

Ispitivanje reakcije kompleksa $[\text{AuCl}_4]^-$ sa aminokiselinama L-metioninom, L-cisteinom, S-karboksimetil-L-cisteinom i glutationom

Reakcija kompleksa $[\text{AuCl}_4]^-$ sa –S-donorskim ligandima: L-metioninom, L-cisteinom, S-karboksimetil-L-cisteinom i glutationom ispitana je u zavisnosti od pH vrednosti i koncentracije Cl^- jona u rastvoru. Ovaj proces se sastoji od dve uzastopne reakcije. U prvoj, brznoj reakciji, dolazi do supstitucije Cl^- liganda aminokiselinom. Druga, sporija reakcija, je redukcija Au(III) do Au(I), uz obrazovanje odgovarajućeg sulfoksida. Brzina redukcije zavisi od vrste aminokiseline. Redukcija je brža sa aminokiselinama koje imaju –SH nego sa onima koje imaju –S-grupu. Brzina redukcije raste sa porastom koncentracije hlorida u rastvoru.

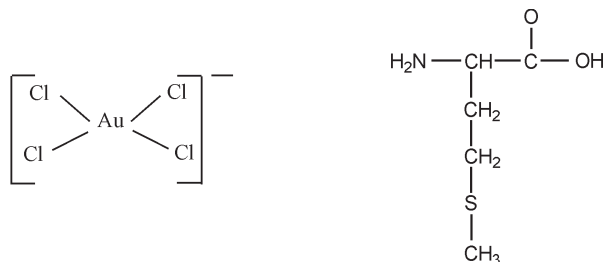
Uvod

Poznato je da Au(III) ima izrazite oksidacione osobine i da se koristi za oksidaciju velikog broja jedinjenja, od kojih su sa biohemijskog aspekta, zbog potencijalne primene kompleksa zlata kao antitumornih lekova, najinteresantnije amino-kiseline, peptidi i enzimi (Gabbiani 2007; Isab 1977; Ivanova 2004). Au(III) oksiduje sumpor-donorske ligande, amino-kiseline i peptide u bočnom lancu enzima. Reakcija najčešće ide do sulfoksida, pri čemu se Au(III) redukuje do Au(I) (Bordignon 1973). Iako u literaturi ima podataka o ovim reakcijama, njihov mehanizam, koji uključuje i poznavanje zavisnosti reakcije od pH sredine i koncentracije Cl^- u najvećem broju slučajeva nije detaljnije istražen (Annibale 1980; Zou 1999; Cuadrado 2000). Postoje podaci u literaturi o redukciji Au(III) metioninom do sulfoksida (Natile 1976; Bordignon 1973). Najnoviji rezultati pokazali su da se reakcija između Au(III) i amino kiseline L-metionina odigrava u dva stepena (Milošević 2007). Prvi stepen reakcije je proces supstitucije hloridnog liganda L-metioninom, a drugi stepen je proces redukcije Au(III) do Au(I). Slični rezultati su dobijeni za redukciju zlata sa dialkil sulfidima (Annibale 1980), gde su krajnji proizvodi Au(I), sulfoksidi i koloidno zlato.

*Rada Jeremić (1990),
Priboj, Moše Pijade
2/4, učenica 3.
razreda Gimnazije u
Priboju*

*MENTOR:
Sofija Sovilj*

L-metionin je jedna od esencijalnih amino kiselina, koja u svojoj strukturi sadrži tioetarsku grupu. Na slici 1 su prikazane strukture kompleksnog tetrahloroauratnog anjona i metionina. Kompleks Au(III) je kvadratno-planaran sa 4 hloro liganda, a L-metionin je ligand koji ima slobodne elektronske parove na sumporu iz tioetarske grupe preko kojih učestvuje u reakciji supstitucije hloridnih jona u tetrahloroauratnom kompleksu.



Slika 1.
Struktura tetrahloroauratnog(III) jona i L-metionina

Figure 1.
Structures of $[AuCl_4]^-$ and L-methionine

U reakciji tetrahloroauratne(III) kiseline i metionina Au(III) se redukuje do Au(I), a metionin se oksiduje do metionin sulfoksida (Milošević 2007).

