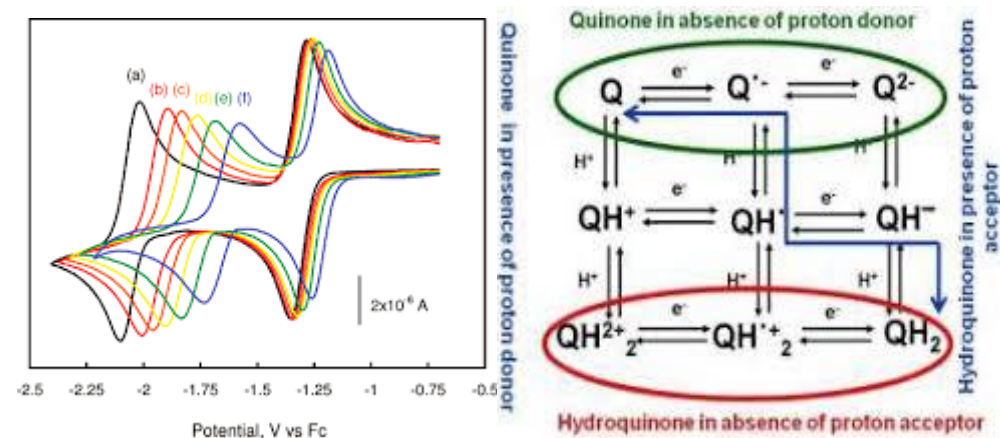


Cyclic Voltammetry of Quinones

Pavlinka Kokoskarova, Sofija Petkovska, Viktorija Maksimova, Milkica Janeva,
Rubin Gulaboski



Abstract

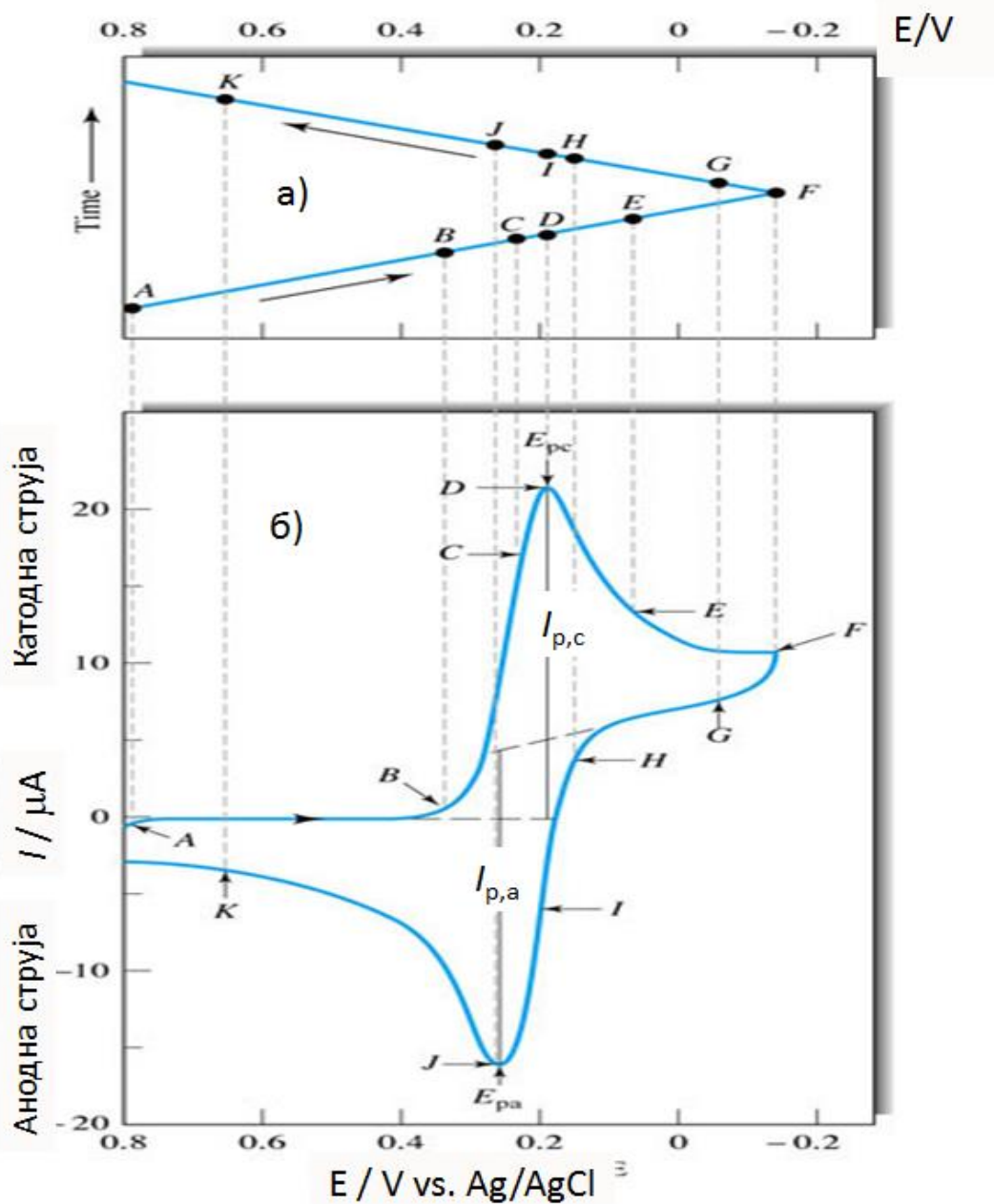
Cyclic voltammetry (CV) is a potentiodynamic technique that finds application in various fields of chemistry, physics, pharmacy, biology etc. Its primary application is to get insight into the redox mechanisms of various important redox active compounds such as enzymes, drugs, metal ions, although it can be also used as a technique for qualitative and quantitative purposes. In the frame of this work we give a short overview of the theory of CV, while we focus on its applications in elucidating some simple redox mechanisms. In the second part of this work we point out the potential of cyclic voltammetry as a tool to get insight into the redox chemistry of quinones/hydroquinones redox systems. We took quinones/hydroquinones as representative examples since they are very important redox mediator and antioxidants, while finding wide application in various fields of medicine, pharmacy and chemistry. Together with square-wave voltammetry, cyclic voltammetry is the most widely explored electroanalytical technique in drug analysis.

Key words: electrochemistry, voltammetry, redox reactions, quinones, antioxidants.

Introduction/Short overview of cyclic voltammetry

Краток преглед на циклична волтамметрија (CV)

Цикличната волтаметрија (CV) е една од најприменуваните техники во електрохемиските студии. Нејзината примарна предност во однос на другите техники доаѓа од фактот дека таа дава сознание за двете полуреакции што се одвиваат на работната електрода, а во исто време дава информација и за хемиските и физичките феномени поврзани со електрохемиската реакција што се проучува. Така, CV се смета како еден вид на „електрохемиска спектроскопија“, [4]. Во CV, почнувајќи од даден иницијален потенцијал E_i (што одговара на точката А на Слика 1 а) потенцијалниот сигнал (што може да има линеарна или скалеста форма) се нанесува на работната електрода. После достигнувањето на крајниот потенцијал E_f (што одговара на точката F на Слика 1 а) потенцијалниот сигнал се движи во спротивна форма и се враќа до почетната вредност E_i .



Слика 1. а) Форма на потенцијалот (ексцитациониот сигнал во циклична волтаметрија). б) Облик на цикличен волтамограм добиен со електрохемиска реакција на 1 mol/L $K_4[Fe(CN)_6]$ добиен на Pt електрода во воден раствор на KNO_3 со $c(KNO_3) = 0.1 \text{ mol/L}$, при брзина на скенирање од $v = 75 \text{ mV/s}$.

На тој начин, преку снимениот инструментален одговор, се добива истовремено увид и во процесите на оксидација и во процесите на редукција што се случуваат како резултат на електрохемиската реакција на испитуваниот аналит на работната

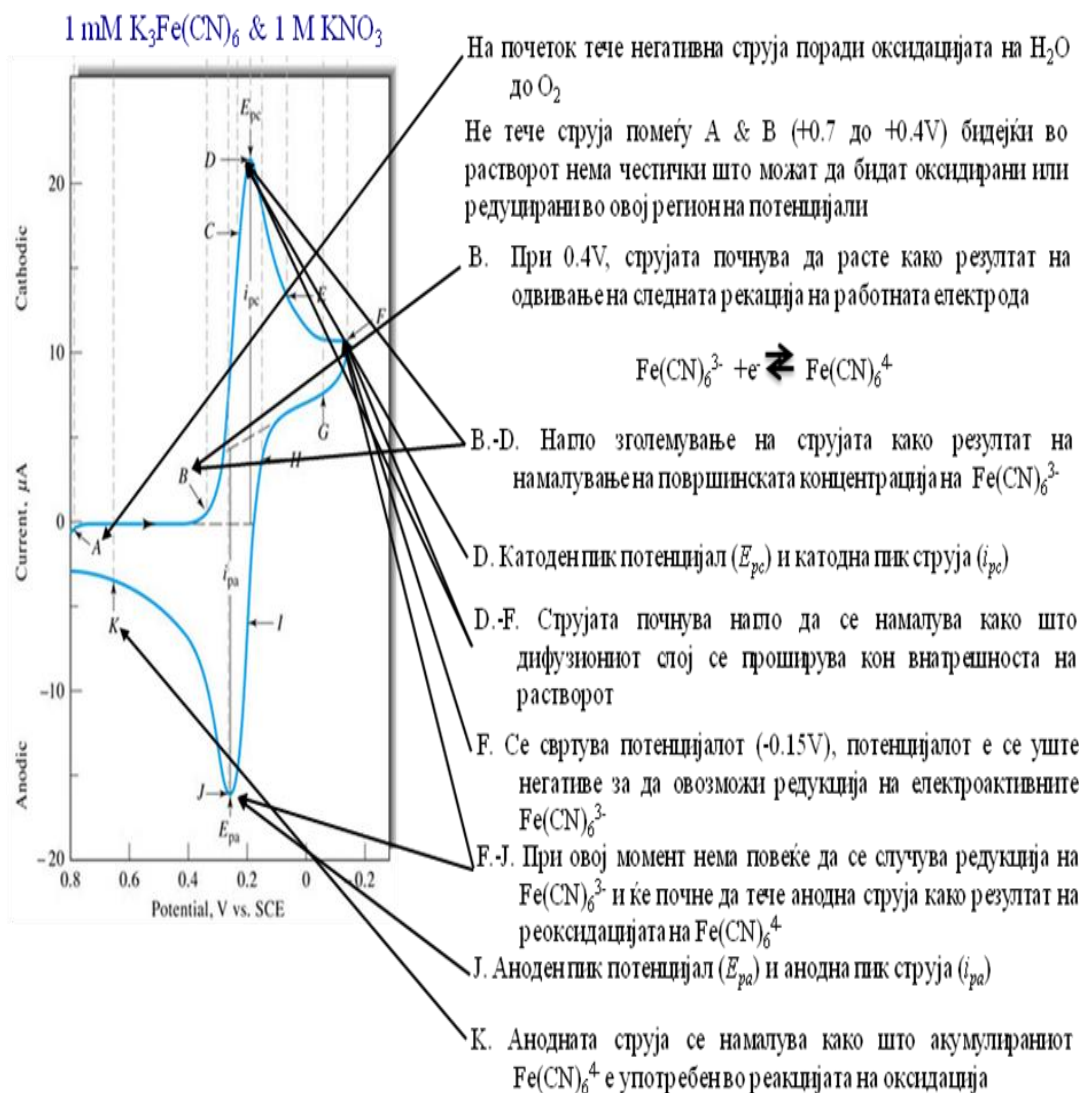
електрода. Главен инструментален параметар во CV е брзината на промена на потенцијалот (се нарекува уште и брзина на скенирање) v , што се дефинира како промена на потенцијалот во единица време, т.е. $v = dE/t$. Инструменталниот одговор што се добива во CV е крива на измерената струја во однос на нанесениот потенцијал што се нарекува „цикличен волтамограм,, (Слика 1б). Цикличниот волтамограм е крива што содржи еден, два или повеќе пикови што ги отсликуваат процесите на размена на електрони помеѓу работната електрода и анализот. Притоа, пиковите што се добиваат при катодна поларизација на работната електрода (т.е. при нанесување на негативни потенцијали) се нарекуваат катодни (или редукциски) пикови, додека пиковите што се добиваат при анодна поларизација на работната електрода се нарекуваат анодни (или оксидациски) пикови. Иако во литературата не постои усогласена конвенција за знакот на струите што се мерат при катодна и анодна поларизација на работната електрода, сепак, во најголем дел од потенциостатите на струјата што се мери при катодна поларизација (во редукциска насока) обично се дефинира како струја со негативен предзнак, додека струјата што се мери при анодна поларизација (во оксидациска насока) се дефинира со позитивен предзнак. Треба да се нагласи дека на цикличниот волтамограм прикажан на горната слика 1б катодната струја има позитивен предзнак, додека анодната струја има негативен предзнак, што е помалку вообичаено во пракса. Треба да се нагласи дека постојат комерцијални потенциостати што мерат и на ваков начин.

