

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2024.81003

鹰嘴豆芽素 A 金属配合物的制备 及生物活性探究

王有娣 罗盈明 郭俊翔 陈 婕 严 斌 徐娟娟

(广州新华学院药学院, 广东 广州 510520)

摘要: [目的] 制备鹰嘴豆芽素 A (BA) 的金属配合物并探究其生物活性。[方法] 以鹰嘴豆芽素 A 为配体, 设计合成鹰嘴豆芽素 A-铜 (BA-Cu)、鹰嘴豆芽素 A-锌 (BA-Zn)、鹰嘴豆芽素 A-铬 (BA-Cr) 金属配合物, 利用紫外光谱、红外光谱等方法对配合物结构进行表征, 采用磷钼络合法考察 3 种鹰嘴豆芽素 A 金属配合物的抗氧化活性, 采用 CCK8 法考察 3 种鹰嘴豆芽素 A 金属配合物的抗癌活性。[结果] 试验成功制备得到 BA-Cu、BA-Zn、BA-Cr 3 种鹰嘴豆芽素 A 金属配合物, 3 种金属配合物均具有良好的抗氧化活性, 且抗氧化活性均高于其配体鹰嘴豆芽素 A 以及阳性药 BHT, 其中 BA-Cr 的抗氧化活性最好。3 种鹰嘴豆芽素 A 金属配合物对人肺癌 A549 细胞、宫颈癌 Hela 细胞以及乳腺癌 MCF-7 细胞的增殖均有一定的抑制效果, 且整体高于其配体鹰嘴豆芽素 A, 其中 BA-Zn 的抗癌活性最佳。[结论] 成功制备得到 BA-Cu、BA-Zn、BA-Cr 3 种鹰嘴豆芽素 A 金属配合物, 其中, BA-Cr 的抗氧化活性最好, BA-Zn 的抗癌活性最好。

关键词: 鹰嘴豆; 鹰嘴豆芽素 A; 金属配合物; 合成; 生物活性

Preparation and bioactivity of biochanin A metal complexes

WANG Youdi LUO Yingming GUO Junxiang CHEN Jie YAN Bin XU Juanjuan

(School of Pharmacy, Guangzhou Xinhua University, Guangzhou, Guangdong 510520, China)

Abstract: [Objective] To prepare metal complexes of biochanin A (BA) and explore their biological activities. [Methods] Biochanin A was used as the ligand to design and synthesize biochanin A-copper (BA-Cu), biochanin A-zinc (BA-Zn), and biochanin A-chromium (BA-Cr) metal complexes. The structures of the complexes were characterized using methods such as ultraviolet spectroscopy and infrared spectroscopy. The antioxidant activities of the three biochanin A metal complexes were evaluated using the phosphomolybdate complex method, and their anticancer activities were assessed using the CCK-8 assay. [Results] The experiments successfully prepared the three biochanin A metal complexes, *i.e.*, BA-Cu, BA-Zn, and BA-Cr. All three metal complexes exhibited good antioxidant activities, which were higher than those of the ligand biochanin A and the positive control drug BHT. Among them, BA-Cr exhibited the best antioxidant activity. The three biochanin A metal complexes inhibited the proliferation of human lung cancer A549 cells, cervical cancer Hela cells, and breast cancer MCF-7 cells, with overall inhibitory effects greater than those of the ligand biochanin A. Among them, BA-Zn demonstrated the best anticancer activity. [Conclusion] The three biochanin A metal complexes, BA-Cu, BA-Zn, and BA-Cr, were successfully prepared. Among them, BA-Cr exhibited the best antioxidant activity, while BA-Zn demonstrated the best anticancer activity.

Keywords: *Cicer arietinum* L.; biochanin A; metal complex; synthesis; bioactivity

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划项目 (编号: 202213902005); 广东省教育科学规划课题 (高等教育专项) (编号: 2022GXJK384); 广东省本科高校教学质量与教学改革工程建设项目 (编号: 2022J029); 广东省普通高校创新特色项目 (编号: 2020KTSCX200)

通信作者: 徐娟娟 (1980—), 女, 广州新华学院副教授, 硕士。E-mail: jjxu@xhsysu.cn

收稿日期: 2024-09-30 **改回日期:** 2025-02-11

引用格式: 王有娣, 罗盈明, 郭俊翔, 等. 鹰嘴豆芽素 A 金属配合物的制备及生物活性探究 [J]. 食品与机械, 2025, 41(6): 190-195.

