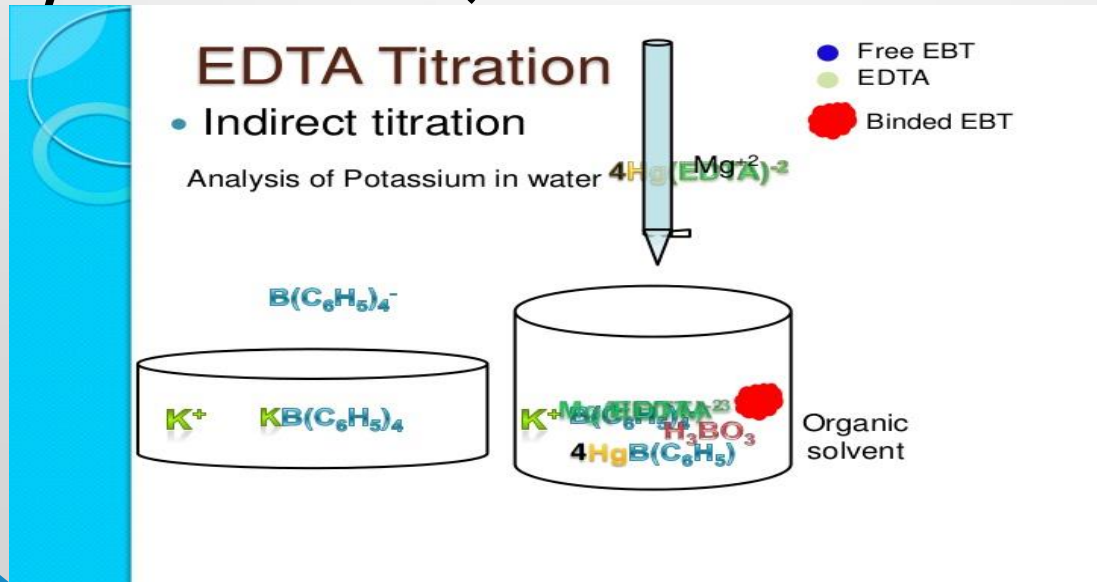
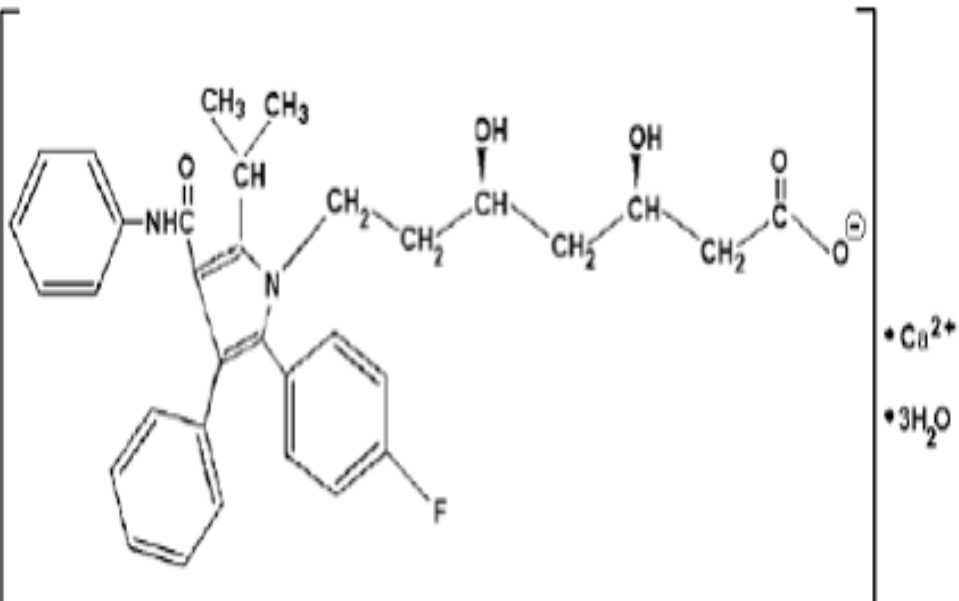


КОМПЛЕКСОМЕТРИСКИ ТИТРАЦИИ СЕ ВОЛУМЕТРИСКИ АНАЛИЗИ КАДЕ ШТО ДАДЕНИ МЕТАЛНИ ЈОНИ СЕ ОПРЕДЕЛУВААТ ПРЕКУ ТИТРАЦИЈА СО ДАДЕНИ РАСТВОРИ НА ЛИГАНДИ СО КОИ МЕТАЛНИТЕ ЈОНИ ФОРМИРААТ КОМПЛЕКСНИ СОЕДИНЕНИЈА (КОМПЛЕКСИ, ИЛИ ХЕЛАТИ)





Статин---За кардио-васкуларни заболувања
Atorvastatin Calcium

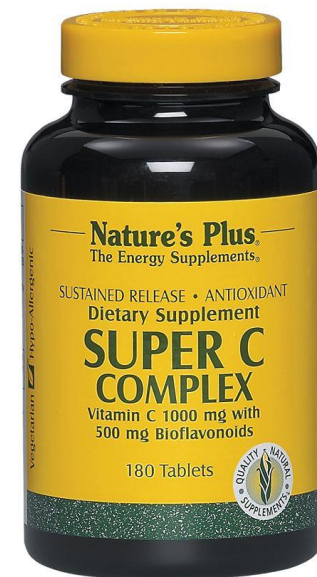
Lipitor generated \$12.7 billion in global sales in 2007



Го снижува холестеролот....



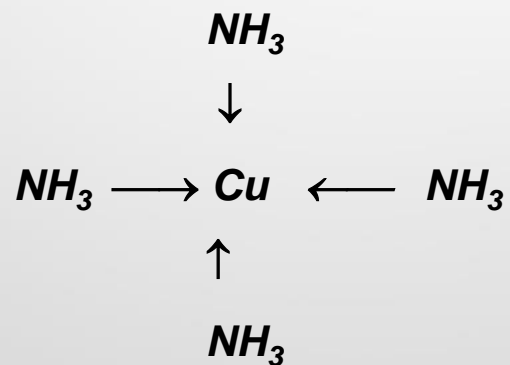
ZINC PICOLINATE



- **комплексометрија** : Е ВОЛУМЕТРИСКА АНАЛИЗА ШТО СЕ БАЗИРА НА ФОРМИРАЊЕ НА СЛАБОДИСОЦИРАНО СОЕДИНЕНИЕ ПОМЕЃУ НЕКОЈ ЛИГАНД И ДАДЕНИ МЕТАЛНИ ЈОНИ
- **Комплекс** СЕ ФОРМИРА ПОМЕЃУ ДАДЕН ЈОН_n (**Mⁿ⁺**) СО ДАДЕН АНЈОН, пр **[Ag(CN)₂]⁻** со **CN⁻** ИЛИ СО НЕУТРАЛНА МОЛЕКУЛА ПРИМЕР **[Ag(NH₃)₂]⁺**
- **МЕТАЛНИОТ ЈОН** се вика **централен атом**
- **Анјонот** или **неутралната молекула** се нарекува **Ligand (L)**

- $M^+ + L \rightleftharpoons ML$
- $Ag^+ + 2 CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$
- $Cu^{2+} + 4 CN^- \rightleftharpoons [Cu(CN)_4]^{2-}$
- $Ag^+ + 2 NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$
- $Cu^{2+} + 4 NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$
- Централниот метален атом = Lewis-а киселина (electron acceptor)
- Ligand = Lewis база (electron donor)
- Координативна ковалентна врска = врска меѓу МЕТАЛЕН КАТЈОН (acceptor) и Ligand (donor на електрони) КАДЕ ЕЛЕКТРОНИТЕ ОД ВРСКАТА ПОТЕКНУВААТ САМО ОД ЛИГАНДОТ!!!

