.

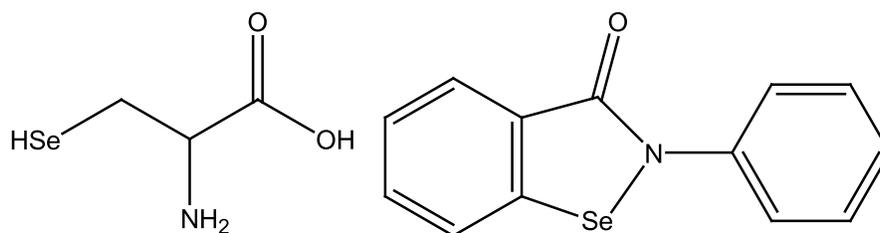


Fig. 12. Estructuras de la selenocisteína (izquierda) y del ebselen (derecha)

Durante las últimas décadas se han hecho grandes esfuerzos por desarrollar compuestos seleno-orgánicos que puedan ser usados como agentes antioxidantes inhibidores enzimáticos, medicamentos antitumorales o antifécciosos, o que tengan alguna otra actividad biológica. A continuación citaremos muy brevemente algunos ejemplos de estas aplicaciones de compuestos orgánicos de selenio.



Acción antioxidante

Como ya es sabido, los organismos aeróbicos son susceptibles a la acción de destrucción celular causada por pequeñas cantidades de O_2^- , $\bullet OH$, H_2O_2 , $ONOO^-$ y $HOCl$ que se producen durante el metabolismo del oxígeno (Fig. 13). Dentro del complejo sistema de defensa que poseen los organismos para desintoxicar el sistema de los radicales, se encuentran las selenoenzimas glutatiónas peroxidasas (GPx) mencionadas durante el apartado anterior, las cuales pueden reducir H_2O_2 (formado durante la reacción catalítica de superóxido dismutasa (SOD) con O_2^-) a H_2O (Maddipati y Marnett, 1987). El H_2O_2 formado también puede ser inactivado por la acción de las enzimas catalasas que lo transforman en H_2O y O_2 . Además es importante la acción protectora que ofrecen enzimas transportadoras de metales como las lactoferrinas, las cuales impiden que los metales reduzcan el peróxido a radicales $\bullet OH$.

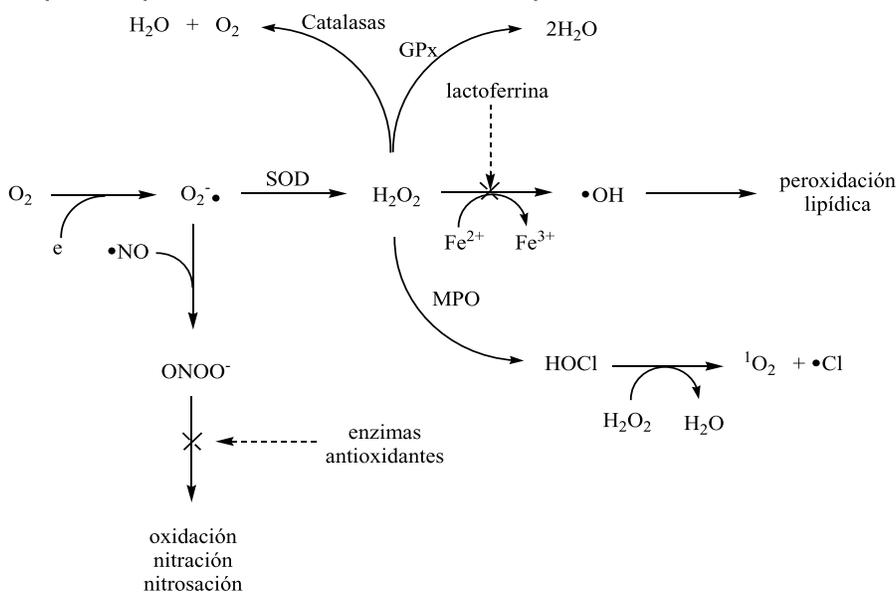


Fig. 13. Esquemización del metabolismo oxidativo en organismos aeróbicos.

