

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.22.022.342

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ  
В КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ  $\text{MgSiO}_3$ 

А. Н. Чибисов

Вычислительный центр Дальневосточного отделения РАН, Хабаровск, Россия

E-mail: andreichibisov@yandex.ru

Статья поступила 6 марта 2014 г.

Методом функционала электронной плотности исследовано образование точечных дефектов по Шоттки в керамике  $\text{MgSiO}_3$ . Показано, что образование вакансии Mg в положении Mg2 почти на 1 эВ выгоднее, чем в положении Mg1. Наибольшей энергией образования обладает вакансия кремния. Наиболее энергетически выгодным дефектом является вакансия кислорода в положении O3 в решетки энстатита. Приведены результаты по влиянию вакансий атомов на структурные свойства  $\text{MgSiO}_3$ .

DOI: 10.15372/JSC20150307

**Ключевые слова:** *ab initio* расчеты, образование дефектов, структурные свойства.

Стеатитовая керамика ( $\text{MgSiO}_3$ , энстатит) является широкощелевым диэлектриком и благодаря высокой диэлектрической и механической прочности, влагоустойчивости широко используется в электронике, электротехнике и энергетике в качестве компонента для производства высоковольтных электроизоляторов и высокочастотной керамики [1]. Также  $\text{MgSiO}_3$  используется при изготовлении стоматологических и ортопедических протезов [2].

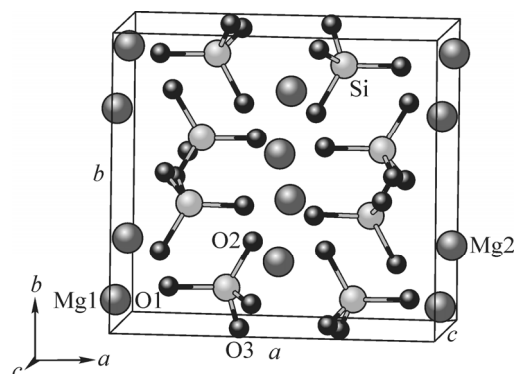
Энстатит является низкотемпературной модификацией  $\text{MgSiO}_3$ , которая при нагревании переходит в протоэнстатит, а при охлаждении в клиноэнстатит [3]. Так называемая "low-P фаза" протоэнстатита имеет ромбическую структуру с пространственной группой *Pbcn* с числом формульных единиц  $Z = 8$  и параметрами элементарной ячейки  $a = 9,2554(4)$ ,  $b = 8,7650(5)$ ,  $c = 5,3333(2)$  Å при давлении 0 ГПа [4]. Точечные дефекты в решетке энстатита могут очень сильно влиять на его структурные, механические, электронные, а следовательно, и оптические свойства [5–7]. Так, в работе [7] показано, что облучение  $\text{MgSiO}_3$   $\gamma$ -излучением (от источника  $^{60}\text{Co}$ ) дозой  $\approx 12$  Гр приводит к образованию  $\text{O}^-$  и  $\text{F}^+$  дефектных центров. Точечные дефекты в  $\text{MgSiO}_3$  при определенных условиях способны перерасти в дислокации с определенным направлением [8]. В работе [9] показана анизотропия электрической проводимости в  $\text{MgSiO}_3$  из-за структурных особенностей решетки в зависимости от давления и температуры.

Таким образом, точная информация о расположении дефектов в решетке, виде дефекта очень важна для предсказания электрических и оптических свойств  $\text{MgSiO}_3$ . Поэтому цель данной работы состояла в теоретическом (квантово-механическом) расчете точечных дефектов в структуре энстатита.

