

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE DIBENCILIDENACETONAS Y 3-BENCILIDENTIOCROMAN-4-ONAS

SYNTHESIS AND SPECTROSCOPY CHARACTERIZATION OF DIBENZYLIDENEACETONES AND 3-BENZYLIDENETHIOCHROMAN-4-ONES

Jesús Núñez^{1*}, Neudo Urdaneta^{2*}, Lorenzo Echevarría², Domllermut Alamo²

(1) Instituto Universitario de Tecnología de Cumaná, Departamento de Biología,
Carretera Cumaná-Cumanacoa, km. 4, Cumaná 6101 - Venezuela

(2) Universidad Simón Bolívar, Departamento de Química, Valle de Sartenejas, Caracas 89000 - Venezuela

*autor de contacto (e-mail: jesusbnr@gmail.com; urdanet@usb.ve)

Recibido: 30/03/2011 - Evaluado: 17/06/2011 - Aceptado: 13/09/2011

RESUMEN

En este trabajo, se presenta la síntesis y el estudio espectroscópico relacionado con la influencia de ciertos grupos funcionales de dibencilidenacetonas (**2a-b**) y 3-bencilidentiocroman-4-onas (**4a-b**). Estos compuestos fueron sintetizados mediante la reacción de condensación Claisen-Schmidt con rendimientos que están entre 60-70%. Todos los compuestos obtenidos fueron caracterizados por métodos espectroscópicos de RMN de protones y carbono 13, IR, UV-visible, Fluorescencia y análisis de CG-EM. Las energías de las transiciones $n-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$ presentaron desplazamiento batocrómico en el sistema donador-donador de electrones, presentando rendimientos cuánticos entre 0,06-0,23; mientras los rendimientos cuánticos del sistema donador-aceptor de electrones resultaron ser nulos. Estos estudios optoelectrónicos demostraron que existe una relación entre la relajación por vía radiativa de las especies excitadas y la naturaleza electrónica de los sustituyentes (donador-donador o donador-aceptor) de los compuestos considerados.

ABSTRACT

This work presents the synthesis and spectroscopy study related to the influence of some functional groups of dibenzylideneacetones (**2a-b**) and 3-benzylidenethiochroman-4-ones (**4a-b**). These compounds were synthesized by Claisen-Schmidt condensation reaction with yields 60-70%. All obtained compounds were characterized by ¹H, ¹³C NMR, IR, UV-visible Fluorescence and GC-MS. The transitions energies $n-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$ showed bathochromic shift in the push-push system of electrons, showing quantum yields 0,06-0,23; while the quantum yields of push-pull system of electrons were null. These studies optoelectronic showed a relationship between relaxation via radiative excited species and the electronic nature of the substituents (push-push or push-pull) of the compounds considered.

Palabras clave: condensación Claisen-Schmidt; dibencilidenacetonas; 3-bencilidentiocroman-4-onas; fluorescencia
Keywords: Claisen-Schmidt condensation; dibenzylideneacetones; 3-benzylidenethiochroman-4-ones; fluorescence

INTRODUCCIÓN

La dibencilidenacetona o comúnmente abreviada como DBA, se usa como antioxidante y puede ser preparada a partir de una condensación tipo Claisen-Schmidt (Conard & Dolliver, 1943). La Tris (Dibencilidenacetona) dipaladio es un potente inhibidor de la N-miristoiltransferasa-1 (TNM-1) y posee actividad contra el crecimiento de las células de melanoma, tanto, *in vitro* como *in vivo* (Bhandarkar *et al.*, 2008). La DBA ha sido usado como ligando y es capaz de estabilizar metales como Pd(0) y Pt(0), a través de la coordinación con sus grupos olefínicos para obtener especies mono y binucleares (Mazza & Pierpont, 1973; Ukai *et al.*, 1974; Tanaka & Kawazura, 1979; Tanaka & Kawazura, 1980). También este tipo de molécula tiene la propiedad de adoptar conformaciones que son fotosensibles (Harvey *et al.*, 1991). Se ha encontrado que la dibencilidenacetona **2b** posee una potente selectividad citotóxica hacia células neoplásicas (Umashankar *et al.*, 2007). Los derivados de las dibencilidenacetonas han despertado interés durante las dos últimas décadas por presentar en su estructura molecular grupos donores y aceptores de electrones, particularmente debido a su gran hiperpolarizabilidad molecular (Kiran *et al.*, 2006), la cual puede llevar a un gran rango de aplicaciones en óptica y fotónica (generación de segundos armónicos (SHG), mezcla de frecuencias, modulación optoelectrónica, efectos paramétricos, fluorescencia, etc.). Las isotiocroman-4-onas han sido usadas como intermediarios en la síntesis de isoxazoles e isoxazolininas, donde desde el punto de vista estructural han prometido ser compuestos con actividad contra la tuberculosis y el HIV-1 (Bennani *et al.*, 2007; Houari *et al.*, 2008). Se ha reportado la síntesis de la 3-Bencilidentiocroma-4-ona **4b** a través de una condensación ácida (Lévai *et al.*, 1981) y la obtención de algunos de sus análogos como las 3-bencilidencroman-4-onas, 3-bencilidentiocroman-4-onas y (Z)-3-(bromometilen)tiocroman-4-onas han sido reportadas con actividad antifúngica (Nakib *et al.*, 1990; Fang *et al.*, 2010).

