

УДК 544.034

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ НА СВОЙСТВА ТВЕРДОГО ПРОТОННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ТЕТРАКАЛИКСАРЕН СУЛЬФОКИСЛОТЫ – ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР¹

© 2019 г. А. В. Черняк^{a, b, *}, Н. А. Слесаренко^{a, **}

^aИнститут проблем химической физики РАН
просп. академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^bНаучный центр РАН
ул. Лесная, 9, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: sasha_cherniak@mail.ru

**e-mail: wownik007@mail.ru

Поступила в редакцию 09.08.2018 г.

После доработки 07.12.2018 г.

Принята к публикации 22.01.2019 г.

Методом ¹H ЯМР и ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля исследован протонный твердый электролит – каликс[4]арен-*para*-сульфо кислота в интервале температур от –15 до 24°C и влагосодержания λ от 1.6 до 5.7 молекул H₂O на SO₃H. Анализ интенсивности сигнала в ¹H ЯМР спектрах показал, что во всем исследуемом диапазоне температур и влагосодержания не образуется фаза льда. Из температурных зависимостей величин химического сдвига рассчитаны числа гидратации комплексов H⁺(H₂O)_{*n*}. Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля определены коэффициенты самодиффузии. Из температурных зависимостей коэффициентов самодиффузии рассчитаны энергии активации $E_{\text{акт}}$. Показано хорошее согласие данных по $E_{\text{акт}}$ диффузии и протонной проводимости. На основании следствия из уравнения Нернста–Эйнштейна рассчитаны значения протонной проводимости из данных по самодиффузии. В интервале влагосодержания λ от 1.6 до 5.7 рассчитанные значения протонной проводимости согласуются с полученными экспериментально.

Ключевые слова: каликс[4]арен-*para*-сульфо кислота, ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля, самодиффузия, твердый электролит, числа гидратации

DOI: 10.1134/S0424857019060070

ВВЕДЕНИЕ

Развитие альтернативной энергетики вызывает интерес к исследованию электролитов, обладающих высокой протонной проводимостью. Протонные твердые электролиты интересны как с практической точки зрения, так и для понимания фундаментальных основ ионного транспорта в твердых телах. С практической точки зрения, они широко используются в таких электрохимических устройствах, как топливный элемент, водородный сенсор, суперконденсатор. Относительно недавно было показано, что каликс(*n*)арен сульфокислоты обладают высокой протонной проводимостью [1–5], которая реализуется за счет разветвленной сетки водородных связей, образованных молекулами воды и протонами сульфогруппы. С увеличением влагосодержания в таких структу-

рах наблюдается увеличение протонной проводимости вплоть до 0.1 См/см. Отличительной особенностью подобных водорастворимых калликсаренов и их супрамолекулярных комплексов является образование 2D слоистых планарных структур [6–10]. Выделяют органический и неорганический слои. Первый состоит из бислоев, образованных анионной частью молекулы калликсарена, а второй содержит молекулы воды и катионы.

Благодаря меньшей внутренней полости и сильным водородным связям каликс[4]арен-*para*-сульфо кислота обладает стабильной конформацией “конус”, которая и способствует образованию бислоевых структур, по сравнению с каликс[*n*]арен-*para*-сульфо кислотами (*n* = 6, 8).

Создание высокоэффективных материалов требует детального исследования механизма ионного и молекулярного транспорта, который во многом определяется структурой и подвижно-

¹ Публикуется по докладу на XIV Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”. (Черноголовка, 9–13 сентября 2018 г.).

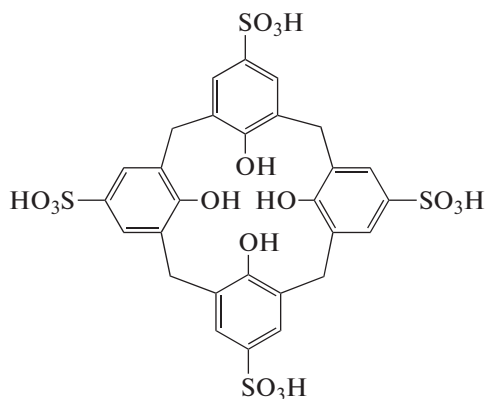


Рис. 1. Структурная формула КСК4.

стью гидратированных комплексов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_h$, где h – число гидратации (количество молекул воды в первой гидратной оболочке катиона H^+). Вследствие этого возникает необходимость в изучении состояния и подвижности воды и гидратированных ионов в каликс[4]арен-*пара*-сульфоокислоте.

