

Презентација на „Пилот Проект„

**Тема** Примена на квадратно  
бранова волтаметрија на  
површинско-активни системи во  
аналитиката на лекови теоретска  
и експериментална студија

Ментор:  
Професор д-р Рубин Гулабоски

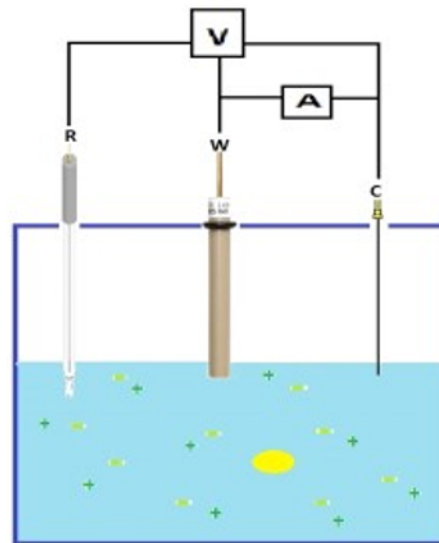
Кандидат:  
Милкица Јанева  
Број на индекс 31147

**Автор: М-р МИЛКИЦА ЈАНЕВА**

**Ментор: проф. Д-р. Рубин Гулабоски**

## ШТО Е ВОЛТАМЕТРИЈА?

Волтаметријата претставува електроаналитичка метода во која информацијата за аналитот се изведува преку мерењето на струјата како функција од потенцијалот применет врз т.н. работна електрода



евтина  
и брза

разни  
варијатни и  
модификации

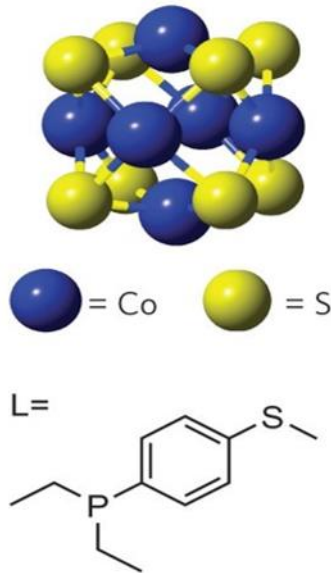
осетливи во  
микро и  
милимоларна  
конц. на S

## ИНСТРУМЕНТАЦИЈА-ЕЛЕКТРОХЕМИСКА ЌЕЛИЈА, ТРИ ЕЛЕКТРОДИ-ПОТЕНЦИОСТАТ-РС



## Што се тоа „површинско-активни системи,“ во волтаметријата?

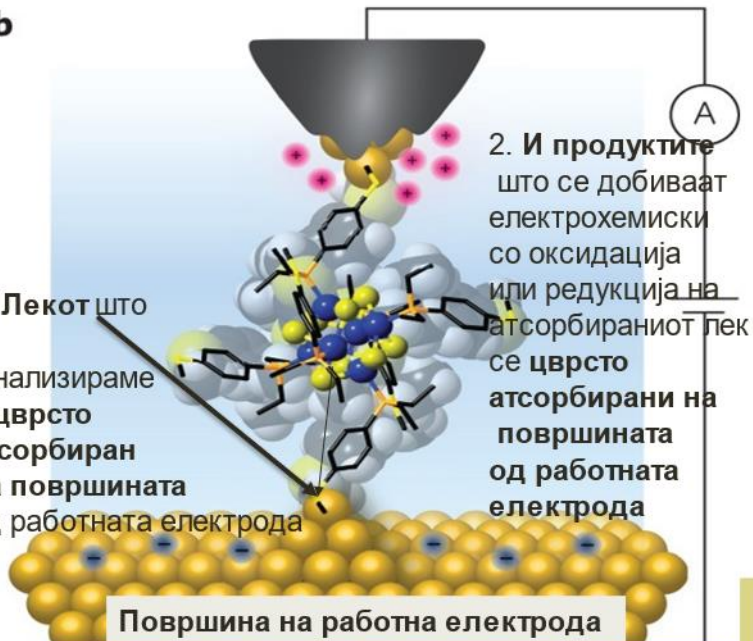
a



Испитуван систем  
(површинско активен лек  
во нашиот случај)

b

1. Лекот што  
го анализираме  
е цврсто  
атсорбиран  
на површината  
од работната електрода

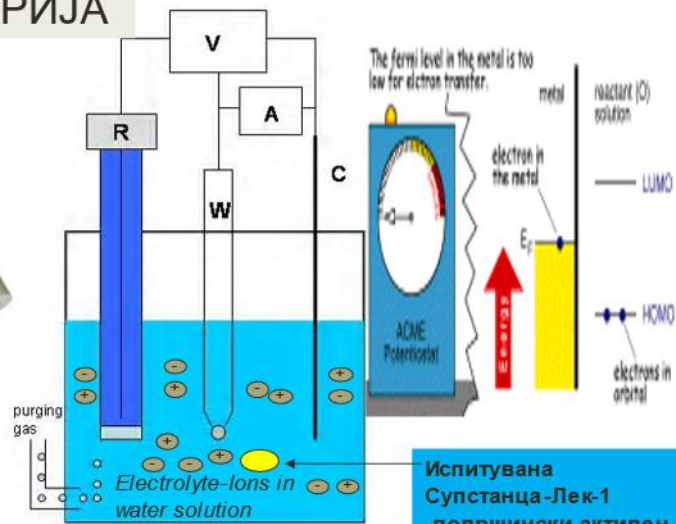


...кај ваквите површинско-активните системи  
дифузијата (како начин на трансфер на маса)  
не постои