Главните карактеристики на секој цикличен волтамограм се потенцијалот на катодниот ($E_{p,c}$) и анодниот ($E_{p,a}$) пик, интензитетот на струјата што одговара на катодниот ($I_{p,c}$) и анодниот ($I_{p,a}$) пик од цикличниот волтамограм, како и т.н. формален (или полубранов) потенцијал E_f^e , што во суштина е средната вредност од сумата на вредностите на потенцијалите на катодниот и анодниот пик ($E_f^e = [E_{p,c} + E_{p,a}] / 2$). Сите овие величини се дадени на цикличниот волтамограм на Слика 1б. Додека вредноста на формалниот (полубранов) потенцијал E_f^e ни дава (главно) термодинамички информации поврзани со природата на испитуваниот анализ, вредностите на јачините на струите на катодните и анодните пикови носат

информации за концентрацијата на испитуваниот аналит, но и за кинетиката вклучена во електрохемиската реакција на трансфер на електрони помеѓу аналитот и работната електрода.

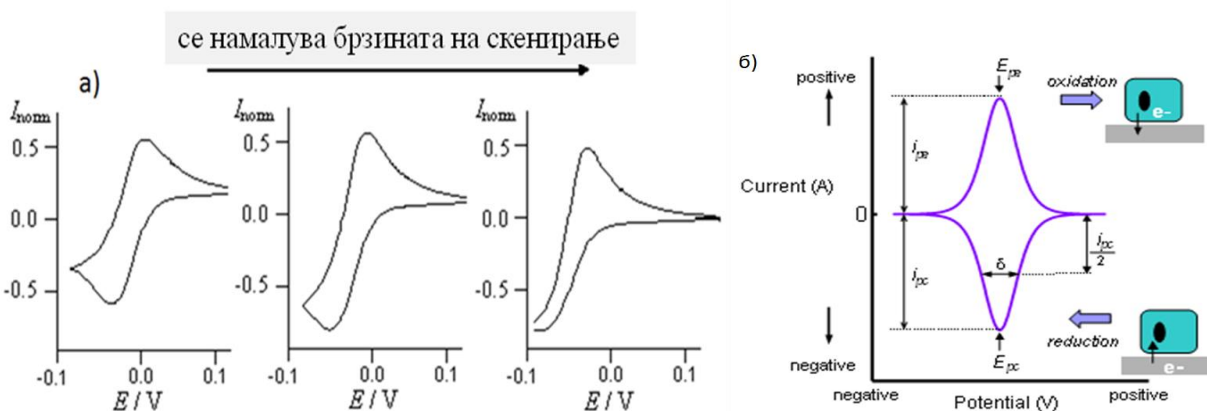
Дел од процесите што се одвиваат при електрохемиските анализи со циклична волтаметрија, а одговараат на точките A; B; C; D; E; F; G; H I; J и K на цикличниот волтамограм од слика 1б се означени на следната шема:

Работна електрода е Pt & референтна електрода е Ag/AgCl



Формата на цикличниот волтамограм дава информација за типот на електроодната реакција, бројот на електрони што се вклучени во елементарниот чекор на електрохемиска трансформација, како и за дополнителните хемиски или

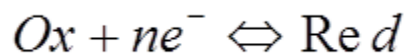
физички феномени што се поврзани со реакцијата што е од интерес. Такви феномени се на пример хемиски реакции на испитуваниот аналит во растворот, или физички феномени на адсорпција и/или кристализација на аналитот или на други супстанции присутни во растворот на површината од работната електрода. Така на пример, на слика 2а е претставен цикличен волтамограм на електрохемиски дифузиони процес каде има хомогена хемиска реакција во која е вклучен продуктот на електрохемиската реакција на аналитот (таканаречена ЕС реакција), додека на слика 2б е даден цикличен волтамограм каде што електрохемиската реакција на аналитот се одвива од адсорбирана состојба (типичен волтамограм за техниката наречена „протеин-филм волтаметрија“). Како што може да се забележи од слика 2, формата на волтамограмите кај двата процеси драстично се разликува, така што со примена на соодветни анализи може (релативно) лесно да се утврди природата на процесите што се вклучени директно или индиректно во електрохемиската реакција на аналитот што е од интерес.



Слика 2. а) Циклични волтамограми карактеристични за електрохемиска дифузиона реакција каде продуктот на електрохемиската трансформација учествува како реактант во дополнителна хемиска реакција (испитувано е влијанието на брзината на промена на потенцијалот) и б) цикличен волтамограм карактеристичен за електрохемиски реакции кај кои аналитот е адсорбиран на површината од работната електрода.

-Критериуми за реверзибилност во цикличната волтаметрија

Од посебна важност во електрохемијата е познавањето на електрохемиската реверзибилност на електрохемиските реакции. За една општа електрохемиска реакција што може да се запише со следната реакциона шема



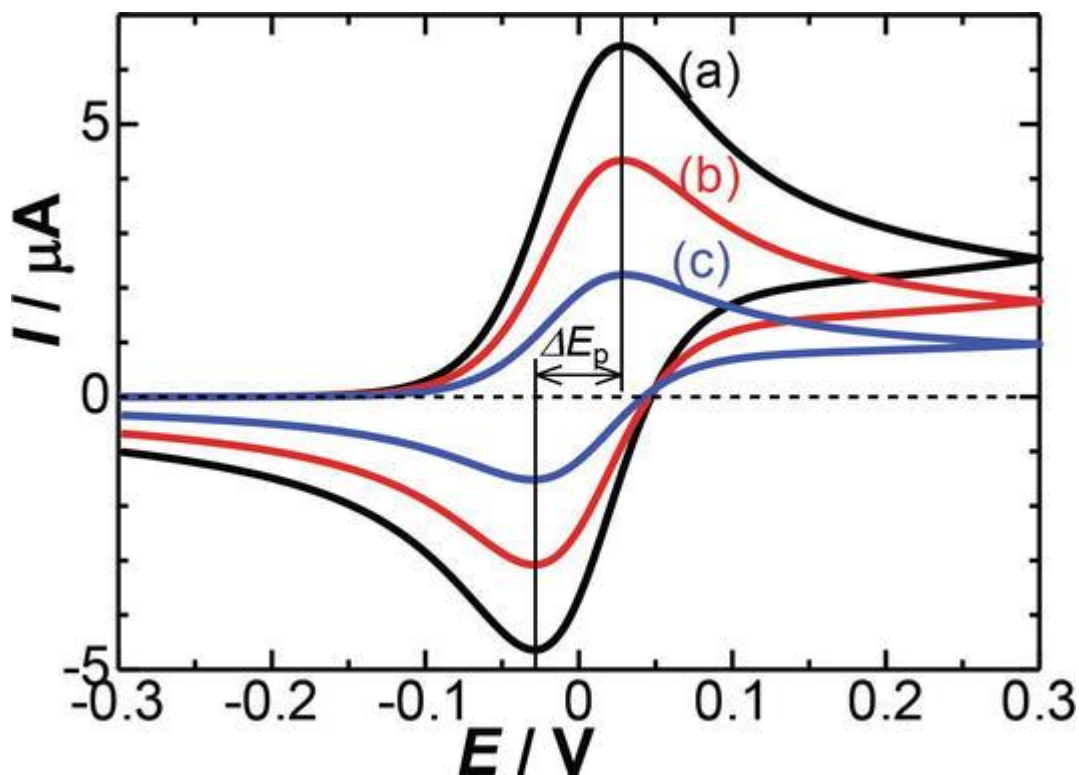
викаме дека е електрохемиски реверзибилна реакција доколку брзината на трансфер на електрони помеѓу аналитот и електродата е многу голема, при што не постојат термодинамички бариери за одвивање на електрохемиската реакција. Кај електрохемиските реверзибилни процеси брзината на редукција на аналитот *Ox* во продукт *Red* е еднаква на брзината на реоксидација на продуктот на електрохемиската реакција *Red* во почетната оксидирана форма на аналитот *Ox*.

Ако трансферот на електрони помеѓу електродата и аналитот е многу побрз од кинетиката на процесите на дифузија, тогаш викаме дека електродната реакција е електрохемиски е реверзибилна. Во тој случај, потенцијалната сепарација ΔE_p помеѓу катодниот и анодниот пик од цикличниот волтамограм е дефинирана како

$$\Delta E_p | E_{p,c} - E_{p,a} | = 2,303 \frac{RT}{nF}$$

Така на пример, во едноставен реверзибилен и дифузиски контролиран електрохемиски процес, каде е разменет еден електрон во елементарниот акт на електрохемиска трансформација, потенцијалната сепарација помеѓу катодниот и анодниот пик ΔE_p треба да биде околу 59 mV (на 25°C). Освен тоа, за електрохемиски реверзибилни процеси, потенцијалната сепарација помеѓу катодниот и анодниот пик ΔE_p не треба да се менува со зголемување на брзината на промена на потенцијалот, додека односот на големината на пик струите на двата пикови на катодната и анодната струја од цикличните волтамограми ($I_{p,c}/I_{p,a}$) треба да биде 1 (или многу блиску до 1) при голем распон на брзини на промени на потенцијалот. Ова се главните критериуми во циклична волтаметрија за утврдување на електрохемиска реверзибилност кај процесите