Citation: WANG Youdi, LUO Yingming, GUO Junxiang, et al. Preparation and bioactivity of biochanin A metal complexes [J]. Food & Machinery, 2025, 41(6): 190-195.

鹰嘴豆 (*Cicer arietinum* L.) 为豆科野豌豆族鹰嘴豆属植物鹰嘴豆的干燥种子。鹰嘴豆既是中国新疆维吾尔族地区的主食,也是一种常用的药物,《维吾尔药志》等医药典籍中均有鹰嘴豆药用功能的记载,目前有关其功能性成分的研究较多^[1-2]。鹰嘴豆中含有大量的异黄酮类物质,其中鹰嘴豆素 A (biochanin A, BA) 是其主要的异黄酮类成分,其化学结构如图 1 所示。鹰嘴豆芽素 A 具有抗菌^[3]、抗癌^[4]、抗氧化^[5]等生物学活性。临床实践发现,如果直接将鹰嘴豆芽素 A 作为药物使用,往往效果不大,所以常需与其他药物组合使用,才能达到显著的效果^[6]。此外,从鹰嘴豆芽素 A 的化学结构上看,其母核结构虽是一个亲脂性较强的 3-苯基色原酮结构,但因其结构中有多个 Ar-OH 取代,实际表现出来的亲脂性较弱,所以整体而言,鹰嘴豆芽素 A 的脂溶性和水溶性均不佳,这可能是导致其药理作用不理想的一个主要原因。

铜、锌、铬等金属离子为动物体必需的微量元素,在维持动物体的健康方面具有关键作用,例如与大分子蛋白质结合作为酶的活性中心,或参与维生素等内源性物质的构成等^[7]。鹰嘴豆芽素 A 等黄酮可以与金属离子进行配合,目前已有关于黄酮与一些金属的配合,进而研究其配合前后的理化性质和活性差异,结果显示,部分配合物的生理活性比配体黄酮的更强^[8-11]。

研究拟以豆科植物鹰嘴豆中的鹰嘴豆芽素 A 为配体,制备鹰嘴豆芽素 A-铜、锌、铬金属配合物,采用磷钼络合法和 CCK8 法分别对鹰嘴豆芽素 A 配合前后的抗氧化、抗癌活性进行探究,旨在获得高活性的鹰嘴豆芽素 A 金属配合物,同时也为药食同源作物鹰嘴豆的进一步开发利用提供依据。

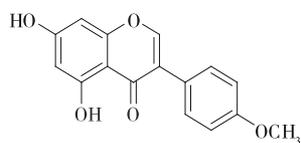


图 1 鹰嘴豆芽素 A 的结构

Figure 1 Chemical structure of biochanin A

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂材料

1.1.1 主要试剂

鹰嘴豆芽素 A: 99.8%, 广州赛沫生物科技有限公司;
 新生牛血清: 奥地利 PAA 公司;
 CCK8 试剂盒: 亚科因(武汉)生物技术有限公司;
 星形孢菌素: STS, 美国 Sigma 公司;
 二甲基亚砜(DMSO): 上海生工生物工程有限公司;
 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT): 美国 Sigma 公司;
 其他试剂均为国产分析纯。

1.1.2 主要仪器

红外光谱仪: Nicolet iS5 型, 美国赛默飞公司;

紫外可见分光光度计: UV 2201 型, 日本岛津公司;

酶标仪: Synergy H₁/H₁M 型, 美谷分子仪器(上海)有限公司。

1.1.3 细胞株

A549 人非小细胞肺癌、Hela 宫颈癌、MCF-7 乳腺癌细胞株: 中国科学院上海生命科学研究院细胞资源中心。

1.2 试验方法

1.2.1 金属配合物的合成 称取 0.02 mol 鹰嘴豆芽素 A, 加入 150 mL 无水乙醇作为反应溶剂, 65 °C 加热搅拌, 待反应瓶中鹰嘴豆芽素 A 完全溶解后, 滴加氨水, 调节反应液 pH 至 9, 分别加入 0.03 mol 的金属盐试剂 (CuCl₂·2H₂O、Zn(CH₃COO)₂·2H₂O、CrCl₃·6H₂O), 65 °C 恒温加热 10 h, 冷却, 离心, 沉淀依次用蒸馏水、无水乙醇、1:1 乙醇-水清洗, 干燥得到高纯度产品, 产品外观为 BA-Cu 墨绿色粉末、BA-Zn 淡黄色粉末、BA-Cr 灰蓝色粉末。