La estructura básica de los materiales orgánicos con propiedades de óptica no lineal (NLO) está basada en un sistema de enlaces π , debido a la superposición de los orbitales π y a la deslocalización de la distribución de carga electrónica. Un sistema de alta conjugación con grupos apropiados donores y aceptores de electrones, puede aumentar o mejorar la distribución electrónica de manera asimétrica tanto en el estado fundamental como en el estado excitado, obteniéndose de manera proporcional un aumento en su respuesta óptica (Casta *et al.*, 2005). En el presente trabajo se estudió la relación que guardan los grupos donores y aceptores de electrones unidos a las dibencilidenacetonas (**2a-b**) y 3-bencilidentiocroman-4-onas (**4a-b**), con sus propiedades optoelectrónicas. Los compuestos, tales como **2b** y **4b**, han sido reportados en la literatura (Umashankar *et al.*, 2007; Lévai *et al.*, 1981), pero aún no han sido completamente caracterizados y determinada sus propiedades espectroscópicas.

MATERIALES Y MÉTODOS

La *p*-anisalacetona **1**, material de partida para la obtención de las dibencilidenacetonas (**2a-b**), fue preparada de acuerdo a procedimientos descritos en la literatura (Tamura *et al.*, 1977). Los compuestos dibencilidenacetonas (**2a-b**) y 3-bencilidentiocroman-4-onas (**4a-b**) fueron preparados a partir de una reacción de condensación Claisen-Schmidt (Bhagat *et al.*, 2006), entre la *p*-anisalacetona **1** y los aldehídos apropiados (ver Figura 1). De igual manera las 3-bencilidentiocroman-4-onas (**4a-b**) se obtuvieron mediante la condensación de la tiocroman-4-ona **3** con los aldehídos correspondientes de acuerdo a la Figura 2.

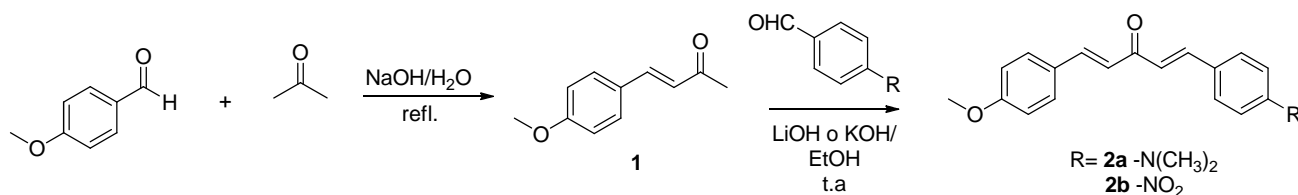


Fig. 1: Síntesis de las dibencilidenacetonas (**2a-b**).

Síntesis de la (1*E*,4*E*)-1-(4-(dimetilamino)fenil)-5-(4-metoxifenil)penta-1,4-dien-3-ona **2a**

Se mezcló 1,1 mmol (0,16 g) de *p*-dimetilaminobenzaldehído con una solución etanólica de LiOH al 6 %mol (3 mg de LiOH por cada 1 mL de EtOH seco). A 1 mmol (0,18 g) de la *p*-anisalacetona **1** se le añadió 2 mL de EtOH seco y se dejó en constante agitación durante 5 min aproximadamente. Luego a esta solución se le agregó gota a gota la solución alcalina del *p*-dimetilaminobenzaldehído a temperatura ambiente y se agitó durante 48 horas hasta comprobar la desaparición del material de partida por cromatografía de capa fina. Se filtró un sólido amarillo y la obtención de 0,2 g de compuesto, indicó la formación del producto **2a**, tal como se muestra en la Figura 1 (Bhagat *et al.*, 2006).

