

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭНЕРГИИ СВЯЗЫВАНИЯ ЭНДОФУЛЛЕРЕНА ИОНА ЛИТИЯ $\text{Li}^+@C_{60}$ С АНИОНАМИ

© 2023 г. Г. П. Михайлов^{1,*}

¹ Уфимский университет науки и технологий, Уфа, 450076 Россия

*e-mail: gpmihailov@mail.ru

Поступило в редакцию 10 марта 2023 г.

После доработки 21 мая 2023 г.

Принято к печати 23 мая 2023 г.

Методом теории функционала плотности выполнен расчет оптимальной геометрии, энергии связывания (ΔE) ионных пар типа $\text{Li}^+@C_{60}\cdot A^-$ ($A = \text{BF}_4, \text{AsF}_6, \text{PF}_6, \text{FSI}, \text{TFSI}, 4\text{F-BB}$) в вакууме и среде хлорбензола. Установлено, что значения ΔE значительно уменьшаются в среде хлорбензола в зависимости от природы аниона. В структурах $\text{Li}^+@C_{60}\cdot A^-$ установлены разнообразные контакты $C\cdots F$, $C\cdots O$, $C\cdots C$, $C\cdots N$ и $\text{Li}\cdots C$, которые в рамках теории Бейдера «атомы в молекулах» отнесены к взаимодействиям типа закрытых оболочек, и рассчитаны их энергии.

Ключевые слова: эндофуллерен иона лития, анион, теория функционала плотности, энергия связывания, поляризуемый континуум

DOI: 10.31857/S0044460X23060173, **EDN:** FNPOIT

Одним из способов уменьшения ионной ассоциации в электролитных системах литий-ионных аккумуляторов является разработка катион-координирующих лигандов, которые давали бы прочный комплекс с ионом Li^+ и одновременно ослабляли бы взаимодействие с анионом [1]. Соли лития на основе фторсодержащих анионов привлекают значительное внимание исследователей в связи с оптимальными свойствами этих солей в электролитах литиевых батарей. Отрицательный делокализованный заряд в таких анионах приводит к слабым взаимодействиям типа катион-анион, что способствует транспорту ионов лития. Эндофуллерен иона лития $\text{Li}^+@C_{60}$ реагирует с различными фторсодержащими анионами и образует соли, которые используются в разнообразных сенсорах и датчиках [2, 3]. Поскольку $\text{Li}^+@C_{60}$ проявляет более высокую подвижность в органических растворителях, например, *o*-дихлорбензоле или бензонитриле [4], чем катион

$n\text{-Bu}_4\text{N}^+$, который широко используется в составе электролита, возможны разнообразные электрохимические применения $\text{Li}^+@C_{60}$. В литий-ионных батареях часто используются фторсодержащие анионы BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , FSI^- ($[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$), TFSI^- ($[\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2]^-$) и 4F-BB^- ($[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4\text{O}_2)_2]^-$) [1, 5–8]. Ранее [9] методом теории функционала плотности в приближении M06-2x/6-31G(d,p) проведен расчет термодинамических функций образования ионных пар $\text{Li}^+\cdot\text{CF}_3\text{SO}_3^-$, $[\text{Li}^+@C_{60}]\cdot(\text{CF}_3\text{SO}_3)^-$ в вакууме и хлорбензоле, а также, в рамках теории Бейдера «атомы в молекулах» (AIM) [10] анализ лапласиана электронной плотности в критической точке (3, –1) связей между эндофуллереном $\text{Li}^+@C_{60}$ и трифлат-ионом. Представляет интерес в продолжении исследований наиболее перспективных ионов для разнообразных электрохимических применений. Цель работы – расчет энергии связывания ионных пар $\text{Li}^+@C_{60}\cdot A^-$ ($A = \text{BF}_4, \text{AsF}_6, \text{PF}_6, \text{FSI}, \text{TFSI}, 4\text{F-BBB}$) и исследование природы

Таблица 1. Вклад энергии нулевых колебаний в энергию связывания ΔZPE , поправка BSSE, энергия связывания ΔE с учетом вкладов BSSE и ΔZPE и суммарный заряд по Малликену на атомах $Li^+@C_{60}$ ^a