Se ha encontrado un gran número de compuestos orgánicos de selenio que pueden imitar la acción antioxidante de las

glutacionas peroxidadas (GPx). Tal vez el más estudiado de estos sea el ebselen (Fig. 12), cuyo rol antioxidante fue conocido en 1984 (Müller *et al.*, 1984; Wendel *et al.*, 1984), seis décadas después de que fuera sintetizado originalmente (Lesser & Weiss, 1924).

Con el descubrimiento de la acción enzimática imitadora del ebselen, muchos grupos de investigación volcaron sus esfuerzos hacia la síntesis de derivados del mismo o de otros compuestos de selenio que pudieran tener aplicaciones similares. Un muy buen compendio de estos compuestos puede encontrarse en artículos de revisión especializados (Mugesh *et al.*, 2001; Nogueira *et al.*, 2004).

Otro accionar antioxidante importante que presentan los compuestos de selenio es la inactivación del ión peroxinitrito (ONOO^-), un oxidante muy agresivo capaz de inducir daños en el ADN, iniciar peroxidaciones en las membranas lipídicas y en lipoproteínas y cuya formación se cree proviene de la combinación de las especies $\text{O}_2^{\cdot-}$ y $\cdot\text{NO}$ (Fig. 13) (Beckman *et al.*, 1990).

Se ha reportado que las selenoenzimas GPx o la selenoproteína P¹³² disminuyen las concentraciones de peroxinitrito (Sies *et al.*, 1997; Arteel *et al.*, 1998). Igualmente, se ha encontrado que la selenometionina es un agente protector mucho más efectivo en contra de la acción del peroxinitrito que la misma metionina (Briviba *et al.*, 1996). La selenometionina oxidada puede ser rápida y efectivamente reducida de nuevo a la metionina por la acción de GSH (glutaciona), permitiendo de esta manera una acción catalítica (Fig. 14) (Assman *et al.*, 1998).

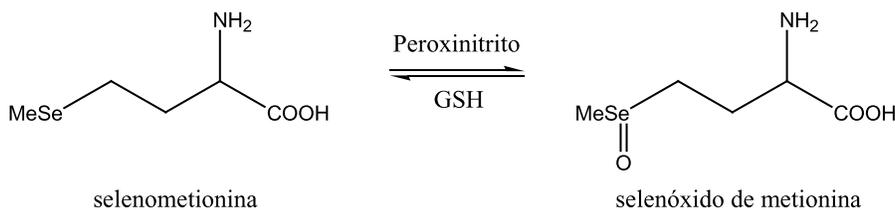


Fig. 14. Acción antioxidante protectora de la selenometionina contra los peroxinitritos.



Compuestos como los seleniuros de fenilaminoetilo (Fig. 15), han demostrado tener un rol protector en la defensa contra los peroxinitritos (Woznichak *et al.*, 2000). Estas sustancias son oxidadas a los correspondientes óxidos de selenio por la acción de los peroxinitritos, los cuales pueden ser regenerados a los precursores por agentes reductores como el ascorbato en su forma reducida (Fig. 16).

Existen otros ejemplos de compuestos orgánicos de selenio que han demostrado tener acción sobre los peroxinitritos, pero los mismos escapan del objetivo del presente artículo (ver, por ejemplo, Mughesh *et al.*, 2001).

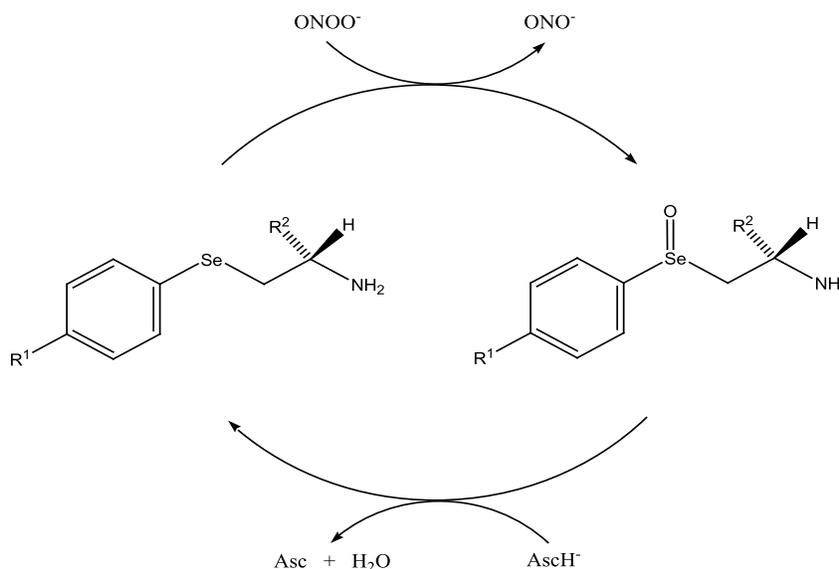


Fig. 15. Seleniuros de fenilaminoetilo con actividad antioxidante.

