



电子顺磁共振波谱在溶液性质研究中的应用

王欣雨¹, 王永涛¹, 姚加¹, 李浩然^{1,2*}

1. 浙江大学化学系, 杭州 310027

2. 浙江大学-新和成联合研发中心, 杭州 310027

*通讯作者, E-mail: lihr@zju.edu.cn

收稿日期: 2021-12-09; 接受日期: 2021-12-31; 网络版发表日期: 2022-03-23

国家自然科学基金(编号: 22103068, 22073081)和浙江省自然科学基金(编号: LGC22B050010)资助项目

摘要 电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)技术是一种强大的谱学工具, 可用于检测和表征含有至少一个未成对电子的自由基或其他顺磁性物质. 将顺磁性物质作为探针溶于不同溶液中, 通过观察溶液体系中顺磁性探针的EPR参数变化, 就可以快速地测量溶液体系的性质. 本文综述了EPR技术在表征溶液极性、氢键作用、黏度和pH四方面的应用. 由于该技术测定的是探针周围的局部性质, 因此该技术对于其他技术难以评估的样品, 如不透明、多相样品或纳米范围内具有异质性的样品, 具有独特的优势.

关键词 电子顺磁共振, 极性, 氢键作用, 黏度, pH

1 引言

溶液体系中的微观相互作用决定了体系的宏观物理化学性质, 进而影响溶液中的反应过程, 因此溶液性质的研究一直是化学化工界的研究重点. 电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)技术是一种强大的谱学工具, 可用于检测和表征含有至少一个未成对电子的自由基或其他顺磁性物质^[1]. 当这些顺磁性物质作为探针溶于不同溶液中, 它们的EPR信号及参数(Landé因子 g 值、超精细耦合常数 A 值、转动相关时间 τ_R)会发生一系列变化, 这些变化是溶液体系与顺磁性物质分子间相互作用的结果(离子偶极、偶极-偶极、诱导偶极、氢键相互作用等). 因此, 通过观察溶液体系中顺磁性探针的EPR参数变化, 就可以研究溶液的性质, 本文主要综述了EPR在表征溶液极性、氢

键、黏度和pH四方面的应用.

2 EPR表征溶剂极性

极性一般被认为是包含了所有溶剂分子间的相互作用. Clausius-Mossotti相对介电常数(ϵ)是最常用的溶剂极性参数, 但是人们越来越清楚地发现, 单独的 ϵ 不能完全表达出溶剂/溶质的相互作用, 无法为某些化学反应提供可靠的溶剂效应预测. 因此, 许多其他极性参数就被关注, 其中, EPR探针的 A 值就是重要参数之一, 几种常用的EPR极性探针如图1所示.

A 值指未偶电子自旋偶极子与磁性核相互作用产生谱线裂分时, 产生谱线裂分的间距(图2). 在溶液体系里, McConnell^[2]提出了McConnell公式, 即碳原子上未偶电子的自旋概率密度 ρ 与该碳原子所连氢的 A 值

引用格式: Wang X, Wang Y, Yao J, Li H. Application of electron paramagnetic resonance in solution property. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 647–654, doi: 10.1360/SSC-2021-0241

成正比($A=Q\rho$, Q 为常数). 溶液对探针的相互作用能够影响该原子上的未偶电子的自旋概率密度^[3](图3), 因此这个参数也能够被用来研究溶剂极性. 一般认为溶剂极性越大, A 值也越大.

$E_T(30)$ 是标准甜菜碱染料30号的摩尔电子跃迁能, 是应用最普遍的极性谱学参数^[4], 在分子溶剂中, A 值与 $E_T(30)$ 有线性关系(图4). 根据Onsager反应场, A 值与介电常数总体有单调的关系, 如图5所示, 分子溶剂中介电常数越大, A 值越大, 但是, 质子型溶剂能显著增

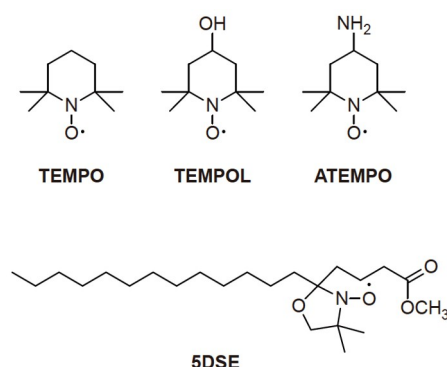


图1 EPR极性探针

Figure 1 Several EPR polarity probes.