Ионная пара	ΔZPE , ккал/моль ^б	E_{BSSE} , ккал/моль	$-\Delta E$, ккал/моль ^б	$-\Delta E$, ккал/моль ^в	$-\Delta E$, ккал/моль ^г	$q(Li^+@C_{60})$, а. е. ^г
$Li^+@C_{60}(BF_4)^-$	0.693 (0.082)	8.85 ^б 3.14 ^в 1.25 ^г	69.09 (8.53)	68.52 (8.07)	68.78 (9.08)	0.63 (0.71)
$Li^+@C_{60}(AsF_6)^-$	0.807 (0.416)	11.80 ^б 4.69 ^в 8.60 ^г	62.06 (7.40)	57.76 (6.38)	62.63 (7.67)	0.62 (0.68)
$Li^+@C_{60}(PF_6)^-$	0.788 (0.361)	7.84 ^б 4.39 ^в 1.74 ^г	63.07 (7.28)	63.53 (7.17)	63.72 (10.40)	0.69 (0.76)
$Li^+@C_{60}(FSI)^-$	0.893 (1.402)	5.27 ^б 6.63 ^в 3.83 ^г	62.37 (9.22)	63.74 (8.72)	63.73 (10.21)	0.52 (0.60)
$Li^+@C_{60}(TFSI)^-$	0.035 (0.646)	5.06 ^б 6.76 ^в 4.08 ^г	65.71 (9.92)	65.92 (11.04)	65.9 (12.65)	0.21 (0.30)
$Li^+@C_{60}(4F-BB)^-$	1.166 (0.108)	6.82 ^б 6.14 ^в 4.08 ^г	59.88 (7.61)	59.76 (12.70)	61.06 (9.34)	0.12 (0.20)

^a В скобках приведены значения, рассчитанные в среде хлорбензола.^б Приближение M06-2х/6-31G(d) при полной оптимизации геометрии в вакууме и среде хлорбензола.^в Одноточечный расчет в приближение M06-2х/6-311+G(d) с использованием геометрии M06-2х/6-31G(d).^г Приближение M06-2х/6-31+G(d) при полной оптимизации геометрии в вакууме и одноточечный расчет в среде хлорбензола.

связывания между эндофуллереном иона лития и анионом.

В табл. 1 представлены значения энергии связывания ΔE ионных пар $Li^+@C_{60} \cdot A^-$ в вакууме и хлорбензоле, рассчитанные с учетом поправки BSSE и энергии нулевых колебаний ZPE. Вклад энергии нулевых колебаний в энергию связывания ΔZPE , рассчитанный как разность ZPE для $Li^+@C_{60} \cdot A^-$ и суммы ZPE для $Li^+@C_{60}$ и аниона A^- в приближении M06-2х/6-31G(d), незначителен в сравнении со значениями ΔE . Большие значения ΔE показывают, что в вакууме возможно образование устойчивых ионных пар $Li^+@C_{60} \cdot A^-$ для всех исследованных анионов. Учет диффузных функций в базисном наборе слабо влияет на значения энергии связывания ионных пар. В среде хлорбензола с низкой диэлектрической проницаемостью (ϵ 5.6) значения ΔE сильно уменьшаются, что свидетельствует о важности и преобладании электро-

статической составляющей в взаимодействии эндофуллерена иона лития и аниона.

Значения свободной энергии Гиббса $\Delta G_s(Li^+@C_{60})$ с учетом неспецифической сольватации эндофуллерена иона лития, входящего в состав ионной пары $Li^+@C_{60}A^-$, рассчитанные в приближении M062х/6-31+G(d)(SMD)/single point, слабо зависят от природы аниона и изменяются в интервале 14.0–16.5 ккал/моль. Значение $\Delta G_s(Li^+@C_{60})$ для свободного эндофуллерена иона лития в среде хлорбензола равно 41.07 ккал/моль. В обоих случаях значительное превышение $\Delta G_s(Li^+@C_{60})$ по сравнению с энергией связывания ионных пар $Li^+@C_{60} \cdot A^-$ свидетельствуют о предпочтительности существования сольватированных эндофуллеренов ионов лития.

