— ФИЗИКОХИМИЯ РАСТВОРОВ —

УЛК 541.122

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III) С МЕТИОНИНОМ

© 2024 г. В. Ю. Харламова^{а, *}, И. В. Миронов^а

^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия *e-mail: kharlamova@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 08.06.2024 г. После доработки 14.06.2024 г. Принята к публикации 27.06.2024 г.

Изучено взаимодействие комплексов золота(III) $\operatorname{AuCl_4}^-$, $\operatorname{Au(bipy)Cl_2}^+$, $\operatorname{Au(en)_2}^{3+}$ и $\operatorname{Au(C_9H_{19}N_4)^{2+}}$ с метионином (HMet) в водном растворе (pH 2.0 и 7.4; I=0.2 М (NaCl), $C_{\operatorname{Au}}=(5-10)\times 10^{-5}$ моль/л, $C_{\operatorname{HMet}}<(6-50)\times 10^{-5}$ моль/л) при 25°C. Метионин восстанавливает золото(III) до золота(I), однако процессы протекают гораздо медленнее (в сотни раз), чем под действием тиолов. По мере увеличения дентатности лигандов в комплексе золота(III) скорость реакций с НМet сильно падает.

Ключевые слова: соединения золота(III), редокс-процессы, метионин, глутатион

DOI: 10.31857/S0044457X24100125, EDN: JIBHLE

ВВЕДЕНИЕ

Золото является фармацевтически важным металлом. В течение последних десятилетий комплексы золота широко изучались как противоартритные и противоопухолевые средства [1-6]. Поскольку комплексы золота(III) являются изоэлектронными с комплексами платины(II), они были проверены на противораковую активность in vitro и продемонстрировали значительные цитотоксические эффекты. Возможное применение комплексов золота(III) для лечения рака вызвало интерес к взаимодействию золота(III) с различными биологически важными лигандами, такими как аминокислоты и пептиды [7]. В наших предыдущих работах [8, 9] было показано, что взаимодействие комплексов золота(III) с биологически активными тиолами приводит к быстрому восстановлению золота(III) до золота(I) с образованием высокоустойчивых тиолатных комплексов. Однако помимо тиолов в организме присутствуют и другие компоненты, способные восстанавливать золото(III). В первую очередь это относится к метионину и его производным.

Метионин (HMet) представляет собой аминокислоту, содержащую тиоэфирную группу. Он входит в состав большинства белков и ферментов в организме человека и является вероятной мишенью для ионов металлов *in vivo*. Поэтому изучение взаимодействия HMet с комплексами золота актуально с точки зрения бионеорганической химии.

Цель настоящей работы — исследование взаимодействия между комплексами золота(III) и метионином. Выбор комплексов обусловлен их использованием в биологических исследованиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный раствор $HAuCl_4$ готовили растворением металлического золота (99.9%) в царской водке с последующим многократным упариванием с соляной кислотой, а затем с водой. Кроме того, в работе использовали соляную кислоту (фиксанал), фосфатный буфер с рН 6.86 (фиксанал); L-метионин (HMet, Π ah Θ ko, Poccus, >98%); <math>L-глутатион восстановленный (GSH, AO "Bектон", Poccus, >98%); Poccus, >98%; Pocc

Растворы метионина и глутатиона готовили непосредственно перед экспериментами из сухих реактивов. Исходный фосфатный буфер (рН 6.86) доводили до рН 7.4 добавлением щелочи; рН 2.0 создавали при помощи HCl.

Комплекс с бипиридилом Au(bipy)Cl $_2^+$ получали в растворе согласно [10]. Комплекс Au(bipy)(OH) $_2^+$ в растворе получали из Au(bipy) Cl $_2^+$ замещением 2Cl $_1^-$ на 2OH $_1^-$ после выдерживания в среде фосфатного буфера с рН 7.4 не менее 1 ч. Комплекс золота(III) с этилендиамином [Au(en) $_2$]Cl $_3$ получали аналогично [11]. Комплекс золота(III) [Au(C $_9$ H $_{19}$ N $_4$)](ClO $_4$) $_2$ (N,N'-бис-(2-аминоэтил)-2,4-пентандииминатозолота(III) бис-перхлорат) получали согласно [12].