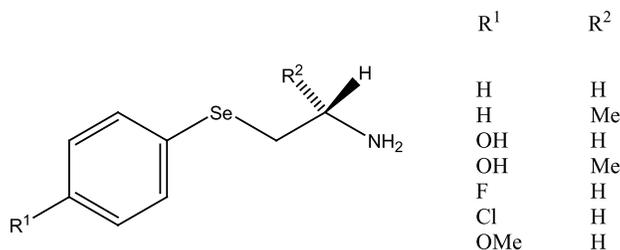


Fig. 16. Acción antioxidante de los seleniuros de fenilaminoetilo en contra de los peroxinitritos (Asc = ascorbato, AscH⁺ = ascorbato reducido).

Inhibidores enzimáticos

Dado que la actividad de un gran número de enzimas se encuentra implicada en procesos tales como inflamatorios, de proliferación celular (tumores), virales, vasculares, catálisis de radicales NO, entre otros, muchos de los tratamientos para combatir estas dolencias consisten en la implementación de agentes inhibidores enzimáticos. Varios compuestos de selenio han demostrado tener una acción inhibidora enzimática importante. A continuación se citan algunos ejemplos.

El selenazofurín (Fig. 17) es un potente inhibidor de las enzimas inosin monofostato dehidrogenasas (IMPDH) (Jayaram *et al.*, 1983), las cuales incrementan significativamente su actividad durante procesos de proliferación celular y viral (Jackson *et al.*, 1975; Jackson *et al.*, 1977). La acción de inhibidores-IMPDH, como el selenazofurín, potencializan la actividad retroviral de drogas como el 2',3'-dideoxi-inosina, usada para combatir el VIH (Balzarini *et al.*, 1991; Balzarini *et al.*, 1993). Además se ha encontrado que el selenazofurín ha sido usado eficazmente en el tratamiento de infecciones flevovirales y en casos de leucemia (Smee *et al.*, 1990; Parandoosh *et al.*, 1989).

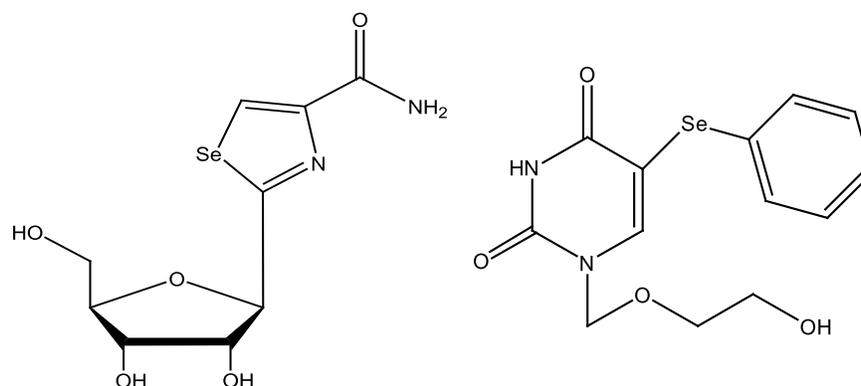


Fig. 17. Compuestos de selenio con acción inhibidora enzimática. Selenazofurín (izquierda) y pirimidina fenilseleno sustituida (derecha).

Pirimidinas fenilseleno sustituidas, como la que se presenta en la Figura 17, exhiben propiedades inhibidoras para las enzimas



uridinas fosforilasas (UrdPase) (Goudgaon *et al.*, 1993). Estas enzimas son las responsables del catabolismo del 5-fluoro-2'-deoxiuridina (FdUrd), compuesto usado en el tratamiento de varios tumores en humanos tales como: metástasis hepática por cáncer ovario-gastrointestinal, cáncer de pecho y carcinomas de cuello y cabeza (Kouni *et al.*, 1993; Ashour *et al.*, 1995). De esta manera, inhibidores-UrdPase, como las pirimidinas fenilseleno sustituidas son usadas en quimioterapia en combinación con FdUrd para evitar las rupturas de FdUrd dentro de esos tumores.