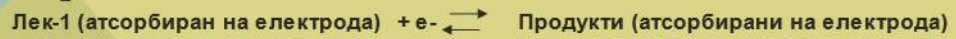
b

## ВОЛТАМЕТРИЈА

W-working electrode

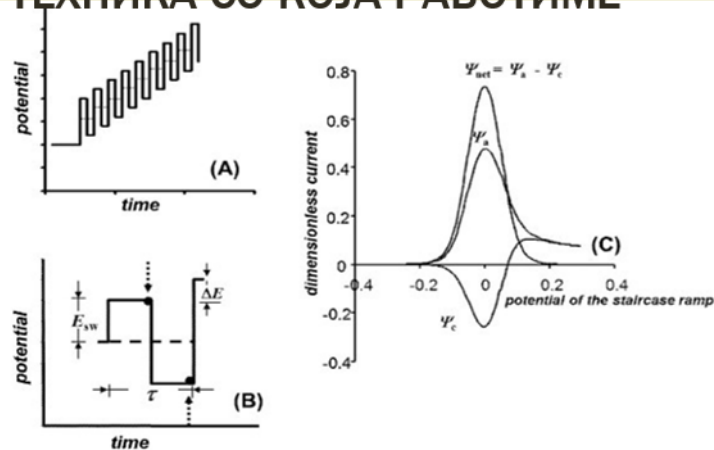


Шема на Системите ШТО ГИ проучуваме:

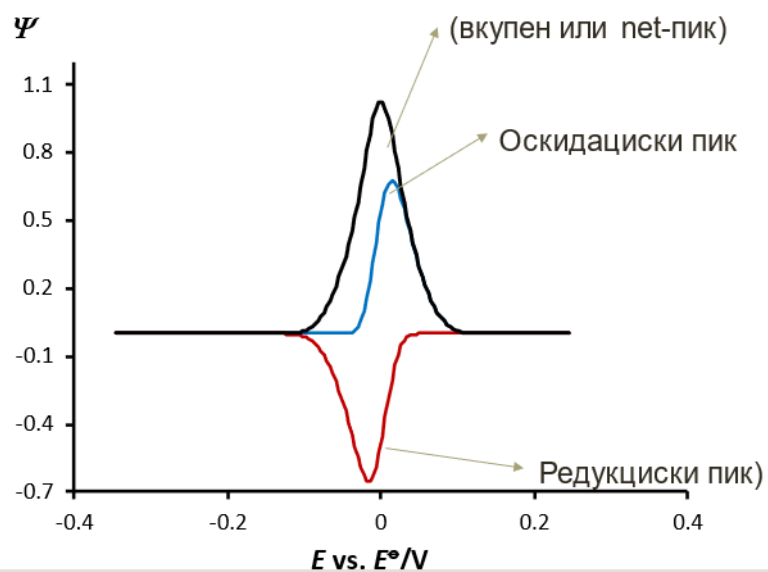


+Лек 2  $\rightarrow$  лек кој го додаваме во електрохемиската ќелија и кој може да стапи во интеракција или со Лек1 или со продуктите...

## КВАДРАТНО-БРАНОВА ВОЛТАМЕТРИЈА-SWV ТЕХНИКА СО КОЈА РАБОТИМЕ

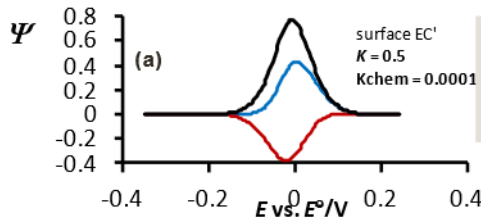


- > Екситациониот сигнал кај SWV се состои од симетричен квадратно-бранов пулс со те.е. амплитуда  $E_{sw}$  што е нанесена на скалила брановичиј чекорсе менува во вредност  $\Delta E$  во текот на времето
- Струите измерени во оксидациските пулсове се позитивни, а оние измерени во редукциските пулсове се негативни ВКУПНАТА струјана волтамограма се добива како разлика меѓу оксидациските (+) и редукциските (-) струи .
- Висината на ВКУПНИОТ пикот е директно пропорционална со концентрацијата на електроактивните видовикакои со кинетиката на електродната реакција, а е поврзана со одвивањето на дополнителните хемиски реакции во електрохемиската ќелија

