# 青蒿素与氢氧化钠反应的动态紫外吸收光谱

高艳君<sup>1</sup>,李 萍<sup>1\*</sup>,杨利君<sup>1</sup>,王齐明<sup>1</sup>,薛俊鹏<sup>1</sup>,吴大诚<sup>2</sup>,李瑞霞<sup>2</sup>

1. 四川大学原子与分子物理研究所,四川成都 610065

2. 四川大学轻纺与食品学院, 四川 成都 610065

摘 要 采用 ICCD 动态光谱测量系统,准确地拍摄出了青蒿素自身的紫外吸收光谱,并对不同浓度的青蒿 素与氢氧化钠反应的全过程进行了动态光谱实时测量,每幅光谱的曝光时间为 0.1 ms。实验结果显示,青 蒿素自身有一明显的紫外吸收带,吸收峰值为 212.52 nm;青蒿素极易与氢氧化钠反应,不同浓度的青蒿素 与氢氧化钠反应的吸收光谱变化情况是相似的,只是变化发生的时刻有所不同。反应初首先出现一以 288 nm 为峰值的新吸收带,随着反应的进行,在 260 nm 处的吸收逐渐增强,反应的最终产物在 200~350 nm 之 间形成一稳定连续的强吸收带。此反应过程的动态光谱信息在国内外还未见有报道。其结果为了解青蒿素 这一潜在抗癌药物与碱性物质反应的特性提供了实验依据,对正确使用青蒿素具有参考价值。

关键词 青蒿素;动态光谱;ICCD;化学反应;氢氧化钠 中图分类号:O433.5 文献标识码:A DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2009)03-0786-03

## 引 言

青蒿素(C15 H22 O5)是我国科学工作者最先从传统中草药 青蒿中分离出的一种含有过氧基团的新型蓓半萜内酯,是目 前世界上最好的抗疟疾药物,其抗疟疾机制特别,对抗氯喹 的恶性疟和脑性疟具有特效<sup>[1-7]</sup>。近期研究发现,青蒿素及 其衍生物还具有很好的抗癌疗效<sup>[8-10]</sup>。

在青蒿素的提纯、表征和定量分析中,青蒿素的紫外吸 收光谱是非常重要的,但至今还没有准确的光谱结果可被利 用。青蒿素作为一种重要的抗疟药物和潜在的抗癌药物,可 能被用于碱性介质中,因此了解它与碱性物质作用的特性是 必要的。本文利用动态光谱测量系统 ICCD,首先对青蒿素 自身的紫外吸收光谱进行了准确的测量,然后对不同浓度的 青蒿素与氢氧化钠反应的全过程进行了实时监测,首次得到 了其反应过程的动态光谱信息。

## 1 实验部分

7

主要实验仪器为增强型光谱探测器 ICCD (PF Max 1024RB 美国 Princeton instruments), Spectrar Pro-275 光谱 仪(美国 Acton Research Corp.), 四通道数字延迟发生器

作者简介: 高艳君, 女, 1980 年生, 四川大学原子与分子物理研究所硕士研究生 email: dian116 @126.com \*通讯联系人 email: lpscun @163.com

DG535(美国 Stanford research systems)和氘灯光源室。

青蒿素(纯度为 99 %,由四川大学纺织研究所提供)用 无水乙醇溶解,配制成浓度分别为 2.5 ×10<sup>-3</sup>,1.25 ×10<sup>-3</sup>, 1.0 ×10<sup>-3</sup>和 0.5 ×10<sup>-3</sup> mol ·L<sup>-1</sup>的样品溶液;氢氧化钠溶 于去离子水中得到浓度为 0.05 mol ·L<sup>-1</sup>的溶液。

由氘灯光源发出的连续光 (200 ~ 500 nm) 经过装有待测 溶液的样品池后,进入光谱仪分光,然后被 ICCD 光谱探测 器"多道 '同时采集,经软件分析处理后得到吸收光谱图。样 品池为 1 cm ×1 cm ×5 cm 的石英比色皿。在动态光谱测量 中,用 D G535 控制系统的同步,由它按实验的时序要求发出 电脉冲去开启 ICCD 的快门并控制快门开启的时间。由于青 蒿素的紫外吸收比较弱,光谱探测器 ICCD 的增强功能在测 量中起了非常重要的作用。