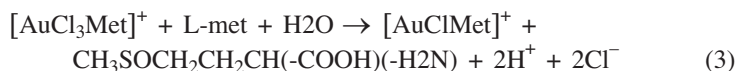
Prvi reakcioni korak, građenje kompleksa, pri čemu L-metionin supstituiše Cl^- iz koordinacione sfere Au(III), veoma je brz i obično se ne može pratiti konvencionalnim spektrofotometrijskim, a ni drugim tehnikama:



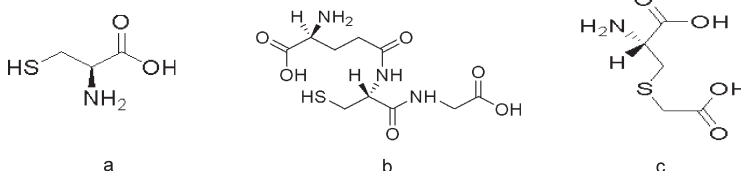
Nakon građenja kompleksa Au(III) sa metioninom sledi drugi, sporiji proces, proces oksidoredukcije kompleksa $[AuCl_3Met]^+$, koji je prikazan sledećim reakcijama (Milošević 2007):



U višku metionina, drugi molekul metionina napada Au(III) kompleks, redukujući ga do Au(I). U ovom reakcionom procesu L-metionin se oksiduje do sulfoksida:



Amino kiseline L-cistein (slika 2a), S-karboksimetil-L-cistein (slika 2c), i tripeptid glutation (slika 2b), takođe u svojoj strukturi sadrže tiolnu ili tioetarsku grupu, koja pokazuje visok afinitet za reakciju sa Au(III).



Slika 2.
a) struktura L-cisteina
b) struktura glutationa
c) struktura S-karboksimetil-L-cisteina

Figure 2.
a) Structure of L-cysteine
b) Structure of glutathione
c) Structure of S-carboximethyl-L-cysteine

Cilj rada je ispitivanje reakcija L-metionina, L-cisteina, S-karboksimetil-L-cisteina i glutationa sa $[\text{AuCl}_4]^-$. Ispitana je zavisnost brzine redukcije $[\text{AuCl}_4]^-$ od vrste amino-kiseline, pH sredine i koncentracije hloridnog jona.

Eksperimentalni deo

Tokom eksperimenta korišćeni su rastvori $[\text{AuCl}_4]^-$, L-metionina, L-cisteina, S-karboksimetil-L-cisteina i glutationa. Rastvori $[\text{AuCl}_4]^-$ su pravljeni iz osnovnog rastvora 1.12×10^{-2} M, koji je dobijen rastvaranjem 0.9223 g $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ u 200 mL 0.1 M HClO_4 . Rastvori L-metionina, L-cisteina, S-karboksimetil-L-cisteina i glutationa pravljeni su iz osnovnog rastvora koncentracije 10^{-2} M koji je dobijen rastvaranjem u vodi.

Da bi se ispitala reakcija kompleksa $[\text{AuCl}_4]^-$ sa amino kiselinama, snimljeni su apsorpcioni spektri (spekrofotometar Cintra 10. GBC Spectral. Melbourne) 5×10^{-5} M rastvora $[\text{AuCl}_4]^-$, amino kiselina, kao i rastvora gde je odnos koncentracija rastvora Au/Met (ili L-cisteina, GSH, S-karboksimetil-L-cisteina) = 1:10 u oblasti pH 1-5. Ovaj koncentracioni odnos je odabran da bi zadovoljio eksperimentalne uslove pseudo prvog reda reakcije u odnosu na ligand. Spektri su snimani odmah nakon pripremanja rastvora, u vremenskim intervalima od nekoliko sekundi, u oblasti talasnih dužina od 220 do 320 nm. Spektri su snimani tako što se u kivetu direktno odmeri 3 mL rastvora kompleksa $[\text{AuCl}_4]^-$ i 150 μL rastvora jedne od amino-kiselina tako da budu prisutni u kiveti u odgovarajućoj koncentraciji. Na osnovu dobijenih rezultata i analize apsorpcionih spektara određeno je da se na talasnim dužinama 225 i 310 nm prati proces redukcije. Ove talasne dužine su odabrane tako da je promena apsorbancije tokom reakcije najveća. Na odabranim talasnim dužinama snimljene su kinetičke krive, praćene promenom apsorbancije u zavisnosti od vremena. Da bi se odredila konstanta brzine redukcije Au(III) u obrazovanom kompleksu, na eksperimentalne podatke u višku liganda primenjena je jednačina koja karakteriše procese pseudo prvog reda u obliku

$$A_t = A_0 e^{-kt} \quad (4)$$

gde je:

A_t – apsorbancija u trenutku t ,

A_0 – apsorbancija u trenutku $t = 0$,

t – vreme,

k – konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda.

Logaritmovanjem jednačine (4) dobija se pravolinijska zavisnost čiji nagib predstavlja konstanta brzine reakcije (Schmidt 1982).