Implicaciones del selenio en la salud y nutrición humana

Desde el punto de vista biológico, el elemento selenio posee dos caras: en una de ellas se encuentran las nefastas consecuencias debidas a su elevada toxicidad, las cuales se han visto demostradas plenamente en áreas como la agricultura, la producción animal y en la salud humana. Mientras que en la otra tenemos los graves problemas, en muchos casos de mayor seriedad que los causados por su toxicidad, originados por la deficiencia de este elemento en vegetales, animales y el hombre. A continuación centraremos nuestra atención en las repercusiones del selenio en la salud humana, así como en su rol nutricional.

- **Toxicidad del selenio en el hombre**

El envenenamiento por selenio o selenosis causa serias afecciones que pueden manifestarse por síntomas como el deterioro y caída del cabello y uñas, caries dental, lesiones cutáneas, mal aliento, alteraciones nerviosas, trastornos cardiacos, hepáticos, renales y gastrointestinales, y en algunas situaciones parece tener implicaciones en la fertilidad (Reilly, 1995; Stranges *et al.*, 2010).

Situaciones de selenosis endémica han sido registradas en regiones seleníferas de Norteamérica, China y América Latina

(Smith *et al.*, 1936; Jaffe *et al.*, 1972; Yang, 1983) y más recientemente en el norte de la India (Bajaj *et al.*, 2011) y en Nigeria (Gbadebo *et al.*, 2010). En estos lugares, los afectados presentaron muchos de los síntomas antes mencionados, acompañados por altos niveles de selenio en orina y en suero sanguíneo. Las investigaciones llevadas a cabo en estos lugares dieron como resultado altos índices de selenio en los granos y vegetales consumidos por estas poblaciones. Existen inclusive reportes de situaciones endémicas de selenosis mucho antes de las citadas arriba. Por ejemplo, durante el siglo XVI, un misionero católico describió cómo en algunas regiones de Colombia muchos de los animales y humanos presentaban síntomas de una enfermedad caracterizada por pérdida de cabello y uñas, así también como malformaciones e infertilidad. Este sacerdote atribuyó dichas afecciones al consumo de maíz y otros vegetales envenenados. Siglos después, en 1964, se confirmaría la hipótesis inicial de este misionero por envenenamiento de selenio (Reilly, 1995).

Un compendio más detallado de las posibles afecciones humanas causadas por una exposición elevada al selenio puede ser consultado en el estatuto de salud pública para el selenio de la Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades de Estados Unidos (ATSDR, 2009)

- **Rol esencial del selenio en la nutrición humana**

Ya hemos mencionado con anterioridad la importancia que tiene el selenio como agente antioxidante, pero su función nutricional no se agota allí. El selenio se encuentra involucrado en muchos procesos vitales tales como la regulación hormonal de la tiroides (la cual controla muchos procesos metabólicos), en el sistema inmune e inclusive en la reproducción.

Todas las funciones biológicas del selenio son reguladas por selenoproteínas. En éstas, el selenio forma parte del sitio activo y su presencia es en forma del aminoácido selenocisteína (Fig. 12).



La absorción de selenio ocurre principalmente en la porción final del intestino delgado y todas las formas tanto inorgánicas como orgánicas son fácilmente asimilables. En animales y humanos, el rendimiento de absorción se encuentra alrededor del 80%. En un humano adulto en condiciones saludables, la cantidad total de selenio retenido oscila entre los 2 y 20mg, y se encuentra principalmente distribuido en el hígado (30%), riñones (15%), músculos (30%) y plasma sanguíneo (10%) (Reilly, 1995).

Según los valores nutricionales dados por el departamento de salud del Reino Unido, una ingesta adecuada de selenio para un adulto debe ser de 60 (mujer) y 75 (hombre) $\mu\text{g}/\text{día}$, para un niño menor de 10 años entre 10 y 30 $\mu\text{g}/\text{día}$ y para un infante menor de un año aproximadamente 10 $\mu\text{g}/\text{día}$ (Reilly, 1995).