Одним из основных методов получения информации о процессах гидратации в электролитах является метод ЯМР. В частности, анализ зависимости протонных химических сдвигов от влагосодержания и температуры позволяет рассчитать числа гидратации катионов.

Целью данного исследования было определить числа гидратации h и коэффициенты диффузии гидратированных комплексов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_h$ в каликс[4]арен-*пара*-сульфоокислоте при различных влагосодержаниях и температурах методом ЯМР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и их подготовка

Строение исследуемой каликс[4]арен-*пара*-сульфоокислоты (КСК4) представлено на рис. 1.

Таблица 1. Общее количество молекул воды на SO_3H группу λ в КСК4

Влажность, %	Насыщенный водный раствор соли или твердый P_2O_5	$\lambda = \lambda_0 + \lambda_a$
0	P_2O_5	1
10	ZnCl_2	1.6
33	MgCl_2	2.5
58	NaBr	3.8
64	NaNO_2	4.2
78	NaCl	5.7

КСК4 синтезирована и предоставлена лабораторией “Ионики твердого тела” Института проблем химической физики РАН. Синтез осуществляли согласно методике [11, 12].

КСК4 сушили в эксикаторе над P_2O_5 (относительная влажность $RH = 0\%$) до установления постоянной массы. Затем, для получения образцов с заданным влагосодержанием их помещали в эксикаторы с водными растворами соответствующих солей, отличающихся давлением насыщенного пара. Образцы выдерживались в эксикаторах в течение нескольких недель до достижения постоянной массы. КСК4 выдерживали в интервале относительных влажностей RH 10–78 отн. %. Во всем этом диапазоне влагосодержания КСК4 представляла собой белый сыпучий порошок. Весовым методом определяли количество абсорбированных молекул воды на SO_3H -группу – λ_a .

Остаточное количество воды в образце λ_0 (число молекул воды на сульфогруппу при $RH = 0\%$), определенное методом ДСК [5], составляет 1 молекула H_2O на SO_3H -группу. Таким образом, было рассчитано общее число молекул $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3\text{H}$ – λ КСК4 в интервале относительных влажностей RH 10–78 отн. % (табл. 1). Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [5].

ЯМР эксперименты

Все ^1H ЯМР спектры и диффузионные измерения исследуемых твердых порошков проводили на твердотельном спектрометре AVANCE III 400 МГц (“Bruker”) с широкой трубой, оснащенном диффузионным датчиком (diff 60 с максимальным градиентом магнитного поля 30 Т/м). Для калибровки шкалы химического сдвига перед контрольными измерениями устанавливали величину тока в field-катушке такую, чтобы сигнал H_2O в спектре ^1H был равен 4.3 м.д. Измерение коэффициентов самодиффузии (КСД) на ядрах ^1H осуществляли методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля с использованием импульсной последовательности – “стимулированное эхо” (рис. 2). Методика определения КСД описана в [13–15]. Параметры импульсной последовательности: длительность ^1H $\pi/2$ импульса 7.75 мкс, использовали линейный рост градиента магнитного поля с 32 ступенями, максимум градиента магнитного поля 20 Т/м, длительность градиентного импульса $\delta = 1$ –1.5 мс, время диффузии t_d 20 мс, время между циклами повторения последовательности $d_1 = 3$ с. Математическую обработку полученных диффузионных затуханий проводили с помощью программ Topspin 2.1 и Dynamics Center 2.4.11 (фирмы “Bruker”). Температурные эксперименты по определению химического сдвига и коэффициентов самодиффузии проводили в интервале от -15 до $24^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ (для