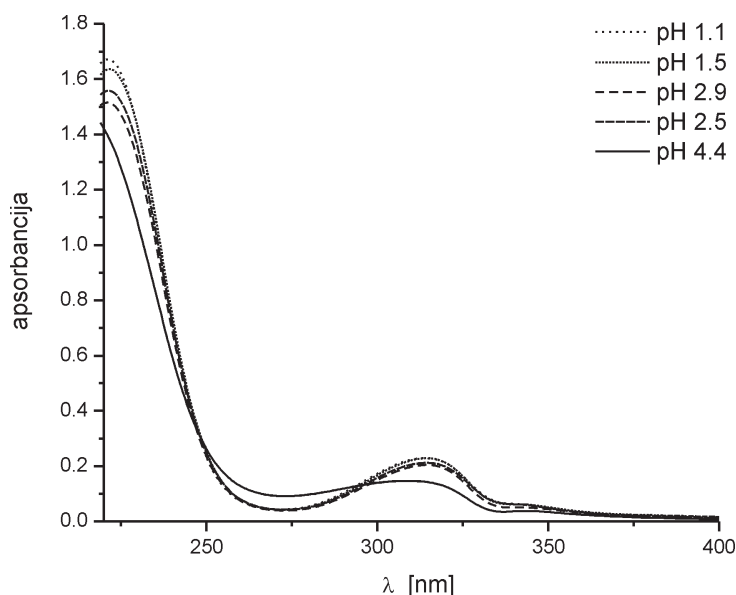
Rezultati i diskusija

Promene apsorpcionih spektara $[\text{AuCl}_4]^-$ u zavisnosti od vrste liganda

Poznato je da $[\text{AuCl}_4]^-$ podleže hidrolizi, koja zavisi od pH, koncentracije $[\text{AuCl}_4]^-$ i koncentracije Cl^- pri čemu dolazi do promene izgleda apsorpcionog spektra kompleksa (Vasić 2000). Zbog toga je prethodno bilo potrebno ispitati promenu apsorpcionih spektara 5×10^{-5} M $[\text{AuCl}_4]^-$ u zavisnosti od pH pri konstantnoj koncentraciji Cl^- . Odabrana je koncentracija 0.1 M Cl^- , zbog toga što prema literaturnim (*ibid.*) podacima pri ovoj koncentraciji ne bi trebalo da dođe do promene jonskog stanja $[\text{AuCl}_4]^-$.

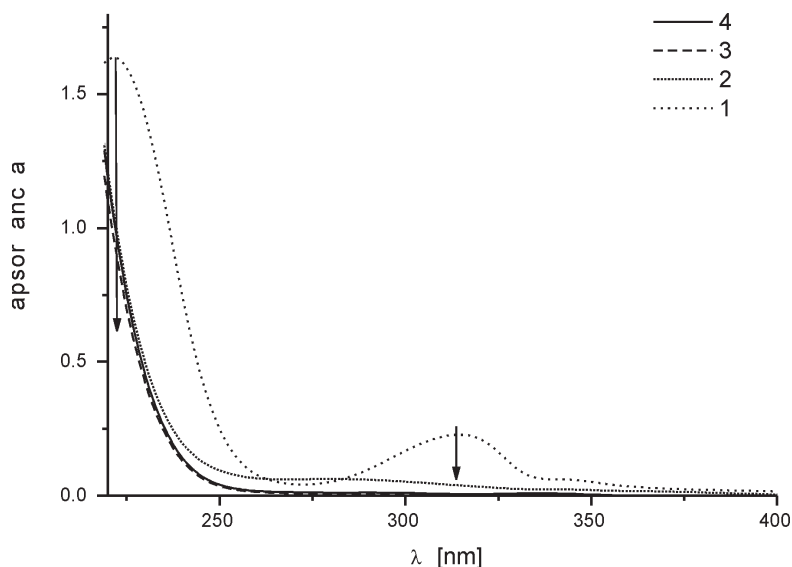
Apsorpcioni spektar kompleksa $[\text{AuCl}_4]^-$ ima 2 maksimuma, na 310 i 225 nm. Sa slike 3 se vidi da se apsorpcioni spektri na pH vrednostima od pH 1 do pH 3 malo razlikuju. Apsorpcioni spektar na pH 4.5 razlikuje se u odnosu na spektre na manjim pH vrednostima. To se može objasniti delimičnom hidrolizom kompleksa.

