



Original Article

# Synthesis, Structural Characterization of 4',4''- Dibenzoylcurcumin and Assessment of its Complexation with $\text{Fe}^{3+}$ and $\text{Cu}^{2+}$

Pham Thu Thuy<sup>1</sup>, Pham Chien Thang<sup>1</sup>, Nguyen Viet Ha<sup>2</sup>, Trieu Thi Nguyet<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>*Faculty of Chemistry, VNU University of Science, 19 Le Thanh Tong, Hanoi, Vietnam*

<sup>2</sup>*Hanoi Metropolitan University, 98 Duong Quang Ham, Hanoi, Vietnam*

Received 17 May 2019

Revised 30 July 2019; Accepted 31 July 2019

**Abstract:** The curcumin derivative 4',4''-dibenzoylcurcumin (HL) was synthesized by the reaction between curcumin and benzoyl chloride in the presence of pyridine as a supporting base. The composition and structure of HL were characterized by spectroscopic methods such as IR, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. Reactions of HL and transition metal ions, such as  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ , in mixtures of  $\text{CH}_3\text{OH}$  and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gave rise to the corresponding complexes, compositions and structural features of which were studied by thermal analysis and IR spectroscopy. The results strongly suggested the obtained complexes with the compositions of  $[\text{FeL}_3]$  and  $[\text{CuL}_2]$ . In such compounds, metal ions coordinates with the deprotonated ligands L<sup>-</sup> through the donor sets (O,O) of the keto-enol moieties.

**Keywords:** Curcumin, 4',4''-dibenzoylcurcumin,  $\beta$ -diketone, Fe(III) complexes, Cu(II) complexes.

\* Corresponding author.

Email address: [nguyetdhkhtn@gmail.com](mailto:nguyetdhkhtn@gmail.com)

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4900>



# Tổng hợp, nghiên cứu cấu trúc 4',4''-Đibenzoylcucumin và thăm dò khả năng tạo phức của nó với Fe<sup>3+</sup> và Cu<sup>2+</sup>

Phạm Thu Thùy<sup>1</sup>, Phạm Chiến Thắng<sup>1</sup>, Nguyễn Việt Hà<sup>2</sup>, Triệu Thị Nguyệt<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

<sup>2</sup>Trường Đại học Thủ Đô Hà Nội, 98 Dương Quảng Hàm, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 17 tháng 5 năm 2019

Chỉnh sửa ngày 30 tháng 7 năm 2019; Chấp nhận đăng ngày 31 tháng 7 năm 2019

**Tóm tắt:** Dẫn xuất 4',4''-đibenzoylcucumin (HL) của cucumin được tổng hợp từ phản ứng của cucumin và benzoyl clorua với sự có mặt của pyridin. Cấu tạo của HL được nghiên cứu bằng phương pháp phổ hồng ngoại và phổ cộng hưởng từ hạt nhân <sup>1</sup>H NMR và <sup>13</sup>C NMR. Phản ứng của HL với các ion kim loại chuyển tiếp như Fe<sup>3+</sup> và Cu<sup>2+</sup> trong hỗn hợp dung môi CH<sub>3</sub>OH và CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tạo ra các phức chất rắn tương ứng. Thành phần phân tử và đặc điểm cấu tạo của những phức chất này được khảo sát bằng phương pháp phân tích nhiệt và phổ hồng ngoại. Kết quả cho phép khẳng định thành phần của phức chất lần lượt là [FeL<sub>3</sub>] và [CuL<sub>2</sub>], trong đó phối tử 4',4''-đibenzoylcucumin tồn tại ở dạng anion mang một điện tích âm và đóng vai trò phối tử hai càng với bộ nguyên tử cho (O,O) của hợp phần xeto-enol.