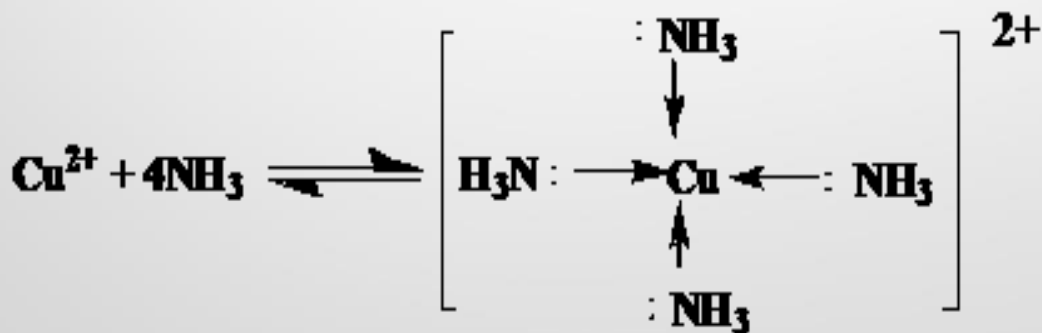
- Координационен број ---е бројот на лиганди што се поврзуваат на даден метален јон.



- * **Coordination број** = број на координативни ковалентни врски што металот ги гради со лигандите со кои е поврзан
- * **карактеристики на координациониот број***
- 1- најчесто е ПАРЕН БРОЈ: 2 е.г. Ag^+ , 4 е.г. Ni^{2+} , Cu^{2+} , 6 е.г. Fe^{3+} , Cr^{3+}
- 2- најчесто е ДУПЛО поголем од бројот на полнежот на централниот метален катјон.
- Вкупниот полнеж на КОМПЛЕКСОТ [во средна заграда е комплексот] е сума алгебриска на полнежите на централниот јон и на полнежите на лигандите, пример
- $[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2 CN^-$
- $1 (+ve) + 2 (-ve) = 1 (-ve)$
- е.г. $[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 6 CN^-$
- $3 (+ve) + 6 (-ve) = 3 (-ve)$
- **КОЛКУ Е ПОГОЛЕМ ПОЛНЕЖОТ НА ЦЕНТРАЛНИОТ ЈОН, ТОЛКУ КОМПЛЕКСОТ Е ПОВЕЌЕ СТАБИЛЕН...** комплексите на железо 3+ се постабилни од комплексите на железо 2+

КЛАСИФИКАЦИЈА НА ЛИГАНДИТЕ

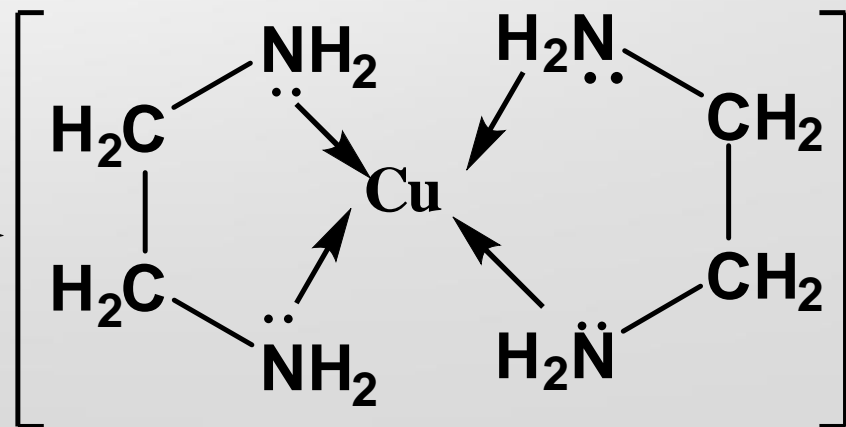
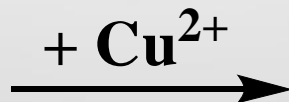
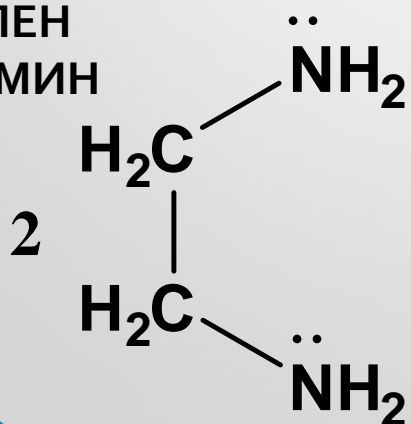
- **МОНОДЕНТАТНИ (Monodentate) ЛИГАНДИ**
"едноставни лиганди"
- $H_2O, NH_3, CN^-, Cl^-, I^-, Br^-$, (i.e. Формираат ЕДНА
КООРДИНАТИВНА КОВАЛЕНТНА ВРСКА)---можат
да дадат ЕДЕН електронски пар



• БИДЕНТАТНИ ЛИГАНДИ

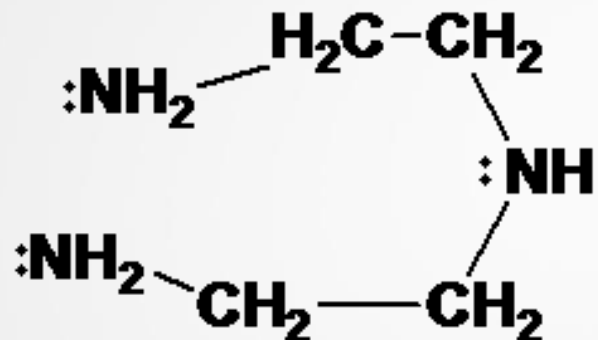
ЛИГАНДОТ е ПОВРЗАН ОД ДВЕ СТРАНИ НА ЦЕНТРАЛНИОТ МЕТАЛЕН ЈОН.