**Методы и детали расчетов.** Все расчеты полной энергии в обобщенно-градиентном приближении (GGA) проводили с помощью теории функционала электронной плотности [10], реализованной в программном пакете Abinit [11]. Псевдопотенциалы для атомов Mg, Si и O, полученные при помощи программы fhi98PP, взяты из пакета Abinit [12]. Для моделирования

Т а б л и ц а 1  
Влияние вакансий на параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$   
и объем  $V$  ячейки  $\text{MgSiO}_3$

Вакансия	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>
Без дефектов	9,2947	8,8752	5,3535	441,626
Mg1	9,3214	8,9007	5,3688	445,433
Mg2	9,2989	8,8792	5,3559	442,219
Si	9,3126	8,8923	5,3638	444,179
O1	9,2842	8,8652	5,3474	440,125
O2	9,2816	8,8627	5,3459	439,754
O3	9,2758	8,8572	5,3426	438,935



Атомная структура элементарной ячейки  $\text{MgSiO}_3$

элементарной ячейки  $\text{MgSiO}_3$  использовали специальный набор  $k$ -точек  $2 \times 2 \times 2$  (8  $k$ -точек) по схеме Монхроста—Пака [13]. Для моделирования точечных дефектов создали суперъячейку размером  $1 \times 1 \times 2$  (с увеличенным вдвое параметром ячейки  $c$ ) с 80 атомами. В этом случае количество  $k$ -точек составляло 4. Энергия обрезания равна 816,34 эВ. В процессе расчета проводили самосогласованную оптимизацию структуры с минимизацией межатомных сил до значения порядка  $5 \cdot 10^{-3}$  эВ/Å, что вполне достаточно для получения корректных значений (близких к экспериментальным) параметров решетки и объемного модуля упругости.

**Результаты и их обсуждение.** Процедура оптимизации элементарной ячейки  $\text{MgSiO}_3$  подробно описана в работе [14]. Здесь мы только приведем рассчитанные значения параметров решетки. Так,  $a = 9,2947$ ,  $b = 8,8752$  и  $c = 5,3535$  Å, а объем элементарной ячейки составил  $441,626$  Å<sup>3</sup>, что хорошо совпадает с экспериментальными значениями  $a = 9,2554$ ,  $b = 8,7650$ ,  $c = 5,3333$  Å и  $V = 432,650$  Å<sup>3</sup> (табл. 1) [4].

На рисунке представлена ромбическая структура энстатита с пространственной группой  $Pbcn$ . Элементарная ячейка  $\text{MgSiO}_3$  состоит из 40 атомов. На рисунке отмечены три неэквивалентных положения атомов кислорода (O1, O2, O3) и два неэквивалентных положения атомов магния (Mg1 и Mg2) и один атом Si (см. рисунок).

Энергию образования точечных дефектов для атомов Mg и Si определяли по следующей формуле:

$$E_f = E(\text{vac}) - E(\text{perf}) + E^{\text{free}}(\text{atom}), \quad (1)$$

где  $E(\text{perf})$  — полная энергия идеального (бездефектного) кристалла;  $E(\text{vac})$  — энергия кристалла с точечным дефектом;  $E^{\text{free}}(\text{atom})$  — полная энергия свободного атома Mg или Si. При вычислении энергии образования  $E_f^{\text{O}}$  кислородной вакансии  $V_{\text{O}}$  мы учитывали, что вышедшие из решетки атомы кислорода связываются в молекулы  $\text{O}_2$ . Проблема определения энергии  $E_f^{\text{O}}$  в квантово-механических (*ab initio*) расчетах остается спорным вопросом, поскольку данный процесс достаточно сложный и неоднозначный (см., например, работу [15]). В наших предыдущих работах, посвященных определению вакансий O в оксидных материалах [16, 17], мы определяли энергию образования вакансии  $E_f^{\text{O}}$  по следующей формуле:

$$E_f^{\text{O}} = E(\text{vac}) - E(\text{perf}) + \frac{1}{2}E(\text{O}_2), \quad (2)$$

где  $E(\text{O}_2)$  — полная энергия свободной молекулы кислорода. Выражение (2) использовали и другие авторы [15].