1.2.2 金属配合物表征

(1) 紫外光谱法: 参考文献 [12], 扫描范围为 200~500 nm。

(2) 红外光谱法: 参考文献 [12], 红外测试范围为 4 000~400 cm⁻¹。

1.2.3 金属配合物活性测试

(1) 抗氧化活性: 采用磷钼络合法, 以 BHT 作为阳性对照。各试药 (BA、BA-Cu、BA-Zn、BA-Cr) 均设置 1.812, 3.625, 7.250, 14.500, 29.000 mmol/L 5 个药物浓度。分别取 4 mL 磷钼试剂液及 0.4 mL 各试药样品混合液, 95 °C 水浴 90 min, 测定 695 nm 处吸光度。所有样品平行 3 次取平均值。

(2) 抗癌活性: 采用 CCK8 法。将肺癌 A549 细胞、宫颈癌 Hela 细胞、乳腺癌 MCF-7 细胞复苏后, 用含有 10% 血清的 DMEM 培养基传代培养, 37 °C、5% CO₂ 培养箱中恒温培养至细胞状态良好, 将细胞接种于 96 孔板, 继续培养 24 h 使细胞贴壁。加入用体积分数为 0.1% DMSO 溶解的各浓度 (8, 16, 32, 64, 128 μmol/L) 试药 (BA、BA-Cu、BA-Zn、BA-Cr) 至 96 孔板中^[13], 同时设空白组 (不加细胞和药物)、对照组 (不加药物)、阳性药物 STS 组 (1 μmol/L STS 代替药物), 孵育 48 h, 每孔加入 10 μL CCK8 反应液继续培养 1 h, 用酶标仪测定 450 nm 处吸光值 (OD), 各组设置 5 个复孔, 试验重复 3 次。按式 (1) 计算细胞抑制率。

$$Y = \left(1 - \frac{A_s - A_b}{A_c - A_b} \right) \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

Y——细胞抑制率, %;

A_s——试药组吸光度值;

A_b——对照组吸光度值;

A_c ——空白组吸光度值。

1.3 数据统计与分析

采用 Excel 2016 软件进行数据处理并作图。

2 结果与分析

2.1 金属配合物结构表征

2.1.1 紫外光谱扫描 鹰嘴豆芽素 A 与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 配位前后的紫外吸收检测结果如图 2 和表 1 所示。由图 2 和表 1 可知,鹰嘴豆芽素 A 配位前有两个特征峰:264 nm 处的带 II 强吸收峰和以肩峰形式出现在 323 nm 处的带 I 吸收峰,且带 I 峰强度远小于带 II;当鹰嘴豆芽素 A 与铜、锌、铬 3 种金属离子配位后,带 I、带 II 的吸收峰均向长波方向移动,且带 I 仍以肩峰的形式出现,与铜离子配位后,带 I 红移至 370 nm 处,带 II 红移至 282 nm 处;与锌离子配位后,带 I 红移至 351 nm 处,带 II 红移至 265 nm 处;与铬离子配位后,带 I 红移至 432 nm 处,带 II 红移至 275 nm 处。鹰嘴豆芽素 A 为异黄酮类物质,由于 3-苯基色原酮母核结构无桂皮酰共轭系统,所以该类化合物的紫外吸收特征为带 I 较弱,通常以带 II 肩峰的形式存在^[14]。鹰嘴豆芽素 A 无论是与金属离子配位前还是配位后,其紫外光谱特征均与异黄酮类化合物的相符,即带 II 吸收强,带 I 以带 II 的肩峰形式出现。鹰嘴豆芽素 A 的化学结构中有 4 位羰基和 5 位羟基,为可以与金属发生配位的结合位点,如果该点发生配位,则必然会影响鹰嘴豆芽素 A 带 I、带 II 的吸收,即其紫外吸收会发生变化,当鹰嘴豆芽素 A 与铜、锌、铬 3 种金属离子配位后,带 I、带

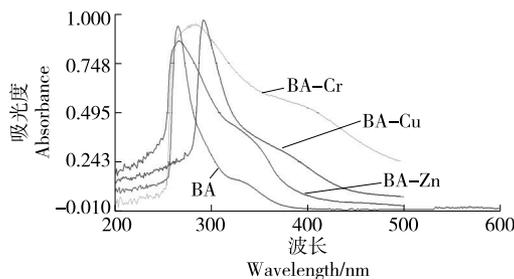


图 2 鹰嘴豆芽素 A 与各金属离子配位前后的紫外光谱图
Figure 2 UV spectra of biochanin A and its metal complexes