**Từ khóa:** Cucumin, 4',4''-đibenzoylcucumin, β-đixeton, phức chất Fe(III), phức chất Cu(II).

## 1. Mở đầu

Cucumin, thành phần chính có trong củ nghệ (thuộc họ gừng), là một trong số ít sản phẩm có nguồn gốc tự nhiên thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học. Những nghiên cứu trong bốn thập niên gần đây đã chỉ ra tác dụng dược lý đa dạng của cucumin và khả năng sử dụng nó trong việc điều trị một số bệnh mãn tính như Alzheimer, Parkinson, bệnh phổi, bệnh tim mạch, bệnh tiểu đường [1-3]. Những hoạt tính sinh học quý này thường được tăng cường khi cucumin tạo phức với ion kim loại. Do đó, trong những năm gần đây, nghiên cứu phức chất kim

loại của cucumin cũng như dẫn xuất của nó không ngừng được đẩy mạnh [4]. Tuy nhiên, số lượng công trình tập trung vào cấu trúc của những phức chất như vậy còn chưa nhiều [5-9]. Trong bài báo này, phối tử 4,4'-đibenzoylcucumin (HL) được tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc bằng phương pháp phổ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ hạt nhân <sup>1</sup>H NMR và <sup>13</sup>C NMR. Bên cạnh đó, khả năng tạo phức chất rắn của phối tử này với một số ion kim loại chuyển tiếp như Fe<sup>3+</sup> và Cu<sup>2+</sup> bước đầu được thăm dò. Đây là công trình đầu tiên liên quan đến phức chất kim loại của 4,4'-đibenzoylcucumin được công bố.

\* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: [nguyetdhkhtn@gmail.com](mailto:nguyetdhkhtn@gmail.com)

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4900>

## 2. Thục nghiệm

### 2.1. Hóa chất và các phương pháp nghiên cứu

- Các hóa chất sử dụng đều đạt tiêu chuẩn tinh khiết phân tích.

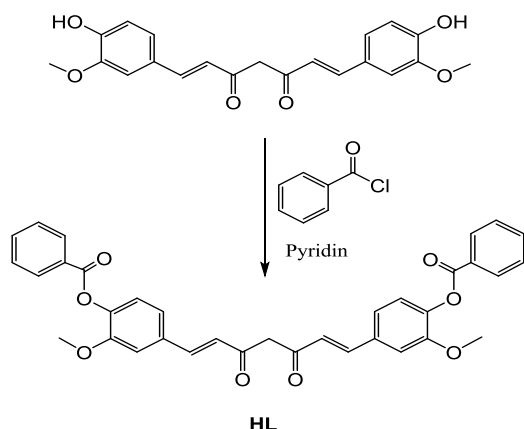
- Phổ hồng ngoại được ghi trên máy IRAffinity-1S trong vùng 400 - 4000 $\text{cm}^{-1}$  tại Bộ môn Hoá Vô cơ, Khoa hoá học, Trường ĐHKHTN, ĐHQG Hà Nội. Mẫu được ép viên rắn với KBr.

- Phổ cộng hưởng từ hạt nhân  $^1\text{H}$  NMR và  $^{13}\text{C}$  NMR được ghi trên máy Bruker-500MHz ở 300K, dung môi  $\text{CDCl}_3$  tại Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Giảm đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy Labsys TGA 1600 Setaram tại Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN, ĐHQG Hà Nội. Mẫu được đốt nóng trong khí quyển thường từ nhiệt độ phòng đến 800°C, với tốc độ 10°C/phút.

### 2.2. Tổng hợp phối tử 4,4'-đibenzoylcucumin

Phối tử 4,4'-đibenzoylcucumin được tổng hợp bằng phản ứng aroyl hóa cucumin theo quy trình do Singletary và cộng sự công bố [10]. Hòa tan 0,8g cucumin (2,18mmol) trong 200mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  chứa 2mL pyridin và 2mL benzoyl clorua. Sau khi khuấy và đun hồi lưu trong 7 giờ, hỗn hợp phản ứng được xử lý với lượng dư dung dịch HCl 0,1M và pha hữu cơ được chiết với  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Làm bay hơi hoàn toàn  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dưới áp suất thấp thu được 0,9g chất rắn màu vàng. Hiệu suất 72%.