Положительный заряд катиона $Li^+@C_{60}$ (табл. 1) не только расположен на инкапсулированном Li^+ , но и сильно делокализован на атомах

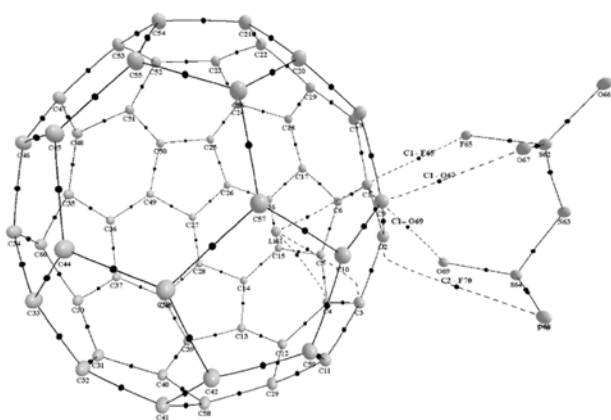


Рис. 1. Пространственное строение и молекулярный граф ионной пары $[\text{Li}^+@C_{60}](\text{FSI})^-$.

углерода фуллерена C_{60} . Учет неспецифической сольватации в среде хлорбензола приводит к увеличению заряда эндофуллерена иона лития, входящего в состав ионной пары $\text{Li}^+@C_{60}\cdot\text{A}^-$, по сравнению с расчетами в вакууме. Увеличение числа атомов в ассоциированном анионе в составе ионной пары, т. е. возрастание делокализации заряда, приводит к значительному уменьшению заряда эндофуллерена иона лития.

В критической точке $(3, -1)$ связей атомов анионов или иона лития с атомами углерода C_{60} (рис. 1) определены топологические характеристики распределения электронной плотности: электронная плотность $[\rho(r_c), e\cdot\text{a}_0^{-3}]$, плотности кинетической $[g(r_c), \text{a. e.}]$, потенциальной $[v(r_c), \text{a. e.}]$ и полной $[h_e(r_c), \text{a. e.}]$ энергий электронов, эллиптичность (ϵ) и оценка энергии межатомных контактов ($E_{\text{конт}}$), рассчитанная с помощью корреляции Эспинозы–Молинса–Лекомта [11] $E_{\text{конт}} (\text{ккал/моль}) = 313.75v(r_c) (\text{a. e.})$ (табл. 2). Установлено, что реализуются разнообразные межатомные контакты: один атом углерода C_{60} с двумя (AsF_6^- , PF_6^-) или тремя (FSI^-) атомами фтора аниона, один атом кислорода аниона с двумя (4F-BB^-) или четырьмя (TFSI^-) атомами углерода C_{60} , а также, ион лития с тремя атомами углерода C_{60} . Лапласиан электронной плотности $\Delta\rho(r_c)$ связывает топологию электронной плотности с локальными энергетическими вкладами [10]:

$$1/4\Delta\rho(r_c) = 2g(r_c) + v(r_c).$$

Классификацию связывающих взаимодействий в терминологии теории AIM можно провести, используя численные значения и различия знаков $\Delta\rho(r_c)$ и $h_e(r_c)$ в критической точке $(3, -1)$ связей. Если $\Delta\rho(r_c) > 0$ и $h_e(r_c) > 0$, то во взаимодействии атомов доминирует отток электронной плотности от критической точки $(3, -1)$ в сторону ядер, и электронная плотность сконцентрирована в бассейнах атомов. Это указывает на взаимодействие по типу закрытых оболочек (closed-shell interaction), характерное для ионных, водородных связей, ван-дер-ваальсовых и специфических межмолекулярных взаимодействий [10, 12]. Для контактов $\text{C}\cdots\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{O}, \text{C}$ и N) и $\text{Li}\cdots\text{C}$ значения $h_e(r_c) > 0$, лапласиан электронной плотности $\Delta\rho(r_c)$ положителен и изменяется в интервале 0.021–0.069 а. е. Отношение $g(r_c)/\rho(r_c)$, которое представляет собой меру локальной кинетической энергии, приходящейся на один электрон, изменяются в интервале 0.57–1.18. Значения отношений $|v(r_c)|/g(r_c)$ изменяются в интервале от 0.8 до 0.97. Эти результаты показывают, что для контактов $\text{C}\cdots\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{O}, \text{C}$ и N) и $\text{Li}\cdots\text{C}$ характерны взаимодействия типа закрытых оболочек [10]. Установлено, что энергии контактов $\text{Li}\cdots\text{C}$ ионной пары $\text{Li}^+@C_{60}\cdot\text{A}^-$ увеличиваются на 10–15% в сравнении с изолированным эндофуллереном иона лития. Для нейтрального атома лития внутри фуллерена C_{60} [13] реализуется ионная связь. Поскольку рассчитанные энергии контактов $\text{C}\cdots\text{F}$, $\text{C}\cdots\text{O}$, $\text{C}\cdots\text{C}$, $\text{C}\cdots\text{N}$ и $\text{Li}\cdots\text{C}$ изменяются в интервале от 1.1 до 6.5 ккал/моль (табл. 1), что мало для ионных связей, наиболее вероятны специфические межчастичные взаимодействия, имеющие электростатическую природу. Ранее было установлено [14, 15], что для $\text{Li}^+@C_{60}$ важен вклад катион $\cdots\pi$ [14] и электростатических взаимодействий [15]. Исследования в кристаллах органических солей показали, что во многих случаях между анионом и сопряженной системой катиона существуют взаимодействия, связанные в основном с электростатическим притяжением, возникающим вследствие поляризации π -системы [16]. Поэтому сопряженная система фуллерена C_{60} предполагает важность в ионной паре $\text{Li}^+@C_{60}\cdot\text{A}^-$ анион $\cdots\pi$ - и катион $\cdots\pi$ -взаимодействий. В работе [16] показано, что катион $\cdots\pi$ - и анион $\cdots\pi$ -взаимодействия обеспечивают стабильную конфигурацию супрамолекулярных систем, содержащих ионы разных