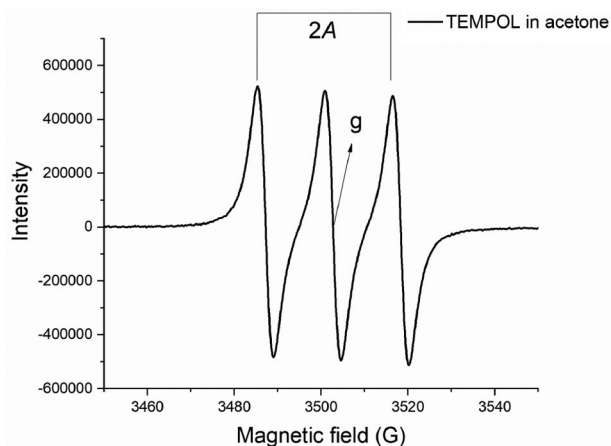


图2 TEMPOL的EPR谱图及其 g 值和 A 值

Figure 2 g factor and A value of TEMPOL.



图3 氮氧自由基的两种共振结构

Figure 3 Two resonance structures of nitroxide radical.

加 A 值的大小, 因此介电常数与探针的谱学参数之间难以关联, 无法互相预测^[5].

为了解决上述问题, 本课题组^[5]提出氮氧自由基探针氮的 A 值是一种可靠的溶剂极性参数, 并且将第一配位圈理论和体积的基团贡献法引入Onsager反应场理论, 对Onsager反应场的体积进行了重新定义, 认为溶剂分子对探针的影响范围仅为溶剂分子与探针相互作用的部分(图6), 从而实现了溶液体系的谱学参数与介电常数的相互关联, 包括具有强氢键相互作用的质子型溶剂和具有强静电偶极相互作用的离子液体体系. 这个模型的提出也说明了介电常数表达的是溶液体系宏观的性质, 而EPR探针的 A 值表达的是探针周围

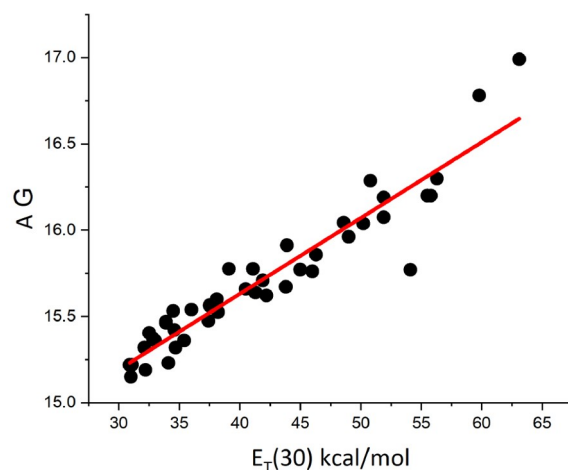


图4 分子溶剂中 A 值与 $E_T(30)$ 的关系(网络版彩图)

Figure 4 Relationship between A value and $E_T(30)$ (color online).

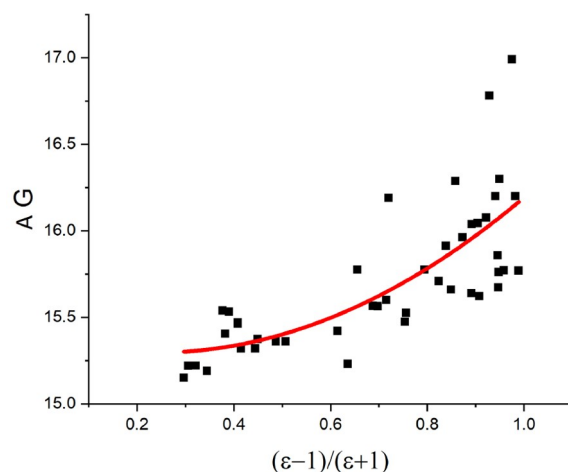


图5 分子溶剂中 A 值与介电常数的关系(网络版彩图)

Figure 5 Relationship between A values and ϵ values (color online).