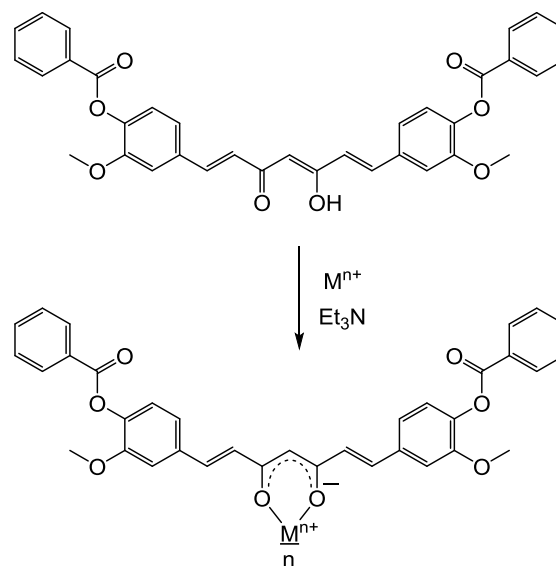
Sơ đồ 1. Phản ứng tổng hợp 4,4'-đibenzoylcucumin (HL) từ cucumin.

### 2.3. Tổng hợp phức chất

Thêm từ từ 172,8mg HL (0,3mmol) vào 3mL dung dịch hỗn hợp  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  chứa 0,1mmol  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  hoặc 0,15mmol  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Hỗn hợp phản ứng được khuấy và đun nóng ở nhiệt độ 50 - 60°C trong 30 phút. Sau khi thêm 0,3mmol  $\text{Et}_3\text{N}$ , hỗn hợp phản ứng tiếp tục được khuấy và đun hồi lưu trong 3 giờ để phản ứng xảy ra hoàn toàn. Sau khi loại bỏ dung môi khỏi hỗn hợp phản ứng, sản phẩm rắn được rửa lại nhiều lần bằng  $\text{CH}_3\text{OH}$ , và làm khô trong chân không.

Phức Fe(III). Hiệu suất 75%. Màu đen. Ít tan trong ancol. Tan tốt trong  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , DMF.

Phức Cu(II). Hiệu suất 70%. Màu nâu đậm. Ít tan trong dung môi thông thường. Tan tốt trong DMF.



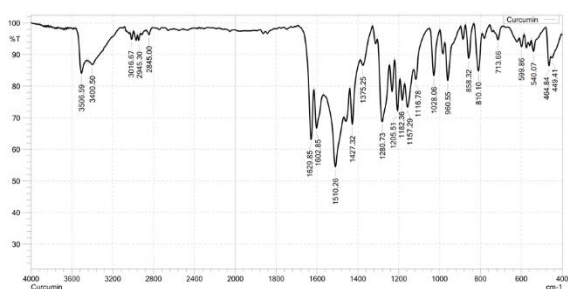
Sơ đồ 2. Phản ứng tổng hợp phức chất 4,4'-đibenzoylcucuminato kim loại.

## 3. Kết quả thảo luận

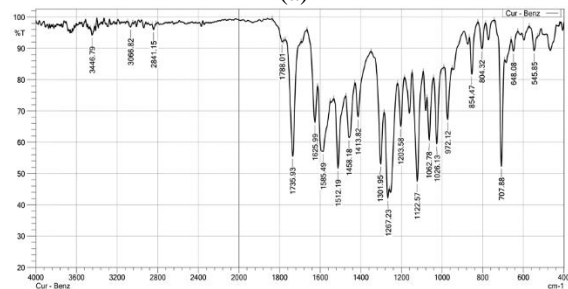
### 3.1. Nghiên cứu phối tử 4,4'-đibenzoylcucumin (HL)

Đặc điểm cấu tạo của HL được làm sáng tỏ khi so sánh các phổ tương ứng của HL với chất đầu cucumin.

Trên phổ IR của HL, sự vắng mặt các dải hấp thụ ứng với nhóm  $-OH_{phenol}$  trong vùng  $3200-3600cm^{-1}$  chỉ ra sự biến mất hoàn toàn của nhóm này trong quá trình benzoyl hóa cucumin. Bên cạnh đó, nhóm benzoyl trong khung phối tử được xác định qua dải hấp thụ có cường độ mạnh tại  $1734cm^{-1}$  ứng với nhóm  $C=O_{este}$  (Hình 1). Dải hấp thụ mạnh gần  $1626cm^{-1}$  đặc trưng cho nhóm  $C=O_{xeton}$  được quan sát thấy trong phổ IR của cả cucumin và HL. Điều này cho thấy sự bảo tồn của hợp phần  $\beta$ -đixeton trong quá trình benzoyl hóa cucumin.