ЕТИЛЕН
ДИАМИН



- **ТРИДЕНТАТНИ ЛИГАНИДИ:**

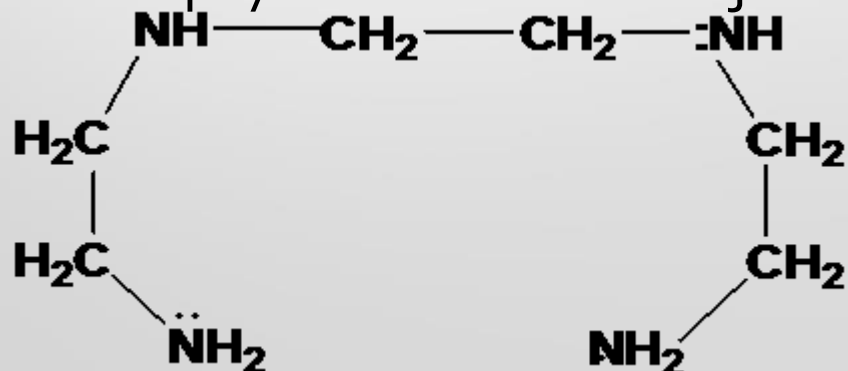
се поврзува со металниот јон на ТРИ МЕСТА



Diethylene triamine

- **ТЕТРАДЕНТАТЕН ЛИГАНД:**

на 4 тири места се поврзува со металниот јон



Triethylene tetramine

Фактори што влијаат врз стабилноста на комплексите

- [A]- Ефекти на централниот метален јон:
- (1)-Јонскиот радиус:
 - колку помал радиус \longrightarrow постабилен комплекс
- (2)- Полнежот на металниот јон:
 - - колку поголем е полнежот, толку е постабилен комплексот ...пример Ferricyanide [hexacyanoferrate III] е повеќе стабилен Ferrocyanide [hexocyanoferrate II].
- (3)- Електронегативноста :
 - Колку е поголема електронегативноста (M^{n+}) \longrightarrow постабилен е комплексот
- (4)- стабилни комплексни имаат металите што имаат непополнети надворешни орбитали со електрони. Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}

- **[В]- ЕФЕКТИ НА ЛИГАНДОТ:**

- **[1]- Алкалниот (базен) карактер:**

- - колку базноста е поголема (т.е. електрон донорските способности) — \rightarrow толку е постабилен комплексот.

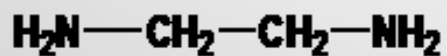
- e.g. $\text{N} > \text{O} > \text{S} > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$

- **[2]- Степенот на „дентатност,, т.е. Бројот на атоми што можат да донираат електрони во рамките на структурата од даден лиганд:**

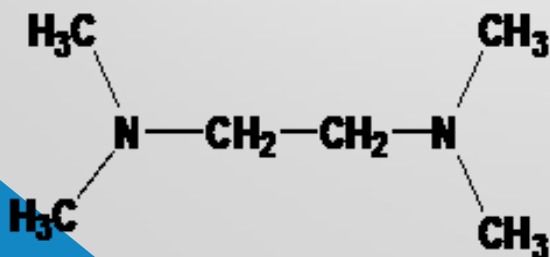
- - МУЛТИДЕНТАТНИТЕ ЛИГАНДИ се постабилни од монодентатните.

- **[3]- Стерни (геометриски) ефекти:**

- - поголемите лиганди градата ПОМАЛКУ СТАБИЛНИ комплекси одошто помалите лиганди.



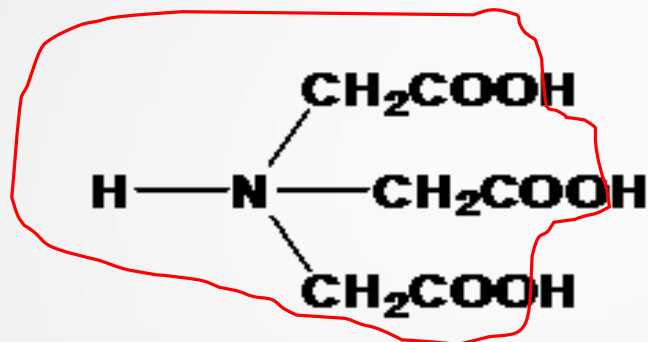
ethylene diamine



tetramethylethylene diamine

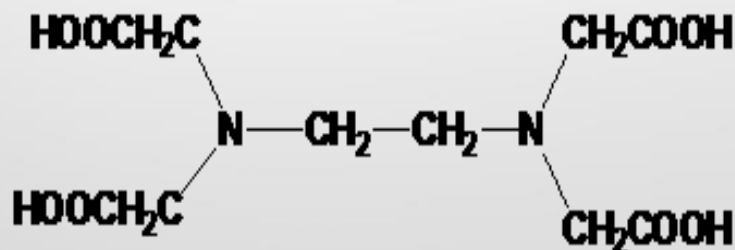
- **КОМПЛЕКСОНИ** се amino поликарбоксилни киселини што се користат како компелксирачки лиганди за металните јони.

- Complexone I:



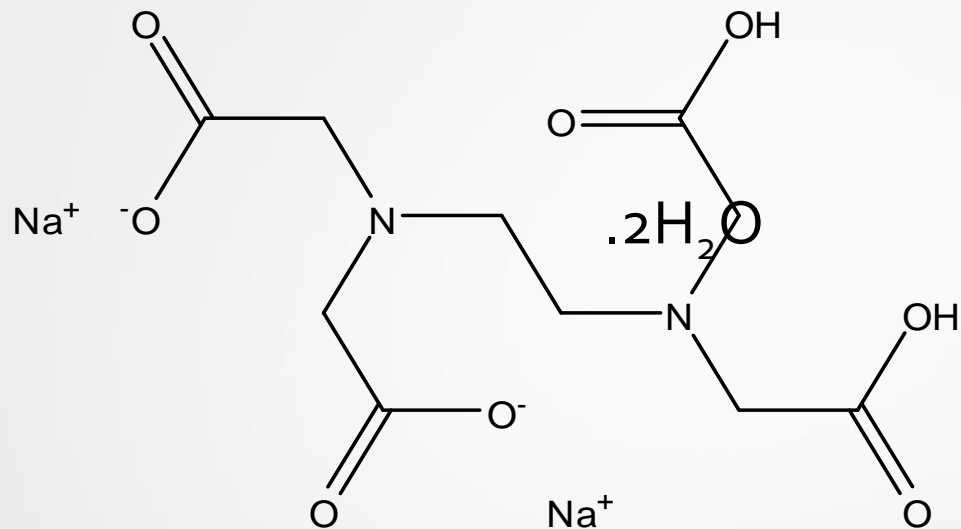
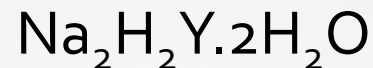
**Nitrilo triacetic acid
(ammonia triacetic acid)**

- Complexone II:



Ethylenediamine tetra acetic acid

- Complexone III:



- ТИТРАЦИИТЕ КАЈ КОИ СЕ КОРИСТИ **EDTA** се нарекуваат КОМПЛЕКСОМЕТРИСКИ ТИТРАЦИИ.
- **EDTA** е ХЕКСАДЕНТАТЕН ЛИГАНД, во својата структура има **4** кислородни и **2** АЗОТНИ атоми што се донори на електрони.