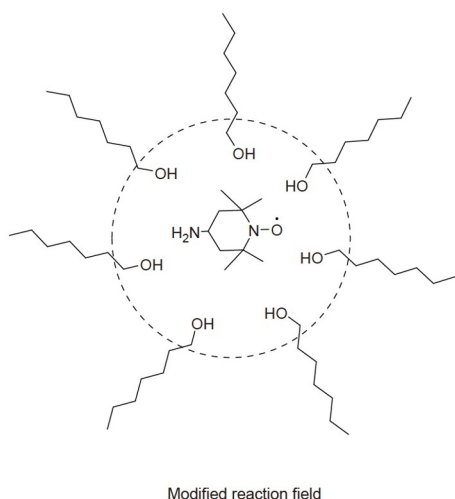


图 6 修正的反应场的示意图
Figure 6 Radius of modified reaction field.

的局部性质, 因此EPR技术尤其适用于具有局部微结构的溶液体系.

由于离子液体具有导电性和局部有序结构, 难以用介电常数表达离子液体的极性, 因此离子液体的极性以往并没有一种普适性标度. 本课题组^[6]提出 A 值是一种能够较好地反映离子液体极性的参数. 因为它们对离子液体的局部极性非常敏感, 并且同时适用于透明和不透明溶液, 非常适合离子液体的研究. 我们利用ATEMPO的 A 值表征了离子液体的极性, 发现所有离子液体的极性均大于丙酮. 羟基的加入能够显著增加离子液体的极性, 含羟基的离子液体极性范围介于乙醇和水之间. 此外, 增加烷基链长度或阳离子上烷基链的数量会导致离子液体极性的轻微降低^[7]. Kawai等^[8]也利用ATEMPO作为探针, 测试了一些分子溶剂和离子液体的 A 值, 发现与 $E_T(30)$ 的结果都吻合得很好, 并且提出 A 值的大小主要取决于离子液体的阳离子, 阴离子的贡献较小. Osteryoung等^[9]将TEMPO和ATEMPO溶解在[emim]Cl/AlCl₃类的离子液体中. 探针的 A 值和 g 值都表明离子液体的极性与 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜(DMSO)类似.

除了离子液体, EPR探针也可以用于研究胶束的极性. 十二烷基硫酸钠(SDS)胶束溶液中 A 值随胶束尺寸而线性减小, 因此EPR探针具有能够研究局部微极性的作用^[10,11].

本课题组^[12]研究了局部极性对氧化反应的影响,

在离子液体溶剂中, 局部极性越大, 羟基化反应的速率越快. 因此我们认为局部极性是未来极性研究的发展趋势, 这类研究有利于离子液体、氟醇、胶束等具有纳米尺度微结构的溶液体系的应用. 通过设计、选择不同的EPR极性探针, 依据其结构性质不同, 能够进入不同的局部极性区域, 从而有选择性地研究局部极性. 这是EPR的独特优势.

除了 A 值, g 值也可以被用来表征溶剂极性, Griffith等^[13]提出 g 值与极性成正相关, 但是 g 值对周围环境不如 A 值敏感, 灵敏度不高, 因此利用 g 值研究溶剂极性的工作极少.

3 EPR表征氢键强度

EPR探针的 A 值对氢键作用也非常敏感, 常用的EPR氢键探针如图7所示. 在质子型溶剂中, 就是因为溶剂与探针能够形成氢键, 从而增大探针的 A 值, 在这种体系中, 该过程可以看作是可逆反应(图8), 因此利用该反应的平衡常数, 就可以表征氢键强度.

Pedulli课题组^[14]采用TEMPO作为探针, 利用EPR测量获得的 A 值数据, 建立了定量确定氢键对TEMPO的 A 值影响的公式. A 值的计算方法为

$$A = A_{\text{free}} X_{\text{free}} + A_{\text{bound}} X_{\text{bound}} \quad (1)$$

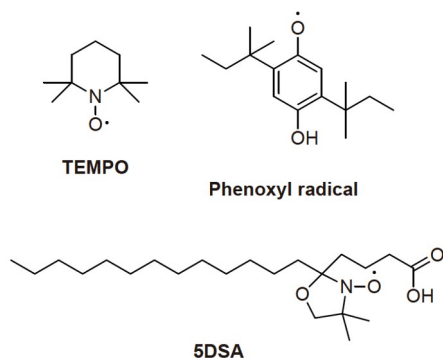


图 7 EPR氢键探针
Figure 7 Several EPR hydrogen bond probes.