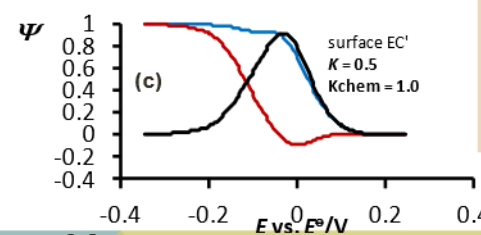
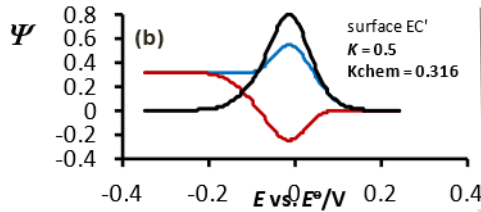


Квадратно бранов волтамограм само од Лек-1 што се одвива од  
 Атсорбирана состојба на реактантите (Лек-1) и продуктите добиени со  
**Оксидација или редуција на лек-1**

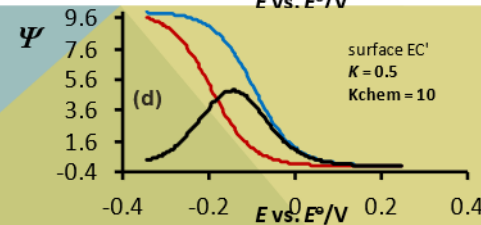
- >Кarakterистични особини за овие т.н. Површински реакции во SWV
- тесен вкупен net-пик и
  - тесни оксидациски и редуциски пикови,  
симетрично позиционирани еден над друг



Само Лек1  
и  
Нула од  
Лек-2



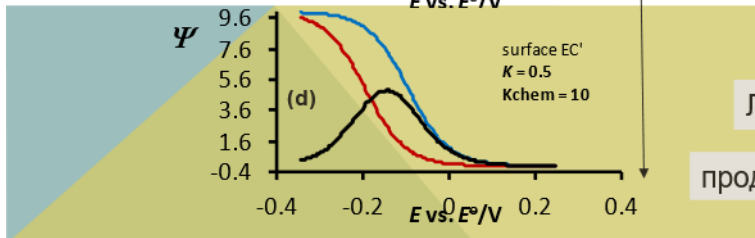
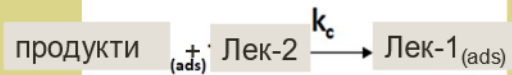
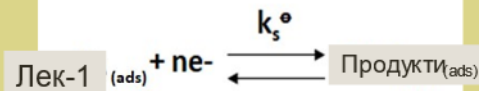
Се  
Зголемува  
Конц.  
на  
Лек-2



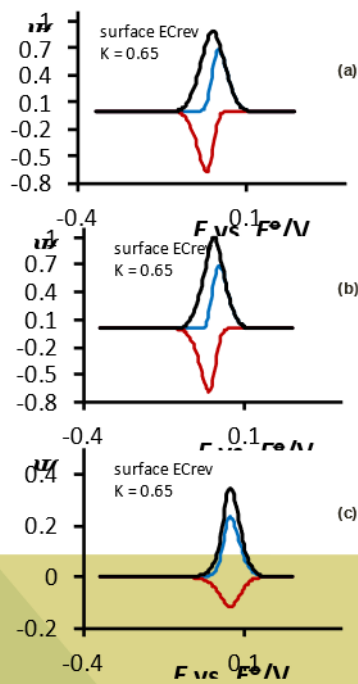
## Пример: Површинска КАТАЛИТИЧКА „

електродна  
Реакција—  
на **Лек-1** во  
присуство на Лек -2

---Доколку **Лек-2**  
стапува во интеракција  
со продуктот на редокс  
трансформација на Лек -1,  
при што доаѓа до  
Регенерација на Лек-1,  
тогаш се добиваат  
волтамограми со  
карактеристики како на  
панелите лево

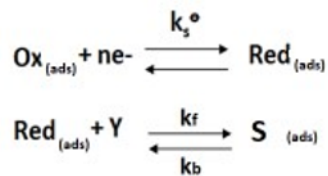


Во докторскиот труд се решени и анализирани модели за 6 површински реакции и тоа:



**1. Површинска ECreV или Електродна Реакција (E) што е поврзана со ПОСЛЕДОВАТЕЛНА Реверзибилна хемиска РЕАКЦИЈА (Crev)**

...моделот е решен за прв пат и Публикуван од нашата група во Списаниеото **Electroanalysis**