Síntesis de la (1*E*,4*E*)-1-(4-metoxifenil)-5-(4-nitrofenil)penta-1,4-dien-3-ona **2b**

El método para obtener la dibencilidenacetona **2b** resultó ser análogo al método de la síntesis del compuesto **2a**, cambiando el *p*-dimetilaminobenzaldehído por el *p*-nitrobenzaldehído. Se usó 1 mmol (0,06 g) de KOH por cada 1 mL de EtOH seco y la solución resultante se agitó durante 60 horas. El residuo obtenido fue recristalizado con una mezcla de cloroformo/EtOH para obtener 0,2 g de un sólido amarillo que indicó la formación del producto **2b** (Modzelewska *et al.*, 2006).

Síntesis de la (*Z*)-3-(4-dimetilaminobenciliden)tiocroman-4-ona **4a** y **4b**

Los compuestos **4a** y **4b** se obtuvieron de manera análoga al compuesto **2b** (Modzelewska *et al.*, 2006) de acuerdo a la Figura 2.

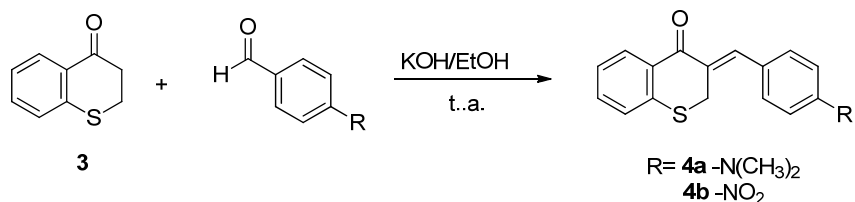


Fig. 2: Síntesis de las 3-bencilidentiocroman-4-onas (**4a-b**).

Espectros de absorción y de fluorescencia

Se prepararon soluciones en cloroformo (ver tabla 1) para cada una de las dibencilidenacetonas (**2a-b**), y 3-bencilidentiocroman-4-onas (**4a-b**). Los espectros de absorción se midieron a través de un espectrofotómetro de absorción de UV-vis, marca Varian, modelo CARY50. Los espectros de fluorescencia se midieron a través de un espectrofotómetro de fluorescencia, marca Varian, modelo CARY Eclipse. Los rendimientos cuánticos (Fery-Forgues & Lavabre, 1999) se calcularon con respecto a la Fluoresceína de sodio (Demas & Crosby, 1971), obtenida comercialmente de Aldrich. Co.

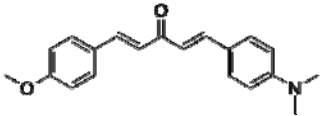
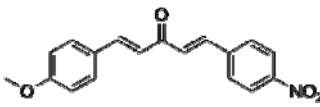
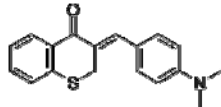
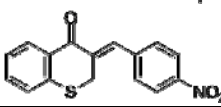
Tabla 1: Concentración de las soluciones de las bencilidenacetonas (**2a-b**) y 3-bencilidentiocroman-4-onas (**4a-b**).

Compuesto	C (mol. L ⁻¹) X 10 ⁻⁶
2a	3,42
2b	2,44
4a	2,16
4b	3,80
DBA	6,84
Fluoresceína de sodio	1,00

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 2 muestra que las dibencilidenacetonas (**2a-b**) fueron obtenidas con rendimientos que están entre 60-70%, siendo la base LiOH en cantidades catalíticas la que generó una mayor cantidad de producto en comparación con la reacción donde se usó KOH (Bhagat *et al.*, 2006). Las 3-bencilidentiocroman-4-onas **4a** y **4b** se obtuvieron en las mismas condiciones de reacción (Modzelewska *et al.*, 2006), donde al cambiar un grupo aceptor de electrones por uno donador de electrones en posición "para" de la fracción benciliden, el rendimiento del producto aumentó de 52 a 67%.