Iz dobijenih spektara može se zaključiti da se na svim praćenim pH vrednostima Au nalazi u obliku kompleksa $[\text{AuCl}_4]^-$ i da količina proizvoda koji je hidrolizovao nema uticaj na kinetička merenja u ispitivanoj reakciji u oblasti pH od pH 1 do pH 3.



Slika 3.
Apsorpcioni spektri 5×10^{-5} M $[\text{AuCl}_4]^-$ u zavisnosti od pH u rastvoru 0.1 M KCl

Figure 3.
Change of absorption spectra 5×10^{-5} M $[\text{AuCl}_4]^-$ as a function of pH in solution of 0.1 M KCl



Slika 4.
Promena apsorpcionih spektara u zavisnosti od vremena u rastvoru 5×10^{-5} M $[\text{AuCl}_4]^-$, 5×10^{-4} M L-metionina, $C_{\text{KCl}} = 0.1$ M na pH 1

Figure 4.
Change of absorption spectra of solution of 5×10^{-5} M $[\text{AuCl}_4]^-$ and 5×10^{-4} M L-methionine, $C_{\text{KCl}} = 0.1$ M at pH 1

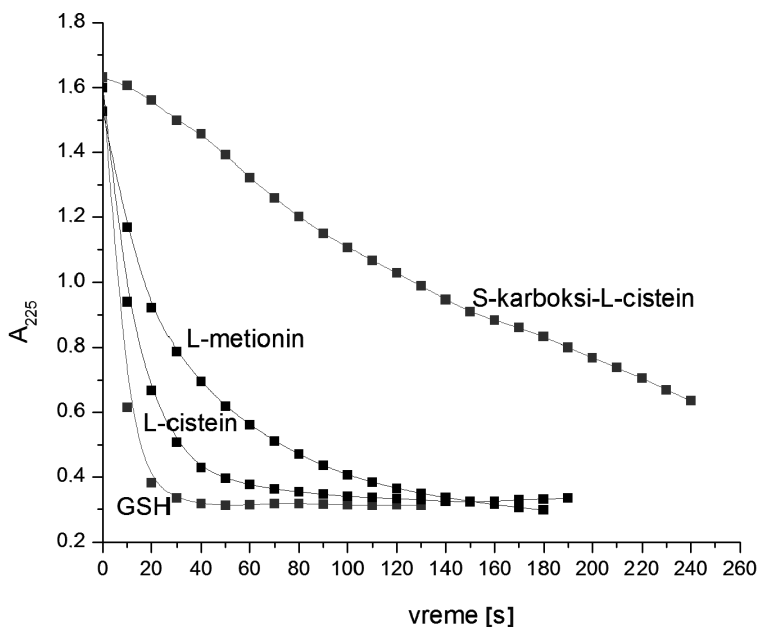
Na slici 4 prikazani su apsorpcioni spektri rastvora koji sadrži 5×10^{-5} M $[\text{AuCl}_4]^-$ i 5×10^{-4} M L-metionina na pH 1 snimljeni u vremenskim intervalima od 5 min. Slični rezultati dobijeni su za rastvore koji sadrže 5×10^{-5} M $[\text{AuCl}_4]^-$ i 5×10^{-4} M glutation; 5×10^{-5} M $[\text{AuCl}_4]^-$ i 5×10^{-4} M L-cistein; i 5×10^{-5} M $[\text{AuCl}_4]^-$ i 5×10^{-4} M S-karboksi-L-cistein. Sa slike 4 vidi se da tokom vremena dolazi do promene izgleda apsorpcionog spektra rastvora. ApSORBANCija na talasnim dužinama 250 i 310 nm opada, a na talasnoj dužini 275 nm raste, pa opada.

Iz dobijenih rezultata može se zaključiti da dolazi do reakcije $[\text{AuCl}_4]^-$ sa $-\text{SH}$ donorskim ligandima: L-metioninom, L-cisteinom, S-karboksimetil-L-cisteinom i glutationom. Slična promena apsorpcionog spektra u svim slučajevima ukazuje da postoje dva uzastopna procesa (Milošević 2007). Prvi proces, proces supstitucije, je veoma brz i odgovara porastu apSORBANCije na 275 nm, reakcija (1). Drugi proces je sporiji. To je proces redukcije Au (III) u Au (I) prema reakciji (2).

Zavisnost brzine reakcije od različitih liganda na pH 1

Na slici 5 prikazane su kinetičke krive redukcije $[\text{AuCl}_4]^-$ u zavisnosti od liganda na pH 1.0 u prisustvu 0.1 M KCl. Kinetika je praćena na talasnim dužinama određenim iz spektralnih promena na slikama 4–7.