Кај оваа **ECrev**

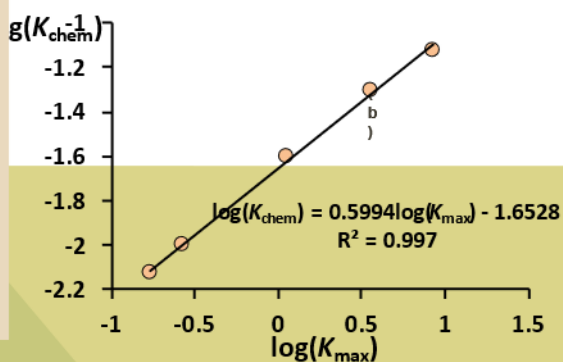
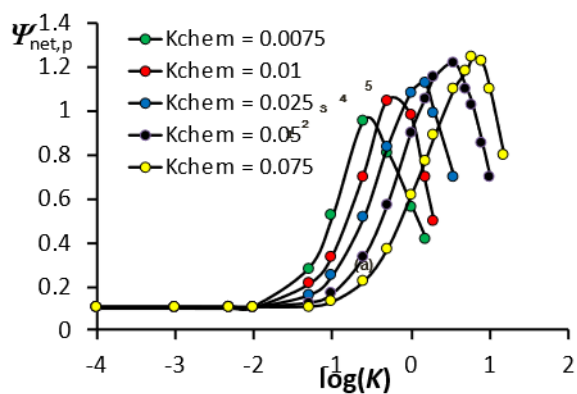
### Реакција,

За прв пат развиена  
Е методологија за  
Брзо определување на  
КОНСТАНТА НА  
СТАБИЛНОСТ и  
Константа на брзина  
На хемиска реакција  
Помеѓу  
ЛИПОФИЛЕН  
И

ХИДРОФИЛЕН ЛЕК

Во услови на  
Квадратно-бранова  
Волтаметрија

Трудот е  
Публикуван во  
Списанието  
Electroanalysis

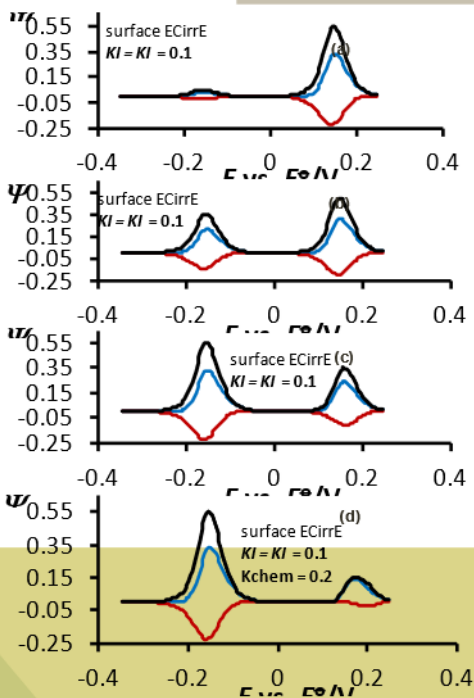


2. Квадратно-бранова  
Волтаметрија  
На  
ДВОСТЕПЕНИ  
ПОВРШНСКИ  
ЕЛЕКТРОДНИ  
РЕАКЦИИ----  
Кај ЛЕКОВИ  
НА БАЗА НА  
КИНОНСКИ СИСТЕМИ  
ПОТОА КАЈ  
ДОПАМИН  
Метиленскосино



E1-прва ел.реак

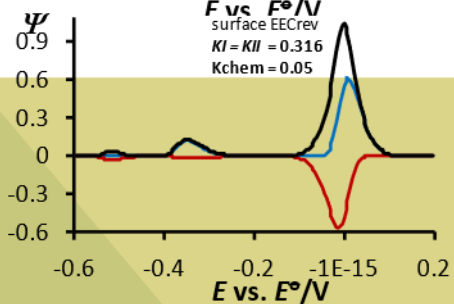
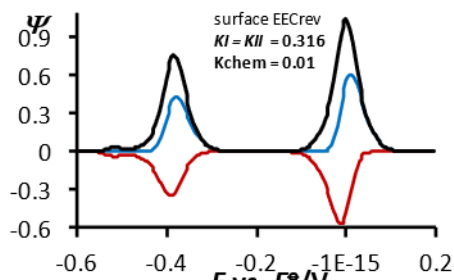
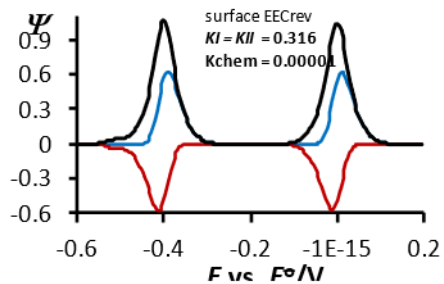
E2-втора ел реак



3. Површинска  
ECirrE  
Двостепена  
електродна  
Реакција—спрегната  
Со  
ИНТЕРМЕДИЕРНА  
Хемиска РЕАКЦИЈА

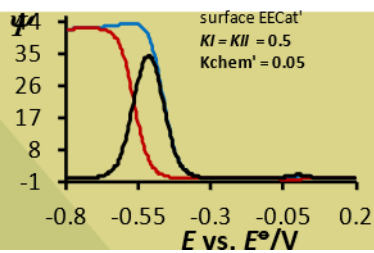
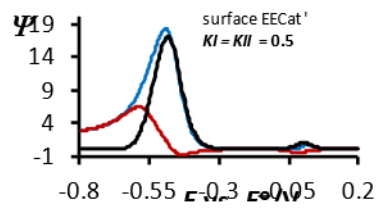
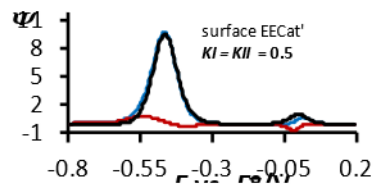
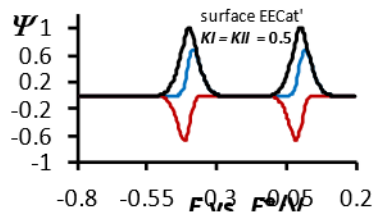
Сите учесници  
се во Адсорбирана  
состојба