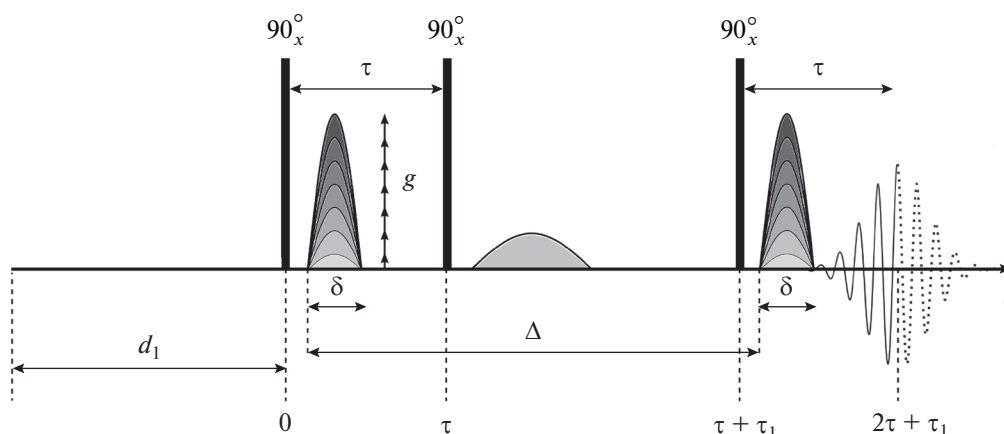


Рис. 2. Схема последовательности “стимулированное эхо”.

КСК4, выдержанной в интервале относительных влажностей RH 10–78 отн. %).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1H ЯМР спектроскопия

Во всем измеряемом диапазоне температур и влагосодержания 1H ЯМР спектры КСК4 представляют собой синглетную линию (рис. 3), химический сдвиг которой отражает суперпозицию атомов водорода в молекулах воды и гидратированных комплексах $H^+(H_2O)_n$. В течение мертвого времени (время от $\pi/2$ импульса до начала сбора данных $de = 6.5$ мкс) релаксация протонов ароматического кольца и мостиковой $-CH_2-$ группы практически полностью проходит, поэтому их сигналы в спектре ЯМР 1H не проявляются. При понижении температуры за счет усиления водородных связей химический сдвиг смещается в область “слабых” полей. При повышении влагосодержания смещение сигнала происходит в область “сильных” полей, приближаясь к сигналу свободной воды (4.3 м.д.).

Для корректного анализа процессов гидратации при температурах ниже $0^\circ C$ проводили измерение интенсивности сигнала 1H с целью отслеживания возможного образования фазы льда. Известно, что из-за малого времени релаксации T_2 (несколько микросекунд) атомов водорода во льду, сигнал 1H ЯМР не регистрируется. В результате в 1H ЯМР спектре регистрируются только сигналы “подвижных” протонов, исключая фазу льда. С этой целью был проведен анализ интенсивностей сигналов в 1H ЯМР спектрах в интервале температур от -15 до $24^\circ C$. Интенсивность сигнала ЯМР A прямо пропорциональна мольному количеству “подвижных” протонов в исследуемом образце и обратно пропорциональна абсолютной температуре T . Таким образом, зависимость AT

от T , в отсутствие изменения количества “подвижных” протонов, будет представлять собой прямую, параллельную оси абсцисс (рис. 4). Для наглядности интенсивность A для образцов с разным влагосодержанием приведена как относительная в пересчете на количество молекул воды на сульфогруппу λ . Как можно видеть из рис. 3 во всем исследуемом интервале влагосодержания λ не наблюдается скачкообразного падения интенсивности и все точки ложатся на прямые, параллельные оси X . Это говорит о том, что вплоть до

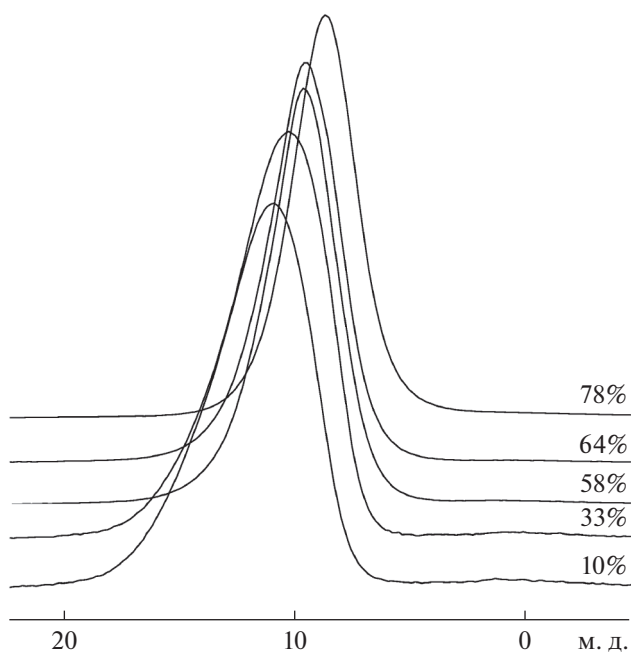


Рис. 3. Спектры ЯМР 1H твердых образцов каликсаренов при разном влагосодержании ($T = 24^\circ C$, на рис. указаны величины относительной влажности RH в %, интенсивности сигналов не нормированы и не подлежат сравнению).