(a)

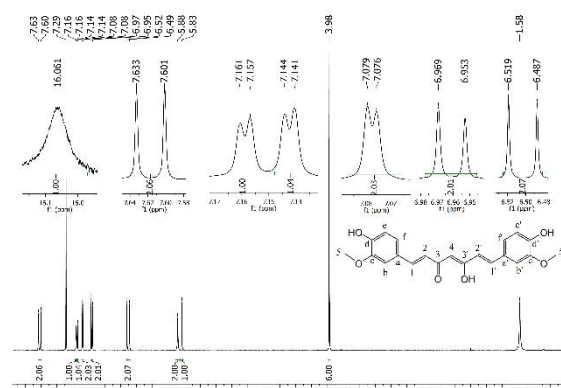


(b)

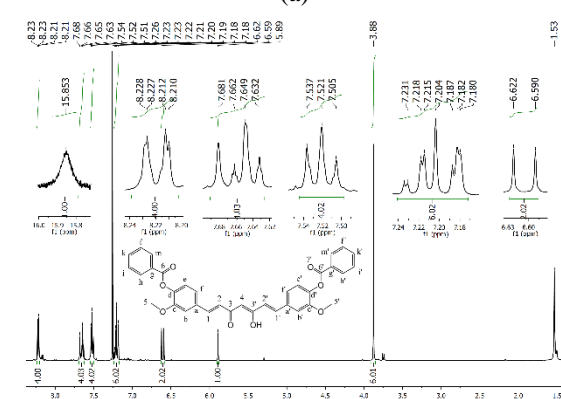
Hình 1. Phổ IR của (a) cucumin, (b) HL.

Đặc điểm cấu tạo của HL trong dung dịch được nghiên cứu bằng phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân  $^1H$  NMR và  $^{13}C$  NMR trong dung môi  $CDCl_3$ . Sự biến mất của tín hiệu proton

$OH_{phenol}$  tại 5,88ppm và sự xuất hiện các tín hiệu proton  $C_6H_5_{benzoyl}$  trong vùng 7,5ppm – 8,2ppm minh chứng cho quá trình benzoyl hóa hoàn toàn của nhóm  $OH_{phenol}$  trong cucumin (Hình 2, Bảng 1). Tín hiệu singlet giãn rộng tại 15,85ppm trong phổ  $^1H$  NMR của HL, hoặc tại 16,06ppm trong phổ của cucumin được quy gán cho proton  $OH_{enol}$ . Dữ kiện này chỉ ra dạng tồn tại keto-enol của khung ' $\beta$ -đixeton' trong dung dịch.



(a)



(b)

Hình 2. Phổ  $^1H$  NMR trong  $CDCl_3$  của (a) cucumin và (b) HL.

Bảng 1. Tín hiệu trên phổ  $^1H$  NMR của cucumin và HL

Cucumin				HL					
Vị trí (ppm)	Đặc điểm	Tích phân	Hằng số tương tác spin (Hz)	Quy gán	Vị trí (ppm)	Đặc điểm	Tích phân	Hằng số tương tác spin (Hz)	Quy gán
16,06	s, rộng	1,00	-	$OH_{enol}$	15,83	s, rộng	1,00	-	$OH_{enol}$
-	-	-	-	-	8,22	d	4,00	8	H của $C^m, C^{m'}, C^h, C^{h'}$