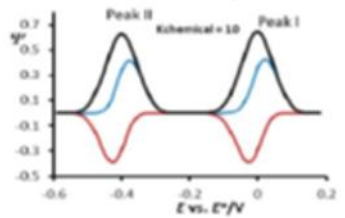
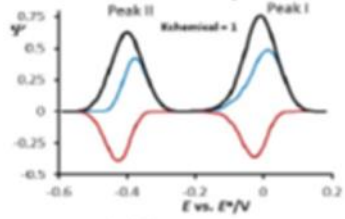
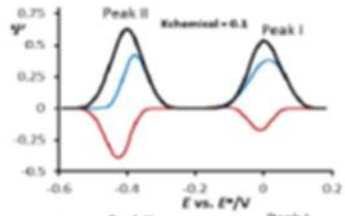
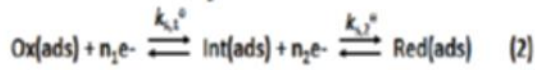
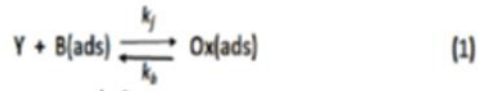


**4. Површинска  
 EECrev  
 Двостепена  
 електродна  
 Реакција—спрегната  
 со  
 ПОСЛЕДОВАТЕЛНА  
 Хемиска РЕАКЦИЈА  
 ЕФЕКТ НА  
 БРЗИНАТА НА  
 ХЕМИСКАТА  
 РЕАКЦИЈА**

---Моделот за прв пат  
 е решен и публикуван  
 Од нашата група во  
 Electroanalysis



**5. Површинска  
EEScatalytic**  
Двостепена  
електродна  
Реакција—спрегната  
Со  
ПОСЛЕДОВАТЕЛНА  
РЕГЕНЕРАТИВНА  
Хемиска РЕАКЦИЈА  
**ЕФЕКТ НА  
БРЗИНАТА НА  
РЕГЕНЕРАТИВНАТА  
РЕАКЦИЈА**



6. Површинска  
СреVEE  
Двостепена  
електродна  
Реакција—спрегната  
Со  
ПРЕТХОДНА  
Хемиска РЕАКЦИЈА  
ЕФЕКТ НА  
БРЗИНАТА НА  
ХЕМИСКАТА  
РЕАКЦИЈА

---И овој Модел  
за прв пат  
Е решен и публикуван  
Од нашата група во  
2020 година во  
Analytical&Bioanalytical  
Electrochemistry

Важно е да се нагласи дека кај сите модели,  
Експерименталните податоци за интеракциите на лековите  
може да се добијат при константни инструментални услови, при што  
Експериментално се менува САМО КОНЦЕНТРАЦИЈАТА НА Лек -2  
(при константна концентрација на Лек -1)

**Притоа, за сите модели се разработени методологии  
за определување на:**

---концентрацијата на Лек-2 (ако стапува во интеракции со Лек-1)  
(во регион од  $10^{-7}$  mol до 100 mmol)

---константите на брзина на интеракции на Лек-2 со Лек-1

---константите на комплексирање на Лек-2 со Лек-1 (доколку  
се формира умерено стабилен или стабилен комплекс помеѓу  
двата испитувани лекови)

----константата на брзина на размена на електрони помеѓу  
Работната електрода и Лек-1

---се добиваат и податоци за евентуална некомпатибилност на лекови

## НУМЕРИЧКО СИМУЛИРАЊЕ НА СИТЕ SW-ВОЛТАМОГРАМИ КАЈ СИТЕ МОДЕЛИ Е НАПРАВЕНО СО MATHCAD

- MATHCAD програм за нумеричко симулирање SW-волтамограми
- Разработени се важни двостепенни модели за неколку важни реакции за површински лекови, (површински SE реакции како и двостепенни површински ECE, ECE и Crev механизми.
- Симулирањето на овие механизми е изведено со Математички програмски пакет MATHCAD
- Симулациите даваат дијагностички критериуми за препознавање механизмот што се одвива помеѓу два лекови. Покрај тоа, преку се предложени НОВИ МЕТОДСКИ ПРИСТАПИ ЗА ОПРЕДЕЛУВАЊЕ И КИНЕТИКАТА И ТЕРМОДИНАМИКАТА на интеракциите помеѓу лекови.
- Со Тоа е овозможено проучување на теоретските функционални зависимости помеѓу параметрите на квадрантниот одзив и кинетичките параметри на редокс-реакцијата како и параметрите на ексцитациониот сигнал.
- Теоретските модели даваат насока за дизајнирање на соодветни експерименти за студирање на интеракциите на лековите

Кои податоци ги добиевме преку разработените теоретските модели за испитуваните системи во квадратно -бранова волтаметрија ?