В табл. 2 представлены значения энергий образования вакансий по Шоттки для Si, трех атомов кислорода в неэквивалентных положениях O1, O2, O3 и двух атомов магния в неэквивалентных положениях Mg1, Mg2 (см. рисунок). Из таблицы видно, что для образования вакансии атома Mg в положении Mg1 требуется порядка 11,22 эВ, а в положении Mg2 10,27 эВ, т.е.

Т а б л и ц а 2  
Энергия образования  
вакансий в  $\text{MgSiO}_3$

Вакансия	$E_f$ , эВ
Mg1	11,22
Mg2	10,27
Si	19,91
O1	5,80
O2	5,51
O3	5,35

почти на 1 эВ меньше. Из всех атомов наибольшей энергией образования обладает вакансия кремния, для нее требуется порядка 19,91 эВ. Для образования вакансии кислорода в положениях O1, O2 и O3 требуется 5,80, 5,51 и 5,35 эВ соответственно. Таким образом, наиболее энергетически выгодным дефектом является вакансия кислорода в положении O3 в решетки энстатита  $\text{MgSiO}_3$ . При образовании вакансии в положении Mg1 объем элементарной ячейки увеличивается за счет увеличения параметров  $a$ ,  $b$  и  $c$  (см. табл. 1). При образовании вакансии в положении Mg2 объем ячейки увеличивается незначительно. Создание вакансии Si также приводит к увеличению объема ячейки, а вакансии в положения кислорода уменьшают ее объем. Полученные результаты очень хорошо согласуются с экспериментальными данными работ [ 7, 18 ], где показано, что  $\gamma$ -облучение приводит к образованию вакансии кислорода. Наши расчеты подтверждают данный факт. Из-за структурных особенностей расположения атомов O3 в решетке  $\text{MgSiO}_3$  при образовании их вакансий они могут образовывать целые кластеры, скопления в виде линейных цепочек, параллельных плоскости (100), которые затем могут перерасти в дислокации [ 8 ].

Полученные нами теоретические данные по энергетике дефектообразования в керамике  $\text{MgSiO}_3$ , а также структурному расположению дефектов могут быть очень полезны технологам при изготовлении керамических материалов на основе энстатита и для анализа диффузии дефектов и электропроводности этих материалов.

В настоящей работе методом функционала электронной плотности проведено теоретическое исследование образования точечных дефектов по Шоттки в керамике  $\text{MgSiO}_3$ . Рассчитано влияние видов дефектов на атомную структуру энстатита. Показано, что наиболее энергетически выгодным дефектом является вакансия кислорода в положении O3 в решетки  $\text{MgSiO}_3$ .

Работа поддержана грантом Президиума ДВО РАН (№ 12-III-A-02-021).