Таблица 2. Топологические характеристики электронной плотности в критической точке (3, -1) и энергия $E_{\text{конт}}$ меж-
жатомных контактов $\text{Li}^+@C_{60}$ с анионом, рассчитанные в приближении M06-2x/6-31+G(d)

Ионная пара	Контакт	$\rho(r_c)$, а. е.	$g(r_c)$, а. е.	$-v(r_c)$, а. е.	$h_e(r_c)$, а. е.	ε	$E_{\text{конт}}$ ккал/моль
$\text{Li}^+@C_{60}(\text{BF}_4)^-$	$\text{C}^1 \dots \text{F}^{63}$	0.011	0.0103	0.0084	0.0019	2.19	2.63
	$\text{C}^3 \dots \text{F}^{65}$	0.018	0.0154	0.0147	0.0007	0.10	4.61
	$\text{C}^4 \dots \text{F}^{66}$	0.018	0.0158	0.0153	0.0005	0.05	4.81
	$\text{Li}^{61} \dots \text{C}^3$	0.021	0.0241	0.0204	0.0037	5.68	6.40
$\text{Li}^+@C_{60}(\text{AsF}_6)^-$	$\text{Li}^{61} \dots \text{C}^4$	0.021	0.0242	0.0205	0.0037	5.69	6.55
	$\text{C}^4 \dots \text{F}^{63}$	0.011	0.0106	0.0087	0.0019	6.50	2.73
	$\text{C}^3 \dots \text{F}^{64}$	0.018	0.0160	0.0153	0.0007	0.08	4.80
	$\text{C}^4 \dots \text{F}^{68}$	0.018	0.0166	0.0160	0.0006	0.03	5.02
	$\text{Li}^{61} \dots \text{C}^1$	0.021	0.0247	0.0207	0.0040	6.77	6.49
	$\text{Li}^{61} \dots \text{C}^2$	0.021	0.0243	0.0206	0.0037	5.61	6.46
	$\text{Li}^{61} \dots \text{C}^5$	0.020	0.0232	0.0196	0.0036	12.1	6.15
	$\text{C}^3 \dots \text{F}^{63}$	0.011	0.0102	0.0084	0.0018	7.04	2.63
$\text{Li}^+@C_{60}(\text{PF}_6)^-$	$\text{C}^4 \dots \text{F}^{68}$	0.018	0.0155	0.0149	0.0006	0.08	4.67
	$\text{C}^3 \dots \text{F}^{64}$	0.017	0.0149	0.0142	0.0007	0.08	4.45
	$\text{C}^4 \dots \text{F}^{63}$	0.011	0.0101	0.0083	0.0018	32.9	2.60
	$\text{Li}^{61} \dots \text{C}^1$	0.021	0.0245	0.0205	0.0040	8.34	6.43
	$\text{Li}^{61} \dots \text{C}^2$	0.021	0.0242	0.0204	0.0038	6.72	6.40
	$\text{Li}^{61} \dots \text{C}^5$	0.020	0.0234	0.0198	0.0036	10.6	6.21
	$\text{C}^1 \dots \text{F}^{65}$	0.008	0.0074	0.0060	0.0014	0.24	1.88
	$\text{C}^1 \dots \text{O}^{69}$	0.011	0.0091	0.0078	0.0013	2.82	2.45
$\text{Li}^+@C_{60}(\text{FSI})^-$	$\text{C}^2 \dots \text{F}^{70}$	0.006	0.0047	0.0035	0.0012	0.25	1.10
	$\text{C}^1 \dots \text{O}^{67}$	0.014	0.0117	0.0099	0.0018	12.4	3.11
	$\text{Li}^{61} \dots \text{C}^1$	0.020	0.0226	0.0191	0.0035	11.6	5.99
	$\text{Li}^{61} \dots \text{C}^3$	0.021	0.0245	0.0206	0.0039	5.09	6.46
	$\text{Li}^{61} \dots \text{C}^4$	0.021	0.0245	0.0206	0.0039	5.45	6.46
	$\text{O}^4 \dots \text{C}^{27}$	0.009	0.0073	0.0061	0.0012	10.7	1.91
	$\text{O}^4 \dots \text{C}^{44}$	0.010	0.0081	0.0067	0.0014	12.4	2.10
	$\text{O}^6 \dots \text{C}^{27}$	0.010	0.0071	0.0061	0.0010	0.35	1.91