表 1 鹰嘴豆芽素 A 与各金属离子配位前后的紫外特征吸收峰

Table 1 UV characteristic absorption peaks of biochanin A and its metal complexes nm

化合物	带 II	带 I
BA	264	323
BA-Cu	282	370
BA-Zn	265	351
BA-Cr	275	432

II 的吸收峰均向长波方向移动。当鹰嘴豆芽素 A 通过 5 位羟基和 4 位羰基与金属离子配合后,分子的平面性更好,共轭程度增加,因此带 I、带 II 均发生红移,这与马玲龙等^[15]的研究结果一致。综上,试验成功得到了以 4 位羰基和 5 位羟基为配位点的 3 种鹰嘴豆芽素 A 铜、锌、铬金属配合物。

2.1.2 红外光谱扫描 鹰嘴豆芽素 A 与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 配位前后的红外光谱检测结果如图 3 所示,其特征官能团的吸收峰数据见表 2。鹰嘴豆芽素 A 结构中有 3 个特征性官能团,即 4 位羰基、5 位羟基和 7 位羟基,若这几个特征性官能团参与了配位,配合前后其红外吸收会发生相应的变化。由图 3 可知,配合前,鹰嘴豆芽素 A 有两个羟基吸收峰,分别为 3 386, 3 306 cm^{-1} , 猜测其中一个为游离羟基的吸收峰,一个为缔合羟基的吸收峰。当鹰嘴豆芽素 A 与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 发生配位后,所形成的配合物 BA-Cu、BA-Zn、BA-Cr 的羟基吸收峰均只有一个,分别为 3 412, 3 363, 3 361 cm^{-1} , 推测该吸收峰的变化是由鹰嘴豆芽素 A 结构中的 5 位羟基参与了配位引起的,发生配位后该羟基的氧氢键伸缩运动消失,缔合羟基消失,而使配合物结构中的羟基基本只以一种游离状态出现,这与刘凯^[16]的研究结果一致。同时,3 种配合物的 4 位羰基峰发生了变化,均由配合前的 1 654 cm^{-1} 向低波数发生移动,BA-Cu、BA-Zn、BA-Cr 分别在 1 625, 1 629, 1 626 cm^{-1} 处出峰,推测该处吸收峰的变化为 4 位羰基参与配位导致的,与马玲龙等^[15]的研究结果一致。此外,鹰嘴豆芽素 A 与 3 种金属离子配位后均在 550~400 cm^{-1} 处增加一个吸收峰,BA-Cu、BA-Zn、BA-Cr 的峰位分别为 544, 409, 541 cm^{-1} , 推测该部分的变化是由金属配合物中新形成的金属—O 键 ($-M-O$) 伸缩振动引起的^[17]。综上,试验成功得到了以 4 位羰基和 5 位羟基为配位点的 3 种鹰嘴豆芽素 A 铜、锌、铬金属配合物。

表 2 鹰嘴豆芽素 A 及其金属配合物的红外光谱数据

Table 2 Infrared spectral data of biochanin A and its metal complexes cm^{-1}

化合物	ν_{-OH}	$\nu_{-C=O}$	ν_{-M-O}
BA	3 386, 3 306	1 654	—
BA-Cu	3 412	1 625	544
BA-Zn	3 363	1 629	409
BA-Cr	3 361	1 626	541

配合物需要由一定数量的能给出孤对电子的离子或原子与具有接受孤对电子的空轨道的离子或原子按一定的组成和空间构型,以配位键形式结合而成^[18]。鹰嘴豆芽素 A 的化学结构中存在带有孤对电子的 4 位羟基和 5 位羰基,这些基团可与含空轨道带正电的金属离子络合