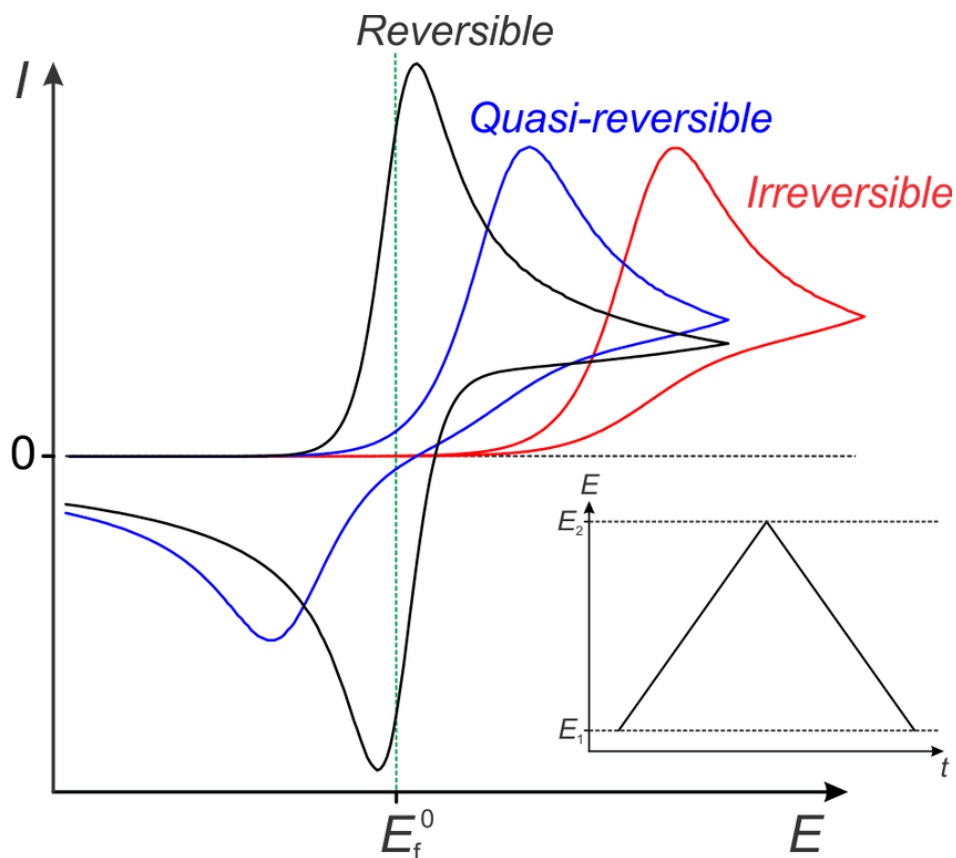
каде трансферот на маса и контролиран преку дифузија. Приказ на волтамограми што отсликуваат електрохемиски реверзибилен процес е даден на слика 3.



Слика 3. Симуирани циклични волтамограми што отсликуваат одвивање на електрохемиски реверзибилен едноелектронски дифузионо контролиран редокс процес. Зголемувањето на брзина на скенирање од 10 до 200 mV/s не доведува до промена на сепарацијата помеѓу катодниот и анодниот пик (ΔE_p)

Секое отстапување на овие критериуми означува отстапување од електрохемиската реверзибилност, што е најчесто предизвикано од бавниот трансфер на електрони. Системите што се карактеризираат со отстапување од критериумите за реверзибилност поради спориот трансфер на електрони се нарекуваат квазиреверзибилни или ирреверзибилни електрохемиски реакции.

Приказ на циклични волтамограми што отсликуваат еден квазиреверзибилен електрохемиски процес што се карактеризира со релативно спора брзина на трансфер на електрони помеѓу работната електрода и испитуваниот аналит се дадени на слика 4.



Слика 4. Симулирани циклични волтамограми што отсликуваат одвивање на електрохемиски реверзибилен, квазиреверзибилен и иреверзибилен едноелектронски дифузионо контролиран редокс процес.

Како што може да се забележи од слика 4, со зголемување на брзината на промена на потенцијалот доаѓа до зголемување на потенцијалната сепарација помеѓу катодниот и анодниот пик, и тоа е прв индикатор за одвивање на спор трансфер на електрони помеѓу електродата и испитуваниот аналит.

За една електрохемиска реверзибилна (што е дифузионо контролирана), концентрацијата на електроактивните честици е поврзана со интензитетот на пикот на струја I_p преку Randles-Sevcik-овата равенка дадена со изразот:

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A c_o \sqrt{D\nu}$$

каде

A-активна површина на работната електрода (cm^2)

c_o - почетна концентрација на електроактивните честички на анализот во растворот (mol/L)

D -дифузионен коефициент на анализот ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

n -број на разменети електрони

v -брзина на скенирање на потенцијал (V/s)

Randles-Sevcik-овата равенка, во суштина, има повеќекратна примена. Покрај тоа што овозможува квантитативно определување на испитуваниот анализ (бидејќи вредноста на јачината на струјата I_p е пропорционална со почетната концентрација c_o на анализот во електрохемиската ќелија), дополнително, преку зависноста на I_p од $v^{1/2}$ може да се утврди дали процесот на трансфер на маса на анализот до електродата е контролиран од дифузија или не. Ако процесот на трансфер на маса е контролиран од брзината на дифузија на анализот од растворот до површината на работната електрода, тогаш зависноста на струјата на пикот (катодниот или анодниот) од $v^{1/2}$ треба да биде права, од чиј нагиб може да се пресмета коефициентот на дифузија на анализот D .

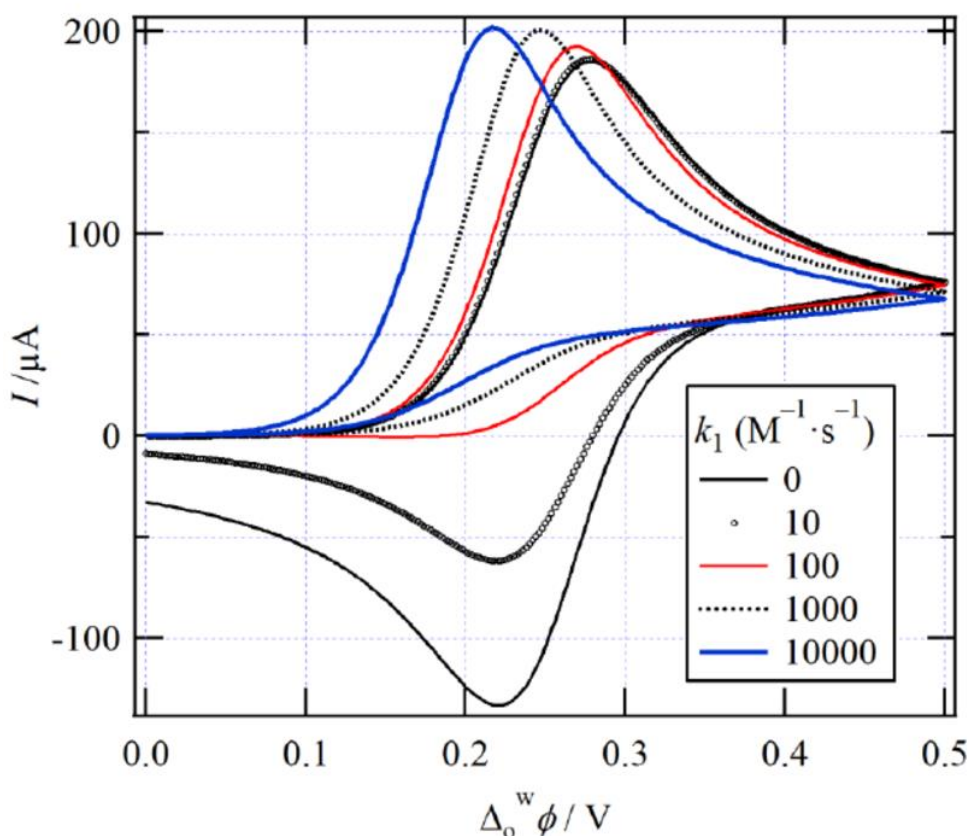
-Примена на цикличната волтаметрија за следење на механизмот на некои едноставни електрохемиските реакции

Претходно беше кажано дека цикличната волтаметрија, покрај што служи за квалитативно и квантитативно определување на голем број анализи, таа може да се користи и како техника што дава непосреден увид во механизмите во кои е вклучен анализот што се испитува. Поради тоа, цикличната волтаметрија е наречена уште и „електрохемиска спектроскопија“.

Доколку продуктот на електрохемиската реакција може да стапи во дополнителна хомогена хемиска реакција во системот, таквиот механизам се нарекува ЕС механизам, каде со E е означен електрохемискиот чекор од реакцијата, додека C означува хемиска реакција. Шематски, овој реакционен механизам може да се претстави како



За овој тип на реакција (за дифузиски контролиран процес на трансфер на маса), цикличните волтамограми снимени при зголемување на брзината на скенирање се дадени на слика 5.

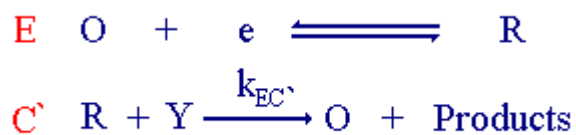


Слика 5. Приказ на циклични волтамограми за ЕС реакција симулирани при различни брзини на скенирање

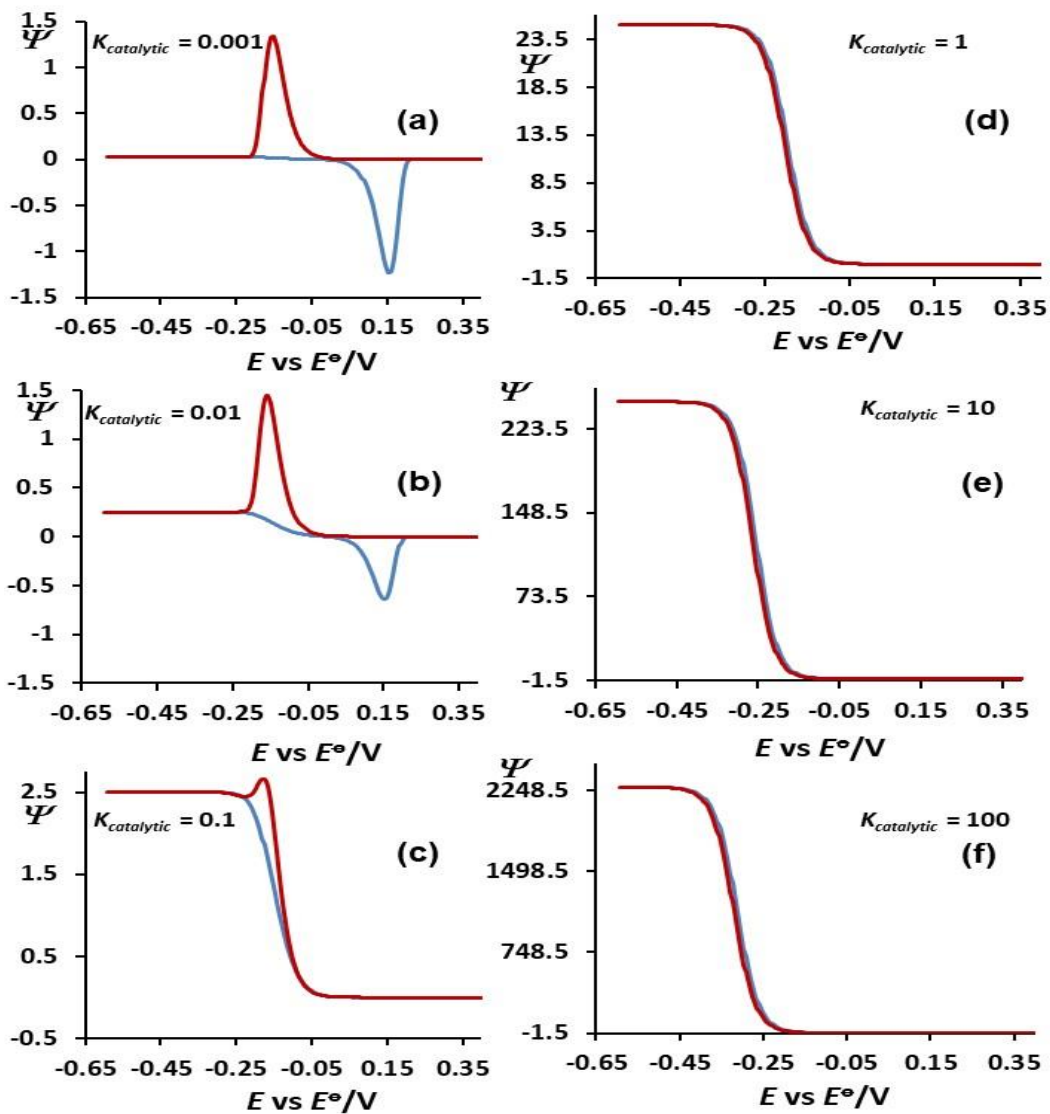
Како што може да се забележи, брзината на промена на потенцијалот не предизвикува промени во редукциските пикови од цикличните волтамограми. Спротивно, оксидациските пикови на цикличните волтамограми значително зависат од брзината на скенирање. Притоа, со намалување на брзината на скенирање, интензитетот на оксидациските пикови се повеќе се намалува бидејќи на тој начин се зголемува временскиот интервал на нанесување на потенцијалот,