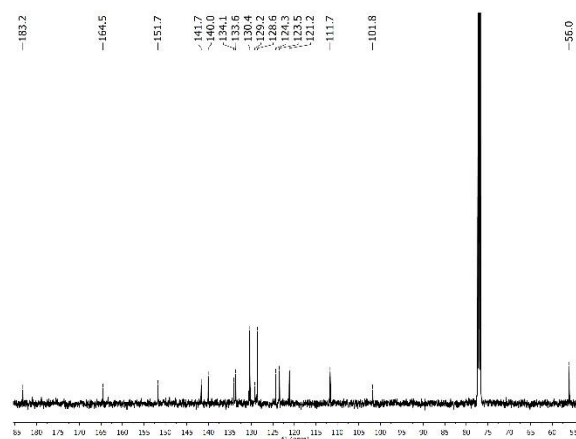
7,63	d	2,06	16	H của C <sup>1</sup> , C <sup>1'</sup>	7,68- 7,63	m	4,00	-	H của C <sup>1</sup> , C <sup>1'</sup> & H của C <sup>k</sup> , C <sup>k'</sup>
-	-	-	-	-	7,52	t	4,00	8	H của C <sup>i</sup> , C <sup>i'</sup> , C <sup>l</sup> , C <sup>l'</sup>
7,16	dd	2,04	8; 2	H của C <sup>f</sup> , C <sup>f'</sup>					
7,08	d	2,03	1,5	H của C <sup>b</sup> , C <sup>b'</sup>	7,23- 7,18	m	6,00	-	H của C <sup>f</sup> , C <sup>b</sup> , C <sup>e</sup> , C <sup>f'</sup> , C <sup>b'</sup> , C <sup>e'</sup>
6,97	d	2,01	8	H của C <sup>e</sup> , C <sup>e'</sup>					
6,52	d	2,07	16	H của C <sup>2</sup> , C <sup>2'</sup>	6,61	d	2,00	16	H của C <sup>2</sup> , C <sup>2'</sup>
5,88	s	2,00	-	OH <sub>phenol</sub>	-	-	-	-	-
5,83	s	1,00	-	H của C <sup>4</sup>	5,89	s	1,00	-	H của C <sup>4</sup>
3,98	s	6,00	-	H của C <sup>5</sup> , C <sup>5'</sup>	3,88	s	6,02	-	H của C <sup>5</sup> , C <sup>5'</sup>

s: singlet, d: doublet, dd: doublet doublet.

Một bằng chứng khác cho dạng tồn tại này là pic tại 101,8ppm đặc trưng cho C<sub>metin</sub> cầu nối giữa hai nhóm xeton và enol trong phổ <sup>13</sup>C NMR của cả hai chất (Hình 3). Việc quy gán các tín hiệu trên phổ <sup>13</sup>C NMR của HL (Bảng 2) được thực hiện khi so sánh với nghiên cứu chi tiết về cấu trúc của cucumin trong dung dịch do Payton và cộng sự công bố [11].

Bảng 2. Tín hiệu trên phổ <sup>13</sup>C NMR của HL

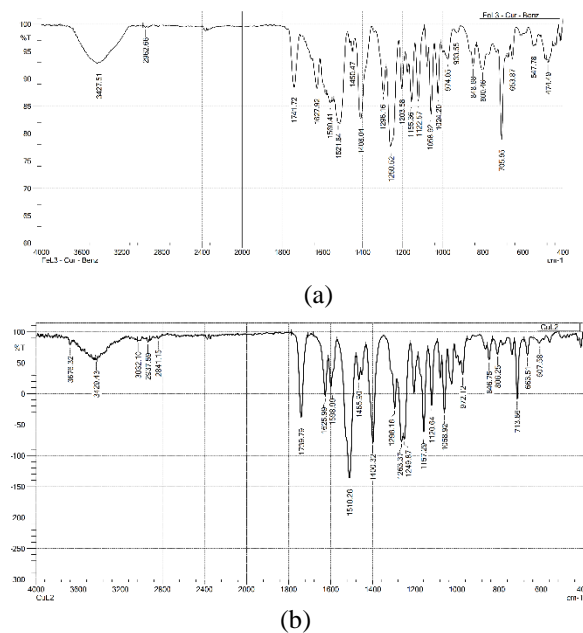
Vị trí (ppm)	Quy gán	Vị trí (ppm)	Quy gán
183,2	C <sup>3</sup> , C <sup>3'</sup>	124,3	C <sup>2</sup> , C <sup>2'</sup>
164,5	C <sup>6</sup> , C <sup>6'</sup>	123,5	C <sup>f</sup> , C <sup>f'</sup>
151,7	C <sup>d</sup> , C <sup>d'</sup>	121,2	C <sup>e</sup> , C <sup>e'</sup>
141,7	C <sup>c</sup> , C <sup>c'</sup>	111,7	C <sup>b</sup> , C <sup>b'</sup>
140,0	C <sup>1</sup> , C <sup>1'</sup>	101,8	C <sup>4</sup>
134,1	C <sup>a</sup> , C <sup>a'</sup>	56,0	C <sup>5</sup> , C <sup>5'</sup>
133,6	C <sup>g</sup> , C <sup>g'</sup>	129,2	C <sup>k</sup> , C <sup>k'</sup>
130,4	C <sup>m</sup> , C <sup>m</sup> , C <sup>h</sup> , C <sup>h'</sup>	128,6	C <sup>i</sup> , C <sup>i'</sup> , C <sup>l</sup> , C <sup>l'</sup>