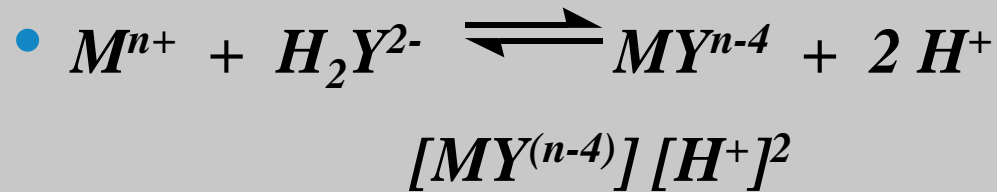
- **EDTA** РЕАГИРА И ГРАДИ КОМПЛЕКСИ СО СКОРО СИТЕ ДИВАЛЕНТНИ ТРИВАЛЕТНИ И ПОЛИВАЛЕТНИ МЕТАЛИ (многу послаби со **ЈОНИТЕ НА АЛКАЛНИТЕ МЕТАЛИ!**).
- **ВАЖНО: СО СИТЕ МЕТАЛНИ ЈОНИ EDTA ФОРМИРА КОМПЛЕКСИ ВО СТЕХИОМЕТРИСКИ ОДНОС 1:1 БЕЗ РАЗЛИКА НА ПОЛНЕЖОТ НА МЕТАЛНИОТ ЈОН.**

• Генерално, реакциите на металните јони – *EDTA* комплексите се прикажани како



- **EDTA НЕ Е СЕЛЕКТИВЕН ХЕЛАТОР ЛИГАНД---**т.е. Комплексира голем број метални јони
- Стабиноста на комплкесите зависи од рН.
- i)- во кисела среидна стабилноста на метал – EDTA комплесктите —→ е помала
- ii)- во СЛАБО АЛКАЛНА СРЕДИНА —→ поголема стабилност —→ на метало-ЕДТА комплексите
- iii)- во СИЛНО АЛКАЛНА СРЕДИНА , рН поголемо од 11—→ металните јони се таложат како хидроксиди и НЕМА КОМПЛЕКСИ СО ЕДТА.

РЕАКЦИЈА НА КОМПЛЕКСИРАЊЕ на метален јон и ЕДТА



- $$K_{eq.} = \frac{[MY^{(n-4)}] [H^+]^2}{[M^{n+}] [H_2Y^{2-}]}$$

- Во пуферски системи

$[MY^{(n-4)}]$ ← недисоциран комплекс

- $$K_{eq.} = \frac{[MY^{(n-4)}] [H^+]^2}{[M^{n+}] [H_2Y^{2-}]}$$

$[M^{n+}] [H_2Y^{2-}]$ ← дисоцирани специи

Problem with K_f

- Below pH 10.37, most free (unbound) EDTA is not actually in the form Y^{4-}
- So, we account for EDTA speciation versus pH using $\alpha_{Y^{4-}}$

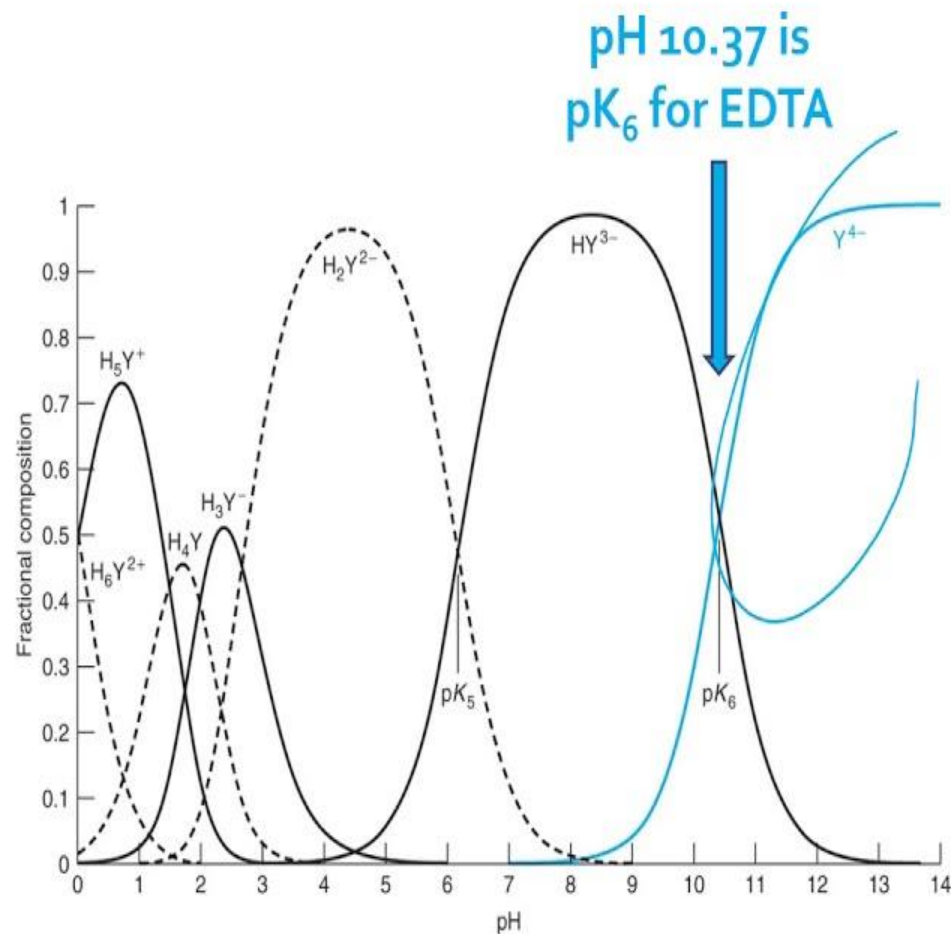


FIGURE 11-7 Fractional composition diagram for EDTA.

Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 8e

© 2011 W. H. Freeman

ДЕТЕКЦИЈА НА ЗАВРШНА ТОЧКА НА ТИТРАЦИЈА ВО КОМПЛЕКСОМЕТРИЈАТА СО ЕДТА

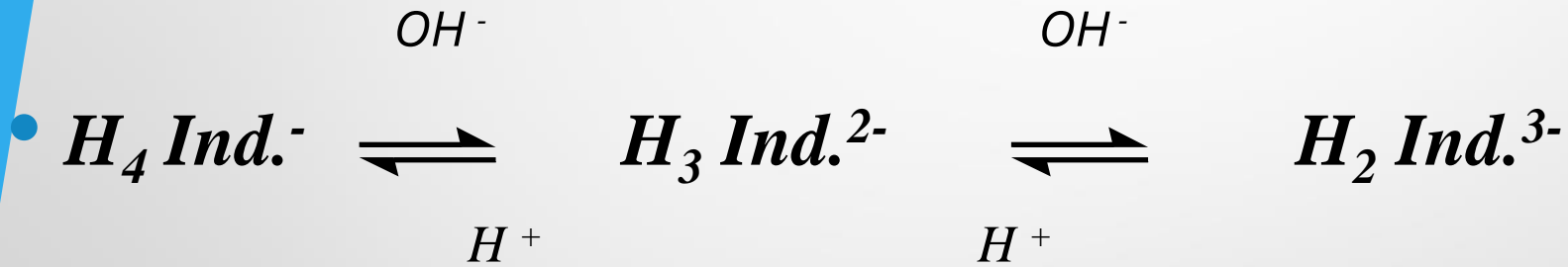
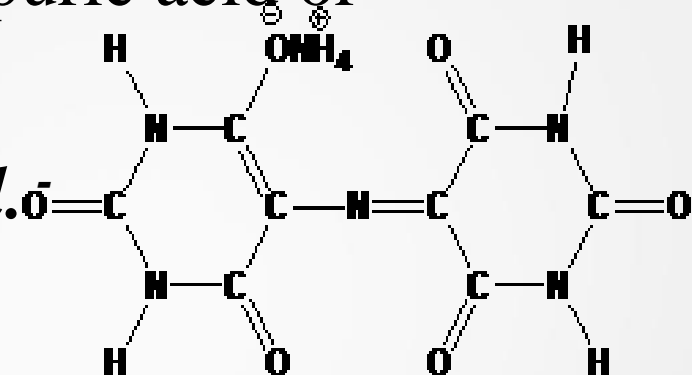
- **Металохромни индикатори**
- **киселинско-базни индикатори.**
- **Специфични индикатори.**
- **Инструментални методи.**

МЕТАЛОХРОМНИ ИНДИКАТОРИ

- Тие се органски бои што формираат ОБОЕНИ комплекси со некои метални јони и кои *во слободна форма имаат различна боја одошто кога се како комплекси.*
- $M^{n+} + Ind. \longrightarrow M - Ind.$
- $M - Ind. + EDTA \longrightarrow M - EDTA + \text{слободен } Ind.$
- Реагираат со металните јони
- Реакцијата помеѓу индикаторот и металниот јон МОРА да е РЕВЕРЗИБИЛНА
- комплексот metal јон-Indikator. МОРА ДА Е ПОМАЛКУ СТАБИЛЕН од комплексот metal јон-EDTA complex.
- Бојата на СЛОБОДНИОТ ИНДИКАТОР е различна од бојата на комплексот на индикаторот со металниот јон.
- Се менува бојата во зависност од рН на средината

- **Murexide:** Амониум сол на Purpuric acid or ammonium purpurate

- Може да се претстави со $H_4 Ind.$



Reddish violet

Violet

Blue

pH : < 9

9-11

9 > 11

- Може да се употреби за определување на
- Ca^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , & Cu^{2+} јони при pH 9-11
- $M^{2+} + H_3Ind.^{2-} \longrightarrow M.H_2Ind.^{-} + H^{+}$
- $M.H_2Ind.^{-} + H_2Y^{2-} + OH^{-} \longrightarrow$
 $MY^{2-} + H_3Ind.^{2-} + H_2O$
- $Ca^{2+} + H_3Ind.^{2-} \longrightarrow CaH_2Ind.^{-} + H^{+}$
- $CaH_2Ind.^{-} + H_2Y^{2-} + OH^{-} \longrightarrow$

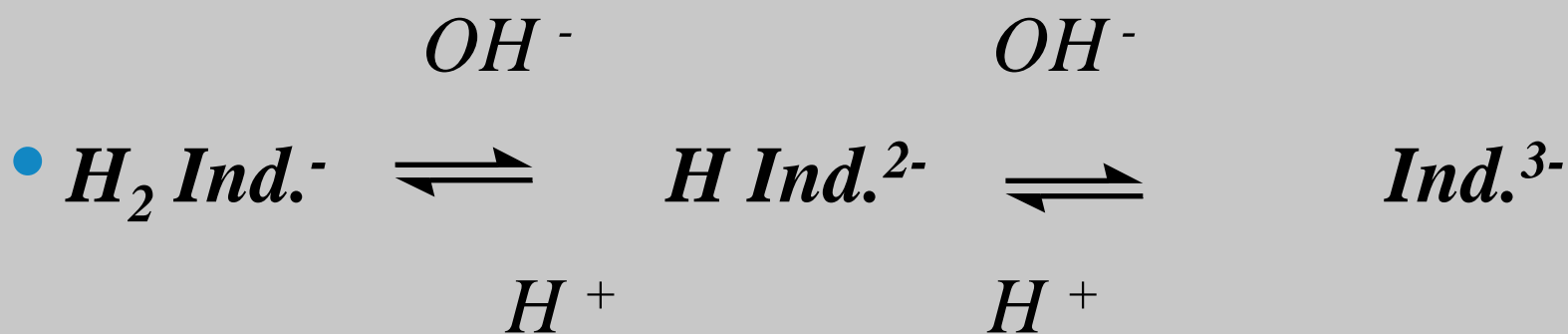
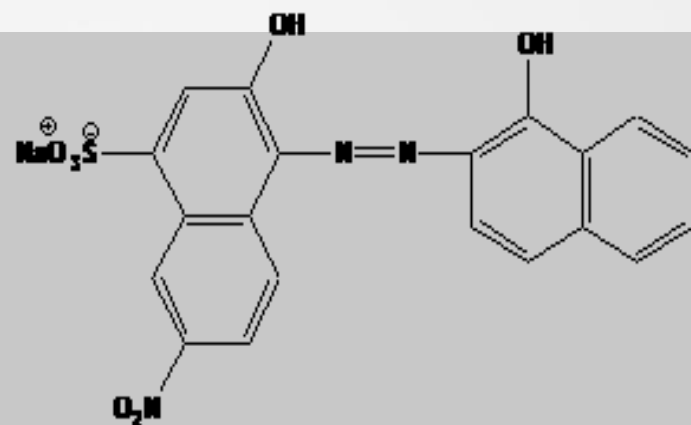
розова



Violet

Metal	Colour of complex	Colour of indicator
Ca^{2+}	Pink	violet
Cu^{2+}	Orange	Violet
Co^{2+}	Yellow	violet
Ni^{2+}	yellow	violet

- **Eriochrome Black T (EBT)**
- (или Ериохром Црно Т)
- Може да се претстави со H_2Ind^-
- Бојата на Ind. Зависи од рН.
- ЕВТ содржи 2 фенолни H^+ јони што дисоцираат



Wine red

Blue

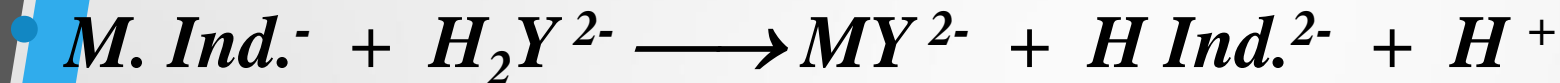
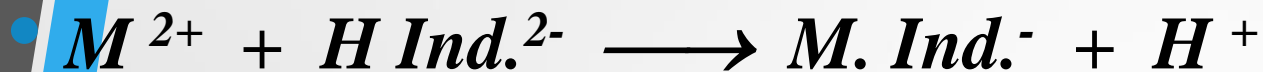
Yellow

pH : < 7

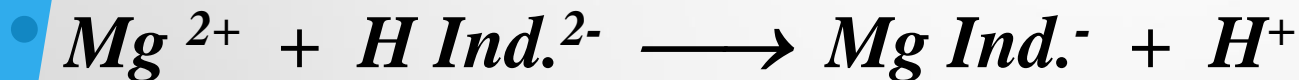
7-11

> 11

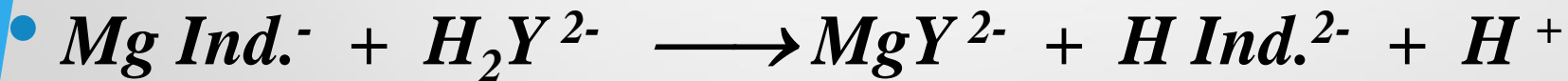
- ЕВТ се употребува при определување на Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} & Mn^{2+} при рН 7 – 11 во АМОНИЈАЧЕН ПУФЕР (рН = 10)