а со тоа се дава време на продуктот на електрохемиската реакција R да реагира со одреден реагенс присутен во растворот и да се претвори во електрохемиски неактивен продукт. Спротивно, при големи брзини на промена на потенцијалот цикличните волтамограми се идентични со тие за едноставна реверзибилна електрохемиска реакција од типот $O + ne^- \leftrightarrow R$. Тоа е така затоа што при големи брзини на скенирање, временската скала на промена на потенцијалот е многу мала, па не постои доволно време за хемиска трансформација на електрохемискиот продукт R во временската рамка на мерењето на струјата.

Друг тип на електроден механизам што е значаен во електрохемијата, а може да се дијагностицира со циклична волтаметрија е т.н. каталитички (регенеративен) EC' механизам. Шематски, каталитичкиот електроден механизам може да се претстави како



Кај овој електроден механизам, со E е означен електрохемискиот чекор на механизмот, додека со C' е означен хемискиот (каталитичкиот) чекор од EC' механизмот. Со Y е означен т.н. каталитички реагенс, кој има својство да реагира со продуктот на електрохемиската реакција R и при таа хемиска реакција повторно да се регенерира почетниот аналит O. Реагенсот Y треба да е електрохемиски неактивен (во подрачјето каде што се случува електрохемиската активност на аналитот O), и е присутен во поголема концентрација од O. Цикличните волтамограми што го прикажуваат ефектот на зголемувањето на концентрацијата на каталитичкиот реагенс Y се претставени на слика 6.



Слика 6. Влијание на концентрацијата на каталитичкиот реагенс Y (преку $K_{catalytic}$) врз својствата на цикличните волтамограми симулирани за EC' механизам

Како што се забележува од кривите на слика 6, зголемувањето на концентрацијата на каталитичкиот реагенс Y предизвикува намалување на струјата на анодниот (оксидацискиот) пик, а во исто време предизвикува зголемување на концентрацијата на катодниот (редукцискиот) пик од цикличните волтамограми. Овој ефект се должи на фактот што со зголемување на концентрацијата на Y , се зголемува и брзината на хемиската реакција на претворба на електрохемискиот продукт R во почетниот реактант O . На тој начин, оксидациската струја (што е директно пропорционална со концентрацијата на R)

ќе се намалува пропорционално со зголемувањето на концентрацијата на каталитичкиот реагенс Y , додека пак струјата на редукцискиот процес ќе се зголемува поради поголемата регенерација на почетниот реактант O во текот на мерењето од електрохемискиот експеримент. Покрај тоа, карактеристично својство на волтамограмите кај EC' механизмот е и зголемувањето на вредноста на струјата што е измерена во подрачјето после одвивањето на Фарадеевскиот процес (струјата десно на крајот од волтамограмите) при зголемувањето на концентрацијата на Y . Овие карактеристики се типични за препознавање на регенеративниот (каталитичкиот) EC' механизам, и овој механизам може многу лесно да се дијагностицира преку својствата на волтамограмите прикажани на слика 6.

Секако, постојат и голем број на комплексни електродни механизми, за чие разјансување е потребно големо искуство и познавање на теоријата на волтаметриските техники. Сепак, цикличната волтаметрија нуди можности и критериуми за дијагностицирање дури и на повеќе-електронски механизми што се одвиваат во неколку чекори и што се спрегнати со хемиски реакции [5]. Во наредниот дел ќе биде опишана примената на цикличната волтаметрија во студирањето на редокс својствата на киноните, кои се едни од најважните редокс системи во природата.

Б. Редокс хемија на кинону/Redox Chemistry of Quinones

Киноните и хидрокиноните се класа на органски соединенија што имаат огромна важност во хемијата, фармацијата, медицината, физиологијата, но и во многу индустриски области поврзани со хемијата. Сите кинони може да се класифицираат како деривати на соединението 1,4-бензокинон (Слика 7а).



Слика 7. а) Структура на соединението 1,4-бензокинон и б) Структура на соединението 1,4-хидрокинон

Голем број на физиолошки важни соединенија како што се Витамин К, Coenzyme Q10, пластокинон, филокинон, витамин Е, голем број антиоксиданси (најчесто полифеноли) присутни во храната (т.н. флавоноиди) формално содржат кинонски/хидрокинонски „делови“, во своите структури и се сметаат за деривати на киноните или хидрокиноните. Кинонските/хидрокинонските деривати многу често се јавуваат како медијатори во процесите на трансфер на електрони во физиолошките системи, а во последно време се користат и како терапевтски реагенси во медицината [6-7]. Така на пример, соединенијата Coenzyme Q10, пластокинон и филокинон се вклучени како медијатори во синџирот на митохондријален електронски трансфер во животните и растенијата, соодветно. На тој начин, овие соединенија директно учествуваат во синтезата на главното енергетско соединение аденозин трифосфат (АТФ). Покрај тоа, редуцираните (хидрокинонските форми) на Coenzyme Q10, пластокинон и филокинон, на витамин К и на флавоноидите се познати како ефективни антиоксиданси што имаат висок потенцијал во успорувањето на физиолошките процеси предизвикани од штетните реактивни честички на азот и кислород (таканаречени „слободни

радикали,). Покрај овие функции, голем број на кинонски системи се користат и во фармацијата како лекаства за третман против различни заболувања: антрациклините адријамицин и даунорубицин, како и соединенијата емодин и југон се користат како анти-тумор агенци [8] соединението таншинон се користи во третманите против кардиоваскуларни заболувања, додека кинонските деривати реинкинон и сапротокинон се користат како антимикробактериски агенци [9]. Иако киноните (за разлика од хидрокиноните) не се ароматични соединенија, формално тие може да се сметаат за деривати на основните ароматични соединенија (бензен, нафтален), во чии структури настанала „конверзија,“ на парен број на =C-H врски од ароматичните основни соединенија во соодветен број на –C(=O) групи. Постојењето на т.н. „диен-дион,“ конјугирани врски во структурата на киноните ги прави овие соединенија да бидат системи што ефективно и (релативно) лесно разменуваат електрони со голем број важни органски соединенија во хемиските и физиолошките системи. Притоа, скоро целокупната активност на киноните се должи на нивната способност (релативно) лесно да примаат електрони и да бидат редуцирани (најчесто) до хидрокинони. Тоа значи дека во најголем дел од хемиските реакции, киноните се однесуваат како оксидациски средства.

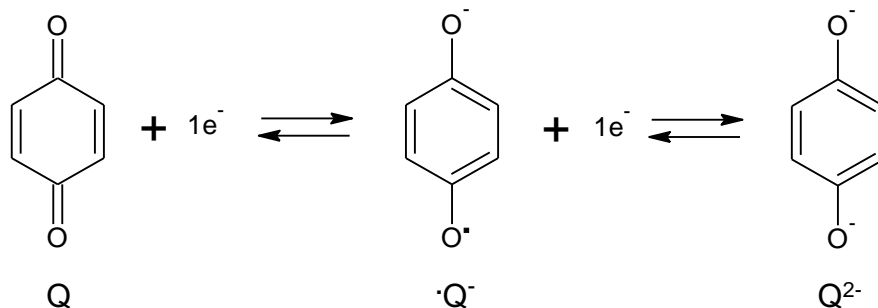
Хидрокиноните се редуцирани облици на кинонските деривати што во својот состав содржат структура на 1,4-хидрокинон (Слика 7б). Хидрокиноните може да се класифицираат и како ди- (или поли-) фенолни соединенија што целосно го исполнуваат Hückel-овото правило за ароматичност поради присутноста на $4n+2$ π електрони во нивната структура. Хидрокинонските деривати се познати како добри антиоксиданси, и наоѓаат примена како инхибитори во хемиската индустрија, каде го спречуваат процесот на полимеризација на акрилна киселина и цијаноакрилати. Поради нивните антиоксидативни својства, хидрокиноните наоѓаат голема примена во медицината и во козметичката индустрија. Голем број на хидрокинонски деривати како што се полифенолите или редуцираните облици на Витамин Е и Coenzyme Q10 играат многу важна улога во физиолошките процеси кај човекот и растенијата. Поради антиоксидативните својства на овие соединенија, тие активно учествуваат во елиминацијата на

реактивните радикални честички што најчесто се формираат при процесите на оксидативна фосфорилација и при т.н. оксидативниот стрес.

Иако дион-диолската форма во структурата на киноните/хидрокиноните се смета за главен редокс активен сегмент кај овие соединенија, сепак нивната редокс хемија е многу комплицирана. Причина за тоа се големиот број на хемиските рамнотежи во кои што можат да се најдат киноните и хидрокиноните што се главно зависни од концентрацијата на H^+ јоните во растворот. Покрај тоа, парцијалната (едноелектронска) редукција/оксидација на киноните/хидрокиноните најчесто доведува до формирањето на радикални честички т.н семикинони, што дополнително ја усложнува редокс хемијата на овие системи. Генерално, редокс хемијата и својствата на киноните/хидрокиноните зависат од природата на супституентите што се наоѓаат во позициите 2, 3, 5 и 6 во нивната структура, како и од природата и рН на растворот. Во овој дел, ќе бидат разработени редокс својствата на киноните во органски неводени раствори, како и во водени пуферирани и водени непуферирани раствори. Прикажувањето на својствата на киноните/хидрокиноните во овие раствори ќе ни даде претстава само за мал дел од сложеноста на редокс реакциите на овие системи.