Entre los alimentos ricos en este elemento se encuentran: pan, carnes de res, pollo y cerdo, huevos, pescado y nueces.² Así como el exceso de selenio causa serias afecciones en la salud animal, su déficit también ha sido asociado a graves enfermedades (Hefnawy *et al.*, 2010). Ejemplos claros de estas son las enfermedades endémicas de Keshan (KD) y de Kashin-Beck (KBD), las cuales han azotado regiones de China y Siberia.

La enfermedad de Keshan está caracterizada principalmente por insuficiencia cardíaca crónica, aumento del tamaño del músculo cardíaco y arritmias. Por su parte, la enfermedad de Kashin-Beck es una forma de osteoartrosis determinada por la degeneración de las uniones de los cartílagos en brazos y piernas, la cual afecta con mayor agresividad a niños y adolescentes (Rodríguez & Gallego, 1999).

² Un listado más completo de los alimentos ricos en selenio puede ser consultado en la hoja de selenio de la Oficina de Suplementos Dietéticos de los Institutos Nacionales de Salud Norteamericanos: <http://ods.od.nih.gov/factsheets/selenium/>

Conclusiones

Se han expuesto de manera abreviada las propiedades singulares del elemento selenio, incluyendo algunos apartados de su historia y la evolución de sus compuestos y aplicaciones durante los últimos dos siglos. Algunos de los aspectos más sobresalientes de su química, tanto orgánica como inorgánica, fueron incluidos, sin pasar por alto las características de determinados compuestos más emblemáticos dentro de estos dos grupos químicos de este elemento.

Mediante varios ejemplos de casos puntuales, se señalaron las ventajas sintéticas que ofrece el selenio sobre las observadas en sus análogos calcógenos oxígeno y azufre. De esta manera, reacciones que ocurren muy lentamente o simplemente no se producen usando compuestos de oxígeno o azufre, con compuestos de selenio se llevan a cabo sin mayores dificultades. Muchas de estas reacciones resultan favorecidas a causa de factores como su mayor reactividad, sus propiedades de óxido-reducción particulares y el menor solapamiento en los orbitales involucrados en los enlaces simples y dobles.

Así mismo, se resaltó el rol fundamental que juega el selenio en la naturaleza, lo cual ha impulsado su investigación tanto en esta área como en otras, desde mediados del siglo pasado. Muchos de los esfuerzos de investigación actuales radican en la búsqueda de nuevos compuestos de selenio que puedan tener actividad farmacológica y en la comprensión de su función biológica, principalmente mediante selenoenzimas. Por lo tanto, no es trivial el desarrollo de nuevas estrategias sintéticas que permitan la preparación de nuevos compuestos químicos que contengan este elemento, o el estudio y caracterización de los mismos.

También vimos cómo el selenio, al igual que la luna (de donde proviene su nombre), posee dos lados. En uno, revela todas las consecuencias debido a su toxicidad, y en el otro, los terribles resultados que puede causar su deficiencia. Dentro de este



contexto, resulta interesante también notar cómo el selenio ha pasado de ser un villano, hablando bioquímicamente (debido a su toxicidad), a ser el actor principal de tratamientos médicos e incluso un ingrediente primordial de la alimentación vegetal, animal y humana.

Agradecimientos

El autor desea expresar su agradecimiento al Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR) de la Universidad Nacional de La Plata, Argentina (UNLP), a la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC), y al Servicio Alemán de Intercambio Académico (DAAD), por el apoyo financiero y los recursos brindados para este trabajo.

Lista de referencias

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2009). *Public Health Statement: Selenium*.
- Andreesen, J. R. & Ljungdahl, L. (1973). *J. Bacteriol*, 116, 867.
- Arteel, G. E., Mostert, V., Oubrahim, H., Briviba, K., Abel, J. & Sies, H. (1998). *Biol. Chem.*, 379, 1201.
- Ashour, O. M., Naguib, F. N. M., Khalifa, M. M. A., Raheem, M. H., Panzica, R. P. & Kouni, M. H. *et al.* (1995). *Cancer Res.* 55, 1092.
- Assman, A., Briviba, K. & Sies, Y. H. (1998). *Arch. Biochem. Biophys.*, 349, 201.
- Back, T. G. (1999). *Organoselenium Chemistry: a practical approach*. En L. M. Harwood & C. J. Woody (Ed.). Oxford.
- Bajaj, M., Eiche, E., Neumann, T., Winter, J. & Gallert, C. (2011). *J. Hazard. Mat.* 189, 640-646.