Спектры поглощения записывали на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ "Спектр") в диапазоне длин волн 220-400 нм, l=1 см.

К раствору, содержащему комплекс золота(III), 0.2 М NaCl, а также буфер (0.01 М) или HCl (0.01 М), добавляли рассчитанный объем метионина, быстро перемешивали и начинали сканирование спектров через определенные промежутки времени. Мертвое время составляло 5-10 с. В большинстве случаев $C_{\rm Au}=1.0\times 10^{-4}$ моль/л, соотношение $C_{\rm RS}/C_{\rm Au}=0.6-5.0$. Для предотвращения быстрого спонтанного диспропорционирования:

$$3AuCl_{2}^{-} = 2Au^{0} + AuCl_{4}^{-} + 2Cl^{-}$$

помимо добавки NaCl (0.2 M) мы не использовали $C_{Au} > 10^{-3}$ моль/л, pH < 2. В этих условиях появление следов золота(0) не наблюдалось в течение 6 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нейтральный L-метионин (HMet) существует в водном растворе в виде цвиттер-иона $^{-}OOC-$ СН(NH $_3^+$)-(СН $_2$) $_2$ -S-CH $_3$ с протонированной аминогруппой и депротонированной -COO $^{-}$ -группой. Константа протонирования аминогруппы (Met $^-$ + H $^+$ = HMet 0) равна $\lg K_{\rm H} = 9.00$ (I = 0.2 M (NaCl)) [13]. Константа протонирования -COO $^{-}$ -группы мала и может иметь значение только в сильнокислой области. Для равновесий замещения Cl $^-$ на Met $^-$ в комплексе золота(I)

AuCl₂⁻ + *i* Met⁻ =
= AuCl_{2-*i*}Met_{*i*}⁻ + *i* Cl⁻,
$$\beta_i$$
, (*i* = 1, 2) (1)

величины констант равны: $lg\beta_1 = 3.8$, $lg\beta_2 = 5.4$ [13], т.е. комплексы золота(I) с Met⁻ гораздо менее устойчивы по сравнению с тиолатными комплексами [14]. Способ координации метионина

к золоту(I) (через амино- или тиоэфирную группу -S-) достоверно неизвестен. В работе [15] на основании данных ЯМР авторы полагают, что метионин координирован к золоту(I) через атом серы. Однако из данных работы [13] следует, что более вероятна координация через атом азота аминогруппы.

Имеющиеся в литературе данные [15–19] по взаимодействию комплексов золота(III) с метионином и его дипептидами относятся к AuCl₄и AuenCl₂⁺. В работах [16–18] показано, что редокс-процесс включает две стадии: быстрое замещение одного хлорида на один остаток метионина и дальнейшее внутрисферное окисление метионина с одновременным восстановлением золота(III) до золота(I). Скорость восстановления имеет общий второй порядок, т.е. наблюдается полная аналогия с процессами взаимодействия AuCl₄ с органическими сульфидами [20, 21]. Кинетика процессов сильно зависит от вида комплексов. Так, для AuenCl₂+ скорость в 200 раз ниже, чем для $AuCl_{_{A}}^{-}$ в таких же условиях (рН 2) [18]. Во всех указанных работах отмечено диспропорционирование золота(I), ведущее к выделению Au⁰, что обусловлено низкой устойчивостью образующегося в результате восстановления комплекса золота(I) с метионином. С цианидным комплексом золота(III) Au(CN), метионин вообще не взаимодействует [22].

Метионин обычно окисляется до сульфоксида $^{-}OOC-CH(NH_3^+)-(CH_2)_2-S(O)-CH_3$ [18, 19, 23]. Взаимное превращение остатков НМеt и его сульфоксида (MetO) в белках играет значительную роль в различных биологических процессах: защите от окислительного стресса, регуляции активности, деградации белков и развитии ряда заболеваний [24].