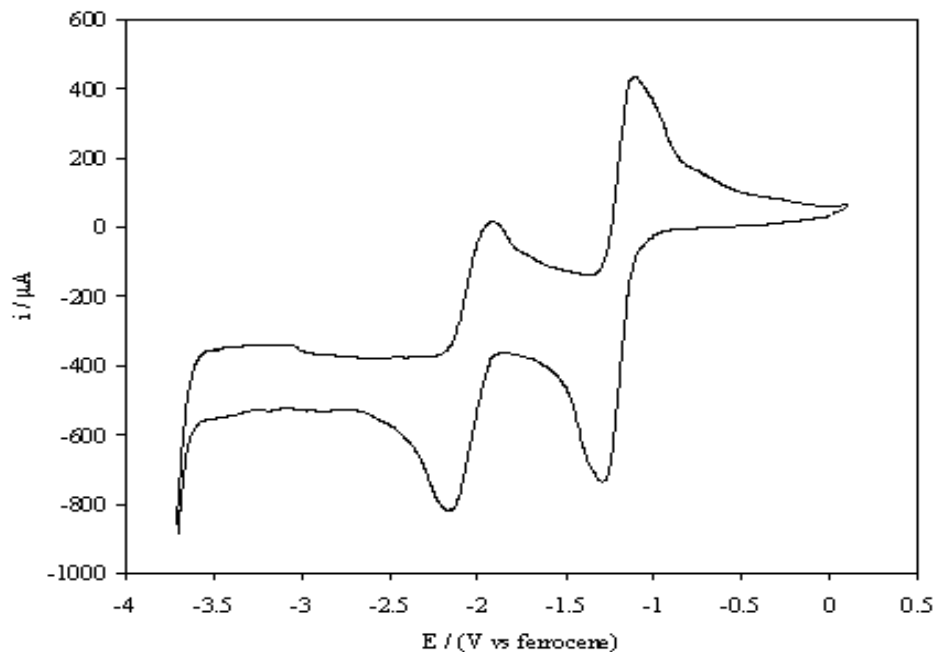
1. Редокс хемија на кинони/хидрокинони во неводени органски раствори

Во апротични неводени органски раствори, киноните (најчесто) претрпуваат редокс трансформација што се одвива во два електрохемиски чекори [10]. Притоа, во првиот редукциски чекор киноните (Q) примаат еден електрон при што се формира стабилен семикинонски радикал ($\cdot Q$). Стабилноста на семикиноните во неводени раствори најчесто се докажува со техниката електронска парамагнетна резонанца (EPR). Во вториот редукциски чекор семикинонскиот радикал $\cdot Q$ може да прими уште еден електрон, и притоа се добива краен продукт наречен кинонски дианјон (Q^{2-}). Притоа, редокс трансформацијата на киноните во неводени раствори може да се прикаже со следната електрохемиска шема:



Шема: Редокс трансформација на киноните во органски неводени раствори

Во цикличната волтаметрија, редокс процесите на киноните најчесто се отсликани преку два пара на оксидо-редукциски пикови што имаат дифузиона карактеристики и квазиреверзибилна природа на електронскиот трансфер (сл. 11).



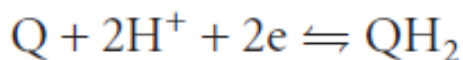
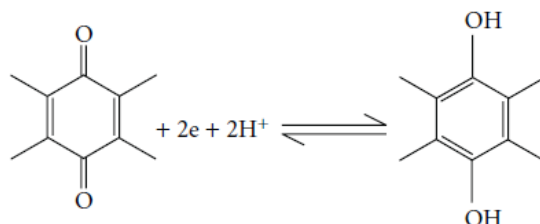
Слика 8. Циклични волтамограми на 1 mM 1,4 бензокинон снимени на графитна електрода во безводен ацетонитрил во присуство на 1 mol dm^{-3} ТВАС O_4 при брзина на скенирање од 0.1 V s^{-1} .

На слика 8, парот на пикови на попозитивни потенцијали го отсликува првиот оксидоредукциски процес на конверзија на кинон до семикинон радикал, додека вториот пар на пикови позициониран на понегативни потенцијали го претставува

вториот редокс чекор на конверзија на семикинонскиот радикал до кинонски дианјон. Треба да се напомене дека формалните потенцијали на овие процеси зависат од видот на електродата, од природата на растворувачот и на електролитот растворен во неводениот органски растворувач, како и од некои хемиски феномени што може да се случуваат во неводена средина (јонско спарување, димеризација на радикали, интрамолекуларни водородни врски и сл.). Многу често, во зависност од природата на кинонскиот дериват (т.е. од природата на супституентите во кинонската структура), волтаметриските одговори на голем број кинонски деривати се доста сложени, при што се забележува постоење на 2 или повеќе парови на катодни и анодни пикови [11].

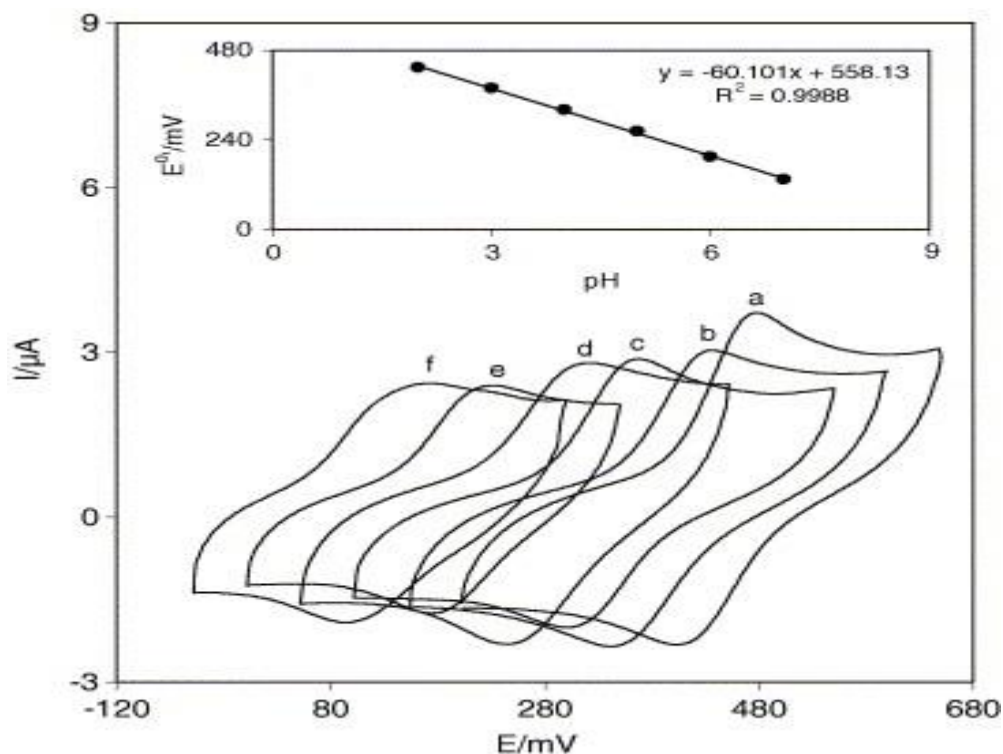
2. Редокс хемија на кинони во пуферирани водени раствори

Иако редокс трансформацијата на киноните во хидрокинони во пуферирани водени раствори најчесто (во литературата) се опишува како едноставна електрохемиска реакција што вклучува еден оксидо-редукциски чекор каде се вклучени 2 електрони и 2H^+ јони [12], сепак оваа редокс трансформација важи само во кисели и неутрални раствори. Имено, во пуферирани водени раствори што имаат $1 < \text{pH} < 8$, најчесто редукцијата на киноните до хидрокинони се одвива во еден чекор во кој се вклучени 2 електрони и 2 протони. Оваа редокс трансформација може да се претстави со следната шема:



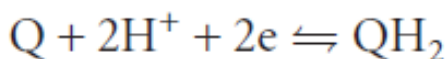
Во ова подрачје на pH, цикличните волтамограми најчесто се состојат од еден пар квазиреверзибилни пикови што имаа дифузиона природа. Формалниот потенцијал

на пиковите од цикличните волтамограми е функција од pH и тој се поместува за 59 mV во негативна насока со зголемувањето на pH на растворите (слика 9).



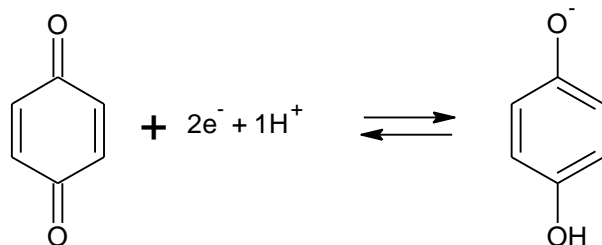
Слика 9. Циклични волтамограми на 1 mM 1,4-бензокинон снимени во пуферски раствори со pH помеѓу 2 (a) и 8 (f) при брзина на скенирање од 50 mV/s.

На инсетот во горниот дел на слика 9 е претставена зависноста на формалните потенцијали од цикличните волтамограми како функција од pH. Нагибот на правата изнесува на инсетот -60 mV/pH, при што оваа вредност имплицира дека во редокс реакцијата на трансформација на бензокинонот се вклучени 2 електрони и 2 H⁺ јони. Тоа значи дека редокс трансформацијата на бензокинон (Q) во хидрокинон (QH₂) во пуферирани водени раствори со pH помеѓу 1 и 8 се одвива според шемата:

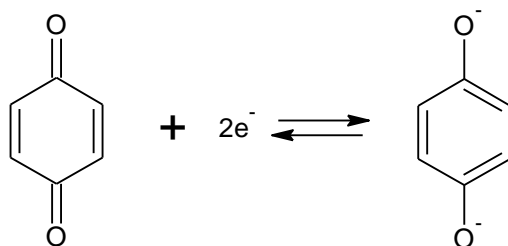


Во пуферирани водени раствори со $8 < \text{pH} < 10$, во литературата се најдуваат податоци [12, 13] дека повторно постои еден пар на пикови во цикличните

волтамограми на бензокиноните, но формалниот потенцијал на пиковите од цикличните волтамограми се поместува за -30 mV/pH , што имплицира дека во ова подрачје на pH редукацијата на кинонот во хидрокинон се одвива со примање на 2 електрони и само еден H^+ јон. Притоа, редокс трансформацијата на киноните во хидрокинони во пуферирани водени раствори со $8 < \text{pH} < 10$ може да се претстави со следната шема:

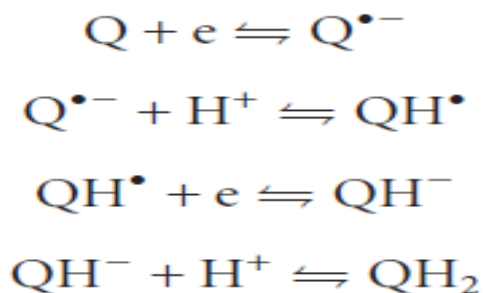


Во пуферирани водени раствори со $\text{pH} > 10$ најчесто пак се забележува еден пар на пикови во цикличните волтамограми, при што формалниот редокс потенцијал на парот пикови не зависи од pH [13]. Овој факт имплицира дека во редокс реакцијата на редукација на бензокинон во пуферирани раствори што имаат $\text{pH} > 10$ учествуваат 2 електрони, но не учествуваат протони. Според тоа, во овие подрачја на pH, редокс реакцијата на редукација на 1,4-бензокинон може да се претстави со следната реакциска шема:



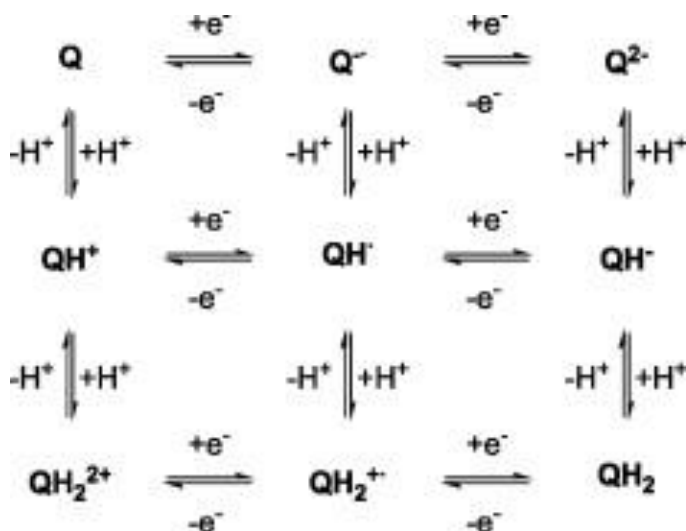
Сепак, кај голем број автори постои контрадикторност со овие редокс шеми за редокс трансформација на киноните во пуферирани водени раствори, па во литература може да се најдат и други редокс шеми за редокс трансформација на киноните во хидрокинони во пуферирани раствори. Притоа, се смета дека во пуферирани водени раствори најчесто конверзијата помеѓу кинонската и

хидрокинонската форма се одвива во неколку чекори што вклучуваат интермедиерни радикални соединенија. Генерално, најголем дел од авторите сугерираат дека во водени раствори конверзијата на кинонските (Q) во хидрокинонските (QH₂) форми се одвива преку следната реакциска шема:



Шема 1. Приказ на процесите што се случуваат при редокс трансформација на киноните во пуферирани водени раствори [13].