Работа выполнена на суперкомпьютерах Вычислительного центра Дальневосточного отделения РАН (г. Хабаровск) и МГУ (г. Москва).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moulson A.J., Herbert J.M. *Electroceramics: materials, properties, applications*. – England, Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
2. Mielcarek W., Nowak-Woźny D., Prociow K. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2004. – **24**, N 15-16. – P. 3817.
3. Choudhury N., Chaplot S.L. // Solid State Commun. – 2000. – **114**, N 3. – P. 127.
4. Yang H., Finger L.W., Conrad P.G. et al. // Amer. Mineral. – 1999. – **84**, N 3. – P. 245.
5. Stocker R.L. // Phys. Earth Planet. In. – 1978. – **17**. – P. P34.
6. Zhang B., Yoshino T., Wu X. et al. // Earth Planet. Sci. Lett. – 2012. – **357-358**. – P. 11.
7. Nagabhushana H., Nagabhushana B.M., Umesh B. et al. // Philos. Mag. – 2010. – **90**, N 12. – P. 1567.
8. Wang Y.G., Yu Y.D., Ye H.O. et al. // J. Mater. Sci. – 1993. – **28**, N 15. – P. 4037.
9. Dvořák Z., Schloessin H.H. et al. // Geophysics. – 1973. – **38(1)**. – P. 25.
10. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. – 1964. – **136**. – P. B864.
11. Gonze X., Amadon B., Anglade P.-M. et al. // Comput. Phys. Commun. – 2009. – **180**, N 12. – P. 2582.
12. Fuchs M., Scheffler M. // Comput. Phys. Commun. – 1999. – **119**, N 1. – P. 67.
13. Monkhorst H.J., Pack J.D. // Phys. Rev. – 1976. – **B13**. – P. 5188.
14. Чибисов А.Н. // Журн. тех. физ. – 2013. – **83**, № 5. – С. 69.
15. Foster A.S., Sulimov V.B., Lopez Gejo F. et al. // Phys. Rev. B. – 2001. – **64**. – P. 224108.
16. Заводинский В.Г., Чибисов А.Н. // Физика тв. тела. – 2009. – **51**, № 3. – С. 477.
17. Чибисов А.Н. // Физ. и хим. стекла. – 2011. – **37**, № 4. – С. 595.
18. Gasanov E.M., Chan K.G., Saidakhmedov K.Kh. // Atom. Energy. – 1998. – **85**. – P. 682.

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

UDC 548.73:541.49:546.562

CRYSTAL STRUCTURE AND ANTITUMOR ACTIVITIES OF THE DICHLORIDE  
2,6-BIS(1-PHENYLBENZIMIDAZOL-2-YL)PYRIDINE COPPER(II) COMPLEXQ.-W. Huang<sup>1</sup>, S.-G. Liu<sup>1</sup>, G.-B. Li, S.-X. Wang<sup>2</sup>, W.-Y. Su<sup>1</sup>,  
D.-M. Liang<sup>1</sup>, S.-Q. Mao<sup>1</sup><sup>1</sup>School of Chemistry & Chemical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang, P.R. China

E-mail: lsgui@sohu.com

<sup>2</sup>Institute of Molecular Medicine, Medical School of Shenzhen University, Shenzhen, P.R. China

Received November, 24, 2013

Revised January, 06, 2015

A new complex  $\text{Cu}(\text{bpbp})\text{Cl}_2 \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$  is synthesized by treatment of  $\text{CuCl}_2$  with 2,6-bis(1-phenylbenzimidazol-2-yl)pyridine in DMF. Its structure is characterized by elemental, IR, UV, and single crystal X-ray structure analyses. For the complex: crystal system, triclinic, space group  $P\bar{1}$ ,  $a = 1.0537(1)$  nm,  $b = 1.1735(1)$  nm,  $c = 1.3749(2)$  nm,  $\alpha = 112.275(2)^\circ$ ,  $\beta = 91.531(2)^\circ$ ,  $\gamma = 97.700(2)^\circ$ ,  $V = 1.553(4)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . In a distorted trigonal bipyramidal geometry the Cu(II) ion is coordinated by three nitrogen atoms from 2,6-bis(1-phenylbenzimidazol-2-yl)pyridine and two chloride ions. The antiproliferative activities of the complex are screened by MTT assay against HepG2, Huh7, Eca109, and Eca9706 cancer cells. The complex exhibits specific inhibition on Eca9706 cancer cells with the  $\text{IC}_{50}$  value of 28  $\mu\text{M}$  after 48 h treatment. CCDC: 968927.