$\text{Li}^+@C_{60}(\text{TFSI})^-$	$\text{N}^1 \dots \text{C}^{28}$	0.011	0.0068	0.0061	0.0007	0.16	1.91
	$\text{O}^5 \dots \text{C}^{53}$	0.009	0.0076	0.0063	0.0013	55.9	1.98
	$\text{O}^5 \dots \text{C}^{54}$	0.009	0.0075	0.0063	0.0012	9.43	1.98
	$\text{O}^5 \dots \text{C}^{28}$	0.009	0.0077	0.0065	0.0012	5.47	2.04
	$\text{O}^5 \dots \text{C}^{29}$	0.009	0.0079	0.0066	0.0013	3.92	2.07
	$\text{Li}^{76} \dots \text{C}^{28}$	0.021	0.0238	0.0200	0.0038	7.14	6.27
	$\text{Li}^{76} \dots \text{C}^{44}$	0.020	0.0233	0.0196	0.0037	9.61	6.15
	$\text{Li}^{76} \dots \text{C}^{54}$	0.020	0.0234	0.0197	0.0037	7.83	6.18
	$\text{C}^6 \dots \text{C}^{59}$	0.011	0.0072	0.0057	0.0015	0.30	1.79
	$\text{C}^{10} \dots \text{C}^{70}$	0.008	0.0046	0.0037	0.0009	1.74	1.16
	$\text{O}^2 \dots \text{C}^{57}$	0.009	0.0074	0.0062	0.0012	8.52	1.94
	$\text{F}^{22} \dots \text{C}^{56}$	0.008	0.0070	0.0057	0.0013	0.41	1.79
$\text{Li}^+@C_{60}(4\text{F-BB})^-$	$\text{O}^5 \dots \text{C}^{58}$	0.010	0.0072	0.0063	0.0009	0.37	1.98
	$\text{O}^2 \dots \text{C}^{55}$	0.009	0.0078	0.0065	0.0013	5.45	2.04
	$\text{Li}^{86} \dots \text{C}^{55}$	0.020	0.0230	0.0192	0.0038	12.0	6.02
	$\text{Li}^{86} \dots \text{C}^{58}$	0.020	0.0234	0.0196	0.0038	8.17	6.15
	$\text{Li}^{86} \dots \text{C}^{59}$	0.020	0.0237	0.0198	0.0039	6.19	6.20
	$\text{Li}^{61} \dots \text{C}^{21}$	0.018	0.0214	0.0179	0.0035	10.0	5.62
	$\text{Li}^{61} \dots \text{C}^{55}$	0.019	0.0222	0.0186	0.0036	5.01	5.83
	$\text{Li}^{61} \dots \text{C}^{56}$	0.019	0.0222	0.0186	0.0036	4.70	5.83

знаков вблизи противоположных граней полициклических ароматических углеводородов. Эллиптичность связей в рамках теории AIM характеризует диффузность распределения электронной плотности в плоскости, перпендикулярной линии связи (табл. 2). Для большинства межатомных контактов между анионом и эндофуллереном иона лития характерны высокие значения эллиптичности, что указывает на значительную динамическую нестабильность связей, которые могут легко и обратимо деформироваться под влиянием внешних воздействий. Следует отметить, что только для анионов BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- характерно наличие динамически стабильных связей (значения эллиптичности в пределах 0.03–0.08), обладающих цилиндрической симметрией. Все контакты $\text{Li} \cdots \text{C}$ обладают высокими значения эллиптичности, что может указывать на весомый вклад π -компоненты связи.