Взаимодействие AuCl₄ с **HMet.** На рис. 1 показано изменение спектра $\mathrm{AuCl_4}^-$ во времени при добавлении метионина (рН 2) для двух соотношений $C_{\mathrm{Met}}/C_{\mathrm{Au}}$.

Изменение УФ-спектра на начальном этапе по сравнению со спектром $\mathrm{AuCl_4}^-$ вызвано быстрым замещением $\mathrm{Cl^-}$ на НМеt. При росте соотношения $C_{\mathrm{HMet}}/C_{\mathrm{Au}}$ оно становится более резким. Изменения спектра во времени при $C_{\mathrm{HMet}}/C_{\mathrm{Au}}=0.6$ качественно совпадают с данными работ [15, 17]. Несмотря на довольно быстрое в данном случае протекание редокс-процесса, в аналогичных условиях реакции с тиолатами [8] заканчиваются намного быстрее (за секунды).

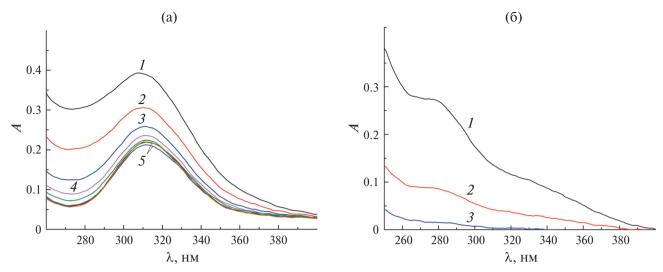


Рис. 1. Изменение во времени УФ-спектра раствора при взаимодействии $\mathrm{AuCl_4}^-$ с метионином ($C_{\mathrm{Au}}=1.0\times10^{-4}$ моль/л, рН 2, l=1 см): а $-C_{\mathrm{HMet}}=6.0\times10^{-5}$ моль/л, время после смешения $\tau=6$ с (I), 30 с (I), 1 мин (I), 1 мин 30 с (I), 2—30 мин (I); 6 $-C_{\mathrm{HMet}}=5.0\times10^{-4}$ моль/л, время после смешения I0 с (I1), 30 с (I2), 1 мин (I3)

Отметим, что при $C_{\rm HMet}/C_{\rm Au}=0.6$ уже через 2.5—3 мин процесс практически прекращается. УФ-спектр раствора точно соответствует спектру ${\rm AuCl_4}^-$ в количестве 40 % от исходной концентрации $C_{\rm Au}$ (A=0.22 при $\lambda=314$ нм, $\epsilon=5600~{\rm M}^{-1}~{\rm cm}^{-1}$), т.е. несмотря на высокий редокс-потенциал золота(III) (${\rm AuCl_4}^-+2\bar{\rm e}=$

 $= \mathrm{AuCl_2}^- + 2\mathrm{Cl}^-, E^0 = 0.93 \mathrm{~B}),$ метионин отдает только два электрона и окисляется до сульфоксила.

Взаимодействие Au(bipy) Cl_2^+ **c HMet.** На рис. 2 показано изменение УФ-спектра раствора $Au(bipy)Cl_3^+$ под действием HMet (0.6/1)