## 2 实验结果和讨论

#### 2.1 青蒿素的紫外吸收光谱

由于乙醇在 200~250 nm 存在吸收,实验首先测出了无 水乙醇的吸收光谱,如图 1(a)所示。图 1(b)是青蒿素样品溶 液的吸收光谱,可知样品溶液的吸收峰位于 214.40 nm。图 1 (c)是从青蒿素样品溶液的吸收光谱中减去乙醇的吸收光谱 而得到的青蒿素自身吸收光谱,吸收峰位于 212.52 nm 处。

收稿日期: 2008-02-26,修订日期: 2008-05-28

基金项目:国家自然科学基金项目(50473050)资助



Fig 1 UV absorption spectra : (a) spectrum of anhydrous ethanol; (b) spectrum of artemisinin in ethanol (2.5 ×10<sup>-3</sup> mol  $\cdot$ L<sup>-1</sup>); (c) spectrum of artemisinin(2.5 ×10<sup>-3</sup> mol  $\cdot$ L<sup>-1</sup>) as a reference to ethanol solution





文献[11]曾测过青蒿素的紫外吸收光谱,认为青蒿素 几乎没有紫外吸收。这可能是其实验配制的青蒿素样品溶液 浓度太低,或是其实验所用的分光计的检测灵敏度不够高。 本文实验结果显示青蒿素确实在紫外存在明显的吸收。

### 2.2 青蒿素与氢氧化钠反应的动态光谱

浓度为 0.05 mol ·L<sup>-1</sup>的氢氧化钠溶液分别与浓度为 2.5 x10<sup>-3</sup>, 1.25 x10<sup>-3</sup>, 1.0 x10<sup>-3</sup>和 0.5 x10<sup>-3</sup> mol ·L<sup>-1</sup> 的青蒿素溶液反应,氢氧化钠溶液与青蒿素溶液的体积比均 为 1 6。把氢氧化钠溶液滴入青蒿素溶液中,当两溶液一接 触即开始计时,得到了青蒿素与氢氧化钠反应全过程的波长 范围为 200~350 nm 的动态吸收光谱。青蒿素浓度为 2.5 x  $10^{-3}$  mol ·L<sup>-1</sup>的反应液图谱见图 2。不同浓度的青蒿素与氢 氧化钠反应的吸收光谱变化情况是相似的,反应产物新吸收 峰出现的位置及最终产物的吸收范围是相同的,只是峰值出



Fig 3 Typical absorption spectra of artemisinin reacting with sodium hydroxide selected from Fig 2

现的时间和反应结束的时间存在差异,青蒿素浓度越小反应 就越缓慢。为了更清楚地显示出青蒿素与氢氧化钠反应过程 中吸收光谱的变化情况,从图 2 中选出的 4 条典型吸收光谱 曲线展示在如图 3 中。

图 3(a) 是氢氧化钠与青蒿素反应 3 min 时的吸收光谱。 图中显示,此时一吸收峰位于 288 nm 的新吸收带已明显形 成,此新吸收带强度随着反应的进行在逐渐增强。由图 3(b) 和图 3(c)可以看出,在反应过程中,反应溶液在 260 nm 处 的吸收也一直在增强。反应进行 30 min 后,反应溶液在各波 长处的吸收达到了最大,并最终在 200~350 nm 之间形成了 吸收峰值为 245 nm 的连续吸收带,如图 3(d)所示。把此反 应溶液放置到第二天再进行测量所得到的吸收光谱与 图 3(d)完全相同,这表明青蒿素与氢氧化钠完全反应需要 30 min,而且得到的最终产物是非常稳定的。将图 3(d) 和 图 1(c)进行比较,明显可见青蒿素与氢氧化钠反应产物的紫 外吸收要比青蒿素自身的吸收强得多。