Tabla 2: Obtención de dibencilidenacetonas (**2a-b**) y 3-bencilidentiocroman-4-onas (**4a-b**).

Compuesto	p.f. (°C)	Rendimiento (%)
2a 	135-137	65
2b 	180-182 (lit. ^a 182)	60
4a 	153-156	67
4b 	212-214 (lit. ^b 214-215)	52

^aUmashankar *et al.* (2007); ^bLévai *et al.* (1981).

Tabla 3: Longitud de onda de excitación, longitud de onda del máximo de absorción y rendimiento cuántico relativo para las dibencilidenacetonas (**2a-b**) y 3-bencilidentiocroman-4-onas (**4a-b**).

Compuesto	λ_{exc} (nm)	$\lambda_{máx}$ (nm)	$\Phi_{F(\lambda)}$
2a	350	428	0,06
2b	350	312	0
4a	350	428	0,23
4b	350	259	0
DBA	300	329	0,07

La DBA fue obtenida comercialmente de Aldrich. Co. y tomada como referencia para evaluar la influencia de los grupos donores y aceptores de electrones en las dibencilidenacetonas sobre el rendimiento cuántico. La Figura 3 muestra un desplazamiento batocrómico de las transiciones $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ del compuesto **2a** con respecto al mismo tipo de transiciones para los compuestos **2b** y **DBA**. Las energías de excitación para las transiciones con mayor probabilidad resultaron ser casi similares para la dibencilidenacetona **2b** y la **DBA**. De manera similar, también la banda de las transiciones $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ del compuestos **4a** se muestra desplazada hacia el rojo con respecto al compuesto análogo **4b**, por lo tanto, se puede decir que al cambiar este tipo de sistema de dono-aceptor a donador-donor, disminuye la energía de la excitación de la banda $n-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$. La figura 4 muestra que la **DBA** presentó la mayor intensidad en el espectro de fluorescencia con respecto a **2a** y **4a**, sin embargo, el compuesto **4a** resultó ser el de mayor rendimiento cuántico Φ_{4a} , seguido por Φ_{DBA} y Φ_{2a} (tabla 3). El compuesto **2a** y la **DBA** probablemente posean características muy similares cuando sus moléculas en el estado excitado son desactivadas por vía radiativa para emitir un fotón, ya que al cambiar el sistema de la **DBA** por un sistema donador-donor (compuesto **2a**) de electrones no se obtuvo un aumento en su rendimiento cuántico.

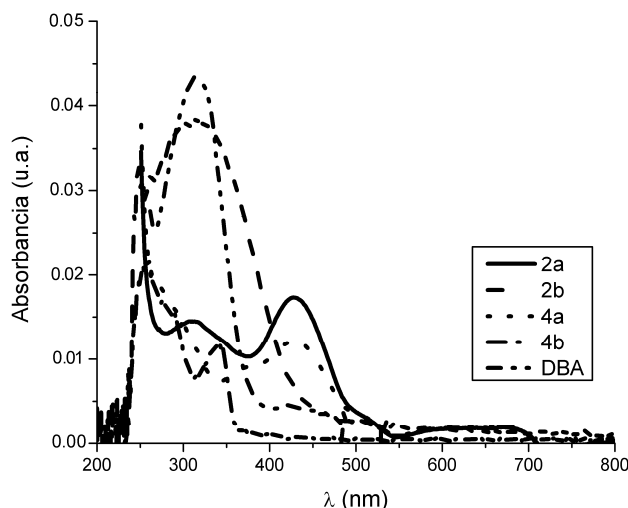


Fig. 3: Espectros de absorción de las dibencilidenacetonas (**2a-b**) y 3-bencilidentiocroman-4-onas (**4a-b**).