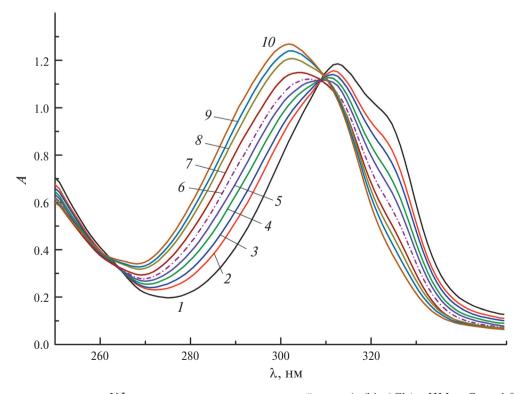


Рис. 2. Изменение во времени УФ-спектра раствора при взаимодействии Au(bipy)Cl₂+ c HMet. $C_{\rm Au}=1.0\times10^{-4}$ моль/л, $C_{\rm HMet}=6.0\times10^{-5}$ моль/л; $\tau=5$ c (*I*), 10 (*2*), 20 (*3*), 40 (*4*), 60 (*5*), 76 (*6*), 109 (*7*), 143 (*8*), 174 (*9*), 230 мин (*10*); pH 2.0, l=1 см

при $C_{\text{Au}}=1.0\times 10^{-4}$ моль/л. Происходит постепенное смещение максимума спектра комплекса в сторону свободного лиганда (Hbipy⁺), что свидетельствует о его высвобождении и, следовательно, восстановлении золота(III) до золота(I). Образование комплексов золота(I) с bipy нехарактерно.

В целом процесс намного более медленный, чем в случае $AuCl_4^-$: величина $\tau_{1/2}$ составляет $\sim\!80$ мин, в то время как для $AuCl_4^-$ она меньше 1 мин. Этот результат совпадает с наблюдением, сделанным в работе [18]: введение в молекулу комплекса бидентатного лиганда резко снижает скорость редокс-процесса несмотря на то, что возможность замещения ионов Cl^- на метионин сохраняется.

В таких же условиях восстановление комплекса $Au(bipy)Cl_2^+$ под действием глутатиона протекает быстрее, чем за 15 с [10].

Взаимодействие Au(bipy)(OH)₂+с HMet. В физиологических условиях (pH 7.4, $C_{\text{NaCl}} = 0.16$ моль/л) основной формой бипиридильного комплекса золота(III) является Au(bipy)(OH)₂+ [10].

На рис. 3 показано изменение УФ-спектра раствора Au(bipy)(OH)_2^+ под действием HMet (0.6/1) при $C_{\text{Au}} = 1.0 \times 10^{-4}$ моль/л. Наблю-

дается постепенное уменьшение полосы поглощения комплекса в области 310—320 нм. Одновременно происходит увеличение *A* в области 280 нм. Это свидетельствует о восстановлении золота(III) до золота(I) и высвобождении бипирилила из состава комплекса.

Уравнение процесса можно представить в виде:

$$Au(bipy)(OH)_2^+ + R-S-CH_3^- + 2CI^- =$$

= $AuCl_2^- + R-S(O)-CH_3^- + bipy + H_2O$, (2)

где $R = {}^{-}OOC - CH(NH_3^+) - (CH_2)_2 - .$ Значительных различий в скорости по сравнению с хлоридным комплексом $Au(bipy)Cl_2^+$ при pH 2.0 нами не выявлено.

Взаимодействие Au(en)₂* **с HMet.** Из-за способности к депротонированию [11] комплекс $\operatorname{Au(en)}_{2}^{3+}$ при рН 7.4 в присутствии 0.2 M NaCl существует в виде смеси $\operatorname{Au(en)}_{2}^{3+}$ + $\operatorname{Auen(en-H)}_{2}^{2+}$. Эту систему будем обозначать как $\operatorname{Au(en)}_{2}^{3+}$.

На рис. 4 показаны спектры $\mathrm{Au(en)}_2^*$ при добавлении метионина (рН 7.4, фосфатный буфер). Несмотря на высокое соотношение $C_{\mathrm{Met}}/C_{\mathrm{Au}}$, равное 5, УФ-спектр раствора во времени совершенно не изменяется, т.е. процесс если и идет, то крайне медленно. После добавле-