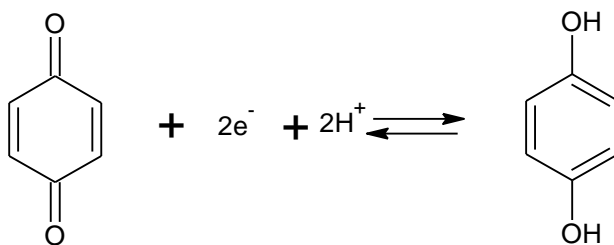
Генерално гледано, комплексноста во редокс механизмите на трансформација на бензокиноните во хидрокинони може да се разбере доколку се погледне т.н. „квadratна шема од 9 члена,, на редокс реакции и рамнотежни процеси во кои може да бидат вклучени киноните, семикиноните и хидрокиноните што е предложена од Laviron [14].



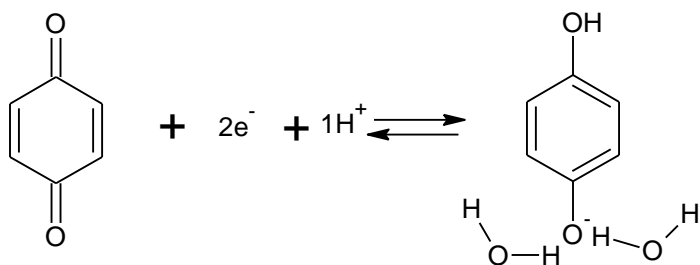
Шема 2. Приказ на рамнотежните процеси (и на формите) во кои може да бидат вклучени киноните, семикиноните и хидрокиноните при редокс трансформациите од кинонска во хидрокинонска форма [14] во водени раствори

3. Редокс хемија на кинони/хидрокинони во непуферирани водени раствори/Redox chemistry of quinones in non-buffered water solutions

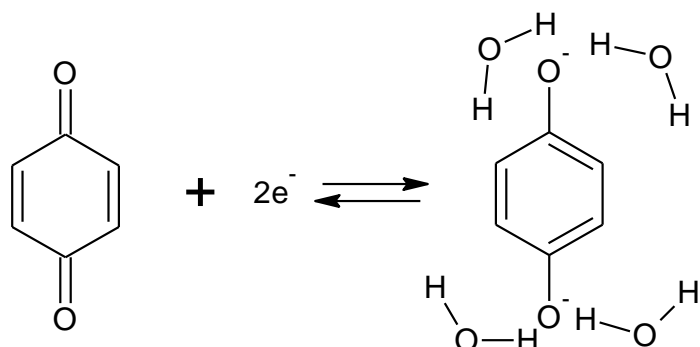
Иако редокс хемијата на бензокиноните/хидрокиноните во водени раствори е најмалку испитувана, сепак голем дел од редокс својствата на киноните неодамна беа докажани преку ваков тип на студии. Во случај кога концентрацијата на H^+ јоните во непуферираниите раствори е слична со концентрацијата на бензокиноните, тогаш редокс својствата на киноните се слични со тие што се забележуваат кај пуферирани водени раствори. Кога концентрацијата на H^+ јоните во непуферираниите водени раствори е помала од концентрацијата на киноните, тогаш најчесто реакцијата на редукција на бензокиноните оди или преку учество на 2 електрони и 1 H^+ јон, или само со учество на 2 електрони, а без учество на протони. Притоа, во зависност од pK_a вредностите на хидрокиноните, во системот, како резултат на електрохемиската редукција, се јавуваат следните продукти: QH_2 , QH^- и Q^{2-} . Во трудот [15] е покажано дека стабилизацијата на анјонските форми QH^- и Q^{2-} во непуферираниите раствори најчесто е резултат на креирање на водородни врски на анјонските продукти QH^- и Q^{2-} со поларните молекули од водата. Според тоа, во непуферирани раствори најчесто се одвиваат следните редокс трансформации на бензокинонот во зависност од pH на растворите и од односот на $c(H^+)/c(\text{бензокинон})$:



Овој процес се случува најчесто во раствори со $1 < pH < 4$



Овој процес се случува најчесто во раствори со $3 < \text{pH} < 7$



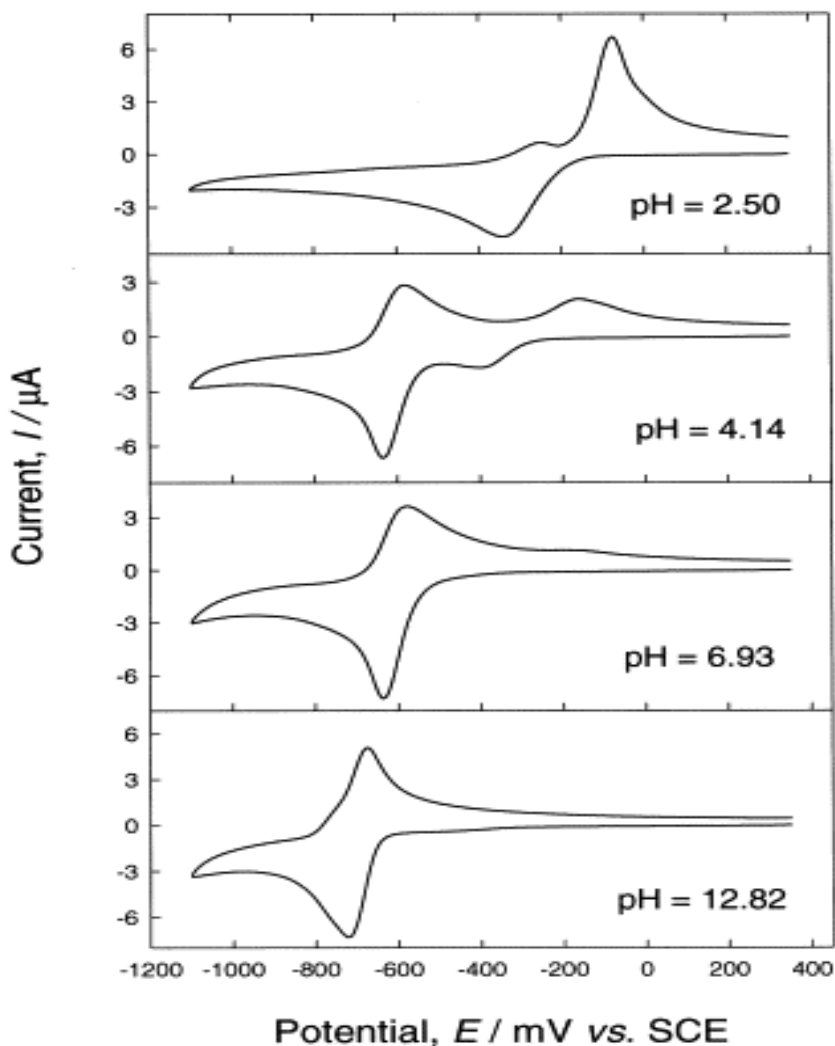
Овој процес се случува најчесто во раствори со $\text{pH} = 4$ до $\text{pH} = 13$

**Анјонските форми во шемите 2 и 3 се стабилизирани преку формирање на водородни врски со молекулите од растворувачот (водата)*

Шема 3. Приказ на редокс трансформациите на бензокинон што се одвиваат во непуферирани водени раствори, при концентрации на 1,4-бензокинон во електрохемиската ќелија од 1 mM.

Во непуферирани водени раствори, во подрачјето на $1 < \text{pH} < 7$ најчесто се јавуваат два квазиреверзибилни редокс процеси на волтаметриските одговори, што се резултат на првите две реакции на шемата бр.3. Формалниот потенцијал на попозитивниот редокс процес од цикличните волтамограми се поместува за -59 mV/pH со зголемување на pH на растворите, додека формалниот потенцијал на вториот редокс процес се поместува за -30 mV/pH . Во непуферирани водени раствори што имаат $\text{pH} > 7$ се јавува само еден квазиреверзибилен волтаметриски процес на потенцијали од околу -800 mV , при што формалниот редокс потенцијал на овој процес не зависи од pH . Овој процес одговара на

последната рекација од редокс шемата бр. 3. Волтаметриските одговори на бензокинон снимени при различни рН вредности во непуферирани водени раствори се прикажани на слика 11. Она што треба да се забележи за редокс хемијата на бензокиноните/киноните во непуферирани водени раствори чие рН е во границите $1 < \text{pH} < 10$ е отсуството на формирање на стабилни семикинонски деривати како меѓупродукти при електрохемиските трансформации [15]. Овој податок е во потполност различен во поглед на дискусиите во литературата за редокс трансформациите на киноните/хидрокиноните во пуферирани водени раствори, што е претставен на шемата бр. 2 од оваа семинарска работа.



Слика 11. Циклични волтамограми на 1 mM 1,4-бензокинон снимени на графитна електрода во непуферирани раствори со различно рН, при брзини на скенирање од 50 mV/s.

Заклучок

Најголем дел од хемиските процеси во природата се одвиваат со размена на електрони помеѓу две или повеќе супстанции. Проучување на овие т.н. редокс процеси е од огромна важност, бидејќи на тој начин добиваме информации за својствата, функциите и потенцијалните апликации на испитуваните редокс анализи. Притоа, како главни техники за испитување на механизмите на редокс трансформациите на голем број редокс активни супстанции се користат волтаметриските техники и некои спектроскопски техники. Денес постојат поголем број на волтаметриски техники за изучување на својствата на редокс активните супстанции, од кои најголема примена наоѓаат пулсните волтаметриски техники (квадратно бранова волтаметрија и диференцијално пулсна волтаметрија), како и цикличната волтаметрија. Предностите на употребата на волтаметриските техники за изучување на својствата на редокс активните анализи во поглед на другите техники се огледуваат во ефтината инструментација и ефтините реагенси за работа, брзото време на добивање на инструменталниот одговор, како и можноста со нив да се вршат квалитативни и квантитативни анализи, но и анализи во поглед на разбирање на механизмите на електрохемиските реакции. Главен недостаток на овие техники се интерференците што се јавуваат кога се работи во комплексни матрикси, како и онечистувањето на електродите со површинско-активни супстанции.