- Balzarini, J., Lee, C. K., Herdewijin, P., & Clercq, E. De. (1991). *J. Biol. Chem.* 266, 21509.
- Beckman, J. S., Beckman, T. W., Chen, J., Marshall, P. A. & Freeman, B. A. (1990). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 87, 1620.
- Berzelius, J. J. (1818). *Annales de Chimie et de Physique.*
- Böck, A., Forchhammer, K., Heider, J., Leinfelder, W., Sawers, G., Veprek, B. & Zinoni, F. (1991). *Mol. Microbiol.*, 5, 515-520.
- Bohle, D. S., Rickard, C. E. F., Roper, W. R. & Schwerdtfeger, P. (1990). *Organometall*, 9, 2068-2080.
- Brauer G. (1958). *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie.* Spanische Version. Barcelona: Reverté.
- Briviba, K., Roussyn, L., Sharov, V. S. & Sies, H. (1996). *Biochem. J.*, 319, 13.
- Byers, J. H. & Lane, G. C. (1993). *J. Org. Chem.* 58, 3355.
- Campbell, T. W., Walker, H. G. & Coppinger, G. M. (1952). *Chem. Rev.* 50, 279-349.
- Cotton, F. A. & Wilkinson, G. (1990). *Química inorgánica avanzada.* (4ª Ed.). México: Limusa Noriega, 609.
- Flohé, L., Günzler, E. A. & Schock, H. H. (1973). *FEBS Lett.* 32, 132.
- Foss, O. & Janickis, V. (1977). *J. Chem. Soc. Comun.* 834-835.
- Gbadebo, A. M., Babalola, O. O. & Ajigbotesho, F. L. (2010). *J. Geochem. Explor.* 107, 175-179.
- Glemser, O., Meyer, F. & Haas, A. (1965). *Naturwissenschaften.* 52, 130.
- Gómez Castaño, J. A., Picone, A. L., Romano, R. M., Willner, H. & Della Védova, C. O. (2007). *Chem Eur. J.* 13, 9355-9361.



- Gómez Castaño, J. A., Romano, R. M., Beckers, H. Willner, H. & Della Védova, C. O. (2010). *Inorg. Chem.* 49, 9972-9977.
- Gómez Castaño, J. A. & Romano, R. M. (2010). Trabajo sometido al *J. Mol. Structure*.
- Gopal, M. & Milne, J. (1992). *Inorg. Chem.* 31, 4530.
- Goudgaon, N. M., Naguib, F. N. M., Kouni, M. H. & Schinazi, R. F. (1993). *J. Med. Chem.* 36, 4250.
- Greenwood, N. N. & Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of the Elements*. (2th Ed.). Elsevier, 747-788.
- Haas, V. A. & Willner, H. (1979). *Z. Anorg. All. Chem.* 454, 17-23.
- Hefnawy, A. E. G. & Tórtora-Pérez, J. L. (2010). *Small Ruminant Research.* 89, 185-192.
- Jackson, R. C., Morris, H. P. & Weber, G. (1977). *Biochem. J.* 166, 1.
- Jackson, R. C., Weber, G. & Morris, H. P. (1975). *Nature.* 256, 331.
- Jaffe, W. G., Raphael, M. D., Mondragón, M. C. & Cuevas, M. A. (1972). *Archivos Latinoamericanos de Nutrición.* 22, 595-611.
- Kelley, J. A., Robins, R. K., Cooney, D. A. & Johns, D. G. (1983). *Biochem. Pharmacol.* 32, 2633.
- Jones, D., Mundy, D. & Whitehouse, R. (1970). *Chem. Commun.* 86.
- Koller, L. D. & Exon, J. H. (1986). *Can. J. Vet. Res.* 50, 297-306.
- Kondo, K., Yokoyama, S., Miyoshi, N., Murai, S. & Sonoda, R. (1979). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 691
- Königer, F. & Müller, A. (1977). *Mol. Phys.* 34, 1629-1635.
- Kouni, M. H. el, Kouni, M. M. el & Naguib, F. N. M. (1993). *Cancer Res.* 53, 3687.
- Lardon, M. (1970) *J. Am. Chem. Soc.* 92, 5063.