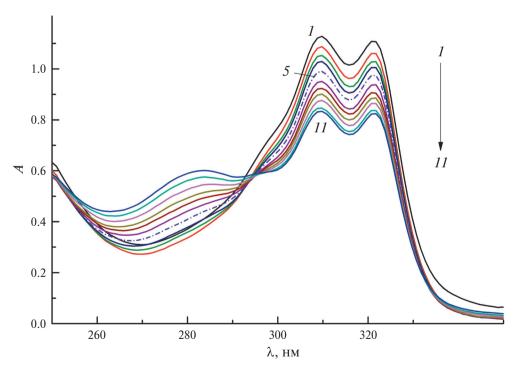


Рис. 3. Изменение во времени УФ-спектра раствора при взаимодействии Au(bipy)(OH) $_2^+$ с HMet. $C_{\rm Au}=1.0\times10^{-4}$ моль/л, $C_{\rm HMet}=6.0\times10^{-5}$ моль/л; $\tau=5$ с (1), 1 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5), 30 (6), 40 (7), 50 (8), 60 (9), 70 (10), 80 мин (11); pH 7.4, l=1 см

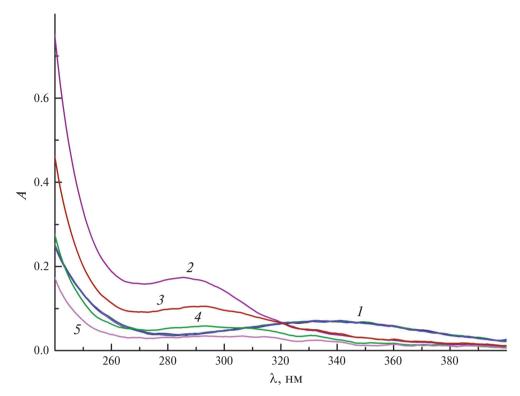


Рис. 4. Изменение во времени УФ-спектра раствора при взаимодействии $\mathrm{Au(en)_2}^*$ с HMet. $C_{\mathrm{Au}}=1.0\times10^{-4}$ моль/л, $C_{\mathrm{HMet}}=5.0\times10^{-4}$ моль/л; $\tau=7$ с -20 мин (I); pH 7.4, I=1 см. Добавление к раствору HCl до $C_{\mathrm{HCl}}=1.6$ моль/л, $\tau=8$ с (2), 5 (3), 10 (4), 15 мин (5)

ния к раствору HCl до $C_{\rm HCl}=1.6$ моль/л происходит быстрое замещение ${\rm Au(en)_2}^*+2{\rm H}^++2{\rm Cl}^-=$ = ${\rm Au(en)Cl_2}^++{\rm enH_2}^{2+}$. Образующийся комплекс ${\rm Au(en)Cl_2}^+$ реагирует с метионином быстрее, что согласуется с данными [18, 19]. Таким образом, метионин, в отличие от тиолатов [8], вероятно, не способен заместить бидентатный лиганд еп в ${\rm Au(en)_2}^{3+}$.

Взаимодействие Au($C_9H_{19}N_4$)²⁺ с HMet и GSH. Эксперименты по изучению взаимодействия метионина с комплексом золота(III) Au($C_9H_{19}N_4$)²⁺

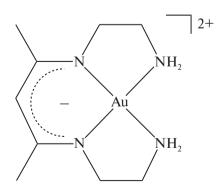


Рис. 5. Строение комплекса $Au(C_9H_{19}N_4)^{2+}$

(рис. 5) с тетрадентатным лигандом показали, что даже при соотношении $C_{\rm HMet}/C_{\rm Au}=10$ (рН 7.4) в течение 1 ч никаких признаков реакции не наблюдалось. Однако при взаимодействии с глутатионом (GSH) процесс идет достаточно быстро: в условиях, указанных на рис. 6, за 45 мин 66% золота(III) восстанавливается до золота(I).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хотя метионин действительно взаимодействует с некоторыми комплексами золота(III), процессы протекают гораздо медленнее, чем под действием тиолов. Хорошо известно, что редокс-процессы с участием комплексов протекают в две ступени: замещение лиганда на нуклеофил и далее внутрисферный редокспроцесс. По данным [23], константы скорости замешения лигандов в нескольких комплексах золота(III) на остаток метионина или же на тиол различаются не очень сильно. Про механизмы внутрисферных редокс-процессов известно мало, но если обращаться к взаимодействию с обычными окислителями, то механизм окисления тиолов и тиоэфиров сильно различается. Для тиолов (при их избытке) это чаще всего об-