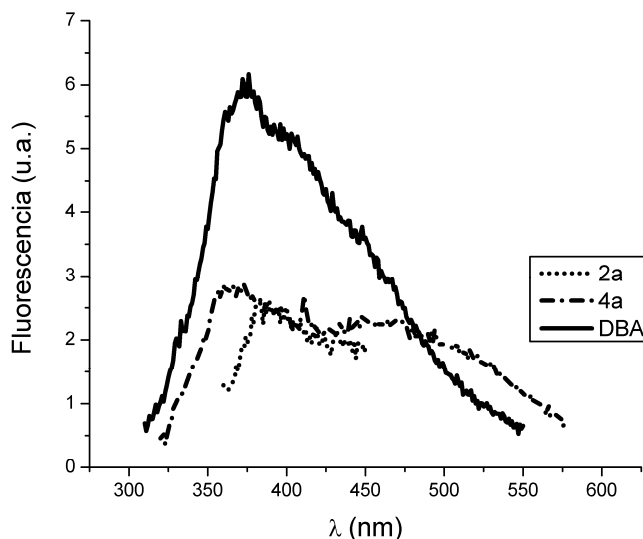


Fig. 4: Espectros de fluorescencia de las dibencilidenacetonas (**2a-b**) y 3-bencilidentiocroman-4-onas (**4a-b**).

Tanto la dibencilidenacetona **2b** como la 3-dibencilidentiocroman-4-ona **4b** dieron una respuesta nula ante la emisión de fotones (Figura 4) con respecto a sus análogos que poseen únicamente grupos donores de electrones, es decir, que el cambio de uno de sus grupos donores de electrones por un grupo aceptor de electrones, conlleva a que sus molécula excitadas al absorber un fotón sean desactivadas por una vía no radiativa.

La Figura 5 muestra la estructura de los híbridos de resonancia de Lewis para las dibencilidenacetonas (**2a-b**) y 3-bencilidentiocroman-4-onas (**4a-b**). La dirección de la flecha indica hacia donde se pueden deslocalizar los electrones debido a la presencia de grupos donores o aceptores de electrones. La dibencilidenacetona **2a** y 3-bencilidentiocroman-4-ona **4a**, presentaron rendimientos cuánticos de $\Phi_{F(\lambda)} = 0,06$ y $0,23$ (tabla 3), respectivamente. Este tipo de compuesto muestra una deslocalización de los electrones aportados por los grupos metoxi, dimetilamino, y el átomo de azufre, dirigida desde ambos extremos de la molécula hacia el grupo carbonilo. Mientras que la emisión radiativa y los rendimientos cuánticos de la dibencilidenacetona **2b** y la 3-bencilidentiocroman-4-ona **4b** resultaron ser nulos, mostrando de igual manera la deslocalización del par de

electrones del grupo donador metoxi o azufre hacia el grupo aceptor carbonilo, pero desde allí siguiendo con la deslocalización hacia el grupo aceptor nitro, convirtiéndose el sistema en una especie de cable molecular, mostrando un desplazamiento de carga desde un extremo de la molécula hacia el otro. Es posible que la alta eficiencia en la emisión radiativa de esta clase de compuestos esté relacionada con el hecho de que su densidad electrónica se encuentre concentrada o distribuida hacia el núcleo de la molécula o su parte central, debido a la influencia de grupos donores de electrones unidos a esta. En contraste, una deficiente emisión de fotones estaría relacionada con una densidad electrónica dirigida hacia el lugar de la molécula donde se encuentran ubicados los grupos aceptores de electrones. Para ambos sistemas, donador-donor y donador-aceptor, la extensión de la conjugación del sistema π de cada uno de los compuestos estudiados, se encuentra interrumpida por la presencia del grupo carbonilo, generando entre sí dos sistemas cruzados, es decir, conjugación cruzada vs. extendida.

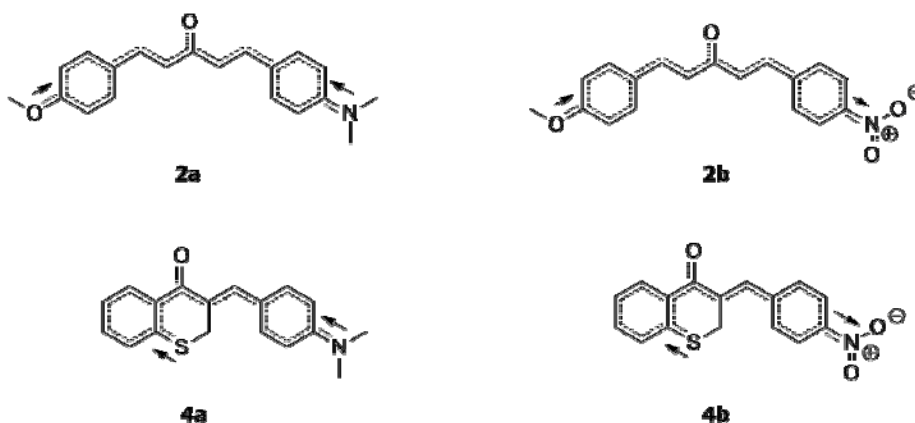


Fig. 5.: Híbrido de resonancia de las dibencilidenacetonas (**2a-b**) y las 3-bencilidencroman-4-onas (**4a-b**).
Datos espectroscópicos