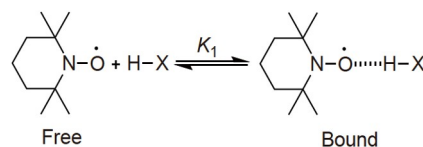


图 8 溶剂与探针的可逆反应
Figure 8 Reversible reaction of solvent with probe.

其中, A_{free} 为不形成氢键的探针的 A 值, A_{bound} 为形成氢键的探针的 A 值, X_{free} 为不形成氢键的探针比例, X_{bound} 为形成氢键的探针比例. 并在此基础上, 测定了苯酚、苯甲醇和二苯胺与 TEMPO 在溶液中形成氢键复合物的平衡常数. 实验数据表明, 氮氧化物是多功能氢键受体, 其氢键强度与醚或酯的氢键强度相似. 利用上述方法, Pedulli 课题组^[15] 还检测了酚自由基与 DPPH 反应的平衡常数, 发现添加少量氢键受体 (HBA) 溶剂后, 该反应活性增加, 并且该反应活性与酚氧自由基与溶剂形成的氢键强度存在定量关系.

高场 EPR 能够增强 g 值的分辨率, 因此高场 EPR 的 g 值也可以用于氢键的研究. Ozarowski 课题组^[16] 用 5DSA 自由基作为探针, 总结了在 130 和 220 GHz 下不同溶剂中探针的 g 值与 A 值的关系, 建立了氢键模型, 并利用该模型研究了蛋白质腔的局部氢键作用. 他们还利用密度泛函理论 (DFT) 计算验证了氢键对高场 EPR 参数的影响, 证明氢键起到了关键作用^[17].

除了常见的氮氧自由基探针, 一些金属离子溶质的 EPR 信号也可以在溶液体系中表征其物理性质. 本课题组^[18] 利用 EPR 测试了 Cu 螯合型离子液体在 74 种溶剂中的 A 值, 发现在分子溶剂中 Cu^{2+} 的 A 值从 116 到 180 G 不等, 变化范围很大. 在醇溶液中, A 值随探针与溶剂间的氢键强度的增加线性增加. 基于溶剂配位理论, 当铜的原子键被拉长时, 电子密度的离域性降低. 铜原子处的电子密度随后变得更高, 这表现在 A 值的变化中. 利用金属离子探针的 g 值, 也能够揭示氢键强度和 g 值之间的直接相关性. Burstyn 等^[19] 发现了亚硫酸血红素中氢键作用对铁离子的 EPR 信号的影响, 溶剂的氢键作用越强, 越会削弱亚硫酸血红素中的 Fe-S 相互作用, 从而导致更大的 g 值分散.

4 EPR 表征溶液黏度

EPR 探针在溶液中转动受到限制时, 会导致信号谱线增宽, 利用线宽和峰强, 可以计算得到 EPR 参数转动相关时间 τ_R (图 9). τ_R 计算方法如下^[20]:

$$\tau_R = -6.1 \times 10^{-10} \Delta H(0) \left[\sqrt{\frac{I_0}{I_{+1}}} - \sqrt{\frac{I_0}{I_{-1}}} \right] \quad (2)$$

利用 EPR 探针在不同溶液中的 τ_R , 预测溶液的黏度 (η) 是一种常用的方法, 公式如下^[20]:

$$\tau_R = \frac{1}{6D_r} = \frac{4\pi r^3 \eta(T)}{3k_B T} \sigma f \quad (3)$$

其中, D_r 为旋转扩散系数, r 为扩散分子的流体动力学半径, T 为温度, k_B 为玻尔兹曼常数, σ 为形状因子 (当分子为球形时等于 1), f 为微黏度与宏观黏度的偏差.

由于分子溶剂的黏度都非常小, EPR 探针的转动几乎难以受到限制, 因此该方法更多地应用于黏度较大的离子液体体系、高分子胶束体系以及复杂的生物体系中. 常用的 EPR 黏度探针如图 10 所示.