црвено вино боја Плаво



црвено вино



Wine red

Blue

ЕВТ НЕ МОЖЕ ДА СЕ УПОТРЕБИ ПРИ

ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Co^{2+} и Ni^{2+}

(a) (b) (c)
Color changes with EBT indicator..



СПЕЦИФИЧНИ ИНДИКАТОРИ

• примери:

• (1)- тиоцијанат (CNS^-)

• а)- специфични за Fe^{3+}

• б)- кога примерок што содржи Fe^{3+} јони се третира со CNS^- се формира комплекс со ЦРВЕНА КАКО КРВ БОЈА.

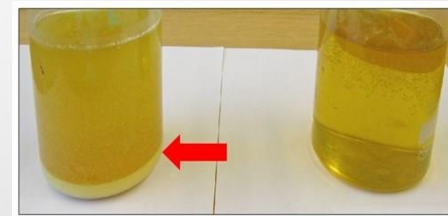
• с)- после титрција со EDTA , ЗАВРШНАТА ТОЧКА се определува со ОБЕЗБОЈУВАЊЕ НА ЦРВЕНАТА БОЈА НА КОМПЛЕКСОТ што се формирал на почетокот помеѓу Fe^{3+} и CNS^-



• (2)- САЛИЦИЛНА КИСЕЛИНА

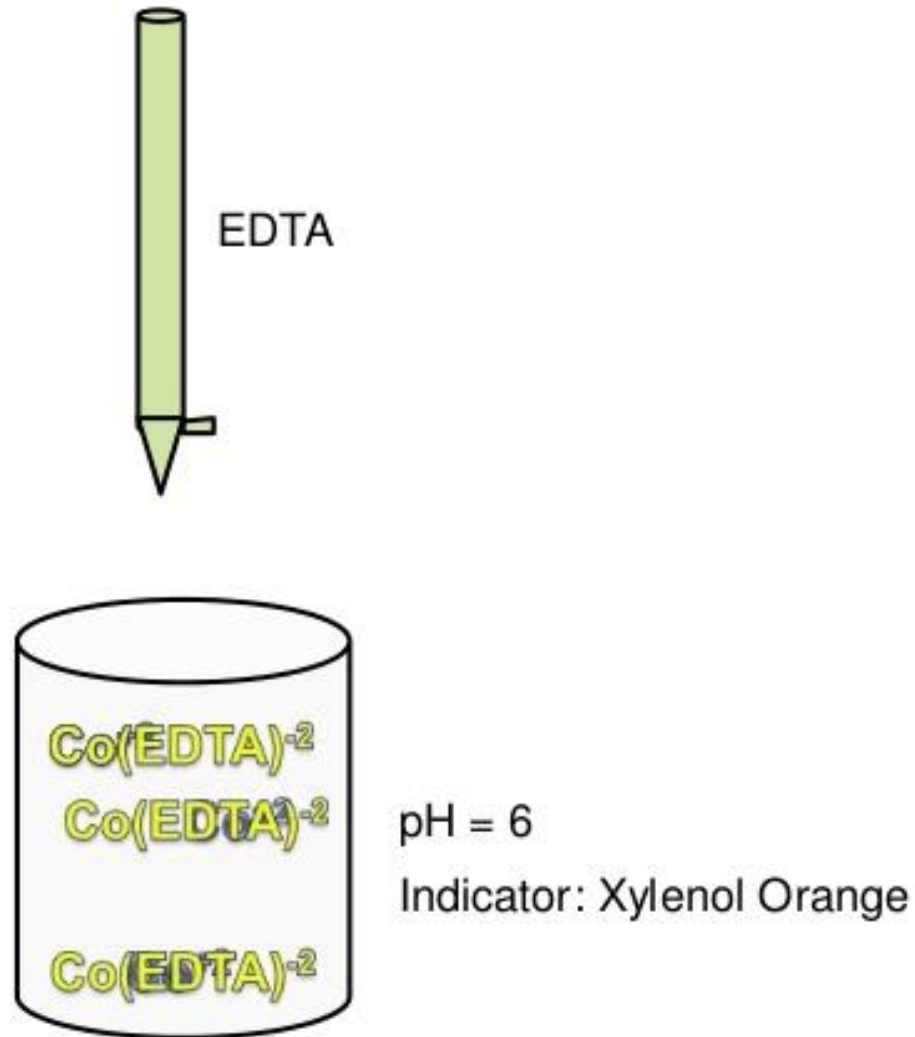
• а)- СПЕЦИФИЧНА ЗА Fe^{3+} , дава комплекс до ВИОЛЕТОВА БО.

• б)- при титрација и определување на со ЕДТА, доаѓа до обезбс на виолетовата боја на комплексот што претходно на почеток с формирале помеѓу Fe^{3+} и салицилната киселина



EDTA Titration

- Direct titration



(a) (b) (c)
Color changes with EBT indicator..



ДИРЕКТНО ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА „ТВРДИНА НА ВОДА„ со EDTA

ТВРДИНАТА НА ВОДАТА ПОТЕКНУВА ОД СОЛИТЕ НА Ca^{2+} & Mg^{2+}

EDTA формира комплекси со Ca^{2+} & Mg^{2+} , **Ca-EDTA** комплексот е ПОВЕЌЕ СТАБИЛЕН од **Mg-EDTA** complex.

ПРИ pH 12 **EDTA** формира complex САМО СО Ca^{2+} јоните.

ВКУПНА СОДРЖИНА НА Ca^{2+} & Mg^{2+} :

НАЈПРВО ВО ПРОБА ОД АНАЛИТ (најчесто вода) се определува ВКУПНАТА СОДРЖИНА НА Ca^{2+} и Mg^{2+} СО ТИТРАЦИЈА СО **EDTA** при pH 10 во АМОНИЈАЧЕН ПУФЕР со **EBT** како индикатор.

САМО ЗА ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА СОДРЖИНА НА Ca^{2+} :

НА НОВА ПРОБА ОД АНАЛИТ (вода) Се прави ДИРЕКТНА ТИТРАЦИЈА СО **EDTA** при pH 12 со употреба на 8% **NaOH** и Murexide индикатор.