Денес цикличната волтаметрија е техника што се применува скоро во секоја студија каде што се испитуваат редокс својствата на разни анализи, и наоѓа примена во хемијата, фармацијата, физиката, медицината и во други природни и медицински области. Примената на цикличната волтаметрија во студии наменети за испитување на редокс механизмите на анализите игра огромна улога во разбирањето на својствата на голем број супстанции што се употребуваат како активни медикаменти во третманите против опасни заболувања. Така, со примена на циклична волтаметрија се откриени голем број својства на разни физиолошки важни супстанции и медикаменти. Едни од тие супстанции се и

кинонските/хидрокинонските системи. Овие супстанции играат огромна улога во физиолошките процеси при синтезата на АТП (Coenzyme Q10), но се јавуваат и како антиоксиданси (Витамин Е, полифеноли) што значително ги намалуваат штетните ефекти предизвикани од т.н. слободни радикални честички на кислород и азот. Покрај овие функции, кинонските и хидрокинонските системи во последно време се јавуваат и како лиганди и транспортери на некои метални јони студирани во разни механизми со циклична или квадратно-бранова волтаметрија [16, 17-93], Следствено, изучувањето на нивната редокс хемија како моделни соединенија е подрачје што носи големи предизвици и во иднина.

REFERENCES

1. R. G. Compton, C. E. Banks, *Understanding voltammetry*, Imperial College Press, London, 2011
2. D. K. Gosser, *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, Wiley-VCH New York, 1993,
3. V. Mirceski, S. Komorsky-Lovric, M. Lovric, *Square-wave voltammetry. Theory and application* (F. Scholz, ed.), Springer, Berlin, 2007.
4. J. Heinze, *Angewandte Chemie, International Edition*, 23 (1984) 831-847.
5. R. Gulaboski in *Electrochemical Dictionary* (A. Bard, G. Inzelt, F. Scholz, eds.), Springer, Berlin, 2008.
6. Y. Kawakami, A. J. Hopfinger, *Chem. Res. in Toxicology*, 3, (1990) 244–247
7. Y. Iwamoto, I. L. Hansen, T. H. Porter, and K. Folkers, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 58 (1974) 633–638.
8. H. Beraldo, A. Garnier-Suillerot, L. Tosi, F. Lavelle, *Biochem.* 24 (1985) 284–289.
9. Liu H., "Extraction and Isolation of Compounds from Herbal Medicines" in 'Traditional Herbal Medicine Research Methods', (Willow JH Liu, ed.), John Wiley and Sons, Inc. 2011.
10. C. Russel, W. Janicke, *J. Electroanal. Chem.* 199 (1986) 139–151.
11. M. D. Stallings, M. M. Morrison, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2655–2660.
12. D. O. Wipf, K. R. Wehmeyer, R. Mark Wightman, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 4760–4764.
13. P. S. Guin, D. Das, P. C. Mandal, *Int. J. Electrochem.* 2011, doi:10.4061/2011/816202.
14. E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.* 208 (1986) 357–372.
15. M. Quan, D. Sanchez, M. F. Wasylkiw, D. K. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12847–12856.
16. **R. Gulaboski**, V. Mirceski, R. Kappl, M. Hoth, M. Bozem, "Quantification of Hydrogen Peroxide by Electrochemical Methods and Electron Spin Resonance Spectroscopy" *Journal of Electrochemical Society*, 166 (2019) G82-G101.

17. **Rubin Gulaboski**, Valentin Mirceski, Milivoj Lovric, Square-wave protein-film voltammetry: new insights in the enzymatic electrode processes coupled with chemical reactions, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 23 (2019) 2493-2506.
18. Milkica Janeva, Pavlinka Kokoskarova, Viktorija Maksimova, **Rubin Gulaboski**, Square-wave voltammetry of two-step surface redox mechanisms coupled with chemical reactions—a theoretical overview, *Electroanalysis*, 2019
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/elan.201900416>
19. **Gulaboski Rubin**, Milkica Janeva, Viktorija Maksimova, "New Aspects of Protein-film Voltammetry of Redox Enzymes Coupled to Follow-up Reversible Chemical Reaction in Square-wave Voltammetry", *Electroanalysis*, 31 (2019) 946-956 .
20. P. Kokoskarova, M. Janeva, V. Maksimova, **R. Gulaboski**, "Protein-film Voltammetry of Two-step Electrode Enzymatic Reactions Coupled with an Irreversible Chemical Reaction of a Final Product—a Theoretical Study in Square-wave Voltammetry", *Electroanalysis* 31 (2019) 1454-1464, DOI: 10.1002/elan.201900225
21. P. Kokoskarova, **R. Gulaboski**, Theoretical Aspects of a Surface Electrode Reaction Coupled with Preceding and Regenerative Chemical Steps: Square-wave Voltammetry of a Surface CEC' Mechanism, *Electroanalysis* (2019)doi.org/10.1002/elan.201900491
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/elan.201900491>
22. **R. Gulaboski**, Theoretical contribution towards understanding specific behaviour of "simple" protein-film reactions in square-wave voltammetry", *Electroanalysis*, 31 (2019) 545-553
- 23.
24. **R. Gulaboski**, P. Kokoskarova, S. Petkovska, Time independent methodology to assess Michaelis-Menten constant by exploring electrochemical-catalytic mechanism in protein-film cyclic staircase voltammetry, *Croat. Chem. Acta*, 91 (2018) 377-382.
25. V. Mirceski, D. Guziejewski, L. Stojanov, **R. Gulaboski**, Differential Square-Wave Voltammetry, *Analytical Chemistry* (2019)
<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.analchem.9b03035>.
26. **R. Gulaboski**, I. Bogeski, P. Kokoskarova, H. H. Haeri, S. Mitrev, M. Stefova, Marina, J. Stanoeva-Petreska, V. Markovski, V. Mirceski, M. Hoth, and R. Kappl, *New insights into the chemistry of Coenzyme Q-0: A voltammetric and spectroscopic study. Bioelectrochem.* 111 (2016) 100-108.
27. V. Maksimova, L. Koleva Gudeva, **R. Gulaboski**, K. Nieber, *Co-extracted bioactive compounds in Capsicum fruit extracts prevent the cytotoxic effects of capsaicin on B104 neuroblastoma cells*, *Rev. Bras. Farmacogn.* 26 (2016) 744-750.
28. **R. Gulaboski**, V. Markovski, and Z. Jihe, *Redox chemistry of coenzyme Q—a short overview of the voltammetric features*, *J. Solid State Electrochem.* 20 (2016) 3229-3238.

29. Haeri, Haleh H. I. Bogeski, **R. Gulaboski**, V. Mirceski, M. Hoth, and R. Kappl, *An EPR and DFT study on the primary radical formed in hydroxylation reactions of 2,6-dimethoxy-1,4-benzoquinone*. **Mol. Phys.** 114 (2016) 1856-1866.
30. V. Maksimova, V. Mirceski, **R. Gulaboski**, L. Koleva Gudeva and Z. Arsova Sarafinovska, Electrochemical Evaluation of the Synergistic Effect of the Antioxidant Activity of Capsaicin and Other Bioactive Compounds in Capsicum sp. Extracts, **Int. J. Electrochem. Sci.**, 11 (2016) 6673 – 6687
31. V. Mirceski, D. Guzijewski and **R. Gulaboski**, Electrode kinetics from a single square-wave voltammograms, **Maced. J. Chem. Chem. Eng.** 34 (2015) 1-12.
32. **R. Gulaboski** and V. Mirceski, New aspects of the electrochemical-catalytic (EC') mechanism in square-wave voltammetry, **Electrochim. Acta**, 167 (2015) 219-225.
33. V. Mirceski, A. Aleksovska, B. Pejova, V. Ivanovski, B. Mitrova, N. Mitreska and **R. Gulaboski**, Thiol anchoring and catalysis of Gold nanoparticles at the liquid-liquid interface of thin-organic film modified electrodes", **Electrochem Commun.** 39 (2014) 5-8
34. V. Mirceski, Valentin and **R. Gulaboski**, *Recent achievements in square-wave voltammetry (a review)*. **Maced. J. Chem. Chem. Eng.** 33 (2014). 1-12.
35. V. Mirceski, **R. Gulaboski**, M. Lovric, I. Bogeski, R. Kappl and M. Hoth, Square-Wave Voltammetry: A Review on the Recent Progress, **Electroanal.** 25 (2013) 2411–2422.
36. **R. Gulaboski**, I. Bogeski, V. Mirčeski, S. Saul, B. Pasieka, H. H. Haeri, M. Stefova, J. Petreska Stanoeva, S. Mitrev, M. Hoth and R. Kappl, "Hydroxylated derivatives of dimethoxy-1,4-benzoquinone as redox switchable earth-alkaline metal ligands and radical scavengers" **Sci. Reports**, 3 (2013) 1-8.
37. **R. Gulaboski**, V. Mirceski and S. Mitrev, Development of a rapid and simple voltammetric method to determine the total antioxidative capacity of edible oils, **Food Chem.** 138 (2013) 116-121.
38. **R. Gulaboski**, V. Mirceski, I. Bogeski and M. Hoth, „Protein film voltammetry: electrochemical enzymatic spectroscopy. A review on recent progress,, **J. Solid State Electrochem.** 16 (2012) 2315-2328.
39. B. Sefer, **R. Gulaboski** and V. Mirceski, Electrochemical deposition of gold at liquid–liquid interfaces studied by thin organic film-modified electrodes, **J. Solid State Electrochem** 16 (2012) 2373-2381.
40. **R. Gulaboski**, P. Kokoskarova and S. Mitrev, "Theoretical aspects of several successive two-step redox mechanisms in protein-film cyclic staircase voltammetry" **Electrochim. Acta** 69 (2012) 86-96.
41. V. Mirceski, S. Hocevar, B. Ogorevc, **R. Gulaboski** and I. Drangov, "Diagnostics of Anodic Stripping Mechanisms under Square-Wave Voltammetry Conditions Using Bismuth Film Substrates" **Anal. Chem.** 84 (2012) 4429-4436.
42. I. Bogeski, **R. Gulaboski***, R. Kappl, V. Mirceski, M. Stefova, J. Petreska and M. Hoth, „Calcium Binding and Transport by Coenzyme Q,, **J. Am. Chem. Soc.** 133 (2011) 9293-9303.