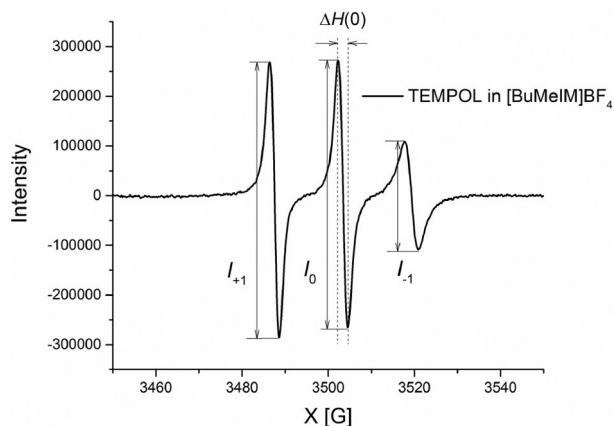


图 9 氮氧自由基探针的转动相关时间计算方法

Figure 9 Calculation method of rotation correlation time of nitroxide radical probe.

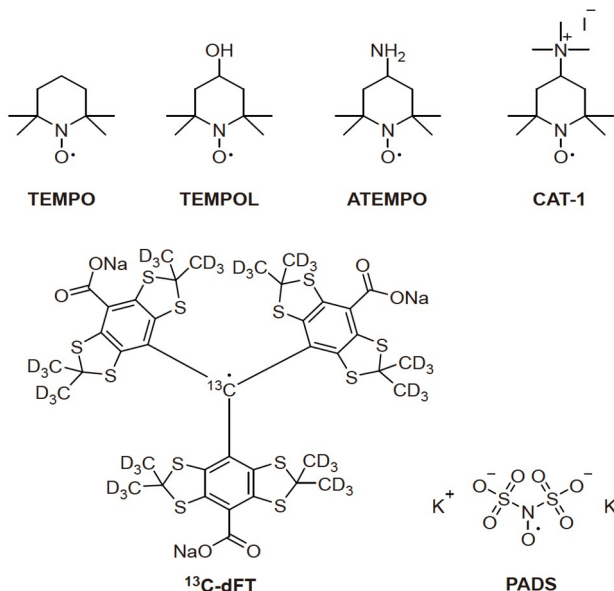


图 10 EPR 黏度探针

Figure 10 Several EPR viscosity probes.

Strehmel等^[21]研究了几种咪唑离子液体中TEMPO、TEMPOL以及CAT-1的EPR信号变化. 通过分析确定了 τ_R , 并发现 τ_R 随着离子液体黏度的增加而增加. 从结果来看, TEMPO在烷基取代基区域内的 τ_R 最大, 在该区域, 重新取向受到较大的阻碍. 因此有人提出, 离子液体具有局部微结构. Compton等^[22]也采用EPR光谱研究了TEMPO在5种室温离子液体([C₂mim]-[NTf₂], [Py₁₄][NTf₂], [N₆₂₂₂][NTf₂], [P₁₄₆₆₆][NTf₂]和[P₁₄₆₆₆][FAP])中的转动扩散行为. 不同温度下, 通过 τ_R 和黏度分别计算得到的活化能基本一致, 说明这些离子液体和简单有机溶剂中的转动扩散行为是类似的. 然而, 在含有膦阳离子的离子液体中, 转动活化能比黏度活化能低5~10 kJ/mol. 推测这类离子液体是由交替离子区和亲脂性区组成的更有序的双层结构. 活化能的差异反映了探针分子在非极性区域分布的比例更大, 位于离子液体局部结构中黏度较低的区域. Grampp等^[23,24]还考察了TEMPO、TEMPOL、ATEMPO和PADS在咪唑型离子液体中 τ_R 的温度依赖性. 在室温下, 其 τ_R 在54~1470 ps之间. 在280~380 K的温度范围内, τ_R 的变化规律能够很好地符合Debye-Stokes-Einstein定律.

另外, 除了转动受限, 电子自旋交换作用也能引起EPR谱线的增宽. Herrmann等^[25]利用EPR光谱对TEMPOL在离子液体和正辛醇中的 τ_R 和自旋交换作用进行了全面的研究. 该研究根据不同温度下自旋交换速率常数计算得到了活化能, 利用 τ_R 得到了局部黏度, 通过对比黏度和活化能, 证明了溶剂笼效应的存在, 且笼效应导致了探针的自旋交换. 但是, 离子液体中自旋探针的转动性质取决于特殊的各向异性相互作用, 这与正辛醇正好相反. Grampp等^[26]研究了离子液体中甲基紫精氧化还原过程的电子交换作用引起的谱线展宽效应. 他们测定了电子交换的速率, 说明该反应是扩散控制的. 他们又通过变温实验测定了反应的活化能和熵. 有趣的是, 在[bmim]PF₆中发现了一个为正的熵, 表明过渡态复合物形成的同时也损失了一些有序结构, 从而表明离子液体本身具有高度有序的结构.