Los siguientes datos muestran las bandas de estiramiento de algunos grupos funcionales en el espectro de IR, desplazamientos químicos en el espectro de RMN de ^1H y ^{13}C y la relación m/z del ión molecular con su respectiva abundancia para los compuestos **1**, **2a-b** y **4a-b**.

p-Anisalacetona **1**: IR(KBr): 2964(C-H), 1634(C=O), 1601(C=C), 1511 (C=C (Ar)) cm^{-1} . RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ = 2,35(s, 3H, - CH_3); 3,84(s, 3H, - OCH_3); 6,58-6,62(d, 1H, =CH, J = 16.48 Hz); 6,90-6,92(d, 2H, Ar-H, J = 8.76 Hz); 7,45-7,48(d, 1H, =CH, J = 12.84 Hz); 7,48-7,50(d, 2H, Ar-H, J = 5.12 Hz). RMN ^{13}C (400 MHz, CDCl_3): δ =30,9; 55,4; 114,4; 125,0; 127,1; 161,6; 129,6; 143,3; 206,9 ppm. EM:[M] $^{+}$ = m/z = 176,1 (40%).

(1*E*,4*E*)-1-(4-(dimetilamino)fenil)-5-(4-metoxifenil)penta-1,4-dien-3-ona **2a**: IR(KBr): 2923(C-H), 1642(C=O), 1600(C=C), 1511 (C=C (Ar)) cm^{-1} . RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ =3,03(s, 6H, - $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3,84(s, 3H, - OCH_3); 6,67-6,69(d, 2H, Ar-H, J = 8.8 Hz); 6,84-6,88(d, 1H, =CH, J = 15.75 Hz); 6,91-6,93(d, 1H, Ar-H, J = 8.8 Hz); 6,94-6,93(d, 1H, Ar-H, J = 6.6 Hz); 6,94-6,98(d, 1H, =CH, J = 15.76 Hz); 7,50-7,57(m, 4H, 2x=CH y 2xAr-H); 7,65-7,68(d, 1H, Ar-H, J = 9.16 Hz); 7,69-7,72(d, 1H, Ar-H, J = 9.16 Hz) ppm. RMN ^{13}C (400 MHz, CDCl_3): δ =40,22; 55,47; 111,94; 114,41; 121,09; 123,84; 130,02; 130,32; 141,88; 143,89; 188,93 ppm. EM:[M] $^{+}$ = m/z = 307,1 (100%).

(1*E*,4*E*)-1-(4-metoxifenil)-5-(4-nitrofenil)penta-1,4-dien-3-ona **2b**: IR(KBr): 2837(C-H), 1651(C=O), 1600(C=C), 1512 (C=C (Ar)) cm^{-1} . RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ = 3,85(s, 3H, - OCH_3); 6,91-6,94(m, 3H, 1x=CH y 2xAr-H), 7,16-7,20(d, 1H, =CH, J = 15.76 Hz), 7,56-7,58(d, 2H, Ar-H, J = 8.4 Hz), 7,71-7,75(m, 4H, 2x=CH y 2xAr-H), 8,24-8,26(d, 2H, Ar-H, J = 8.8 Hz) ppm. RMN ^{13}C (400 MHz, CDCl_3): δ = 55,48; 114,55; 123,09; 124,15; 128,90; 130,37; 139,65; 141,20; 144,43; 148,45; 162,04; 188,14 ppm. EM:[M] $^{+}$ = m/z = 309,1(100%).