DOI: 10.15372/JSC20150308

**Keywords:** benzimidazole, copper complex, crystal structure, antitumor activities.

The widespread success of cisplatin in the clinical treatment of various types of neoplasias has placed coordination chemistry of metal-based drugs in the frontline in the fight against cancer [1–4]. The cure with cisplatin is still limited by dose-limiting side effects and inherited or acquired resistance phenomena. These problems have stimulated an extensive search and prompted chemists to develop alternative strategies based on different metals with improved pharmacological properties and aimed at different targets. However, the accumulation of metal ions in the body can lead to deleterious effects and unavoidable toxicity. Thus, biodistribution and clearance of the metal complex as well as its pharmacological specificity need to be considered [5]. Benzimidazole derivatives are important pharmacophores in drugs that display a diversity of pharmacological activities, such as anti-inflammatory, antioxidant, gastroprotective, and antiparasitic activities [6]. Many DNA minor groove binders containing one or more benzimidazole heterocycles endowed with promising antitumor and antiparasitic activities have been reported to date [7, 8]. Studies have showed that the intercalating abilities of the complexes depended on the types of metal ions, the ligand donor atoms, the planarity of ligands, and the coordination geometry [9]. In our previous study, two zinc complexes based on 2,6-bis(1-phenylbenzimidazol-2-yl)pyridine have been synthesized and evaluated for *in vitro* anticancer activities [10].

Copper is an essential element for most aerobic organisms employed as a structural and catalytic cofactor, and consequently, it is involved in many biological pathways [11–13]. Several strategies aimed at the development of new anticancer therapeutics targeting the elevated tumor-specific copper

level have been proposed [ 14, 15 ]. In this article, we synthesized a new copper(II) complex based on 2,6-bis(1-phenylbenzimidazol-2-yl)pyridine and investigated its antitumor activities. The result demonstrates that the dichloride 2,6-bis(1-phenylbenzimidazol-2-yl)pyridine copper(II) complex has high proliferation inhibition toward Eca9706 cancer cells *in vitro*.

**Experimental. General.** *o*-Phenylenediamine, pyridine-2,6-dicaboxy acid, bromobenzene, and CuCl<sub>2</sub> were purchased from Shanghai Aladdin Reagent Company. All the chemicals and solvents were analytically pure and used without further purification. The analyses (C, H, and N) were made on a Perkin-Elmer 240C elemental analyzer. The solid infrared spectra (IR) were obtained from a Bruker IFS66V vacuum-type FT-IR spectrophotometer in KBr pellets. The UV absorption spectra were recorded on a model UV-240 spectrophotometer (Shimadzu, Japan). The synthesis of 2,6-bis(1-phenylbenzimidazol-2-yl)pyridine (bpbp) was accorded to the literature method [ 16 ].

**Synthesis of the Cu(bpbp)Cl<sub>2</sub>·DMF·2H<sub>2</sub>O complex.** A solution of CuCl<sub>2</sub> (0.135 g, 1.0 mmol) in 5 ml of water was added to a hot stirred solution of bpbp (0.464 g, 1.0 mmol) in 30 ml of DMF. The reaction mixture was stirred for 20 min at room temperature. After two weeks, blue crystals were obtained from the DMF solution. Yield 0.239 g (80 %). Calculated for C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>CuN<sub>6</sub>O<sub>2</sub> [Cu(bpbp)Cl<sub>2</sub>·DMF·2H<sub>2</sub>O] C, 59.26, H, 4.39 % N, 12.20 %: found: C, 59.39 %, 4.26, N, 12.10 %. Selected IR data (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3415, 3342, 3069, 2924, 1668, 1590, 1501, 1456, 1384, 1334, 1300, 1149, 1093, 994, 887, 814, 753, 680, 647, 613.

**X-ray crystallography.** The single crystal structure determination of the complex was performed on a Bruker SMART APEX CCD diffractometer equipped with a normal focus, 3 kW sealed tube X-ray source and graphite monochromated MoK<sub>α</sub> radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) at 173 K, operating at 50 kV and 30 mA. The structures were solved by direct methods using the SHELXTL program. Absorption correction was semi-empirical from the equivalents using the Fourier difference techniques and refined by full-matrix least-squares. All non-hydrogen atoms in both structures were refined by means of anisotropic displacement parameters. All hydrogen atoms were added theoretically. CIF file containing complete information on the studied structure was deposited with CCDC, deposition num-