该方法也可以用于胶束溶液中. 一种烷基共聚物在水溶液中形成刚性分子内胶束状结构, 用EPR测量发现该体系中探针的横向电子弛豫速率随 τ_R 的增加而增加^[27]. 另外, 在聚合物上接上自旋标记探针, 就能实现利用EPR研究溶剂与聚合物之间的相互作用^[28].

生物液体和组织黏度的改变在健康和疾病中起着重要作用. 在生物体系中, 利用EPR技术和部分氘化的自旋探针, Halpern等^[29]实现了活体动物体液黏度的定量测量. 他们测量了植入活体动物腿部的小鼠纤维肉瘤的体液黏度的大小, 发现黏度随肿瘤大小和组织学的变化不明显. 通过设计样品制备程序以优化自旋标记过程, Dunham等^[30]开发了一种通过EPR光谱的 τ_R 测量人体细胞膜黏度的技术. Khramtsov等^[31]开发了新型的¹³C-三苯基自旋探针(¹³C-dFT), 其对微环境的局部黏度高度敏感, 可以精确测量健康志愿者血液微黏度. 另外, 250 GHz下g值灵敏度增强, 也可以揭示自旋探针微观运动的一些新细节^[32~34].

5 EPR表征溶液pH值

在溶液中, 自由基R[•]与其共轭酸RH⁺⁺之间的质子交换化学反应可描述如下:



该质子交换反应的平衡常数由相关化合物的热力学参数确定, 即自由基和溶液的pK值, $pK = pK_R - pK_B$. [RH⁺⁺]与[R[•]]的浓度比是由自由基的pH值和pK值(pK_R)确定:

$$[RH^{++}] / [R^{\bullet}] = 10^{pK_R - pH} \quad (6)$$

因此利用自由基R[•]与其共轭酸RH⁺⁺之间A值的差异, 就可以表征溶液的pH值^[35].

Ahmad等^[36]提出了在缓慢交换条件下, 具有未知pH值的样品的EPR光谱可以完全由自由基R[•]与其共轭酸RH⁺⁺的相对量决定.

$$pH = pK_R - \log_{10} \left(\frac{[RH^{++}]}{[R^{\bullet}]} \right) \quad (7)$$

Kovaleva等^[37]采用自旋pH探针技术研究了通道直径对介孔分子筛通道中pH敏感氮氧自由基(图11中R1、R2和R3)的EPR谱的影响. 通过EPR光谱分析和介孔分子筛在KCl水溶液中洗涤后对探针的保留结果, 研究了探针分子在通道内的位置规律. 可用于估算通道内的溶液酸度和近表面电势.

pH值的体外和体内测量为生物体的生理学和病

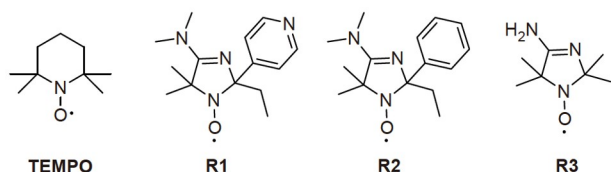


图 11 EPR的pH探针

Figure 11 Several EPR pH probes.

理生理学提供了关键信息, 尤其是与氧化应激有关的信息, 对于生物医学的研究非常重要. 咪唑啉和咪唑啉类型的稳定氮氧化物EPR探针为测量各种生物系统(包括体内研究)中的局部pH值提供了独特的可能性^[38].

目前已有许多工作讨论了pH探针在模型系统、生物流体和活体动物中的应用^[39]. 如对离体的大鼠心脏进行EPR成像, 观察心肌缺血区的酸中毒pH值^[40]. 另外, 还有利用EPR测定药物载体微粒中用于蛋白质释放的酸度, 该研究发现, 庆大霉素碱和乙酸钠能够增加载体颗粒内部的pH值^[41].