Opadanje apSORBANCije na talasnoj dužini 225 nm, (Milošević 2007) odgovara procesu redukcije Au (III) do Au (I) u višku aminokiseline. Kinetičke krive imaju oblik zavisnosti pseudo prvog reda, koje su opisane jednačinom (4). Logaritmovanjem kinetičkih krivih dobijene su prave iz



Slika 5.
Kinetičke krive
redukcije $[\text{AuCl}_4]^-$ u
zavisnosti od liganda
na pH 1.0 u prisustvu
0.1 M KCl

Figure 5.
Kinetic curves of
reduction $[\text{AuCl}_4]^-$ in
dependence of the
ligands at pH 1 at
presence of 0.1 M KCl

čijeg su nagiba određene konstante brzine reakcije. Sa slike 5 se vidi da brzina reakcije redukcije zavisi od vrste liganda. Konstante brzine dobijene iz kinetičkih krivih date su u tabeli 1.

Tabela 1. Konstante brzine redukcije Au(III) različitim ligandima

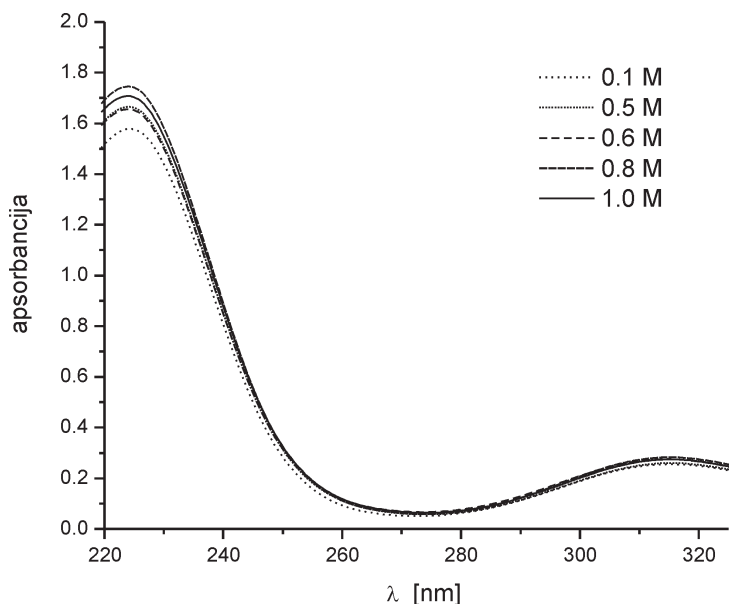
	ligand	k [s^{-1}]
1	L-Metionin	0.020
2	Glutation	0.122
3	L-Cistein	0.052
4	S-karboksimetil-L-cistein	0.0040

Iz dobijenih rezultata vidi se da je reakcija redukcije najbrža sa glutatonom, sporija sa metioninom i cisteinom, a najsporija sa S-karboksimetil-L-cisteinom. Može se zaključiti da je reakcija sporija za one aminokiseline koje sadrže $-\text{S}$ -grupu, a brža za one koje sadrže $-\text{SH}$ grupu. To je u skladu sa pretpostavkom da se redukcija Au (III) dešava na račun oksidacije viška liganda do sulfoksida: što su supstituenti na atomu sumpora elektronegativniji (elektronegativnost C je veća od elektronegativnosti H atoma), teže je izvršiti oksidaciju S-atoma.

Takođe, može se uočiti da je reakcija brža sa glutatonom, nego sa L-cisteinom, iako oba molekula imaju $-\text{SH}$ grupu. To je u skladu sa dosadašnjim rezultatima (Milošević 2007): brzina redukcije je veća ukoliko supstituent vezan za $-\text{SH}$ grupu ima više C-atoma.

Uticaj koncentracije KCl na brzinu reakcije

Uticaj koncentracije Cl^- na brzinu reakcije ispitivan je na pH 1 i pH 3. Kao što je već ranije naglašeno, koncentracija $[\text{AuCl}_4]^-$ kompleksa zavisi od pH i koncentracije Cl^- (Vasić 2000). Zbog toga je bilo potrebno snimiti apsorpcione spektre $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ $[\text{AuCl}_4]^-$ na pH 1 i pH 3 pri različitim koncentracijama KCl, da se vidi da li se u rastvoru održava konstantna koncentracija kompleksa $[\text{AuCl}_4]^-$. Ovi rezultati, za pH 3, prikazani su na slici 6. Slični rezultati dobijeni su na pH 1.