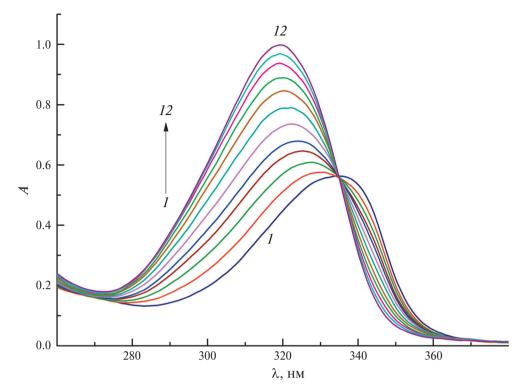


Рис. 6. Изменение во времени УФ-спектра раствора при взаимодействии $Au(C_9H_{19}N_4)^{2+}$ с GSH. $C_{Au}=5.2\times10^{-5}$ моль/л, $C_{GSH}=1.0\times10^{-3}$ моль/л; $\tau=8$ с (*I*), 5 (*2*), 15 (*3*), 25 (*4*), 35 (*5*), 45 (*6*), 55 (*7*), 70 (*8*), 90 (*9*), 115 (*10*), 140 (*11*), 230 мин (*12*); рН 7.4, I=1 см

разование дисульфидов, для тиоэфиров процесс сводится к переносу кислорода. Таким образом, возможная причина уменьшения скорости реакций комплексов золота(III) с метионином по сравнению с взаимодействием с тиолами состоит в очень разных механизмах редокс-процессов. Кроме того, золото(I) не образует высокоустойчивых комплексов с метионином. Таким образом, при соизмеримых концентрациях метионина и тиолов в физиологических условиях, основной путь превращения комплексов золота(III) будет состоять в восстановлении золота(III) тиолом и образовании высокоустойчивых тиолатных комплексов золота(I). Влияние взаимодействия с метионином будет гораздо меньше.

По мере увеличения дентатности лигандов в комплексе золота(III) скорость реакций с метионином сильно падает. Например, при переходе от $\mathrm{AuCl_4}^-$ к $\mathrm{AuenCl_2}^+$ скорость падает в сотни раз, хотя доступные для замещения ионы хлора сохраняются. Комплексы золота(III) $\mathrm{Au(en)_2}^*$ и $\mathrm{Au(C_9H_{19}N_4)^{2+}}$, в которых лиганды координированы только через атомы азота, с метионином вовсе не реагируют. Хотя, как показали допол-

нительные эксперименты, оба комплекса взаимодействуют с GSH.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700315-2).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Casini A., Kelter G., Gabbiani C. et al. // J. Biol. Inorg. Chem. 2009. V. 14. P. 1139. https://doi.org/10.1007/s00775-009-0558-9
- Brown D.H., Smith W.E. // Chem. Soc. Rev. 1980.
 V. 9. P. 217. https://doi.org/10.1039/CS9800900217
- 3. *Fricker S.P.* // Gold Bull. 1996. V. 29. P. 53. https://doi.org/10.1007/BF03215464
- 4. Gorini G., Magherini F., Fiaschi T. et al. // Biomedicines. 2021. V. 9. P. 871. https://doi.org/10.3390/biomedicines9080871