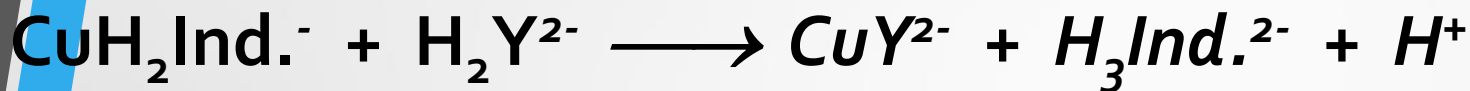
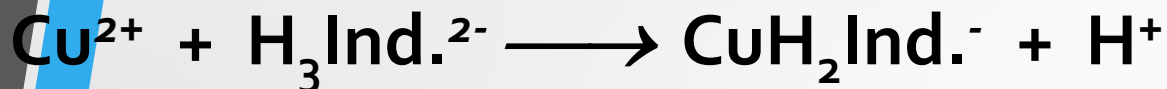
Mg^{2+} се таложи во ова pH како $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при што остануваат Ca^{2+} јоните да се титрираат со **EDTA**

За пресметување на содржината на Mg^{2+} се користи следниот израз:

ВКУПНА СОДРЖИНА (молови) на Ca^{2+} & Mg^{2+} – молови Ca^{2+} = молови Mg^{2+}

ДИРЕКТНО ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА Cu^{2+} со $EDTA$

Комплексот на Cu^{2+} со $EDTA$ е постабилен одошто комплексот на бакар (II) со индикаторот murexide ind.

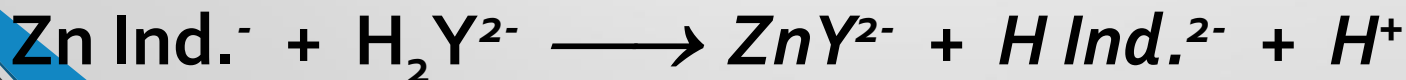


жолта

виолетова

ДИРЕКТНО ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА Zn^{2+} со $EDTA$

- комплексот на Zn^{2+} со $EDTA$ е повеќе стабилеј од комплексот на Zn^{2+} со EBT ind.



црвено вино

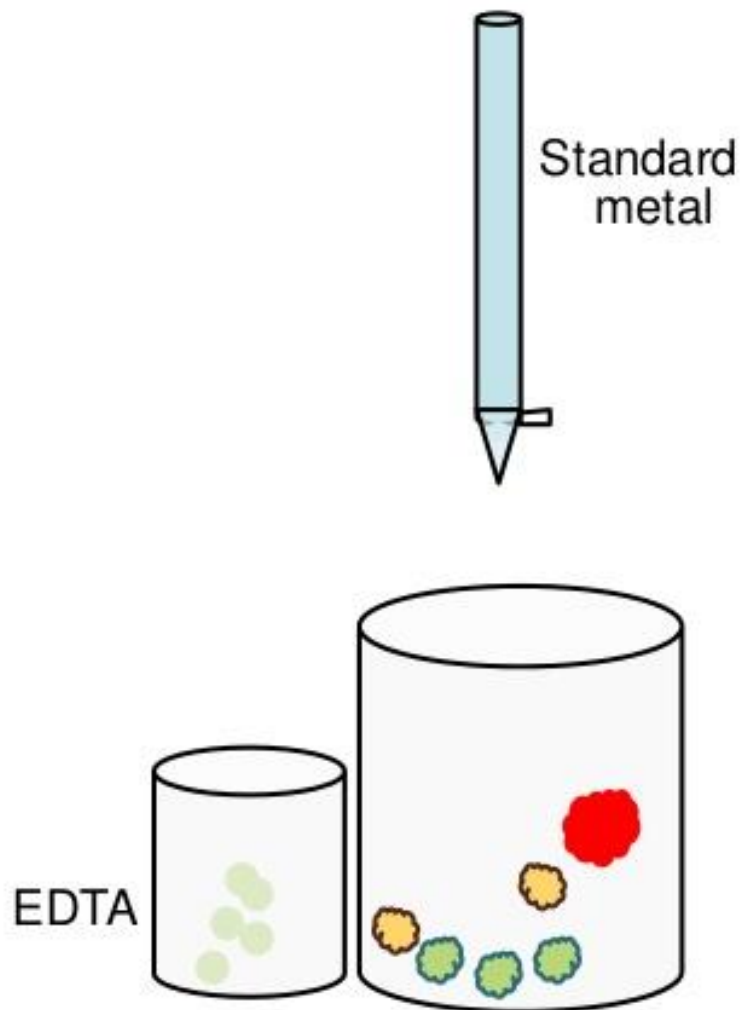
плава

ПОСТАПКА НА ОБРАТНА ТИТРАЦИЈА

- При оваа постапка, кон примерокот се додава **ВИШОК НА ДАДЕН ВОЛУМЕН** на стандарден раствор на **EDTA** кон примерокот за анализа
- Пробата се пуферира.
- потоа **EDTA** се титрира со **СТАНДАРДЕН РАСТВОР НА НЕКОЈ МЕТАЛЕН ЈОН** како **Mg²⁺** или **Zn²⁺**
- *Се употребува оваа постапка за определување на:*
- Тешко растворливи соли како **BaSO₄**, **Ca(C₂O₄)₂**, **PbSO₄**, **Mg₃(PO₄)₂** ... etc. Што се обично растворливи во жежок **EDTA**.
- Кога реакцијата на **Mⁿ⁺** & **EDTA** е **СПОРА И НЕЦЕЛОСНА** e.g. **Fe³⁺**, **Al³⁺**, **Cr³⁺**, **Th⁴⁺**, ... etc.
- **Mⁿ⁺** ПРЕЦИПИТИРА при pH што е соодветно за титрација, пример **Al(OH)₃**.
- **ПРОМЕНАТА НА БОЈАТА ПРИ ОБРАТНА ТИТРАЦИЈА Е:**
- од **БОЈА НА СЛОБОДЕН ИНДИКАТОР** → кон боја **M-Ind. complex**
(односно обратна промена на боја одошто кај директните титрации)

EDTA Titration

- Back titration



- Free Indicator
- Complex 1
- EDTA
- Metal
- Complex 2
- Binded indicator

ТИТРАЦИИ НА СМЕСИ ОД ПОВЕЌЕ ЈОНИ

- **EDTA** Е НЕСЕЛЕКТИВЕН ХЕЛАТОР (гради комплекси со голем број на метални јони)
- СЕЛЕКТИВНОСТА НА **EDTA** може да се зголеми со:
 - Контрола на рН на водениот медиум во кој се врши титрација
 - Промена на оксидацискиот број на јонот за титрација
 - Со употреба на маскирачки и демаскирачки реагенси

- Постапка со ПРИЛАГОДУВАЊЕ на оксидацискиот број на металниот јон што се определува
- - Пример:
- ВИТАМИН Ц (vit. C) е редуцирачки агенс:
- Може да го редуцира Fe^{3+} при pH 1-3) \longrightarrow до Fe^{2+}
- Може да ја редуцира Hg^{2+} pH 1-3) \longrightarrow до Hg^0 (метал).
- Притоа, овие редуцирани јони на Fe^{2+} , или на металната Hg^0 , **НЕ РЕАГИРААТ со EDTA и тие можат да се одвојат од група на други метални јони со кои би се нашле заедно во смеса, а со EDTA ќе се определат останатите метални јони од смесата**