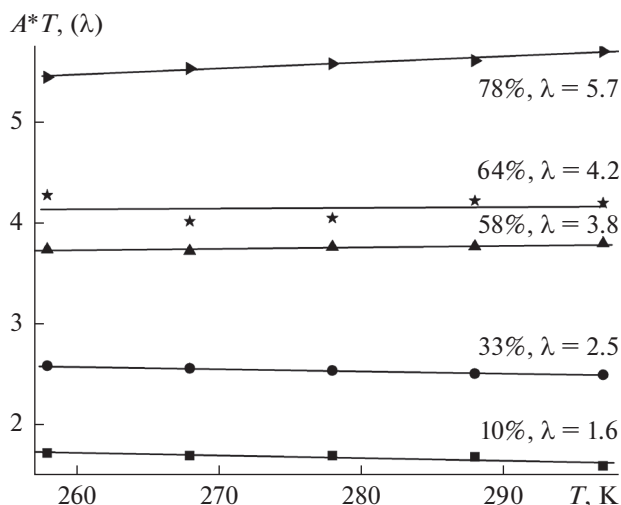


Рис 4. Зависимость интенсивности сигнала ^1H ЯМР спектра от температуры (где A – относительная величина, пересчитанная в соответствии с количеством молекул воды на сульфогруппу λ , на рисунке указаны величины относительной влажности RH в %).

температуры -15°C вся входящая в КСК4 вода не замерзает во всем исследуемом диапазоне RH .

Гидратация катиона $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_h$

Информация о гидратации ионов получена из исследования температурной зависимости наблюдаемых протонных химических сдвигов КСК4. Обоснование, лежащее в основе определения числа гидратации, заключается в следующем: сигнал, наблюдаемый для раствора электролита, показывает средневзвешенную среду для молекул воды (молекула воды может существовать в нормальной водной решетке или в сфере гидратации иона) [16, 17].

В работе [18] было доказано, что в фазе ионита вода сильно отличается по своим физико-химическим свойствам от свободной воды. Для ионитов было показано, что взаимодействие противоионов с водой в смоле сходно с взаимодействием в растворе электролита. Зависимость величины

Таблица 2. Числа гидратации противоионов (h) в $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_h$ КСК4 при различном влагосодержании

$RH\%$	λ	$b/b_{\text{H}_2\text{O}}$	h
0	1	–	–
10	1.6	0.362	0.8
33	2.5	0.452	1.1
58	3.8	0.458	1.8
64	4.2	0.366	2.5
78	5.7	0.420	3.1

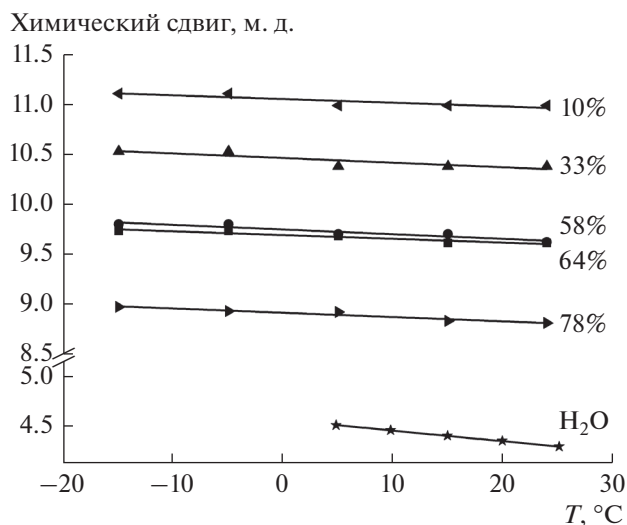


Рис 5. Температурная зависимость величины химического сдвига ^1H ЯМР спектров КСК4.