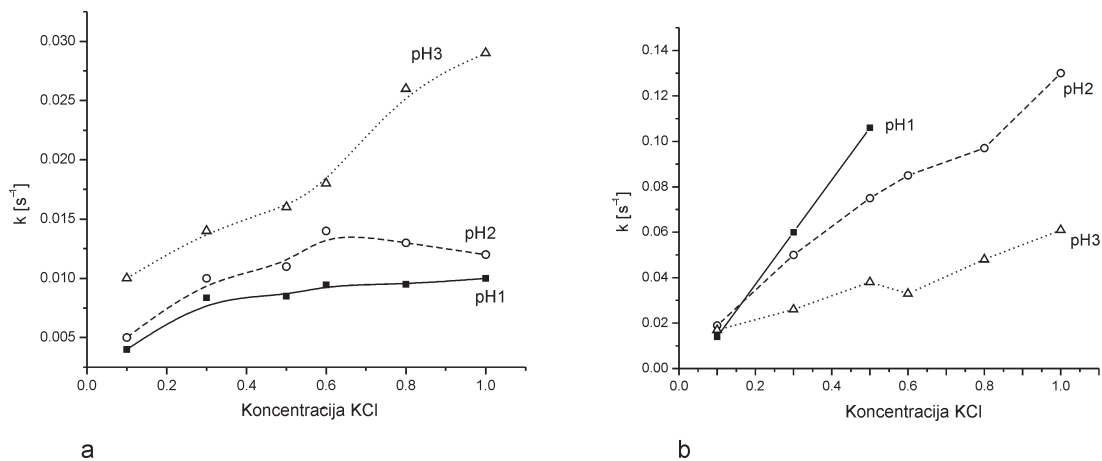
Slika 6.
Apsorpcioni spektar $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ $[\text{AuCl}_4]^-$ u zavisnosti od koncentracije KCl

Figure 6.
Absorption spectra $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ $[\text{AuCl}_4]^-$ vs concentration of KCl

Rezultati pokazuju da postoje male razlike u intenzitetu apsorpcije na 225 i 315 nm, iako se položaj maksimuma apsorpcionih traka karakterističnih za $[\text{AuCl}_4]^-$ ne menja. Apsorpcioni spektri rastvora Au (III) zavise od koncentracije hlorida na pH 1, a male promene na pH 3, se mogu tumačiti promenom jonske jačine (engl. ionic strength) zbog promene koncentracije KCl, ali i pojavljivanjem malog procenta $[\text{AuCl}_3\text{OH}]^-$. Maksimumi na 275 i 310 nm su uočljivi što znači da na ovim pH nije došlo do redukcije Au viškom hlorida.

Uticaj Cl^- na brzinu redukcije ispitivan je na pH 1 i pH 3, u opsegu koncentracija Cl^- od 0.1 do 1 M za sve ligande. Rezultati su prikazani na slici 7.

Na slici 7 vidi se da pri povećanju koncentracije hlorida dolazi do povećanja brzine redukcije Au (III) sa L-metioninom i S-karboksimetil-L-cisteinom. Slični rezultati kao za S-karboksimetil-L-cistein dobijeni su i za L-cistein i glutation. Uticaj koncentracije Cl^- jona značajan je u slučaju



Slika 7. Zavisnost konstante brzine reakcije za S-karboksimetil-L-cistein (a) i L-metionin (b), od koncentracije KCl na pH 1, pH 2 i pH 3

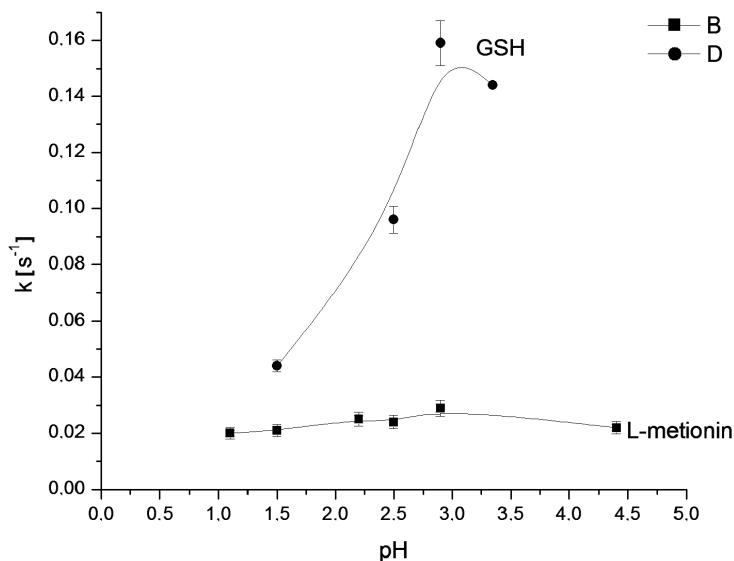
Figure 7. Reaction rate constant $[AuCl_4]^-$ with S-carboxymethyl-L-cysteine and L-methionine vs concentration of KCl on pH 1, pH 2, pH 3