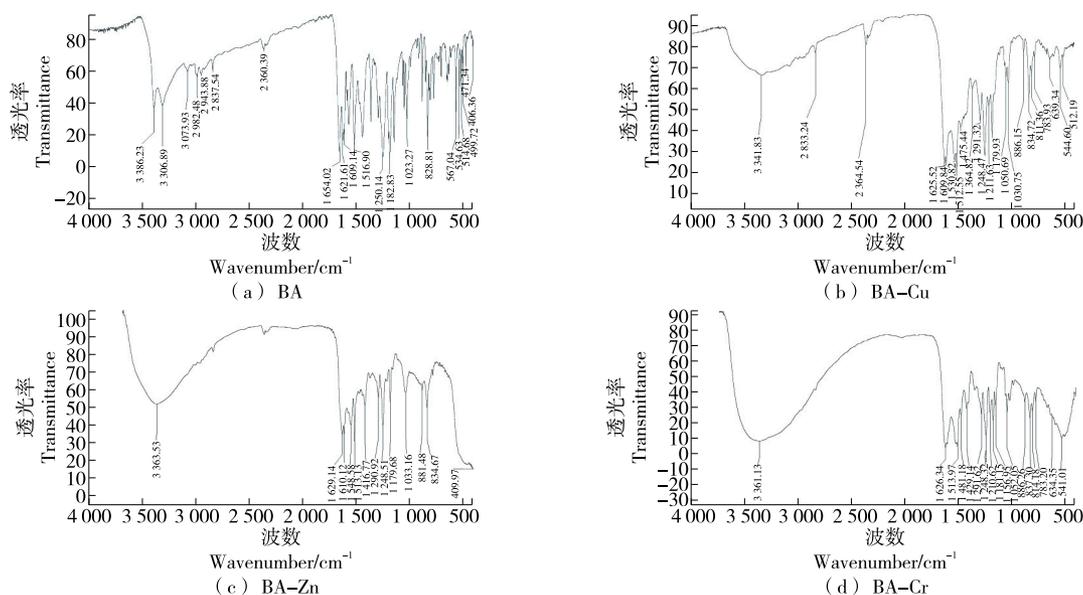


图3 鹰嘴豆芽素A及其金属配合物的红外光谱图

Figure 3 Infrared spectra of biochanin A and its metal complexes

形成配合物。通过紫外表征、红外表征结合鹰嘴豆芽素A的化学结构特点,推断鹰嘴豆芽素A通过4位羟基和5位羰基与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 形成了配合物,3种金属配合物BA-Cu、BA-Zn、BA-Cr的分子结构如图4所示。若要得到3种鹰嘴豆芽素A金属配合物的三维结构,需通过X射线晶体衍射等进行进一步试验,由于条件限制,尚未进行该试验。

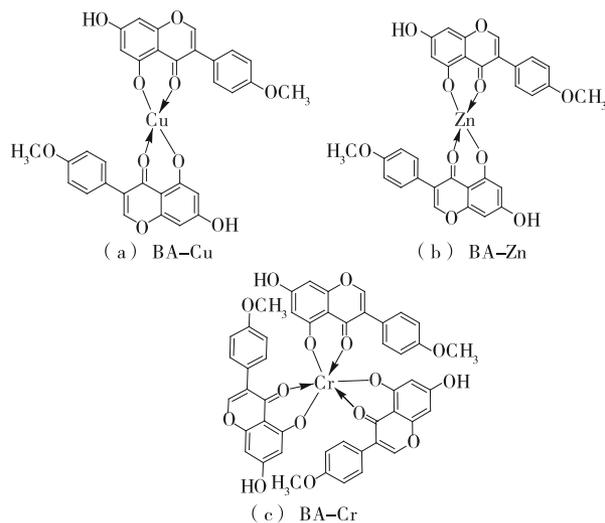


图4 鹰嘴豆芽素A金属配合物结构图

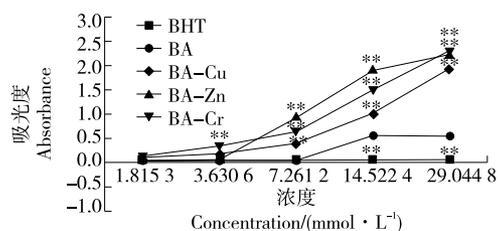
Figure 4 Chemical structure of biochanin A metal complexes

2.2 金属配合物的生物活性

2.2.1 抗氧化活性 鹰嘴豆芽素A及其金属配合物的抗氧化活性如图5所示。磷钼络合物法的测定原理为无色

的 Mo(VI) 被抗氧化剂还原生成绿色的 Mo(V) 络合物,其在695 nm处的吸光度值会发生变化,因此可通过比较BA、BA-Cu、BA-Zn、BA-Cr、BHT与磷钼酸试剂反应后的吸光度来评价各化合物的抗氧化活性,样品吸光度越大,抗氧化能力越强^[19]。由图5可知,在1.812~29.044 mmol/L浓度范围内,BA-Cu、BA-Zn、BA-Cr均有良好的抗氧化能力,且试药浓度越高,抗氧化能力越强,表现出了良好的浓度依赖性。3种鹰嘴豆芽素A金属配合物的抗氧化活性最高值排序为BA-Cr>BA-Zn>BA-Cu,强于鹰嘴豆芽素A和阳性药BHT的。这可能是鹰嘴豆芽素A与铜、锌、铬离子配合后,形成了一个更大的超离域结构,抗氧化活性位点更多,从而使抗氧化性得到加强,同时由于结构中金属离子的存在,可与鹰嘴豆芽素A产生协同抗氧化作用^[15]。