(*Z*)-3-(4-dimetilaminobenciliden)tiocroman-4-ona **4a**: IR(KBr): 2905(C-H), 1650(C=O), 1608(C=C), 1520 (C=C (Ar)) cm^{-1} . RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ = 3,03(s, 6H, -N(CH₃)₂); 4,22(s, 2H, -CH₂-); 6,72-6,73(d, 2H, Ar-H, *J*= 7.32 Hz); 7,21-7,38(m, 5H, Ar-H); 7,76(s, 1H, =CH), 8,15-8,17(d, 1H, Ar-H, *J*=8.08 Hz) ppm. RMN ^{13}C (400 MHz, CDCl_3): δ = 29,59; 40,29; 112,01; 125,64; 127,73; 128,38; 130,25; 131,80; 132,51; 132,88; 138,81; 140,63; 150; 185,79. EM:[M]^{•+} = m/z= 295(100%).

(*Z*)-3-(4-nitrobenciliden)tiocroman-4-ona **4b**: IR(KBr): 3024(C-H), 1689(C=O), 1611(C=C), 1513 (C=C (Ar)) cm^{-1} . RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ = 4,07(s, 2H, -CH₂-); 7,43-7,45(d, 2H, Ar-H, *J*= 8.55 Hz); 7,51-7,55(m, 1H, Ar-H); 7,59(s, 1H, =CH); 7,58-7,60(d, 2H, *J*= 6.55 Hz); 8,13-8,15(d, 2H, Ar-H, *J*= 8.65 Hz); 8,52-8,54(d, 2H, *J*= 8.05 Hz) ppm. RMN ^{13}C (400 MHz, CDCl_3): δ = 38,21; 123,83; 126,59; 127,85; 129,09; 129,91; 131,39; 131,60; 135,00; 135,13; 137,17; 146,74; 146,99; 178,81 ppm. EM:[M]^{•+} = m/z= 297(100%).

CONCLUSIONES

Se obtuvieron las dibencilidenacetonas y 3-bencilidentiocroman-4-onas con rendimientos entre 60-70%. Las energías de las transiciones $n-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$ fueron desplazadas hacia el rojo al cambiar el sistema de donador-aceptor a donador-donador. Los rendimientos cuánticos de los compuestos **4a**, **DBA** y **2a**, fueron 0,23; 0,07 y 0,06, respectivamente; mientras que los compuestos **2b** y **4b** mostraron rendimiento cuántico nulo en cloroformo. La deslocalización de los pares de electrones solitarios de los grupos donadores hacia el grupo carbonilo probablemente esté vinculada con la desactivación de sus especies excitadas electrónicamente por vía radiativa. En contraste, la deslocalización de los pares de electrones solitarios del grupo donador de electrones hacia el grupo aceptor estará relacionada con la desactivación de las especies excitadas por vía no radiativa. Los compuestos estudiados demostraron que existe una relación entre sus propiedades optoelectrónicas y la naturaleza de su sistema donador-donador o donador-aceptor.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al laboratorio de Comportamiento Animal y Control de Plagas del Departamento de Biología por los análisis de CG-EM, y al laboratorio de RMN del Departamento de Química de la Universidad Simón Bolívar por los análisis de RMN de ^1H y ^{13}C .

REFERENCIAS

1. Bennani, B., Kerbal, A., Daoudi, M., Baba Filali, B., Al Houari, G., Jalbout, A.F., *et al.* (2007). Combined drug design of potential Mycobacterium tuberculosis and HIV-1 inhibitors: 3',4'-di-substituted-4'H-spiro[isothiochromene-3,5'-isoxazol]-4-(1H)-one. *Arkivoc*, *xvi*, 19-40.
2. Bhagat, S., Sharma, R., Sawant, D.M., Sharma, L. & Chakraborti, A.K. (2006). LiOH.H₂O as a novel dual activation catalyst for highly efficient and easy synthesis of 1,3-diaryl-2-propenones by Claisen-Schmidt condensation under mild conditions. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, *244*, 20-24.
3. Bhandarkar, S.S., Bromberg, J., Carrillo, C., Selvakumar, P., Sharma, R.K., Perry, B.N., *et al.* (2008). Tris (Dibenzylideneacetone) Dipalladium, a N-Myristoyltransferase-1 Inhibitor, is effective against melanoma growth *in vitro* and *in vivo*. *Clin. Cancer Res.*, *14*, 5743-5748.
4. Crasta, V., Ravindrachary, V., Lakshmi, S., Pramod, S., Shridar, M. & Prasad, J. (2005). Growth, characterization and crystal structure analysis of 1-(4-chlorophenyl)-3-(4-chlorophenyl)-2-propen-1-one. *J. Cryst. Growth*. *275*, e329-e335.
5. Conard, C. & Dolliver M. (1943). Dibenzalacetones. *Org. Synth., Coll.*, *2*, 167-168.