L-metionina, jer se sa slike vidi da brzina reakcije raste na svim pH. Porast brzine sa koncentracijom Cl^- potvrđuje da u ovom stupnju reakcije, koji pratimo opadanjem apsorbancije na 275 nm, ne dolazi do građenja helata (jer bi se pri tome oslobadali Cl^- joni). Rezultati potvrđuju i da ne dolazi do direktne redukcije Au (III) pomoću hlorida, jer bi u tom slučaju došlo do nestajanja maksimuma na 310 i 275 nm u početnom rastvoru Au (III). Au (III) ima maksimume na 310 i 275 nm, a Au (I) nema. Moguće objašnjenje porasta brzine redukcije sa koncentracijom Cl^- je da je redukcija složen proces i da se u nekom stepenu troše Cl^- joni.

Uticaj kiselosti na brzinu reakcije

Uticaj kiselosti na brzinu redukcije Au(III) sa L-metioninom i glutationom ispitan je u opsegu pH 1–5 pri koncentraciji 5×10^{-5} M Au(III) i 0.1 M KCl. Konstante brzine izračunate iz kinetičkih krivih u zavisnosti od pH (pH profil reakcije) prikazane su na slici 8. Slični rezultati dobijeni su i kod L-cisteina i S- karboksimetil-L-cisteina. Ovakva zavisnost je posledica elektrostatičkih interakcija, odnosno privlačenja jonskih vrsta u rastvoru usled njihovog naelektrisanja koje utiče na brzinu reakcije.

U oblasti pH od 1 do 3, zbog disocijacije $-COOH$ grupe (pK_a 2,2), povećava se negativno naelektrisanje na molekulima amino kiseline. Porast brzine reakcije redukcije Au(III) od pH 1 do pH 3 sa negativno naelektrisanim molekulima amino-kiseline najverovatniji je ako se Au (III) nalazi u pozitivno naelektrisanom kompleksu. Dobijena zavisnost može se



Slika 8.
Zavisnost konstante brzine reakcije $[\text{AuCl}_4]^-$ sa L-metioninom i glutationom (GSH) u zavisnosti od pH u prisustvu 0.1 M KCl

Figure 8.
Reaction rate constant $[\text{AuCl}_4]^-$ with L-methionine and glutathione vs pH at presence of 0.1 M KCl

objasniti time da kod svih amino-kiselina u prvom stepenu reakcije dolazi do supstitucije Cl^- liganda $-\text{SH}$ grupom, prema reakciji:



(X – Met, GSH, Cys, S-karboksi-L-cistein)

pri čemu dolazi do stvaranja pozitivno naelektrisanog kompleksa, koji dalje učestvuje u reakciji redukcije. Zbog elektrostatickog privlačenja između pozitivno naelektrisanog supstituisanog kompleksa i porasta negativnog naelektrisanja na molekulu amino kiseline, brzina redukcije se povećava. Ovaj rezultat potvrđuje da se redukcija Au (III) vrši drugim molekulom amino kiseline, koji se elektrostatički privlači sa $[\text{AuCl}_3\text{X}]^+$.

Opadanje brzine oksidacije na $\text{pH} > 4$ je posledica delimične hidrolize kompleksa $[\text{AuCl}_4]^-$, prema reakciji (2). Kod hidrolizovanog kompleksa supstitucija je otežana, jer je $-\text{OH}$ slabija odlazeća grupa od $-\text{Cl}$. Zato kompleks ne postaje pozitivno naelektrisan i ne privlači negativno naelektrisane aminokiseline.

Zaključak

$[\text{AuCl}_4]^-$ reaguje sa ligandima koji sadrže $-\text{S}$ -grupu: L-metioninom, L-cisteinom, S karboksimetil-L-cisteinom i glutationom. Ovaj proces se sastoji od dve uzastopne. U prvoj, brznoj reakciji, dolazi do supstitucije Cl^- liganda aminokiselinom. Druga, sporija reakcija, je redukcija Au(III) do Au(I), uz obrazovanje odgovarajućeg sulfoksida.

Brzina redukcije zavisi od vrste amino kiseline, pH i koncentracije hlorida u rastvoru.