химического сдвига (δ) от степени влажности λ обычно объясняется образованием различных комплексов типа $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_h$. В случае быстрого, по сравнению с длительностью ЯМР эксперимента, обмена протонов между молекулами воды и комплексами наблюдаемый химический сдвиг δ есть усредненная величина между значениями химических сдвигов протонов в молекуле воды – δ_1 и в комплексах $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_h$ – δ_2 .

$$\delta = \delta_1 P_1 + \delta_2 P_2, \quad (1)$$

где P_1 и P_2 – вероятности нахождения протонов в молекулах воды и комплексах соответственно. Так как для ионита характерны те же рассуждения, то число гидратации можно определить по формуле нахождения чисел гидратации h (число молекул воды в первой гидратной оболочке) в растворе:

$$h = \lambda - \frac{(0.5 + \lambda)(d\delta/dT)}{d\delta_{\text{H}_2\text{O}}/dT}, \quad (2)$$

где λ – общее число молекул воды, приходящееся на сульфогруппу; $b = d\delta/dT$ – угловой коэффициент прямых при различных влажностях; $b_{\text{H}_2\text{O}} = d\delta_{\text{H}_2\text{O}}/dT = -0.0102$ – угловой коэффициент прямой свободной воды.

Для расчета чисел гидратации h были построены температурные зависимости химических сдвигов при различном влагосодержании λ (рис. 5). Из тангенса угла наклона прямых (коэффициенты b и $b_{\text{H}_2\text{O}}$) h рассчитывается по формуле (2). Полученные результаты представлены в табл. 2. В результате рассчитано, что при увеличении общего числа молекул воды на SO_3H -группу

λ от 1.6 до 5.7 числа гидратации увеличиваются от ~1 до ~3.

Температурные измерения КСД

В интервале температур от -15 до 24°C методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР с ИГМП) были измерены коэффициенты самодиффузии (КСД) исследуемой КСК4, выдержанной до постоянной массы при относительных влажностях $RH = 10, 33, 58, 64, 78\%$. Результатом диффузионного эксперимента является зависимость интенсивности сигнала “спин-эхо” от квадрата амплитуды градиента магнитного поля (диффузионное затухание). Все диффузионные затухания имели сложную форму и были аппроксимированы суммой трех экспоненциальных компонент по формуле [14]:

$$A(g) = p_1 \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_{s1}) + p_2 \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_{s2}) + p_3 \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_{s3}), \quad (3)$$

где $p_1, D_{s1}; p_2, D_{s2}; p_3, D_{s3}$ – относительные доли (заселенности фаз) и КСД первой, второй и третьей компоненты, $A(g)$ – интенсивности сигнала “спин-эхо”, g – амплитуда градиента магнитного поля, γ – гиромангнитное отношение исследуемого ядра (^1H), δ – длительность градиентного импульса, t_d – время диффузии.

Так как сигнал “спин-эхо” формируют только протоны гидратных комплексов и молекул воды, то измеренные КСД фактически отражают подвижность катионов (H^+ в форме гидратированного комплекса) и молекул воды. Неэкспоненциальный характер диффузионного затухания свидетельствует о наличии неоднородных участков (фаз) в калликсаренах, в которых трансляционная подвижность комплексов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_h$ отличается. Такого рода неоднородность может быть вызвана наличием одновременно кристаллических и аморфных фаз с разной ионной подвижностью в них. На рис. 6 показаны диффузионные затухания КСК4, выдержанной в атмосфере с $RH 78\%$.

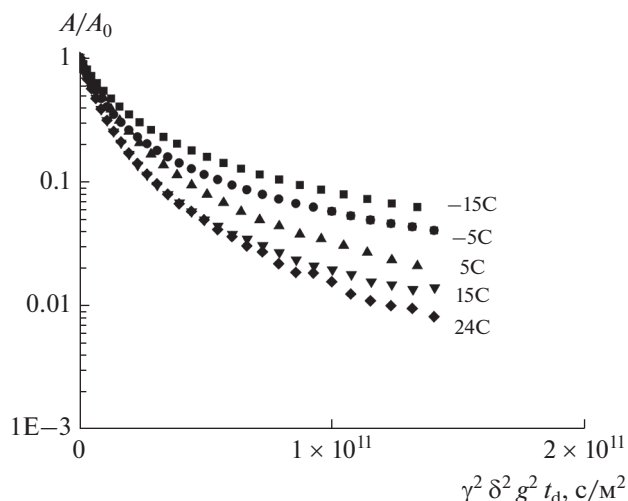


Рис. 6. Диффузионные затухания КСК4 ($\lambda = 5.7$).

Для дальнейшего анализа вычисляли средний КСД по формуле:

$$D_s^{cp} = D_{s1}p_1 + D_{s2}p_2 + D_{s3}p_3. \quad (4)$$

В табл. 3 представлены средние КСД D_s^{cp} исследуемой КСК4, выдержанной при относительных влажностях $RH = 10-78$ отн. % в интервале температуры от -15 до 24°C .