2.2.2 抗癌活性 由图6可知,采用不同浓度的BA、BA-Cu、BA-Zn、BA-Cr处理A549细胞后,该细胞的增殖被不同程度地抑制,且金属配合物对A549细胞的增殖抑制效



*为与BA相比, $P<0.05$;**为与BA相比, $P<0.01$

图5 鹰嘴豆芽素A及其金属配合物的抗氧化活性

Figure 5 Antioxidant ability of biochanin A and its metal complexes

果均强于鹰嘴豆芽素 A,其中 BA-Zn 的抑制活性最强;与 BA 相比,BA-Zn 各浓度的抑制活性均显著强于 BA ($P < 0.01$),且在 8 $\mu\text{mol/L}$ 的给药浓度下,对 A549 细胞的增殖抑制率为 84.78%,与 1 $\mu\text{mol/L}$ 阳性药 STS 的相当,但未表现出明显的浓度依赖性。采用不同浓度的 BA、BA-Cu、BA-Zn、BA-Cr 处理 HeLa 细胞后,4 种化合物对 HeLa 细胞

的增殖抑制效果均随浓度的增大而增强,在试验浓度范围内,BA-Zn 抑制增殖的效果最大,且与 BA 的相当,但弱于 1 $\mu\text{mol/L}$ 的阳性药 STS 的。采用不同浓度的 BA、BA-Cu、BA-Zn、BA-Cr 处理 MCF-7 细胞后,仅 BA-Zn 表现出了明显的细胞生长抑制效果,其增殖抑制效果强于 1 $\mu\text{mol/L}$ 的阳性药 STS 的,且表现出一定的浓度依赖性。

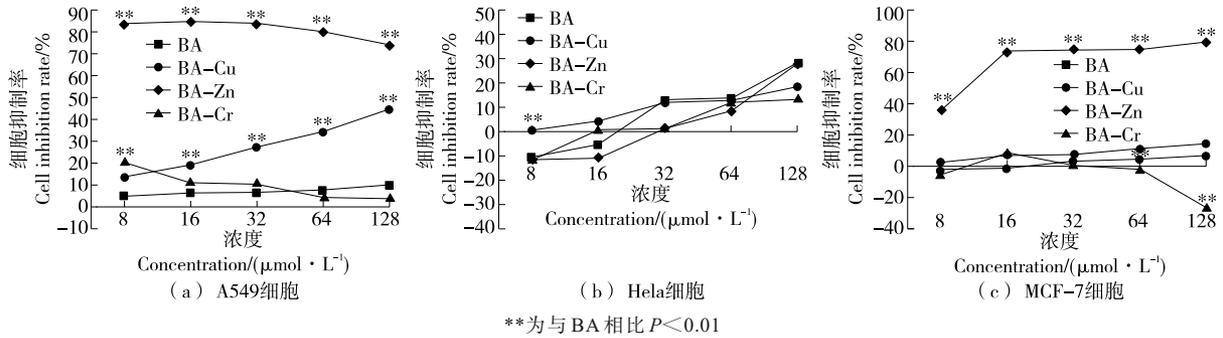


图 6 鹰嘴豆芽素 A 及其金属配合物对癌细胞增殖的影响

Figure 6 Effect of biochanin A and its metal complexes on proliferation of cancer cells

黄乾等^[20]研究证明,BA 能有效抑制骨肉瘤 MG-63 细胞的细胞活性,且呈时间—剂量依赖效应,并可以诱导细胞凋亡;陈晓燕等^[21]研究发现,BA 可抑制结肠癌细胞增殖、迁移及血管新生。这与试验结果一致,且 BA 与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 配位后得到的 BA-Cu、BA-Zn、BA-Cr 3 种金属配合物对肺癌 A549 细胞、宫颈癌 HeLa 细胞以及乳腺癌 MCF-7 细胞的增殖抑制整体上高于其配体,推测配合物对癌细胞的增殖抑制活性高于其配体的原因可能有:① 鹰嘴豆芽素 A 结构上的 5-酚羟基是一个影响抗癌活性强弱的基团,鹰嘴豆芽素 A 金属配合物中 5-酚羟基与金属离子发生了配位,提高了配合物的抗癌活性;② 鹰嘴豆芽素 A 与金属离子形成配合物后脂溶性增加,配合物更易于透过细胞膜进而破坏癌细胞的有丝分裂等^[22]。