T a b l e 1

Crystal data and structure refinement for the complex

Empirical formula	C <sub>34</sub> H <sub>30</sub> CuN <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
Formula weight	689.07
Crystal system	Triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , nm	1.0537(1), 1.1735(1), 1.3749(2)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , deg.	112.275(2), 91.531(2), 97.700(2)
<i>V</i> , nm <sup>3</sup>	1.553 (4)
<i>Z</i>	2
<i>d</i> <sub>c</sub> , g/cm <sup>-3</sup>	1.471
Absorption coefficient, mm <sup>-1</sup>	0.918
<i>F</i> (000)	708
Theta range for data collection	1.61 to 25.01
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Independent reflections	6878 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0202]
Reflections collected	5482
Data / restraints / parameters	5294 / 0 / 418
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.069
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0451, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1330
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0671, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1625
Largest diff. peak and hole, e/nm <sup>-3</sup>	0.662, -0.830

Fig. 1. UV-vis absorption spectra of the free ligand and the complex

ber 968927, and is freely available upon request from the following website: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif). The crystal data are summarized in Table 1.

**Cell culture.** The cell lines were obtained from American Type Culture Collection (ATCC, Manassas, VA) and maintained in the DMEM medium supplemented with fetal bovine serum (10 %), penicillin (100 units·ml<sup>-1</sup>), and streptomycin (50 units·ml<sup>-1</sup>) at 37 °C in a humidified incubator with 5 % CO<sub>2</sub> in the atmosphere.

**MTT assay.** The effects of the complex on cell proliferation were determined by the MTT assay. Briefly, the cells were seeded in 96-well culture plates at different densities. After 24 h, different concentrations of compounds were added and incubated for the indicated time. Then, 20 μl per well of the MTT solution (5 mg·ml<sup>-1</sup> phosphate buffered saline) was added and incubated for 5 h. The medium was aspirated and replaced with 200 μl per well of DMSO to dissolve the formazan salt formed. The color intensity of the formazan solution, which reflects the cell growth condition, was measured at 570 nm using a microplate spectrophotometer (VERSA max).

**Results and discussion. IR, UV for the complex.** The purity of the complex was carefully checked by the elemental analysis. Single crystals suitable for the X-ray crystallographic analysis were obtained by recrystallization from DMF. The IR spectra of the free bpbp ligand and the complex show all absorption bands resulting from the skeletal vibration of benzimidazole. In the complex there is a strong peak at 1668 cm<sup>-1</sup>, which shows DMF in this complex. The UV-vis absorption was recorded at a concentration of 1.0×10<sup>-5</sup> mol/l in DMF at room temperature. The UV-vis absorption spectra of the free ligand and the complex are shown in Fig. 1. The ligand has absorption in the range of 270–350 nm and the complex has absorption in the range of 270–400 nm. The maximum ligand absorption is located at about 314 nm, which can be assigned to intraligand π→π\* transitions. There is one more peak observed at 365 nm for the complex which probably arises from the metal–ligand charge transfer.

**Crystal structure.** The ORTEP drawing for the complex with atom numbering is shown in Fig. 2. The central Cu<sub>1</sub>(II) atom has an N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> distorted trigonal bipyramidal geometry. The benzimida-