Полученные данные по диффузии были сопоставлены с протонной проводимостью при комнатной температуре, измеренной методом импедансной спектроскопии [5]. Были рассчитаны $\sigma_{расч}$ на основании соотношения Нернста–Эйнштейна:

$$\sigma_{расч} = ne^2 \frac{D}{kT}, \quad (5)$$

где n – количество носителей заряда на единицу объема; $e = 1.9 \times 10^{-19}$ Кл – заряд электрона; D – коэффициент самодиффузии, m^2/c ; $k = 1.38 \times$

Таблица 3. Зависимость средних КСД D_s^{cp} (m^2/c) КСК4 от температуры при различных степенях гидратации

RH, %	T, K				
	297	288	278	268	258
10	0.8×10^{-11}	0.7×10^{-11}	0.5×10^{-11}	0.4×10^{-11}	0.3×10^{-11}
33	1.7×10^{-11}	1.2×10^{-11}	1.0×10^{-11}	0.7×10^{-11}	0.4×10^{-11}
58	8.4×10^{-11}	7.1×10^{-11}	5.7×10^{-11}	4.4×10^{-11}	3.1×10^{-11}
64	8.6×10^{-11}	7.1×10^{-11}	5.6×10^{-11}	4.1×10^{-11}	3.0×10^{-11}
78	1.3×10^{-10}	1.1×10^{-10}	9.2×10^{-11}	7.6×10^{-11}	6.3×10^{-11}

Таблица 4. Рассчитанные согласно (5) из КСД значения протонной проводимости $\sigma_{\text{расч}}$ и полученные экспериментально $\sigma_{\text{эксп}}$ [5]

$RH, \%$	$D_s^{\text{ср}}, \text{м}^2/\text{с}$	$\sigma_{\text{расч}}, \text{См}/\text{см}$	$\sigma_{\text{эксп}}, \text{См}/\text{см}$
10	0.8×10^{-11}	2.2×10^{-3}	2.3×10^{-3}
33	3.7×10^{-11}	1.0×10^{-2}	2.2×10^{-2}
58	7.0×10^{-11}	1.9×10^{-2}	3.2×10^{-2}
64	1.2×10^{-10}	3.3×10^{-2}	4.2×10^{-2}
78	1.3×10^{-10}	3.5×10^{-2}	5.0×10^{-2}

$\times 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана; $T = 293$ К – температура.

Рассчитанные $\sigma_{\text{расч}}$ и экспериментальные величины протонной проводимости представлены в табл. 4. Во всем исследуемом диапазоне влагосодержания для КСК4 наблюдаем хорошее согласие экспериментальных и рассчитанных из $D_s^{\text{ср}}$ значений. Такое хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных данных говорит в пользу того, что для расчета $\sigma_{\text{расч}}$ использовали средневзвешенные КСД $D_s^{\text{ср}}$.

Из температурных зависимостей $D_s^{\text{ср}}$ были рассчитаны энергии активации E_a . Для этого в аррениусовских координатах были построены температурные зависимости КСД $D_s^{\text{ср}}$ при различном влагосодержании (рис. 7), из тангенса угла наклона которых были рассчитаны значения энергии активации самодиффузии E_a . Показано, что в ин-

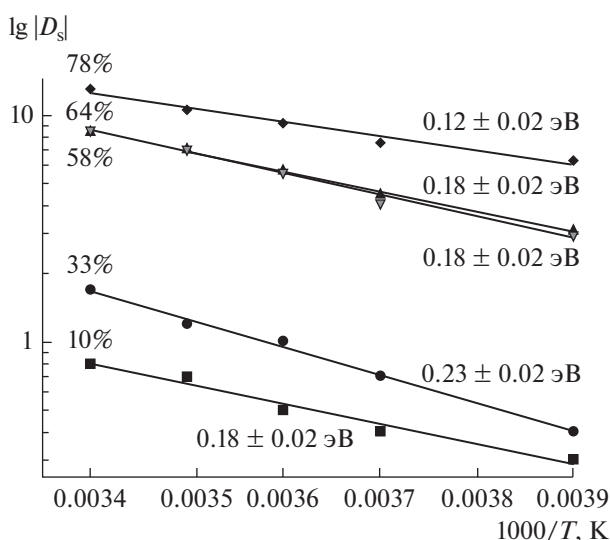


Рис. 7. Зависимость среднего КСД $D_s^{\text{ср}}$ КСК4 от температуры при различном влагосодержании.