Hình 3. Phổ <sup>13</sup>C NMR của HL.

### 3.2. Nghiên cứu phức chất Fe(III) và Cu(II) với phối tử HL

Phức chất Fe(III) và Cu(II) của phối tử 4,4'-đibenzoylcucumin HL được tổng hợp bằng phản ứng trực tiếp của phối tử với muối kim loại chuyển tiếp tương ứng trong hỗn hợp CH<sub>3</sub>OH và CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> với sự có mặt của Et<sub>3</sub>N (Sơ đồ 2). Bazơ này thúc đẩy sự tách proton của phối tử tạo thuận lợi cho việc tạo thành phức chất.

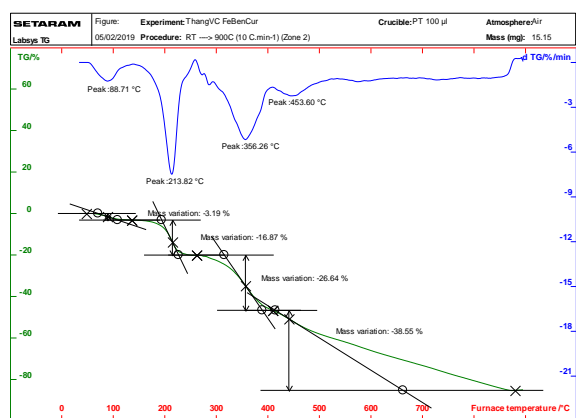


Hình 4. Phổ IR của (a) [FeL<sub>3</sub>] và (b) [CuL<sub>2</sub>].

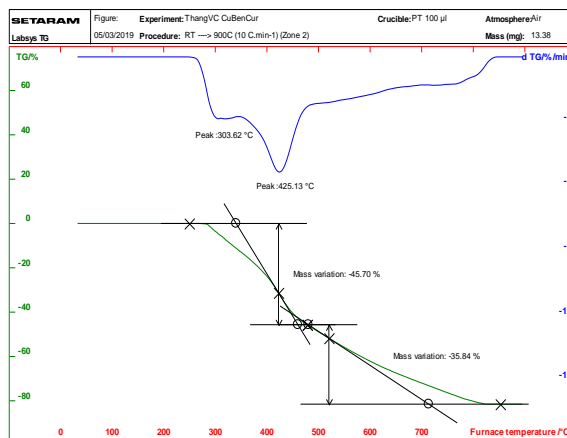
Khi so sánh phổ hồng ngoại của phức chất (Hình 4) và phổ hồng ngoại của phối tử tự do HL (Hình 1b) nhận thấy dải dao động của nhóm C=O<sub>xeton</sub> trong phổ của phức chất (1628cm<sup>-1</sup> với phức Fe(III) và 1626cm<sup>-1</sup> với phức Cu(II)) hầu

như không chuyển dịch nhưng có cường độ yếu hơn so với trong phổ của phối tử ( $1626\text{cm}^{-1}$ ). Hiện tượng này cũng quan sát thấy trong một số phức chất kim loại với dẫn xuất khác của cucumin [7-8] và được giải thích do sự liên hợp của nối đôi ở vị trí  $\beta$  với hợp phần  $\beta$ -đixeton đã hạn chế sự khác biệt trong phân bố mật độ electron  $\pi$  trong hợp phần này trước và sau khi tạo phức. Ngoài ra, trên phổ IR của phức chất Fe(III) xuất hiện dải hấp thụ chân rộng cường độ yếu trong vùng  $3500\text{cm}^{-1}$ . Dải này được quy gán cho nhóm OH trong hơi nước ẩm.