-Дијагностицирање на природата на механизмот во кој стапуваат два лекови

-Претставени се нови методи за определување на кинетиката на електронски транспорт на адсорбираниот липофилен лек

-Утврдување се нови методи за определување на брзината на хемиските интеракции помеѓу два лекови

-Утврдување на нови методи за определување на константа на комплексирање помеѓу два лекови (доколку тие градат стабилен или умерено стабилен комплекс)

-Разработени се методи за раздвојување на преклопени сигнали на повеќестепени електронски трансфери, доколку двата сигнали од електронските трансфери се појавуваат на ист потенцијал (во форма на еден пик)

-разработка на методи за квалитативно определување на лекови во широко подрачје на концентрации (од  $10^{-7}$  до  $10^{-1}$  mol/L

-утврдување на можна некомпатибилност на лекови

-утврдување на потенцијална стабилност/нестабилност на лекови



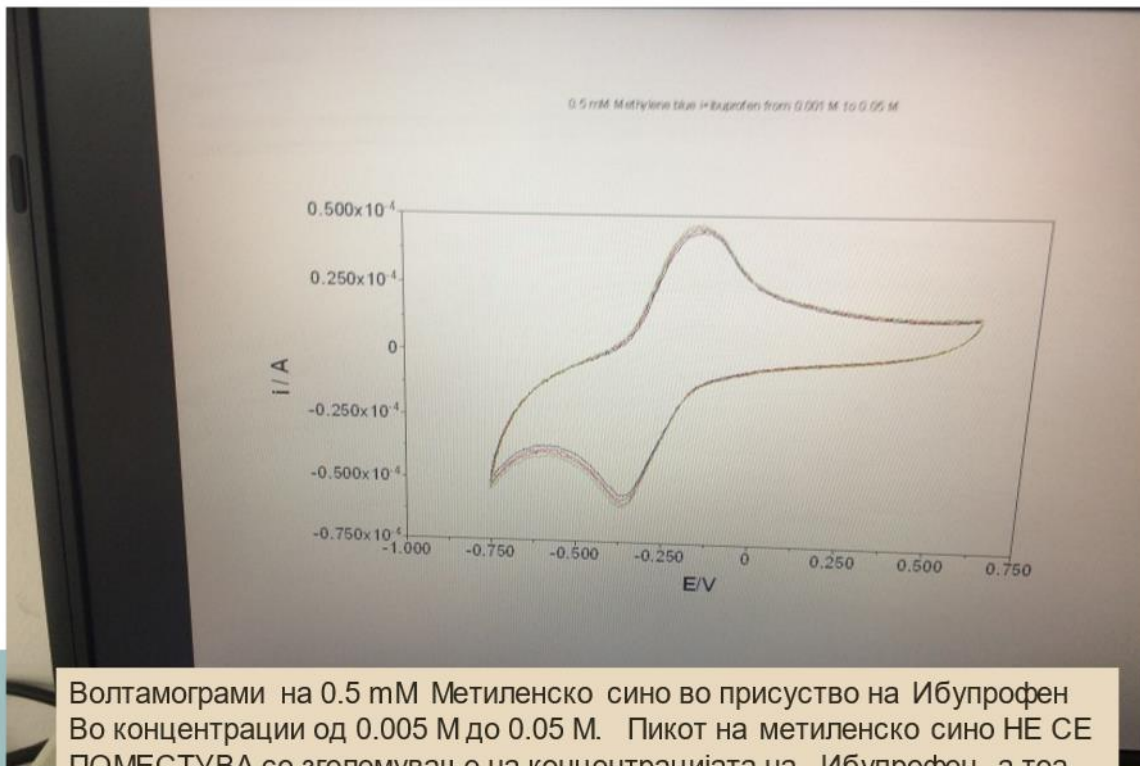
### **ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ:**

**-Во експерименталниот дел се испитуваат електрохемиските својства  
На електрохемиски активни липофилни лекови  
(Метиленско Сино, Кинонски системи)  
И нивните интеракции со други (систематски одбрани) лекови**