为了更好地进行体内pH测量, 许多课题组开发了更加稳定、pH敏感的EPR探针. Zweier课题组^[42,43]合成了一系列新型树枝状三苯基自由基, 其电化学和EPR性质证明其对氧化还原剂具有高稳定性, 可作为

氧气和pH探针使用. 以脂质体为基础的含有氮氧化物的纳米颗粒或纳米针, 也被设计用于EPR作为生物系统中的pH探针. 含有短杆菌肽的脂质体的磷脂膜对小的 H^+ 具有选择性的渗透性, 同时保护截留的感应氮氧化物不受生物还原剂的影响^[44].

体内EPR技术的使用具有显著的优势: 独特性、敏感性、准确性、非侵入性, 可作为临床前筛选抗肿瘤药物和优化TME靶向治疗策略的工具. 但是功能性顺磁探针的开发还需要进一步深入.

6 结论

本文从四个方面介绍了EPR在溶液性质研究中的应用, 即利用EPR探针实现溶液体系的局部极性、氢键作用、局部黏度和局部酸性的快速测量. 该技术可应用于其他技术难以评估的样品, 如不透明、多相样品, 或纳米范围内具有异质性的样品. 与其他谱学方法相比, 这些技术应用于离子液体领域、高分子材料以及生物医药领域具有许多独特的优势. 相信随着现在功能性探针开发越来越多, 该方法能够表征的溶液性质会越来越多, 应用范围越来越广泛, 为肿瘤微环境、反应选择性等许多领域提供更多数据参考.

参考文献

- Xu Y, Yao J. *Electron Magnetic Resonance Spectroscopy*. Beijing: Tsinghua University Press, 2016 (in Chinese) [徐元植, 姚加. 电子磁共振波谱学. 北京: 清华大学出版社, 2016]
- McConnell HM. *J Chem Phys*, 1956, 24: 460–467
- Zottler E, Gescheidt G. *J Chem Res*, 2011, 35: 257–267
- Reichardt C. *Chem Rev*, 1994, 94: 2319–2358
- Wang X, Dao R, Yao J, Peng D, Li H. *ChemPhysChem*, 2017, 18: 763–771
- Wang X, Chen K, Yao J, Li H. *Sci China Chem*, 2016, 59: 517–525
- Wang X, Zhang S, Yao J, Li H. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 7352–7361
- Kawai A, Hidemori T, Shibuya K. *Chem Lett*, 2004, 33: 1464–1465
- Noel MAM, Allendoerfer RD, Osteryoung RA. *J Phys Chem*, 1992, 96: 2391–2394
- Bales BL, Stenland C. *J Phys Chem*, 1993, 97: 3418–3433
- Bales BL, Messina L, Vidal A, Peric M, Nascimento OR. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 10347–10358
- Wang Y, Wen Z, Zhang Y, Wang X, Yao J, Li H. *Phys Chem Chem Phys*, 2021, 23: 5864–5869
- Griffith OH, Dehlinger PJ, Van SP. *J Membr Biol*, 1974, 15: 159–192
- Franchi P, Lucarini M, Pedrielli P, Pedulli GF. *ChemPhysChem*, 2002, 3: 789–793
- Amorati R, Franchi P, Pedulli G. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 6336–6338
- Smirnova TI, Chadwick TG, Voinov MA, Poluektov O, van Tol J, Ozarowski A, Schaaf G, Ryan MM, Bankaitis VA. *Biophys J*, 2007, 92: 3686–3695