- Lesser, R. & Weiss R. (1924). *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 57, 1077.
- Livingstone, S. E. (1965). *Q. Rew. Chem. Soc.* 19, 386-425.
- Löwig, C. J., Pogg. (1836). *Ann. Chem.* 37, 552.
- Maaninen, A., Chivers, T., Parvez, M., Pietikainen, J. & Laitinen, R. S. (1999). *Inorg. Chem.* 38, 4093-4097.
- Maddipati, K. R. & Marnett, L. J. (1987). *J. Biol. Chem.* 262, 17398.
- Mitra, G. & Cady, G. H. (1959). *J. Am. Chem. Soc.* 81, 2646-2648.
- Müller, A., Cadenas, E., Graf, P. & Sies, H. (1984). *Biochem, Pharmacol.* 33, 3235.
- Mugesh, G., du Mont, W. & Sies, H. (2001). *Chem. Rev.* 101, 2125-2179.
- Nogueira, C. W., Zeni, G. & Rocha, J. B. T. (2004). *Chem. Rev.* 104, 6255-6285.
- Olah, G. A., Nojima, M. & Kerekes, I. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* 96, 925-927.
- Parandoosh, Z., Robins, R. K., Belei, M. & Rubalcava, B. (1989). *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 164, 869.
- Patnaik, P. (2003). *Handbook of Inorganic Chemicals*. MGH, 811-812.
- Reich, H. J. (1979). *Acc. Chem. Res.* 12, 22-30.
- Reich H.J., Reich, I.L. & Wollowitz, S. (1978). *J. Am. Chem. Soc.* 100, 3112.
- Reilly, C. (1995). *Selenium in Food and Health*. Oxford: Blackie Academic Professional.
- Rodríguez, M. H. & Gallego, A. S. (1999). *Tratado de nutrición*. S.l.: Díaz de Santos, 240.



- Rotruck, J. T., Pope, A. L., Ganther, H. E., Swanson, A. B., Hafeman, D. G. & Hoekstra, W. C. (1973). *Science*. 179, 588.
- Schwarz, K. & Foltz, C. M. (1957). *J. Am. Chem. Soc.* 79, 3292.
- Sies, H., Sharov, V. S., Klotz, L. O. & Briviba, K. (1997). *J. Biol. Chem.* 272, 27812.
- Smee, D. F., Huffman, J. H., Hall, L. L., Huggins, J. W. & Sidwell, R. W. (1990). *Antiviral Chem. Chemother.* 1, 211.
- Smith, A. L., Rosenstein, R. D. & Ward, R. (1947). *J. Am. Chem. Soc.* 69, 1725-1729.
- Smith, G. B. L. (1938). *Chem. Rev.* 23, 165-185.
- Smith, M. I., Franke, K. W. & Westfall, B. B. (1936). *US Pub. Health Rep.* 51, 1496-1505.
- Sonoda, N. (1993). *Pure & Appl. Chem.* 65, 699-706.
- Sonoda, N., Yasuhara, T., Kondo, K., Ikeda, T. & Tsutsumi, S. (1971). *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6344.
- Stranges, S., Navas-Acien, A., Rayman, M. P. & Guallar, E. (2010). *Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases.* 20, 754-760.
- Turner, D. C. & Stadtman, T. C. (1973). *Arch. Biochem. Biophys.* 154, 366.
- Waitkins, G. R. & Clark, C. W. (1945). *Chem. Rev.* 36, 235-289.
- Watt, G. W. (1950). *Chem. Rev.* 46, 289-315.
- Wendel, A., Fausel, M., Safayhi, H., Tiegs, G. & Otter R. (1984). *Biochem. Pharmacol.* 33, 3241.
- Wirth, T. (2000). *Organoselenium Chemistry: Modern Developments in Organic Synthesis*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.



Wöhler, F. & Siemens, C. (1847). *Ann. Chem.* 61, 360.

Woznichak, M. M., Overcast, J. D., Robertson, K., Neumann, H. M. & May, S. W. *Arch.* (2000). *Biochem. Biophys.* 379, 314.

Yang, G. (1983). *Adv. Physiol. Sci.* 14, 313-317.