тервале влагосодержания RH 10–64% – E_a составляет около 0.2 эВ, а при повышении до RH 78% E_a заметно уменьшается до 0.1 эВ. Это может быть вызвано переходом в новую область фазовой диаграммы, как это описано в [4, 5], с более разветвленной сеткой водородных связей и низким барьером переноса протона. Во всем исследуемом диапазоне влагосодержания полученные значения E_a самодиффузии хорошо согласуются с данными, полученными в [5] для E_a протонной проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При температурах от -15 до 24°C зарегистрированы спектры ЯМР ^1H твердых образцов КСК4, выдержанных при относительной влажности RH от 10 до 78%.

При понижении температуры из-за усиления водородных связей наблюдается смещение сигнала в область “слабых” полей. При увеличении влагосодержания химический сдвиг сигнала в спектре ЯМР ^1H смещается в “сильные” поля, приближаясь к сигналу свободной воды $\delta = 4.3$ м.д.

Анализ интенсивностей сигналов позволил показать, что в исследуемом диапазоне влагосодержания (от λ 1.6 до 5.7 мол $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3\text{H}$) и температуры (от -15 до 24°C) в КСК4 не образуется фаза льда.

В интервале λ от 1.6 до 5.7 рассчитаны числа гидратации H^+ в гидратных комплексах $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_h$ КСК4. При увеличении влагосодержания числа гидратации h увеличиваются от 1 до 3 мол. $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3\text{H}$.

Из средних КСД, полученных методом ЯМР с ИГМП, рассчитаны значения протонной проводимости на основании соотношения Нернста–Эйнштейна. Результаты хорошо согласуются с экспериментально полученными методом спектроскопии электрохимического импеданса.

В интервале RH 10–78% E_a самодиффузии, рассчитанные из температурных зависимостей $D_s^{\text{ср}}$, совпадают с E_a протонной проводимости.

БЛАГОДАРНОСТИ

Коллектив авторов выражает благодарность сотрудникам лаборатории “Ионика твердого тела” Института проблем химической физики РАН за предоставление каликс[4]арен-*пара*-сульфокислоты.

ЯМР эксперименты выполнены на оборудовании центра коллективного пользования ЦКП ИЦЧ РАН (г. Черноголовка).