- **ДЕМАСКИРАЧКИ РЕАГЕНСИ**: се реагенси што му овозможуваат на даден МАСКИРАН ЈОН да стапи во реакција со даден индикатор и ***EDTA***.
- **Пример:**
 - - маскирањето со **CN^-** може да се отстрани со:
 - - смеса од formaldehyde – оцетна киселина
 - - така, при додавање на оваа смеса од формалдехид и оцетна киселина кон **$[Zn(CN)_4]^{2-}$** , **Zn^{2+}** се ослободува од ***маскираната позиција и потоа се титрира со EDTA.***

Важност на Комплексометриските титрации

- во Броматологија, за определување на тврдина на вода
- за определување на тешки метали во хемија, фармација, индустрија за пијалоци
- за определување на метални јони што се ко-фактори во ензими
Пример јони на цинк, молибден, бакар, железо...
- за определување на метални јони во голем број фармацевтски формулации
- Евтини методи
- Брзи
- веродостојни
- ПРОБЛЕМ---ЕДТА е НЕСЕЛЕКТИВЕН РЕАГЕНС и ако имаме повеќе
Метални јони во пробата за анализа, ПОТРЕБНО Е ДА СЕ ИЗВРШИ
МАСКИРАЊЕ на ЈОНИТЕ ШТО СМЕТААТ
- треба добро да се знаат постапките за маскирање

1. V. Mirceski, S. Komorsky Lovric, M. Lovric, **Square-wave voltammetry, Theory and application**, Springer, 2008
2. **Rubin Gulaboski**, Theoretical contribution towards understanding specific behaviour of “simple” protein-film reactions in square-wave voltammetry”, *Electroanalysis*, 31 (2019) 545-553.
3. V. Mirceski, D. Guziejewski, L. Stojanov, **Rubin Gulaboski**, Differential Square-Wave Voltammetry, *Analytical Chemistry* 91 (2019) 14904-14910 <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.analchem.9b03035>.
4. **Rubin 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.
5. **Rubin 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. *Bioelectrochemistry* 111 (2016) 100-108.
6. **Rubin Gulaboski**, V. Markovski, and Z. Jihe, Redox chemistry of coenzyme Q—a short overview of the voltammetric features, *Journal of Solid State Electrochemistry* 20 (2016) 3229-3238.
7. Haeri, Haleh H. I. Bogeski, **Rubin 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.
8. V. Mirceski, D. Guzijewski and **Rubin Gulaboski**, Electrode kinetics from a single square-wave voltammograms, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 34 (2015) 1-12.

11. R. Gulaboski, S. Petkovska, A Time-Independent Approach to Evaluate the Kinetics of Enzyme-Substrate Reactions in Cyclic Staircase Voltammetry, ANALYTICAL & BIOANALYTICAL ELECTROCHEMISTRY 10 (5), 566-575

13. 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.

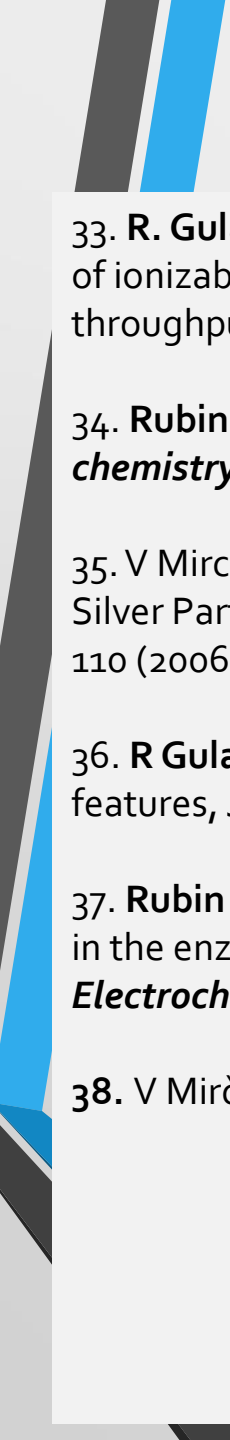
14. V. Mirceski, D. Guzijewski and R. Gulaboski, Electrode kinetics from a single square-wave voltammograms, Maced. J. Chem. Chem. Eng. 34 (2015) 1-12.

15. V. Mirceski, D. Guzijewski and R. Gulaboski, Electrode kinetics from a single square-wave voltammograms, Maced. J. Chem. Chem. Eng. 34 (2015) 1-12. 7. Gulaboski and V. Mirceski, New aspects of the electrochemical-catalytic (EC') mechanism in square-wave voltammetry, Electrochim. Acta, 167 (2015) 219-225.

16. V. Mirceski, Valentin and R. Gulaboski, Recent achievements in square-wave voltammetry (a review). Maced. J. Chem. Chem. Eng. 33 (2014). 1-12.

17. 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.

19. V. Mirčeski and R. Gulaboski, "Surface Catalytic Mechanism in Square-Wave Voltammetry", *Electroanal.* **13** (2001) 1326-1334.
21. Scholz, F.; Schroeder U.; Gulaboski R. *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets* Springer Verlag, New York, pp. 1-269, 2005.
23. 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.
24. V. Mirceski, S. Komorsky Lovric, M. Lovric, *Square-wave voltammetry, Theory and Application*, Springer 2008 (F. Scholz, Ed.)
25. Rubin Gulaboski, *Theoretical Contribution Towards Understanding Specific Behaviour of "Simple" Protein-film Reactions in Square-wave Voltammetry*, *Electroanalysis* 2018, <https://doi.org/10.1002/elan.201800739>
26. 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.
28. R. Gulaboski, C. M. Pereira, M. N. D. S. Cordeiro, I. Bogeski, E. Ferreira, 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.
29. 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.
31. 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.

- 
33. **R. Gulaboski**, F Borges, CM Pereira, M Cordeiro, J Garrido, AF Silva, Voltammetric insights in the transfer of ionizable drugs across biomimetic membranes-Recent achievements *Combinatorial chemistry & high throughput screening* 10 (2007), 514-526.
34. **Rubin Gulaboski**, Fernanda Borges, CM Pereira, M. N. D. S Cordeiro, J Garrido, AF Silva, *Combinatorial chemistry & high throughput screening* 10 (2007), 514-526
35. V Mirceski, **R Gulaboski**, Simple Electrochemical Method for Deposition and Voltammetric Inspection of Silver Particles at the Liquid– Liquid Interface of a Thin-Film Electrode, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), 2812-2820
36. **R Gulaboski**, V Markovski, Z Jihe, Redox chemistry of coenzyme Q—a short overview of the voltammetric features, *Journal of Solid State Electrochemistry* 20 (2016), 3229-3238
37. **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.
38. V Mirčeski, **Rubin Gulaboski**, F Scholz, *Electrochemistry Communications* 4 (2002), 814-819