3 结论

研究设计并合成了以鹰嘴豆中的异黄酮类成分鹰嘴豆芽素 A 为配体的 BA-Cu、BA-Zn、BA-Cr 3 种金属配合物,所采用的合成方法及后处理方法均简便、可行,经过结构表征证明鹰嘴豆芽素 A 通过结构中的 4-羰基和 5-羟基与 3 种金属离子进行配位。在抗氧化活性方面,3 种金属配合物的抗氧化活性均高于其配体和阳性药 BHT,其中 BA-Cr 的抗氧化活性最好。在抗癌活性方面,3 种金属配合物对人肺癌 A549 细胞、宫颈癌 HeLa 细胞以及乳腺癌 MCF-7 细胞均有一定的增殖抑制作用,且均整体上强于配体,其中 BA-Zn 抑制癌细胞增殖的活性最强。该研究尚存在一定的局限性,如活性研究部分仅选择了 3 种常见的癌细胞株作为测试对象,且进行动物体内活性研究,后

续将继续拓宽癌细胞株的测试种类,并将筛选出的活性较高的配合物进行动物体内试验研究。

参考文献

- [1] 李明,常永丽. 鹰嘴豆源性鹰嘴豆芽素 A 对运动性疲劳大鼠的能量代谢调控作用[J]. 分子植物育种, 2024, 22(5): 1 625-1 635.
- [2] 董静茹,莫君明,王升. 鹰嘴豆多肽抗疲劳活性[J]. 食品与机械, 2023, 39(3): 142-146.
- [3] HU K X, SHI X C, XU D, et al. Antibacterial mechanism of biochanin A and its efficacy for the control of *Xanthomonas axonopodis* pv. *glycines* in soybean[J]. Pest Management Science, 2021, 77(4): 1 668-1 673.
- [4] LI Y, YU H Y, HAN F F, et al. Biochanin A induces S phase arrest and apoptosis in lung cancer cells[J]. BioMed Research International, 2018, 2 018(1): 3545376.
- [5] LIANG F Q, CAO W W, HUANG Y T, et al. Isoflavone biochanin A, a novel nuclear factor erythroid 2-related factor 2 (Nrf2)-antioxidant response element activator, protects against oxidative damage in HepG2 cells[J]. BioFactors, 2019, 45(4): 563-574.
- [6] 陈琪,周韦,周豪杰,等. 鹰嘴豆芽素色烯类拼接衍生物的合成及其抗白血病活性[J]. 合成化学, 2021, 29(5): 394-399.
- [7] CHEN Q, ZHOU W, ZHOU H J, et al. Synthesis and anti-