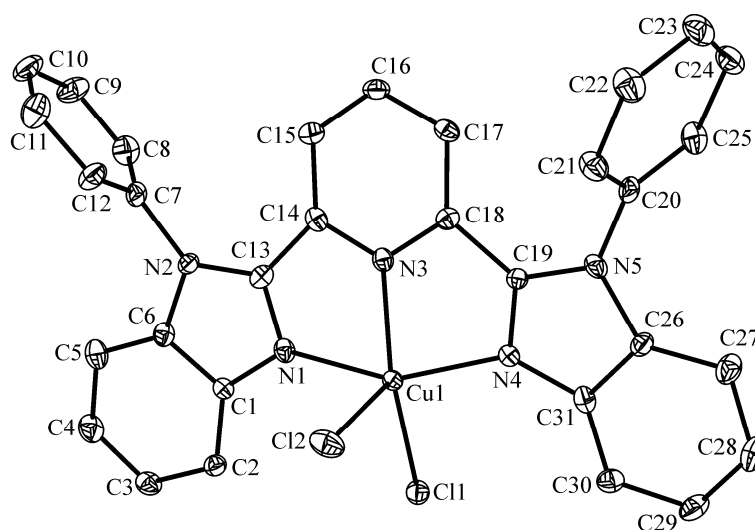
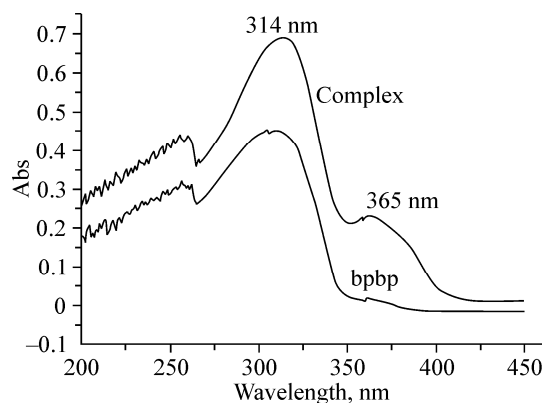


Fig. 2. Molecular structure of Cu(bpbp)Cl<sub>2</sub> at a 30 % probability. H atoms and solvents were omitted for clarity

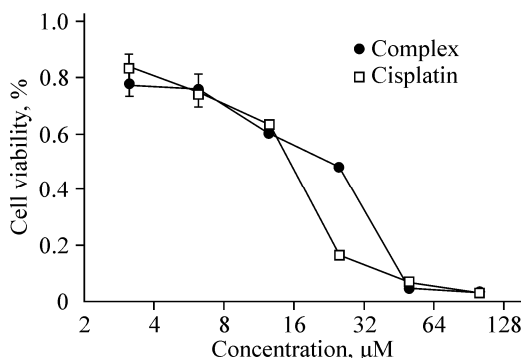


Fig. 3. Inhibition of the complex and cisplatin on Eca9706 cancer cells

Table 2

Selected bond lengths (nm) and bond angles (deg.)

Cu1—N3	0.1999(3)	N3—Cu1—N4	78.44(13)	N3—Cu1—N1	78.16(13)
Cu1—N(1)	0.2038(3)	N4—Cu1—N1	155.05(14)	N3—Cu1—Cl1	160.82(10)
Cu1—Cl2	2.4837(12)	N4—Cu1—Cl1	100.22(10)	N1—Cu1—Cl1	99.03(10)
Cu1—N4	0.2034(3)	N3—Cu1—Cl2	99.17(10)	N4—Cu1—Cl2	97.45(10)
Cu1—Cl1	0.2244(1)	N1—Cu1—Cl2	94.69(10)	Cl1—Cu1—Cl2	99.97(4)

zole rings and the central pyridine ring of the ligand together with  $\text{Cu}_1^{2+}$  form a plane (r.m.s. =  $0.0645^\circ$ ). The two  $\text{Cl}^-$  ions are located on two sides of the plane formed by  $\text{N}_1$ ,  $\text{N}_3$ ,  $\text{N}_4$ , and  $\text{Cu}_1$ . The two substituted phenyl rings ( $\text{C}_7\text{—C}_{12}$ ,  $\text{C}_{20}\text{—C}_{25}$ ) are inclined with their attached planar benzimidazole rings with the dihedral angles of  $88.5^\circ$  and  $87.1^\circ$  respectively. Selected bond lengths and angles for the complex are listed in Table 2. The average Cu—N bond length is  $2.021 \text{ \AA}$ , which falls into the range of normal Cu—N distances.