Bên cạnh phổ IR, phương pháp phân tích nhiệt cũng được sử dụng để nghiên cứu thành phần và đặc điểm cấu tạo của phức chất. Giản đồ phân tích nhiệt của phức chất  $[\text{FeL}_3]$  và  $[\text{CuL}_2]$  được đưa ra trên Hình 5.



(a)



(b)

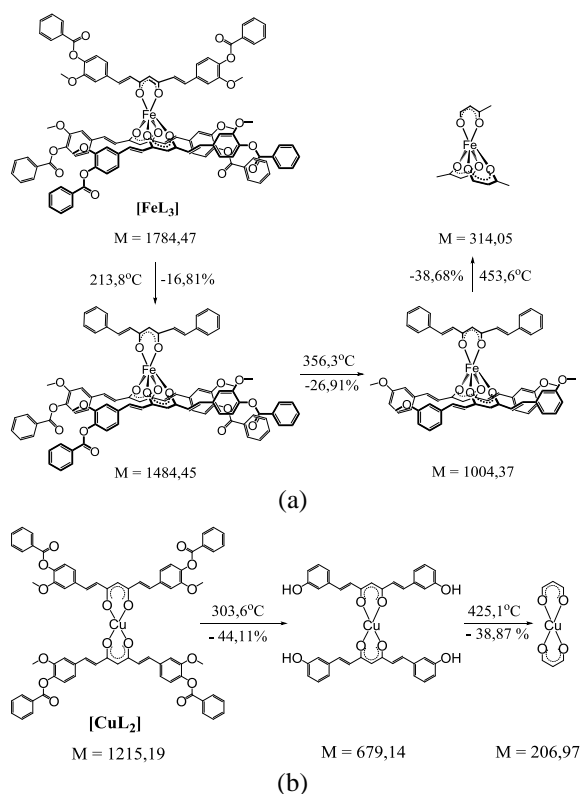
Hình 5. Giản đồ phân tích nhiệt của (a)  $[\text{FeL}_3]$  và (b)  $[\text{CuL}_2]$ .

Xuất phát từ khả năng tạo phức chất bát diện của ion  $\text{Fe}^{3+}$  và phức chất vuông phẳng của ion  $\text{Cu}^{2+}$  cũng như khả năng tạo phức vòng càng với bộ nguyên tử cho (O,O) của hợp phần  $\beta$ -đixeton trong HL, phức chất thu được sẽ có thành phần dự kiến là  $[\text{FeL}_3]$  và  $[\text{CuL}_2]$  với cấu tạo như trong Hình 6

Sự phù hợp giữa cơ chế phân hủy nhiệt đề xuất và hiệu ứng mất khối lượng trên giản đồ phân tích nhiệt của phức chất  $[\text{FeL}_3]$  (Hình 5a, Bảng 3) và  $[\text{CuL}_2]$  (Hình 5b, Bảng 3) cho phép khẳng định về thành phần và cấu tạo như mong đợi của những phức chất này.

Bảng 3. Kết quả phân tích nhiệt của phức chất  $[\text{FeL}_3]$  và  $[\text{CuL}_2]$

Phức chất	Pic	Nhiệt độ (°C)	% Mất khối lượng		Quá trình
			Thực nghiệm	Lý thuyết	
$[\text{FeL}_3]$	1	88,7	3,19	-	Mất nước ẩm
	2	213,8	16,87	16,81	
	3	356,3	26,64	26,91	$\text{FeL}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{CH}_3)_3$
	4	453,6	38,55	38,68	
$[\text{CuL}_2]$	1	303,6	45,70	44,10	
	2	425,1	35,84	38,87	$\text{CuL}_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2)_2$



Hình 6. Cơ chế phân hủy nhiệt đề xuất của (a)  $[FeL_3]$  và (b)  $[CuL_2]$ .