Работа выполнена в Центре компетенции НТИ при ИПХФ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме Государственного задания, ФАНО № 0089-2014-0022 (Институт проблем химической физики РАН).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ORCID ID 0000-0003-0910-4933 Черняк А.В.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Писарева, А.В., Писарев, Р.В., Карелин, А.И., Шмыглева, Л.В., Антипин, И.С., Коновалов, А.И., Соловьева, С.Е., Добровольский, Ю.А., Алдошин С.М. Протонная проводимость каликс[*n*]арен-*пара*-сульфокислот (*n* = 4, 8). *Известия академии наук. Серия химическая*. 2012. № 10. С. 1877. [Pisareva, A.V., Pisarev, R.V., Karelin, A.I., Shmygleva, L.V., Antipin, I.S., Kononov, A.I., Solovieva, S.E., Dobrovolsky, Y.A., and Aldoshin, S.M., Proton conductivity of calix[*n*]arene-*para*-sulfonic acids (*n* = 4, 8). *Russ. Chem. Bull.*, 2012, vol. 61, p. 1892.]
2. Шмыглева, Л.В., Писарева, А.В., Писарев, Р.В., Укше, А.Е., Добровольский, Ю.А. Протонная проводимость каликс[4]арен-*пара*-сульфокислот. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. № 8. С. 893. [Shmygleva, L.V., Pisareva, A.V., Pisarev, R.V., Ukshe, A.E., and Dobrovolskiy Y.A., Proton conductivity of calix[4]arene-*para*-sulfonic acids, *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 801.]
3. Шмыглева, Л.В., Сангинов, Е.А., Каюмов, Р.Р., Укше, А.Е., Добровольский, Ю.А. Влияние строения каликс[4]арен-*пара*-сульфокислоты на ее транспортные свойства. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. № 5. С. 540. [Shmygleva, L.V., Sanginov, E.A., Kayumov, R.R., Ukshe, A.E., and Dobrovolskiy, Y.A., Effect of the structure of calix[4]arene-*para*-sulfonic acid on its transport properties, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 468]
4. Shmygleva, L.V., Sanginov, E.A., Slesarenko, N.A., Chernyak, A.V., Karelin, A.I., and Dobrovolsky, Y.A., Aspects of proton transport in calix[6]arene sulfonic acid, *Ionics*, 2017, vol. 23, p. 1793.
5. Shmygleva, L.V., Slesarenko, N.A., Chernyak, A.V., Sanginov, E.A., Karelin, A.I., Pisareva, A.V., Pisarev, R.V., and Dobrovolsky, Y.A., Effect of calixarene sulfonic acids hydration on their proton transport properties, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2017, vol. 12, p. 4056.
6. Atwood, J.L., Hamada, F., Robinson, K.D., Orr, G.W., and Vincent, R.L., X-ray diffraction evidence for aromatic π hydrogen bonding to water, *Nature*, 1991, vol. 349, p. 683.
7. Coleman, A.W., Bott, S.G., Morley, S.D., Means, C.M., Robinson, K.D., Zhang, H., and Atwood, J.L., Novel Layer structure of sodium calix[4]arenesulfonate complexes—a class of organic clay mimics?, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1988, vol. 10, p. 1361.
8. Dalgarno, S.J. and Raston, C.L., Rapid capture of 4,13-diaza-18-crown-6 molecules by *p*-sulfonatocalix[4]arene in the presence of trivalent lanthanide ions, *Dalton Trans.*, 2003, I. 3, p. 287.
9. Martin, A.D. and Raston, C.L., Multifunctional *p*-phosphonated calixarenes, *Chem. Commun.*, 2011, vol. 47, p. 9764.
10. Dalgarno, S.J., Atwood, J.L., and Raston, C.L., Structural Versatility in Praseodymium Complexes of *p*-Sulfonatocalix[4]arene, *Crystal Growth & Design*, 2007, vol. 7, no. 9, p. 1762.
11. Tauran, Y., Brioude, A., Shahgaldian, P., Cumbo, A., Kim, B., Perret, F., Coleman, A.W., and Montasserf, I., Calix-arene silver nanoparticles interactions with surfactants are charge, size and critical micellar concentration dependent, *Chem. Commun.*, 2012, vol. 48, p. 9483.
12. Scharff, J.-P. and Mahjoubi, M., Synthesis and acid-base properties of calix[4], calix[6] and calix[8]arene *p*-Sulfonic Acids, *New J. Chem.*, 1991, vol. 15, p. 883.
13. Suh, K.J., Hong, Y.S., Skirda, V.D., Volkov, V.I., Lee, C.Y.J., and Lee, C.H., Water self-diffusion behavior in yeast cells studied by pulsed field gradient NMR. *Biophys. Chem.*, 2003, vol. 104, p. 121.
14. Маклаков, А.И., Скирда, В.Д., Фаткуллин, Н.Ф. *Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров*, Казань: Издательство Казанского университета, 1987. 224 с. [Maklakov, A.I., Skirda, V.D., and Fatkulin, N.F., *Self-Diffusion in Polymer Solutions and Melts*. (in Russian), Kazan: State University Press. Kazan, 1987. 224 p.]
15. Volkov, V.I., Korotchikova, S.A., Ohya, H., and Guo Q., Self-diffusion of water-ethanol mixtures in polyacrylic acid-polysulfone composite membranes obtained by pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance spectroscopy, *J. Membr. Sci.*, 1995, vol. 100, p. 273.
16. Creekmore, R.W. and Reilley, C.N., Nuclear magnetic resonance determination of hydration numbers of electrolytes in concentrated aqueous solutions, *The J. Phys. Chem.*, 1969, vol. 73, p. 1564.
17. Malinowski, E.R., Knapp, P.S., and Feuer, B., NMR studies of aqueous electrolyte solutions. I. Hydration number of NaCl determined from temperature effects on proton shift, *The J. Chem. Phys.*, 1966, vol. 45, p. 4276
18. Хуцишвили, В.Г., Богачев, Ю.С., Волков, В.И. Изучение состояния воды в фазе сульфокатионита КУ-2 методом протонного магнитного резонанса. *Журн. физической химии*. 1983. Т. 57. № 10. С. 2524 [Hucishvili, V.G., Bogachev, Yu.S., and Volkov, V.I., The study of the state of water in the phase of sulphocathionite KU-2 by the method of proton magnetic resonance, *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 1983, vol. 57 (10), p. 2524].