Таким образом, на основании проведенной работы установлено, что в среде хлорбензола происходит значительное уменьшение энергии связывания ионных пар $\text{Li}^+@C_{60} \cdot \text{A}^-$, что предполагает предпочтительное существование в растворах сольватированных эндофуллеренов ионов лития. Поэтому растворение соли $\text{Li}^+@C_{60}\text{A}$ в среде неполярного растворителя должно приводить к более высокой концентрации заряженных носителей электрического тока в электролите по сравнению с солью LiA , что способствует повышению эффективности химического источника тока. Путем анализа лапласиана электронной плотности в критической точке (3, –1) установлено, что все контакты атомов углерода $\text{Li}^+@C_{60}$ с многоатомным анионом и иона лития с атомами углерода C_{60} в ионной паре $\text{Li}^+@C_{60} \cdot \text{A}^-$ можно классифицировать как взаимодействия типа закрытых оболочек.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расчеты проводили методом DFT с использованием функционала M06-2x с различными базисными наборами функций в рамках программного пакета GAUSSIAN 09 [18]. Оценка влияния растворителя хлорбензол выполнена посредством учета неспецифической сольватации в рамках континуальной модели SMD (Solvation Model based on Density) [19]. Выбор гибридного функционала

M06-2x важен при исследовании нековалентных взаимодействий, так как позволяет учитывать дисперсионные и ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Выбор метода расчёта диктовался компромиссом между надёжностью результатов и затратами компьютерного времени. В приближении M06-2x/6-31G(d) проводили полную оптимизацию геометрии, расчет частот колебаний и вклада в энергию связывания ионных пар $\text{Li}^+@C_{60} \cdot \text{A}^-$ энергии нулевых колебаний ΔZPE в вакууме и среде хлорбензола. Для учета вклада диффузных функций проводили дальнейшую оптимизацию геометрии в приближении M062x/6-31+G(d) и одноточечный (single point) расчет в среде хлорбензола. Расчет частот колебаний комплексов в приближении M062x/6-31+G(d) затруднителен из-за значительного увеличения числа базисных функций. Кроме этого, проводился одноточечный расчет в приближение M06-2x/6-311+G(d) с использованием геометрии M06-2x/6-31G(d). Энергия связыванию ΔE ионных пар $\text{Li}^+@C_{60} \cdot \text{A}^-$ рассчитывали как разность полных электронных энергий $\text{Li}^+@C_{60} \cdot \text{A}^-$ и суммы энергий $\text{Li}^+@C_{60}$ и аниона. Коррекцию ошибки суперпозиции базисов (BSSE) проводили стандартным способом (counterpoise correction) [18]. Визуализацию и редактирование молекулярных структур проводили с помощью программы ChemCraft [20]. Расчет молекулярных графов комплексов и анализ характеристик распределения электронной плотности в критической точке (3, –1) межатомных контактов проводили с помощью программного пакета AIMAll [21].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Михайлов Геннадий Петрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2299-0450>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ярмоленко О.В., Юдина А.В., Игнатов А.А. // Электрохимическая энергетика. 2016. Т. 16. № 4. С. 155. doi 10.18500/1608-4039-2016-16-4-155-195
2. Aoyagi S., Nishibori E., Hiroshi Sawa H., Kunihisa Sugimoto K., Takata M., Miyata Y., Kitaura R.,