Redukcija je brža sa amino kiselinama koje imaju –SH nego sa onima koje imaju –S-grupu. To je u skladu sa pretpostavkom da se redukcija Au (III) dešava na račun oksidacije viška liganda do sulfoksida: sto su supstituenti elektronegativniji, teže je izvršiti oksidaciju S-atoma. Brzina redukcije je veća ukoliko supstituent vezan za –SH grupu ima više C-atoma.

Brzina redukcije raste sa porastom koncentracije hlorida u rastvoru. Ovaj rezultat potvrđuje da u drugoj, sporijoj reakciji ne dolazi do stvaranja helatnog kompleksa, već samo do redukcije Au (III). Može se pretpostaviti da je redukcija složen proces koji se odvija u više stupnjeva i da u nekom stupnju učestvuju hloridni joni.

U oblasti pH 1-4.5 pH profil ima oblik zvona. U osnovi ovakve zavisnosti su elektrostatičke interakcije. Porast brzine reakcije u oblasti pH 1-3, kada raste negativano naelektrisanje amino-kiseline, potvrđuje da se Au(III) nalazi u obliku pozitivno naelektrisanog kompleksa, koji nastaje u toku prve reakcije supstitucije. Pad brzine reakcije na pH veće od 4 može se objasniti hidrolizom početnog kompleksa.

Literatura

- Annibale G., Canovesi L., Cattalini L., Natile G. 1980. Reduction of gold(III) to gold(I) by dialkyl sulphides. Evidence for an atom transfer redox process. *J. C. S. Dalton*, (1980): 1017-1022
- Bordignon E., Catalini L., Natile G., Scatturin A. 1973. Stereospecific oxidation of methionine to methionine sulphoxide by tetrachloroauric(III) acid. *J. C. S. Chem. Comm.*, (1973): 878-879
- Cuadrado J. A., Zhang W., Hang W., Majidi V., 2000. Speciation of gold(III)-histidine complex: a multiinstrumental approach. *J. Environ. Monit.*, (2000): 355-359
- Gabbiani C., Casini A., Messori L. 2007. Gold(III) compounds as anticancer drugs. *Gold Bulletin*, **40** (1): 73.
- Isab A. A., Sadler P. J. 1977. Reactions of gold(III) ions with ribonuclease A and methionine derivatives in aqueous solution. *Biochim. Biophys. Acta*, **492**: 322.
- Ivanova B. B., Mitewa M. 2004. Au(III) interaction with methionine- and histidine-containing peptides. *J. Coord. Chem.*, **57**: 217.
- Milošević N. 2007. Ispitivanje reakcije AuCl_4^- sa L-Metioninom. Diplomski rad, Hemijski fakultet, Beograd, mentor prof. S. Sovilj
- Schmid R., Sapunov V. N. Homogenous catalyzed reactions. U *Nan-Formal Kinetics*, Vol. 14, 1st ed (ur. H. F. Ebel). Verlag Chemie GmbH, Weinheim
- Natile G., Bordignon E., Cattalini L. 1976. Chloroauric acid as oxidant. Stereospecific oxidation of methionine to methionine sulfoxide. *Inorganic Chemistry*, **15**: 246.
- Vasić V., Premović S., Čakar M., Radak B., Milovanović G. 2000. Spectrophotometric investigations of the reaction between gold(III) and potassium iodide. *J. Serb. Chem. Soc.*, **65** (5-6): 345.

Testing the Reaction of the Complex $[\text{AuCl}_4]^-$ with Amino Acids L-Methionine, L-Cysteine, S-Carboximethyl-L-Cysteine and Glutathione

The reaction of complex $[\text{AuCl}_4]^-$ with S-donor ligands: L-methionin, L-cistein, S-carboximethyl-L-cistein and glutation is tested in dependence of the pH value and concentration of Cl^- ions in the solution. This process is composed of two consecutive reactions. In the first, faster reaction, there are substitutions of the Cl^- ligands of the amino-acids. The other, slower reaction is the reduction of Au (III) to Au(I), with the formation of corresponding sulfoxides.

The speed of the reduction depends of the type of amino acid. The reduction is faster with amino acids which have $-\text{SH}$ group rather than the ones with $-\text{S}$ -group. The speed of reduction grows with the increase of the chloride concentration in the solution. This result confirms that in the second reaction, simultaneously with the reduction, no helate complex is created. It can be supposed that the reduction is a complex process performed in more levels and that in some levels the chloride ions participate. In the area of pH 1-4.5 pH profile has the shape of a bell. With the increase in the reaction speed in the area pH 1-3, when the negative charging of the amino acids increases, it is confirmed that the Au (III) is in a form of a positively charged complex, which appears during the first substitution reaction.