- 17 Witwicki M, Jezierska J, Ozarowski A. *Chem Phys Lett*, 2009, 473: 160–166
- 18 Zhang S, Wang X, Yao J, Li H. *Green Energy Environ*, 2020, 5: 341–346
- 19 Dent MR, Milbauer MW, Hunt AP, Aristov MM, Guzei IA, Lehnert N, Burstyn JN. *Inorg Chem*, 2019, 58: 16011–16027
- 20 Krinichnyi VI, Lebedev YS, Grinberg OY. *Appl Magn Reson*, 1997, 13: 259–267
- 21 Strehmel V, Laschewsky A, Stoesser R, Zehl A, Herrmann W. *J Phys Org Chem*, 2006, 19: 318–325
- 22 Evans RG, Wain AJ, Hardacre C, Compton RG. *ChemPhysChem*, 2005, 6: 1035–1039
- 23 Mladenova BY, Kattnig DR, Grampp G. *J Phys Chem B*, 2011, 115: 8183–8198
- 24 Mladenova BY, Chumakova NA, Pergushov VI, Kokorin AI, Grampp G, Kattnig DR. *J Phys Chem B*, 2012, 116: 12295–12305
- 25 Stösser R, Herrmann W, Marx U, Brückner A. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 2939–2952
- 26 Grampp G, Kattnig D, Mladenova B. *Spectrochim Acta Part A-Mol Biomol Spectr*, 2006, 63: 821–825
- 27 Tóth É, Helm L, Kellar KE, Merbach AE. *Chem Eur J*, 1999, 5: 1202–1211
- 28 Winnik FM, Ottaviani MF, Bossmann SH, Pan W, Garcia-Garibay M, Turro NJ. *Macromolecules*, 1993, 26: 4577–4585
- 29 Halpern HJ, Chandramouli GVR, Yu C, Peric M, Barth ED, Teicher BA, Grdina D. *Magn Reson Chem*, 1995, 33: S147–S153
- 30 Dunham WR, Sands RH, Klein SB, Duell EA, Rhodes LM, Marcelo CL. *Spectrochim Acta Part A-Mol Biomol Spectr*, 1996, 52: 1357–1368
- 31 Velayutham M, Poncelet M, Eubank TD, Driesschaert B, Khramtsov VV. *Molecules*, 2021, 26: 2781
- 32 Budil DE, Earle KA, Freed JH. *J Phys Chem*, 1993, 97: 1294–1303
- 33 Earle KA, Budil DE, Freed JH. *J Phys Chem*, 1993, 97: 13289–13297
- 34 Earle KA, Moscicki JK, Polimeno A, Freed JH. *J Chem Phys*, 1997, 106: 9996–10015
- 35 Khramtsov VV, Bobko AA, Tseytlin M, Driesschaert B. *Anal Chem*, 2017, 89: 4758–4771
- 36 Ahmad R, Potter LC, Khramtsov VV. *J Magn Reson*, 2012, 218: 86–92
- 37 Kovaleva EG, Molochnikov LS, Golovkina EL, Hartmann M, A. Kirilyuk I, A. Grigor'ev I. *Microporous Mesoporous Mater*, 2013, 179: 258–264
- 38 Khramtsov VV, Grigor'ev IA, Foster MA, Lurie DJ. *Antioxid Redox Signal*, 2004, 6: 667–676
- 39 Khramtsov V V, Grigor'ev I A, Lurie D J, Foster, M A, Zweier, J L, Kuppusamy P. *Spectroscopy*, 2004, 18: 870630
- 40 Gorodetsky AA, Kirilyuk IA, Khramtsov VV, Komarov DA. *Magn Reson Med*, 2016, 76: 350–358
- 41 Brunner A, Mäder K, Göpferich A. *Pharm Res*, 1999, 16: 847–853
- 42 Liu Y, Villamena FA, Zweier JL. *Chem Commun*, 2008, 36: 4336–4338
- 43 Dhimitruka I, Bobko AA, Hadad CM, Zweier JL, Khramtsov VV. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 10780–10787
- 44 Woldman YY, Semenov SV, Bobko AA, Kirilyuk IA, Polienko JF, Voinov MA, Bagryanskaya EG, Khramtsov VV. *Analyst*, 2009, 134: 904–910

Application of electron paramagnetic resonance in solution property

Xinyu Wang¹, Yongtao Wang¹, Jia Yao¹, Haoran Li^{1,2*}

¹ Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

² ZJU-NHU United R&D Center, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

*Corresponding author (email: lihr@zju.edu.cn)

Abstract: Electron paramagnetic resonance (EPR) technology is a powerful spectroscopy tool which can be used to detect substances containing at least one unpaired electron. The properties of the solutions can be quickly measured by the EPR parameters of the paramagnetic probe. This review summarized the application of EPR technology in four aspects: polarity, hydrogen bonding, viscosity, and pH. Because this technology measures the local properties around the probe, it has specific advantages for samples that are difficult to evaluate by other technologies, such as opaque, heterogeneous samples, and samples with heterogeneity in the nanometer range.

Keywords: electron paramagnetic resonance, polarity, hydrogen bonding, viscosity, pH

doi: [10.1360/SSC-2021-0241](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0241)