#### 4. Kết luận

1. Đã tổng hợp thành công và nghiên cứu phối tử 4,4'-đibenzoylcucumin (HL) bằng phương pháp phổ IR,  $^1H$  NMR và  $^{13}C$  NMR.

2. Đã tổng hợp thành công hai phức chất rắn  $[FeL_3]$  và  $[CuL_2]$ . Thành phần và đặc điểm cấu tạo của hai phức này bước đầu được nghiên cứu bằng phương pháp phổ IR và phân tích nhiệt. Kết quả cho phép kết luận về thành phần phân tử và sự tạo thành liên kết phối trí giữa ion kim loại và phối tử qua bộ nguyên tử cho (O,O) của hợp phần  $\beta$ -đixeton.

#### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.03-2016.48.

#### Tài liệu tham khảo

- [1] A. Goel, A.B. Kannumakkara, B.B. Aggarwal, Curcumin as "Curecumin": From Kitchen to Clinic, *Biochem. Pharmacol.* 75 (2008) 787-809. <https://doi.org/10.1016/j.bcp.2007.08.016>.
- [2] T. Esatbeyoglu, P. Huebbe, I.M.A. Ernst, D. Chin, A.E. Wagner, G. Rimbach, Curcumin - From Molecule to Biological Function, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 5308-5332. <https://doi.org/10.1002/anie.201107724>.
- [3] K. Priyadarsini, The Chemistry of Curcumin: From Extraction to Therapeutic Agent, *Molecules* 19 (2014) 20091-20112. <https://doi.org/10.3390/molecules191220091>.
- [4] S. Wanninger, V. Lorenz, A. Subhan, F.T. Edlmann, Metal complexes of curcumin – synthetic strategies, structures and medicinal applications, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 4986-5002. <https://doi.org/10.1039/C5CS00088B>.
- [5] J. Wang, D. Wei, B. Jiang, T. Liu, J. Ni, S. Zhou, Two copper(II) complexes of curcumin derivatives: synthesis, crystal structure and in vitro antitumor activity, *Transition Met. Chem.* 39 (2014) 553-558. <https://doi.org/10.1007/s11243-014-9831-z>.
- [6] R. Pettinari, F. Marchetti, C. Pettinari, F. Condello, A. Petrini, R. Scopelliti, T. Riedel, P.J. Dyson, Organometallic rhodium(III) and iridium(III) cyclopentadienyl complexes with curcumin and bisdemethoxycurcumin co-ligands, *Dalton Transactions* 44 (2015) 20523-20531. <https://doi.org/10.1039/C5DT03037D>.
- [7] P.T. Thuy, P.C. Thang, N.H. Huy, N.V. Ha, T.T. Nguyệt, Synthesis, structural characterization of 4,4'-diacetylcurcumin and its complexes with Fe(III), Co(II) (in Vietnamese), *Vietnam Journal of Chemistry* 55 (2017) 33-37.
- [8] P.C. Thang, P.T. Thùy, T.T.K. Ngân, L.C. Định, Đ.T. Đạt, T.T. Nguyệt, Synthesis, structural characterization of 4,4''-dimethoxy-4-methylcurcumin and evaluation of its complexation with  $Co^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  (in Vietnamese), *Vietnam Journal of Chemistry* 56 (2018) 113-117.
- [9] P.T. Thùy, P.C. Thang, V.T.B. Ngọc, T.T. Nguyệt, Synthesis and structural characterization of a heteroleptic Pd(II) complex with 4,4'-diacetylcurcumin (in Vietnamese), *Vietnam Journal of Chemistry* 56 (2018) 119-123.
- [10] K. Singletary, C. MacDonald, M. Iovinelli, C. Fisher, M. Wallig, Effect of the beta-diketones diferuloylmethane (curcumin) and dibenzoylmethane on rat mammary DNA adducts and tumors induced by 7,12-dimethylbenz[*a*]anthracene, *Carcinogenesis* 19 (1998) 1039-1043. <https://doi.org/10.1093/carcin/19.6.1039>.
- [11] F. Payton, P. Sandusky, W.L. Alworth, NMR Study of the Solution Structure of Curcumin, *J. Nat. Prod.* 70 (2007) 143-146. <https://doi.org/10.1021/np060263s>.