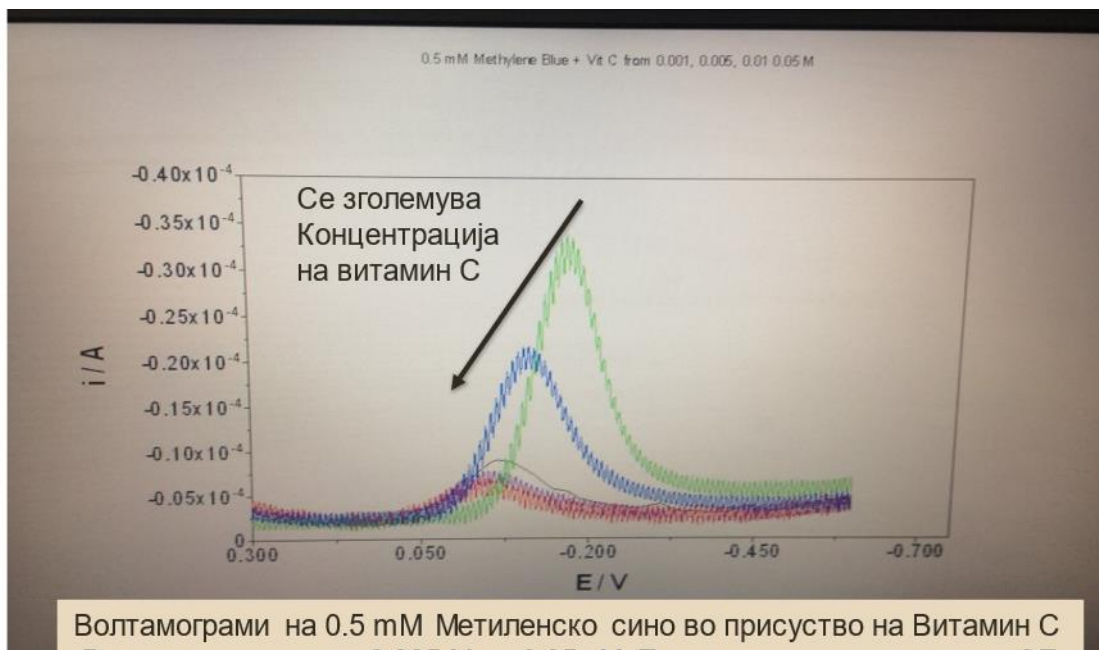
**Прилог:**

**Експериментален пример за некои од добиените експериментални  
Резултати на Метиленско сино во присуство на Ибупрофен  
и во присуство на Витамин С**



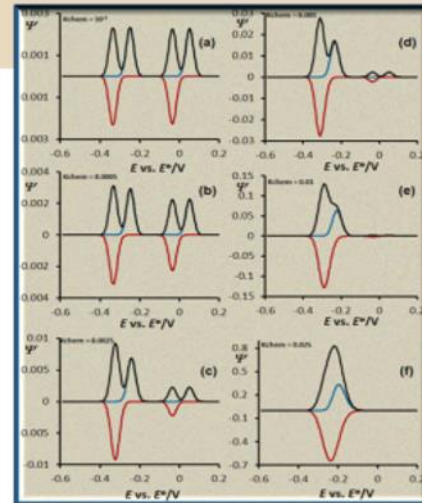
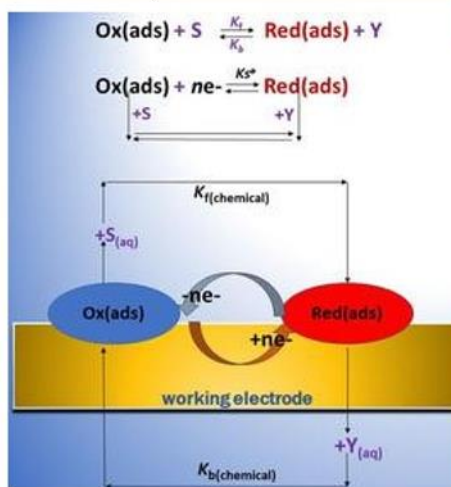


Волтамограми на 0.5 mM Метиленско сино во присуство на Ибупрофен Во концентрации од 0.005 M до 0.05 M. Пикот на метиленско сино НЕ СЕ ПОМЕСТУВА со зголемување на концентрацијата на Ибупрофен, а тоа значи дека НЕМА ИНТЕРАКЦИИ помеѓу Метиленско сино и ибупрофен



Волтамограми на 0.5 mM Метиленско сино во присуство на Витамин С Во концентрации од 0.005 M до 0.05 M. Пикот на метиленско сино СЕ ПОМЕСТУВА кон ПОЗИТИВНИ ПОТЕНЦИЈАЛИ со зголемување на концентрацијата на Витамин С, а струјата се намалува... тоа значи дека ИМА ИНТЕРАКЦИИ помеѓу Метиленско сино и Витамин С (ЕС реакција) и од оваа зависност, со методите што ги разработивме, може да се определи константата на брзина на реакција помеѓу метиленско сино и Витамин С

**ЗАКЛУЧОК:** ДОКОЛКУ **ЛИПОФИЛЕН ЛЕК** СЕ **АДСОРБИРА** (ИМОБИЛИЗИРА) НА РАБОТНАТА ЕЛЕКТРОДА ДОКОЛКУ МОЖЕ ДА РАЗМЕНУВА ЕЛЕКТРОНИ СО РАБОТНАТА ЕЛЕКТРОДА, ТОГДА, СО ПОМОШ НА СВОЈСТВОТА НА ВОЛТАМОГРАМИТЕ СИМУЛИРАНИ ЗА ДАДЕН МОДЕЛ ВО КВАДРАТНОРАТНА ВОЛТАМЕТРИЈА МОЖЕ ДА СЕ ОПРЕДЕЛАТ ГОЛЕМ БРОЈ ФИЗИЧКИ ПАРАМЕТРИ **КОИ** СЕ РЕЛЕВАНТНИ ЗА АКТИВНОСТА НА ТОЈ ЛЕК, КАКО НА ПРИМЕР:



стабилноста на лекот: -механизмот на негова електрохемиска трансформација

кинетика на електродна реакција на лек  
денатурација на лек: брзина на реакција  
на денатурација на лек

кинетички параметри (кинетика на реакција) на реакцијата на Лек-1 со даден супстрат т.е. Лек-2

термодинамички параметри (константа на рамнотежа); константа на комплексирање на двата Лекови

## REFERENCES

1. S. Komorsky-Lovric, M. Lovric, Theory of square-wave voltammetry of two reversible electrode reactions connected by a reversible chemical reaction, *Chemistry Journal* 2 (2019) 142-153
2. Molina, A.; Laborda, E.; Gomez-Gil, J. M.; Compton, R. G.; *J. Solid State Electrochem.*, 2016, 20, 3239-3253
3. Molina, A.; Laborda, E.; Gomez-Gil, J. M.; Martinez-Ortiz, F.; Compton, R. G.; *Electrochim. Acta*, 2016, 195, 230–245.
4. **Rubin Gulaboski**, Electrochemistry in 21<sup>st</sup> Century-Future Trends and Perspectives, *Journal of Solid State Electrochemistry* 24 (2020) DOI: 10.1007/s10008-020-04550-0
5. Lovrić, M.; *J. Electrochem. Sci. Eng.*, 2017, 7, 119-129.
6. **Rubin Gulaboski**, Pavlinka Kokoskarova, Sofija Petkovska, "Analysis of Drug-Drug Interactions with Cyclic Voltammetry-An Overview of Relevant Theoretical Models and Recent Experimental Achievements", *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry* 12 (2020) 345-364
7. **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.
8. Komorsky-Lovrić, Š.; Lovrić, M.; *Croat. Chem. Acta*, 2017, 90, 27-35
9. Sofija Petkovska, **Rubin Gulaboski\***, "Diffusional Electrochemical Catalytic (EC') Mechanism Featuring Chemical Reversibility of Regenerative Reaction-Theoretical Analysis in Cyclic Voltammetry", *Croatica Chemica Acta* 92 (4) (2019) 1-8.
10. Lin, Q.; Li, Q.; Batchelor-McAuley, C.; Compton, R. G.; *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 1489–1495.
11. 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*, 31 (2019) 2488-2506. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/elan.201900416>
12. **Rubin Gulaboski**, 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.
13. O'Dea, J. J.; Wikiel, K.; Osteryoung, J.; *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 3628-3636
14. S. Petkovska, **Rubin Gulaboski\***, Theoretical Analysis of a Surface Catalytic Mechanism Associated with Reversible Chemical Reaction under Conditions of Cyclic Staircase Voltammetry, *Electroanalysis* 32 (2020) 992-1004.

15. Komorsky-Lovrić, Š.; Lovrić, M.; *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 2013, 5, 291-304.
16. Lin, Q.; Li, Q.; Batchelor-McAuley, C.; Compton, R. G.; *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 1489–1495.
17. V. Mirceski, D. Guziejewski, L. Stojanov, **R. Gulaboski**, Differential Square-Wave Voltammetry, *Analytical Chemistry* 91 (2019) 14904-14910
18. **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.
19. **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.
20. **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.
21. V. Mirceski, D. Guziejewski and **R. Gulaboski**, Electrode kinetics from a single square-wave voltammograms, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 34 (2015) 1-12.
22. **R. Gulaboski**, V. Mirceski, New aspects of the electrochemical-catalytic (EC') mechanism in square-wave voltammetry, *Electrochimica Acta*, 167 (2015) 219-225.
23. 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
24. 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.
25. **R. Gulaboski**, I. Bogeski, V. Mirčeski, S. Saul, B. Pasięka, 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.
26. **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.
27. 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.

28. 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.
29. 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.
30. **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.
31. **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.
32. **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.
33. 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.
34. **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.
35. **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.
36. 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.
37. 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.
38. 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.
39. **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.

40. 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.
41. 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.
42. 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.
43. 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 Discussions*, 129 (2005) 169-177.
44. 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.
45. R. Gulaboski and F. Scholz, “Lipophilicity of Peptide Anions: An Experimental Data Set for Lipophilicity Calculations”, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 5650-5657.
46. 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.
47. 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.
48. 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.
49. 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.
50. 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.
51. 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.

52. **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", *Electroanalysis* 14 (2002) 345-354.
53. V. Mirčeski and **R. Gulaboski**, "Adsorptive Stripping Voltammetric Behavior of Probucole. Experimental and Theoretical Treatment", *Mikrochim. Acta*, 138 (2002) 33.
54. 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.
55. **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.
56. **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
57. 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.
58. 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.
59. 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.
60. **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.