6. Demas, J.N. & Crosby, G.A. (1971). Measurement of photoluminescence quantum yields. Review. *J. Phys. Chem.*, *75* (8), 991-1024.
7. Fang, B., Ma, Z., Yang, G., Wang, G., Tian, W. & Li, L. (2010). Synthesis and antifungal activity of (z)-3-(bromomethylene)thiochroman-4-ones. *Int. J. Chem.*, *2* (1), 143-146.
8. Fery-Forgues, S. & Lavabre, D. (1999). Are fluorescence quantum yields so tricky to measure? A demonstration using familiar stationary products. *J. Chem. Edu.*, *76* (9), 1260-1264.
9. Harvey, P.D., Aubry, C., Gan, L. & Drouin, M. (1991). Cis,trans-isomerization of the dibenzylideneacetone ligand: Intramolecular quenching effected by ferrocenyl group substitutions and coordination with Pd(0) and Pt(0). *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, *57* (1-3), 465-477.
10. Houari, G.A., Kerbal, A., Bennani, B., Baba, M.F., Daoudi, M. & Hadda, T.B. (2008). Drug design of new antitubercular agents: 1,3-dipolar cycloaddition reaction of para-substituted-benzadoximes and 3-para-methoxy-benzyliden-isochroman-4-ones. *Arkivoc*, *xii*, 42-50.
11. Kiran, A.J., Chandrasekharan, K., Nooji, S.R., Shashikala, H.D., Umesh, G. & Kalluraya, B. (2006); $\chi^{(3)}$ measurements and optical limiting in dibenzylideneacetone and its derivatives. *Chem. Phys.*, *324* (2-3), 699-704.
12. Lévai, A., Dinya, Z., Schág, J.B., Tóth, G. & Szöllösy, Á. (1981). Synthesis of 3-benzyl-4-chromones and 3-benzyl-1-thio-4-chromones. *Pharmazie* *36*, 465-466.
13. Mazza, M.C. & Pierpont, C.G. (1973). Structure and bonding in tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, *6*, 207b-208.
14. Modzelewska, A., Pettit, C., Achanta, G., Davidson, N.E., Huang, P. & Khan, S.R. (2006). Anticancer activities of novel chalcona and bis-chalcone derivatives. *Bioorgan. Med. Chem.*, *14*, 3491-3495.
15. Nakib, T.A., Bezjak, V., Meegan, M.J. & Chandy, R. (1990). Synthesis and antifungal activity of some 3-benzylidenechroman-4-ones, 3-benzylidenethiochroman-4-ones and 2-benzylidene-1-tetralones. *Eur. J. Med. Chem.*, *25* (5), 455-462.
16. Tamura, Y., Yoshimoto, Y., Kunimoto, K., Tada, S., Tomita, T., Wada, T., *et al.* (1977); Nonsteroidal antiinflammatory. 1. 5-Alkoxy-3-biphenylacetic acids and related compounds as new potential anti-inflammatory. *J. Med. Chem.*, *20* (5), 709-714.
17. Tanaka, H. & Kawazura, H. (1979). NMR Studies on Zerovalent metal π -complexes of dibenzylideneacetone. II. Structure and Pt-H Coupling in the binuclear platinum complex. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, *52* (10), 2815-2818.
18. Tanaka, H. & Kawazura, H. (1980). NMR Studies of zerovalent metal π -complexes of dibenzylideneacetone. III. Conformation and bonding of the mononuclear palladium and platinum complexes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, *53* (6), 1743-1744.
19. Ukai, T., Kawazura, H., Ishii, Y., Bonnet, J.J. & Ibers, J.A. (1974). Chemistry of dibenzylideneacetone-palladium(0) complexes: I. Novel tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(solvent) complexes and their reactions with quinones. *J. Organomet. Chem.*, *65* (2), 253-266.
20. Umashankar, D., Masami, K., Hiroshi, S., Atsushi, I., Jun, S., Joseph, M., *et al.* (2007); 3-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-1-oxo-2-propene: A novel pharmacophore displaying potent multidrug resistance reversal and selective cytotoxicity. *Bioorgan. Med. Chem.*, *15*, 3373-3380.