43. I. Bogeski, R. Kappl, C. Kumerow, **R. Gulaboski**, M. Hoth and B. A. Niemeyer "Redox regulation of calcium ion channels: Chemical and physiological aspects, *Cell Calcium* **50** (2011) 407-423.
44. **R. Gulaboski** and L. Mihajlov, "Catalytic mechanism in successive two-step protein-film voltammetry—theoretical study in square-wave voltammetry", *Biophys. Chem.* **155** (2011) 1-9.
45. **R. Gulaboski**, M. Lovric, V. Mirceski, I. Bogeski and M. Hoth, Protein-film voltammetry: a theoretical study of the temperature effect using square-wave voltammetry., *Biophys. Chem.* **137** (2008) 49-55.
46. **R. Gulaboski**, Surface ECE mechanism in protein film voltammetry—a theoretical study under conditions of square-wave voltammetry, *J. Solid State Electrochem.* **13** (2009) 1015-1024.
47. **R. Gulaboski**, E. S. Ferreira, C. M. Pereira, M. N. D. S. Cordeiro, A. Garrau, V. Lippolis and A. F. Silva, Coupling of Cyclic Voltammetry and Electrochemical Impedance Spectroscopy for Probing the Thermodynamics of Facilitated Ion Transfer Reactions Exhibiting Chemical Kinetic Hindrances, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 153-161.
48. **R. Gulaboski**, M. Lovric, V. Mirceski, I. Bogeski and M. Hoth, A new rapid and simple method to determine the kinetics of electrode reactions of biologically relevant compounds from the half-peak width of the square-wave voltammograms., *Biophys. Chem.* **138** (2008) 130-137.
49. **R. Gulaboski**, C. M. Pereira, M. N. D. S. Cordeiro, M. Hoth and I. Bogeski, Redox properties of the calcium chelator Fura-2 in mimetic biomembranes. *Cell Calcium* **43** (2008) 615-621.
50. **R. Gulaboski**, M. Chirea, C. M. Pereira, M. N. D. S. Cordeiro, R. B. Costa and A. F. Silva, Probing of the Voltammetric Features of Graphite Electrodes Modified with Mercaptoundecanoic Acid Stabilized Gold Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 2428-2435.
51. V. Mirceski, **R. Gulaboski**, I. Bogeski and M. Hoth, Redox Chemistry of Ca-Transporter 2-Palmitoylhydroquinone in an Artificial Thin Organic Film Membrane, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 6068-6076.
52. **R. Gulaboski**, F. Borges, C. M. Pereira, M. N. D. S. Cordeiro, J. Garrido and A. F. Silva, Voltammetric insights in the transfer of ionizable drugs across biomimetic membranes: recent achievements., *Comb. Chem. High Throughput Screen.* **10** (2007) 514-526.
53. **R. Gulaboski**, V. Mirčeski, M. Lovrić and I. Bogeski, "Theoretical study of a surface electrode reaction preceded by a homogeneous chemical reaction under conditions of square-wave voltammetry." *Electrochem. Commun.* **7** (2005) 515-522.
54. **R. Gulaboski**, M. N. D.S. Cordeiro, N. Milhazes, J. Garrido, F. Borges, M. Jorge, C. M. Pereira, I. Bogeski, A. Helguera Morales, B. Naumoski and A. F. Silva, "Evaluation of the lipophilic properties of opioids, amphetamine-like drugs, and metabolites through electrochemical studies at the interface between two immiscible solutions. *Anal. Biochem.* **361** (2007) 236-243.

55. M. Jorge, **R. Gulaboski**, C. M. Pereira and M. N. D. S. Cordeiro, Molecular dynamics study of nitrobenzene and 2-nitrophenyloctyl ether saturated with water", *Mol. Phys.* 104 (2006) 3627-3634.
56. M. Jorge, **R. Gulaboski**, C. M. Pereira and M. N. D. S. Cordeiro "Molecular dynamics study of 2-nitrophenyl octyl ether and nitrobenzene." *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 12530-12538.
57. M. Chirea, V. Garcia-Morales , J. A. Manzanares, C, M. Pereira and A. F: Silva "Electrochemical characterization of polyelectrolyte/gold nanoparticle multilayers self-assembled on gold electrodes." *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 21808-21817.
58. V. Mirčeski and **R. Gulaboski**, "Simple electrochemical method for deposition and voltammetric inspection of silver particles at the liquid-liquid interface of a thin-film electrode." *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 2812-2820.
59. **R. Gulaboski**, V. Mirčeski, C. M. Pereira, M. N. D. S. Cordeiro, A. F Silva, F. Quentel, M. L'Her and M. Lovrić, "A comparative study of the anion transfer kinetics across a water/nitrobenzene interface by means of electrochemical impedance spectroscopy and square-wave voltammetry at thin organic film-modified electrodes." *Langmuir* 22 (2006) 3404-3412.
60. **R. Gulaboski**, C. M. Pereira. M. N. D. S. Cordeiro, I. Bogeski, E. Fereira, D. Ribeiro, M. Chirea and A. F. Silva, "Electrochemical study of ion transfer of acetylcholine across the interface of water and a lipid-modified 1,2-dichloroethane." *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 12549-12559.
61. **R. Gulaboski**, C. M. Pereira. M. N. D. S. Cordeiro, I. Bogeski and A. F. Silva "Enzymatic formation of ions and their detection at a three-phase electrode" *J. Solid State Electrochem.* 9 (2005) 469-474.
62. F. Scholz and **R. Gulaboski** "Determining the Gibbs energy of ion transfer across water-organic liquid interfaces with three-phase electrodes." *Chem. Phys. Chem.*, 6 (2005) 1-13.
63. F. Scholz and **R. Gulaboski** "Gibbs energies of transfer of chiral anions across the interface water/chiral organic solvent determined with the help of three-phase electrodes." *Faraday Discuss.*, 129 (2005) 169-177.
64. **R. Gulaboski**, A. Galland, G. Bouchard, K. Caban, A. Kretschmer, P.–A. Carrupt, H. H. Girault and F. Scholz, A Comparison of the Solvation Properties of 2-Nitrophenyloctyl Ether, Nitrobenzene, and *n*-Octanol as Assessed by Ion Transfer Experiments" *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 4565-4572.
65. **R. Gulaboski** and F. Scholz, "Lipophilicity of Peptide Anions: An Experimental Data Set for Lipophilicity Calculations", *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 5650-5657.

66. **R. Gulaboski**, K. Caban, Z. Stojek and F. Scholz, "The determination of the standard Gibbs energies of ion transfer between water and heavy water by using the three-phase electrode approach", *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 215-218.
67. V. Mirčeski, **R. Gulaboski** and F. Scholz, "Square-wave thin-film voltammetry: influence of uncompensated resistance and charge transfer kinetics", *J. Electroanal. Chem.* 566 (2004) 351-360.
68. F. Scholz, **R. Gulaboski** and K. Caban, "The determination of standard Gibbs energies of transfer of cations across the nitrobenzene|water interface using a three-phase electrode.", *Electrochem. Commun.*, 5 (2003) 929-934.
69. G. Bouchard, A. Galland, P.-A. Carrupt, **R. Gulaboski**, V. Mirčeski, F. Scholz and H. Girault, "Standard partition coefficients of anionic drugs in the *n*-octanol/water system determined by voltammetry at three-phase electrodes", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 3748-3751.
70. **R. Gulaboski**, V. Mirčeski, Š. Komorsky-Lovrić and M. Lovrić, "Square-Wave Voltammetry of Cathodic Stripping Reactions. Diagnostic Criteria, Redox Kinetic Measurements, and Analytical Applications", *Electroanal.* 16 (2004) 832-842.
71. V. Mirčeski and **R. Gulaboski**, "A Theoretical and Experimental Study of Two-Step Quasireversible Surface Reaction by Square-Wave Voltammetry" *Croat. Chem. Acta* 76 (2003) 37-48.
72. V. Mirčeski and **R. Gulaboski**, "The surface catalytic mechanism: a comparative study with square-wave and staircase cyclic voltammetry ", *J. Solid State Electrochem.* 7 (2003) 157-165.
73. **R. Gulaboski**, V. Mirčeski and Š. Komorsky-Lovrić, "Square-Wave Voltammetry of a Second Order Cathodic Stripping Process Coupled by Adsorption of the Reacting Ligand", *Electroanal.* 14 (2002) 345-354.
74. V. Mirčeski and **R. Gulaboski**, "Adsorptive Stripping Voltammetric Behavior of Probucole. Experimental and Theoretical Treatment ", *Mikrochim. Acta*, **138** (2002) 33.
75. V. Mirčeski, M. Lovrić and **R. Gulaboski**, "Theoretical and experimental study of the surface redox reaction involving interactions between the adsorbed particles.under conditions of square-wave voltammetry.", *J. Electroanal. Chem.*, 515 (2001) 91-99.
76. **R. Gulaboski**, I. Spirevska, L. Soptrajanova and R. Slavevska, "Square-wave Voltammetric Method for Determination of Fumaric and Maleic Acid-Determination of Fumaric Acid in Wine", *Anal. Lett.* 34 (2001) 1719-1731.
77. V. Mirčeski and **R. Gulaboski**, "Surface Catalytic Mechanism in Square-Wave Voltammetry", *Electroanal.* 13 (2001) 1326-1334.

78. **R. Gulaboski**, K. Riedel and F. Scholz, "Standard Gibbs energies of transfer of halogenate and pseudohalogenate ions, halogen substituted acetates, and cycloalkyl carboxylate anions at the water|nitrobenzene interface", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 1284-1289.
79. **R. Gulaboski**, V. Mirčeski and F. Scholz, "Determination of the standard Gibbs energies of transfer of cations and anions of amino acids and small peptides across the water nitrobenzene interface.", *Amino Acids*, 24 (2003) 149-154
80. F. Scholz, **R. Gulaboski**, V. Mirčeski, P. Langer, „Quantification of the chiral recognition in electrochemically driven ion transfer across the interface water/chiral liquid.” *Electrochem. Commun.*, 4 (2002) 659-662.
81. V. Mirčeski, **R. Gulaboski** and F. Scholz, "Determination of the standard Gibbs energies of transfer of cations across the nitrobenzene|water interface utilizing the reduction of Iodine in an immobilized droplet" *Electrochem. Commun.*, 4 (2002) 814-819.
82. Š. Komorsky-Lovrić, K. Riedl, **R. Gulaboski**, V. Mirčeski and F. Scholz, "Determination of Standard Gibbs Energies of Transfer of Organic Anions across the Water/Nitrobenzene Interface" *Langmuir*, 18 (2002), 8000-8005.
83. **R. Gulaboski**, V. Mirčeski and F. Scholz, "An electrochemical method for determination of the standard Gibbs energy of anion transfer between water and n-octanol" *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 277-283.
84. V. Mirčeski, **R. Gulaboski** and I. Kuzmanovski, "Mathcad-a Tool for Numerical Calculation of Square-Wave Voltammograms", *Bull. Chem. Technol. Macedonia*, 18 (1999) 57-64.
85. K. Stojanova, **R. Gulaboski**, V. Mirčeski and S. Petrovska-Jovanović, "Adsorptive Stripping Square-Wave Voltammetry of Creatine", *Anal. Lett.*, 32 (2000) 2937-2950.
86. I. Spirevska, L. Soptrajanova and **R. Gulaboski**, "Square-Wave Voltammetric Method for Determination of Aconitic Acid", *Anal. Lett.* 33 (2000) 919-928.
87. B. Jordanoski, V. Mirčeski and **R. Gulaboski**, „Square-Wave Voltammetric Determination of Sulpiride“, *Portugal. Electrochim. Acta*, 17 (1999) 243-253.
88. V. Mirčeski, **R. Gulaboski**, B. Jordanoski and Š. Komorsky-Lovrić, „Square-wave voltammetry of 5-fluorouracil“, *J. Electroanal. Chem.*, 490 (2000) 37-47.
89. V. Mirčeski, **R. Gulaboski**, S. Petrovska-Jovanović and K. Stojanova, „Characterization of the Redox Reaction of V(V) in Ammonia Buffers with Square-Wave Voltammetry“, *Portugal. Electrochim. Acta*, 19 (2001) 25-41
90. **R. Gulaboski** and B. Jordanoski, "Square-Wave Voltammetry of Ofloxacin", *Bull. Chem. Technol. Macedonia*, 19 (2000) 177-181.

91. **R. Gulaboski**, I. Spirevska and L. Soptrajanova, "Square-wave voltammetric method developed for determination of geometrical isomers citraconic and mesaconic acid, *Bull. Mac. Acad. Sci*, 2003, 1-9.
92. F. Scholz, U. Schroeder, **Rubin Gulaboski**, A. Domenech-Carbo, *Electrochemistry of immobilized particles and droplets, 2nd Edition* Springer, 2015
<http://www.springer.com/chemistry/electrochemistry/book/978-3-319-10842-1>.
93. **Rubin Gulaboski**, Ivan Bogeski, Reinhard Kappl, Markus Hoth, Benzoquinones based Antioxidants, European Patent Office, Munich 2011 (PATENT). available at <http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=EP&NR=2332898&KC=&FT=E&locale=en> EP.