- Tong K.-C., Hu D., Wan P.-K. et al. // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 587207. https://doi: 10.3389/fchem.2020.587207
- Gabbiani C., Casini A., Messori L. // Gold Bull. 2007.
 V. 40. P. 73. https://doi.org/10.1007/BF03215296
- 7. *Glišić B.D., Rychlewska U., Djuran M.I.* // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 6887. https://doi.org/10.1039/C2DT30169E
- 8. *Mironov I.V., Kharlamova V.Yu.* // ChemistrySelect. 2023. V. 8. P. e202301337. https://doi.org/10.1002/slct.202301337
- 9. *Миронов И.В., Харламова В.Ю.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 10. С. 1495. https://doi.org/10.31857/S0044457X23600639
- 10. *Миронов И.В., Харламова В.Ю., Ху Ц.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 3. С. 342. https://doi.org/10.31857/S0044457X22601651
- Block B.P., Bailar J.C. // J.Am. Chem. Soc. 1951.
 V. 73. P. 4722.
 https://doi.org/10.1021/ja01154a071
- 12. Brawner S.A., Lin I.J.B., Kim J.-H., Everett Jr.G.W. // Inorg. Chem. 1978. V. 17. P. 1304. https://doi.org/10.1021/ic50183a040
- 13. *Миронов И.В., Харламова В.Ю.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 12. С. 1672. https://doi.org/10.7868/S0044457X17120182
- 14. *Миронов И.В., Харламова В.Ю.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 7. С. 1014. https://doi.org/10.7868/S0044457X17070157

- 15. *Vujačić A.V., Savić J.Z., Sovilj S.P. et al.* // Polyhedron. 2009. V. 28. P. 593. https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.11.045
- 16. *Glišić B.D., Rajković S., Stanić Z.D., Djuran M.I.* // Gold Bull. 2011. V. 44. P. 91. https://doi.org/10.1007/s13404-011-0014-9
- 17. Bordignon E., Cattalini L., Natile G., Scatturin A. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973. P. 878. https://doi.org/10.1039/C39730000878
- 18. *Glišić B.D., Djuran M.I., Stanić Z.D., Rajković S. //* Gold Bull. 2014. V. 47. P. 33. https://doi.org/10.1007/s13404-013-0108-7
- Al-Maythalony B.A., Wazeer M.I.M., Isab A.A., Ahmad S. // Spectroscopy. 2010. V. 24. P. 567. https://doi.org/10.3233/SPE-2010-0478
- 20. *Ericson A., Elding L.I., Elmroth S.K.C.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1997. P. 1159. https://doi.org/10.1039/A608001D
- 21. Annibale G., Canovese L., Cattalini L., Natile G. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1980. P. 1017. https://doi.org/10.1039/DT9800001017
- 22. Al-Maythalony B.A., Wazeer M.I.M., Isab A.A. // Inorg. Chim. Acta. 2010. V. 363. P. 3244. https://doi.org/10.1016/j.ica.2010.06.001
- 23. *Durović M.D.*, *Bugarčić Ž.D.*, *Heinemann F.W.*, *Eldik R.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 3911. https://doi.org/10.1039/C3DT53140F
- 24. *Stadtman E.R, Moskovitz J., Levine R.L.* // Antioxid. Redox Signal. 2003. V. 5. P. 577. https://doi.org/10.1089/152308603770310239

ON THE INTERACTION OF GOLD(III) COMPLEXES WITH METHIONINE

V. Yu. Kharlamova^{a,*}, I. V. Mironov^a

^aNikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: kharlamova@niic.nsc.ru

The interaction of gold(III) complexes AuCl_4^- , $\text{Au}(\text{bipy})\text{Cl}_2^+$, $\text{Au}(\text{en})_3^{3+}$ and $\text{Au}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_4)^{2+}$ with methionine (HMet) in an aqueous solution (pH 2.0 μ 7.4; I=0.2 M (NaCl), $C_{\text{Au}}=(5-10)\times 10^{-5}$ M, $C_{\text{HMet}}<(6-50)\times 10^{-5}$ M) at 25°C was studied. Methionine reduces gold(III) to gold(I), but the processes proceed much more slowly (hundreds of times) than under the action of thiols. As the density of ligands in the gold(III) complex increases, the rate of reactions with HMet decreases significantly.

Keywords: gold(III) compounds, redox processes, methionine, glutathione