The antiproliferative activities of the complex were screened by MTT assay against HepG2, Huh7, Eca109, and Eca9706 cancer cells. As shown in Fig. 3, the copper complex exhibits specific inhibition on Eca9706 cancer cells with  $\text{IC}_{50}$  of  $28 \mu\text{M}$  after 48 h treatment, with cisplatin ( $12 \mu\text{M}$ ) used as a positive control. The complex has no antitumor activities on HepG2, Huh7, and Eca109 cancer cells. The copper complex is a promising novel complex with the application potential in treatment of Eca9706 cancer.

**Conclusions.** A new complex  $\text{Cu}(\text{bpbp})\text{Cl}_2 \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$  was synthesized by treatment of  $\text{CuCl}_2$  with 2,6-bis(1-phenylbenzimidazol-2-yl)pyridine (bpbp) in DMF at room temperature. The complex was characterized by single X-ray crystal structure analyses. In the complex, the distorted trigonal bipyramidal geometry of the Cu(II) ion is coordinated by three nitrogen atoms from 2,6-bis(1-phenylbenzimidazol-2-yl)pyridine and two chloride ions. The antiproliferative activities of the complex were screened by MTT assay against HepG2, Huh7, Eca109, and Eca9706 cancer cells. The copper complex exhibits specific inhibition on Eca9706 cancer cells.

The authors thank the National Natural Science Foundation of China (No. 81201727 and No. 21403191) and the Natural Science Foundation of Guangdong Province (No. 2014A030307010) for providing financial support to this project.

#### REFERENCES

1. Hambley T.W. // Dalton Trans. – 2007. – 36. – P. 4929. – 4937.
2. Arnesano F., Natile G. // Coord. Chem. Rev. – 2009. – 253. – P. 2070. – 2081.
3. Ni W.X., Man W.L., Yiu S.M. et al. // Chem. Sci. – 2012. – 3. – P. 1582 – 1588.
4. Mackay F.S., Woods J.A., Moseley H. et al. // Chem. Eur. J. – 2006. – 12. – P. 3155 – 3161.
5. Zhang C.X., Lippard S.J. // Curr. Opin. Chem. Biol. – 2003. – 7. – P. 481 – 489.
6. Boiani M., Gonzalez M. // Mini-Rev. Med. Chem. – 2005. – 5. – P. 409 – 424.

7. Joubert A., Sun X.W., Johansson E. *et al.* // *Biochemistry*. – 2003. – **42**. – P. 5984 – 5992.
8. Mann J., Baron A., Opoku-Boahen Y. *et al.* // *J. Med. Chem.* – 2001. – **44**. – P. 138 – 144.
9. Pyle A.M., Barton J.K. // *Prog. Inorg. Chem.* – 1990. – **38**. – P. 413 – 475
10. Liu S.G., Cao W.Q., Yu L.L. *et al.* // *Dalton Trans.* – 2013. – **42**. – P. 5932 – 5940.
11. Kraatz H.-B., Metzler-Nolte N. *Concepts and models in bioinorganic chemistry*. – Weinheim: Wiley—VCH, Germany, 2006.
12. Lippard S.J., Berg J.M. / *Principles of bioinorganic chemistry*. – Mill Valley: University Science Books, CA, 1994.
13. Frausto da Silva J.J.R., Williams R.J.P. *The biological chemistry of the elements*. – Oxford: Clarendon, UK, 1991.
14. Santini C., Pelli M., Gandin V. *et al.* // *Chem. Rev.* – 2014. – **114**, N 1. – P. 815 – 862.
15. Bobrowska-Korczak B., Skrajnowska D., Tokarz A. // *J. Biomed. Sci.* – 2012. – **19**. – P. 43. – 48.
16. Liu S.G., Chen Z.L., Su W.Y. *et al.* // *Chin. J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*. – 2013. – **29**, N 2. – P. 403 – 408.