- human leukemia cells activities of chromene-biochanin hybrids [J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2021, 29(5): 394-399.
- [7] 王林, 李树伟, 宋仲容. 微量元素含量与高胆固醇致病关系的研究[J]. 化学研究与应用, 2000, 12(5): 531-534.
WANG L, LI S W, SONG Z R. The study on cause of disease by trace elements content and high cholesterol[J]. Chemical Research and Application, 2000, 12(5): 531-534.
- [8] 曲子妹, 王脉, 王树, 等. 大黄酚及其锌配合物的体外抗氧化活性初步研究[J]. 食品与药品, 2022, 24(2): 110-114.
QU Z M, WANG M, WANG S, et al. Preliminary study on in vitro antioxidant activity of chrysophanol and its zinc complex [J]. Food and Drug, 2022, 24(2): 110-114.
- [9] 马玲龙, 熊亚红, 付银莲, 等. 山奈酚-3',8-二磺酸钠及其铜(II)配合物的制备与抗氧化活性研究[J]. 食品科技, 2020, 45(4): 206-212.
MA L L, XIONG Y H, FU Y L, et al. Synthesis and antioxidant activity of kaempferol-3',8-disulfonic acid sodium & its copper (II) complex[J]. Food Science and Technology, 2020, 45(4): 206-212.
- [10] 杨武群, 吕华冲, 蔡金艳, 等. 芦丁铬(III)配合物的合成、表征及其抗氧化活性研究[J]. 广东药学院学报, 2012, 28(5): 493-496.
YANG W Q, LV H C, CAI J Y, et al. The synthesis, characterization and antioxidant properties of rutin-chromium (III) complexes[J]. Journal of Guangdong Pharmaceutical University, 2012, 28(5): 493-496.
- [11] 蔡胜. 木犀草素和金属配合物的制备及其生物活性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016: 41-63.
CAI S. Research on synthesis and biological activity of luteolin and its metal complexes[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016: 41-63.
- [12] 王有娣, 彭俊梅, 刘铭美, 等. 染料木素锌、铜金属配合物的制备及抗癌活性研究[J]. 大豆科学, 2022, 41(1): 91-98.
WANG Y D, PENG J M, LIU M M, et al. Studies on the preparation and anticancer activity of genistein zinc and genistein copper complexes[J]. Soybean Science, 2022, 41(1): 91-98.
- [13] 钱瑞华. 土荆芥种子总黄酮诱导人肝癌 SMMC-7721 细胞自噬和凋亡及机制研究[D]. 成都: 四川师范大学, 2019: 19-25.
QIAN R H. Studies on effects and mechanism autophagy and apoptosis in human liver cancer SMMC-7721 cells induced by total flavonoids from *Chenopodium ambrosioides* L. seeds[D]. Chengdu: Sichuan University, 2019: 19-25.
- [14] 华会明, 姜红祥. 天然药物化学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2022: 183.
HUA H M, LOU H X. Natural products chemistry[M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2022: 183.
- [15] 马玲龙, 李小爽, 陆仲坤, 等. 芹菜素—铜(II)配合物研制及其清除自由基活性[J]. 食品科技, 2019, 44(6): 275-281.
MA L L, LI X S, LU Z K, et al. Synthesis and free radical scavenging activities of apigenin copper(II) complex[J]. Food Science and Technology, 2019, 44(6): 275-281.
- [16] 刘凯. 橙皮素—铜(II)配合物的降尿酸及肾保护作用研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2023: 18-19.
LIU K. The hypouricemic activity and renal protection of hesperitin-Cu (II) complex[D]. Nanchang: Nanchang University, 2023: 18-19.
- [17] SAMSONOWICZ M, REGULSKA E, KALINOWSKA M. Hydroxyflavone metal complexes-molecular structure, antioxidant activity and biological effects[J]. Chemico-Biological Interactions, 2017, 273: 245-256.
- [18] 林深. 配位化学基础[M]. 厦门: 厦门大学出版社, 2020: 283-296.
LIN S. Fundamentals of coordination chemistry[M]. Xiamen: Xiamen University Press, 2020: 283-296.
- [19] 延莎, 祁鹏煜, 张苏慧, 等. 不同米色小米多酚提取物的体外抗氧化活性[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(10): 33-38, 44.
YAN S, QI P Y, ZHANG S H, et al. Antioxidant activity of polyphenol extracts from different beige millet in vitro[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2017, 32(10): 33-38, 44.
- [20] 黄乾, 廖世杰, 林成森, 等. 鹰嘴豆芽素 A 诱导人成骨肉瘤 MG63 细胞凋亡作用研究[J]. 中国矫形外科杂志, 2021, 29(10): 915-919.
HUANG Q, LIAO S J, LIN C S, et al. Biochanin-A induced apoptosis of human osteosarcoma MG-63 cells by regulating MAPK/apoptosis pathway[J]. Orthopedic Journal of China, 2021, 29(10): 915-919.
- [21] 陈晓燕, 王莹莹, 罗金键. 鹰嘴豆芽素 A 通过抑制 Wnt/ β -catenin 信号通路抑制结肠癌细胞增殖迁移的可能机制[J]. 实用癌症杂志, 2023, 38(8): 1 219-1 223.
CHEN X Y, WANG Y Y, LUO J J. Possible mechanism of biochanin A inhibits proliferation and migration of colon cancer cells by inhibiting Wnt/ β -catenin signaling pathway[J]. The Practical Journal of Cancer, 2023, 38(8): 1 219-1 223.
- [22] 钱俊臻. 基于神经网络的黄酮类金属配合物抗肿瘤与抗氧化构效关系模型研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014: 69-93.
QIAN J Z. Study on structure-activity relationships studies of models about antioxidative activity and anticancer activity of flavonoid-like-metal complexes[D]. Chongqing: Chongqing University, 2014: 69-93.