- Shinohara H., Okada H., Sakai T., Ono Y., Kawachi K., Yokoo K., Ono S., Omote K., Kasama Y., Ishikawa S., Komuro T., Tobita H. // *Nature Chemistry*. 2010. Vol. 2(8). P.678. doi 10.1038/nchem.698
3. Aoyagi S., Sado Y., Nishibori E., Sawa H., Okada H., Tobita H., Kasama Y., Kitaura R., Shinohara H. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. Vol. 51. P. 3377. doi 10.1002/anie.201108551
4. Ueno H., Kokubo K., Nakamura Y., Ohkubo K., Ikuma N., Moriyama H., Fukuzumibd S., Oshima T. // *Chem. Commun.* 2013. Vol. 49. P. 7376. doi 10.1039/c3cc43901a
5. Kalhoff J., Bresser D., Bolloli M., Alloin F., Sanchez J.-Y., and Passerini S. // *ChemSusChem*. 2014. N 7(10). P. 2939. doi 10.1002/cssc.201402502
6. Suo L., Borodin O., Gao T., Olguin M., Ho J., Fan X., Luo C., Wang C., Xu K. // *Science*. 2015. Vol. 350. N 6263. P. 938. doi 10.1126/science.aab1595
7. Jónsson E., Johansson P. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. Vol. 14. P.10774. doi 10.1039/C2CP40612H
8. Liu Z., Chai J., Xu G., Wang Q., Cui G. // *Coord. Chem. Rev.* 2015. Vol. 292. P. 56. doi 10.1016/j.ccr.2015.02.011
9. Михайлов Г.П. // *ЖОХ*. 2018. Т. 88. Вып. 11. С. 1858; Mikhailov G.P. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N 11. P. 2335. doi 10.1134/S0044460X18110148
10. Bader R.F.W. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. Oxford: Clarendon Press, 1990. 458 p.
11. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // *Chem. Phys. Lett.* 1998. Vol. 285. N 3–4. P. 170. doi 10.1016/S0009-2614(98)00036-0
12. Cremer D., Kraka E. // *Croat. Chem. Acta*. 1984. Vol. 57. P.1259.
13. Antoine R., Rayane D., Benichou E., Dugourd Ph., Broyer M. // *Eur. Phys. J. D*. 2000. Vol. 12. P. 147. doi 10.1007/s100530070051
14. Oliveira O.V., Gonçalves A.S. // *Comput. Chem.* 2014. Vol. 2. P. 51. doi 10.4236/cc.2014.2400
15. Bai H., Gao H., Feng W., Zhao Y., Wu Y. // *Nanomaterials*. 2019. Vol. 9. N 4. P. 630. doi 10.3390/nano 9040630
16. Шишкина С.В., Зубатюк Р.И., Кучеренко Л.И., Парнюк Н.В., Мазур И.А., Георгиевский Г.В., Шишкин О.В. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2013. Т. 62. № 8. С. 1900; Shishkin S.V., Zubatyuk R.I., Shishkina O.V., Kucherenko L.I., Parnyuk N.V., Mazur I.A., Georgievskii G.V. // *Russ. Chem. Bull.* 2013. Vol. 62. N 8. P. 1900. doi 10.1007/s11172-013-0273-0
17. Maiyelvaganan K.R., Prakash M., Ravva M.K. // *Comput. Theor. Chem.* 2022. Vol. 1209. P. 113601. doi 10.1016/j.comptc.2022.113601
18. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. GAUSSIAN 09, Revision A.1. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
20. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. // *J. Phys. Chem. (B)*. 2009. Vol. 113. P. 6378. doi 10.1021/jp810292
21. Zhurko Z.A. *Chemcraft*. Version 1.6. <http://www.chemcraftprog.com>
22. Keith T.A. *AIMAll* (Version. 10.05.04), <http://aim.tkgristmill.com>

Quantum-Chemical Study of the Binding Energy of Lithium Ion Endofullerene $\text{Li}^+@C_{60}$ with Anion

G. P. Mikhailov^{a,*}

^a Ufa University of Science and Technology, Ufa, 450076 Russia

*e-mail: gpmikhailov@mail.ru

Received March 10, 2023; revised May 21, 2023; accepted May 23, 2023

The optimal geometry, binding energy ΔE ion pairs of type $\text{Li}^+@C_{60}\cdot\text{A}^-$ ($\text{A} = \text{BF}_4, \text{AsF}_6, \text{PF}_6, \text{FSI}, \text{TFSI}, 4\text{F-BB}$) in vacuum and chlorobenzene medium were calculated using the method of density functional theory. ΔE values were found to decrease significantly in chlorobenzene medium depending on the nature of the anion. In the structures of $\text{Li}^+@C_{60}\cdot\text{A}^-$, various contacts $\text{C}\cdots\text{F}$, $\text{C}\cdots\text{O}$, $\text{C}\cdots\text{C}$, $\text{C}\cdots\text{N}$ and $\text{Li}\cdots\text{C}$ were established, which, within the framework of Bader's theory, "atoms in molecules" were assigned to interactions of closed shells, and their energy is calculated.

Keywords: endofullerene lithium ion, anion, density functional theory, binding energy, polarizable continuum