### 3 结 论

利用增强型光谱探测器 ICCD 测量得到了青蒿素自身的 紫外吸收光谱以及青蒿素与氢氧化钠反应的实时动态吸收光 谱。实验结果表明青蒿素在紫外有吸收,以 212.52 nm 为峰 值形成一吸收带,这一结果可为青蒿素的提取和分析提供光 谱表征。而青蒿素与氢氧化钠的反应溶液,先是在 288 nm 处出现一吸收带,随着反应的进行,在 260 nm 处的吸收也 逐渐增强,最终,反应产物在 200~350 nm 之间形成吸收峰 位于 245 nm 处的稳定的连续吸收带。本文结果显示,青蒿 素易与氢氧化钠发生反应,因此青蒿素作为药物使用时,应 避免与碱性介质接触;此外,青蒿素与氢氧化钠反应所生成 的最终产物在 200~350 nm 之间有稳定的连续吸收这一意外 新发现,也许会使青蒿素成为防紫外产品家族中的一新成 员。本文所获得的动态光谱信息为进一步了解青蒿素与氢氧 化钠反应的微观机理提供了第一手实验数据。

耂

t

献

- [1] Balint GA. Pharmacol. Therapeut., 2001, 90: 261.
- [2] Covello P S, Teoh K H, Polichuk D R, et al. Phytochem. , 2007, 68: 1864.
- [3] Bouwmeester HJ, el at. Phytochemistry, 1999, 52: 843.
- [4] Cheng F, el at., Bioorganic Med. Chem., 2002, 10: 2883.
- [5] Sy L K, Hui S M, Cheung K K, et al. Tetrahedron, 1997, 53: 7493.
- [6] Cazelles J, Robert A, Meunier B. Comples Rendus Del Acalemie des Science Serie Fascicule C-Chime, 2001, 4:85.
- [7] CHEN Li-hua, YIN Hong, YANG Chao-xia, et al (陈莉华, 尹 红, 杨朝霞, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱学 分析), 2006, 26(9): 1640.
- [8] Nakase I, Lai H, Singh N P, et al. Int. J. Pharm., 2008, 354: 28.
- [9] Lee Ch H. Biochem. Bioph. Res., 2000, 274: 359.
- [10] Galasso V, Kovac B, Modelli A. Chem. Phys., 2007, 335: 141.
- [11] Bian H D, Mei L, Yu Q, et al. Int. J. Biol. Macromol., 2006, 39: 291.

# Transient UV Absorption Spectra of Artemisinin Reacting with Sodium Hydroxide

GAO Yan<sup>-</sup>jun<sup>1</sup>, LI Ping<sup>1</sup><sup>\*</sup>, YAN G Li<sup>-</sup>jun<sup>1</sup>, WAN G Qi<sup>-</sup>ming<sup>1</sup>, XU E Jun<sup>-</sup>peng<sup>1</sup>, WU Da<sup>-</sup>cheng<sup>2</sup>, LI Rui<sup>-</sup>xia<sup>2</sup>

- 1. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China
- 2. College of Light Industry & Textile & Food Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China

**Abstract** UV absorption spectrum of artemisinin and transient absorption spectra of various concentrations of artemisinin reacting with sodium hydroxide were measured by using an intensified spectroscopic detector ICCD. The exposure time of each spectrum was 0.1 ms. Results indicate that artemisinin has an obvious UV absorption band centered at 212. 52 nm and can react with sodium hydroxide easily. All absorption spectra of different concentrations of artemisinin reacting with sodium hydroxide into artemisinin in ethanol solution, there was a new absorption band centered at 288 nm appearing firstly. As reaction went on, the intensity of another absorption band centered at 260 nm increased gradually. At the end of the reaction, a continuous absorption band from 200 to 350 nm with the peak at 245 nm formed finally. No other transient absorption spectral data are available on the reaction of artemisinin with sodium hydroxide currently. The new spectral information obtained in this experiment provides very important experimental basis for understanding the properties of artemisinin reacting with alkaline medium and is useful for correctly using of artemisinin as a potential anticancer drug.

Keywords Artemisinin; Transient spectrum; Intensified CCD; Chemical reaction; Sodium hydroxide

\* Corresponding author

(Received Feb. 26, 2008; accepted May 28, 2008)